



HAL
open science

Aspiration et démouillage de membranes poreuses

Laurent Bacri

► **To cite this version:**

Laurent Bacri. Aspiration et démouillage de membranes poreuses. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. UNIVERSITE PARIS 6, 2000. Français. NNT: . tel-01917083

HAL Id: tel-01917083

<https://theses.hal.science/tel-01917083>

Submitted on 9 Nov 2018

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'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :
Sciences Physiques

par Laurent BACRI

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

Sujet de thèse :

Aspiration et démouillage
de membranes poreuses

soutenue le 6 Novembre 2000 devant le jury composé de :

Mme A-M. Cazabat	Présidente
M. J-F. Joanny	Rapporteur
Mme L. Léger	Rapporteur
Mme F. Brochard-Wyart	
M. G. Debrégeas	
M. P.G. de Gennes	
M. J-P Hulin	

En novembre 1995, lorsque je suis entré pour la première fois dans le bureau de Françoise en quête d'un stage de DEA, j'ai rencontré Georges Debrégeas, alors en thèse, qui m'a proposé un stage avec lui sur le mouillage ou un stage avec Nicolas Cuvillier sur les rayons X. Après réflexion, j'ai choisi le mouillage et je ne savais pas, à ce moment, que cinq ans plus tard je finirai ma thèse au sein de la même équipe.

En premier lieu, je remercie Françoise de m'avoir accueilli dans son équipe et donné l'occasion de faire une thèse dans d'aussi bonnes conditions. Elle a su m'éclairer dans mon travail pour éviter que je ne m'égaré dans trop d'impasses, tout en me laissant une grande autonomie. Je la remercie également pour sa gentillesse et sa générosité.

Je remercie également mes prédécesseurs Axel Buguin, Georges Debrégeas, Pascal Martin et Régis Fondecave de m'avoir initié à la recherche et donné le goût au travail d'équipe.

Je remercie les autres membres de l'équipe actuelle (Andreas Fery, Erdem Karatekin (champion de water-polo), Arnaud Martin (philosophe à ses moments perdus), Pierre-Henri Puech, Olivier Rossier (avec sa bonne humeur) et Olivier Sandre pour leur soutien pendant cette thèse.

Mais, dans la vie d'une équipe, les rapports avec les autres équipes sont également importants. C'est ce qui détermine la qualité de vie d'un laboratoire. Pour m'avoir accueilli dans un tel laboratoire, je remercie son directeur Jacques Prost et je le remercie aussi pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils avisés. Je n'oublie pas Olivia du Roure pour sa gentillesse, sa bonne humeur, ses avis esthétiques et ses très belles photos A.F.M., Vincent Noireaux pour sa générosité et ses talents d'animateur sportif ainsi que Manuel Sickert, qui m'a poussé à écrire cette thèse avec \LaTeX plutôt qu'avec Word, ou Andrea Parmegianni (toujours très occupé, mais au grand coeur) et François Waharte.

Je remercie également les autres membres du laboratoire Michel Petit (qui fait des pièces si belles que je n'ose les utiliser), Jérôme Davidovits, Othmann Bouloussa (qui embaume la cafétéria de senteurs orientales), Patricia Bassereau, Pascal Silberzan, Jacques Malthêtes, Philippe Auroy, Patrick Keller, Pierre Nassoy, Françoise Annotiau et Nicole Blandeau. Je m'excuse si j'oublie des noms, mais tous ne me reviennent pas immédiatement en mémoire.

Je remercie A-M. Cazabat, L. Léger, G. Debrégeas, P.G. de Gennes, J-P. Hulin et J-F. Joanny d'avoir accepté de constituer mon jury.

Finalement, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien et leur aide pendant ces 3 ans.

Je remercie Valérie, devenue ma femme pendant cette thèse, et Romain sans qui cette thèse n'aurait pas du tout été ce qu'elle est devenue.

à Romain,

Table des matières

1	CAPILLARITÉ ET MOUILLAGE	13
1.1	Capillarité	16
1.1.1	La tension interfaciale	16
1.1.2	La loi de Laplace	17
1.2	Mouillage sur un substrat solide : Statique	18
1.2.1	Le paramètre d'étalement S	18
1.2.2	Mouillage partiel	19
1.2.3	Mouillage total et crêpe de van der Waals	22
1.3	Mouillage sur un substrat solide : Dynamique	23
1.3.1	Dissipation visqueuse dans un coin de liquide	23
1.3.2	Mouillage total	25
1.3.3	Mouillage partiel	29
1.4	Cas des surfaces réelles	31
1.4.1	Hétérogénéités d'une surface solide	31
1.4.2	Hystérésis, angles d'avancée et de reculée	32
1.4.3	Ligne de contact accrochée à un seul défaut	33
1.4.4	Relaxation de la ligne de contact accrochée à un défaut unique	36
1.4.5	Mesure d'un paramètre d'étalement moyen	37
1.5	Mouillage sur un substrat liquide (statique)	38
1.5.1	Etude de la ligne triple	38
1.5.2	Épaisseur d'une lentille de gravité	39
2	ÉTALEMENT D'UNE GOUTTE VISQUEUSE	45
2.1	Étalement de gouttes en mouillage total	48
2.1.1	Expressions de la force motrice F pour un substrat liquide	48
2.1.2	Dissipation visqueuse : substrat ou goutte ?	49
2.1.3	Évolutions temporelles $R(t)$	50
2.2	Choix du système	54
2.2.1	Choix de la goutte et du substrat	54
2.2.2	Grandeurs caractéristiques du système	56

2.3	Mesures du rayon R	57
2.3.1	Montage	57
2.3.2	Mode opératoire	58
2.3.3	Résultats	60
2.4	Mesure de l'angle de contact dynamique	63
2.5	Discussion	65
2.5.1	Evolution du rayon	65
2.5.2	Evolution de l'angle de contact dynamique	68
2.6	Conclusion	72
3	SUCCION SUR UN SUBSTRAT POREUX	77
3.1	Systèmes simples voisins	81
3.1.1	Le tube capillaire	81
3.1.2	Pénétration radiale entre deux plaques	84
3.2	Les milieux poreux	86
3.2.1	Définition et caractérisation	86
3.2.2	Perméabilité et loi de Darcy	87
3.3	Succion spontanée d'un liquide	90
3.3.1	Montée capillaire	90
3.3.2	Pénétration radiale spontanée	91
3.3.3	Absorption spontanée d'une goutte	92
3.4	Succion forcée d'une goutte	95
3.4.1	Surfaces à faible hystérésis	96
3.4.2	Surfaces à fortes hystérésis	97
3.5	Première approche : la grille	100
3.6	Seconde approche : les membranes poreuses	102
3.6.1	Caractérisations	102
3.6.2	Nature des liquides	106
3.6.3	Les angles de reculée et d'avancée	106
3.6.4	Système expérimental	108
3.6.5	Aspiration forcée d'une goutte	110
3.6.6	Succion d'une crêpe de gravité	115
3.7	Discussion	119
3.7.1	Evolution du volume	119
3.7.2	Le Régime Coincé	119
3.7.3	Le Régime Décoincé	121
3.7.4	Cas des crêpes de gravité	122
3.8	Conclusion	124

4	DÉMOUILLAGES SUR UN SUBSTRAT POREUX	127
4.1	Démouillage sur un solide	132
4.1.1	Stabilité d'un film liquide	132
4.1.2	Dynamique du démouillage	134
4.2	Démouillage sur un substrat poreux	138
4.2.1	Système expérimental	138
4.2.2	Résultats	142
4.2.3	Discussion	147
4.3	Aspiration d'un film liquide	149
4.3.1	Système expérimental	149
4.3.2	Cinétiques de démouillage	150
4.3.3	Discussion	154
4.4	Conclusion	161

Introduction

Le mouillage et le démouillage sont des phénomènes de nature courante. Qui n'a pas observé les gouttes rouler sur les pare-brises, les lentilles d'huile à la surface de l'eau, les gouttelettes de rosée sur les toiles d'araignée ? Ces phénomènes interviennent dans de nombreuses applications industrielles. Leur compréhension est nécessaire pour améliorer :

- l'étalement d'une peinture sur une surface.
- l'efficacité des insecticides sur les cultures.
- la lutte contre le givre se développant sur les ailes d'avion en évitant la formation d'un film d'eau.
- l'adhérence des lentilles de contact ¹.
- l'adhérence des pneus sur les routes mouillées en évitant les phénomènes d'aqua-planing.

Historiquement, l'étude du mouillage a débuté au XVIII^e siècle pour comprendre les problèmes de contact entre un solide et un liquide (alcool ou mercure dans un tube en verre). Cependant, ce n'est qu'au XIX^e siècle que l'on observe des progrès dans la compréhension de ces phénomènes, notamment avec les travaux de Young et Laplace. En introduisant la notion de tension superficielle, ils ont pu expliquer la forme des gouttes.

Ainsi ont pu être résolus des problèmes où les phénomènes de capillarité entraînent en jeu comme la forme du ménisque... Mais ce n'est qu'à la fin du XX^e siècle que l'on fit de nouveaux progrès dans la compréhension du mouillage d'un liquide sur une surface solide, de sa dynamique (P.G. de Gennes), ou sur la forme des gouttes (L. Taner).

Ces études portent essentiellement sur des étalements sur des surfaces parfaitement lisses et propres. On devine que de telles surfaces n'existent pas dans la vie quotidienne ou dans des processus industriels.

En fait, il est possible d'obtenir facilement des surfaces lisses et propres en utilisant des substrats liquides. A la fin des années 80, des études ont été menées dans cette direction par J-F. Joanny ou A-M. Cazabat. Dans le même temps, des études de surfaces rugueuses ou chimiquement hétérogènes ont mis en évidence un phénomène d'hys-

1. COPE C., DILLY P.N., KAURA R., and TIFFANY J.M. Wettability of the Corneal Surface : a Reappraisal. *Curr. Eye Res.*, 5 : 777 - 785, 1986

térésis de l'angle de contact. Ces travaux ont permis de comprendre le mouillages de fibres textiles (D. Quéré, J-M. di Meglio).

Dans ce mémoire, on s'est penché sur ces deux types de surfaces. Nous présentons dans un premier temps des expériences de mouillage d'une goutte de PDMS (huile silicone) très visqueuse sur un substrat liquide très peu visqueux (chapitre 2). Les écoulements dans la goutte sont des écoulements bouchon et déterminent la cinétique de son étalement.

Dans un deuxième temps, on s'est intéressé à des surfaces à l'opposée des liquides : des substrats solides et poreux (chapitre 3). Les matériaux poreux ont une place importante dans des domaines aussi variés que l'exploitation pétrolière, l'imprimerie, l'industrie textile ou les imprimantes à jet d'encre ...

Les études antérieures portant sur les poreux ont principalement traité de l'aspiration spontanée de liquides. Dans ce mémoire, on présente une approche originale : on utilise la nature poreuse du substrat pour forcer le liquide à passer à travers. On s'est d'abord intéressé à l'aspiration de gouttes de mélanges d'eau et de glycérol à travers des membranes hydrophile ou hydrophobe (chapitre 3). Les résultats obtenus ont d'abord été inattendus, puis on a montré que la compréhension de l'ancrage de la ligne de contact était primordiale pour expliquer les résultats expérimentaux.

Dans un deuxième temps, on s'est penché sur des phénomènes de démouillage sur des membranes poreuses avec ou sans aspiration à travers le substrat (chapitre 4). On observe alors des régimes de démouillage originaux, très différents des démouillages sur substrat solide.

Mais, avant de présenter ces travaux expérimentaux, on débutera ce mémoire par une première partie introductive sur des phénomènes de capillarité et de mouillage.

Chapitre 1

CAPILLARITÉ ET MOUILLAGE

Dans ce chapitre, on expose les bases théoriques de la capillarité et du mouillage, qui serviront à introduire les chapitres suivants.

On commence par les notions de tension de surface et leur influence sur la forme des gouttes (loi de Laplace). Ensuite, on se penche sur le mouillage des surfaces suivantes :

a) les substrats solides lisses et chimiquement homogènes.

On s'intéresse d'abord à l'étude statique d'une goutte sur un substrat. On est amené à définir *i)* l'angle de contact entre la goutte et le substrat à l'équilibre θ_E , *ii)* la longueur capillaire κ^{-1} et *iii)* le paramètre d'étalement S . A partir de ces notions, on répond à certaines interrogations sur le comportement d'une goutte : une forme sphérique ou aplatie ? mouillage partiel ou total ?

Dans un deuxième temps, on s'intéresse à la cinétique d'étalement en mouillage total ou partiel en utilisant des arguments simples introduits par P. G. de Gennes dans les années 80. Dans chaque cas, on se place dans les régimes capillaire ou gravitationnel.

b) les substrats rugueux ou chimiquement hétérogènes.

On définit non plus un seul angle d'équilibre, mais deux nouveaux angles : les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r . On introduit la notion d'hystérésis pour caractériser de telles surfaces. On peut expliquer ce phénomène, à partir d'une théorie de P.G. de Gennes et J-F. Joanny, en considérant le comportement d'une ligne de contact accrochée à un défaut unique. Enfin, on présente des expériences de C. Andrieu sur la mise en évidence d'un paramètre d'étalement moyen lors de l'étalement de gouttes sur des surfaces chimiquement hétérogènes.

c) les substrats liquides.

On se focalise sur le comportement statique de gouttes sur des substrats liquides. On montre que l'on retrouve les lois valables pour le substrat solide si on introduit des nouvelles grandeurs effectives, comme la masse volumique et la tension superficielle effectives.

Quant à l'étude des cinétiques d'étalement, elle sera traitée dans le second chapitre de ce mémoire.

1.1 Capillarité

1.1.1 La tension interfaciale

Pour observer un effet simple mais spectaculaire de la capillarité, il suffit d'une aiguille à coudre et d'une feuille de papier à cigarette. On dépose la feuille à la surface de l'eau et on pose dessus délicatement l'aiguille, préalablement nettoyée, avec une pince. Après avoir retiré le papier, on constate que l'aiguille continue à flotter à la surface de l'eau (cf. Fig. 1.1) : les forces de capillarité s'opposent à sa gravité.

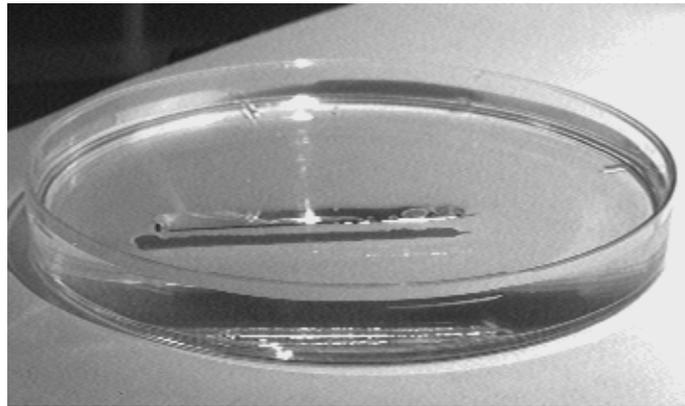


FIGURE 1.1: Aiguille flottant sur de l'eau. L'aiguille est le trait noir en dessous duquel on voit son ombre sur le fond de la boîte de Pétri. On voit également la déformation de la ligne de contact

On peut faire une seconde expérience en considérant un film liquide d'eau savonneuse, supporté par un cadre rectangulaire dont l'un des côtés est mobile (Fig. 1.2).

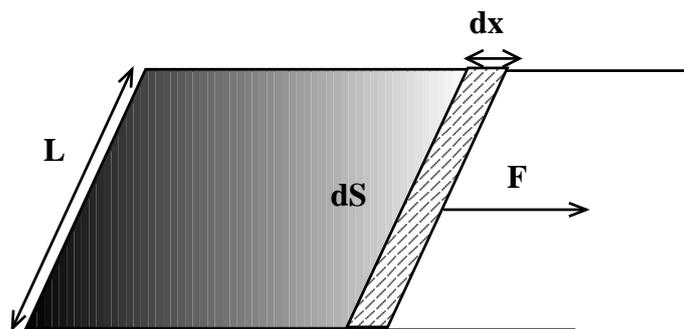


FIGURE 1.2: Bilan des forces sur un cadre mobile

Si on lâche le côté mobile, il se déplace de façon à diminuer la surface du film. Pour le maintenir en place, il faut exercer une force F proportionnelle à sa longueur L . Pour augmenter la surface d'une quantité $dA = L \cdot dx$, il faut fournir une énergie dW , correspondant au travail de la force F , qui s'exprime par :

$$dW = F \cdot dx = 2\gamma \cdot L \cdot dx = 2\gamma \cdot dA$$

Le coefficient γ est appelé coefficient de *tension interfaciale* entre le liquide et l'air. Le facteur 2 signifie que le film liquide possède deux interfaces liquide-air. Le coefficient γ correspond à une énergie par unité d'aire ou à une force par unité de longueur de ligne. Les unités employées seront le $J.m^{-2}$ ou le $N.m^{-1}$. Pour l'eau ultra pure, dans un récipient très propre (préalablement lavé à l'acide sulfochromique), on mesure $\gamma = 73 \text{ mN.m}^{-1}$.

On peut également définir une tension superficielle entre deux liquides. Si les deux liquides possèdent des propriétés voisines, elle peut être faible, mais généralement elle est élevée (eau/nitrobenzène 25 mN.m^{-1}).

La tension de surface a pour influence de minimiser la surface d'une interface entre deux fluides. Ainsi, en fabriquant des films de savon avec des cadres de toutes formes (cube, triangle, hélicoïdale ...), on construit des surfaces minimales tenant compte des contraintes extérieures (forme du cadre). La surface minimale la plus simple est la forme sphérique d'une petite bulle.

1.1.2 La loi de Laplace

On considère une petite goutte (A) plongée dans un autre fluide (B) (cf. Fig. 1.3). Elle est en équilibre avec l'extérieur : la tension de surface γ s'oppose à la surpression à l'intérieur de la goutte $\Delta P = P_{int} - P_{ext}$. A l'équilibre, la variation d'énergie totale du système est nulle. Cette variation est la somme de deux termes :

- dW_γ La variation d'énergie de surface

$$dW_\gamma = \gamma \cdot dA$$

où $dA = d(4\pi R^2) = 8\pi R dR$ dans le cas d'une sphère, donc : $dW_\gamma = 8\pi \gamma R dR$

- dW_p le travail des forces de pression

$$dW_p = -(P_{int} - P_{ext}) d\Omega$$

où $\Omega = \frac{4}{3}\pi R^3$ est le volume de la goutte. Alors, $dW_p = -(P_{int} - P_{ext}) 4\pi R^2 dR$
La somme des deux énergies étant nulle, on obtient la loi de Laplace :

$$P_{int} - P_{ext} = 2\frac{\gamma}{R} \quad (1.1)$$

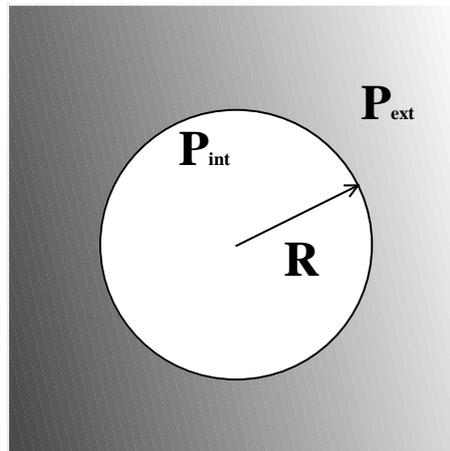


FIGURE 1.3: Bulle dans un fluide

Dans le cas plus générale où l'interface entre les deux fluides n'est plus sphérique, la loi de Laplace devient :

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma \left(\frac{1}{\mathcal{R}'} + \frac{1}{\mathcal{R}''} \right)$$

où \mathcal{R}' et \mathcal{R}'' sont les rayons de courbure principaux de la surface au point considéré.

1.2 Mouillage sur un substrat solide : Statique

1.2.1 Le paramètre d'étalement S

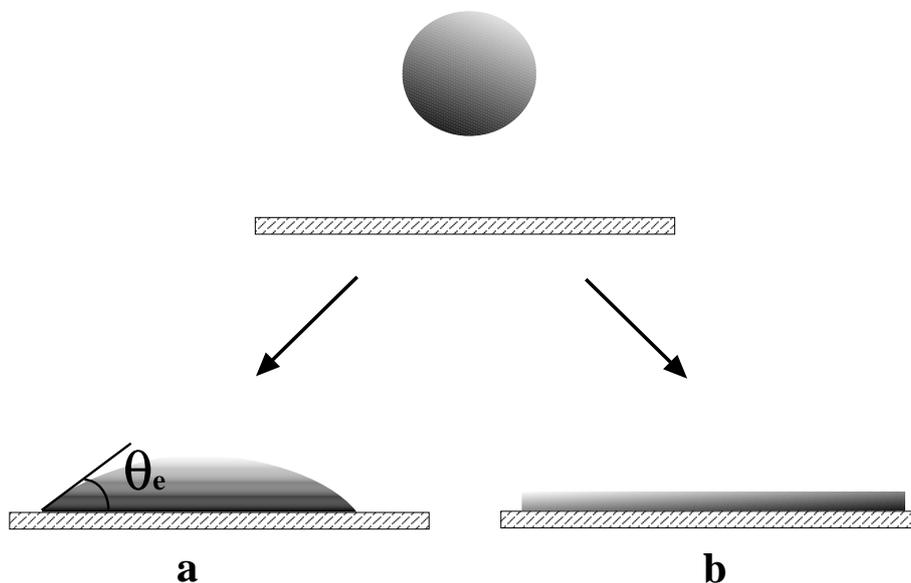


FIGURE 1.4: Situations de mouillage sur un solide : a) mouillage partiel ; b) mouillage total

Lorsque l'on dépose une goutte d'un liquide non volatile sur un substrat solide, il y a deux solutions possibles :

- i) La goutte ne s'étale pas et prend la forme d'une calotte sphérique (cf. Fig. 1.4 a). L'angle de contact entre la goutte et le substrat est appelé angle d'équilibre θ_E . Cette situation est appelée le **mouillage partiel**.
- ii) La goutte s'étale complètement et forme à la fin un film liquide microscopique (cf. Fig. 1.4 b). Cette situation est celle du **mouillage total**.

Pour caractériser les deux situations de mouillage, on définit le paramètre d'étalement S comme la différence d'énergie de surface entre le substrat solide s sec et le substrat totalement recouvert par un film liquide l .

$$S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma) \quad (1.2)$$

où γ_{sg} , γ_{sl} , γ sont respectivement les tensions interfaciales entre le solide et l'air, le solide et le liquide, et le liquide et l'air.

Lorsque l'on est en situation de mouillage partiel, le paramètre d'étalement est négatif et en situation de mouillage total, il est positif.

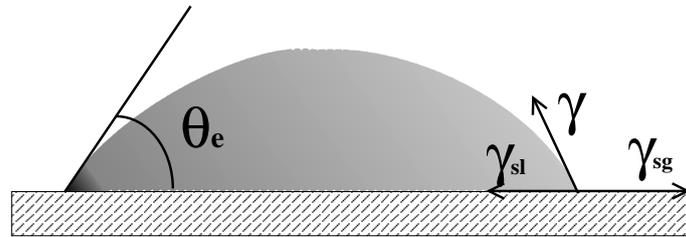


FIGURE 1.5: Petite goutte posée sur un substrat solide.

1.2.2 Mouillage partiel

La ligne triple

On se place dans le cas d'une petite goutte en situation de mouillage partiel sur un substrat solide. La gravité est alors négligeable et la goutte a une forme sphérique. On se place à la ligne triple de contact de l'interface liquide avec le solide. L'extrémité de la goutte se comporte comme un coin liquide. On considère alors les composantes horizontales des forces s'exerçant sur la ligne triple à l'équilibre (cf. Fig. 1.5) :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma \cos \theta_E$$

En tenant compte de l'expression du paramètre d'étalement (Eq. 1.2), on en déduit la loi de Young-Dupré :

$$S = \gamma (\cos \theta_E - 1) \quad (1.3)$$

On vérifie bien que lorsque l'angle de contact θ_E est non nul (mouillage partiel), S est bien négatif. En situation de mouillage total, l'angle de contact est nul.

On peut utiliser la relation trigonométrique $\cos \theta_E - 1 = -2 \sin^2(\frac{\theta_E}{2})$, et on aboutit à la relation

$$S = -2\gamma \sin^2\left(\frac{\theta_E}{2}\right) \quad (1.4)$$

qui se simplifie dans la limite des petits angles :

$$S \approx -\frac{1}{2}\gamma \theta_E^2 \quad (1.5)$$

Cette relation est très utile. En effet, en mesurant seulement l'angle de contact à l'équilibre θ_E , on mesure le paramètre d'étalement S , ce qui permet de caractériser la surface.

La longueur capillaire κ^{-1}

Lorsque l'on considère des gouttes quelconques déposées sur un substrat (du mercure par exemple), les petites gouttes ont une forme sphérique alors que les plus grandes ont une forme aplatie. On définit alors la longueur capillaire κ^{-1} comme la distance à partir de laquelle les effets de la gravité deviennent supérieurs aux effets de la tension superficielle (Fig. 1.7).

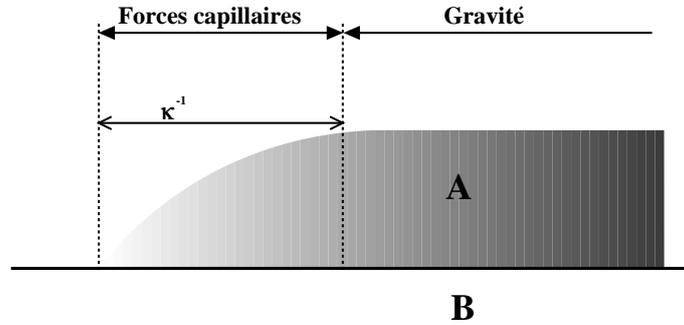


FIGURE 1.6: Influence des forces capillaires et de gravité.

A la distance κ^{-1} , il y a égalité entre la différence de pression hydrostatique sur la hauteur κ^{-1} de la goutte $\Delta p \cong \rho g \kappa^{-1}$ et la pression de Laplace sur la goutte de rayon κ^{-1} $\Delta p \cong \frac{\gamma}{\kappa^{-1}}$, soit $\rho g \kappa^{-1} \cong \frac{\gamma}{\kappa^{-1}}$. On définit donc la longueur capillaire κ^{-1} par la relation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

On distingue deux situations (cf. Fig. 1.7) :

- i) $R < \kappa^{-1}$: la goutte a la forme d'une calotte sphérique de hauteur h (régime capillaire).
- ii) $R > \kappa^{-1}$: la goutte a la forme d'une crête d'épaisseur e (régime gravité).

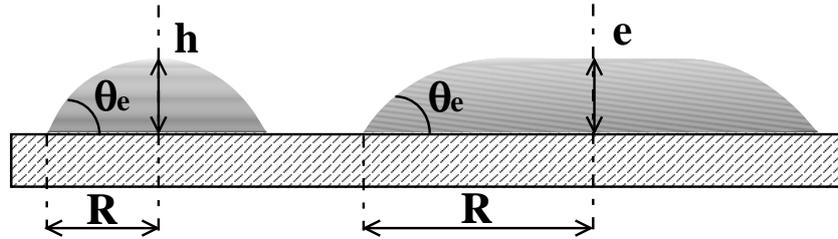


FIGURE 1.7: Profil de la crête et raccord à la ligne triple

Hauteur de goutte et épaisseur de crête

Dans le cas des petites gouttes sphériques, la hauteur du sommet h est reliée simplement à l'angle de contact θ_E dans la limite des petits angles par la relation

$$h \cong 2 R \theta_E$$

où R est le rayon de la zone de contact entre la goutte et le substrat.

Dans le cas des crêtes de gravité, on écrit l'expression de l'énergie libre \mathcal{F} comme la somme des effets gravitationnels et capillaires :

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \rho g e^2 \frac{\Omega}{e} + (-S) \frac{\Omega}{e} \quad (1.6)$$

où $\frac{\Omega}{e}$ est la surface de contact entre le solide et la crête. En minimisant \mathcal{F} par rapport à e , on calcule l'épaisseur d'équilibre e_c :

$$e_c = \sqrt{2 \frac{-S}{\rho g}} \quad (1.7)$$

En tenant compte de la relation (1.4) (ou (1.5) dans le cas des petits angles), on aboutit à :

$$e_c = 2 \kappa^{-1} \sin \frac{\theta_E}{2} \approx \kappa^{-1} \theta_E \quad (1.8)$$

Cette dernière relation montre bien que le raccord entre la ligne triple de contact et la surface plane de la crête se fait sur une distance de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire κ^{-1} (cf. Fig. 1.6).

1.2.3 Mouillage total et crête de van der Waals

En situation de mouillage total, le paramètre d'étalement S est positif. La goutte s'étale complètement jusqu'à former un film microscopique d'épaisseur e . L'énergie libre par unité de surface du film \mathcal{F} n'est plus seulement la somme des énergies interfaciales $\gamma_{sl} + \gamma$ et gravitationnelles $\mathcal{G}(e) = \frac{1}{2} \rho g e^2$. Pour des films d'épaisseur microscopique, il faut aussi tenir compte de la contribution des forces à longue portée $\mathcal{P}(e)$. Ces interactions s'opposent à l'étalement complet du film et tendent à l'épaissir. Pour modéliser $\mathcal{P}(e)$, on peut considérer les interactions de van der Waals. Dans ce cas, le potentiel d'interaction dipolaire entre deux molécules est en $\frac{1}{r^6}$. $\mathcal{P}(e)$ obéit aux deux conditions aux limites :

$$\begin{cases} \mathcal{P}(0) = S \\ \mathcal{P}(\infty) = 0 \end{cases}$$

Pour les épaisseurs intermédiaires, $\mathcal{P}(e)$ s'écrit simplement (par unité de surface) :

$$\mathcal{P}(e) = \frac{A}{12\pi e^2} \quad a_0 \ll e \ll \lambda \quad (1.9)$$

où A est la constante de Hamaker, a_0 une taille moléculaire et λ une longueur de coupure dans l'ultraviolet.

On définit alors la pression de disjonction $\pi(e)$ par la relation :

$$\pi(e) = -\frac{d\mathcal{P}}{de} = \frac{A}{6\pi e^3} \quad (1.10)$$

Après étalement, l'état d'équilibre de la goutte est ce que l'on appelle une crête de van der Waals d'épaisseur e_w , recouvrant une surface \mathcal{A} . En négligeant la gravité, on écrit l'énergie libre de la crête, somme des énergies capillaires et de van der Waals :

$$\mathcal{F}(e) = (-S + \mathcal{P}(e)) \mathcal{A}$$

Cette expression obéit bien aux conditions aux limites : $\mathcal{F}(0) = 0$ correspond au substrat sec (il n'y a plus de goutte) et $\mathcal{F}(\infty) = -S \mathcal{A}$ au cas où la capillarité est dominante.

Pour connaître l'épaisseur d'équilibre de la crête, on minimise l'énergie $\mathcal{F}(e)$ par rapport à e en considérant que le volume de la crête $\Omega = \mathcal{A} e$ est constant. En tenant compte de la relation (1.10), il vient la relation qui permet de calculer e_w :

$$S = \mathcal{P}(e_w) + \pi(e_w) e_w$$

On définit finalement e_w en tenant compte des relations (1.9) et (1.10) :

$$e_w = \sqrt{\frac{A}{4\pi S}}$$

En introduisant une longueur moléculaire $a^2 = \frac{A}{6\pi\gamma}$, l'expression de e_w devient :

$$e_w = a\sqrt{\frac{3\gamma}{2S}}$$

1.3 Mouillage sur un substrat solide : Dynamique

L'étalement d'une goutte sur un substrat solide est étudié depuis longtemps [1]. Par exemple, Taner a modélisé le comportement de gouttes d'huile de silicone déposées [2]. Pour établir la loi d'évolution temporelle du rayon de la goutte, on suivra la méthode mise au point par de Gennes [3] qui consiste à égaliser la force de dissipation visqueuse avec la force motrice de la ligne de contact. Plus récemment, de Ruijter et de Coninck ont revisité ces phénomènes avec une nouvelle approche [4] et retrouvé les mêmes résultats.

Dans un premier temps, on s'intéressera aux situations de mouillage total et partiel de petites gouttes pour retrouver la loi de Taner. Puis, dans un second temps, on regardera ce qui se passe en régime gravité, régime étudié plus récemment [5].

1.3.1 Dissipation visqueuse dans un coin de liquide

Champ de vitesse

On se place dans la partie macroscopique du coin de liquide qui se déplace à la vitesse V (cf. Fig. 1.8). On fait les hypothèses suivantes :

- i) On est suffisamment près de la ligne de contact pour négliger la gravité.
- ii) L'angle de contact est suffisamment faible pour que l'on puisse utiliser les approximations des petits angles et de lubrification.
- iii) La ligne de contact est quasi statique : elle se déplace sans se déformer à la vitesse V .

On suppose que la goutte est infiniment étendue selon la direction transverse (Oy , perpendiculaire à la feuille) : les différentes grandeurs seront indépendantes de y .

L'approximation de lubrification induit que l'écoulement est unidirectionnel avec une vitesse $v_x(x, z)$ dirigée selon Ox . Les conditions aux limites seront alors :

- i) $v_x(z = 0) = 0$: Condition de non glissement à l'interface solide/liquide.
- ii) $\frac{dv_x}{dz} = 0$: la contrainte tangentielle est nulle sur l'interface liquide/air $z = \zeta(x)$.

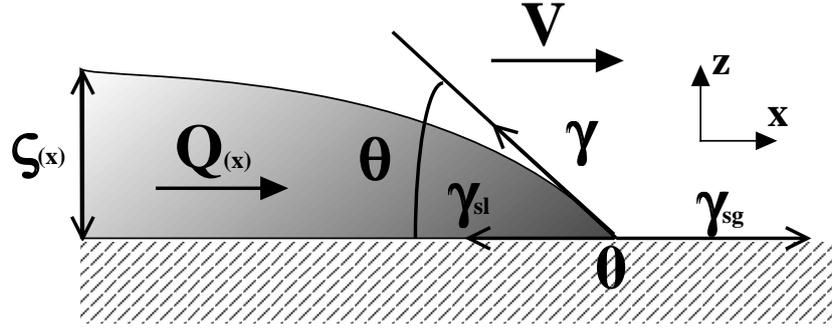


FIGURE 1.8: Coin de liquide se déplaçant sur un substrat solide.

Le profil des vitesses sera alors du type $v_x(z) = A(x) \left(\zeta(x) - \frac{z}{2} \right) z$. Pour connaître $A(x)$, il suffit de calculer le débit : $Q(x) = \int_0^{\zeta(x)} v_x(z) dz = \frac{A(x)}{3} \zeta^3(x)$. L'expression de la vitesse devient :

$$v_x(z) = 3 \frac{Q(x)}{\zeta^3(x)} \left(\zeta(x) - \frac{z}{2} \right) z \quad (1.11)$$

Pour connaître le débit $Q(x)$, il faut considérer une petite tranche de liquide d'abscisse x . La variation de volume entre les temps t et $t + dt$ est alors $Q(x) dt$. Comme l'interface se déplace à la vitesse V , ce volume correspond également à celui de la tranche d'épaisseur $\zeta(x)$ et de largeur $V dt$. On aboutit à la relation :

$$Q(x) = V \zeta(x) \quad (1.12)$$

En tenant compte de (1.11) et de (3.23), l'expression de la vitesse est :

$$v_x(z) = 3 \frac{V}{\zeta^2(x)} \left(\zeta(x) - \frac{z}{2} \right) z \quad (1.13)$$

Force visqueuse

Pour calculer la force visqueuse exercée par le fluide sur le solide, on considère tout d'abord le tenseur de contrainte $\bar{\sigma}$ dont le seul terme non nul est [6] :

$$\sigma_{xz} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial z}$$

Dans notre cas, l'expression de la contrainte devient :

$$\sigma_{xz} = 3 \eta \frac{V}{\zeta^2(x)} (\zeta(x) - z)$$

La contrainte exercée par le fluide sur le substrat est alors :

$$\sigma_{xz}(z = 0) = 3 \eta \frac{V}{\zeta(x)}$$

Pour connaître la valeur de la force totale exercée par le fluide sur le solide, il faut intégrer cette relation par rapport à x entre les deux bornes x_m et x_M , que l'on définira plus bas :

$$F_v = \int_{x_m}^{x_M} 3\eta \frac{V}{\zeta(x)} dx = 3\frac{\eta}{\theta} V \int_{x_m}^{x_M} \frac{1}{x} dx$$

Pour passer de la première à la seconde intégrale, on considère simplement que le bord de l'interface est un coin de liquide dans la limite des petits angles : $\zeta(x) = \theta x$. Mais, on voit bien qu'aux faibles épaisseurs ($\zeta \rightarrow 0$), on a une divergence logarithmique dans la seconde intégrale. Pour résoudre ce problème, on impose les valeurs des bornes de l'intégrale x_m et x_M . La borne supérieure x_M est de l'ordre de grandeur d'une longueur caractéristique du système, par exemple ici la taille de la goutte. Quant à la borne inférieure, elle est certes arbitraire mais elle reste de l'ordre de grandeur d'une taille moléculaire. Finalement, on obtient l'expression de la force visqueuse exercée par le liquide sur le solide :

$$F_v = 3\eta \frac{V}{\theta} \ln \frac{x_M}{x_m} \quad (1.14)$$

NB : Par la suite, on notera $\ln = \ln \frac{x_M}{x_m}$. \ln est généralement compris entre 5 et 15.

1.3.2 Mouillage total

loi de Tanner

On s'intéresse maintenant à une goutte en train de s'étaler en situation de mouillage total. Dans le cas statique, nous avons vu que l'angle de contact était nul, mais le déplacement de l'interface fait passer l'angle de contact de la valeur nulle à une valeur finie θ . Le raccordement entre la goutte et le substrat n'est pas abrupt. Il y a toujours formation d'un film précurseur en amont de la ligne de contact. Son épaisseur est de l'ordre de quelques couches moléculaires (10 nm), on peut le visualiser par ellipsométrie [7] ou par microscopie à force atomique (AFM). L'angle de contact θ est alors un angle de contact apparent entre le coin de liquide et le substrat solide.

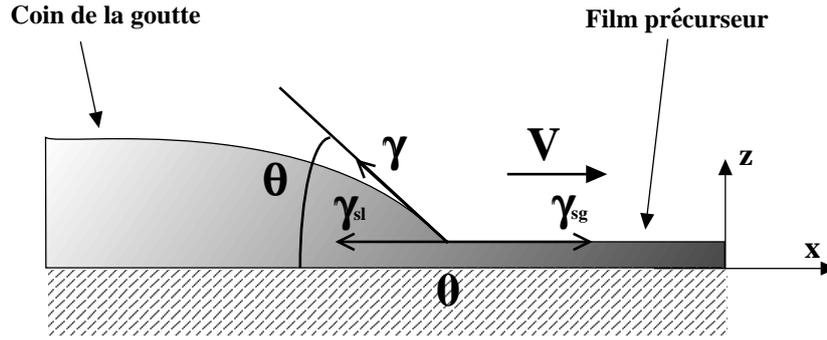


FIGURE 1.9: Déplacement d'une interface liquide - solide avec la présence d'un film précurseur.

En supposant que le profil de la ligne de contact est quasi statique, on peut écrire la composante horizontale de la force résultante comme on l'avait fait dans le paragraphe (1.2.2). On obtient alors : $F_r = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma \cos \theta$. En fait, cette expression est inexacte car il faut tenir compte de la présence du film précurseur. De Gennes [3] a montré que l'énergie dissipée par la croissance du film précurseur est exactement égale au paramètre d'étalement S . Donc, la force motrice à prendre en compte devient $F = F_r - S$, c'est à dire :

$$F = \gamma (1 - \cos \theta) \quad (1.15)$$

Aux petits angles, cette expression devient :

$$F \cong \gamma \frac{\theta^2}{2} \quad (1.16)$$

Cette force est la force motrice qui fait avancer l'interface, elle s'équilibre avec la force de dissipation visqueuse F_v . En égalant (1.14) et (1.16), on aboutit à la relation de Tanner :

$$\theta^3 \cong 6 \frac{\eta V}{\gamma} \ln \cong 6 Ca \ln \quad (1.17)$$

où $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$ est le nombre Capillaire.

On peut retrouver le même résultat en considérant les énergies dissipées. L'énergie dissipée par viscosité par unité de volume est : $-\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2$. En intégrant entre 0 et $\zeta(x)$, puis par rapport à x , on aboutit à :

$$\frac{dE_v}{dt} \cong 3 \eta \frac{V^2}{\theta} \ln \quad (1.18)$$

Or, l'énergie fournie par les forces de tension superficielle s'écrit dans la limite des petits angles :

$$\frac{dE}{dt} \cong \gamma \frac{\theta^2}{2} V$$

En écrivant que cette énergie est égale à l'énergie dissipée par la viscosité, on aboutit à la relation (1.17).

Dynamique en régime capillaire

La goutte, en régime capillaire, a la forme d'une calotte sphérique, dont l'expression du volume, en première approximation, est : $\Omega = \frac{\pi}{4} \theta R^3$ où R est le rayon de la zone de contact entre la goutte et le solide. Comme ce volume est constant pendant l'étalement, la relation (1.17) devient en écrivant que $V = \frac{dR}{dt}$:

$$V = \frac{dR}{dt} = \frac{\gamma}{6\eta \ln} \left(\frac{4\Omega}{\pi} \right)^3 \frac{1}{R^9}$$

Après intégration, on aboutit à l'expression de la cinétique d'étalement :

$$R = \left(\frac{5}{3} \frac{\gamma}{\ln} \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{4\Omega}{\pi} \right)^3 \right)^{\frac{1}{10}} t^{\frac{1}{10}}$$

Dynamique en régime gravité [5]

En régime capillaire, la forme de la goutte est quasi statique, c'est à dire que la goutte a toujours la forme d'une calotte sphérique pendant l'étalement. En régime gravité, la forme quasi statique des grosses gouttes est une crêpe d'épaisseur $e \sim \kappa^{-1} \theta$ (cf. Eq. 1.8) où θ est l'angle de contact dynamique.

Pour décrire la dynamique d'étalement, on fait le bilan des énergies dissipées. La dissipation dans la crêpe se décompose en deux termes : la dissipation dans les bords $T\dot{S}_b$ (comme en régime capillaire) et celle dans le volume $T\dot{S}_v$.

La dissipation dans les bords se déduit de la relation (1.18) intégrée sur le pourtour de la goutte :

$$T\dot{S}_b = 6\pi \ln \frac{\eta}{\theta} R V^2 e \quad (1.19)$$

où \ln est le facteur logarithmique défini plus haut.

Pour décrire la dissipation dans le volume, on considère que la crêpe est plate d'épaisseur e et de rayon R . Son volume $\Omega = \pi R^2 e$ est constant. Si on considère des petits cylindres self similaires de rayon r et d'épaisseur e , leur volume sera constant pendant l'étalement (ils s'écrasent), donc $\pi r^2 e = cste$. En dérivant ces deux relations, on peut décrire le champ des vitesses à l'intérieur de la crêpe :

$$V(r) = \frac{r}{R} V \quad (1.20)$$

où $V(r) = \frac{dr}{dt}$ et $V = \frac{dR}{dt}$ est la vitesse d'étalement de la crête.

En tenant compte du profil parabolique des vitesses dans la crête $v_r = \frac{3}{2} \frac{V(r)}{e^2} (2e - z) z$ et de la relation (1.20), on intègre l'énergie dissipée par unité de volume $-\eta \left(\frac{\partial v_r}{\partial z} \right)^2$ sur la partie plate de la crête :

$$T\dot{S}_v = \int_0^R \int_0^e -\eta \left(\frac{\partial V(r)}{\partial z} \right)^2 dz 2\pi r dr = \int_0^R 3\eta \frac{V^2 r^2}{R^2 e} 2\pi r dr = \frac{3\pi}{2} \frac{\eta}{e} V^2 R^2 \quad (1.21)$$

La dissipation totale dans la crête s'écrit finalement :

$$T\dot{S} = 6\pi \frac{\eta}{\theta} \ln R V^2 + \frac{3\pi}{2} \frac{\eta}{e} R^2 V^2 \quad (1.22)$$

Cette dissipation est égale à la variation d'énergie potentielle de la crête $\frac{1}{2} \rho g \frac{de}{dt} \Omega$:

$$6\pi \frac{\eta}{\theta} \ln R V^2 + \frac{3\pi}{2} \frac{\eta}{e} R^2 V^2 + \frac{1}{2} \rho g \frac{de}{dt} \Omega = 0 \quad (1.23)$$

Le rayon R_c , pour lequel il y a transition entre une dissipation dominante sur les bords et celle en volume, se calcule en égalant les équations (1.19) et (1.21) et en remarquant que la relation $\theta = \kappa e$ reste toujours valable à la transition :

$$R_c = 4 \ln \kappa^{-1}$$

i) $R < R_c$ **Dissipation dans les bords** L'équation (1.23) s'écrit alors en considérant le volume $\Omega = \pi R^2 e$ constant :

$$V 6\pi \frac{\eta}{\theta} \ln R = \frac{1}{2\pi} \rho g \frac{\Omega^2}{R^3}$$

Or, $\theta = \kappa e$, donc :

$$V = \frac{\kappa \rho g}{12\eta} \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^3 \frac{1}{R^6}$$

soit

$$R \cong \left(\frac{7}{12} \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^3 \frac{\kappa \rho g}{\eta} \right)^{\frac{1}{7}} t^{\frac{1}{7}}$$

ii) $R > R_c$ **Dissipation dans le volume**

L'équation (1.23) s'écrit maintenant :

$$\frac{3}{2} \pi \frac{\eta}{e} R^2 V^2 + \frac{1}{2} \rho g \Omega \frac{de}{dt} = 0$$

Comme $e = \frac{\Omega}{\pi R^2}$, on aboutit finalement à :

$$V = \frac{1}{3} \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^3 \frac{\rho g}{\eta} \frac{1}{R^7}$$

c'est à dire :

$$R = \left(\frac{8}{3} \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^3 \frac{\rho g}{\eta} \right)^{\frac{1}{8}} t^{\frac{1}{8}}$$

Alors qu'en régime capillaire, l'exposant de la cinétique d'étalement est 1/10, en régime gravité, on a une transition vers un exposant 1/7 (dissipation sur les bords) ou 1/8 (dissipation en volume).

1.3.3 Mouillage partiel

On applique la démarche faite dans le cas du mouillage total au mouillage partiel (si les angles sont petits) [8], mais il n'y a plus de film précurseur : le raccordement entre la goutte et le substrat est abrupt. La force motrice due aux tensions superficielles n'est plus diminuée de S et s'écrit par conséquent :

$$F_r = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma \cos \theta$$

Cette relation se simplifie en tenant compte de la relation d'Young (Eq. 1.3) :

$$F_r = \gamma (\cos \theta_E - \cos \theta) = \frac{1}{2} \gamma (\theta^2 - \theta_E^2)$$

En égalisant cette force avec la force de dissipation visqueuse (Eq. 1.14), on aboutit à la relation :

$$(\theta^2 - \theta_E^2) \theta = 6 \frac{\eta V}{\gamma} \ln \frac{x_M}{x_m} \quad (1.24)$$

La cinétique d'étalement d'une goutte en mouillage total sur un solide est

– en Régime Capillaire ($R < \kappa^{-1}$)

$$R \cong \left(\frac{1}{\ln \frac{x_M}{x_m}} \frac{\gamma}{\eta} \left(\frac{4\Omega}{\pi} \right)^3 \right)^{\frac{1}{10}} t^{\frac{1}{10}}$$

– en Régime Gravité ($R > \kappa^{-1}$)

1. $R < R_c$ (Dissipation dominante sur les bords)

$$R \cong \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^{\frac{3}{7}} \left(\frac{\kappa \rho g}{\eta} \right)^{\frac{1}{7}} t^{\frac{1}{7}}$$

2. $R > R_c$ (Dissipation dominante en volume)

$$R \cong \left(\frac{\Omega}{\pi} \right)^{\frac{3}{8}} \left(\frac{\rho g}{\eta} \right)^{\frac{1}{8}} t^{\frac{1}{8}}$$

où $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est la longueur capillaire et $R_c = 4 \ln \kappa^{-1}$ un rayon caractéristique.

En mouillage partiel, la cinétique d'étalement en régime capillaire obéit à la relation :

$$(\theta^2 - \theta_E^2) \theta = 6 \frac{\eta V}{\gamma} \ln \frac{x_M}{x_m}$$

1.4 Cas des surfaces réelles

1.4.1 Hétérogénéités d'une surface solide

Les régimes, que nous venons d'étudier, ne sont valables expérimentalement que pour des surfaces chimiquement propres et lisses à l'échelle atomique. Or, dans la vie courante, de telles surfaces n'existent pas. En effet, d'une part, elles sont souvent « sales », c'est à dire qu'elles possèdent des hétérogénéités chimiques. D'autre part, elles peuvent être rugueuses, comme par exemple les films en matière plastique, les roches ou les tissus. On devine que ces hétérogénéités influenceront sur le comportement des gouttes. On distingue deux types d'hétérogénéités :

– Les hétérogénéités chimiques

C'est le cas des surfaces « sales ». On trouve une littérature abondante sur ce sujet [9]. Nous citerons les travaux de C. Andrieu, qui a étudié le mouillage de surfaces de ce type en vaporisant de fines gouttelettes à l'aide d'un spray sur des feuilles de transparents [10]. En vaporisant à différentes distances, elle a pu faire varier la taille de ces défauts (de quelques micromètres à 0.1 mm) ainsi que leur nature chimique.

– La rugosité

Pour étudier l'influence de la rugosité, on peut par exemple fabriquer des surfaces striées et périodiques [11]. Expérimentalement, A.M. Cazabat et A.M. Cohen Stuart ont étudié l'étalement de gouttes de PDMS (huile silicone) sur des lamelles pour microscopes dépolies par des poudres abrasives ou du sable selon la rugosité désirée [12] [13]. La goutte garde une forme de calotte sphérique dont le rayon augmente en $t^{1/10}$ (régime capillaire) et $t^{1/8}$ (régime gravité) comme pour les surfaces lisses [2] [5] [1]. Puis, dans le même temps, un pied apparaît dont la largeur est $\Delta R(t) = R(t) - R_{calotte}(t)$ où $R_{calotte}$ est le rayon de la calotte sphérique et R le rayon total de la goutte. La calotte sphérique se comporte comme un réservoir qui se vide et diffuse sur la surface rugueuse. Les auteurs vérifient expérimentalement que la cinétique d'élargissement du pied est bien $\Delta R(t) \cong \sqrt{D} t$ où D est un coefficient de diffusion associé à l'envahissement des micro structures $D \cong \frac{1}{\eta}$ où η est la viscosité du liquide.

Les milieux poreux sont aussi de bons candidats, mais le mouillage est plus compliqué si le liquide les imprègne.

Par la suite, on emploiera le terme de « défaut » pour englober ces deux types d'hétérogénéités. Dans ce chapitre, on verra tout d'abord qu'il ne faut plus considérer un seul angle d'équilibre θ_E , mais deux nouveaux angles. Ensuite, pour essayer de comprendre l'origine de ces deux angles, on verra l'influence d'un seul défaut gaussien sur la ligne de contact et sa relaxation. Enfin, on verra que la mise en évidence expé-

rimentale d'un paramètre d'étalement moyen S_0 est possible en étudiant des gouttes déposées sur des substrats vibrant verticalement (cf. §1.4.5) [10].

1.4.2 Hystérésis, angles d'avancée et de reculée

Une mise en évidence expérimentale simple est de déposer une goutte sur une surface réelle inclinée d'un angle α (cf. Fig. 1.10). La goutte reste accrochée aux défauts de la surface et ne glisse pas. On observe alors que les angles de contact en amont θ_r et en aval θ_a de la goutte sont différents. Les forces capillaires s'opposent à la gravité, mais si on augmente suffisamment l'angle d'inclinaison α ou le volume Ω de la goutte, la gravité (dont la projection sur le plan incliné est $\rho g \Omega \sin \alpha$) devient supérieure aux forces capillaires $\gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$. A cet instant, les angles θ_a et θ_r sont appelés angles d'avancée et de reculée. Comme on peut le deviner, cette méthode n'est pas très précise pour mesurer ces angles (il faut faire la bonne mesure au bon moment), on lui préfère la mesure des épaisseurs de crêpes de gravité, mais elle donne un bon ordre de grandeur.

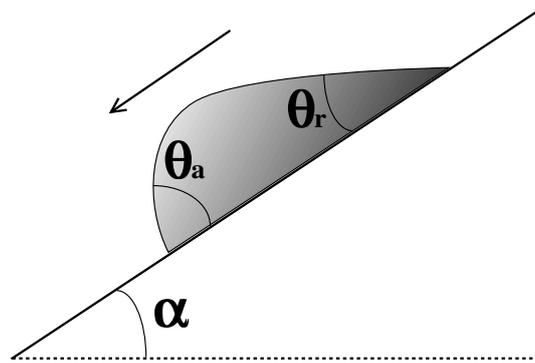


FIGURE 1.10: Mise en évidence des angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r .

Sur une surface parfaite, où l'angle de contact à l'équilibre est θ_E , nous avons vu que la ligne de contact avance si $\theta > \theta_E$ et recule si $\theta < \theta_E$. Sur une surface hétérogène, on ne peut plus définir un seul angle d'équilibre θ_E . Il existe une plage d'angles de contact compris entre un angle dit de reculée θ_r et un angle dit d'avancée θ_a pour laquelle la ligne de contact reste immobile à cause de l'ancrage sur les défauts de surface. La ligne n'avance que si $\theta > \theta_a$ et recule si $\theta < \theta_r$. On peut mesurer expérimentalement ces angles avec les crêpes de gravité. Si on dépose une crêpe, elle s'étale par gravité. L'angle de contact entre la crêpe et la surface prend alors la valeur de l'angle d'avancée (cf. Fig. 1.11 a). Ensuite, à l'aide d'une pipette pasteur, on aspire du liquide de la crêpe : l'angle de contact décroît, mais la ligne de contact reste accrochée aux défauts. Lorsque la valeur de l'angle de reculée est atteinte, la ligne de contact se décroche (cf. Fig. 1.11 b) et la crêpe se rétracte. En mesurant les épaisseurs des crêpes en avancée e_a et en reculée e_r , on peut calculer θ_a et θ_r par les relations (cf. Eq. 1.8) $e_a = \kappa^{-1} \theta_a$ et $e_r = \kappa^{-1} \theta_r$.

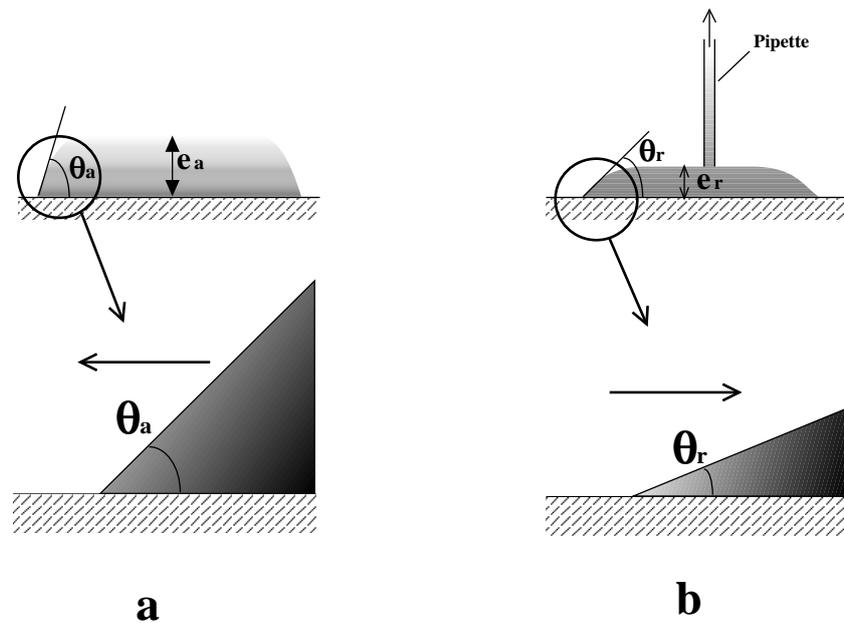


FIGURE 1.11: Mise en évidence des angles a) d'avancée θ_a et b) de reculée θ_r .

La différence entre θ_a et θ_r est appelée hystérésis de l'angle de contact. En pratique, dans l'industrie, on caractérise l'état de propreté d'une surface par l'écart $\theta_a - \theta_r$. Aucune peinture n'est déposée sur les carrosseries des voitures sans que soit effectué ce test simple, mais extrêmement sensible, de l'état de propreté.

Pour mieux comprendre son origine, on modélise ce qui se passe lorsque la ligne de contact est accrochée à un défaut.

1.4.3 Ligne de contact accrochée à un seul défaut

Cette situation a été modélisée par de Gennes [3] [9], j'en rappelle les principes. On considère un liquide en situation de mouillage partiel sur une surface plane. Son paramètre d'étalement moyen est S_0 . La présence d'inhomogénéités modifie les tensions interfaciales γ_{sl} et γ_{sg} . Le paramètre d'étalement moyen S_0 subit alors une petite perturbation :

$$S(x, y) = S_0 + h(x, y)$$

où $h(x, y)$ est la perturbation due aux hétérogénéités. Certes, on peut considérer des perturbations de type « méso » ou périodiques (cf. §1.4.5), mais on étudiera plutôt celles de type gaussien pour se placer dans un cadre plus général.

On se place dans la situation où il y a un seul défaut de taille d , centré en (x_d, y_d) et où la perturbation présente un pic étroit. La figure (1.12) représente la ligne de contact accrochée à ce défaut. Loin de celui-ci, la ligne de contact n'est pas déformée,

sa position est y_0 . Ce n'est qu'au voisinage du défaut que l'on sent son influence. La hauteur maximale de la ligne de contact perturbée est alors y_m .

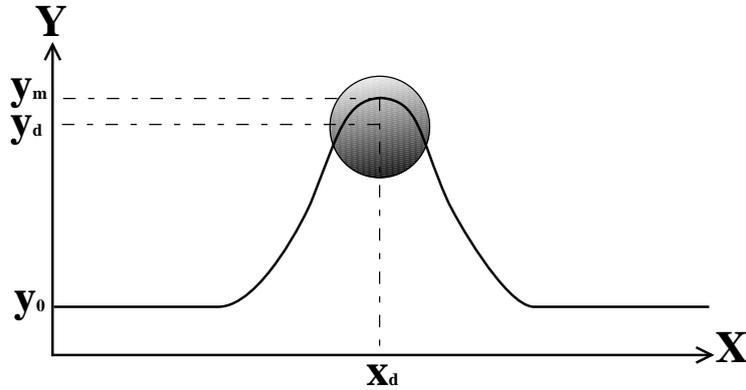


FIGURE 1.12: Défaut perturbant une ligne de contact.

La perturbation gaussienne s'écrit sous la forme :

$$h(x, y) = h_0 \exp - \left(\frac{(x - x_d)^2 + (y - y_d)^2}{2 d^2} \right)$$

La force f_1 totale due à la perturbation sur la ligne de contact se calcule par intégration de h sur toute la ligne :

$$f_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x, y) dx$$

Comme seule la partie centrale du défaut est importante, la zone à prendre en considération se trouve en $x \approx x_d$ et $y \approx y_m$. Cette intégrale se simplifie alors :

$$f_1 = f_1(y_m) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(x, y_m) dx$$

Comme $h(x, y_m)$ est gaussienne, on aboutit finalement à l'expression de f_1 :

$$f_1(y_m) = \sqrt{2\pi} h_0 d \exp - \left(\frac{(y_m - y_d)^2}{2 d^2} \right)$$

A cette force est opposée une force élastique f_e qui tend à ramener la ligne de contact perturbée vers sa forme initiale non perturbée et plane ($y = y_0$). Cette force s'écrit sous la forme :

$$f_e = k (y_0 - y_m)$$

où $k = \frac{\pi\gamma\theta_0^2}{\ln \frac{l}{d}}$ est une constante élastique.

L'équilibre des forces s'écrit :

$$k (y_m - y_0) = f_1(y_m)$$

On résout cette équation graphiquement (cf. Fig. 1.13). Si k est trop élevée, la droite $k (y_m - y_0)$ ne coupera la courbe $f_1(y_m)$ qu'en un seul point : il y a un point d'équilibre. Le défaut n'est pas assez important pour perturber la ligne de contact, qui reste plane. Si k est plus faible, la droite coupe la gaussienne en trois points (cf. Fig. 1.13), qui correspondent à trois états d'équilibre, mais seulement les états correspondant à y'_m et à y''_m sont stables. On devine que ces deux états correspondent aux angles d'avancée et de reculée.

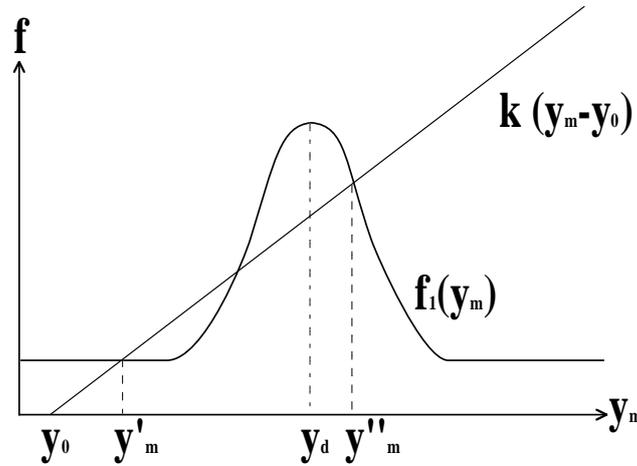


FIGURE 1.13: Positions d'équilibre de la ligne de contact.

L'état limite pour lequel il y aura apparition d'hystérésis est celui où la pente de la droite (c'est à dire k) sera égale à la pente de la gaussienne à son point d'inflexion. Les points d'inflexion de la gaussienne ont pour abscisse $y_m = y_d \pm d$. On se place au point $y_m = y_d - d$. La pente de la gaussienne est $f'_1(y_m) = -\sqrt{2\pi} h_0 \frac{y_m - y_d}{d} \exp -\frac{(y_m - y_d)^2}{2d^2}$. En se plaçant en $y_m = y_d - d$, on aboutit à

$$k = \sqrt{\frac{2\pi}{e}} h_0$$

On définit alors une hauteur critique h_c du défaut pour laquelle il n'est plus négligeable :

$$h_c = \sqrt{\frac{e}{2\pi}} k$$

Si h est plus petit que h_c , le défaut est négligeable et ne contribue pas à l'hystérésis. Dans le cas contraire, le défaut y contribue. En effet, si on se place dans le cas où le film s'épaissit, la première position d'équilibre est celle où $y_m = y'_m$ jusqu'à une certaine position, puis il y a un saut jusqu'à l'épaisseur $y_m = y''_m$. C'est le cas de l'avancée,

la position y''_m définit l'angle d'avancée θ_a . Inversement, on part de la position où le défaut est recouvert par le liquide, que l'on pompe. La ligne de contact recule et s'accroche au défaut à la position $y_m = y''_m$ jusqu'à ce qu'elle saute à la position $y_m = y'_m$. Cette position correspond à l'angle de reculée θ_r . C'est l'existence de ces deux positions d'équilibre y'_m et y''_m qui sont à l'origine de l'hystérésis.

En trempant des fibres dans un bain liquide et en les retirant, J-M. di Meglio et D. Quéré ont mis en évidence, par des mesures de forces, que l'hystérésis de l'angle de contact $\cos \theta_a - \cos \theta_r$ est proportionnel au carré de la fluctuation h_0 de la force d'ancrage dans le cas des défauts dilués [14].

Plus récemment, comme modèle de milieu poreux, A. Paterson, M. Fermigier, P. Jenffer et L. Limat ont utilisé une cellule de Hele-Shaw imparfaite en verre, imparfaite par ce qu'une des faces intérieures est recouverte de défauts de mouillabilité de taille variable (20 - 30 μm) [15] [16]. Ces défauts sont des gouttelettes d'encre projetées par un aérosol. Les auteurs étudient la propagation d'un front de liquide à l'intérieur de la cellule. Ils s'intéressent à la déformation de la ligne de contact sur des défauts isolés et mettent en évidence l'existence d'une taille de défaut critique pour l'ancrage de la ligne de contact. Pour des défauts de faible taille, la ligne de contact est peu déformée et la surface est totalement recouverte par le liquide à la fin de l'expérience, alors que pour des gros défauts, la ligne de contact y reste accrochée et le front de liquide ne peut avancer qu'en laissant une bulle d'air résiduelle accrochée derrière le défaut.

1.4.4 Relaxation de la ligne de contact accrochée à un défaut unique

Lorsque la ligne de contact se décroche d'un défaut unique, elle se relaxe en prenant une forme logarithmique [9] [17]. Expérimentalement, J. A. Marsh et A-M. Cazabat ont trempé des wafers de silicium, traités pour être mouillants, dans un bain de PDMS. Préalablement, des défauts non mouillants ont été effectués à l'aide d'un feutre pour transparent [18]. Lorsque le wafer est retiré, la ligne de contact se décroche des défauts et relaxe. Les auteurs mesurent la forme de la ligne de contact et vérifient bien qu'elle a une forme logarithmique selon la relation

$$y(x, t) = \frac{h_0}{2\pi \gamma \theta_E^2} \ln \left(\frac{x^2 + (ct)^2}{L^2} \right)$$

où c est la vitesse d'élargissement du profil de la ligne de contact [18], L est une longueur de coupure déterminée par la géométrie du ménisque (de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire).

Les auteurs ont également étudié le décrochage de la ligne de contact le long d'un défaut linéaire non mouillant de largeur variable w [19]. La largeur de raccordement entre le défaut et la ligne de contact non perturbée est proportionnelle à w pour les petits défauts et il apparaît une saturation pour les gros.

1.4.5 Mesure d'un paramètre d'étalement moyen

Expérimentalement, C. Andrieu a recouvert des transparents en plastique par application de sprays de différentes natures [10]. Ces perturbations relativement faibles (de quelques microns à 0.1 mm) entraînent l'apparition d'une grande hystérésis de 20 à 54° pour l'eau. Après avoir déposé une crêpe de gravité, elle soumet le substrat à des vibrations pendant une minute à l'aide d'un tamiseur, ce qui entraîne le déplacement de la ligne de contact. Elle mesure la variation d'épaisseur de la flaque que ce soit en reculée ou en avancée. Une flaque déposée en reculée se rétractera sous l'effet des vibrations, alors que celle déposée en avancée s'étalera. Si les vibrations sont suffisamment importantes, les nouveaux angles de reculée et d'avancée tendent vers une même limite appelée angle moyen $\bar{\theta}$. En mesurant θ_a , θ_r et $\bar{\theta}$, C. Andrieu a mis en évidence une relation simple

$$\cos \bar{\theta} = \frac{\cos \theta_a + \cos \theta_r}{2} \quad (1.25)$$

Cette relation n'a pas été prédite dans le cas général, mais elle se trouve être exacte pour une surface striée. On suppose que la perturbation $h(x, y)$ du paramètre d'étalement est sinusoïdale à une dimension :

$$S(x) = S_0 + h_M \cos(qx)$$

En tenant compte de la relation (Eq. 1.3), on relie S avec l'angle de contact. Lorsque l'on est en avancée, l'angle de contact θ_a est maximal, alors le paramètre d'étalement est :

$$S_M = \gamma (\cos \theta_a - 1) = S_0 + h_M$$

De même en reculée, l'angle θ_r est minimal :

$$S_m = \gamma (\cos \theta_r - 1) = S_0 - h_M$$

On considère alors qu'au paramètre d'étalement moyen S_0 correspond l'angle moyen $\bar{\theta}$:

$$S_0 = \gamma (\cos \bar{\theta} - 1)$$

De ces trois relations, on retrouve l'expression de $\bar{\theta}$ (cf. Eq. 1.25). Cette relation est vérifiée expérimentalement pour différents substrats et liquides, ce qui montre l'existence d'un paramètre d'étalement moyen S_0 subissant une perturbation $h(x, y)$, perturbation à l'origine des angles de reculée et d'avancée.

1.5 Mouillage sur un substrat liquide (statique)

Nous avons vu que l'existence de défauts à la surface d'un substrat solide est à l'origine de l'hystérésis, qui entraîne l'ancrage des lignes de contact. Cependant, on obtient des surfaces presque parfaites à l'échelle moléculaire en nettoyant des wafers de silicium ou des plaques de verre avec de l'acide sulfochromique, puis en les silanisant. Certes, les surfaces obtenues sont très propres et très lisses, mais la mise en oeuvre de ce procédé est longue et délicate. Néanmoins, il est possible d'obtenir facilement des surfaces planes à l'échelle atomique : les liquides. A la différence des substrats solides, il faut tenir compte de la déformation du liquide. Langmuir a étudié l'étalement de lentilles d'huile sur de l'eau [20] ainsi que la déformation du substrat liquide causée par la lentille. Joanny a étudié théoriquement la cinétique d'étalement, lorsque la viscosité de la goutte est supérieure à celle du substrat, dans le cas où l'épaisseur du substrat est infinie ou mince [21].

Tout d'abord, on étudiera la ligne triple de contact liquide-liquide-air. Puis, on s'intéressera à l'épaisseur des petites gouttes et des crêpes de gravité. Dans ce chapitre, on se bornera à l'étude des cas statiques, celle des cas dynamiques sera menée dans le chapitre suivant.

1.5.1 Etude de la ligne triple

Comme la surface du liquide est déformable, on ne peut plus utiliser la construction de Young (cf. Fig. 1.5), mais celle du triangle de Neumann (cf. Fig. 1.14).

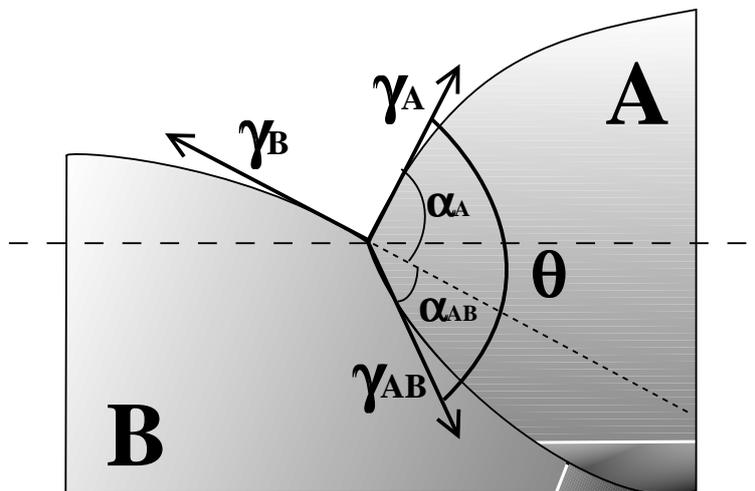


FIGURE 1.14: Construction de Neumann.

Une lentille de liquide A (masse volumique ρ_A , tension superficielle γ_A) est déposée sur un liquide non miscible B (masse volumique $\rho_B > \rho_A$, tension superficielle γ_B). La tension interfaciale entre les deux liquides est γ_{AB} . Le coin de liquide est représenté ci-dessus.

Alors que dans la construction d'Young, la ligne de référence était l'axe horizontal, maintenant, c'est la tangente à l'interface B/air que l'on prend en compte. On écrit l'équilibre des forces sur la ligne de référence et sur l'axe perpendiculaire à celle-ci :

$$\begin{cases} \gamma_B = \gamma_A \cos \alpha_A + \gamma_{AB} \cos \alpha_{AB} \\ \gamma_A \sin \alpha_A = \gamma_{AB} \sin \alpha_{AB} \end{cases} \quad (1.26)$$

Dans la limite des petits angles, en écrivant l'expression du paramètre d'étalement $S = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$, les relations (1.26) deviennent :

$$S \cong -\frac{1}{2} (\gamma_A \alpha_A^2 + \gamma_{AB} \alpha_{AB}^2) \quad (1.27)$$

$$\gamma_A \alpha_A \cong \gamma_{AB} \alpha_{AB} \quad (1.28)$$

En factorisant par $\gamma_A + \gamma_{AB}$ dans (1.27) et en tenant compte de (1.28), on aboutit à :

$$\begin{aligned} S &\cong -\frac{1}{2} \frac{\gamma_A \gamma_{AB}}{\gamma_A + \gamma_{AB}} (\alpha_A + \alpha_{AB})^2 \\ S &\cong -\frac{1}{2} \tilde{\gamma} \theta^2 \end{aligned} \quad (1.29)$$

où $\tilde{\gamma} = \frac{\gamma_A \gamma_{AB}}{\gamma_A + \gamma_{AB}}$ est la tension de surface effective et $\theta = \alpha_A + \alpha_{AB}$ l'angle du coin liquide. On retrouve la même formule que dans le cas du substrat solide (cf. Eq. 1.5) en considérant $\tilde{\gamma}$ et θ au lieu de la tension superficielle γ et de l'angle de contact θ_E .

1.5.2 Epaisseur d'une lentille de gravité

Dans le cas des petites gouttes, les forces de gravité sont négligeables. Les interfaces entre les liquides A et B et entre A et l'air sont des calottes sphériques. L'interface entre B et l'air n'est pas déformée et reste plane (cf. Fig. 1.15 a).

Dans le cas des lentilles de gravité, on définit les longueurs capillaires associées aux différentes interfaces :

- $\kappa_A^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_A}{\rho_A g}}$ et $\kappa_B^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_B}{\rho_B g}}$ pour les interfaces A/air et B/air .
- $\kappa_{AB}^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{AB}}{(\rho_B - \rho_A) g}}$ pour l'interface A/B . Le terme $(\rho_B - \rho_A)$ correspond à la poussée d'Archimède.

On se place dans le cas où les dimensions de la lentille sont grandes devant les différentes longueurs capillaires (cf. Fig. 1.15 b).

Tout d'abord, on écrit l'égalité des pressions hydrostatiques de part et d'autre de l'interface liquide/liquide (supposée plane) :

$$\rho_A g e = \rho_B g e_1 \quad (1.30)$$

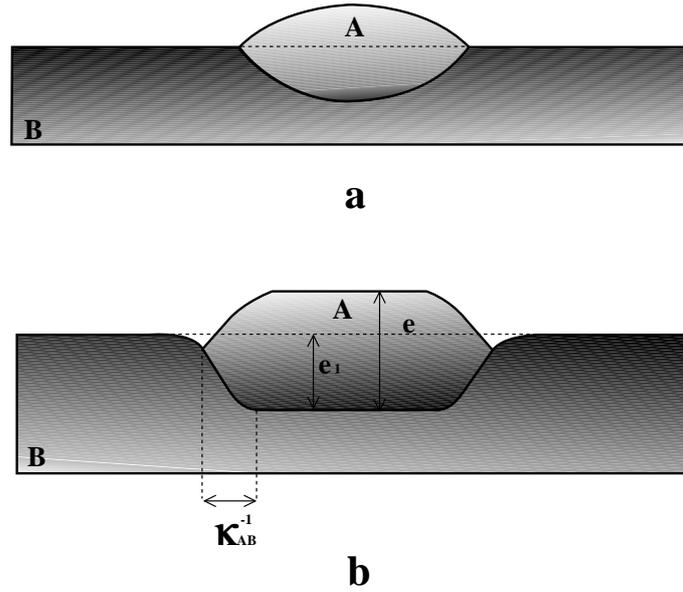


FIGURE 1.15: Lentille (A) sur un liquide (B) en régime a) capillaire b) gravité.

Puis, pour déterminer l'épaisseur d'équilibre de la lentille, on fait comme précédemment pour les crêpes de gravité (cf. §1.2.2) : on minimise l'énergie libre \mathcal{F} du système en tenant compte de la contribution due à la force d'Archimède.

$$\mathcal{F} = \left(\frac{1}{2} \rho_A g (e - e_1)^2 + \frac{1}{2} (\rho_B - \rho_A) g e_1^2 - S \right) \frac{\Omega}{e}$$

où :

- $\frac{1}{2} \rho_A g (e - e_1)^2$ est l'énergie surfacique gravitationnelle de la partie émergée de la lentille.
- $\frac{1}{2} (\rho_B - \rho_A) g e_1^2$ est l'énergie surfacique gravitationnelle de la partie immergée de la lentille en tenant compte de la poussée d'Archimède.
- $-S$ est la contribution des forces interfaciales.
- Ω est le volume de la lentille.

En tenant compte de (Eq. 1.30), cette relation s'exprime en fonction de l'épaisseur e seulement :

$$\mathcal{F} = \left(\frac{1}{2} \frac{\rho_A}{\rho_B} (\rho_B - \rho_A) g e^2 - S \right) \frac{\Omega}{e}$$

En considérant la masse volumique effective $\tilde{\rho} = \frac{\rho_A}{\rho_B} (\rho_B - \rho_A)$, on retrouve une expression semblable à celle trouvée pour un substrat solide (Eq. 1.6) :

$$\mathcal{F} = \left(\frac{1}{2} \tilde{\rho} g e^2 - S \right) \frac{\Omega}{e}$$

On minimise \mathcal{F} par rapport à e à volume constant :

$$\frac{d\mathcal{F}}{de} = 0 = \frac{1}{2} \tilde{\rho} g + \frac{S}{e^2}$$

ou encore,

$$-S = \frac{1}{2} \tilde{\rho} g e_c^2 \quad (1.31)$$

c'est à dire :

$$e_c = \sqrt{\frac{-2S}{\tilde{\rho} g}}$$

On retrouve le même résultat que dans le cas d'une crête de gravité déposée sur un substrat solide en remplaçant la masse volumique ρ par la masse volumique effective $\tilde{\rho}$. Inversement, la relation (1.31) permet de mesurer le paramètre d'étalement S connaissant ρ_A , ρ_B et e_c . Cette méthode est assez pratique pour mesurer γ_{AB} connaissant γ_A et γ_B . De plus dans la limite des petits angles, on peut égaler (Eq. 1.29) avec (Eq. 1.31) pour obtenir :

$$e_c = \sqrt{\frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\rho} g}} \theta = \tilde{\kappa}^{-1} \theta$$

On obtient le même résultat que dans le cas d'un substrat solide (Eq. 1.8) en remplaçant la longueur capillaire κ^{-1} par une longueur capillaire effective $\tilde{\kappa}^{-1}$ et l'angle de contact par l'angle du coin liquide.

Les situations de mouillage dynamique seront étudiées dans le chapitre suivant.

Dans le cas du mouillage liquide/liquide, on retrouve, en statique, des résultats du même type que pour le substrat solide en utilisant les grandeurs effectives $\tilde{\gamma}$, $\tilde{\rho}$ et $\tilde{\kappa}^{-1}$.

Bibliographie

- [1] LOPEZ J., MILLER C.A., and RUCKENSTEIN E. Spreading Kinetics of Liquid - Drops on Solids. *J. Colloid Interface Sci.*, **56** :460 – 468, 1976.
- [2] TANER L. The Spreading of Silicone oil Drops on horizontal Surfaces. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **12** :1473 – 1484, 1979.
- [3] de GENNES P. G. Wetting : Statics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, **57** :827 – 862, 1985.
- [4] de RUIJTER M. J., de CONINCK J., and OSHANIN G. Droplet Spreading : Partial Wetting Regime revisited. *Langmuir*, **15** :2209 – 2216, 1999.
- [5] BROCHARD-WYART F., HERVET H., REDON C., and RONDELEZ F. Spreading of Heavy Droplets. *J. Colloid Interface Sci.*, **142** :518 – 527, 1991.
- [6] GUYON E., HULIN J. P., and PETIT L. *Hydrodynamique physique*. Editions du CNRS, 1991.
- [7] AUSSERRÉ D., PICARD A. M., and LEGER L. Existence and Role of the Precursor Film in the Spreading of Polymer Liquids. *Phys. Rev. Letters*, **57** :2671 – 2674, 1986.
- [8] BROCHARD-WYART F. and de GENNES P.G. Dynamics of Partial Wetting. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39** :1 – 11, 1992.
- [9] RAPHAEL E. and de GENNES P.G. Dynamics of Wetting with nonideal Surfaces. the single defect problem. *J. Chem. Phys.*, **90** :7577, 1989.
- [10] ANDRIEU C., SYKES C., and BROCHARD F. Average Spreading Parameter on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir*, **10** :2077 – 2080, 1994.
- [11] COX R.G. The Spreading of a Liquid on a Rough Solid Surface. *J. Fluid. Mech.*, **131** :1 – 26, 1983.
- [12] CAZABAT A.M. and COHEN STUART M.A. Dynamics of Wetting : Effects of Surface Roughness. *J. Phys. Chem.*, **90** :5845 – 5849, 1986.
- [13] BOUILLAULT A., CAZABAT A.M., and COHEN STUART M.A. Mouillage total de Surfaces Rugueuses. *C. R. Acad. Sc.*, **303** :525 – 527, 1986.
- [14] DI MEGLIO J.-M. and QUÉRÉ D. Contact Angle Hysteresis : a First Analysis of the noise of the Creeping Motion of the Contact Line. *Europhys. Lett.*, **11** :163 – 168, 1990.

- [15] PATERSON A., FERMIGIER M., JENFFER P., and LIMAT L. Wetting on Heterogeneous Surfaces : Experiments in an imperfect Hele-Shaw Cell. *Phys. Rev. E*, **51** :1291 – 1298, 1995.
- [16] PATERSON A. Mouillage de Surfaces Hétérogènes : Cellule de Hele-Shaw Imparfait. *Ann. Phys. Fr.*, **21** :337 – 436, 1996.
- [17] ERTAS D. and KARDAR M. Critical Dynamics of Contact Line Depinning. *Phys. Rev. E*, **49** :2532 – 2535, 1994.
- [18] MARSH J.A. and CAZABAT A.M. Dynamic of Contact Line Depinning from a Single Defect. *Phys. Rev. Lett.*, **71** :2433 – 2436, 1993.
- [19] MARSH J.A. and CAZABAT A.M. Contact Line Distortion by Non-wetting Defects on a Completely Wetted Vertical Wall : an Experimental Study. *Europhys. Lett.*, **23** :45 – 50, 1993.
- [20] LANGMUIR I. Oil Lenses on Water and the Nature of Monomolecular Expanded Films. *J. Chem. Phys.*, **1** :756 – 776, 1933.
- [21] JOANNY J. F. Wetting of a Liquid Substrate. *Phys. Chem. Hydrodyn.*, **9** :183 – 196, 1987.

Chapitre 2

ÉTALEMENT D'UNE GOUTTE VISQUEUSE

Les études sur le mouillage portent essentiellement sur l'étalement sur des surfaces solides modèles, qui ne comportent pas d'hétérogénéités chimiques ou physiques. Dans la réalité, les surfaces solides possèdent de nombreux défauts de surface comme les aspérités, qui modifient les dynamiques de mouillage, la forme des gouttes ...

Or, un liquide possède une surface idéale : elle est plane et chimiquement homogène. Il est donc tentant de l'utiliser comme substrat. C'est pourquoi, ont été entreprises des études sur les phénomènes de mouillage et de démouillage sur des surfaces liquides (A-M. Cazabat [1], F. Brochard [2], P. Martin et A. Buguin [3]). Mais le substrat liquide, « modèle » par nature, présente aussi ses difficultés :

- il se courbe pour minimiser son énergie de surface.
- les phénomènes dynamiques induisent des écoulements dans le fluide support.

On aura des dissipations visqueuses dans les deux liquides : celui qui s'étale et celui qui constitue le substrat.

Pour éviter cette seconde difficulté, nous étudions dans ce chapitre le mouillage de liquides beaucoup plus visqueux que le substrat. On peut alors ignorer la contribution des écoulements induits dans le substrat, qui joue essentiellement un rôle de support. Cette situation est opposée à celles de nos prédécesseurs.

2.1 Étalement de gouttes en mouillage total

On se place dans la situation de mouillage total. On dépose une goutte d'un liquide A sur un substrat liquide B . On s'intéresse à l'évolution temporelle de son étalement. Les calculs seront menés comme dans le cas du substrat solide : on établit l'expression de la force motrice de la ligne de contact (§2.1.1) et celle de la dissipation visqueuse (§2.1.2). Puis, on compare le travail de la force motrice avec l'énergie de la dissipation visqueuse. A la différence du substrat solide, selon les viscosités relatives des deux liquides, la dissipation peut avoir lieu dans le substrat ou dans la goutte. On définit alors un rayon critique R_c qui correspond à la transition entre ces deux régimes. Dans chacun de ces régimes, on considèrera les situations où la capillarité et la gravité seront dominantes.

2.1.1 Expressions de la force motrice F pour un substrat liquide

Comme dans le cas du substrat solide, en situation de mouillage total, il y a apparition d'un film précurseur en aval de la goutte et l'énergie dissipée dans ce film reste toujours égale au paramètre d'étalement S . On réécrit les relations valables pour un substrat solide en remplaçant γ par la tension superficielle effective $\tilde{\gamma}$, que ce soit en régime capillaire ou gravité.

Régime capillaire $R < \tilde{\kappa}^{-1}$

On réécrit les relations (1.15) ou (1.16) (pour les petits angles) :

$$F_c = \tilde{\gamma} (1 - \cos \theta) \cong \tilde{\gamma} \frac{\theta^2}{2}$$

Or, la hauteur de la goutte est donnée par la relation géométrique $h \cong \theta R$ et son volume par $\Omega \cong h R^2 \cong \theta R^3$, la force motrice en régime capillaire s'écrit finalement :

$$F_c \cong \frac{1}{2} \tilde{\gamma} \frac{\Omega^2}{R^6} \quad (2.1)$$

Régime gravité $R > \tilde{\kappa}^{-1}$

La force dominante est celle due à la gravité, elle s'écrit, en tenant compte de la poussée d'Archimède :

$$F_g = \frac{1}{2} \tilde{\rho} g e^2$$

Comme le volume Ω d'une lentille de gravité est de l'ordre de $e R^2$, on aboutit à :

$$F_g \cong \frac{1}{2} \tilde{\rho} g \frac{\Omega^2}{R^4} \quad (2.2)$$

2.1.2 Dissipation visqueuse : substrat ou goutte ?

Alors que dans l'étalement sur un solide, la dissipation a lieu à la ligne de contact ou dans le volume de la goutte, elle peut avoir lieu dans ce cas dans la goutte ou dans le substrat. Il y a des écoulements induits à la fois dans la goutte et dans le substrat, d'autant plus que la condition de non glissement à l'interface n'est plus valable ($v_{(z=0)} \neq 0$). Cependant, la résolution du problème est loin d'être simple dans le cas général, mais on peut tout de même considérer les deux cas extrêmes :

– $\eta_A \ll \eta_B$

La goutte s'étale sur le substrat qui se comporte comme un solide : la dissipation a lieu dans la goutte. Cependant le substrat est déformable. Le cas du mouillage des substrats mous, comme le caoutchouc, a été étudié par Shanahan [4]. Une déformation locale se forme près du front de mouillage à la ligne triple, ce qui conduit à une dissipation viscoélastique dans le substrat. Il y a alors ralentissement du mouillage.

– $\eta_A \gg \eta_B$

C'est ce régime qui nous intéresse. Il a été étudié en premier par Joanny [5]. Les écoulements dans la goutte sont du type bouchon. Les gradients des vitesses sont alors de l'ordre de $\frac{\dot{R}}{R}$ où R est le rayon de la goutte qui s'étale et $\dot{R} = \frac{dR}{dt}$ la vitesse du front d'avancée de la ligne de contact.

Dans ce dernier cas, en comparant la dissipation visqueuse dans le substrat ou dans la goutte, on a deux situations possibles :

– **Dissipation dans le substrat**

On se place dans le cas où le substrat est épais. Cette hypothèse est vraie tant que le rayon de la goutte est inférieur à l'épaisseur du substrat. Dans le substrat, les écoulements sont localisés dans une zone de volume R^3 et sur une profondeur de l'ordre de R (cf. Fig. 2.1). Les gradients de vitesse sont de l'ordre de $\frac{\dot{R}}{R}$. La dissipation visqueuse dans le substrat s'écrit par conséquent :

$$T\dot{S}|_s \cong \eta_B \left(\frac{\dot{R}}{R}\right)^2 R^3 \cong \eta_B \dot{R}^2 R \quad (2.3)$$

– **Dissipation dans la goutte**

Le gradient de vitesse est encore de l'ordre de $\frac{\dot{R}}{R}$. La dissipation s'étend dans tout le volume $\Omega \sim h R^2$ de la goutte :

$$T\dot{S}|_g \cong \eta_A \left(\frac{\dot{R}}{R}\right)^2 \Omega \cong \eta_A \dot{R}^2 h \quad (2.4)$$

En comparant les équations (Eq. 2.3) et (Eq. 2.4), on voit que ces deux formes de

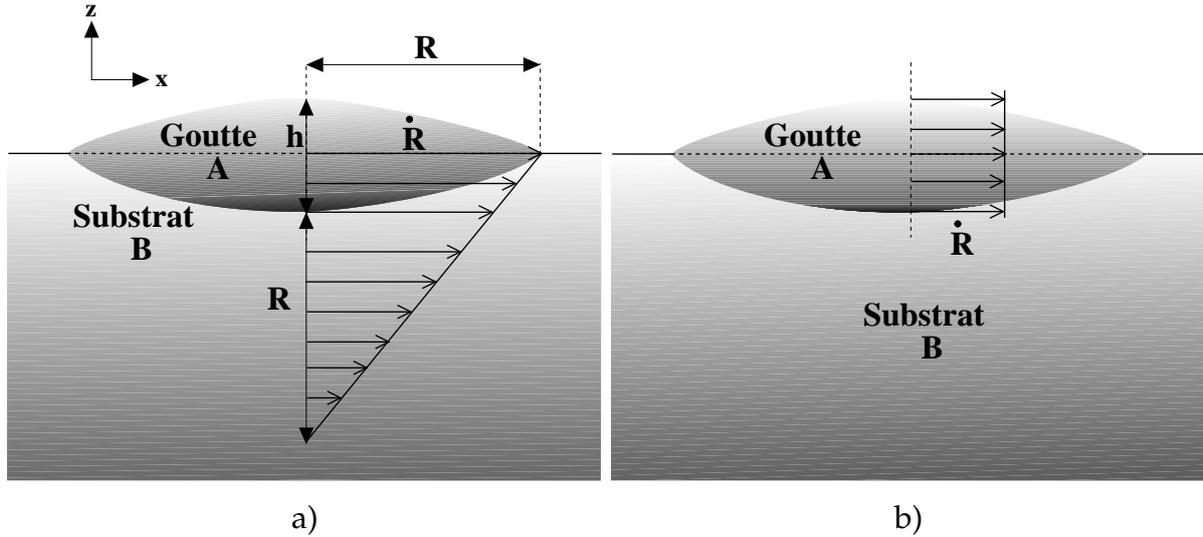


FIGURE 2.1: Ecoulements dans une goutte s'étalant sur un substrat liquide. a) Dissipation dans le substrat b) Dissipation dans la goutte.

dissipation sont égales lorsque $\eta_A h \sim \eta_B R$. Comme $h \sim \frac{\Omega}{R^2}$, cette égalité définit un rayon critique R_c :

$$R_c = \left(\frac{\eta_A}{\eta_B} \Omega \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

Il faut donc distinguer deux régimes : la dissipation visqueuse est dominante dans le substrat ($R > R_c$) ou dans la goutte ($R < R_c$).

2.1.3 Evolutions temporelles $R(t)$

La dissipation a lieu dans le substrat ($R > R_c$)

Ce cas a été étudié sur le plan théorique par J-F. Joanny [5] et expérimental par A-M. Cazabat [1].

On se place dans le cas d'un substrat épais. La force de friction visqueuse est alors : $F_v \cong \eta_B \dot{R}$ et on l'égalise à la force motrice en régime capillaire (Eq. 2.1) ou en régime gravité (Eq. 2.2).

– Dissipation dans le substrat en régime capillaire :

$$R \cong \left(\frac{\tilde{\gamma}}{\eta_B} \Omega^2 t \right)^{\frac{1}{7}}$$

– Dissipation dans le substrat en régime gravité :

$$R \cong \left(\frac{\tilde{\rho}g}{\eta_B} \Omega^2 t \right)^{\frac{1}{5}}$$

A-M. Cazabat et J. G. Fraaije ont étudié ce cas expérimentalement dans le cas d'un substrat mince. La force de dissipation s'écrit alors $F_v \cong \eta_B \frac{R}{L} \dot{R}$ où L est l'épaisseur du substrat. En l'égalant aux forces motrices en régime capillaire (Eq. 2.1) ou gravité (Eq. 2.2), on aboutit à :

– en régime capillaire :

$$R \cong \left(\frac{\tilde{\gamma} L}{\eta_B} \Omega^2 t \right)^{\frac{1}{8}}$$

– en régime gravité :

$$R \cong \left(\frac{\tilde{\rho} g L}{\eta_B} \Omega^2 t \right)^{\frac{1}{6}}$$

Expérimentalement, ils ont déposé une goutte de PDMS (volume 2 mm³) avec précaution à l'aide d'une seringue sur un mélange d'eau et de glycérol (84 % de glycérol). La goutte s'étale totalement en moins d'une minute. Les viscosités utilisées de la goutte sont de 20 et de 1000 mPa.s et celle du substrat est de 100 mPa.s. R_c est respectivement égal à 2 et 0.6 mm, on est bien dans le cas de dissipation dans le substrat ($R > R_c$). L'épaisseur du substrat est de 4 mm. On voit également apparaître un film précurseur, mis en évidence par un saupoudrage de talc. L'étalement est très rapide (10 s pour un centimètre) comparé à l'étalement sur du verre hydrophile (une journée dans les mêmes conditions). La difficulté principale réside en la détermination du rayon macroscopique de la goutte : l'angle de contact étant faible, le rayon extérieur de la goutte est défini par une succession de franges d'interférence. Dans ces conditions, il faut choisir l'anneau à prendre en compte pour étudier les cinétiques d'étalement. Les cinétiques observées sont du type :

$$R \cong t^n$$

où n varie de 0.25 à 0.4 si l'ordre d'interférence passe de 0 à 8. On ne peut conclure clairement sur la cinétique d'étalement. Cependant, les auteurs ont pu montrer que la cinétique ne dépendait ni de la viscosité de la goutte et ni du paramètre d'étalement, ce qui montre que l'on est bien dans le cas où la dissipation dans le substrat est dominante. Mais, ils n'ont pu conclure sur l'exposant à cause de l'incertitude sur la définition du rayon de la goutte.

La dissipation a lieu dans la goutte ($R < R_c$)

C'est ce cas que nous étudions expérimentalement. La viscosité de la goutte est suffisamment élevée pour que l'on néglige la dissipation dans le substrat.

L'étalement de la goutte est gouverné par la capillarité pour les petites gouttes et par la gravité pour les grosses. Durant l'étalement de la goutte, il y a transition entre

ces deux régimes lorsque son rayon atteint la valeur de la longueur capillaire effective $\tilde{\kappa}^{-1}$.

Ces deux régimes ont été étudiés théoriquement par F. Brochard-Wyart, G. Debrégeas et P. G. de Gennes [6]. On en rappelle les principaux résultats :

i) le régime capillaire : $\kappa R \ll 1$

Calcul exact

Le profil de la goutte est une lentille sphérique de rayon R . On considère qu'il y a des écoulements bouchon à l'intérieur de celle-ci (écoulements parallèles) [5]. Ce régime est exactement soluble en écrivant l'équation de Navier-Stokes dans l'hypothèse de lubrification à deux dimensions :

$$-\overrightarrow{\text{grad}}P + \eta_A \Delta \overrightarrow{v} = 0 \quad (2.6)$$

où P est la pression à l'intérieur de la goutte déduite de la pression de Laplace : $P = P_0 - \tilde{\gamma} \Delta z$ (P_0 étant la pression atmosphérique). Comme dans notre cas, on suppose que la vitesse est radiale, on obtient $\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{v} = 0$ (écoulement irrotationnel). On en déduit $\Delta \overrightarrow{v} = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div} \overrightarrow{v})$, ce qui permet d'intégrer la relation (2.6) :

$$\eta_A \text{div} \overrightarrow{v} + \tilde{\gamma} \Delta z = p_1 \quad (2.7)$$

où p_1 est une constante homogène à une pression. Or, la goutte n'est soumise à aucune pression extérieure autre que celle induite par la tension de surface (loi de Laplace), donc on pose $p_1 = 0$. On peut alors intégrer (2.7) :

$$\overrightarrow{v} = -V^* \overrightarrow{\text{grad}} z \quad (2.8)$$

où $V^* = \frac{\tilde{\gamma}}{\eta_A}$,

En écrivant la conservation du volume :

$$\frac{\partial z}{\partial t} + \text{div}(z \overrightarrow{v}) = 0$$

(2.8) devient :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = \text{div}[V^* z \overrightarrow{\text{grad}} z]$$

Cette équation différentielle se résout exactement, ce qui nous donne l'expression du profil de la goutte et de son rayon au cours du temps :

$$z(r, t) = \frac{2}{\pi} \frac{\Omega}{R^2} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right)$$

$$R(t) = \left(\frac{16}{\Pi} \Omega \frac{\tilde{\gamma}}{\eta_A} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{4}} \quad (2.9)$$

Calcul approché

En loi d'échelle, l'exposant peut être facilement calculé en égalant la dissipation visqueuse dans la goutte (Eq. (2.4)) avec l'énergie $\frac{dE}{dt}$ fournie par les forces de tension superficielle par unité de temps pour générer l'écoulement au bord de la goutte :

$$\frac{dE}{dt} = \{\tilde{\gamma}(1 - \cos \theta)\} 2\Pi R \dot{R} \cong \tilde{\gamma} \theta^2 R \dot{R}$$

ce qui aboutit à l'égalité :

$$\tilde{\gamma} \theta^2 R \dot{R} \cong \eta_A \left(\frac{\dot{R}}{R} \right)^2 \Omega$$

Or, la hauteur de la goutte est toujours $h \cong \theta R$ et son volume est $\Omega \cong hR^2$, on retrouve, après simplification et intégration, l'expression de $R(t)$:

$$R \cong \left(\frac{\tilde{\gamma} \Omega}{\eta_A} \right)^{\frac{1}{4}} t^{\frac{1}{4}}$$

ii) le régime gravité : $\kappa R \gg 1$

Dans ce cas, il n'y a pas de calculs exacts, on n'a des résultats qu'en loi d'échelle. La goutte est aplatie par la gravité : son épaisseur e est constante, sauf sur les bords qui font un angle θ avec le substrat. La dissipation visqueuse a toujours lieu dans la goutte et doit correspondre à la variation d'énergie potentielle de la goutte, qui vaut :

$$\frac{d\left(\frac{\Pi}{2} \tilde{\rho} g R^2 e^2\right)}{dt} \cong \tilde{\rho} g \frac{\Omega^2}{R^3} \dot{R}$$

où $\Omega \cong e R^2$. On égalise avec (2.4) :

$$\tilde{\rho} g \frac{\Omega^2}{R^3} \dot{R} \cong \eta_A \left(\frac{\dot{R}}{R} \right)^2 \Omega$$

Ce qui donne après simplification et intégration :

$$R \cong \left(\frac{\tilde{\rho} g}{\eta_A} \Omega \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

La transition capillaire/gravité se manifeste par un changement d'exposant de 0.25 à 0.5, ce qui est un changement assez net si on le compare au cas de l'étalement sur un solide, où les exposants valent respectivement 1/10 et 1/8.

2.2 Choix du système

2.2.1 Choix de la goutte et du substrat

Le choix du système est dicté par deux impératifs. Tout d'abord, la goutte doit s'étaler sur le substrat, puis la différence de viscosité doit être suffisante pour que le rayon critique R_c soit grand par rapport à la taille de la goutte. Pour remplir cette dernière condition, on ne peut jouer que sur le rapport des viscosités $\frac{\eta_A}{\eta_B}$ (cf. Eq. 2.5). Or ce rapport est à la puissance $\frac{1}{3}$. Pour que la condition $R \ll R_c$ soit remplie, il faut que la goutte soit au moins 1000 fois plus visqueuse que le substrat. Pour remplir ces deux conditions, on a utilisé des huiles silicones pour les gouttes et des mélanges d'eau et de glycérol pour le substrat.

La goutte A

Le liquide utilisé est du Poly DiMéthylSiloxane (PDMS) (ABCR). Le PDMS présente les avantages suivants : à la température ambiante, il est à l'état liquide dans une large gamme de viscosités cinématiques de 0.64 à 2.4 10^9 mPa.s ; au dessus de 4.9 mPa.s, la pression de vapeur saturante du PDMS est faible et on peut le considérer comme non volatil. En outre, dans la gamme de viscosité utilisée, la tension de surface, la masse volumique et les coefficients de dépendance viscosité/température sont indépendants du poids moléculaire. On peut donc faire varier la viscosité de la goutte sans modifier les autres paramètres physiques. Les viscosités utilisées seront comprises entre 29300 et 97700 mPa.s.

Les propriétés physiques du PDMS sont résumées ci-dessous :

– structure :

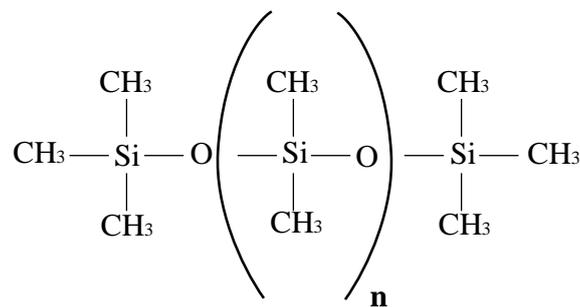


FIGURE 2.2: Structure du PDMS.

- viscosité cinématique : $29300 < \eta_A < 97700$ mPa.s
- poids moléculaire : $91700 < M_{W_A} < 139000$
- densité : $976 < \rho_A < 977$ kg.m⁻³
- tension de surface : $\gamma_A \cong 21$ mN.m⁻¹

- longueur capillaire : $\kappa_A^{-1} \cong 1.48$ mm
- indice de réfraction : $n_A = 1.4035$

Le substrat B

Le substrat doit être mouillé par le PDMS et sa viscosité doit être faible comparée à celle de la goutte. Le glycérol est mouillé par le PDMS, mais la viscosité du glycérol est trop élevée pour obtenir un rapport $\frac{\eta_A}{\eta_B}$ suffisamment grand. L'ajout d'eau permet de réduire sa viscosité et de la contrôler. En effet, la viscosité d'un mélange eau/glycérol diminue exponentiellement avec la quantité d'eau ajoutée (cf. Fig. 2.3), et le PDMS mouille ce mélange jusqu'à au moins une proportion de 50% d'eau.

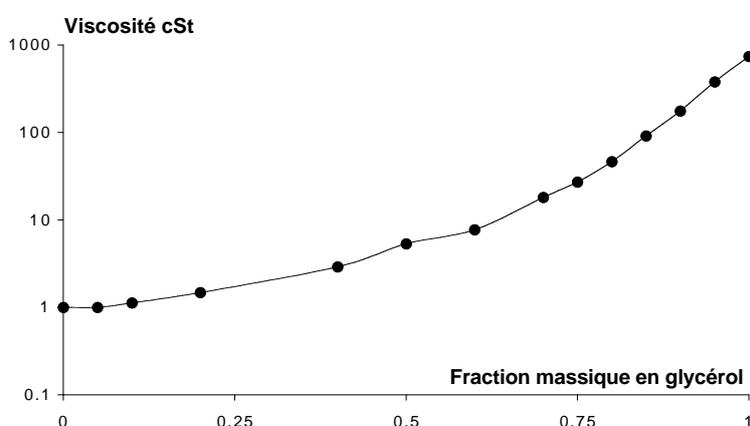


FIGURE 2.3: Viscosité de mélanges eau/glycérol.

Les propriétés physiques du glycérol sont exposées ci-dessous :

- structure :

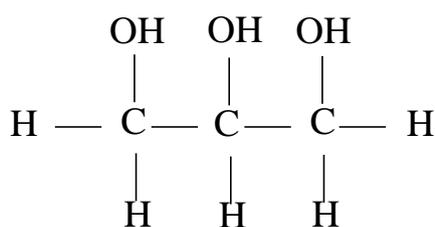


FIGURE 2.4: Structure du glycérol.

- viscosité dynamique : $\eta_B = 934$ mPa.s
- poids moléculaire : $M_{WB} = 92.10$
- densité : $\rho_B = 1260$ kg.m³
- tension de surface : $\gamma_B \cong 63.4$ mN.m⁻¹
- longueur capillaire : $\kappa_B^{-1} \cong 2.26$ mm
- indice de réfraction : $n_B = 1.4746$

NB : La faible différence entre les indices du PDMS et ceux des mélanges eau/glycérol constitue un inconvénient pour l'observation optique du mouillage de la goutte de PDMS.

2.2.2 Grandeurs caractéristiques du système

La viscosité

Les mesures de viscosité sont effectuées avec un viscosimètre du type Ubbelohde. Les erreurs de mesure sont inférieures à 2%. La figure (2.3) représente la viscosité des mélanges eau/glycérol en fonction de la fraction massique d'eau. On utilisera les mélanges ayant les viscosités suivantes :

	glycérol	80% de glycérol	50% de glycérol
η (mPa.s)	934 ± 20	45.9 ± 1	5.97 ± 0.1

TABLE 2.1 – Viscosités des mélanges eau/glycérol utilisés.

Mesures de tensions interfaciales

Le tensiomètre K10 ST (Krüss) servant à mesurer les tensions de surface ou interfaciales est conçu sur les principes des méthodes de l'anneau (méthode Du Noüy) ou de la plaque (méthode de Wilhelmy) [7]. La tension superficielle γ_A du PDMS vaut $20.9 \pm 0.2 \text{ mN.m}^{-1}$ et γ_B celle des différents mélanges d'eau et de glycérol est de l'ordre de 61.8 mN.m^{-1} (cf. tab. 2.2). La tension interfaciale γ_{AB} entre la goutte et le substrat vaut pour différentes proportions d'eau dans le glycérol :

	80% de glycérol	50% de glycérol
γ_B (mN.m ⁻¹)	60.2 ± 0.2	63.3 ± 0.2
γ_{AB} (mN.m ⁻¹)	33.2 ± 0.1	36.4 ± 0.7

TABLE 2.2 – Tensions superficielles et interfaciales entre deux mélanges eau/glycérol et du PDMS.

Le paramètre d'étalement vaut alors 6 mN.m^{-1} , ce qui est faible, mais néanmoins positif. On est bien en situation de mouillage total.

Le volume de la goutte

Comme les relations (2.9) et (2.10) sont fonctions du volume Ω de la goutte, il sera utile de le connaître précisément. Les mesures des volumes des gouttes de PDMS sont

effectuées simplement par la mesure de leurs masses. On trempe le capillaire dans le PDMS, on mesure sa masse totale m_0 . Après le dépôt de la goutte, on mesure la nouvelle masse totale du capillaire m_1 . La différence $(m_1 - m_0)$ donne la masse de la goutte de PDMS. Le volume de la goutte $\Omega = \frac{m_1 - m_0}{\rho_A}$ étant de l'ordre du mm^3 , sa masse est de l'ordre du milligramme et est pesée avec une précision de $10 \mu\text{g}$ ($\cong 1\%$). Cette méthode permet d'obtenir une bonne précision. Cependant, approximer le profil de la goutte initiale par une sphère, dont on mesure le diamètre, donne également un bon ordre de grandeur.

2.3 Mesures du rayon R

2.3.1 Montage

L'étude dynamique de l'étalement des gouttes est réalisée grâce au montage de la figure (2.5).

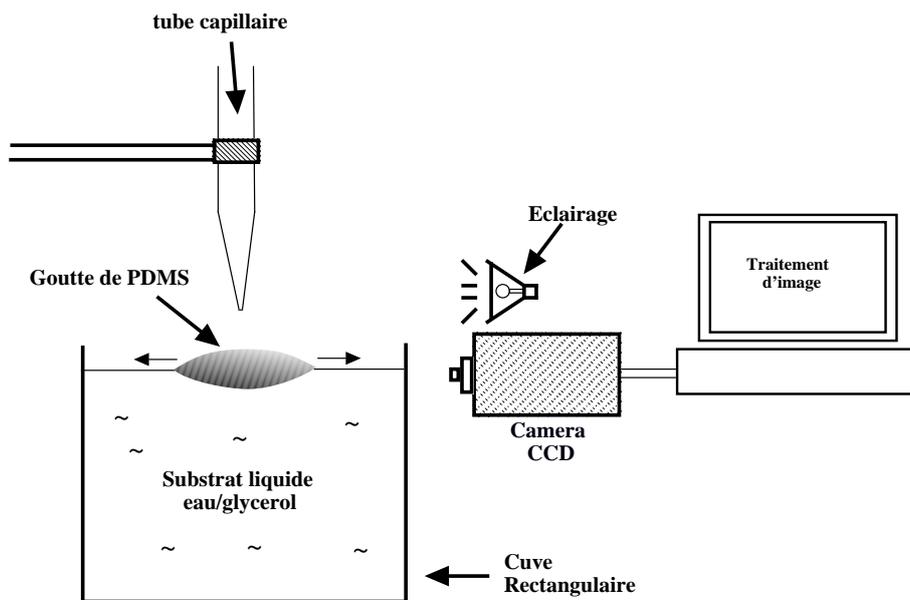


FIGURE 2.5: Montage expérimental.

On dépose les gouttes de PDMS à l'aide d'un tube capillaire obtenu après échauffement et étirement d'une pipette Pasteur. On fixe ce tube au dessus du substrat liquide. Les expériences sont effectuées dans une cuve rectangulaire en verre à parois planes, pour que l'on puisse filmer la goutte de profil.

Le montage est éclairé en lumière blanche par une simple lampe de bureau. Comme les indices optiques des produits utilisés sont très proches, il faut un éclairage perpendiculaire à la surface observée pour obtenir le meilleur contraste possible. La caméra étant placée perpendiculairement à la surface étudiée, on place la lampe parallèlement

à celle-ci au niveau de l'objectif. Les prises de vue sont effectuées avec une caméra CCD équipée d'un zoom 18 - 108 / 2.5. Le diaphragme doit être suffisamment fermé pour obtenir une grande profondeur de champ, mais pas trop pour garder un contraste suffisant. On choisit une ouverture de 5.6. Les séquences sont enregistrées sur un magnétoscope, puis traitées sur un ordinateur pour faire les mesures.

Le montage n'est pas thermostaté et est à la température de la pièce. Lors de chaque expérience, celle-ci est mesurée à l'aide d'un thermomètre avec une précision de 1°C.

2.3.2 Mode opératoire

Préparation de la goutte

Le principe est de tremper une tige en verre dans le PDMS. Sa viscosité est choisie entre 29300 et 97700 mPa.s. Comme le PDMS est très visqueux, le liquide recouvre le tube et s'écoule lentement le long de celui-ci. Le film ainsi formé est instable (instabilité de Rayleigh) et finit par former un chapelet de gouttes. On n'a plus qu'à attendre qu'il y en ait une qui atteigne par gravité le bout inférieur du tube. Ce tube est fixé verticalement au dessus du substrat et la goutte tombe et s'étale lentement. On peut utiliser différentes techniques selon la taille désirée des gouttes.

Si on veut obtenir une goutte de rayon supérieur à la longueur capillaire κ_A^{-1} (~ 1.5 mm), une pipette Pasteur suffit. Pour des gouttes de rayon compris entre 0.9 mm et 1.5 mm, un tube capillaire devient nécessaire. Dans ces deux cas, la goutte tombe simplement par gravité.

Les gouttes de rayon inférieur à 0.9 mm ne tombent pas par gravité à cause des forces de capillarité (le diamètre est inférieur à la longueur capillaire κ_A^{-1}). Cependant, pour les obtenir, on peut utiliser soit un fil métallique (un brin très fin de fil électrique en cuivre ou acier), soit un tube capillaire, que l'on recouvre d'une couche de téflon avec une bombe aérosol, ce qui a pour conséquence de réduire très fortement l'adhésion du PDMS sur le verre ou sur le fil métallique.

Préparation du substrat

Le substrat est un mélange de glycérol et d'eau. Le glycérol utilisé est du glycérol « rectapur » pur à 98% (Prolabo). Un purificateur d'eau produit de l'eau ultra pure de résistivité 18.2 M Ω (Millipore). On prépare le substrat en mélangeant de l'eau ultra pure et du glycérol avec un agitateur magnétique ou une tige en verre, si le mélange est trop visqueux. Ensuite, on laisse reposer le mélange pour que les petites bulles d'air, créées par l'agitation, remontent à la surface libre. Les fractions caractérisant les mélanges sont des fractions massiques.

Déroulement de l'expérience

On verse le mélange eau/glycérol dans une cuve parallélépipédique, fabriquée à l'aide de plaques de verre pour microscopes. Ses dimensions sont $65 \text{ mm} \times 65 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$. Les plaques de verre sont fixées les unes aux autres par de la colle pour aquarium afin de garantir une bonne étanchéité. La cuve a des faces planes pour que la réfraction de la lumière sur les parois en verre ne déforme pas les images du film.

Le tube capillaire est trempé légèrement dans le PDMS afin de former une goutte. Comme le liquide est très visqueux, on peut peser la pipette pour déterminer le volume de la goutte (masse m_0). Puis, la pipette est fixée verticalement à 1 cm au dessus du substrat. La goutte de PDMS tombe lentement par gravité. Le temps initial $t = 0 \text{ s}$ est choisi arbitrairement comme étant le moment où la goutte touche le substrat. Ce temps initial est purement virtuel et il sera modifié, comme on le verra par la suite, pour tenir compte du fait qu'au temps initial, le rayon de la goutte n'est pas nul.

La goutte s'étale sur le substrat, la caméra filme toute la séquence (cf. Fig. 2.6). Celle-ci est reliée à un magnétoscope qui enregistre les images, exploitées ensuite par traitement d'image pour étudier l'évolution du rayon de la goutte au cours du temps. Le système est étalonné en observant un simple réglet situé à l'emplacement de la goutte. La mesure du temps est effectuée en utilisant la base de temps de $1/25 \text{ s}$ du magnétoscope (durée entre deux images successives) à défaut de compteur (timer).

Le transfert des images du magnétoscope vers l'ordinateur se fait avec le logiciel « Fusion Recorder » et le traitement des images est effectué avec le logiciel NIH Image (cf. Fig. 2.6). Le rayon de la goutte est mesuré à partir des images numérisées. Le bord des gouttes de petite dimension est bien défini, le contraste est bon : l'incertitude relative des mesures est $\frac{\Delta R}{R} \cong 6\%$. Lorsque la goutte s'aplatit, l'angle de contact entre la goutte et le substrat diminue : la frontière entre le bord de la goutte et le substrat devient plus floue, l'incertitude relative des mesures est plus élevée : $\frac{\Delta R}{R} \cong 9\%$.

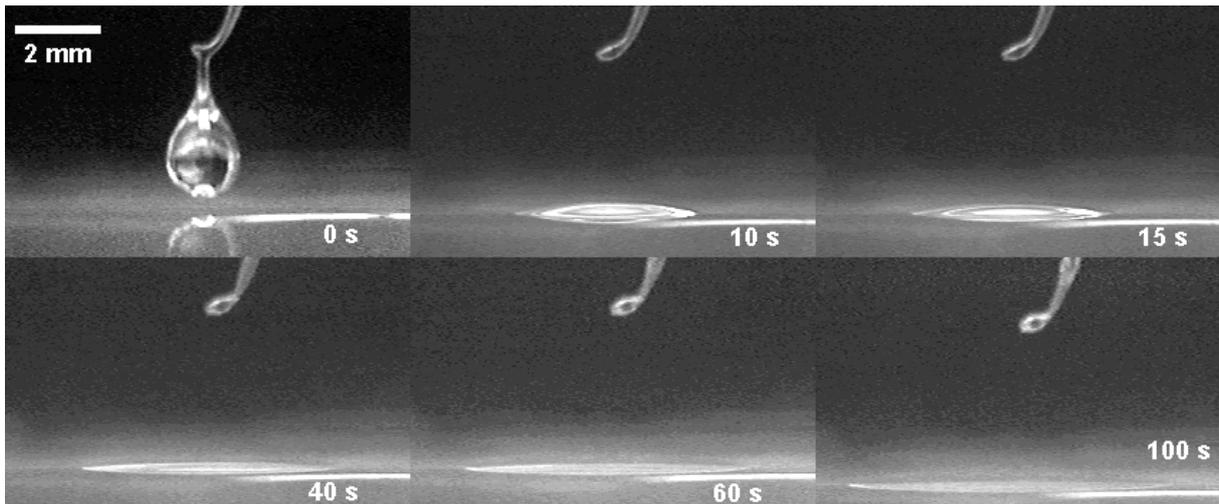


FIGURE 2.6: Séquence de l'étalement d'une goutte de PDMS 29300 mPa.s sur un substrat composé de 50% de glycérol.

2.3.3 Résultats

Courbes $R(t)$

On filme l'étalement de la goutte et on trace l'évolution de son rayon au cours du temps en coordonnées logarithmiques (cf. Fig. 2.7) : Le rayon augmente comme une loi puissance du temps et on remarque une transition pour un rayon R^* .

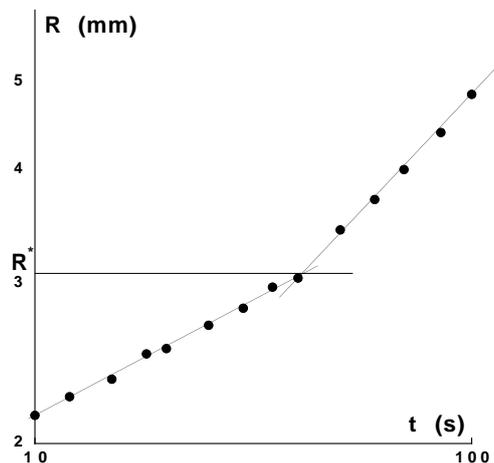


FIGURE 2.7: Rayon d'une goutte de PDMS de viscosité $\eta_A = 29300$ mPa.s sur un substrat composé de 50% de glycérol ($\eta_B = 5.97$ mPa.s).

Pour voir si on a toujours le même genre de comportement, on fait varier les viscosités de la goutte et du substrat.

On utilisera les viscosités suivantes pour le PDMS :

- $\eta_A = 29300$ mPa.s
- $\eta_A = 58600$ mPa.s
- $\eta_A = 97700$ mPa.s

On prépare également les différents mélanges d'eau et de glycérol :

- 20% eau + 80% glycérol
- 50% eau + 50% glycérol

Ainsi pour une viscosité de substrat donnée (composé de 50% de glycérol), on trace l'évolution du rayon des gouttes pour différentes viscosités du PDMS (cf. Fig. 2.8). On a également représenté l'évolution du rayon de la goutte en fixant sa viscosité et en augmentant celle du substrat d'un facteur 10 (cf. Fig. 2.9).

En échelle logarithmique, ces courbes sont des segments de droites : le rayon varie comme une loi puissance du temps : $R(t) \approx (t + t_0)^n$, dont l'exposant n correspond à la pente de ce segment. On voit nettement une brisure de pente, correspondant à un changement d'exposant n , pour des rayons de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire.

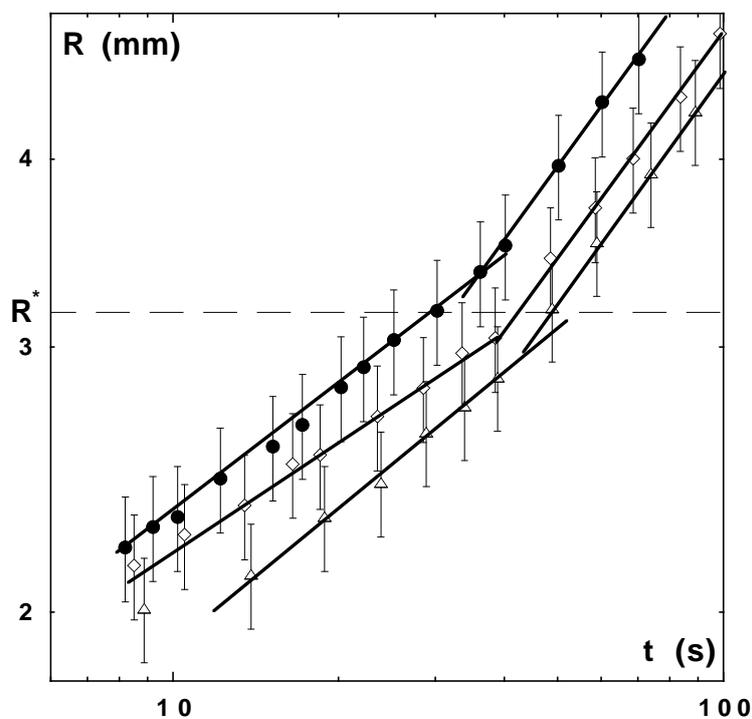


FIGURE 2.8: Influence de la viscosité de la goutte η_A ($\eta_B = 5.97$ mPa.s) : $\diamond \eta_A = 29300$ mPa.s, $\bullet \eta_A = 58600$ mPa.s, $\triangle \eta_A = 97700$ mPa.s .

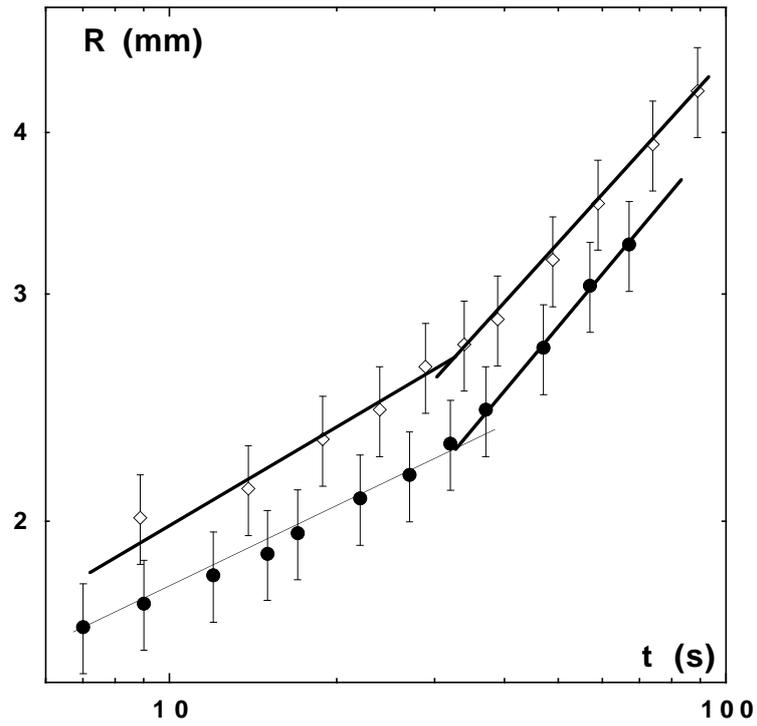


FIGURE 2.9: Influence de la viscosité du substrat η_B ($\eta_A = 97700$ mPa.s) : $\diamond \eta_B = 5.97$ mPa.s, $\bullet \eta_B = 45.9$ mPa.s.

2.4 Mesure de l'angle de contact dynamique

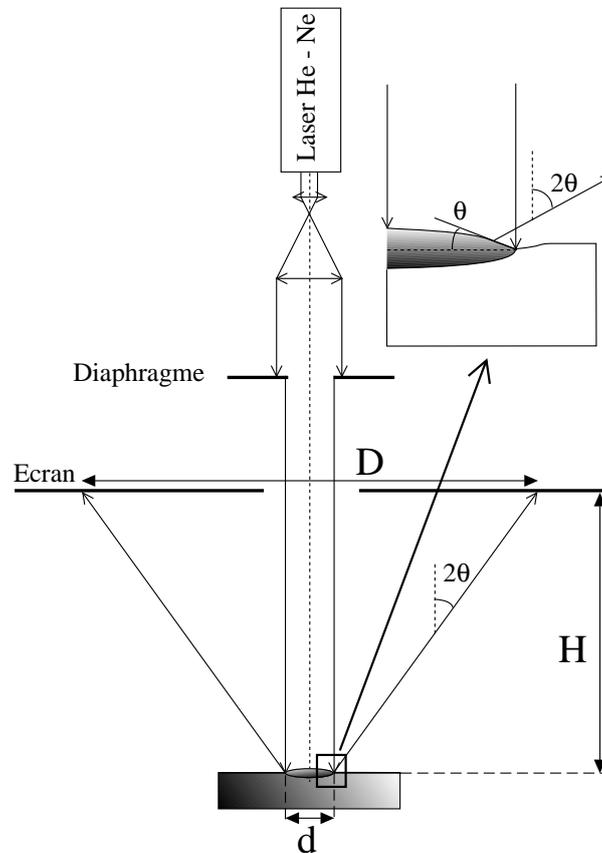


FIGURE 2.10: Montage pour la mesure de l'angle de contact dynamique.

Le principe de ce montage est de considérer la goutte comme un miroir sphérique [8]. La source lumineuse est un laser He-Ne. Le faisceau vertical passe par un système afocal, constitué par un objectif de microscope ($\times 20$) et une lentille, dont le foyer coïncide avec celui de l'objectif. On obtient alors un faisceau large et parallèle. La largeur de ce faisceau peut être réduite à l'aide d'un diaphragme. La verticalité et le parallélisme du faisceau sont contrôlés en déplaçant verticalement un cache opaque : la tache doit être invariante par translation verticale. Le faisceau ainsi obtenu se réfléchit sur la goutte de diamètre d en formant un cône lumineux. Pour le visualiser, on place entre la goutte et le diaphragme, à une hauteur H , un écran en verre dépoli, troué en son centre pour laisser passer le rayon incident. On visualise le contour d'une tache lumineuse correspondant à l'enveloppe des rayons réfléchis par la goutte. Lorsque la goutte est parfaitement circulaire, la tache lumineuse est un cercle de diamètre D . Si θ est l'angle de contact entre la goutte et le substrat, alors le faisceau réfléchi fera un angle 2θ avec la verticale. On obtient donc une relation géométrique entre les différents paramètres :

$$\tan 2\theta = \frac{D - d}{2H}$$

On inverse cette relation pour obtenir θ :

$$\theta = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{D - d}{2H} \right)$$

Dans la pratique, H varie entre 10 et 40 cm et D vaut au plus 20 cm. Donc, on peut mesurer des angles θ inférieurs à 20° . Plus θ est petit, et plus on éloigne l'écran du substrat. La précision de cette méthode est inférieure au degré. Enfin, comme on ne peut pas connaître l'évolution temporelle du rayon de la goutte avec cette méthode, on l'extrapole connaissant son volume initial et les lois de cinétique d'étalement. Bien sûr, cette correction n'est importante que vers la fin de l'expérience, lorsque les angles de mouillage sont petits.

En fait, le réglage optique (parallélisme et verticalité du faisceau) demande le plus de soin. La mesure de l'angle de mouillage se fait simplement par dépôt de la goutte sur le substrat liquide. On voit d'abord apparaître, sur l'écran, un premier anneau dû à des réflexions parasites sur le fond de la cuve, puis on en voit un second moins lumineux : c'est cet anneau qui nous intéresse. On mesure au cours du temps son diamètre grâce à une ligne graduée tracée sur l'écran. Au cours d'une même expérience, on peut changer la hauteur de l'écran pour avoir une meilleure précision de mesure.

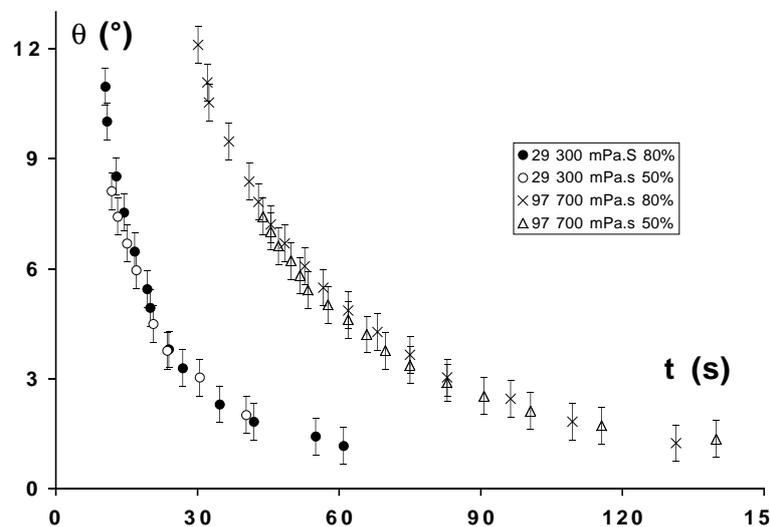


FIGURE 2.11: Mesure de l'angle de contact dynamique pour une goutte de PDMS de viscosité 29300 mPa.s sur un substrat eau/glycérol composé de (●) 80% ou (○) 50% de glycérol et une goutte de viscosité 97700 mPa.s sur les mêmes substrats (×) et (△).

On trace l'évolution de l'angle de mouillage en fonction du temps pour deux mélanges d'eau et de glycérol (50% et 80% de glycérol) et pour deux viscosités de goutte (29300 et 97700 mPa.s). On remarque que les courbes se superposent assez bien si on

change la viscosité du substrat pour une même viscosité de goutte, mais il y a un décalage vers la droite si on augmente la viscosité de la goutte. Ces courbes confirment que la dissipation visqueuse se passe principalement dans la goutte et que la dissipation visqueuse due aux écoulements induits dans le substrat est négligeable.

2.5 Discussion

Sur les courbes (2.8) et (2.9), on a remarqué un changement de pente des segments de droite, cette brisure a lieu lorsque le rayon atteint une certaine valeur R^* . R^* est compris entre $0.85 \cdot \tilde{\kappa}^{-1}$ et $1.01 \cdot \tilde{\kappa}^{-1}$ où $\tilde{\kappa}^{-1}$ est la longueur capillaire effective (cf. tab. 2.3). On peut donc penser que cette transition est une transition entre les régimes capillaire et gravitationnel.

a)

PDMS	29300 mPa.s	58600 mPa.s	97700 mPa.s
R^* (mm)	3.00	3.37	3.00
$\tilde{\kappa}^{-1}$ (mm)	3.33	3.33	3.33
$\tilde{\kappa} R^*$	0.90	1.01	0.90

b)

PDMS	97700 mPa.s
R^* (mm)	2.28
$\tilde{\kappa}^{-1}$ (mm)	2.69
$\tilde{\kappa} R^*$	0.85

TABLE 2.3 – Longueurs capillaires interfaciales de mélanges glycérol/eau. a) 50% de glycérol. b) 80% de glycérol.

2.5.1 Evolution du rayon

Le régime capillaire

On s'intéresse au premier régime pour lequel le rayon R de la goutte est inférieur à la longueur capillaire $\tilde{\kappa}^{-1}$.

Pour chaque expérience, on commence par calculer le coefficient numérique $a = \frac{16}{\pi} \Omega \frac{\tilde{\gamma}}{\eta_A}$ à partir des mesures des tensions de surfaces, des viscosités et du volume des gouttes (cf. §2.1.3).

En supposant que la dépendance en temps du rayon dans l'équation (2.9) est correcte, on lisse les courbes expérimentales avec l'équation

$$R(t) = a^\alpha (t + t_0)^\alpha \quad (2.11)$$

où α est l'exposant recherché, t_0 le temps initial effectif et a le coefficient calculé plus haut.

On trouve $t_0 = 2 \pm 0.5$ s, ce temps est comparable au temps de chute de la goutte. On obtient comme exposant de la loi puissance : $\alpha = 0.26 \pm 0.1$. Ce résultat est en accord avec la valeur de l'exposant recherchée $\alpha = 0.25$ (Eq. 2.9).

A partir de la relation (2.11), on calcule la valeur initiale du rayon :

$$R_0 = a^\alpha t_0^\alpha$$

En divisant $R(t)$ par R_0 , on en déduit un rayon réduit

$$\tilde{R}(t) = \tilde{t}^\alpha$$

où $\tilde{t} = \frac{t + t_0}{t_0}$ est un temps réduit.

En coordonnées logarithmiques, on trace le rayon réduit en fonction du temps réduit pour les systèmes utilisés précédemment (cf. Fig. 2.12).

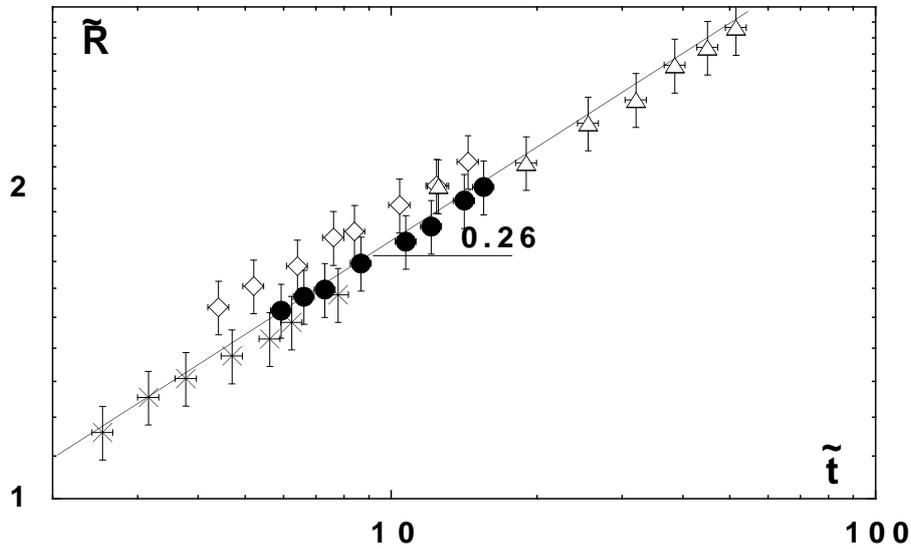


FIGURE 2.12: Rayon réduit \tilde{R} en régime capillaire en fonction du temps réduit \tilde{t} pour un substrat de viscosité $\eta_B = 5.97$ mPa.s et des gouttes de viscosité η_A : $\diamond \eta_A = 29300$ mPa.s, $\bullet \eta_A = 58600$ mPa.s, $\triangle \eta_A = 97700$ mPa.s et \times un substrat de viscosité $\eta_B = 45.9$ mPa.s et des gouttes de viscosité $\eta_A = 97700$ mPa.s.

Les données expérimentales sont bien disposées sur une même courbe maîtresse d'équation t^α (en trait plein) où $\alpha = 0.26$ est l'exposant obtenu précédemment. On

constate que le rayon réduit \tilde{R} est indépendant de la viscosité du substrat η_B : la dissipation a bien lieu dans la goutte.

Le régime gravité

On s'intéresse maintenant au second régime pour lequel le rayon de la goutte est supérieur à $\tilde{\kappa}$. On interpole cette partie de courbe selon l'équation

$$R(t) = b^\beta (t + t_1)^\beta \quad (2.12)$$

pour obtenir le coefficient b , l'exposant β et le nouveau temps effectif t_1 . Ce temps effectif est de l'ordre de 2 s.

On trouve alors que $\beta = 0.51 \pm 0.01$. Ce qui est à nouveau en accord avec les prévisions théoriques : $\beta = 0.5$ (Eq. 2.10).

On peut même évaluer le facteur correctif entre les valeurs expérimentales de b et la valeur théorique $b_{th} = \frac{\tilde{\rho} g}{\eta_A} \Omega$ (cf. Tab. 2.4). Le facteur correctif est de l'ordre de 4, donc les valeurs du coefficient b_{th} sont dans les bons ordres de grandeur.

η_B (mPa.s)	5.97	5.97	5.97	45.9
η_A (mPa.s)	29300	58600	97700	97700
b ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$
b_{th} ($m^2 \cdot s^{-1}$)	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$5.9 \cdot 10^{-8}$
b/b_{th}	2.7	4.3	4.4	3.8

TABLE 2.4 – Calcul du coefficient b pour les différents systèmes de gouttes et de substrats.

Comme précédemment, on considère un rayon réduit \tilde{R}_g défini par

$$\tilde{R}_g = \frac{R(t)}{R_1} = \frac{b^\beta (t + t_1)^\beta}{b^\beta t_1^\beta} = \tilde{t}_1^\beta$$

où $R_1 = b^\beta t_1^\beta$ et $\tilde{t}_1 = \frac{t + t_1}{t_1}$ est le nouveau temps réduit.

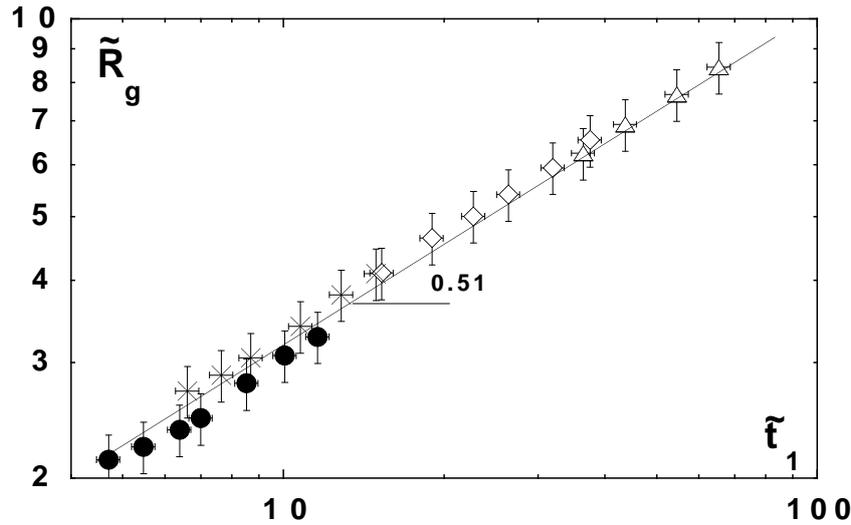


FIGURE 2.13: Rayon réduit \tilde{R}_g en régime gravité en fonction du temps réduit \tilde{t}_1 pour un substrat de viscosité $\eta_B = 5.97$ mPa.s et des gouttes de viscosité η_A : $\diamond \eta_A = 29300$ mPa.s, $\bullet \eta_A = 58600$ mPa.s, $\triangle \eta_A = 97700$ mPa.s et \times un substrat de viscosité $\eta_B = 45.9$ mPa.s et des gouttes de viscosité $\eta_A = 97700$ mPa.s.

On trace à nouveau le rayon réduit en fonction du temps réduit (cf. Fig. 2.13). Les points expérimentaux se regroupent tous sur une même courbe maîtresse d'équation t^β , où $\beta = 0.51$ est l'exposant obtenu précédemment, quelles que soient les viscosités des gouttes et du substrat. De plus, on vérifie bien qu'il n'y a pas de dépendance en η_B , la dissipation a toujours lieu dans la goutte.

2.5.2 Evolution de l'angle de contact dynamique

On représente l'angle de contact dynamique θ en échelle logarithmique (cf. Fig. 2.14). On constate que l'on obtient des segments de droite : l'angle de contact dynamique varie comme une loi puissance du temps, dont l'exposant passe de -0.75 à -1 à la transition entre les régimes capillaire et gravitationnel.

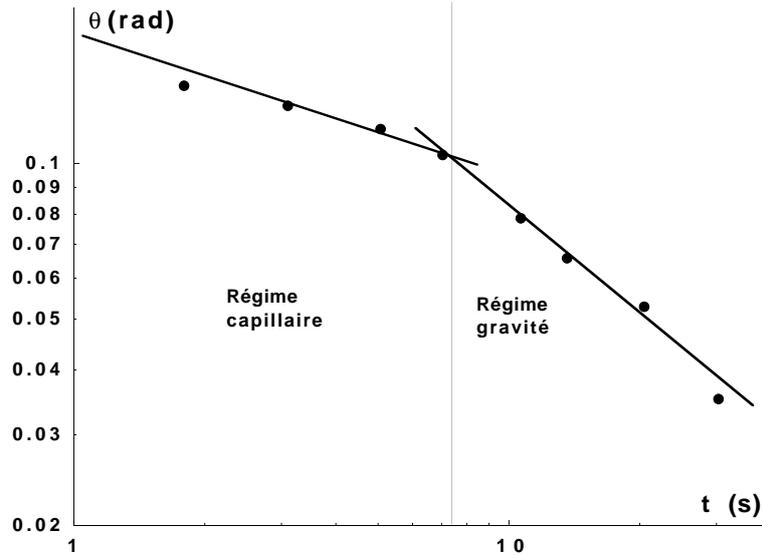


FIGURE 2.14: Angle de contact dynamique en fonction du temps pour une goutte de PDMS de viscosité $29300 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ sur un substrat composé de 50% de glycérol.

Régime capillaire

L'angle de contact dynamique θ est relié à la hauteur h de la goutte et à son rayon R par la relation $\theta \sim \frac{h}{R}$. Or, $h \sim \frac{\Omega}{R^2}$ où Ω est le volume de la goutte. θ s'exprime en fonction du rayon R par la relation

$$\theta \sim \frac{\Omega}{R^3}$$

En tenant compte de la relation (2.9), exprimant le rayon R en fonction du temps, l'expression de l'angle θ en régime capillaire devient :

$$\theta \cong \left(\frac{\pi}{16} \frac{\eta_A}{\tilde{\gamma}} \right)^{3/4} \Omega^{1/4} t^{-3/4} \quad (2.13)$$

Les données expérimentales sont ajustées par une fonction du type

$$\theta \cong a_{exp} (t + t_0)^\alpha \quad (2.14)$$

On trouve un temps effectif t_0 de l'ordre de 5 s. L'exposant α est égal à -0.75 ± 0.01 , ce qui est en bon accord avec la relation (2.13). On peut comparer les valeurs du coefficient a_{exp} avec l'expression théorique $a_{th} = \left(\frac{\pi}{16} \frac{\eta_A}{\tilde{\gamma}} \right)^{3/4} \Omega^{1/4}$:

Le rapport $\frac{a_{exp}}{a_{th}}$ est le coefficient numérique de la relation de loi d'échelle (2.13). Il est de l'ordre de 1 : les ordres de grandeur sont respectés.

Comme précédemment, on peut calculer un angle dynamique réduit $\tilde{\theta}_c$ en régime capillaire à partir de la relation (2.14) :

Viscosité de la goutte (mPa.s)	29300	29300	97700	97700
Substrat (% de glycérol)	80%	50%	80%	50%
a_{exp}	0.81	0.75	1.54	1.2
a_{th}	0.78	0.76	1.91	1.86
$\frac{a_{exp}}{a_{th}}$	1.04	0.99	0.80	0.64

TABLE 2.5 – Coefficients théoriques a_{th} et expérimentaux a_{exp} pour les différents systèmes de gouttes et de substrats.

$$\tilde{\theta}_c = \frac{\theta}{\theta_0} = \tilde{t}^\alpha$$

où $\theta_0 = a_{exp} t_0^\alpha$ est l'angle dynamique initial et $\tilde{t} = \frac{t_0 + t}{t_0}$ le temps réduit. Les points expérimentaux se rassemblent sur une même courbe d'équation $t^{-0.75}$ (cf. Fig. 2.15).

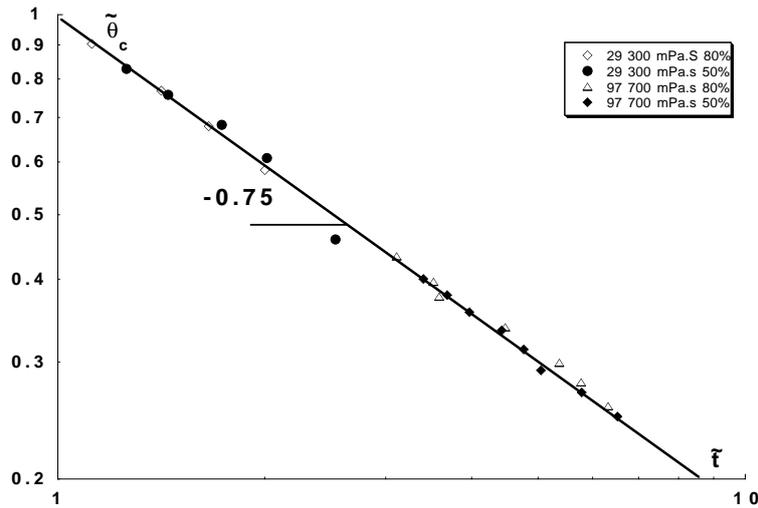


FIGURE 2.15: Angle de contact dynamique réduit $\tilde{\theta}_c$ en fonction du temps réduit \tilde{t} pour des gouttes de PDMS déposées sur des substrats eau/glycérol.

Régime gravité

On s'intéresse au régime gravité. L'angle de contact dynamique θ est relié à la hauteur h de la goutte par la relation $\theta \sim \tilde{\kappa} h$ où $\tilde{\kappa}^{-1}$ est la longueur capillaire effective. Or, $h \sim \frac{\Omega}{R^2}$, donc

$$\theta \sim \tilde{\kappa} \frac{\Omega}{R^2}$$

En tenant compte de la relation (2.10) exprimant le rayon R de la goutte en fonction du temps, l'expression de l'angle θ en régime gravité devient :

$$\theta \cong \tilde{\kappa} \frac{\eta_A}{\tilde{\rho} g} t^{-1} \quad (2.15)$$

Les données expérimentales sont ajustées par une fonction du type

$$\theta \cong b_{exp} (t + t_0)^\beta \quad (2.16)$$

Le temps effectif t_0 est de l'ordre de 4 s. L'exposant β est égal à -1 ± 0.1 , ce qui est en bon accord avec la relation (2.15). On peut comparer les valeurs du coefficient b_{exp} avec l'expression théorique $b_{th} = \tilde{\kappa} \frac{\eta_A}{\tilde{\rho} g}$:

Viscosité de la goutte (mPa.s)	29300	29300	97700	97700
Substrat (% de glycérol)	80%	50%	80%	50%
b_{exp}	1.16	1.11	4.25	3.75
b_{th}	7.49	6.04	25.0	20.1
$\frac{b_{exp}}{b_{th}}$	0.15	0.18	0.17	0.19

TABLE 2.6 – Coefficients théoriques b_{th} et expérimentaux b_{exp} pour les différents systèmes de gouttes et de substrats.

Le rapport $\frac{b_{exp}}{b_{th}}$ est le coefficient numérique de la relation de loi d'échelle (2.15). Il est de l'ordre de 1 : les ordres de grandeur sont respectés.

Comme précédemment, on calcule un angle dynamique réduit $\tilde{\theta}_g$ à partir de la relation (2.16) :

$$\tilde{\theta}_g = \frac{\theta}{\theta_0} = \tilde{t}^\beta$$

où $\theta_0 = b_{exp} t_0^\beta$ correspond à la valeur de θ au temps $t=0$ et $\tilde{t} = \frac{t_0 + t}{t_0}$ le temps réduit. Les points expérimentaux sont tracés sur la figure (2.16) et se rassemblent sur une même courbe maîtresse d'équation t^{-1} .

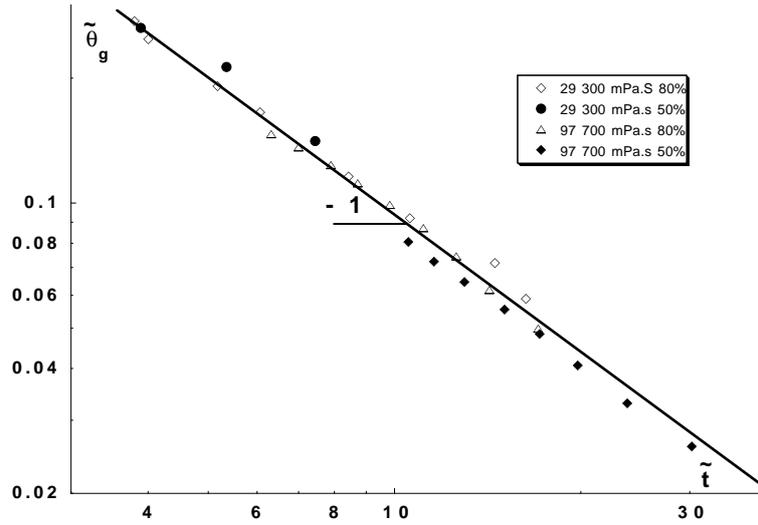


FIGURE 2.16: Angle de contact dynamique réduit $\tilde{\theta}_g$ en fonction du temps réduit \tilde{t} pour des gouttes de PDMS déposées sur des substrats eau/glycérol.

Les mesures de l'angle dynamique de mouillage θ permettent de mettre en évidence une transition entre régimes capillaire et gravitationnel avec une variation d'exposant de -0.75 à -1 (cf. Fig. 2.14). De plus, on a vérifié pour chaque régime la validité des préfacteurs des lois d'échelle (2.13) et (2.15). On a également constaté que la dissipation avait bien lieu dans la goutte (cf. Fig. 2.11).

2.6 Conclusion

- 1) Notre système de liquides A/B a été choisi pour être systématiquement dans le cas où le régime d'étalement de la goutte est régi par la dissipation dans la goutte. Ceci implique la condition $\tilde{\kappa}^{-1} < R_c$ (cf. tab. 2.7).

	50% de glycérol	80% de glycérol
$\tilde{\kappa}^{-1}$ (mm)	3.33	2.69
R_c (mm)	41	21

TABLE 2.7 – Longueur capillaire $\tilde{\kappa}^{-1}$ et rayon critique R_c pour différents mélanges eau/glycérol.

Il y a un cas particulier où la longueur capillaire et le rayon critique sont équivalents. C'est ce qui se passe si le substrat est constitué de glycérol pur. Alors $\tilde{\kappa}^{-1} = 2.36\text{mm}$ et $R_c = 3\text{mm}$, ce qui entraîne $\tilde{\kappa} R_c \cong 1.3$. On n'observe pas de rupture de pente (cf. Fig. 2.17). En effet, l'exposant passe alors de 0.25 à 0.2 (exposant en régime gravité avec une dissipation dans le substrat). Or, expérimentalement, on ne peut pas se prononcer vu le faible nombre de décades.

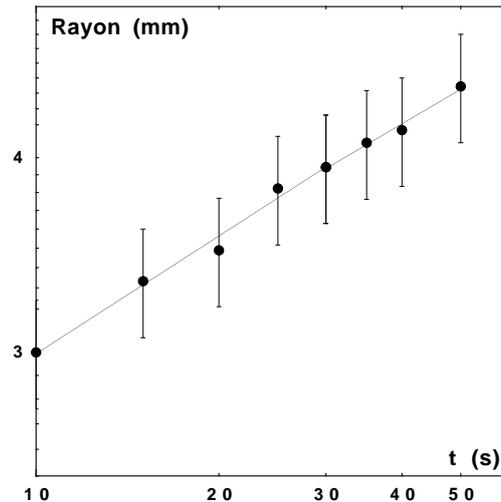


FIGURE 2.17: Étalement d'une goutte de PDMS ($\eta_g = 58600$ mPa.s) sur un substrat constitué de glycérol ($\eta_s = 934$ mPa.s).

- 2) Ces expériences de mouillages sont assez uniques par la netteté du changement de régime à R^* : l'exposant passe de 0.25 à 0.5. Un tel doublement d'exposant nous a également permis de voir une transition nette malgré le faible nombre de décades. On peut comparer cette transition à celle observée sur un substrat solide : le passage du régime capillaire au régime gravité est accompagné par une variation d'exposant de $1/10$ à $1/8$ (c'est à dire de 0.1 à 0.125) [9]. De même, dans le cas du mouillage liquide/liquide, si on se place dans le cas où la dissipation dans le substrat est dominante ($R > R_c$), les exposants passent seulement de $1/7$ à $1/5$ (de 0.14 à 0.2) [5] [1]. Donc, la variation d'exposant, quand on passe du régime capillaire au régime gravité, est en général faible, sauf dans le cas de l'étalement sur un substrat non visqueux.
- 3) Le régime d'étalement en régime capillaire est également assez unique dans sa résolution, puisque l'on a pu calculer précisément le préfacteur, alors que généralement les calculs classiques donnent des lois d'échelles (pas de préfacteur). De plus, les mesures expérimentales ont pu valider cette expression.

Bibliographie

- [1] FRAAIJE J.G.E.M. and CAZABAT A.M. Dynamics of Spreading on a liquid Substrate. *J. Colloid Interface Sci.*, **133** :452 – 460, 1989.
- [2] BROCHARD - WYART F., MARTIN P., and REDON C. Liquid / Liquid Dewetting. *Langmuir*, **9** :3682 – 3690, 1993.
- [3] MARTIN P., BUGUIN A., and BROCHARD-WYART F. Bursting of a Liquid Film on a Liquid Substrate. *Europhys. Lett*, **28** :421 – 426, 1994.
- [4] SHANAHAN M.E.R. and CARRÉ A. Viscoelastic Dissipation in Wetting and Adhesion Phenomena. *Langmuir*, **11** :1396 – 1402, 1995.
- [5] JOANNY J. F. Wetting of a Liquid Substrate. *Phys. Chem. Hydrodyn.*, **9** :183 – 196, 1987.
- [6] BROCHARD-WYART F., DEBRÉGEAS G., and de GENNES P.G. Spreading of viscous Droplets on a non viscous Liquid. *Colloid Polym. Sci.*, **274** :70 – 72, 1996.
- [7] FRANCES E. I., BASARAN O. A., and CHANG C.-H. Techniques to measure Dynamic Surface Tension. *Cur. Op. Colloid Intertace Sci.*, **1** :296 – 303, 1996.
- [8] ALLAIN C., AUSSERRE D., and RONDELEZ F. A new Method for Contact - Angle Measurements of Sessile Drops. *J. Colloid Interface Sci.*, **107** :5 – 13, 1985.
- [9] LOPEZ J., MILLER C.A., and RUCKENSTEIN E. Spreading Kinetics of Liquid - Drops on Solids. *J. Colloid Interface Sci.*, **56** :460 – 468, 1976.

Chapitre 3

SUCCION SUR UN SUBSTRAT POREUX

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'étalement de gouttes sur des surfaces parfaitement lisses. Maintenant, on s'intéresse à la situation opposée : les solides rugueux et plus particulièrement les matériaux poreux. Ces matériaux sont très divers et sont utilisés pour de nombreuses applications :

- **les roches poreuses**, dont l'étude est très importante pour l'extraction du pétrole [1]. Bien comprendre les interactions entre roches, huiles et boues de forage permettent d'optimiser la production des puits de pétrole. Ces interactions influent sur les écoulements et le rendement du puits. Citons aussi tous les traitements des façades, où il est crucial de traiter les roches pour lutter contre l'humidité.
- **les textiles** : les fibres textiles sont des assemblages de micro-fibres, dont la compréhension permet d'optimiser les traitements (teintures ou autre substances chimiques) pour créer de nouveaux vêtements : imperméabilité, propriétés bactéricides ...
- **les papiers** : dans l'imprimerie offset, lorsque le papier passe entre les rouleaux et l'encre, le film d'encre peut démouiller et dégrader la qualité d'impression. C'est ce que l'on appelle le moutonnage.
- **les colonnes de chromatographies** constituées de grains de silices pour la séparation d'espèces chimiques.
- **la science des sols**, avec ses applications en agronomie.

Comme les milieux poreux sont extrêmement complexes, il est utile de rappeler le mouillage de systèmes plus simples : *i*) tubes capillaires mis en contact avec un réservoir infini de liquide ou avec une petite goutte, *ii*) goutte qui s'infiltré entre deux plaques parallèles. On rappellera pour ces deux cas des lois de cinétique d'absorption spontanée.

Ensuite, on décrira les études antérieures ayant porté sur la montée capillaire, la diffusion radiale et l'absorption de gouttes par des matériaux poreux. Ces travaux portent sur l'absorption spontanée de liquide.

Ce que nous allons exposer ici est une situation nouvelle : l'aspiration forcée de gouttes ou de flaques à travers une membrane poreuse. En effet, à la différence des autres substrats solides, on peut sécher une surface non seulement par démouillage ou

évaporation, mais aussi par aspiration des gouttes à travers la membrane. On dépose une goutte et on étudie comment, en l'aspirant à travers la membrane, son volume diminue au cours de l'expérience. Cette situation rappelle l'évaporation de gouttes de solutions colloïdales sur des solides lisses [2]. Dans ce cas une auréole de particules colloïdales se dépose à la périphérie de la goutte et bloque la ligne de contact. Ici nous aspirons un liquide pur, mais il y a aussi blocage de la ligne par les aspérités intrinsèques aux milieux poreux. C'est pour cette raison que dans les deux cas, la ligne de contact est ancrée au substrat. Le volume de la goutte diminue par aspiration à travers le substrat dans un cas et par évaporation dans l'autre. On présentera différents résultats expérimentaux que l'on confrontera à une théorie récente [3].

3.1 Systèmes simples voisins

3.1.1 Le tube capillaire

Ascension dans un tube capillaire (Statique)

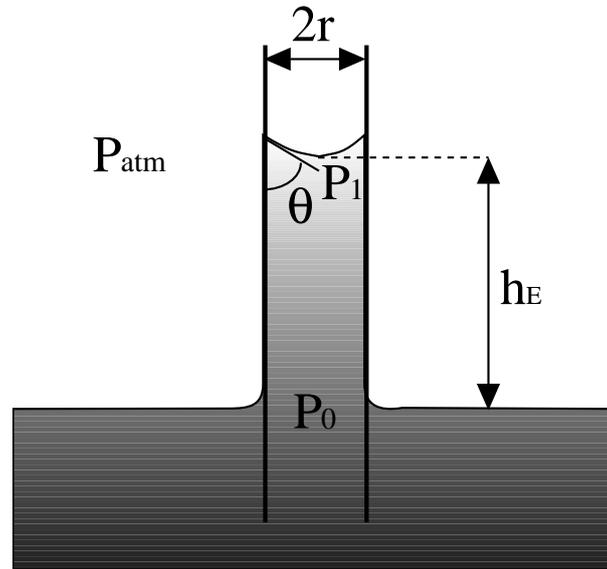


FIGURE 3.1: Ascension dans un tube capillaire.

Lorsque l'on trempe un tube capillaire dans un bain liquide, on observe une montée du liquide dans le tube si le liquide mouille ses parois avec un angle de contact $\theta_E < \frac{\pi}{2}$ (cf. Fig. 3.1). Si le liquide est non mouillant ($\theta_E > \frac{\pi}{2}$), on observe une descente du liquide dans le tube par rapport à la surface libre du bain. Pour calculer la hauteur d'ascension h_E à l'équilibre dans le tube, on évalue la pression P_1 au niveau du ménisque dans le liquide. D'une part, on la calcule en considérant la loi de Laplace (cf. Eq. 1.3) appliquée au ménisque :

$$P_1 = P_{atm} - \frac{2\gamma}{\mathcal{R}} \quad (3.1)$$

où P_{atm} est la pression atmosphérique à l'extérieur, γ la tension superficielle du liquide et \mathcal{R} le rayon de courbure du ménisque. En supposant le ménisque comme étant sphérique, on obtient : $\mathcal{R} = \frac{r}{\cos \theta_E}$ où r est le rayon du tube capillaire et θ_E l'angle de contact à l'équilibre du ménisque avec les parois du tube. La relation (3.1) devient :

$$P_1 = P_{atm} - \frac{2\gamma \cos \theta_E}{r} \quad (3.2)$$

D'autre part, on calcule P_1 en considérant la différence de pression hydrostatique entre le ménisque et la base du tube :

$$P_1 = P_0 - \rho g h_E \quad (3.3)$$

où ρ est la masse volumique du liquide.

Comme la surface libre du liquide est plane (réservoir infini), on a l'égalité des pressions : $P_0 = P_{atm}$, donc (3.3) devient :

$$P_1 = P_{atm} - \rho g h_E \quad (3.4)$$

En égalisant (3.2) et (3.4), on aboutit à la loi de Jurin :

$$h_E = \frac{2\gamma \cos \theta_E}{\rho g r} = 2 \frac{\kappa^{-12}}{r} \cos \theta_E$$

On remarque que h_E est positif (le liquide monte) si $\theta_E < \frac{\pi}{2}$. Par contre h_E est négatif (le liquide descend) si $\theta_E > \frac{\pi}{2}$.

Montée Capillaire (Dynamique)

On s'intéresse à la cinétique d'ascension du ménisque. L'angle de contact entre le ménisque et les parois du tube est un angle de contact dynamique θ_d , différent de l'angle de contact à l'équilibre. La différence de pression, à l'origine de la force motrice qui fait monter le ménisque, est en tenant compte de (3.2) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta_d$$

Cette force motrice est contrebalancée par l'influence de la gravité, ce qui modifie l'expression de la pression :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta_d - \rho g h \quad (3.5)$$

L'écoulement dans le tube est un écoulement du type Poiseuille, la vitesse moyenne du liquide dans ce tube s'écrit alors :

$$v(t) = \frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta h} \Delta P$$

où η est la viscosité du liquide. Cette hypothèse est valable dans le cas d'un faible nombre de Reynolds (vitesse faible) et en dehors des régimes transitoires. En tenant compte de (3.5), l'expression de $\frac{dh}{dt}$ devient :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta} \left(\frac{2\gamma}{r h} \cos \theta_d - \rho g \right)$$

Si on néglige la gravité, soit pour $h \ll h_E$, cette relation se simplifie :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2r\gamma}{8\eta h} \cos\theta_d \quad (3.6)$$

En théorie, l'angle de contact dynamique θ_d dépend de la vitesse de montée $v(t)$. Cependant, dans la limite $r/h \ll 1$, $\frac{v}{V^*} = \frac{dh}{dt} \frac{1}{V^*} \ll 1$, et $\theta_d \cong \theta_E$. On peut alors intégrer (3.6) et on aboutit à la loi de Washburn :

$$h(t) \cong \sqrt{\frac{r\gamma}{2\eta} \cos\theta_E} \sqrt{t} \quad (3.7)$$

de type diffusif avec un coefficient de diffusion $D \sim V^*r$ où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$.

Pénétration d'une goutte dans un capillaire

Dans certaines applications industrielles, comme l'impression à jet d'encre, le milieu poreux n'est pas mis en contact avec un réservoir de liquide infini, mais avec des petites gouttes. Au fur et à mesure qu'elles rapetissent, la pression de Laplace dans la goutte va contribuer à sa pénétration. Le tube capillaire étant le système le plus simple pour modéliser le poreux, Marmur étudia la pénétration d'une goutte dans un capillaire [4]. Le tube capillaire de rayon intérieur r est mis en contact avec une goutte de rayon R (cf. Fig. 3.2). La goutte est aspirée dans le tube par capillarité si $\frac{2\gamma}{R} > -\frac{2\gamma}{r} \cos\theta_E$. On définit alors :

$$R_E = -\frac{r}{\cos\theta_E}$$

R_E est le rayon de la goutte qui reste en équilibre avec le tube capillaire, dont la mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact à l'équilibre θ_E . Si $\theta_E < 90^\circ$, R_E est négatif, ce qui signifie qu'il y a pénétration totale de la goutte dans le capillaire. Si $\theta_E > 90^\circ$, la goutte y pénètre partiellement.

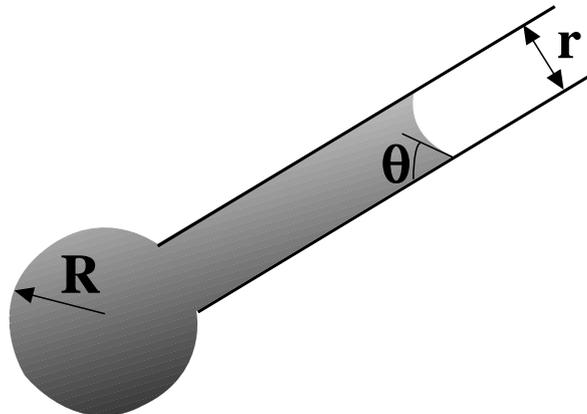


FIGURE 3.2: Goutte mise au contact avec un tube capillaire.

A la différence d'un réservoir infini, la goutte possède un rayon de courbure $R(t)$ qui décroît, ce qui augmente sa pression intérieure (Loi de Laplace) au cours de la pénétration du liquide dans le tube capillaire. Alors, la cinétique parabolique de la loi de Washburn devient une loi plus compliquée avec une dépendance logarithmique.

3.1.2 Pénétration radiale entre deux plaques

Dans le précédent paragraphe, on a étudié la montée dans un tube capillaire. Cette étude sert à modéliser l'imbibition spontanée d'un milieu poreux constitué de pores capillaires parallèles non connectés entre eux. Cette pénétration est verticale, mais les milieux poreux possèdent généralement des pores interconnectés entre eux. On peut s'attendre à une pénétration radiale spontanée supplémentaire. Pour décrire cette composante transverse, A. Marmur a étudié un système simplifié où une goutte est aspirée par un petit trou entre deux plaques parallèles [5]. On rappelle ici ses résultats en considérant d'abord la condition de pénétration spontanée et ensuite sa cinétique.

Pénétration spontanée

On considère deux plaques parallèles séparées par une distance d (cf. Fig. 3.3). On dépose une goutte de rayon R sur la plaque supérieure percée par un trou. Le liquide pénètre entre les plaques sur une distance r_{\perp} . L'angle de contact à l'équilibre entre le liquide et les plaques est θ_E .

La pression dans le liquide au niveau du ménisque est calculée à partir de la loi de Laplace (cf. Eq. 1.3) en tenant compte des rayons de courbure perpendiculaires r_{\perp} et parallèles $\frac{d}{2 \cos \theta_E}$ au plan de la figure :

$$P_1 = P_{atm} - \gamma \left(\frac{2 \cos \theta_E}{d} - \frac{1}{r_{\perp}} \right)$$

La pression à l'intérieur de la goutte est également donnée par la loi de Laplace :

$$P_2 = P_{atm} + \frac{2\gamma}{R}$$

Il y a pénétration spontanée si $P_2 > P_1$.

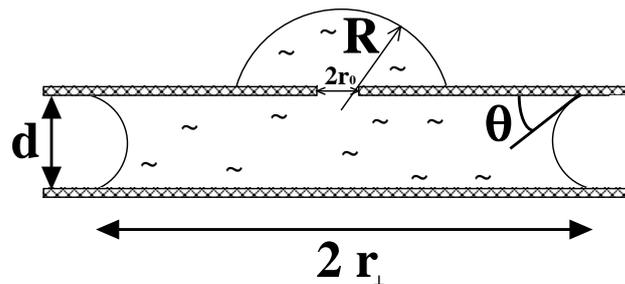


FIGURE 3.3: Pénétration radiale.

Cinétique de la pénétration radiale

Marmur fait les mêmes hypothèses que Washburn pour la montée capillaire (régime stationnaire, écoulements parallèles). On écrit les équations de Navier-Stokes et de conservation du volume en coordonnées cylindriques :

$$-\frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial r_{\perp}} + \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r_{\perp}^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{1}{r_{\perp}} \frac{\partial v}{\partial r_{\perp}} - \frac{v}{r_{\perp}^2} \right) = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial v}{\partial r_{\perp}} + \frac{v}{r_{\perp}} = 0 \quad (3.9)$$

De la relation (3.9), on en déduit que v se met sous la forme $v = \frac{c(z)}{r_{\perp}}$ où $c(z)$ est une fonction uniquement de z . En tenant compte de cette relation, (3.8) devient :

$$\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial r_{\perp}} = 0$$

En intégrant cette relation, on en déduit la vitesse v :

$$v = \frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial r_{\perp}} \left(\frac{1}{2} z^2 - \frac{1}{2} z d \right)$$

La vitesse moyenne V est alors :

$$V = -\frac{d^2}{12\eta} \frac{\partial P}{\partial r_{\perp}} \quad (3.10)$$

L'équation de conservation du volume (3.9) s'écrit alors sous la forme :

$$V = \frac{C}{r_{\perp}} \quad (3.11)$$

où C est une constante.

En égalant (3.10) et (3.11), on aboutit à l'équation différentielle $\frac{\partial P}{\partial r_{\perp}} = -\frac{12\eta C}{d^2 r_{\perp}}$, que l'on intègre entre r_{\perp} et r_0 (le rayon du trou) :

$$P(r_{\perp}) - P(r_0) = -\frac{12\eta V}{d^2} r_{\perp} \ln \frac{r_{\perp}}{r_0}$$

Or, cette différence de pression est aussi égale à (loi de Laplace) :

$$P(r_{\perp}) - P(r_0) = -\gamma \left(\frac{2 \cos \theta}{d} - \frac{1}{r_{\perp}} + \frac{2}{R} \right)$$

On aboutit alors à :

$$r_{\perp} \ln \frac{r_{\perp}}{r_0} dr = \frac{\gamma d}{\eta 6} \left(\cos \theta - \frac{d}{2r_{\perp}} + \frac{d}{R} \right) dt$$

Cette équation différentielle n'est pas simplement soluble, sauf numériquement. Mais, elle se simplifie dans le cas d'un réservoir infini et si l'on considère que l'épaisseur d entre les plaques est négligeable devant le rayon r_{\perp} de la zone de pénétration du liquide. Ce cas est souvent vérifié, par exemple, pour des feuilles de papier où $d \cong 100 \mu m$. Cette équation différentielle s'intègre dans cette limite, en faisant l'hypothèse $\theta = \theta_E$

$$r_{\perp}^2 \left(\ln \frac{r_{\perp}}{r_0} - \frac{1}{2} \right) + \frac{r_0^2}{2} = \frac{\gamma}{\eta} \frac{d}{6} \cos \theta_E t \quad (3.12)$$

Marmur a comparé cette pénétration à celle avec des tubes capillaires (cf. Eq. 3.7). Comme cette pénétration est légèrement plus lente à cause du logarithme, on s'attend à observer expérimentalement une domination de la pénétration verticale.

3.2 Les milieux poreux

3.2.1 Définition et caractérisation

Un milieu poreux est un matériau rigide contenant des cavités appelées *pores*. La taille des pores varie sur plusieurs ordres de grandeur : d'une fraction de millimètre pour le verre fritté à quelques centaines de nanomètres pour les membranes de filtration. Cependant, on peut les caractériser par quelques paramètres physiques : porosité, tortuosité et perméabilité [6].

Porosité

La porosité est le rapport entre le volume occupé par les pores et le volume total du matériau poreux.

$$\Phi = \frac{\text{Volume des pores}}{\text{Volume total}}$$

Pour un empilement de grains monodisperses : $\Phi \sim 0.4$.

Dans le cas particulier où les pores sont des tubes capillaires parallèles, on peut définir la porosité par le rapport des surfaces dans une section transverse :

$$\Phi = \frac{\text{Surface des pores}}{\text{Surface totale}} \quad (3.13)$$

La porosité d'empilement de fibres a également été étudiée que ce soit en deux ou trois dimensions [7]. Les empilements sont composés de fibres cylindriques (diamètre 5 mm) en delrin blanc ayant un facteur de forme $\left(\frac{\text{longueur}}{\text{diamètre}}\right)$ compris entre 1.2 et 50.5. Les fibres sont libres et ne sont pas reliées entre elles. Les empilements ne sont pas compressés. La porosité est mesurée par la mesure de la masse ou par traitement d'image.

Les auteurs concluent que la porosité augmente avec le facteur de forme de 26.5 % à 50 %.

La tortuosité

Lorsque l'on injecte du liquide dans un milieu poreux, celui-ci ne parcourt pas un chemin linéaire, mais sinueux : il contourne les grains, va dans les cavités etc ... Pour tenir compte de ce parcours chaotique, on définit la tortuosité par :

$$T = \left(\frac{l}{L}\right)^2$$

où l est la longueur du chemin parcouru par le liquide et L la longueur de l'échantillon (cf. Fig. 3.4). Dans le cas des tubes capillaires parallèles et linéaires, la tortuosité est égale à 1. Dès que le chemin est sinueux, la longueur l est supérieure à L , la tortuosité est supérieure à 1.

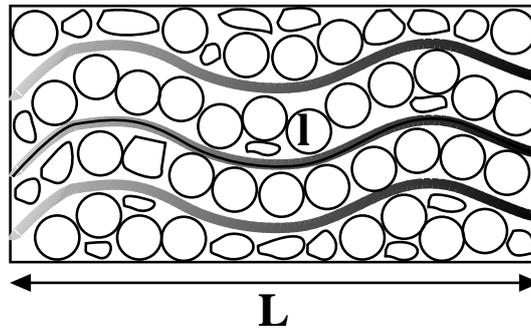


FIGURE 3.4: Poreux avec des tubes capillaires sinueux.

3.2.2 Perméabilité et loi de Darcy

La loi de Darcy

Cette loi est très utilisée pour caractériser un milieu poreux [8]. Comme on l'a vu, la taille des pores étant très petite (\ll mm), les écoulements sont suffisamment faibles pour que l'on considère que le nombre de Reynolds $\mathcal{R}e$ est très faible ($\mathcal{R}e \ll 1$). On suppose également que le fluide est newtonien. On peut alors considérer, en régime stationnaire, que l'on a un écoulement de Poiseuille dans chaque pore individuel (proportionnalité entre vitesse d'écoulement et gradient de pression) :

$$v = -\frac{k}{\eta} \nabla p$$

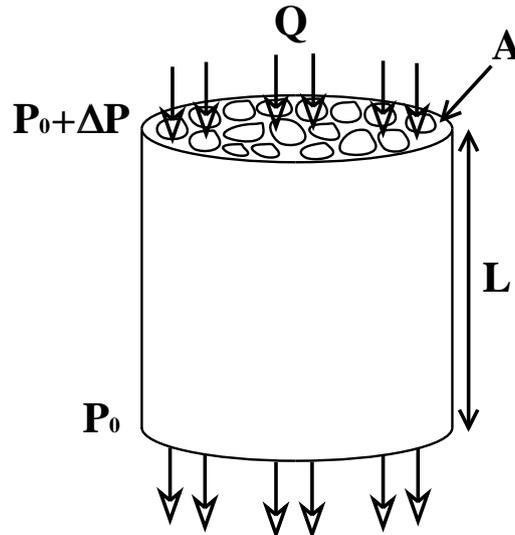


FIGURE 3.5: Ecoulement dans un milieu poreux (loi de Darcy)

Si on moyenne cette relation sur tous les pores (cf. Fig. 3.5), on a toujours proportionnalité entre la vitesse d'écoulement moyennée J et le gradient de pression aux bornes de l'échantillon :

$$V = \frac{Q}{\mathcal{A}} = -\frac{\mathcal{K}}{\eta} \frac{\Delta P}{L} \quad (3.14)$$

où

- Q est le flux de liquide à travers le poreux
- \mathcal{A} l'aire de l'échantillon traversée par l'écoulement
- η la viscosité du liquide
- L la longueur de l'échantillon
- ΔP la différence de pression aux bornes de l'échantillon
- \mathcal{K} la perméabilité de l'échantillon

La perméabilité

La perméabilité est homogène à une surface et est de l'ordre de grandeur de celle des pores. On l'exprime en Darcy (Da) où $1 \text{ Da} = 1 \mu\text{m}^2$.

On peut la calculer pour un poreux composé de tubes capillaires rectilignes parallèles, non interconnectés entre eux, de diamètre d et de longueur L . On considère qu'il y a un écoulement de Poiseuille pour chaque tube et on écrit le débit dans un tube :

$$\delta Q = \frac{\pi}{128 \eta} d^4 \frac{\Delta P}{L}$$

Soit n le nombre de tubes par unité de surface. Le débit total à travers la section considérée est $Q = n \mathcal{A} \delta Q$ ou encore :

$$\frac{Q}{\mathcal{A}} = n \delta Q = \frac{n \pi d^4}{128 \eta} \frac{\Delta P}{L}$$

D'après la loi de Darcy (cf. Eq. 3.14), on en déduit l'expression de la perméabilité :

$$\mathcal{K} = \frac{n \pi d^4}{128}$$

Or, la porosité vaut : $\Phi = \frac{N \pi d^2}{\mathcal{A}} = n \frac{\pi d^2}{4}$ (N : nombre de tubes dans une section d'aire \mathcal{A}), donc :

$$\mathcal{K} = \Phi \frac{d^2}{32} \quad (3.15)$$

Dans ce cas particulier, on voit bien que la perméabilité est de l'ordre de grandeur de la surface des pores ($\sim d^2$) et est proportionnelle à la porosité Φ .

Cas des écoulements à grand nombre de Reynolds $\mathcal{R}e$

Le nombre de Reynolds est défini ici par $\mathcal{R}e = \frac{\rho V d}{\eta}$ où ρ est la masse volumique du liquide, η sa viscosité, d la taille des pores et V la vitesse moyenne du fluide à travers les pores. La loi de Darcy est valable pour de faibles nombres de Reynolds ($\mathcal{R}e < 10^{-2}$). C'est le cas pour des poreux avec une taille de pores de l'ordre du micron, traversés par de l'eau avec des vitesses de l'ordre du mm/s. Pour des vitesses de l'ordre du m/s, les nombres de Reynolds sont plus élevés ($10^{-2} < \mathcal{R}e < 2$) et il y a une déviation par rapport à la loi de Darcy. Cette déviation s'explique par l'influence des forces d'inertie sur l'écoulement d'un flux laminaire, sans tenir compte de la turbulence. La relation entre la vitesse de l'écoulement et la différence de pression est alors donnée par la relation de Forchheimer :

$$-\frac{\Delta P}{L} = \frac{\eta}{\mathcal{K}} V + \beta \rho V^2$$

où le coefficient β est un paramètre d'inertie. β dépend également de la porosité. A faible vitesse, on retrouve la loi de Darcy (Eq. 3.14). Le terme en V^2 est une correction au second ordre tenant compte de la contribution des forces d'inertie dans l'écoulement du liquide. Des simulations numériques, basées sur la résolution de l'équation de Navier-Stokes, ont permis de vérifier la validité de ce développement [9].

Cas des fluides non newtoniens

Une des applications des milieux poreux étant l'extraction du pétrole, on peut s'intéresser au comportement des boues de forage. Ces boues sont des liquides non newtoniens. En effet, elles doivent être suffisamment fluides à grande vitesse pour lubrifier

les outils de forage, mais pas trop pour permettre de faire remonter les débris de forage vers la surface. Enfin, si l'extraction est arrêtée, elles doivent être assez visqueuses pour empêcher la retombée des débris dans le fond du puits.

On considère des fluides non newtoniens dont la viscosité suit la relation $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ où K est un préfacteur et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement. Si n est supérieur à 1, le fluide est rhéoépaississant, si n est inférieur à 1, il est rhéofluidifiant. La valeur $n = 1$ correspond aux fluides newtoniens. La loi de Darcy s'écrit alors [10] :

$$V = \frac{n^2}{(3n+1)(2n+1)} a^{\frac{n+1}{n}} \left(\frac{\nabla P}{2K} \right)^{\frac{1}{n}}$$

où a est la taille des pores et ∇P le gradient de pression. On retrouve la loi de Darcy usuelle en posant $n = 1$ pour les fluides newtoniens. La perméabilité est alors égale à $\frac{a^2}{24K}$.

3.3 Succion spontanée d'un liquide

Dans la première section de ce chapitre, on a rappelé les études portant sur deux systèmes pouvant modéliser les milieux poreux (la montée capillaire et la pénétration radiale). Il est alors tentant de confronter ces modélisations simples aux propriétés des matériaux poreux proprement dits. Dans cette section, on rappelle différents résultats obtenus sur la pénétration spontanée de liquide. Ainsi D. Quéré ou A. W. Neumann ont étudié la montée capillaire dans des fibres textiles et des membranes poreuses (pour le premier), et dans des tubes remplis de matériaux poreux (pour le second). A. Borhan, pour sa part, a étendu l'étude de la pénétration radiale au cas des fines membranes poreuses. Enfin, on rappelle l'étude menée par Denesuk et *al.* sur l'absorption spontanée de gouttes déposées sur des matériaux poreux.

3.3.1 Montée capillaire

La pénétration spontanée a été étudiée par I. Pezron, G. Bourgain et D. Quéré [11]. Les auteurs ont étendu la loi de Washburn (cf. Eq. 3.7) aux milieux poreux :

$$h^2 = \frac{1}{2} \frac{r}{T^2} \frac{\gamma \cos \theta_E}{\eta} t$$

où r est le rayon moyen des capillaires et T la tortuosité. Le système poreux (membrane poreuse hydrophobe) ou fibreux (morceau de tissu en coton) est mis en contact avec le liquide (alcanes et huiles de silicone). On mesure la montée capillaire de liquide absorbée en fonction du temps. D'abord la masse augmente très vite à cause de la capillarité, puis plus lentement par absorption spontanée jusqu'à atteindre un plateau. Pour

les membranes poreuses, la cinétique de pénétration suit la loi de Washburn alors que ce n'est pas le cas pour les morceaux de tissus, que l'on peut considérer comme un milieu poreux présentant deux échelles de pores inter et intra fibres.

Par ailleurs, A.W. Neumann a étudié également la montée capillaire dans des tubes capillaires remplis d'une poudre de PTFE hydrophobe (Téflon) [12]. Il mesure la montée capillaire par pesée du tube trempé dans différents liquides et observe une augmentation de la masse de liquide proportionnelle à la racine carrée du temps, en accord avec la loi de Washburn (cf. Eq. 3.7), qu'il réécrit sous la forme :

$$K \gamma \cos \theta_E = \left[\frac{\eta}{\rho^2} \right] \left[\frac{M^2}{t} \right] \quad (3.16)$$

où η , ρ sont la viscosité et la masse volumique du liquide, M la masse de liquide mesurée, $K \cong \frac{1}{2} \mathcal{A}^2 r$ est un facteur géométrique fonction du rayon r du capillaire et de l'aire de sa section transversale \mathcal{A} . Dans le cas d'un empilement de billes ou d'un matériau poreux, ce facteur géométrique est inconnu. A partir des mesures de cinétique de montée, la relation (3.16) permet de calculer et de tracer $K \gamma \cos \theta_E$ en fonction de γ pour différents liquides. La courbe obtenue a la forme d'un pic, dont le maximum est atteint pour une valeur de γ égale à la tension critique de Zisman γ_c du PTFE à l'air. Cette mesure est en très bon accord avec les mesures de γ_c faites à partir des mesures d'angle de contact sur des surfaces lisses en PTFE. Les mêmes observations ont été faites avec des membranes en cellulose hydrophiles.

Ces expériences de montée capillaire dans des milieux poreux constituent donc une méthode originale de calculer la tension critique de Zisman solide/air γ_c .

3.3.2 Pénétration radiale spontanée

La pénétration radiale est étudiée en utilisant des membranes de filtration comme milieux poreux. Comme elles sont très fines (de 10 à 140 μm), il n'y a pas de suction verticale, le liquide ne peut que diffuser radialement (cf. Fig. 3.6).

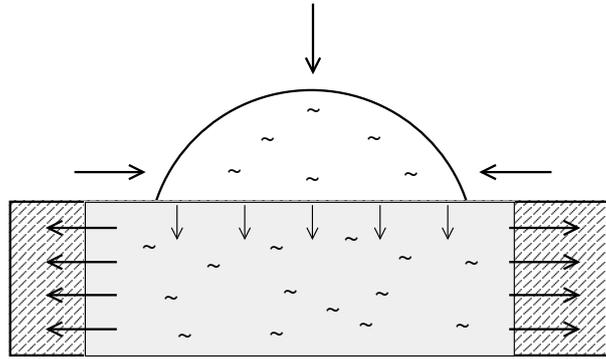


FIGURE 3.6: Pénétration radiale dans une membrane poreuse.

L'étude expérimentale a été menée par A. Borhan et K. K. Rungta [13]. Les liquides utilisés sont de l'eau distillée, de l'éthylène glycol, des mélanges d'eau et de glycérol avec ou sans éthylène glycol. Les milieux poreux sont des membranes de filtration ou des empilements de billes de verres. Dans le cas des réservoirs infinis, ils mettent en contact un tube capillaire rempli de liquide avec le milieu poreux. Ils filment alors la tache de diffusion qui se forme et en mesurent l'aire en fonction du temps. Quelque soit le liquide utilisé, ils tracent $r^2 \left(\ln \frac{r}{r_0} - \frac{1}{2} \right) + \frac{r_0^2}{2}$ en fonction du temps et trouvent une dépendance linéaire en accord avec la relation (3.12). De plus, ils mesurent une dépendance en $\frac{\gamma}{\eta}$ en accord avec cette relation.

3.3.3 Absorption spontanée d'une goutte

M. Denesuk et al. ont étudié l'absorption d'une goutte déposée sur un milieu poreux sec composé de tubes capillaires verticaux et non connectés entre eux [14] [15]. Lorsque l'on dépose une goutte, elle s'absorbe spontanément : le liquide pénètre dans chaque tube capillaire. On peut alors écrire la loi de Washburn appliquée à chaque tube (cf. Eq. 3.7) pour connaître la profondeur de pénétration verticale (il n'y a pas de pénétration radiale, par ce que les pores ne sont pas interconnectés entre eux) :

$$h(t) \cong \sqrt{\frac{r_0 \gamma}{2\eta} \cos \theta_E} \sqrt{t} \quad (3.17)$$

où r_0 est le rayon d'un tube capillaire (cf. Fig. 3.7).

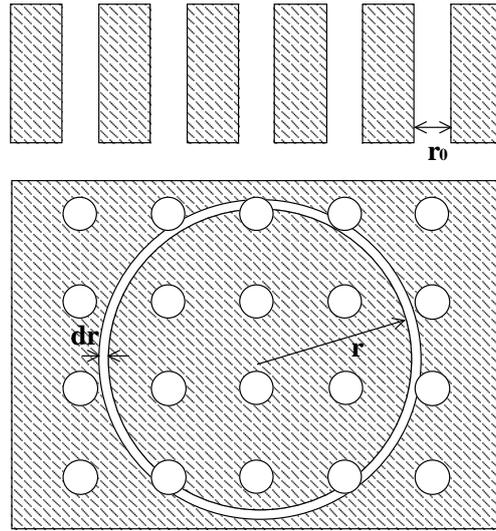


FIGURE 3.7: Vue de profil et de dessus du substrat poreux, modélisé par un réseau de tubes capillaires non connectés entre eux et de rayons r_0 .

L'élément de volume différentiel $d\Omega$ de liquide aspiré dans le poreux s'écrit comme le produit de la variation de volume dans un simple pore ($= \pi r_0^2 dh$) avec le nombre de pores compris dans un anneau de rayon r et de largeur dr ($= \rho_p 2\pi r dr$ où ρ_p est la densité du nombre de pores par unité de surface) (cf. Fig. 3.7) :

$$d\Omega = \pi r_0^2 dh \times \rho_p 2\pi r dr$$

où dh est la variation de profondeur de pénétration du liquide dans le poreux. dh se calcule en différenciant h à partir de (3.17) et on obtient l'équation différentielle :

$$d\Omega = \lambda \frac{r}{\sqrt{t}} dr dt$$

$$\text{où } \lambda = \rho_p \pi^2 r_0^2 \sqrt{\frac{\gamma r_0 \cos \theta_E}{2\eta}}.$$

On intègre cette équation entre 0 et r_d , puis entre 0 et t :

$$\Omega = \frac{\lambda}{2} \int_0^t \frac{r_d^2}{\sqrt{t}} dt$$

où r_d est le rayon de la surface où a lieu effectivement l'aspiration. Dans la plupart des cas, ce rayon est celui de la zone de contact entre la goutte et le poreux. C'est dans le cas où il y a un film rémanent de rayon constant qui persiste entre la goutte et le substrat que l'on verra une différence (cf. Fig. 3.8 b) 2). Dans ce cas, la surface où a lieu l'aspiration est celle du film rémanent et r_d est égal au rayon de ce film liquide. Pendant ce temps, la goutte est toujours une calotte sphérique dont le rayon décroît avec le temps. On est alors amené à utiliser le rayon r_c de cette calotte sphérique pour calculer son volume. En d'autres termes r_c représente le rayon de la zone de contact apparente de la goutte.

Comme la goutte a la forme d'une calotte sphérique, son volume se met sous la forme $\Omega_c = f(\theta) r_c^3$ où f est une fonction trigonométrique de l'angle de contact apparent θ entre la goutte et le substrat. Par exemple, au premier ordre, on peut écrire

$$f(\theta) = \frac{\Pi}{\sin^3\theta} \left(\frac{2}{3} + \left(\frac{1}{3} \cos^2\theta - 1 \right) \cos\theta \right).$$

En écrivant la conservation du volume :

$$\Omega + \Omega_c = \Omega_0$$

où Ω_0 est le volume initial de la goutte, on aboutit alors à la relation :

$$r_c^3 = \frac{\Omega}{f(\theta)} - \frac{\lambda}{2f(\theta)} \int_0^t \frac{r_d^2}{\sqrt{t}} dt \quad (3.18)$$

Pour résoudre cette équation, on considère deux cas envisagés par Marmur [5] et Denesuk [14] : les surfaces avec une faible ou une forte hystérésis (cf. Fig. 3.8).

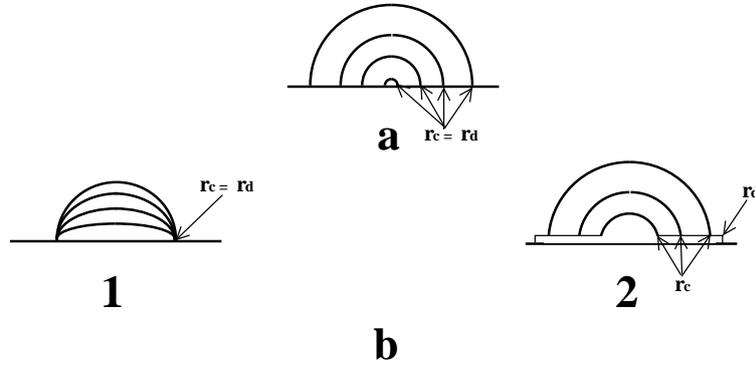


FIGURE 3.8: Représentations schématiques de l'absorption spontanée d'une goutte sur une surface a) faiblement ou b) fortement hystérétique. En a), $r_c = r_d$ décroît au cours du temps, en b)1, $r_c = r_d$ est constant et en b)2, il y a apparition d'un film rémanent, de rayon r_d , entre la goutte et le substrat. r_c décroît avec le temps tandis que r_d est constant.

Faible hystérésis

La ligne de contact entre la goutte et le substrat recule et l'aire de contact décroît lorsque la goutte est aspirée (cf. Fig. 3.8 a). Dans ce cas, le rayon r_d de la zone de contact entre le liquide et le substrat est égal au rayon r_c de la calotte sphérique. Si l'angle de contact apparent est constant, il existe une solution simple de l'équation différentielle (3.18) :

$$r_d = r_{ini} \left(1 - \sqrt{\frac{t}{9\tau}} \right)$$

où $\tau = \left(\frac{f(\theta) r_{ini}^3}{r_0^2 \lambda} \right)^2$ et r_{ini} est le rayon initial de la zone de contact. Dans ce modèle, le temps total d'aspiration de la goutte est 9τ .

Forte hystérésis

Maintenant, la ligne de contact est fortement accrochée au substrat et l'aire de contact entre le liquide et le substrat demeure constante. Un premier cas simple est de considérer que la goutte reste ancrée au substrat (cf. Fig. 3.8 b) 1). Le rayon de la base de la goutte est constant, tandis que l'angle de contact décroît au cours du temps jusqu'à s'annuler.

Cependant, Denesuk s'intéresse plutôt au cas où un film rémanent persiste entre la goutte et le substrat. Ce film fin demeure accroché au substrat à cause de l'hystérésis (cf. Fig. 3.8 b) 2). Le rayon de la zone de contact entre le liquide et le substrat r_d est égal à celui du film rémanent et demeure constant. Dans ce cas, la ligne de contact de la goutte va reculer sur cette couche liquide, qui permet néanmoins les écoulements de la goutte vers le substrat. Cette modélisation revient à se replacer dans le cas avec une faible hystérésis.

On suppose alors *i*) que la goutte est toujours une calotte sphérique, dont le rayon r_c diminue ; *ii*) que l'angle de contact apparent θ entre la goutte et le film liquide est constant et égal à un angle de rétractation θ_{re} et *iii*) que le volume du film liquide est négligeable. En posant $\theta = \theta_{re}$ et $r_d = \text{constant}$, les auteurs trouvent alors une décroissance du rayon apparent r_c du type :

$$r_c = r_d \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Dans ce cas, le temps total d'aspiration est égal à τ , ce qui est neuf fois plus petit que dans le cas sans hystérésis.

Expérimentalement, Denesuk dépose une goutte de PDMS sur un substrat poreux en silicate (préalablement attaqué à la chaux et à la soude). Les pores sont des alvéoles hexagonales non connectées entre elles, dont la taille est de $5 \mu m$. Les auteurs mesurent le rayon apparent r_c , mais pas l'angle de contact entre la goutte et le substrat. Le rayon est constant pendant 15 s, puis décroît linéairement avec le temps jusqu'à la disparition totale de la goutte au bout de 35 s.

Dans ces expériences, le temps d'absorption τ est de 4 s, ce qui est trop court pour le modèle avec forte hystérésis et film rémanent. Dans le modèle sans hystérésis, le temps d'absorption est de $9 \tau \sim 36$ s, ce qui est comparable au temps observé. Les auteurs en concluent que l'absorption de la goutte est bien décrite par le modèle avec une faible hystérésis et qu'il n'y a pas de film rémanent.

3.4 Succion forcée d'une goutte

Précédemment, nous avons vu que les études portant sur l'aspiration à travers les

milieux poreux, que ce soient sur la montée capillaire, la diffusion radiale ou l'absorption de gouttes, traitent de l'absorption spontanée. La pénétration de liquide est alors décrite par la loi de Washburn (cf. Eq. 3.7), la vitesse d'aspiration verticale $J(t)$ d'une goutte déposée sur un substrat poreux sec décroît alors comme l'inverse de la racine carrée du temps.

On considère maintenant une situation différente et nouvelle. Le substrat n'est plus sec, mais préalablement imbibé : il n'y a plus de pénétration spontanée. Pour aspirer une goutte à travers le substrat poreux, on impose un mode d'aspiration externe, par exemple une pompe. La vitesse de succion J imposée est alors constante et ne dépend pas du temps.

Cette situation nouvelle a été étudiée récemment par A. Aradian, E. Raphaël et P. G. de Gennes [3]. On rappelle leur étude en considérant les deux types de substrat modèles précédemment évoqués : ceux avec une faible hystérésis et ceux avec une forte.

3.4.1 Surfaces à faible hystérésis

On dépose sur un substrat poreux faiblement hystérétique une goutte, que l'on aspire avec une vitesse J verticale (cf. Fig. 3.9).

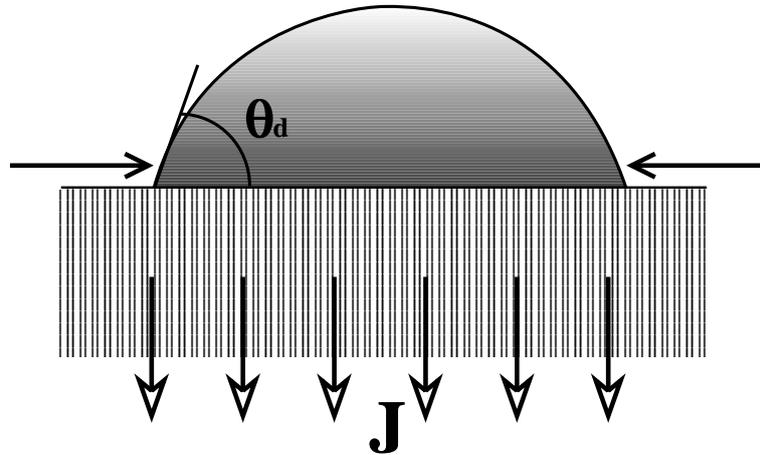


FIGURE 3.9: Succion d'une goutte dans le cas d'une faible hystérésis.

La goutte se rétracte lorsqu'elle est aspirée : la ligne de contact n'est pas ancrée au substrat (hystérésis faible), elle recule avec un angle dynamique θ_d , légèrement inférieur à θ_r . La relation (1.24) décrivant le mouvement d'un coin liquide est modifiée, par ce qu'il faut prendre en compte les écoulements horizontaux et verticaux induits par l'aspiration verticale. Sous l'effet de l'aspiration à la vitesse J , la vitesse de recul de la ligne de contact aura alors une composante supplémentaire égale à $\frac{J}{\theta_r}$. Dans les équations de dissipation, la vitesse à prendre compte sera $V - \frac{J}{\theta_r}$ et non plus V . La rela-

tion (1.24) s'écrit finalement en remplaçant θ_E par θ_r pour tenir compte de l'hystérésis

$$V - \frac{J}{\theta_r} = \frac{V^*}{3 \ln} (\cos \theta_d - \cos \theta_r) \theta_d$$

ou encore,

$$V = \frac{J}{\theta_r} + \frac{V^*}{3 \ln} (\cos \theta_d - \cos \theta_r) \theta_d \quad (3.19)$$

3.4.2 Surfaces à fortes hystérésis

Dans ce cas, l'angle de reculée θ_r est nul. La goutte reste toujours accrochée au substrat quelque soit l'angle de contact : le rayon de la zone de contact entre la goutte et le substrat est constant. Le liquide est aspiré uniformément avec une vitesse de suction verticale J sur toute la surface de contact entre la goutte et le substrat.

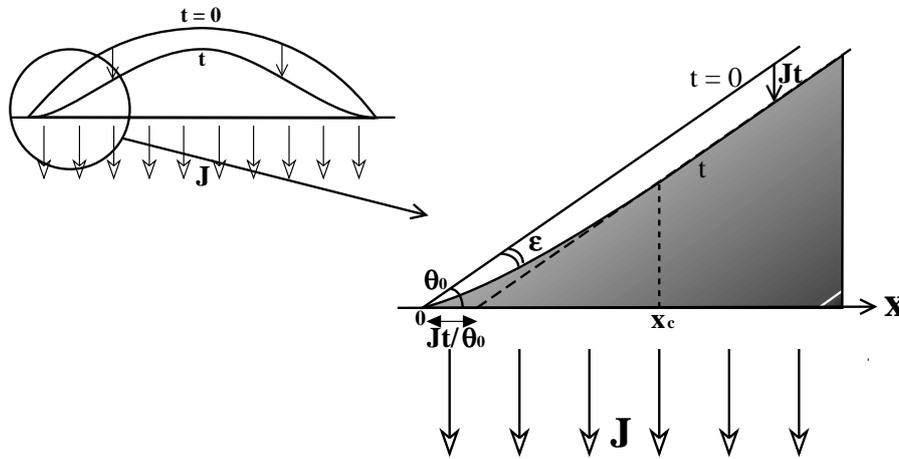


FIGURE 3.10: Profil d'une goutte dans le cas d'une forte hystérésis.

Le bord de la goutte est approximé comme un coin liquide. L'angle de contact initial est θ_0 . Dans l'approximation des petits angles, la pente du coin est θ_0 . En supposant un écoulement de type Poiseuille dans la goutte, les équations (1.13) et (1.12), décrivant le champ de vitesse et le débit Q dans un coin liquide, restent valables. Cet écoulement de Poiseuille est gouverné par un gradient de pression :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 e}{\partial z^2}$$

où $e(x, t)$ est le profil du coin liquide et la pression p est exprimée à partir de la loi de Laplace (cf. Eq. 1.3) : $p = -\gamma \frac{\partial^2 e}{\partial x^2}$. De ces deux expressions, on en déduit une relation entre la vitesse moyenne V et le profil e : $V = -2 V^* e^2 \frac{\partial^3 e}{\partial x^3}$ où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$. En tenant compte de cette relation, l'expression du débit devient :

$$Q = \frac{1}{3} V^* e^3 \frac{\partial^3 e}{\partial x^3}$$

En insérant cette relation dans l'équation de conservation

$$\frac{\partial e}{\partial t} + J + \frac{\partial Q}{\partial x} = 0$$

on trouve une équation d'évolution au cours du temps du profil. Cette relation se simplifie en considérant au premier ordre que $e \sim \theta_0 x$:

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

Pour résoudre cette équation, les auteurs proposent de choisir une solution proche du profil que la goutte aurait eu dans le cas sans hystérésis :

$$e = \theta_0 x - J t F(x, t)$$

où $F(x, t)$ est une fonction qui vaut 1 lorsque l'on s'éloigne assez loin du coin de liquide et qui s'y annule en $x = 0$. Cette fonction exprime l'influence du point d'ancrage sur le profil de la goutte. Loin de ce point, son influence est faible : le profil de la goutte est le même que celui dans le cas sans hystérésis (en pointillé sur la figure 3.10). Près de ce point, l'influence de l'ancrage se fait sentir sur une distance x_c . Le profil est localement perturbé : l'angle de contact initial subit une petite variation ε . Pour l'évaluer, on peut évaluer la vitesse de reculée (cf. Eq. 1.24) du coin de liquide loin de l'ancrage (on se ramène au cas sans hystérésis) avec la vitesse de reculée due à la succion ($\frac{J}{\theta_0}$) :

$$\frac{J}{\theta_0} \cong V^* \theta_0 \left(\theta_0^2 - (\theta_0 - \varepsilon)^2 \right) \cong V^* \theta_0^2 \varepsilon$$

On en déduit :

$$\varepsilon \cong \frac{J}{V^* \theta_0^3} \quad (3.20)$$

L'influence de l'ancrage s'étend sur une distance :

$$x_c \cong \frac{J t}{\varepsilon} \cong V^* \theta_0^3 t \quad (3.21)$$

Pour évaluer ε , on applique la loi de Darcy à J (cf. Eq. 3.14) en considérant que la perméabilité est du même ordre de grandeur que Φr_0^2 (cf. Eq. 3.15) où r_0 est le rayon des pores. Alors, $J \cong \frac{r_0^2}{\eta L} \Delta P$, ce qui permet d'écrire (3.20) sous la forme :

$$\varepsilon \cong \frac{r_0^2}{L \gamma \theta_0^3} \Delta P \quad (3.22)$$

ε caractérise la déviation par rapport au profil sphérique. Dans le cas d'une membrane poreuse de filtration, la taille des pores est $r_0 = 0.2 \mu\text{m}$, l'épaisseur $L = 100 \mu\text{m}$ et l'angle de reculée est de $11^\circ = 0.2 \text{ rad}$ pour l'eau ($\gamma = 72 \text{ mN.m}^{-1}$). Donc, $\varepsilon \cong 7 \cdot 10^{-7} \Delta P$. Si on veut atteindre une valeur de ε mesurable, il faut atteindre $\varepsilon \sim 10^0 \sim 0.2 \text{ rad}$, par

ce que, en dessous de cette valeur, les mesures optiques de l'angle avec une caméra ne sont pas précises. On obtient alors $\Delta P \sim 3$ bar, ce qui est élevé!

Comme J varie comme le carré de la taille des pores, si on veut diminuer la pression d'aspiration ΔP , il faut augmenter la taille des pores. Dans le cas du verre fritté ($r_0 = 16 \mu\text{m}$, $L = 5$ mm), la pression d'aspiration à fournir est déjà plus faible : $\Delta P \sim 2$ kPa, ce qui est facile à faire expérimentalement. On peut également utiliser un grillage ($r_0 = 0.6$ mm, $L = 0.7$ mm), la pression à fournir devient alors très faible : $\Delta P \sim 0.2$ Pa.

Dans les paragraphes suivants, on décrit les résultats expérimentaux que l'on a obtenus avec ces systèmes modèles. On a commencé par une première approche avec la grille métallique. Après des résultats encourageants, on a continué par des membranes poreuses de différents types.

3.5 Première approche : la grille

Pour modéliser un milieu poreux, on a commencé par utiliser une plaque perforée en acier galvanisée (Radiospares). L'épaisseur de la plaque est de 0.7 mm. Le diamètre des trous est de 1.2 mm et la porosité est de 42 % (cf. Fig. 3.11).

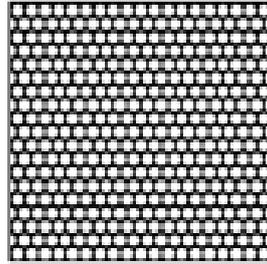


FIGURE 3.11: Structure de la grille.

On dépose sur la grille une goutte composée d'un mélange eau/glycérol à 80% de glycérol. Sa viscosité est $\eta = 55.5$ mPa.s et sa tension de surface $\gamma = 60.2$ mN/m, donc la vitesse caractéristique V^* est égale à 1.10 m/s. L'angle de contact initial est de 55° . On aspire la goutte avec une pipette pasteur (diamètre intérieur 0.8 mm), reliée à une pompe. On filme la goutte de profil avec une caméra (cf. 3.12) :

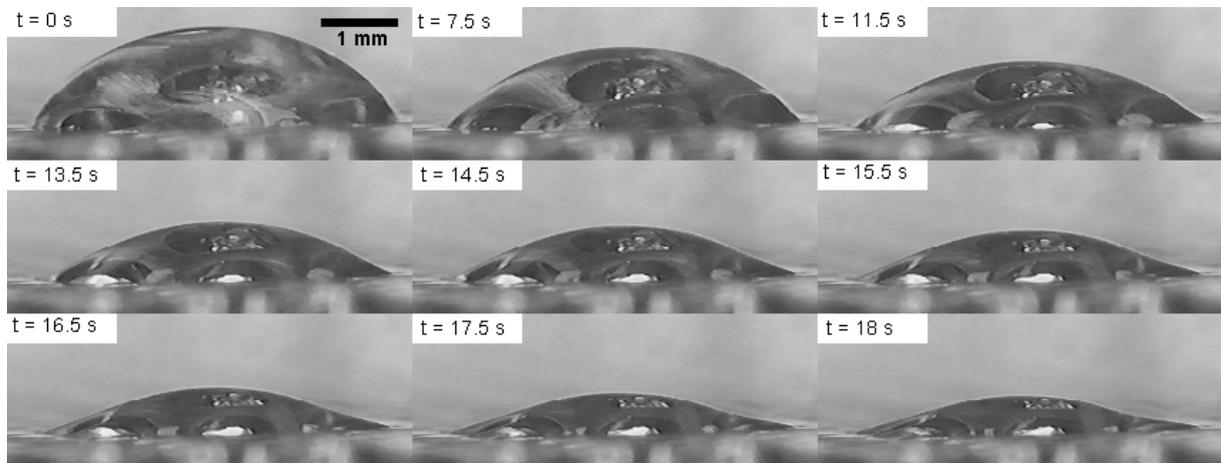
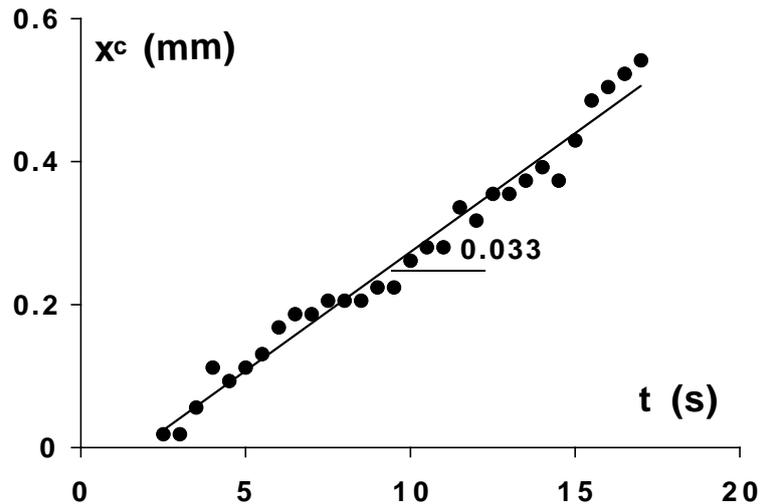


FIGURE 3.12: Aspiration d'une goutte.

On remarque que la goutte reste accrochée au substrat pendant toute la séquence. Elle prend initialement la forme d'une calotte sphérique, puis on remarque que la ligne de contact commence à s'incurver au bout de 2 secondes. On mesure alors la position du point d'inflexion de la courbe et on trace la distance x_c en fonction du temps :

FIGURE 3.13: x_c en fonction du temps.

Cette courbe est linéaire, ce qui est en bon accord avec l'expression (3.21). Sa pente est de 0.033 mm/s. On mesure que la vitesse d'aspiration est $J = 2.61 \cdot 10^{-2}$ mm/s. A partir de l'expression (3.20), on calcule la déviation $\varepsilon = 1.5^\circ$. La pente théorique de la droite $x_c(t)$ est calculée à partir de (3.21) : $\frac{J}{\varepsilon} = 0.95$. On a un rapport 30 entre les deux valeurs. Cette différence peut s'expliquer parce que l'on n'a pas tenu compte, dans cette évaluation, du terme logarithmique de l'équation (3.19) ($5 < \ln < 15$) et surtout parce que l'on aspire par une tache ($\sim mm^2$) et non sur toute la surface de contact : les écoulements sont différents. Cependant, ce système est encourageant parce qu'il montre que la goutte perd sa forme de calotte sphérique et que la ligne de contact s'incurve sous l'influence conjuguée de la succion et de l'ancrage de la ligne de contact.

3.6 Seconde approche : les membranes poreuses

Dans ce paragraphe, on étudie l'aspiration de gouttes à travers des membranes de filtration (Millipore). On en utilise deux sortes : la première est un système modèle avec des pores verticaux parallèles non interconnectés tandis que la seconde a une structure semblable aux éponges avec des pores connectés entre eux. Un avantage supplémentaire de ces membranes est leur très faible épaisseur, qui réduit l'influence de la diffusion radiale au profit de l'aspiration verticale.

On commence par une description des caractéristiques des membranes et des liquides utilisés. Ensuite, on décrira les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures du rayon de la zone de contact, de l'angle de contact entre la goutte et le substrat et de la hauteur de la goutte. On étudiera également l'aspiration de crêpes de gravité. Enfin, on discutera ces résultats expérimentaux.

3.6.1 Caractérisations

Propriétés physiques des membranes

– Les membranes Isopores

Ces membranes sont fabriquées à partir d'un film en poly carbonate transpercé par des faisceaux d'électrons qui fragilisent ponctuellement la membrane. Après attaque chimique, les parties fragilisées cèdent la place à des tubes capillaires verticaux (les pores). Comme les faisceaux d'électrons ont des tailles bien définies, les pores auront également des diamètres bien définis et réguliers (cf. Fig. 3.14). Ces membranes sont hydrophiles. Les tubes capillaires verticaux empêchent une diffusion latérale du liquide : l'aspiration sera toujours verticale. Le diamètre des pores est de $0.2 \mu\text{m}$, l'épaisseur de la membrane est de $10 \mu\text{m}$ et son diamètre de 47 mm . Sèche, elle est blanche translucide et, imprégnée, elle devient transparente. On a visualisé une de ces membranes par microscopie à force atomique (A.F.M.) en mode tapping, que l'on représente en 3 dimensions :

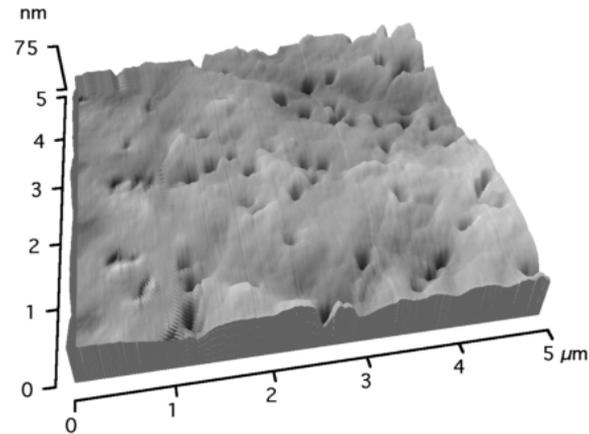


FIGURE 3.14: Membrane Isopore (pores non interconnectés).

Pour ces membranes, les pores étant non connectés entre eux, la porosité Φ est calculée par la relation (3.13) en faisant le rapport des surfaces. En effet, on peut facilement mesurer à partir de notre image A.F.M. en deux dimensions la fraction de surface occupée, ce qui permet d'évaluer la porosité et on trouve $\Phi \sim 4\%$.

– Les membranes Durapore

Ces membranes sont fabriquées par polymérisation et sont composées de fluorure de poly Vinylidène (PVDF). La structure interne des pores est comme celle d'une éponge (cf. Fig. 3.15) : les pores sont interconnectés. La taille des pores est de $0.22 \mu m$ et les membranes ont une épaisseur de $140 \mu m$. Son diamètre est de 47 mm . Sèche, elle est blanche, opaque et, imprégnée, elle devient translucide. La membrane est hydrophobe. On a calculé la porosité à partir des mesures du poids des membranes sèches et humides. Elle est de 75% . De plus, à partir des images A.F.M. (cf. Fig. 3.15), on voit que sa rugosité est supérieure à celle des membranes Isopore, elle est de $\pm 160 \text{ nm}$.

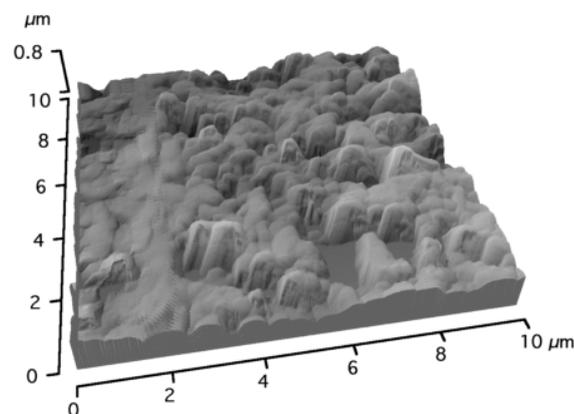


FIGURE 3.15: Membrane Durapore (pores interconnectés).

Mesure de la perméabilité

On calcule la perméabilité \mathcal{K} à partir de la loi de Darcy (cf. Eq. 3.14).

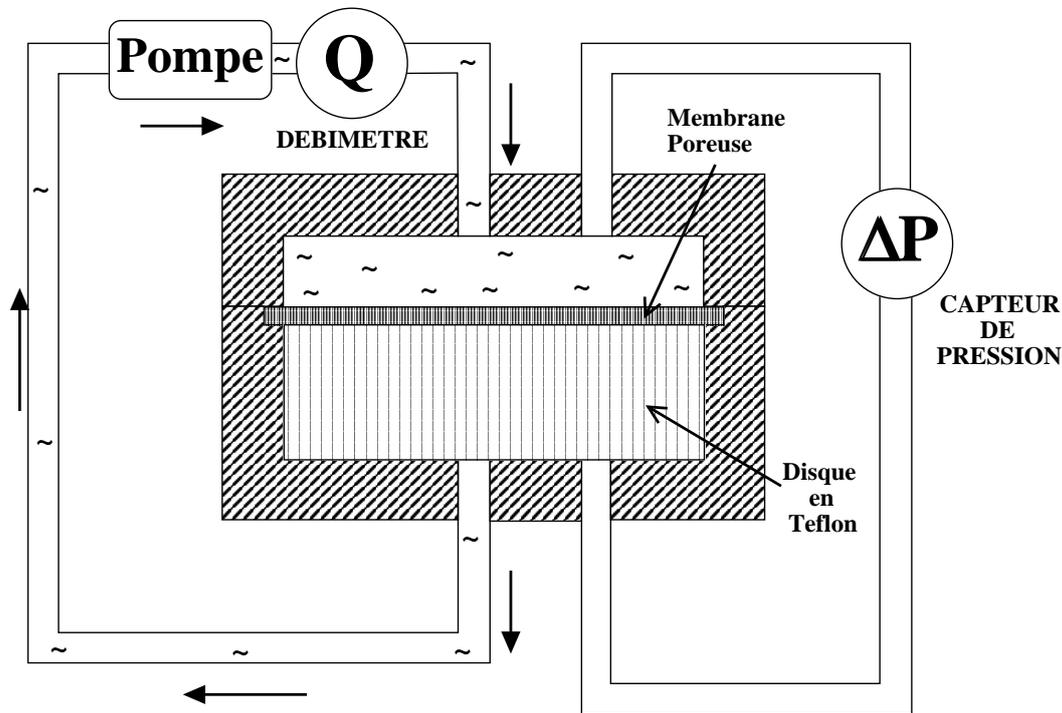


FIGURE 3.16: Système expérimental pour mesurer la perméabilité.

Expérimentalement, la membrane poreuse est déposée sur un disque de téflon, dans lequel ont été percés de nombreux trous de 0.5 mm de diamètre et qui sert de contre grille. Ainsi, la membrane pourra-t-elle supporter de haute pression jusqu'à 1 bar sans se déchirer. On met le disque de téflon et la membrane dans une cellule en acier hermétiquement fermée à l'aide de joints et dans laquelle, on a percé 4 ouvertures (cf. Fig. 3.16). Deux d'entre elles servent à faire passer un flux de liquide à travers la membrane. Les deux autres servent à mesurer la différence de pression ΔP de part et d'autre de la membrane avec un capteur de pression. Le débit Q de l'écoulement est ajusté à l'aide d'une pompe et est mesuré avec un débitmètre.

Pour effectuer les mesures de perméabilité, le liquide utilisé est de l'eau. On trace le débit volumique Q en fonction de la vitesse $\frac{\Delta P \mathcal{A}}{\eta L}$ où L est l'épaisseur et \mathcal{A} l'aire de la membrane (cf. Fig. 3.17). La courbe est linéaire : la valeur de la pente est exactement égale à la perméabilité calculée à partir de la loi de Darcy (cf. Eq. 3.14).

Avec de l'eau, on trouve une perméabilité $\mathcal{K} = 0.22$ mDa ($1 \text{ Da} = 1 \mu\text{m}^2$) pour la membrane Isopore et $\mathcal{K} = 1.6$ mDa pour la membrane Durapore.

Dans le cas de la membrane Isopore, on peut évaluer la perméabilité d'après la relation (3.15). On obtient $\mathcal{K} \sim 0.05$ mDa, ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur mesurée de façon directe (un facteur 4).

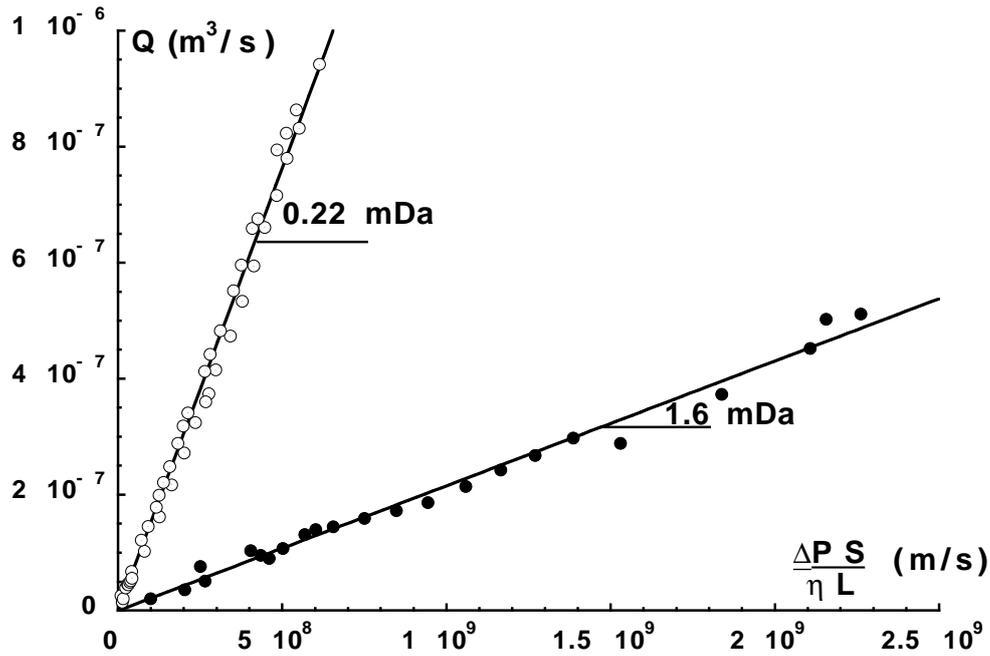


FIGURE 3.17: Débit à travers les membranes Durapore ● et Isopore ⊙ en fonction de la vitesse $\frac{\Delta P A}{\eta L}$.

Les caractéristiques physico-chimiques des membranes sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	Isopore	Durapore
Pores interconnectés	non	oui
Propriétés chimiques	hydrophile	hydrophobe
Epaisseur (μm)	10	140
Diamètre (mm)	47	47
Taille des pores (μm)	0.2	0.22
Indice de réfraction	1.584 à 1.625	opaque
Porosité	0.04	0.75
Perméabilité (mDa)	0.22	1.6

TABLE 3.1 – Propriétés physiques des deux types de membranes.

3.6.2 Nature des liquides

Les liquides utilisés sont des mélanges d'eau et de glycérol. On choisit deux concentrations de glycérol (0% et 80%) pour faire varier les viscosités entre 1 et 55.5 mPa.s (cf. Fig. 2.3). Les propriétés physiques de ces mélanges sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (tab. 3.2) :

% Glycérol	η mPa.s	ρ kg/m ³	γ mN/m	κ^{-1} mm	V^* (m/s)
0%	1	1000	72.8	2.72	72.8
80%	55.48	1197.72	60.2	2.26	1.1

TABLE 3.2 – Propriétés physiques des deux mélanges d'eau et de glycérol.

3.6.3 Les angles de reculée et d'avancée

Les membranes poreuses sont des surfaces réelles et ne sont pas parfaitement lisses à cause de leur rugosité, qui est source d'hystérésis. La ligne de contact s'accroche aux défauts de la surface. On définit les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r pour chacune des membranes. On mesure l'angle d'avancée quand le rayon de la goutte déposée augmente par augmentation de son volume (cf. Fig. 1.11 a). L'angle de reculée est mesurée quand le rayon de la goutte diminue par aspiration de liquide (cf. Fig. 1.11 b).

On mesure θ_a et θ_r par la mesure des épaisseurs e_a et e_r des crêpes de gravité comme on l'a vu dans le premier chapitre (cf. §1.4.2). Dans le cas de nos membranes, l'hystérésis est élevée. Les deux épaisseurs limites prises par la crêpe de gravité dépendent d'une part de l'angle d'avancée :

$$e_a = 2 \kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_a}{2}\right) \quad (3.23)$$

et d'autre part de l'angle de reculée :

$$e_r = 2 \kappa^{-1} \sin\left(\frac{\theta_r}{2}\right) \quad (3.24)$$

Pour l'angle d'avancée, on filme la surface S de dessus avec une caméra et on mesure son poids (c'est à dire son volume Ω) avec une balance. A partir de ces mesures, on en déduit l'épaisseur de la crêpe par la relation $e_a \cong \frac{\Omega}{S}$ et par conséquent l'angle de contact θ_a (cf. Eq. (3.23) et Fig. 3.18).

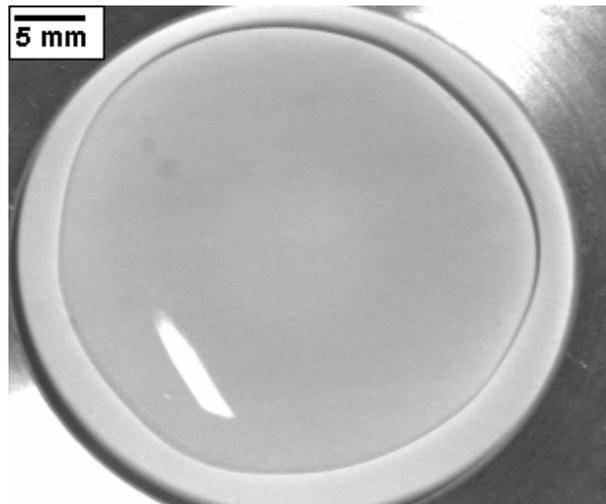


FIGURE 3.18: Crêpe de gravité d'eau sur une membrane Durapore sèche en avancée

Pour l'angle de reculée, l'épaisseur de la crêpe est trop fine pour obtenir un bon contraste en filmant de dessus. C'est pourquoi, on mesure l'épaisseur e_r en filmant le profil de la crêpe. On calcule l'angle de contact θ_r en utilisant la formule (Eq. 3.24). On fait les mesures sur les membranes poreuses avec des gouttes d'eau pure et un mélange d'eau et de glycérol composé de 80% de glycérol (cf. tab. 3.3). On a étudié à la fois les membranes sèches et imprégnée (l'hystérésis des membranes imprégnées est plus faible). L'angle d'avancée de la membrane Durapore sèche est de 90° (cf. Fig. 3.19) et l'angle de reculée est de 21° pour de l'eau pure. Donc, l'hystérésis est assez élevée (69°).

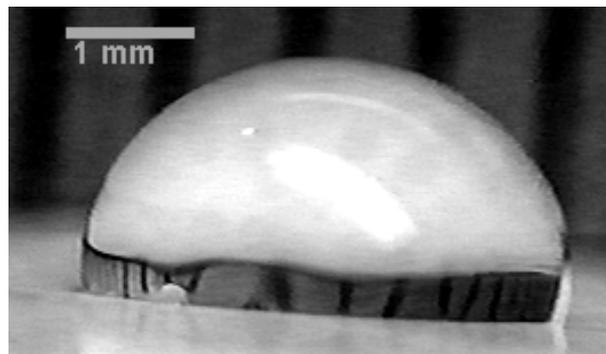


FIGURE 3.19: Goutte d'eau déposée sur une membrane Durapore sèche (hydrophobe)

Quant aux membranes hydrophiles Isopore, l'angle d'avancée est $\theta_a^{Sec} = 43.7^\circ$, mais l'angle de reculée θ_r^{Sec} ne peut pas être mesuré à cause du caractère hydrophile de la membrane. En effet, pendant son avancée, la crêpe a commencé par imprégner la zone de contact située sous elle. Lorsque la goutte recule, elle ne voit plus une zone sèche, mais une zone imprégnée.

eau pure	θ_a ($^\circ$) $\pm 1.4^\circ$	θ_r ($^\circ$) $\pm 1.9^\circ$	$e_a \pm 0.06$ (mm)	$e_r \pm 0.09$ (mm)
Isopore sèche	43.7		2	
Isopore imprégnée	43.1	10.7	2	0.51
Durapore sèche	90.2	21.2	3.9	1.00
Durapore imprégnée	27.7	11.5	1.3	0.55
80% de glycérol				
Isopore sèche	59.8		2.3	
Isopore imprégnée	58.2	11	2.2	0.44
Durapore sèche	92.9	16.5	3.3	0.65
Durapore imprégnée	36.4	12.1	1.4	0.48

TABLE 3.3 – Mesures des angles de reculée et d’avancée pour l’eau pure et un mélange d’eau et de glycérol (80% de glycérol) pour les deux types de membranes et le calcul des épaisseurs critiques.

3.6.4 Système expérimental

Durant ces expériences, on dépose des gouttes que l’on aspire à travers la membrane poreuse et on s’intéresse à leur comportement au cours du temps. Dans un second temps, on étudiera le comportement des crêpes de gravité.

Comme les membranes utilisées sont très fines (10 ou 140 μm d’épaisseur), elles sont très souples. Si on les soumet à la moindre pression, elles commencent par se gondoler et leur surface n’est plus plane. Pour résoudre ce problème, un moyen simple est d’utiliser un disque de verre fritté comme contre grille. Le diamètre des pores du verre fritté est de 10 à 16 μm , ce qui est 50 fois plus grand que les pores des membranes. On suppose que son influence sera négligeable.

On sature de liquide les membranes et le verre fritté pendant au moins un quart d’heure pour expulser les bulles d’air : les membranes deviennent translucides. Ensuite, on les dépose délicatement sur le verre fritté avec une pince. Les membranes y adhèrent facilement par capillarité. Dans le cas de la membrane hydrophile Isopore, le liquide utilisé est de l’eau ultra pure. Dans celui de la membrane hydrophobe Durapore, on la lave à l’éthanol absolu pour l’imprégner et on la plonge ensuite dans une petite boîte de pétri remplie d’eau ultra pure pour la faire tremper.

Le système membrane + verre fritté est placé sur un support creux de profondeur 5 mm et rempli d’eau (cf. Fig. 3.20). On fait bien attention à éviter la présence de bulles d’air. Ce support est lui-même relié par sa partie inférieure à un réservoir beaucoup plus grand (90 mm de hauteur et 70 mm de diamètre). Le système complet étant totalement imprégné, si on dépose une goutte, elle sera aspirée à travers la membrane. La pression d’aspiration est $\Delta P = \rho g \Delta h$ où ρ est la masse volumique du liquide et Δh la

différence de hauteur entre la surface de la membrane et le niveau libre du réservoir (cf. Fig. 3.20).

Durant l'aspiration, la membrane reste toujours imprégnée vu qu'elle ne reprend pas son aspect sec. En effet, pour assécher la membrane, il faudrait appliquer une pression supérieure à la pression de Laplace $\frac{\gamma}{d} \sim 4 \text{ bar}$ où d est la taille des pores. Cette pression est très supérieure aux pressions utilisées.

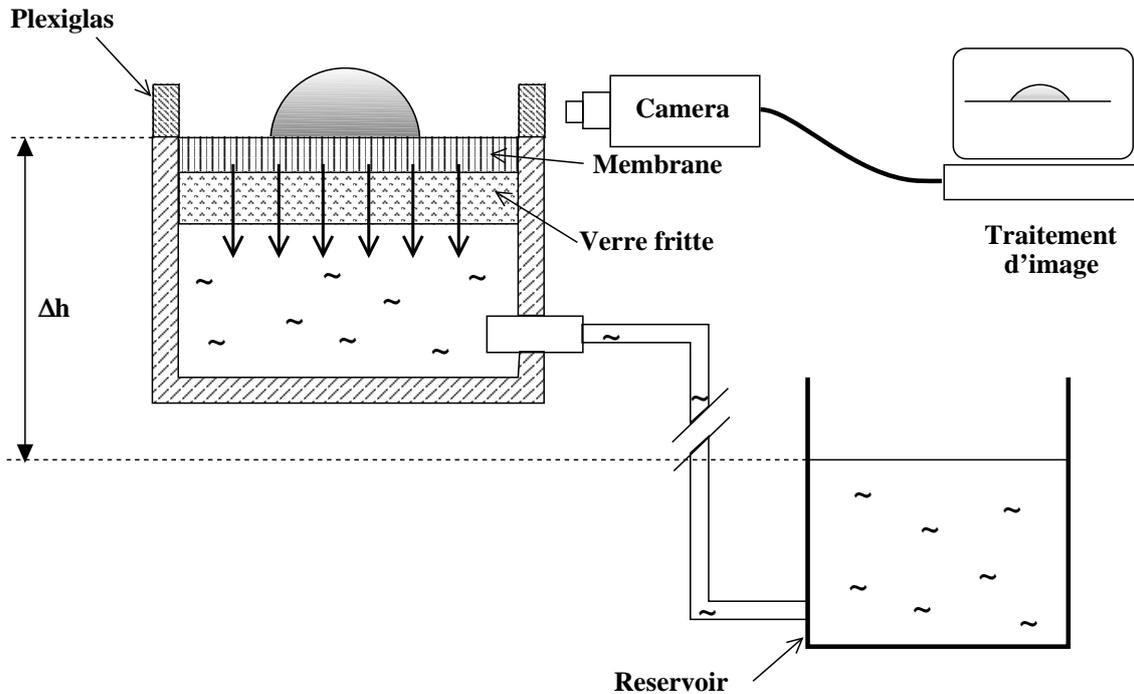


FIGURE 3.20: Montage pour la succion à travers un substrat poreux

On maintient la membrane sur son support avec un disque métallique et des joints pour éviter les fuites. Pour filmer la goutte de profil, ce disque est remplacé par une pièce en plexiglas dont une des faces est plane et transparente. Les séquences sont enregistrées sur un magnétoscope et numérisées sur ordinateur (cf. Fig. 3.21). Les images sont traitées par le logiciel « NIH Image ». On mesure alors les trois variables suivantes : le rayon R de la zone de contact goutte/substrat, l'angle de contact θ entre la goutte et le substrat et la hauteur h de la goutte.

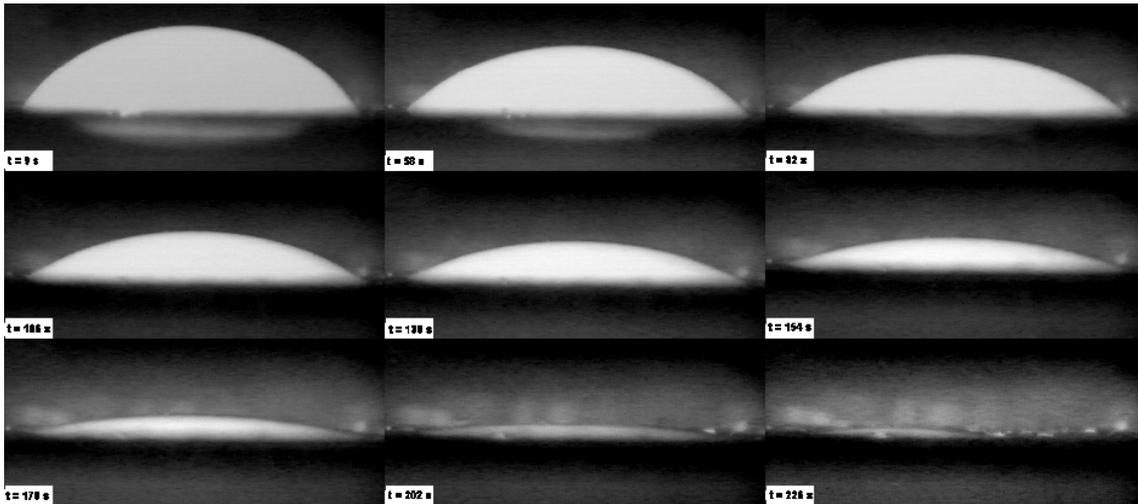


FIGURE 3.21: Goutte d'un mélange eau/glycérol (80% de glycérol) aspirée sous une pression $\Delta P = 7490$ Pa sur une membrane de type Isopore.

Naïvement, on pensait que la goutte aurait une forme en cloche prédite précédemment (cf. §3.4) à cause de l'ancrage de la ligne de contact [3]. Mais, les gouttes sont de parfaites calottes sphériques. En effet, on évalue ε à partir de la relation (3.22) en considérant une pression d'aspiration ΔP de 10 kPa. On obtient finalement $\varepsilon_{Isopore} \sim 7 \cdot 10^{-5}$ rad et $\varepsilon_{Durapore} \sim 5.7 \cdot 10^{-6}$ rad !!! Donc, ε représente une perturbation négligeable pour les deux types de membranes et on ne peut pas de toute façon la mesurer. On évalue le temps caractéristique τ associé à ce phénomène : $\tau \sim \frac{R}{V^* \theta_0^3} \sim 2ms$ avec $R \sim 1$ mm. Ce temps τ n'est pas observable à la cadence vidéo.

3.6.5 Aspiration forcée d'une goutte

En filmant de profil l'aspiration de la goutte, on mesure le rayon R de la zone de contact entre la goutte et le substrat, l'angle de contact θ et la hauteur de la goutte h . On s'intéresse d'abord au volume de la goutte, que l'on calcule à partir de ces paramètres, et à son évolution. On s'attend à ce que le système suive la loi de Darcy et à une décroissance linéaire de ce volume au cours du temps. Ensuite, on étudie les évolutions du rayon R et de l'épaisseur h de la goutte au cours du temps. Dans chaque cas, on utilise les types de liquide et de membrane pour voir leur influence sur les différentes cinétiques.

Evolution du volume

Nous avons observé que la goutte déposée avait la forme d'une calotte sphérique, il est alors facile de calculer son volume Ω comme une fonction du rayon de la zone de contact R et de l'angle de contact θ (cf. Fig. 3.22 et Eq. (3.25))

$$\Omega = \frac{\Pi R^3}{\sin^3\theta} \left\{ \frac{2}{3} + \left(\frac{1}{3} \cos^2\theta - 1 \right) \cos\theta \right\} \quad (3.25)$$

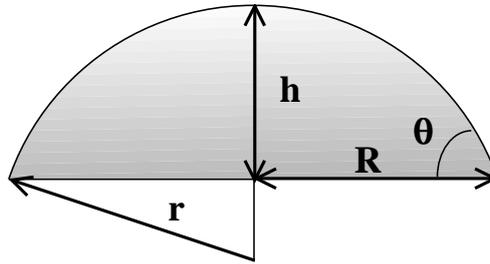
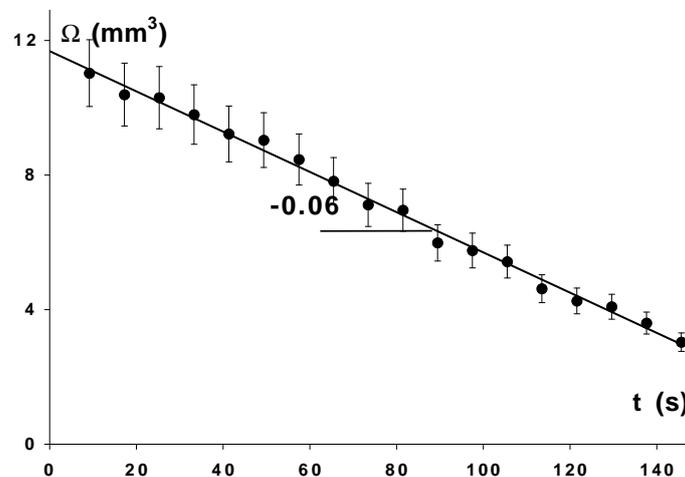


FIGURE 3.22: Goutte en forme de calotte sphérique.

FIGURE 3.23: Volume d'une goutte d'un mélange eau/glycérol, composée de 80% de glycérol, aspirée sous une pression de $\Delta P=7492$ Pa sur une membrane isopore.

En utilisant cette relation, on trace l'évolution du volume d'une goutte composée de 80% de glycérol et 20% d'eau (cf. Fig. 3.23) à partir des mesures du rayon R de la zone de contact et de l'angle de contact θ . Le volume décroît linéairement avec le temps et la pente de la droite nous donne la valeur du débit volumique Q . On recommence les expériences en faisant varier la pression d'aspiration ΔP . On trace alors la vitesse de suction $J = \frac{Q}{A}$ (où A est l'aire de la zone de contact entre la goutte et le substrat poreux) comme une fonction de $\frac{\Delta P}{\eta L}$ où L est l'épaisseur de la membrane (cf. Fig. 3.24) : on obtient une droite pour les deux types de membranes.

Evolution du rayon de la goutte et de sa hauteur

On s'intéresse maintenant à l'évolution du rayon R de la zone de contact entre la goutte et le substrat et de la hauteur h d'une goutte déposée en fonction du temps (cf.

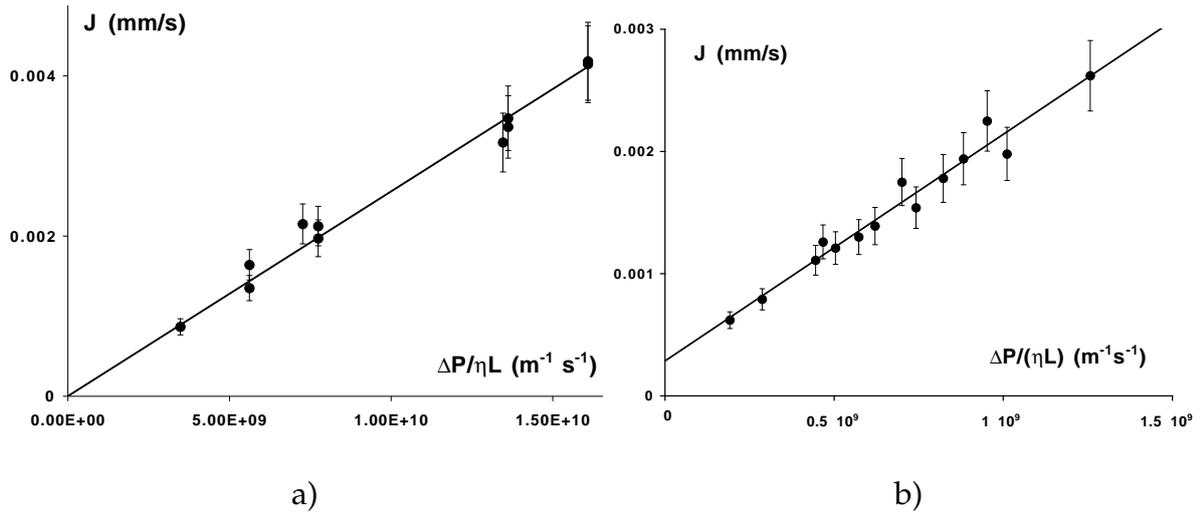


FIGURE 3.24: Vitesse de suction J en fonction de $\frac{\Delta P}{\eta L}$ a) pour une membrane Isopore et b) pour une membrane Durapore.

Fig. 3.25). On se place en régime capillaire : $R \ll \kappa^{-1}$.

On représente sur les courbes 3.25 a) et 3.25 b) l'évolution de R et de h pour les deux types de membranes (Isopore et Durapore). Pour tracer ces courbes, on a utilisé le mélange à 80% de glycérol pour les gouttes. Pour l'eau, les courbes sont semblables sauf que l'aspiration est plus rapide.

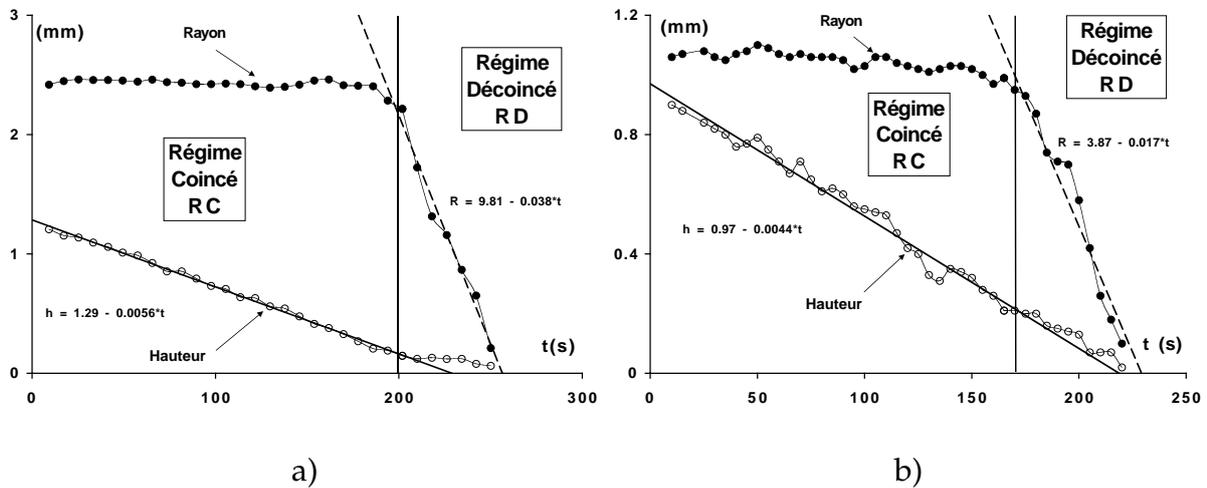


FIGURE 3.25: Evolution du rayon R (●) et de l'épaisseur h (○) d'une goutte constituée de 80% de glycérol aspirée à travers une membrane Isopore sous une pression $\Delta P = 7492$ Pa (a) et à travers une membrane Durapore sous une pression $\Delta P = 4385$ Pa (b).

Ces courbes nous ont d'abord surpris par leur similarité : on obtient des courbes de même nature pour les deux types de membranes alors que l'on s'attendait à des comportements différents vu que l'une est hydrophobe avec des pores interconnectés et l'autre hydrophile avec des pores non connectés entre eux. Imprégner les membranes

diminue fortement leur spécificité hydrophile ou hydrophobe.

On observe deux régimes dépendant de l'angle de contact θ entre la goutte et le substrat :

– $\theta > \theta_r$

Le rayon R est constant. L'aire \mathcal{A} entre la goutte et le substrat poreux reste constante : la ligne de contact est accrochée aux aspérités de la surface. On appellera ce régime le **Régime Coincé (RC)**.

– $\theta = \theta_r$

Le rayon R décroît avec le temps. Comme l'angle de contact dynamique devient assez petit, la force de Laplace est supérieure aux forces d'ancrage des défauts et la ligne de contact peut bouger. On appellera ce régime le **Régime Décoincé (RD)**.

• Le Régime Coincé

Le rayon R de la zone de contact est constant, mais l'épaisseur h de la goutte décroît linéairement avec le temps (cf. Fig. 3.25). On fait alors varier le débit d'aspiration Q en changeant la position du réservoir (cf. Fig. 3.20). On trace la variation de la hauteur de la goutte $\frac{dh}{dt}$ en fonction de la vitesse d'aspiration $J = \frac{Q}{\pi R^2}$ (cf. Fig. 3.26). On obtient une droite dont la pente est de -1.9. Ce résultat est obtenu indépendamment du liquide utilisé avec les deux types de membranes et en utilisant comme support un disque de verre fritté avec des petits pores ($\sim 12 \mu\text{m}$). On obtient donc expérimentalement la relation suivante :

$$\frac{dh}{dt} \approx -1.9 \cdot J \quad (3.26)$$

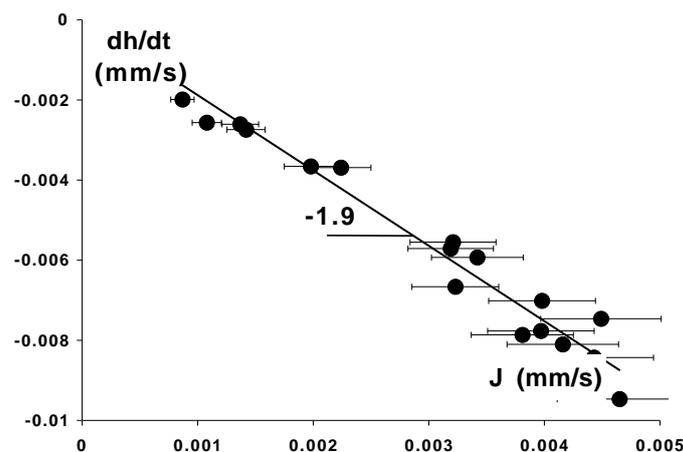


FIGURE 3.26: Vitesse de décroissance de l'épaisseur h de la goutte en fonction de la vitesse d'aspiration J pour un mélange eau/glycérol composé de 80% de glycérol et une membrane Isopore.

On a également fait des expériences avec un verre fritté de taille de pore supérieure ($\sim 120 \mu\text{m}$) pour voir si la relation (3.26) est sensible au verre fritté.

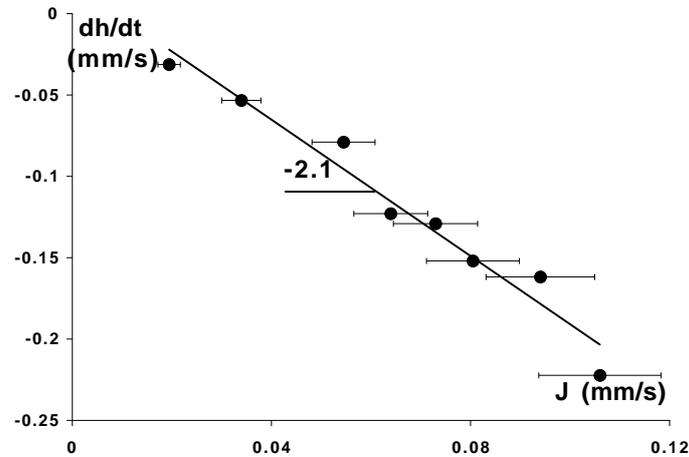


FIGURE 3.27: Vitesse de décroissance de l'épaisseur h de la goutte en fonction de la vitesse d'aspiration J avec de l'eau sur une membrane Durapore et un support en verre fritté de taille de pore $120 \mu\text{m}$.

Avec une membrane de type Durapore, les résultats sont indépendants du liquide utilisé et on trouve :

$$\frac{dh}{dt} \approx -2.1 \cdot J$$

Comme on l'escomptait, changer la nature du verre fritté n'a pas d'influence sur le comportement du système.

• Le Régime Décoincé

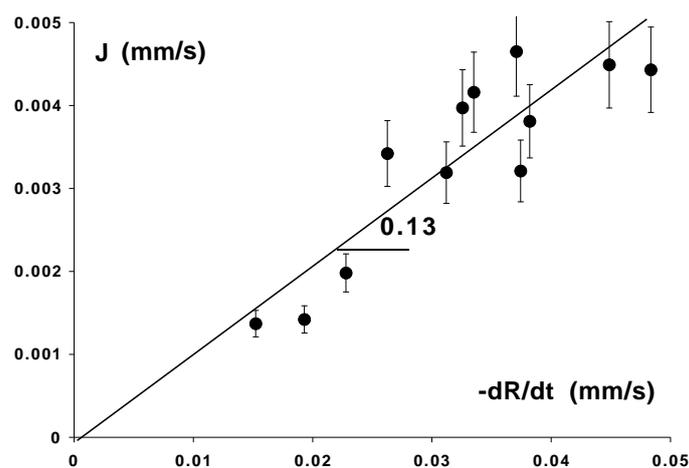


FIGURE 3.28: Vitesse d'aspiration en fonction de la vitesse de décroissance du rayon d'une goutte pour un mélange composé de 80% de glycérol et une membrane Isopore.

Maintenant, la ligne de contact peut bouger. Le rayon R de la zone de contact

décroit linéairement avec le temps (cf. Fig. 3.25). On trace la vitesse d'aspiration J en fonction de la vitesse de décroissance $\frac{dR}{dt}$ (cf. Fig. 3.28). La courbe peut être approximée par une droite. En changeant le type de membrane et la nature du liquide, on obtient des courbes similaires.

3.6.6 Succion d'une crêpe de gravité

Après les petites gouttes, on s'intéresse au comportement des grosses gouttes ou crêpes et plus particulièrement aux mesures de leur épaisseur e , de l'angle de contact θ et de leur rayon R . Comme la taille de ces crêpes est supérieure à la longueur capillaire κ^{-1} , on est en régime gravité.

Expérimentalement, on dépose une grande quantité de liquide (à peu près 1.5 cm^3) avec une seringue. Dans ces expériences, on a surtout utilisé de l'eau. Comme dans le cas des petites gouttes, les cinétiques observées ne semblaient pas être influencées par la nature de la membrane. On n'a fait les expériences qu'avec les membranes hydrophiles Isopore.

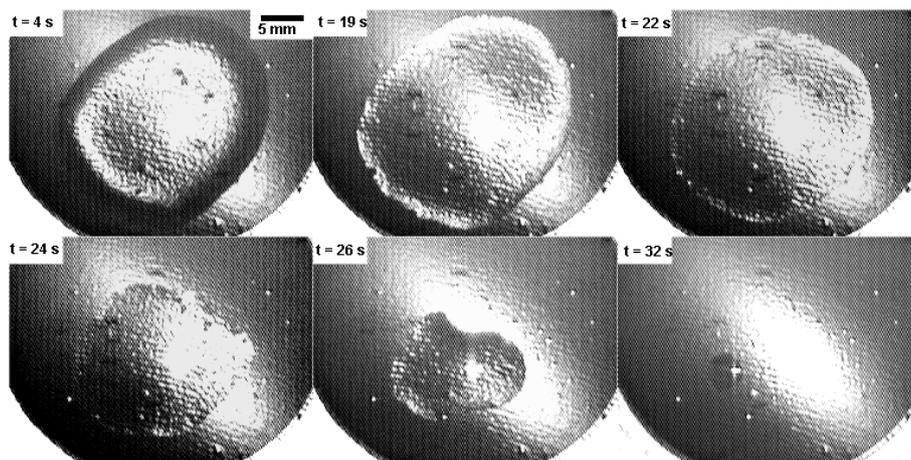


FIGURE 3.29: Crêpe d'eau pure sur une membrane Isopore ($\Delta P = 2650 \text{ Pa}$).

En filmant de dessus (cf. Fig. 3.29), on mesure facilement le rayon R de la crêpe. On a représenté l'évolution du rayon R , divisé par le rayon initial R_0 , en fonction du temps pour différentes vitesses d'aspiration en échelle semi-logarithmique (cf. Fig. 3.30). Comme pour les gouttes, on aperçoit plusieurs types de régimes liés à l'ancrage de la ligne de contact.

Pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur de reculée e_r , la ligne de contact reste accrochée aux défauts rugueux de la surface puisque l'angle de contact entre la crêpe et la membrane est supérieur à l'angle de reculée θ_r . C'est le **Régime Coincé de Gravité** (RCG).

Dès que l'épaisseur de la crêpe atteint la valeur de l'épaisseur de reculée (c'est à dire

que l'angle de contact atteint celle de θ_r), la ligne de contact se décroche et le rayon de la crête diminue. C'est le **Régime Décoincé de Gravité** (RDG).

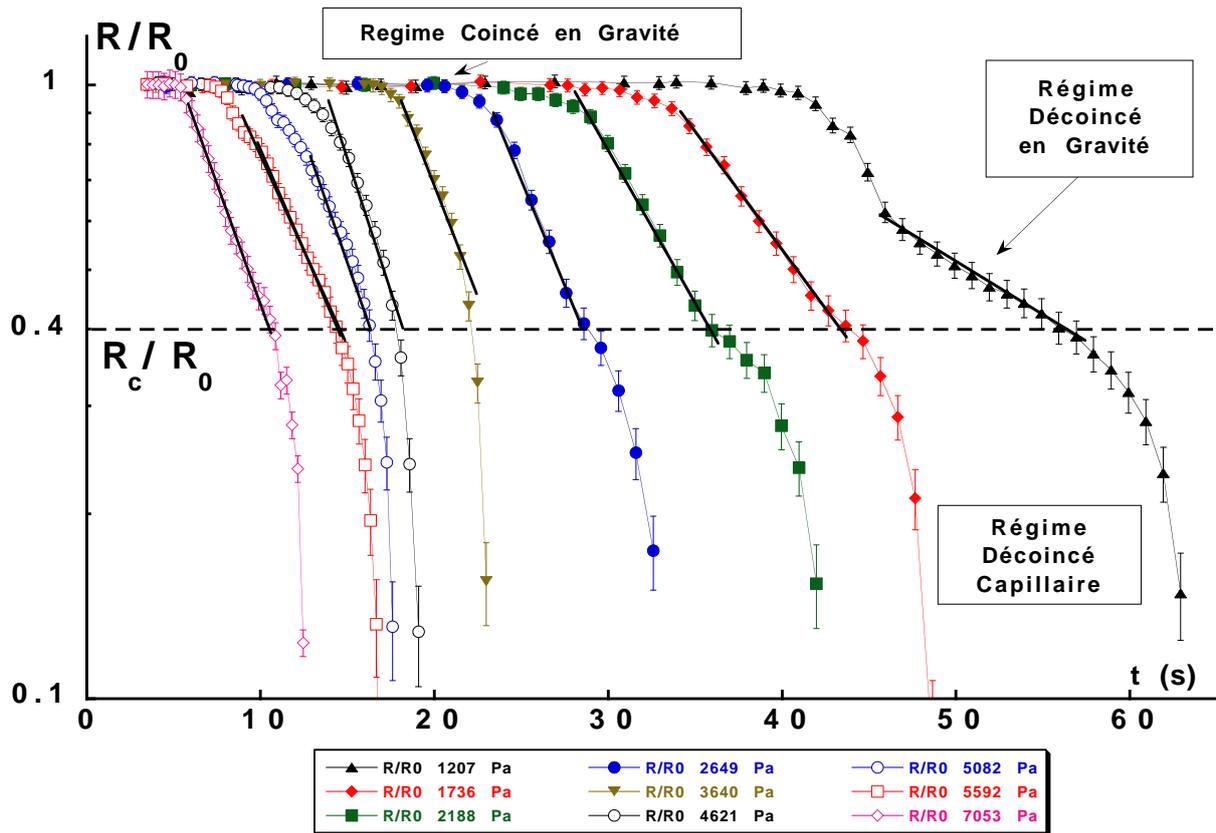


FIGURE 3.30: Rayon d'une crête de gravité en fonction du temps lorsque l'on fait varier la vitesse d'aspiration J .

• Le Régime Coincé de Gravité

Au début du phénomène de suction, le rayon de la crête est constant et son épaisseur décroît linéairement en fonction du temps. La vitesse de décroissance $-\frac{de}{dt}$ est également une fonction linéaire de la pression d'aspiration ΔP (cf. Fig. 3.31).

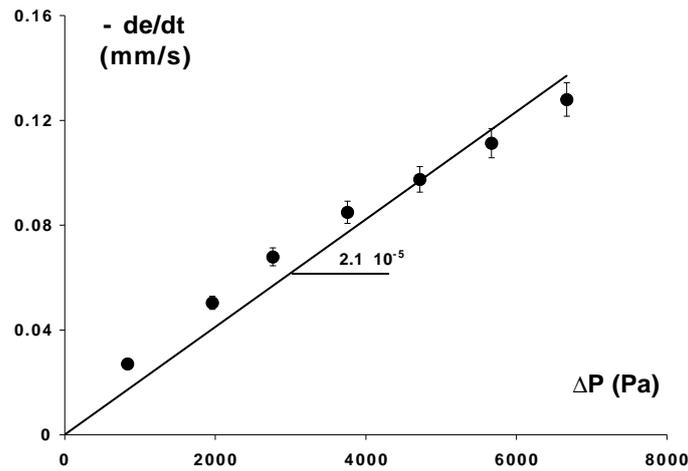


FIGURE 3.31: Vitesse de décroissance de l'épaisseur e en fonction de la pression d'aspiration ΔP .

- **Le Régime Décoincé de Gravité**

Lorsque le rayon n'est plus constant, en traçant la courbe $R(t)$ en échelle semi-logarithmique (cf. Fig. 3.30), on voit que la décroissance est exponentielle. On approxime les courbes par la fonction :

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right)$$

On trace alors la constante de temps τ de l'exponentielle en fonction de l'inverse de la pression d'aspiration ΔP (cf. Fig. 3.32) :

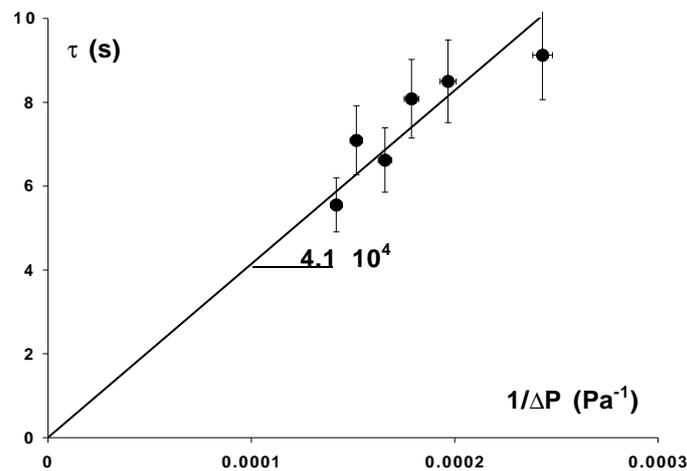


FIGURE 3.32: τ en fonction de la pression appliquée ΔP .

on trouve que :

$$\tau \approx \frac{4.1 \cdot 10^4}{\Delta P}$$

– **Le Régime Décoincé Capillaire**

Lorsque le rayon de la crêpe devient inférieur à $R_c \approx 4.8 \text{ mm} = 2\kappa^{-1}$, il décroît linéairement avec le temps : on retrouve le Régime Décoincé en régime capillaire précédemment étudié avec les petites gouttes.

3.7 Discussion

On étudie le comportement d'une goutte déposée sur un substrat poreux et aspirée à travers celui-ci. On se place en premier dans la cas des « petites gouttes » en forme de calotte sphérique.

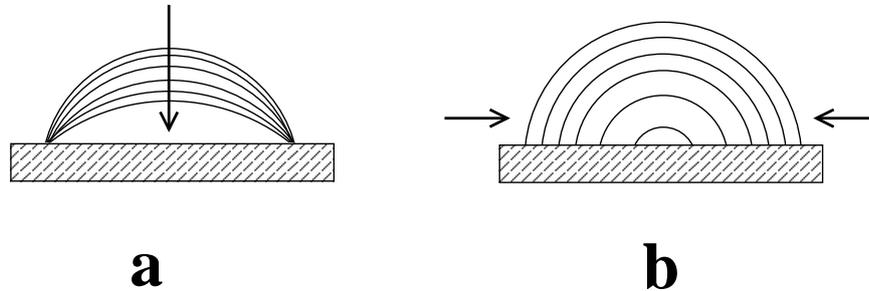


FIGURE 3.33: a) Le Régime Coincé b) Le Régime Décoincé.

3.7.1 Evolution du volume

A partir des mesures du volume de la goutte, on a tracé la vitesse d'aspiration J en fonction de $\frac{\Delta P}{\eta L}$. Pour les deux types de membranes, on a obtenu des droites, dont la pente est égale à la perméabilité de la membrane (cf. Fig. 3.24). On retrouve donc la loi de Darcy (cf. Eq. 3.14).

Pour la membrane Isopore, on mesure une perméabilité $\mathcal{K} = 0.25 \pm 0.1$ mDa, ce qui est en bon accord avec la mesure directe (cf. tab. 3.1). De cela, on déduit que la succion de la goutte suit très bien la loi de Darcy parce que la contribution de la loi de Laplace dans la goutte ($\Delta P_L \sim 2 \frac{\gamma}{R}$) avec $\gamma \sim 60 \cdot 10^{-3}$ Pa.s et $R \sim 10^{-3}$ m est évaluée à 120 Pa, ce qui apporte une correction négligeable à la pression de succion $\Delta P \sim 5000$ Pa.

Pour la membrane Durapore, la perméabilité mesurée est alors de 1.8 mDa pour de l'eau pure et de 1.9 mDa pour un mélange eau/glycérol composé à 80% de glycérol (cf. Fig. 3.24 b). L'erreur est de 0.2 mDa par rapport aux mesures directes (cf. tab. 3.1).

En changeant la taille des pores du verre fritté (de 12 à 120 μm), on ne voit pas de changement sur la mesure de la perméabilité. Par conséquent, le verre fritté n'influence pas l'aspiration à travers la membrane, ce qui est cohérent avec ce que nous avons supposé plus haut. On conclut finalement que dans le cas de la membrane hydrophobe, la succion de la goutte suit assez bien la loi de Darcy.

3.7.2 Le Régime Coincé

La goutte s'étale, mais ses bords sont attachés à la surface à cause de l'hystérésis de l'angle de contact : son rayon demeure constant (cf. Fig. 3.33 a). La goutte est aspirée à travers le milieu poreux à la vitesse J . Son volume Ω diminue ce qui entraîne une

variation de sa hauteur h et de l'angle de contact θ entre la goutte et la membrane poreuse. La variation du volume s'écrit :

$$\frac{d\Omega}{dt} = -J \cdot \Pi R^2 \quad (3.27)$$

De plus, dans l'approximation des petits angles, on connaît une expression approchée du volume :

$$\Omega \cong \frac{\Pi}{4} \theta R^3 \quad (3.28)$$

En substituant (3.28) dans (3.27), on obtient l'expression :

$$\frac{R}{2} \frac{d\theta}{dt} \cong -2J$$

Or, la hauteur h et l'angle de contact θ sont liés par la relation

$$h = R \tan\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

donc, $\frac{dh}{dt} = \frac{R}{2 \cdot \cos^2\theta} \frac{d\theta}{dt} \cong \frac{R}{2} \frac{d\theta}{dt}$, ce qui conduit à :

$$\frac{dh}{dt} \cong -2J \quad (3.29)$$

$$h \cong h_{(t=0)} - 2Jt$$

Expérimentalement, le rayon R de la goutte est constant et la hauteur h diminue linéairement avec le temps (cf. Fig. 3.25). On a tracé dh/dt en fonction de la vitesse d'aspiration J (cf. Fig. 3.26 et 3.27) : on obtient une droite de pente égale à -2 ± 0.1 . L'équation (3.29) est correcte avec une erreur de 5%. On a également vérifié que l'angle de contact θ diminuait linéairement avec le temps (cf. Fig. 3.34).

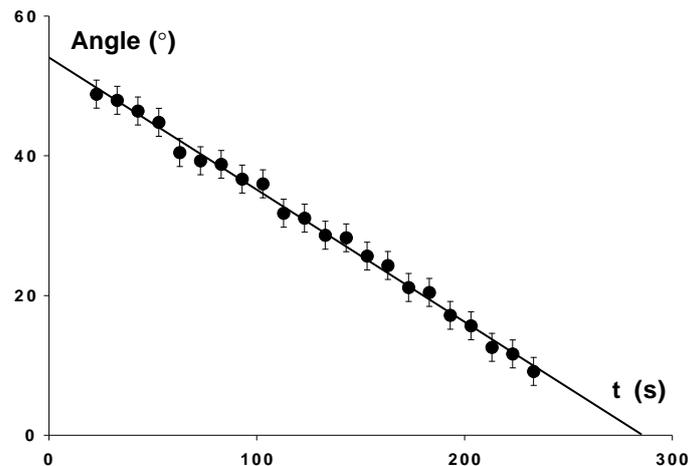


FIGURE 3.34: Angle de contact d'une goutte composée de 80% de glycérol sur une membrane Isopore aspirée avec une pression de 4260 Pa.

3.7.3 Le Régime Décoincé

On s'intéresse maintenant à la dynamique de la ligne de contact. Dans le cas du mouillage partiel sur des surfaces idéales, une goutte déposée a la forme d'une calotte sphérique à l'équilibre, caractérisée par un angle de contact d'équilibre θ_E . Si l'angle de contact θ est différent de θ_E , la ligne de contact avance à la vitesse $U(\theta)$. Comme on l'a vu, l'équation du mouvement est obtenue par l'équilibre des deux forces :

i) La force motrice F : $F = \gamma(\cos \theta_E - \cos \theta)$ est la force d'Young non compensée [16].

ii) La force de friction F_v : dans la limite des petits angles, on s'attend à ce que la dissipation soit dominée par la viscosité : $F_v = 3\eta \frac{U}{\theta} \ln$ où η est la viscosité de la goutte et \ln est un facteur logarithmique qui dépend du système solide/liquide ($5 \leq l_n \leq 15$).

En égalisant les deux forces F et F_v , on retrouve la vitesse d'étalement (cf. Eq. 1.24) :

$$U = \frac{V^*}{3 l_n} (\cos \theta_E - \cos \theta) \theta \quad (3.30)$$

où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$ est une vitesse caractéristique.

Le mouvement de la ligne de contact sur un substrat à grande hystérésis, comme les membranes poreuses, est plus délicat parce que l'on doit prendre en compte l'ancrage de la ligne de contact sur les défauts [17]. Quand la ligne de contact recule (cf. Fig. 3.33 (b)), l'angle de contact d'équilibre θ_E devient l'angle de reculée θ_r . L'influence de l'hystérésis se traduit par le remplacement de θ_E par θ_r dans l'équation de dynamique (3.30) et on obtient la relation :

$$U = \frac{V^*}{3 l_n} (\cos \theta - \cos \theta_r) \theta \quad (3.31)$$

Dans le cas particulier de la succion de goutte, il faut prendre en compte l'influence de la vitesse d'aspiration vertical J et considérer la relation (3.19). Expérimentalement, J est très faible, on est dans la situation où $U \sim \frac{J}{\theta_r} \ll V^*$. Alors, la relation (3.31) nous permet d'évaluer θ : $\cos \theta - \cos \theta_r \ll 1$, c'est à dire $\theta = \theta_r$. On peut considérer que la goutte recule avec un angle de contact dynamique égal à l'angle de reculée θ_r .

Pour décrire la cinétique $R(t)$ de reculée de la goutte en Régime Décoincé, on tient compte des équations de conservation du volume (Eq. 3.28) en supposant que l'angle de contact dynamique est constant :

$$\frac{dR}{dt} \cong -\frac{4 J}{3 \theta_r} \quad (3.32)$$

alors :

$$R \cong R_{(t=0)} - \frac{4 J}{3 \theta_r} t$$

On trace la vitesse de suction J en fonction de $\frac{dR}{dt}$ (cf. Fig. 3.28). Les points sont assez dispersés. En effet, lorsque le rayon décroît, la hauteur de la goutte est très faible et il est difficile de mesurer exactement les différentes grandeurs. La pente de cette droite est $\frac{3}{4} \theta_r$ en accord avec la relation (3.32). Alors, on trouve expérimentalement $\theta_r \approx 10^\circ$. On recommence le calcul pour les deux types de membranes (Isopore et Durapore) et pour les deux liquides (eau pure et mélange eau/glycérol avec 80% de glycérol) (cf. tab. 3.4).

Angles (°)	eau ± 2	80% de glycérol ± 2	θ_r eau ± 1.8	θ_r 80% de glycérol ± 1.4
Isopore	13.2	10	10.7	11.0
Durapore	12.8	10.5	11.5	12.1

TABLE 3.4 – Angles déduits des mesures de rétraction de la goutte.

Les deux colonnes de gauches sont les angles θ_r déduits de la relation (3.32) et les deux colonnes de droite sont les valeurs des mesures directes. Les résultats sont satisfaisants et en accord avec les mesures directes dans la limite des erreurs expérimentales.

3.7.4 Cas des crêpes de gravité

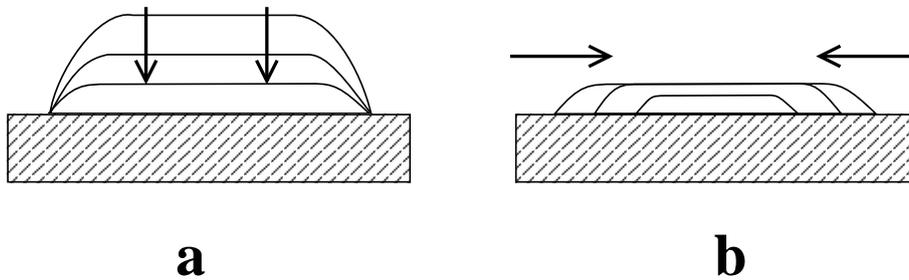


FIGURE 3.35: a) Le Régime Coincé de Gravité b) Le Régime Décoincé de Gravité.

Le Régime Coincé de Gravité

On dépose une crêpe de gravité sur le substrat et on l'aspire à la vitesse J . Tout d'abord, la ligne de contact reste ancrée aux défauts de la surface. Son rayon R_0 est constant et son volume s'écrit $\Omega = \Pi R_0^2 e$, où e est l'épaisseur de la crêpe. La variation du volume est alors :

$$\frac{d\Omega}{dt} = \Pi R_0^2 \frac{de}{dt} = -J \Pi R_0^2$$

donc,

$$\frac{de}{dt} = -J \quad (3.33)$$

$$e = e_0 - J t$$

En supposant une forme d'équilibre quasi statique, l'épaisseur e est liée à l'angle de contact θ par la relation $e = \kappa^{-1} \theta$. Alors, l'angle de contact décroît linéairement avec le temps :

$$\theta = \theta_a - J \kappa t$$

L'angle θ décroît jusqu'à la valeur de l'angle de reculée θ_r et l'épaisseur e jusqu'à l'épaisseur de reculée $e_r = \kappa^{-1} \theta_r$.

Expérimentalement, on observe que la vitesse $\frac{de}{dt}$ décroît linéairement avec la pression ΔP d'aspiration (cf. Fig. 3.31). Or, la relation (3.33) peut être réécrite, en tenant compte de la loi de Darcy (3.14), en fonction de ΔP :

$$-\frac{de}{dt} = \frac{\mathcal{K}}{\eta L} \Delta P$$

A partir des caractéristiques de la membrane Isopore (cf. tab. 3.1), on calcule

$$-\frac{de}{dt} (mm/s) \approx 2.2 \cdot 10^{-5} \Delta P$$

Expérimentalement, pour la membrane Isopore et de l'eau pure, la pente de la droite de la courbe (3.31) est de $2.1 \cdot 10^{-5}$, ce résultat est en bon accord avec notre calcul théorique.

Le Régime Décoincé de Gravité

Lorsque l'angle de contact est proche de l'angle de reculée, la ligne de contact se décroche et le rayon R décroît. Quant à l'épaisseur e , elle est constante et égale à l'épaisseur de reculée $e_r = \kappa^{-1} \theta_r$. Le volume de la crête s'écrit :

$$\Omega = \Pi R^2 e_r$$

En substituant cette équation dans la relation (3.27), on obtient l'expression :

$$\frac{dR}{R} = \frac{-J}{2e_r} dt$$

On intègre cette équation avec la condition initiale $R = R_0$ à $t = t_0$:

$$R = R_0 \exp \left\{ -\frac{t - t_0}{\tau} \right\} \text{ ou } \tau = \left| \frac{2e_r}{J} \right| \quad (3.34)$$

On a observé expérimentalement que τ était proportionnel à l'inverse de la pression d'aspiration ΔP (cf. Fig. 3.32) et on connaît la valeur de la perméabilité \mathcal{K} de la membrane Isopore. Alors, à partir de la valeur de la pente de la courbe $\tau = f(\Delta P)$, on calcule l'épaisseur de reculée e_r de la crêpe en utilisant les relations (3.34) et (3.14) :

$$e_r \approx \frac{4.1 \cdot 10^4}{2} \frac{\mathcal{K}}{\eta L}$$

On trouve que :

$$e_r \approx 0.45 \text{ mm}$$

On filme le profil de la crêpe pendant ce régime et on mesure son épaisseur, qui est de 0.5 ± 0.02 mm. Cette mesure est en bon accord avec notre calcul.

Lorsque le rayon de la crêpe devient proche de la longueur capillaire, il décroît linéairement avec le temps et on retrouve le Régime Décoincé où les forces capillaires sont dominantes (cf. Eq. (3.32)).

3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié l'aspiration de deux liquides : de l'eau pure et un mélange d'eau et de glycérol composé à 80 % de glycérol à travers deux milieux poreux : le premier est hydrophile avec une structure de pores capillaires (Isopore) et le second hydrophobe avec des pores interconnectés (Durapore).

Pour la succion de petites gouttes sphériques, on a observé deux régimes : *i*) le **Régime Coincé** : le rayon R de la zone de contact entre la goutte et le substrat est constant et l'épaisseur h de la goutte décroît linéairement avec le temps ; et *ii*) le **Régime Décoincé** : l'angle de contact θ est constant et le rayon R décroît linéairement. De plus, on a vérifié que lorsque le rayon diminue, l'angle de contact est proche de l'angle de reculée.

Pour la succion des flaques de gravité, on a observé trois régimes : *i*) le **Régime Coincé de Gravité** : le rayon R est constant et l'épaisseur e décroît linéairement avec le temps ; *ii*) le **Régime Décoincé de Gravité** : le rayon suit une fonction exponentielle du temps et *iii*) lorsque le rayon est plus petit que la longueur que la longueur capillaire κ^{-1} , le **Régime Décoincé** du régime capillaire. Nos résultats expérimentaux ont pu être interprétés en supposant que la goutte a une forme de quasi équilibre et que la loi de Darcy est suivie pour la succion.

Malheureusement, on n'a pas pu observer le régime transitoire prédit dans la section (§3.4) sur la pénétration forcée de goutte [3]. En effet, le durée caractéristique τ de ce régime peut être évaluée à partir de la relation (3.21) : $\tau \sim \frac{R}{V^* \theta_E^3} \sim 3 \text{ ms}$ pour l'eau et $\sim 200 \text{ ms}$ pour 80% de glycérol, ce qui est trop court pour être étudié à la cadence vidéo ($\Delta t = 40 \text{ ms}$).

Bibliographie

- [1] PHILIP J. R. Flow in Porous Media. *Ann. Rev. Fluid.*, **2** :177, 1970.
- [2] DEEGAN R., BAKAIJN O., DUPONT T., and HUBER G. and NAGEL R. and WITTEN T. Capillary Flow as the cause of Ring Stains from dried Liquid Drops. *Nature*, **389** :827 – 829, 1997.
- [3] ARADIAN A., RAPHAËL E., and de GENNES P.G. Dewetting on Porous Media with Aspiration. *Eur. Phys. J. E*, **2** :367 – 376, 2000.
- [4] MARMUR A. Penetration of a Small Drop into a Capillary. *J. Colloid Interface Sci.*, **122** :209 – 219, 1988.
- [5] MARMUR A. The Radial Capillary. *J. Colloid Interface Sci.*, **124** :301 – 308, 1988.
- [6] GUYON E., HULIN J. P., and PETIT L. *Hydrodynamique physique*. Editions du CNRS, 1991.
- [7] NOVELLANI H., SANTINI R., and TADRIST L. Experimental Study of the Porosity of loose Stacks of stiff cylindrical Fibres ; Influence of the Aspect Ratio of Fibres. *Eur. Phys. J. B*, **13** :571 – 578, 2000.
- [8] DARCY H. P. G. *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Victor Dalmont, Paris, 1856.
- [9] ANDRADE J.S., COSTA U.M.S., et al. Inertial Effects on Fluid Flow through Disordered Porous Media. *Phys. Rev. Letters*, **82** :5249 – 5252, 1999.
- [10] CHAPLAIN V., ALLAIN C., and HULIN J.P. Tracer Dispersion in Power Law Fluids Flow through Porous Media : Evidence of a cross - over from a logarithmic to a power law behaviour. *Eur. Phys. J. B*, **6** :225 – 231, 1998.
- [11] PEZRON I., BOURGAIN G., and QUERE D. Imbibition of a Fabric. *J. Colloid Interface Sci.*, **173** :319 – 327, 1995.
- [12] GUNDKE K., BOGUMIL T., GIETZELT T., JACOBASCH H.-J., KWOK D.Y., and NEUMANN A.W. Wetting Measurements on smooth, rough and porous solid Surfaces. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **101** :58 – 68, 1996.
- [13] BORHAN A. and RUNGTA K.K. An Experimental Study of the Radial Penetration of Liquids in Thin Porous Substrates. *J. Colloid Interface Sci.*, **158** :403 – 411, 1993.

- [14] DENESUK M. et al. Capillary Penetration of Liquid Droplets into Porous Materials. *J. Colloid Interface Sci.*, **158** :114 – 120, 1993.
- [15] DENESUK M. et al. Dynamics of Incomplete Wetting on Porous Materials. *J. Colloid Interface Sci.*, **168** :142 – 151, 1994.
- [16] BROCHARD-WYART F. and de GENNES P.G. Dynamics of Partial Wetting. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39** :1 – 11, 1992.
- [17] RAPHAEL E. and de GENNES P.G. Dynamics of Wetting with nonideal Surfaces. the Single Defect Problem. *J. Chem. Phys.*, **90** :7577, 1989.

Chapitre 4

DÉMOUILLAGES SUR UN SUBSTRAT POREUX

Notre but est d'étudier le démoillage de membranes poreuses. Citons un exemple qui illustre bien ce phénomène :

lorsque l'on peint un mur avec une peinture un peu trop liquide, on forme un film mince. Mais, souvent, une couche ne suffit pas : elle s'absorbe dans le revêtement en plâtre. Il faut étaler une nouvelle couche jusqu'à ce que le mur soit saturé en peinture. Même à ce stade, la rugosité du mur est telle qu'un mince film est instable et va démoiller. Une dernière couche épaisse est nécessaire pour obtenir un revêtement convenable.

La suppression de films liquides par démoillage sur des substrats lisses et chimiquement homogènes est maintenant bien comprise [1] [2]. Un film est instable lorsque son épaisseur est inférieure à une épaisseur critique $e_c = 2 \kappa^{-1} \sin \frac{\theta_E}{2}$ où κ^{-1} est la longueur capillaire et θ_E est l'angle de contact à l'équilibre entre le liquide et le substrat. Il démoille par nucléation et croissance d'un trou sec $R(t)$ bordé par un bourrelet collectant le liquide. La vitesse de démoillage V est constante avec le temps. Pour les films minces ($e \ll e_c$), $V \sim V^* \theta_E^3$ où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$ est une vitesse capillaire caractéristique (γ est la tension de surface et η la viscosité du liquide).

Le cas des substrats réels (rugueux ou chimiquement hétérogènes) a également été étudié : ce cas est plus complexe car on doit tenir compte de l'hystérésis de l'angle de contact. Les études de C. Andrieu [3] ont montré qu'il suffit de remplacer alors θ_E par l'angle de contact de reculée θ_r : e_c devient e_r et $V \sim V^* \theta_r^3$.

Dans notre situation, on se retrouve face à trois difficultés : *i*) la surface est rugueuse et les effets de l'hystérésis sont élevés ; *ii*) la mouillabilité du substrat dépend du degrés d'humidité : les angles de contact d'avancée et de reculée sont différents si la membranes est sèche ou imbibée ; *iii*) deux modes de retrait aspiration/démoillage sont en compétition.

Récemment, l'aspiration simple de films nanoscopiques (l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre) et le problème de Landau-Levich, où une plaque poreuse est retirée verticalement d'un bain liquide en emportant un film avec elle, ont été décrits théoriquement [4].

On présente ici la première étude portant sur le phénomène couplé d'aspiration

et de démouillage de films macroscopiques sur des membranes poreuses. Deux mécanismes différents vont entraîner la disparition du film : *i*) la pénétration spontanée (dans le cas des substrats poreux hydrophiles secs) ou forcée (aspiration contrôlée à travers la membrane) et *ii*) le démouillage classique pour des films d'épaisseur inférieure à e_r .

Outre l'enjeu fondamental, nos études peuvent avoir des applications dans l'impression offset. Ce mode d'impression se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord les négatifs des documents à imprimer sont reproduits sur une plaque métallique en relief. Ce procédé se réalise de manière photographique : le montage du film en contact avec la plaque photosensible est exposé à la lumière, puis la plaque est traitée chimiquement. Le résultat est une mince plaque métallique en relief positif qui recevra l'encre et l'eau lors de l'impression.

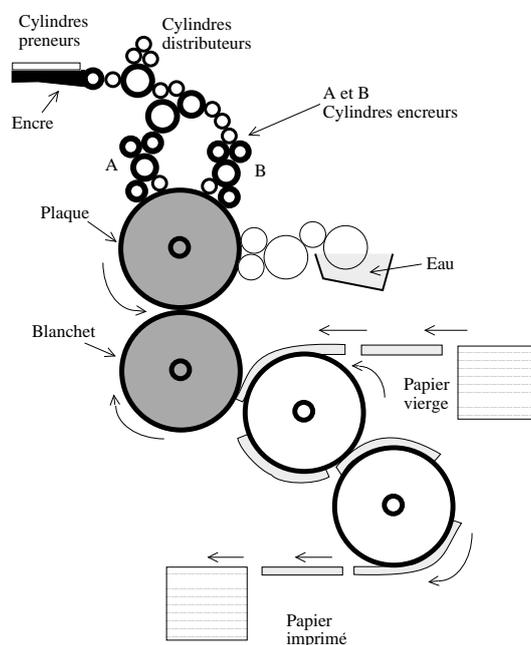


FIGURE 4.1: Représentation schématique d'un module d'impression de la méthode offset

L'impression proprement dite se déroule en 6 étapes (cf. Fig. 4.1) : *i*) Les rouleaux encres alimentent en encre le cylindre de la plaque d'impression ; *ii*) d'autres rouleaux alimentent en eau le cylindre de la plaque d'impression ; *iii*) certaines surfaces de la plaque sont alors encrées, les autres par effet de l'eau repoussent l'encre ; *iv*) par rotation, cette encre est transférée au blanchet (pas l'eau) ; *v*) le blanchet transfère alors l'encre sur le papier ; *vi*) le papier est acheminé par des rouleaux. L'étape qui nous intéresse est la cinquième. En effet, le film d'encre déposé par le blanchet sur le papier peut être instable et démouiller, ce qui nuit à la qualité de l'impression (ce que l'on appelle le moutonnage). Pour mieux comprendre ces phénomènes, on s'est penché sur le démouillage de films sur les milieux poreux.

Ce chapitre est organisé de la façon suivante :

Dans un premier temps, on rappelle les résultats obtenus pour le démouillage d'un film liquide mince ou épais sur des substrats solides lisses.

Dans un deuxième temps, on discute les résultats des expériences de démouillage de films épais sur des membranes poreuses sèches et hydrophobes sans aspiration verticale ($J = 0$).

Enfin, on considère le démouillage forcé d'un film liquide déposé sur une membrane poreuse à travers laquelle on aspire le liquide. On étudie la croissance d'un trou sec dans ce film pompé avec une vitesse d'aspiration J verticale. On décrira l'influence de la viscosité et de l'épaisseur du film ainsi que celle de la vitesse d'aspiration sur la cinétique d'ouverture du trou.

4.1 Démouillage sur un solide

4.1.1 Stabilité d'un film liquide

Dans ce paragraphe, on s'intéresse au démouillage d'un film liquide sur un substrat solide parfait et non mouillant. Le film est étalé par exemple par « spin coating » (ou méthode de la tournette). L'énergie libre par unité de surface \mathcal{F} s'établit comme pour les crêpes de gravité (cf. §1.2.2) :

$$\mathcal{F}(e) = \gamma + \gamma_{sl} + \mathcal{G}(e) + \mathcal{P}(e)$$

où :

- $\mathcal{G}(e) = \frac{1}{2} \rho g e^2$ est l'énergie gravitationnelle, qui est dominante pour les films macroscopiques ($e > \mu m$).
- $\mathcal{P}(e)$ décrit la contribution des forces à longue portée (cf. §1.2.3 et Eq. 1.9).

Pour les films macroscopiques, on néglige la contribution des forces à longue portée devant la gravité.

$\mathcal{F}(e)$ est représentée sur la courbe (4.2). Pour déterminer les zones de stabilité du film, on utilise la construction de Maxwell comme pour les changements d'état en thermodynamique. Ici, les deux phases sont le film liquide et le solide sec ($e = 0$).

La limite de stabilité du film est définie par l'épaisseur critique e_c qui est le point de la courbe $\mathcal{F}(e)$ dont la tangente passe par $\mathcal{F}(0) = \gamma_{sg}$.

L'équation de la tangente est

$$y = \left(\frac{d\mathcal{F}}{de} \right)_{e_c} e + \gamma_{sg}$$

Elle coupe $\mathcal{F}(e)$ en e_c :

$$\gamma + \gamma_{sl} + \frac{1}{2} \rho g e_c^2 = \rho g e_c \times e_c + \gamma_{sg} \iff \gamma + \gamma_{sl} - \gamma_{sg} = \frac{1}{2} \rho g e_c^2$$

$$S = - \frac{1}{2} \rho g e_c^2 \quad (4.1)$$

Le film est stable pour les épaisseurs supérieures à l'épaisseur e_c . On remarque que cette épaisseur critique est égale à l'épaisseur d'équilibre d'une crêpe de gravité (cf. Eq. 1.7). En effet, dans ce cas, il y a coexistence entre les deux états : film liquide et substrat sec.

Les films d'épaisseur inférieure à e_c sont thermodynamiquement instables. Dans ce domaine d'instabilité, on peut définir un domaine de métastabilité :

- $e_i < e < e_c$: $\left(\frac{d^2\mathcal{F}}{de^2} \right) (e) > 0$, le film est métastable. C'est dans ce domaine d'épaisseur que l'on pourra étudier le démouillage initié par nucléation d'un trou sec.

- $e < e_i$: $\left(\frac{d^2\mathcal{F}}{de^2}\right)(e) > 0$, le film est instable, il y a apparition simultanée et spontanée de nombreuses zones sèches pour aboutir finalement à la formation de petites gouttelettes.

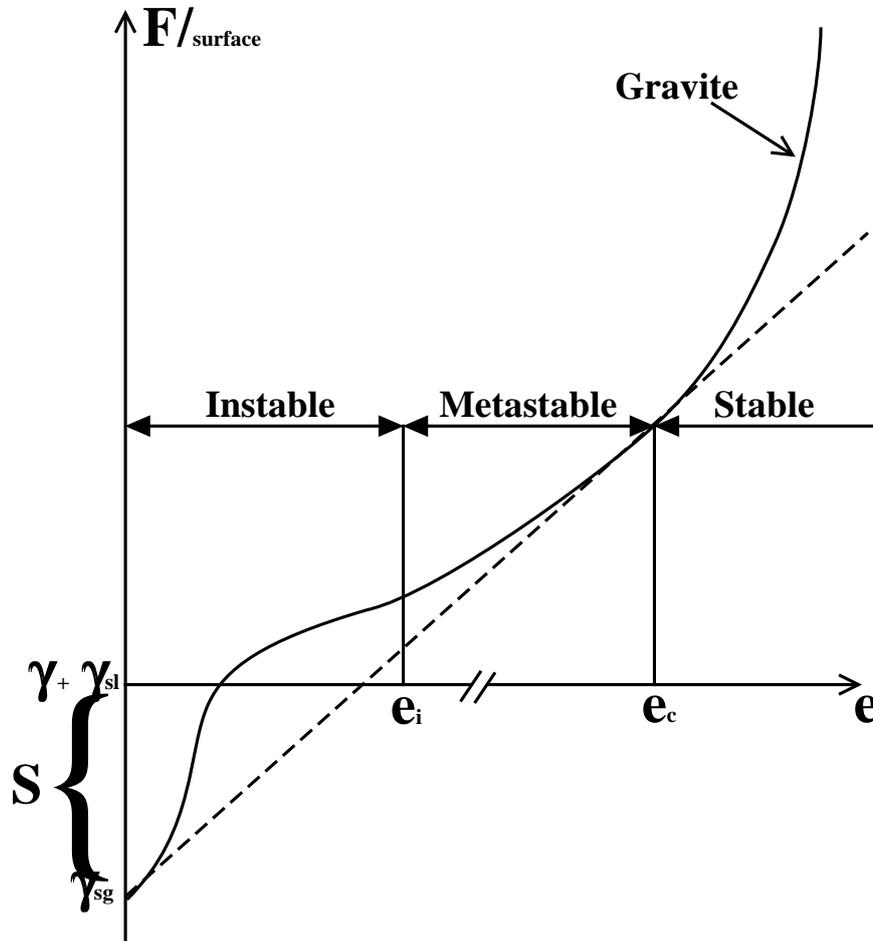


FIGURE 4.2: Diagramme de stabilité d'un film liquide en fonction de son épaisseur.

Sur un substrat solide non mouillant ($S < 0$), un film liquide est métastable et démoille pour des épaisseurs inférieures à l'épaisseur critique e_c qui correspond à l'épaisseur des crêpes de gravité à l'équilibre.

4.1.2 Dynamique du démoillage

Films minces (régime capillaire)

Le film a une très faible épaisseur ($e \ll 1$ mm) si bien que les effets de la gravité sont négligeables. Lorsque l'on nucléé un trou sec dans le film, il s'ouvre et la zone sèche s'agrandit avec formation d'un bourrelet autour du trou [5]. La vitesse d'ouverture du trou est inversement proportionnelle à la viscosité η du film et proportionnelle à θ_E^3 où θ_E est l'angle d'équilibre d'une goutte du liquide en mouillage partiel sur le substrat [2].

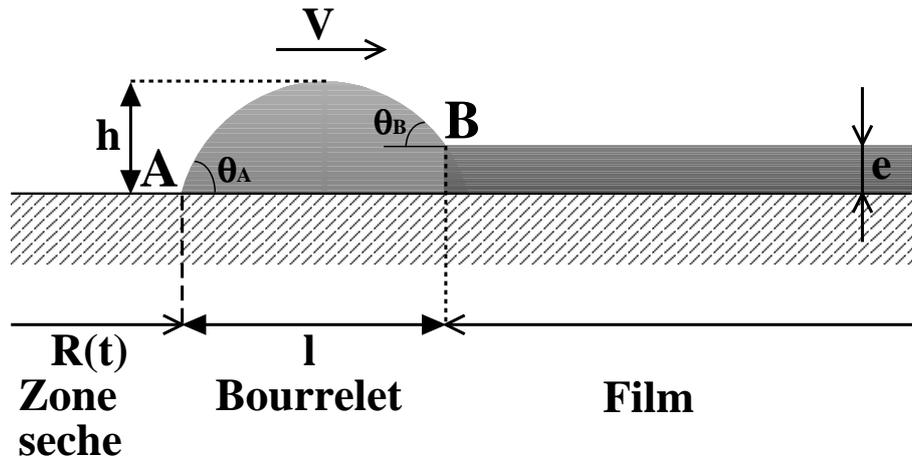


FIGURE 4.3: Démoillage d'un film liquide mince.

Lorsque le trou s'ouvre, la zone sèche grandit. Le liquide, qui s'y trouvait auparavant, est collecté dans un bourrelet qui se forme progressivement autour de la zone sèche. La figure (4.3) est une vue en coupe de ce bourrelet, délimité par ses bords A et B. Comme pour l'étalement des gouttes en mouillage partiel (cf. §1.3.3), la dissipation dans le bourrelet a lieu près de ses bords et les vitesses des lignes de contact s'écrivent (cf. Eq. 1.24) :

– **en A**

Le coin de liquide se déplace à la vitesse V_A et l'angle de contact entre le bourrelet et le substrat est un angle de contact dynamique θ_A . La relation (1.24) devient :

$$V_A = \frac{V^*}{6 \ln_A} \theta_A (\theta_E^2 - \theta_A^2) \quad (4.2)$$

où \ln_A est le coefficient logarithmique défini auparavant ($5 < \ln < 15$).

– **en B**

Le coin de liquide se déplace à la vitesse V_B et l'angle dynamique est θ_B . Comme le coin de liquide est en contact avec le film liquide qui est de même nature, l'angle d'équilibre θ_E est nul (un liquide s'étale toujours sur lui-même) :

$$V_B = \frac{V^*}{6 \ln_B} \theta_B (\theta_B^2 - 0) \quad (4.3)$$

\ln_B est inférieur à \ln_A car, si la ligne recule sur un solide sec, elle avance en glissant sur un film d'épaisseur e . La dissipation visqueuse en B est abaissée, ce qui se traduit par $\ln_B < \ln_A$.

On suppose que la pression s'équilibre très vite à l'intérieur du bourrelet et est uniforme. Le bourrelet a alors une forme circulaire (loi de Laplace) et on peut considérer les angles dynamiques comme égaux

$$\theta_A = \theta_B = \theta_d$$

La largeur l du bourrelet augmente peu par rapport à l'augmentation du rayon R de la zone sèche. En effet, tout le liquide qui se trouvait dans la zone sèche se retrouve maintenant dans le bourrelet, la conservation du volume s'écrit

$$\pi R^2 e \cong 2\pi R h l \quad (4.4)$$

où l est la largeur du bourrelet et h sa hauteur. En outre, h s'exprime en fonction de l par une relation géométrique : $h \cong \theta \frac{l}{2}$, donc (4.4) devient

$$e R \cong \theta l^2 \Leftrightarrow l \cong \sqrt{\frac{1}{\theta}} \sqrt{e R}$$

donc, en dérivant

$$\frac{dl}{dt} \cong \sqrt{\frac{1}{\theta}} \sqrt{\frac{e}{R}} \frac{dR}{dt} \quad (4.5)$$

Or, la taille du trou étant de l'ordre du millimètre et l'épaisseur du film de la dizaine de microns (film mince) [2], e est négligeable devant R : $e \ll R$. D'après la relation (4.5), on en déduit que

$$\frac{dl}{dt} \ll \frac{dR}{dt}$$

La largeur du bourrelet augmente peu par rapport au rayon du trou. On peut donc considérer que les deux coins de liquide avancent à la même vitesse

$$V_A = V_B = \frac{dR}{dt}$$

Egaler (4.2) et (4.3) conduit à

$$\theta_d = \frac{\theta_E}{\sqrt{2}} \quad (4.6)$$

en supposant $\ln_A = \ln_B$. En fait, $\ln_A \neq \ln_B$ et $\theta_d = cte \times \theta_E$. La vitesse de démouillage $V = \frac{dR}{dt}$ s'écrit en tenant compte de (4.3) :

$$V = \frac{V^*}{12 \ln} \frac{\theta_E^3}{\sqrt{2}}$$

où \ln est un coefficient logarithmique effectif dépendant de \ln_A et de \ln_B .

Expérimentalement, C. Redon a observé le démouillage de films de PDMS de différents poids moléculaires ou d'alcanes de taille de chaîne variable sur des wafers de silicium [2]. La cinétique d'ouverture du trou à vitesse constante est bien vérifiée ainsi que les dépendances en V^* et en θ_E . En outre le facteur logarithmique a été mesuré : il est compris entre 10 et 20 pour les PDMS et vaut 6 pour les alcanes.

Les films minces démouillent à vitesse constante et la vitesse d'ouverture du trou a pour expression :

$$V = \frac{V^*}{12 \ln} \frac{\theta_E^3}{\sqrt{2}}$$

où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$ est une vitesse caractéristique.

Films épais (régime gravité)

Si l'épaisseur du film liquide est de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire κ^{-1} ou plus, il faut tenir compte des effets de la gravité et non plus seulement des forces capillaires comme dans le paragraphe précédent. On voit alors apparaître une influence de l'épaisseur du film sur la vitesse de démouillage, qui s'annule pour l'épaisseur critique e_c . Expérimentalement, on dépose un film d'eau sur une plaque de verre silanisée hydrophobe à l'intérieur d'un anneau mouillant (par exemple en métal ou en caoutchouc), qui sert à accrocher le bord du film. On pompe le liquide jusqu'à atteindre une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique e_c et on nucléé un trou en soufflant avec une pipette. Il y a apparition d'une zone sèche qui grandit avec le temps.

Comme pour les films minces, le démouillage d'un film épais débute par nucléation d'un trou qui s'ouvre et qui conduit à la formation d'un bourrelet qui collecte le liquide qui s'y trouvait précédemment. Le bourrelet est délimité par ses deux bords A et B (cf. fig. 4.4). Pour établir la cinétique d'ouverture du trou, on considère le bilan des forces appliquées au bourrelet : les forces de friction visqueuse, celles de tension superficielle et celles de gravité.

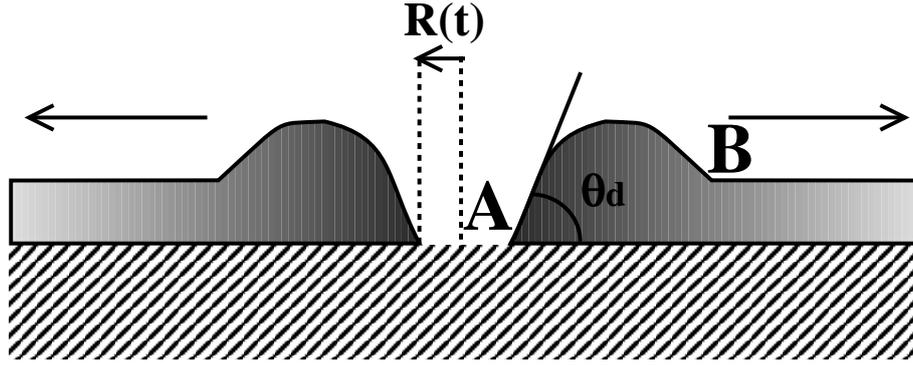


FIGURE 4.4: Démouillage d'un film liquide épais.

Aux temps longs, le bourrelet s'aplatit et la dissipation en volume peut l'emporter si $l > \kappa^{-1} \ln$. La vitesse de démouillage se met alors à décroître et $R \sim t^{2/3}$ [6]. Aux temps courts où le bourrelet est encore circulaire, on écrit, comme pour un coin liquide (cf. Eq. 1.14), les forces de dissipation visqueuse en A et en B (cf. fig. 4.4) [1] :

$$F_v^{A,B} = \frac{3\eta \ln^{A,B}}{\theta_d} V = \frac{3\eta}{\theta_E} \ln V \quad (4.7)$$

On élimine θ_d en écrivant les équations du déplacement des lignes de contact en A et en B séparément l'une de l'autre (cf. Eq. 4.2, 4.3 et 4.6) [2] et \ln est un facteur logarithmique dépendant de \ln^A et de \ln^B [7].

On écrit maintenant la relation fondamentale de la dynamique appliquée au bourrelet :

$$\frac{d(mV)}{dt} = -(F_v^A + F_v^B) - S - \frac{1}{2} \rho g e^2$$

où $S = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma)$ est le paramètre d'étalement correspondant aux forces capillaires et $\frac{1}{2} \rho g e^2$ aux forces gravitationnelles. De plus, on suppose que l'inertie du bourrelet est négligeable :

$$\frac{d(mV)}{dt} \ll 1$$

alors,

$$\frac{6\eta \ln}{\theta_E} V = -S - \frac{1}{2} \rho g e^2$$

De plus, on connaît une relation reliant S et l'épaisseur critique pour le démouillage e_c (cf. Eq. 4.1). Finalement, cette relation conduit à l'expression de la vitesse de démouillage V en fonction de l'épaisseur du film e :

$$V = \frac{\theta_E \rho g}{12 \eta \ln} (e_c^2 - e^2) \quad (4.8)$$

ou encore :

$$V = \frac{V^* \theta_E \kappa^2}{12 \ln} (e_c^2 - e^2) \quad (4.9)$$

où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$ est une vitesse caractéristique et $\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ la longueur capillaire. A la différence du film mince, on voit que la vitesse de dé mouillage décroît lorsque l'épaisseur du film croît jusqu'à s'annuler à l'épaisseur critique.

Les films épais dé mouillent à vitesse constante et la vitesse d'ouverture du trou a pour expression :

$$V = \frac{V^* \theta_E \kappa^2}{12 \ln} (e_c^2 - e^2)$$

où $V^* = \frac{\gamma}{\eta}$ est une vitesse caractéristique et κ^{-1} la longueur capillaire.

4.2 Démouillage sur un substrat poreux

Dans cette partie, on étudie la cinétique du dé mouillage d'un film liquide épais sur une membrane poreuse hydrophobe sèche sans aspiration verticale ($J = 0$). On commencera par une étude expérimentale, dont on discutera les résultats par la suite.

4.2.1 Système expérimental

Choix du substrat poreux

Comme pour l'aspiration forcée de gouttes, les milieux poreux seront des membranes poreuses. Pour étudier le dé mouillage, on choisira des membranes hydrophobes de type Durapore dont la taille des pores est de $0.2 \mu\text{m}$ (cf. §3.6.1).

Choix du liquide

Les liquides utilisés sont des mélanges d'eau et de glycérol : 50 %, 70 %, 80 % et 90 % de glycérol pour que l'on puisse faire varier la viscosité du mélange sur un grand domaine : de 6 mPa.s à 217 mPa.s tout en ne perturbant pas trop les autres paramètres physiques comme la tension superficielle ou la masse volumique (cf. tab. 4.1).

% Glycérol	η (mPa.s)	γ (mN/m)	κ^{-1} (mm)	V^* (m/s)
50	6	63.3	2.41	10.61
70	21.1	61.3	2.31	2.9
80	55.5	60.2	2.26	1.09
90	217	59.5	2.22	0.28

TABLE 4.1 – Mesures de la viscosité η , de la tension superficielle γ , de la longueur capillaire κ^{-1} et de la vitesse caractéristique V^* de mélanges d'eau/glycérol.

A cause de la rugosité de la membrane ($\pm 160 \text{ nm}$), on a vu précédemment que l'on avait une forte hystérésis. On mesure les angles d'avancée θ_a et de reculée θ_r à partir des épaisseurs d'avancée e_a et de reculée e_r des flaques de gravité (cf. Eq. 3.23 et 3.24). On mesure les diverses valeurs des épaisseurs e_r et e_a dans le cas des membranes sèches ou imbibées (cf. tab. 4.2). L'épaisseur de reculée e_r d'une flaque de gravité est aussi l'épaisseur critique pour le démoillage [2] [3]. Un film déposé sur un substrat solide rugueux est métastable en dessous de cette épaisseur critique e_r . Si l'épaisseur e est plus petite que e_r , on observe le démoillage du film par nucléation et croissance d'une zone sèche (cf. fig. 4.6).

Membrane	$\theta_a(^{\circ})$	$\theta_r(^{\circ})$	e_a (mm)	e_r (mm)
Sèche	93	17	3.3	0.65
Imbibée	36	12	1.4	0.48

TABLE 4.2 – Mesures des angles de reculée et d'avancée pour un mélange eau/glycérol composé de 80% de glycérol sur des membranes de type Durapore sèches ou imbibées.

Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la figure 4.5. Tout d'abord, la membrane sèche est fixée sur un disque de verre fritté pour éviter qu'elle ne se gondole à cause de sa flexibilité. De plus, on utilise deux joints toriques pour éliminer les fuites éventuelles que l'on pourrait avoir sur les bords de l'échantillon. Pour obtenir un film épais, on verse quelques millilitres de liquide sur la membrane avec une pipette et on ajuste son épaisseur en pompant le liquide à sa surface avec une fine pipette pasteur placée au dessus de l'échantillon. On évalue l'épaisseur du film en mesurant son poids avec une balance :

$$e = \frac{m}{\rho \pi R_0^2} \quad (4.10)$$

où m est la masse du film liquide, ρ la masse volumique du liquide et $R_0 = 20$ mm le rayon intérieur du disque métallique. La précision de la balance est de 0.01 g, donc l'erreur de mesure sur l'épaisseur est $\Delta e \sim 10 \mu m$.

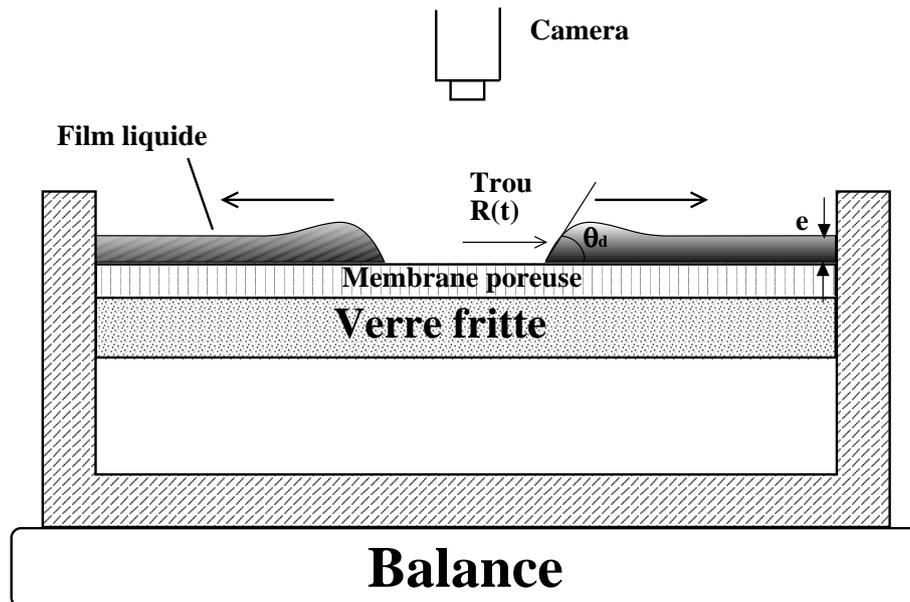


FIGURE 4.5: Système expérimental utilisé pour l'étude du démoillage sur substrat poreux.

Lorsque la valeur choisie de l'épaisseur est atteinte, on nucléé un trou dans le film en soufflant de l'air à l'aide d'une pipette et on observe un démoillage. L'ouverture du trou est filmée de dessus à l'aide d'une caméra (cf. fig. 4.6), les images sont ensuite traitées par le logiciel « NIH Image ».

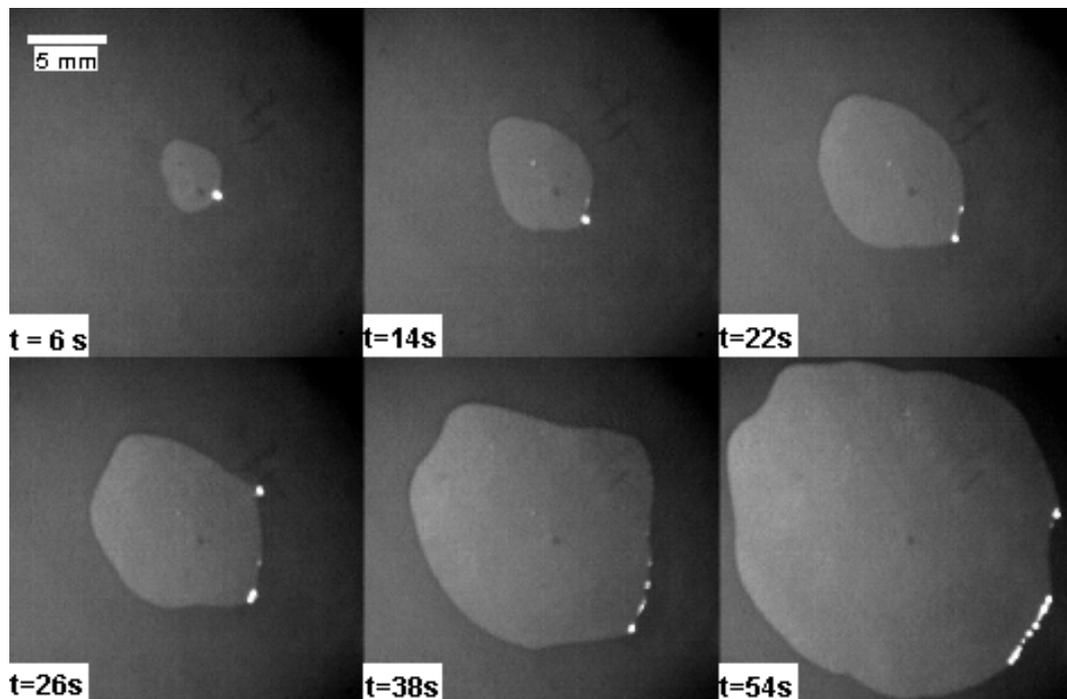


FIGURE 4.6: Séquence de démoillage d'un film composé de 80% de glycérol d'épaisseur $e = 375\mu\text{m}$ sur une membrane durapore sèche.

4.2.2 Résultats

Dans ce paragraphe, on commence par la mesure de l'épaisseur du film liquide, qui n'est pas aussi simple que le laisse supposer la relation (4.10) à cause de la présence d'un ménisque important sur les bords du film et on terminera par la mesure du rayon du trou de démouillage.

Mesure de l'épaisseur du film

Lorsque l'on forme le film liquide sur la membrane poreuse, il y a formation d'un ménisque le long des parois de l'anneau métallique qui maintient la membrane. Comme les dimensions du système sont petites (diamètre 40 mm), ces effets de bords sont non négligeables et il faut corriger la relation (4.10). Pour mesurer le volume du ménisque, on mesure son profil. Pour cela, on mesure la déflexion d'un faisceau laser sur la surface du liquide au moyen d'une barrette de photodiode de type PSD (Position Sensing Detector) [8]. Ce type de détecteur convertit la position d'un spot lumineux en intensité électrique. On convertit ensuite cette intensité en tension que l'on mesure avec une carte entrée/sortie.

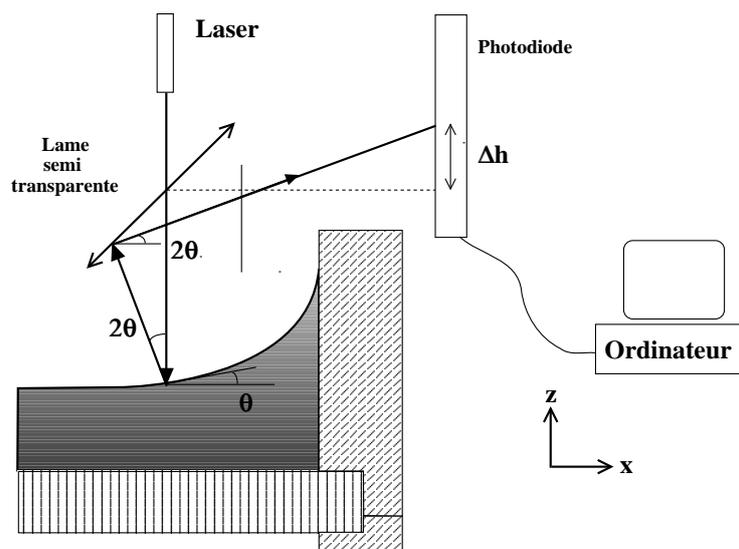


FIGURE 4.7: Utilisation de la déflexion laser pour caractériser le ménisque.

En utilisant les lois de Descartes, si l'angle que le ménisque fait avec l'horizontal est θ , alors le faisceau réfléchi fait un angle 2θ avec la verticale. On mesure alors une déflexion Δh sur la photodiode (cf. fig. 4.7). On relie θ et Δh par la relation :

$$\tan(2\theta) = \frac{\Delta h}{L}$$

où L est la distance entre le ménisque et le détecteur.

Pour dessiner le profil, on refait les mesures pour différentes positions du faisceau et on intègre la relation $dz = \tan \theta dx$ pour chaque point (cf. fig. 4.8).

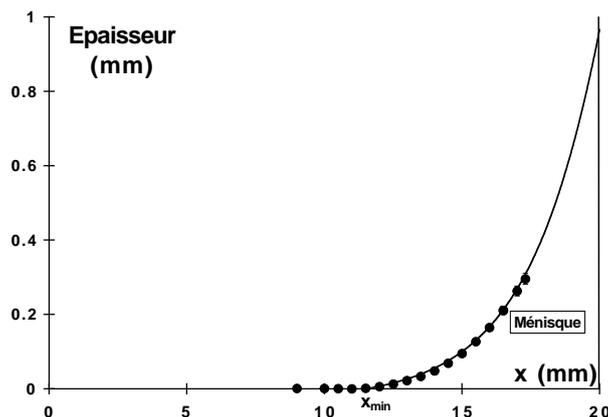


FIGURE 4.8: Profil du ménisque pour un mélange d'eau et de glycérol, composé de 50% de glycérol.

Le profil peut être approximé par une fonction non triviale de x [9]. On a tracé cette fonction $f(x)$ en trait plein sur la figure (4.8). Pour connaître le volume Ω du ménisque, on intègre cette courbe en coordonnées cylindriques sur le pourtour de l'anneau :

$$\Omega = 2\pi \int_{x_{min}}^{R_0} r f(r) dr$$

où x_{min} est le rayon pour lequel le ménisque coupe le film et R_0 est le rayon intérieur de l'anneau.

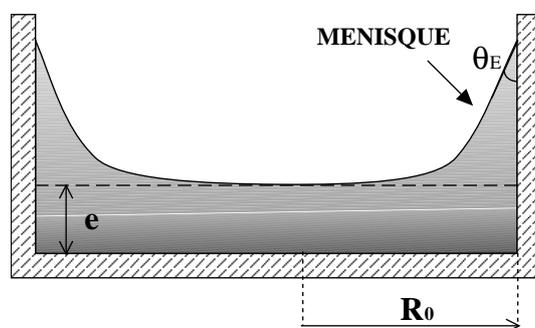


FIGURE 4.9: Représentation schématique du ménisque.

Une façon plus simple de calculer le volume du ménisque est de considérer que les forces capillaires soulèvent le liquide :

$$\rho g \Omega = 2\pi R_0 (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})$$

or, en tenant compte de la loi d'Young, cette relation devient

$$\rho g \Omega = 2\pi R_0 \gamma \cos \theta_E$$

où θ_E est l'angle que fait le ménisque avec la surface verticale. Finalement, le volume du ménisque s'exprime simplement :

$$\Omega = 2\pi R_0 \kappa^{-2} \cos \theta_E$$

Malheureusement, l'anneau métallique étant opaque, on n'a pas un accès direct à l'angle θ_E .

La masse du ménisque est $m_{\text{ménisque}} = \rho \Omega$ et on en déduit l'épaisseur corrigée e du film (cf. tab. 4.3) :

$$e = \frac{m - m_{\text{ménisque}}}{\rho \pi R_0^2}$$

% de glycérol	$m_{\text{ménisque}}$ (g)
0	0.20
50	0.23
70	0.24
80	0.25
90	0.25
100	0.26

TABLE 4.3 – Mesures de la masse du ménisque pour différents mélanges d'eau et de glycérol.

Cette correction est non négligeable par rapport à la masse totale du film qui est comprise généralement entre 0.70 et 1.4 g !! Cette méthode de mesure de profil par déflexion laser est avantageuse lorsque les mesures directes par vidéo sont impossibles, ce qui est le cas ici.

Cinétique de dé mouillage

Comme la surface n'est pas parfaite, la ligne de contact est déformée par la rugosité de la surface et rapidement la zone sèche n'est plus circulaire à la différence du dé mouillage sur des liquides [10] ou sur des substrats lisses et propres [2]. Pour palier à cette difficulté, on mesure l'aire du trou \mathcal{A} et son périmètre \mathcal{L} . On considère que l'ouverture du trou se fait de façon isotrope, alors la variation de sa surface en fonction du temps est :

$$\frac{d\mathcal{A}_{(t)}}{dt} = V_{(t)} \mathcal{L}_{(t)} \quad (4.11)$$

où $V_{(t)}$ est la vitesse d'ouverture du trou. On calcule finalement le rayon du trou en intégrant $V_{(t)}$ à partir de (4.11) :

$$R(t) = R_{(t=0)} + \int_0^t V(u) du$$

Pour mesurer l'aire et le périmètre du trou de démouillage, on utilise des procédures de détection de contours (cf. Fig. 4.10). On procède comme suit : on améliore le contraste de l'image initiale (image 1) pour obtenir l'image 2. Pour faire une détection de contour, on représente le gradient de l'image 2 (image 3). Pour améliorer la définition du contour, on utilise une procédure qui « squelettise » le contour (image 4). Pour éliminer les petits traits parasites qui restent, on utilise une détection automatique de particules qui efface les petits traits et laisse intact le trou (image 5). A partir de cette image, on utilise des procédures prédéfinies qui permettent de mesurer l'aire et le périmètre intérieurs du trou. Sur l'image 6, on a représenté l'image initiale avec le contour du trou.

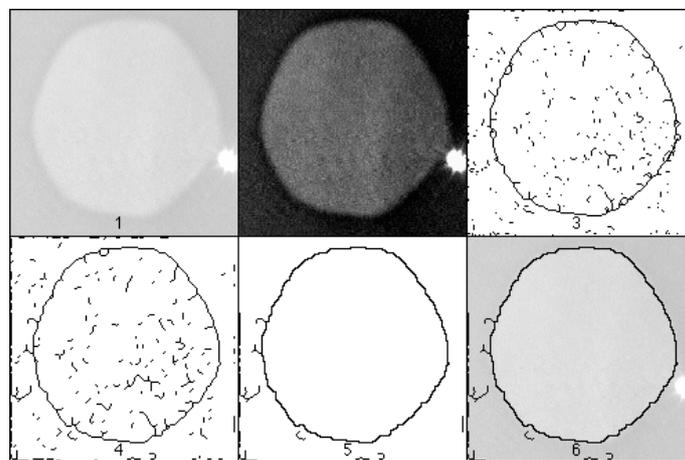


FIGURE 4.10: Procédure de traitement d'image.

En automatisant ces procédures, on trace le rayon R du trou en fonction du temps (cf. fig. 4.11). Il augmente linéairement : la vitesse de démouillage V est constante.

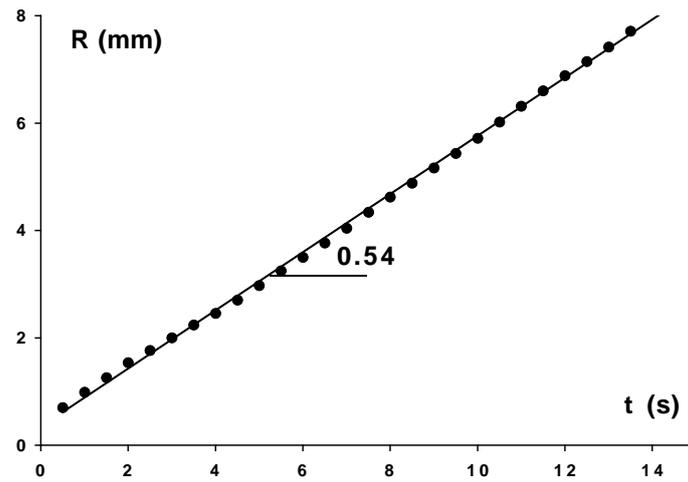


FIGURE 4.11: Rayon du trou de démouillage en fonction du temps pour une membrane sèche de type Durapore pour un mélange de 70% de glycérol. L'épaisseur du film est $e = 210 \mu\text{m}$.

Après ces premières constatations, on a fait varier l'épaisseur e , la viscosité η et la masse volumique ρ du film pour évaluer leur influence sur la cinétique. On trace alors le rapport $\frac{\eta V^2}{\rho}$ en fonction de l'épaisseur e pour les différents mélanges d'eau et de glycérol (cf. fig. 4.12) :

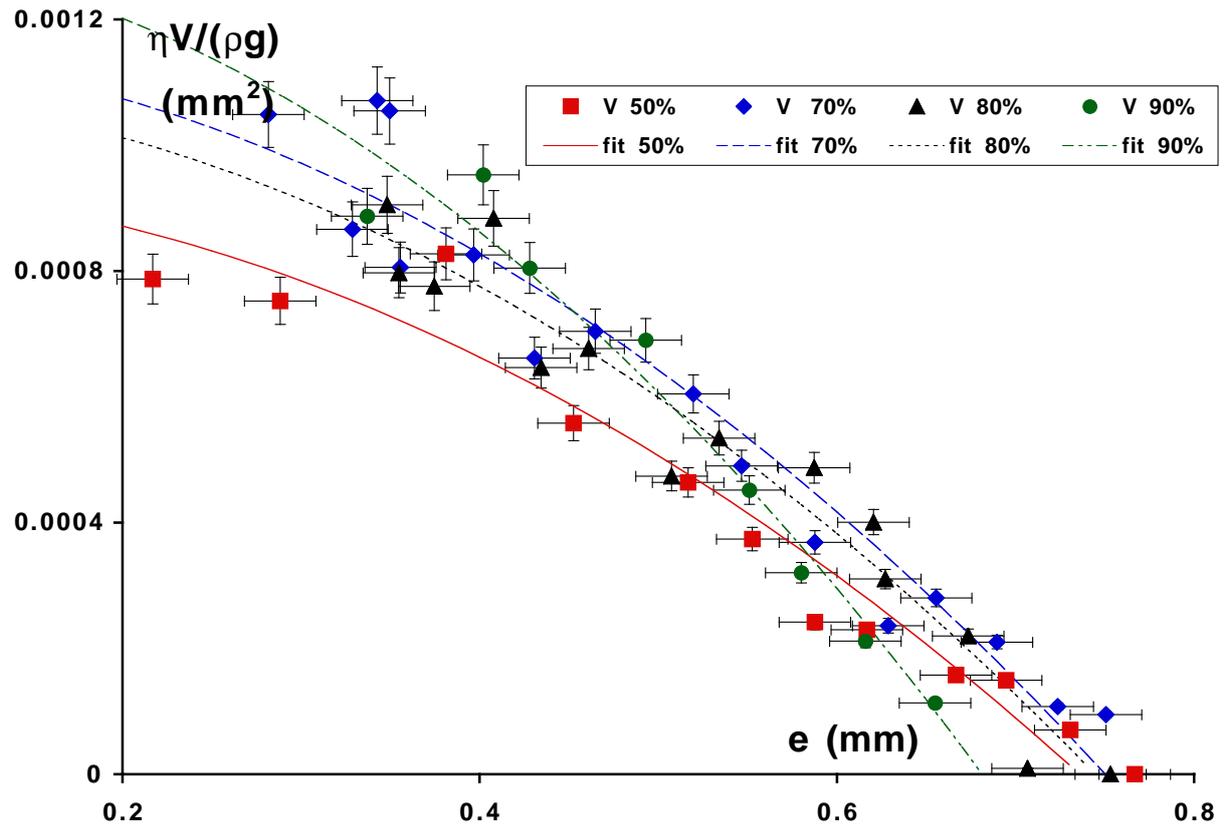


FIGURE 4.12: Vitesse de démouillage sur des membranes Durapore sèches pour différents mélanges d'eau et de glycérol

Les données expérimentales sont tracées et se regroupent sur la même courbe. On approxime alors les données expérimentales avec la même fonction de e : $y = a_{exp} (e_c^2 - e^2)$, où e_c est l'épaisseur critique de démouillage (cf. Eq. 4.9). On en déduit que la loi de démouillage suivie par notre système est

$$V \sim \frac{\rho g}{\eta} (e_c^2 - e^2)$$

Expérimentalement, on trouve que e_c est très proche de l'épaisseur de reculée e_r .

4.2.3 Discussion

On se ramène au cas classique de démouillage d'un film épais (l'épaisseur de nos films étant de l'ordre d'une fraction de millimètre) que l'on a détaillé ci-dessus. Le bourrelet est délimité par les deux bords A et B . En fait, à cause de l'hystérésis, la ligne de contact va reculer en faisant un angle dynamique de contact θ_d égal à l'angle de reculée θ_r . La force de friction visqueuse en A et B s'écrit comme dans la relation (4.7), mais il faut remplacer θ_d par θ_r [2] [3] :

$$F_v^{A,B} = \frac{3\eta}{\theta_r} \ln V$$

On aboutit à la relation (4.8) modifiée :

$$V = \frac{\theta_r \rho g}{12 \eta \ln} (e_c^2 - e^2) \quad (4.12)$$

Et, dans le cas de nos membranes poreuses, l'épaisseur critique e_c est égale à l'épaisseur de reculée e_r d'une crête de gravité. En effet, si l'épaisseur du film est supérieure à e_r , la ligne de contact reste accrochée aux défauts du substrat et le démouillage ne peut se faire. La relation (4.12) devient finalement :

$$V = \frac{\theta_r \rho g}{12 \eta \ln} (e_r^2 - e^2) \quad (4.13)$$

On vérifie bien cette relation expérimentalement (cf. fig 4.12) et on trouve bien que l'épaisseur critique est égale à l'épaisseur de reculée. De plus, on peut évaluer la valeur théorique a_{th} du coefficient a_{exp} utilisé lors de l'approximation des données expérimentales à partir de la relation (4.13) : $a_{th} = \frac{\theta_r}{12 \ln}$. En choisissant $\theta_r \approx 17^\circ \approx 0.30 \text{ rad}$ et $\ln \approx 10$, on obtient $a_{th} \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$. Dans le tableau (4.4), on représente les valeurs expérimentales a_{exp} et le rapport $k = \frac{a_{exp}}{a_{th}}$.

% de glycérol	50%	70%	80%	90%
a_{exp}	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$2.83 \cdot 10^{-3}$
k	0.7	0.8	0.8	1.1

TABLE 4.4 – Coefficients expérimentaux b_{exp} pour les différents mélanges eau/glycérol.

Le rapport $k = \frac{a_{exp}}{a_{th}}$ est le coefficient numérique de la relation de loi d'échelle (4.13). Il est de l'ordre de 1 : les ordres de grandeur sont respectés.

Sur des substrats poreux sans aspiration verticale, les films épais démouillent à vitesse constante et la vitesse d'ouverture du trou a pour expression :

$$V = \frac{V^* \theta_r \kappa^2}{12 \ln} (e_r^2 - e^2)$$

Il suffit de se ramener aux résultats classiques obtenus pour les surfaces solides et de remplacer θ_E par θ_r et e_c par e_r pour tenir compte de l'hystérésis.

4.3 Aspiration d'un film liquide

Dans cette partie, on s'intéresse au démouillage sur un substrat poreux lorsque le film liquide est aspiré à travers le substrat avec une vitesse verticale J . Dans le cas d'un substrat poreux hydrophile sec, le film liquide pénètre spontanément dans le substrat avec une vitesse d'aspiration $J = J_{asp}(t)$ non constante. Cette vitesse d'aspiration se déduit de la loi de Washburn décrivant la pénétration spontanée d'un liquide dans un substrat poreux composé de tubes capillaires non interconnectés (cf. Eq. 3.7) : $J_{asp}(t) \cong \Phi \sqrt{\frac{r}{8} V^* \cos \theta_E} \frac{1}{\sqrt{t}}$ où Φ est la porosité et r le rayon d'un capillaire.

Dans ce chapitre, on considère un cas plus simple où la vitesse d'aspiration J est constante. Pour cela, l'aspiration du film liquide est contrôlée par pompage externe.

4.3.1 Système expérimental

Le système expérimental utilisé est le même que précédemment, à la seule différence que la membrane est maintenant préalablement imbibée par les mélanges eau/glycérol (comme pour la succion de gouttes) et que tout le système (verre fritté + réservoir) est rempli de liquide (cf. fig. 4.13).

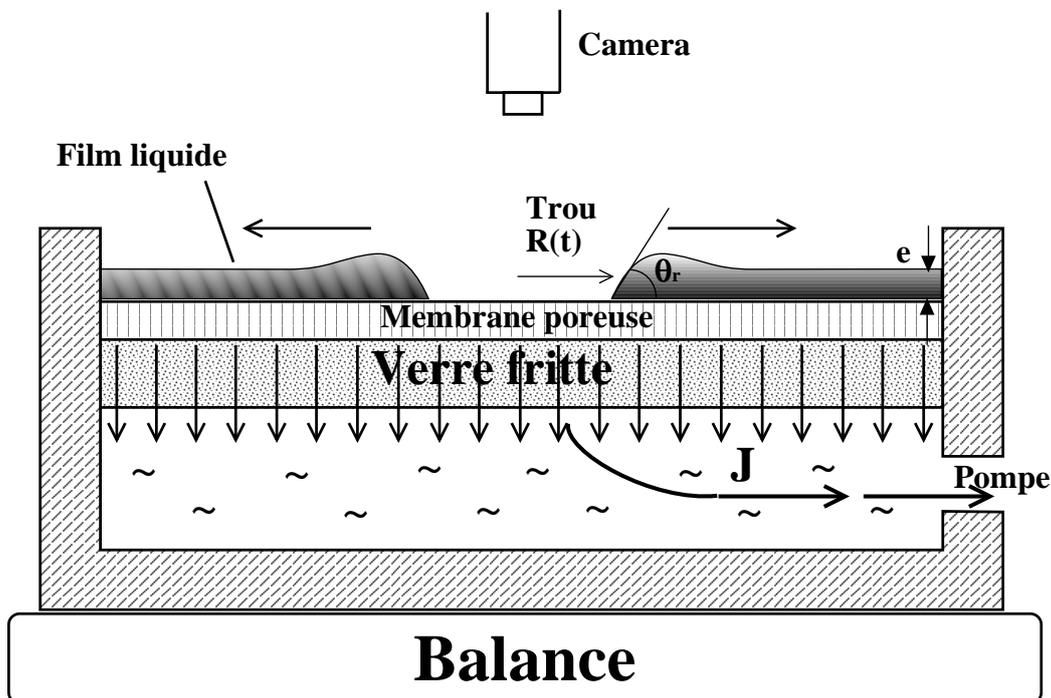


FIGURE 4.13: Système expérimental utilisé pour l'étude du démouillage sur substrat poreux avec une aspiration verticale J .

Comme on veut pomper avec des faibles ou des fortes vitesses de succion J , on utilisera deux systèmes de pompage différents. Pour aspirer le liquide lentement, la

pression d'aspiration ΔP est obtenue à partir de la différence de pression hydrostatique entre la surface de la membrane et la surface libre d'un réservoir placé plus bas (c'est le même système que l'on a utilisé pour l'aspiration des gouttes). Les pressions ΔP s'étendent de 720 à 10 000 Pa, ce qui correspond, selon les mélanges eau/glycérol utilisés, à des vitesses d'aspiration J de $0.2 \mu\text{m/s}$ pour 90% de glycérol à $30 \mu\text{m/s}$ pour 50% de glycérol. Si on désire des vitesses de suction plus élevées, on utilise une pompe à ailettes, dont on impose le débit. La vitesse d'aspiration J est alors comprise entre $120 \mu\text{m/s}$ et $570 \mu\text{m/s}$ pour un mélange de 50% de glycérol (ce qui correspond à des pressions de 0.4 à 1.8 bar). On n'a pas pu obtenir des vitesses d'aspiration supérieures à cause de la pression trop élevée, qui entraînait des fuites malgré la présence de deux joints toriques autour de la membrane.

4.3.2 Cinétiques de démouillage

Faible aspiration

L'avantage du substrat poreux est de pouvoir aspirer le liquide à travers lui. Il suffit de constituer un film dont l'épaisseur initiale est supérieure à l'épaisseur critique et de le pomper jusqu'à l'obtention de l'épaisseur voulue. Après nucléation, on filme l'ouverture du trou sec et on mesure son rayon R en fonction du temps (cf. fig. 4.14). A la différence du cas sans aspiration, on remarque que le rayon R n'est plus une fonction linéaire du temps : la vitesse d'ouverture du trou V_t n'est plus constante.

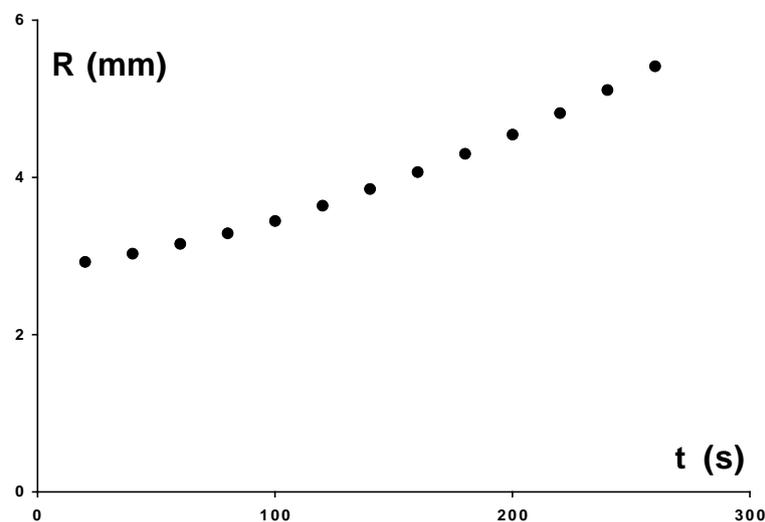


FIGURE 4.14: Rayon d'un trou de démouillage en fonction du temps pour un film composé de 90% de glycérol, d'épaisseur initiale $e_0 = 290 \mu\text{m}$ sur une membrane de type Durapore avec une aspiration verticale $J = 0.65 \mu\text{m/s}$.

Si on décide de nucléer un trou dans un film dont l'épaisseur initiale e_0 est supérieure à l'épaisseur critique, il ne cicatrise pas. En effet, si l'épaisseur e_0 est inférieure

à l'épaisseur d'avancée e_a , la ligne de contact délimitant le trou ne peut pas bouger parce qu'elle reste accrochée aux défauts de la surface, comme dans le Régime Coincé des petites gouttes. Donc, tant que l'épaisseur du film est supérieure à l'épaisseur de reculée e_r , le trou est « coincé » et son rayon est constant. On le voit très bien sur la séquence vidéo (cf. fig 4.15) :

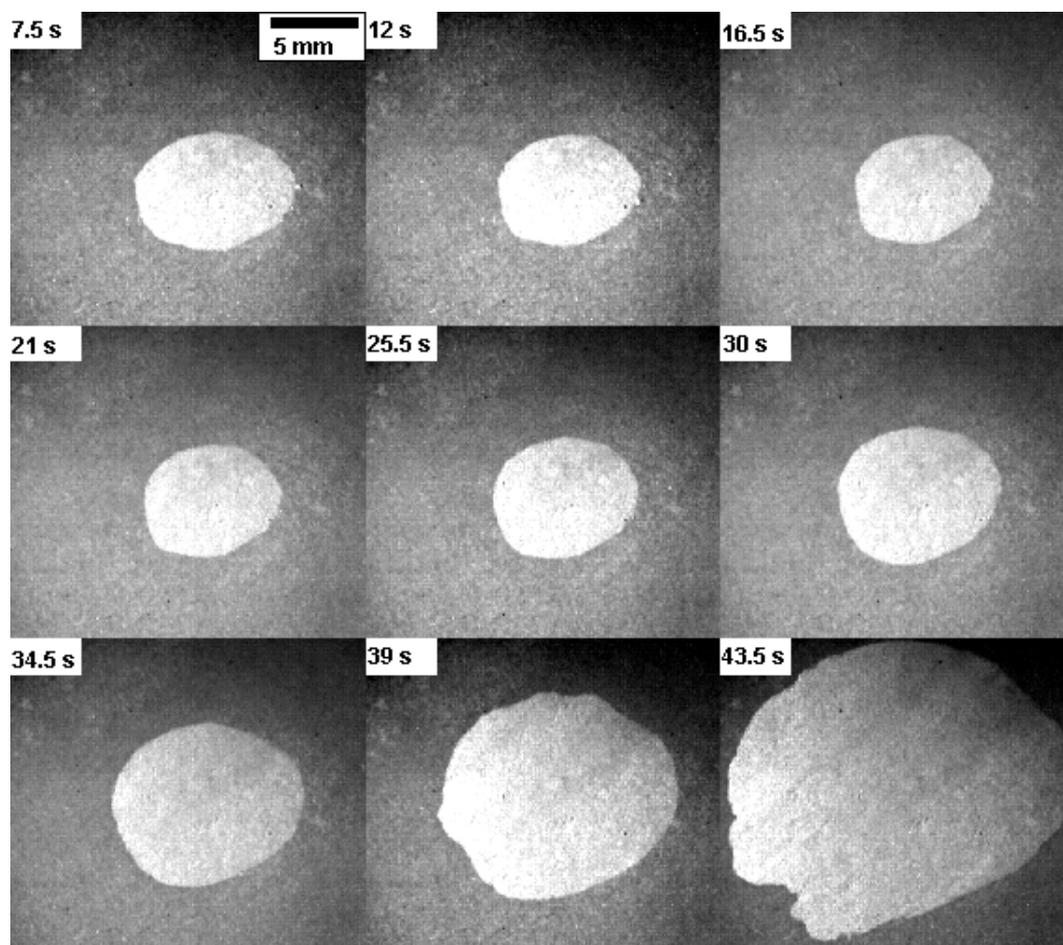


FIGURE 4.15: Séquence de démouillage pour un film composé de 70% de glycérol, d'épaisseur initiale $e_0 = 660 \mu\text{m}$ sur une membrane de type Durapore avec une aspiration verticale $J = 8.3 \mu\text{m/s}$.

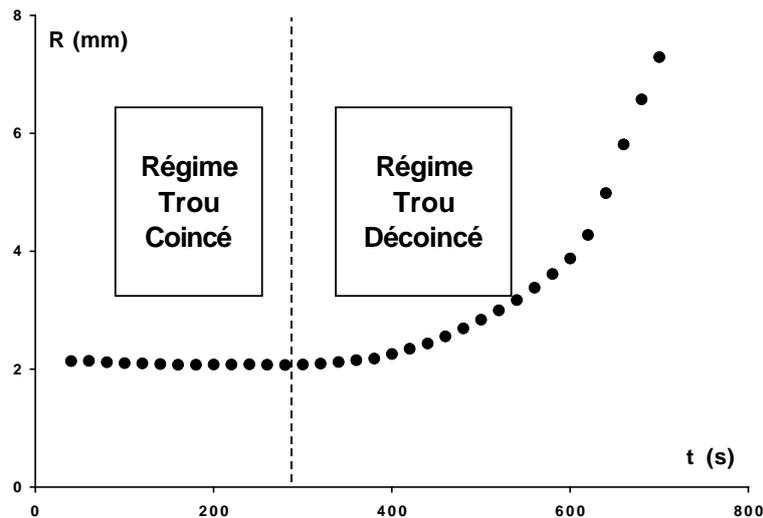


FIGURE 4.16: Rayon d'un trou de démouillage pour un film composé de 90% de glycérol, d'épaisseur initiale $e_0 = 550 \mu\text{m}$ sur une membrane Durapore avec une aspiration verticale $J = 0.65 \mu\text{m/s}$.

Pendant les 21 premières secondes, la taille du trou est constante : ses bords sont accrochés à la surface tant que l'épaisseur du film est supérieure à e_c (régime trou coincé). Ensuite, lorsque l'épaisseur du film est inférieure à e_c , la ligne de contact peut avancer et le trou s'ouvre (régime trou décoincé). On met en évidence ces deux régimes en traçant le rayon du trou en fonction du temps (cf. fig. 4.16).

Forte aspiration

On se place maintenant dans le cas des fortes aspirations. Pour cela, on utilise une pompe. Mise à part le mode de pompage, la démarche expérimentale est la même que précédemment. Après nucléation du trou, on observe une ouverture du trou assez rapide en quelques secondes (cf. fig. 4.18). A la différence du cas avec une faible aspiration, on observe que la zone sèche est bien circulaire. On peut penser que l'ouverture du trou ne se fait pas de la même façon que dans le cas d'une faible aspiration. Comme la vitesse d'aspiration verticale est assez élevée, l'ouverture du trou doit être due uniquement à la succion du film et non au démouillage, qui est trop lent. Si on trace l'évolution du rayon du trou en fonction du temps (cf. fig. 4.17), on observe que la vitesse d'ouverture du trou n'est pas constante. Comme pour les faibles vitesses d'aspiration, on peut distinguer les deux régimes du « trou coincé » (très court) et du « trou décoincé » (plus long).

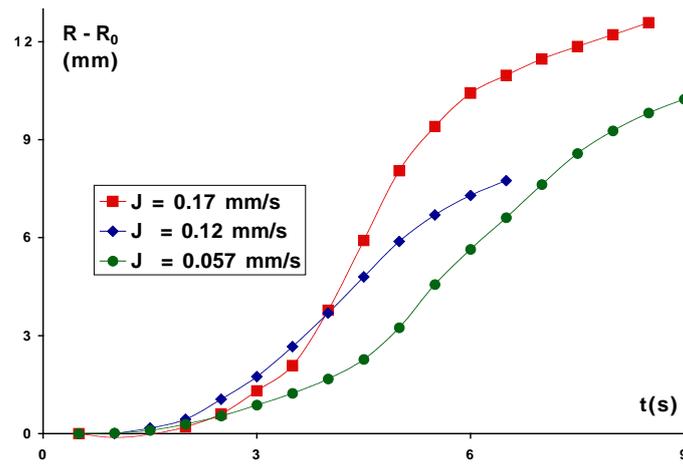


FIGURE 4.17: Rayon d'un trou de démouillage pour un film composé de 50% de glycérol ($e_0 = 520 \mu\text{m}$) sur une membrane Durapore avec différentes vitesses d'aspiration.

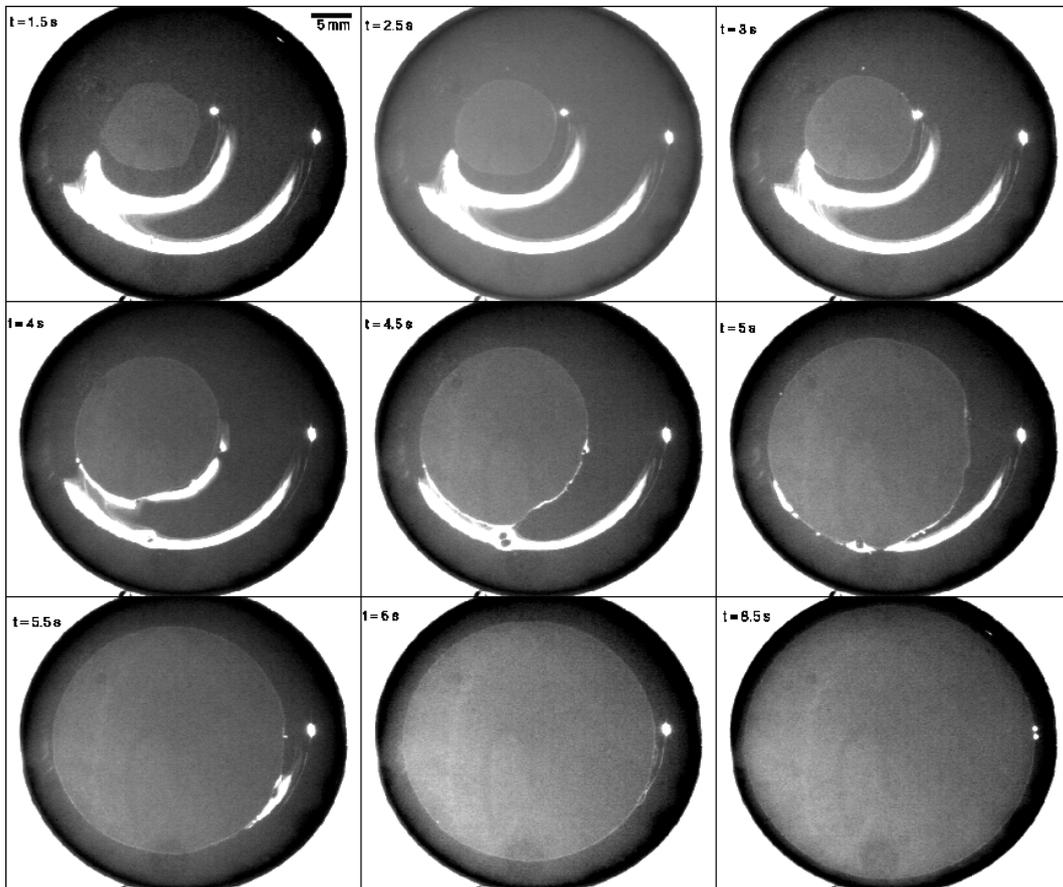


FIGURE 4.18: Séquence de démouillage pour un film composé de 50% de glycérol, d'épaisseur initiale $e_0 = 660 \mu\text{m}$ sur une membrane de type Durapore avec une aspiration verticale $J = 180 \mu\text{m/s}$.

4.3.3 Discussion

On se place dans la situation où l'épaisseur initiale e_0 est supérieure à l'épaisseur critique e_r . On fait un trou dans le film et on le pompe à travers le substrat poreux. Dans un premier temps, l'épaisseur du film est supérieure à l'épaisseur critique et la ligne de contact entre le trou et le substrat est accrochée aux défauts de la surface à cause de l'hystérésis. Lorsque l'épaisseur du film atteint la valeur de l'épaisseur critique, la ligne de contact peut bouger et le trou s'ouvre. On peut imaginer deux mécanismes pour expliquer la cinétique d'ouverture du trou et la disparition du film liquide : **le démouillage forcé** et **l'aspiration du film**. En dimension, la vitesse de démouillage est $V_d \sim \theta_r^3$. Par ailleurs, si l'on pompe un coin de liquide d'angle θ_r , la ligne se déplace horizontalement à la vitesse $V_a = J/\theta_r$. L'égalité de ces deux vitesses définit un flux seuil :

$$J_c \sim \frac{\gamma}{\eta} \theta_r^4 \quad (4.14)$$

Si $J < J_c$, le démouillage l'emporte. Si $J > J_c$, l'aspiration domine.

Démouillage forcé ($J < J_c$)

On se place dans la limite d'aspiration faible, où la vitesse de démouillage est grande devant la vitesse d'aspiration. Si l'épaisseur initiale du film est plus grande que l'épaisseur critique $e_c = e_r$, le trou demeure accroché aux défauts de la surface. Le rayon du trou est constant : $R = R_0$ aussi longtemps que l'épaisseur du film $e = e_0 - Jt$ est supérieure à e_r .

Après le temps $t_c = \frac{e_0 - e_r}{J}$, l'épaisseur du film est plus petite que l'épaisseur critique : le démouillage peut commencer (cf. fig. 4.19).

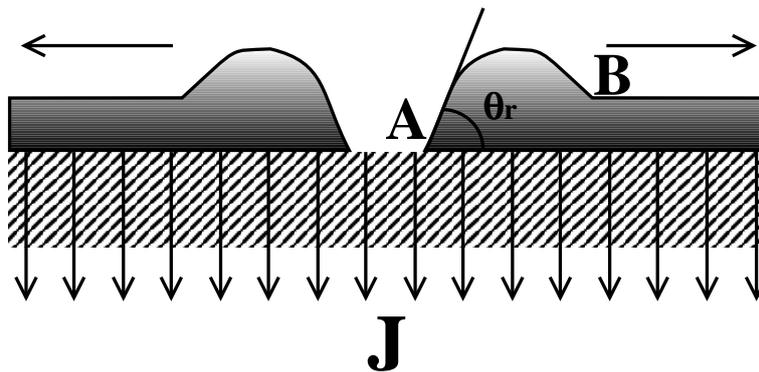


FIGURE 4.19: Démouillage d'un film liquide sur un substrat poreux avec une vitesse d'aspiration J faible.

Pour le calcul qui suit, la nouvelle origine des temps est prise au temps t_c qui correspond au moment où le trou commence à s'ouvrir. L'épaisseur initiale est maintenant

e_r . A partir de t_c , il y a démouillage et l'expression de la vitesse de démouillage (cf. Eq. 4.13) reste valable. Mais, maintenant, au démouillage s'ajoute l'aspiration verticale J qui tend à amincir le film. L'épaisseur du film décroît alors linéairement avec le temps :

$$e = e_r - J t$$

En tenant compte de cette relation, l'équation (4.13) devient

$$V = \frac{dR}{dt} = \frac{\gamma}{12\eta \ln} \theta_r \kappa^2 (e_r^2 - (e_r - J t)^2)$$

Au premier ordre en t , cette relation devient

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\gamma}{12\eta \ln} \theta_r \kappa^2 J t (2 e_r - J t) \quad (4.15)$$

A cette étape du calcul, il est pratique de définir un temps réduit \tilde{t} :

$$\tilde{t} \equiv \frac{t}{\tau_a}$$

où $\tau_a = \frac{e_r}{J}$ est un temps d'aspiration.

La relation (4.15) devient

$$\frac{dR}{d\tilde{t}} = \kappa^{-1} \frac{J_c}{J} \tilde{t} (2 - \tilde{t})$$

où on pose $J_c = \frac{\gamma}{12\eta \ln} \theta_r^4$.

Après intégration, on obtient une relation polynomiale entre le rayon R du trou et le temps réduit \tilde{t}

$$R = R_0 + \kappa^{-1} \frac{J_c}{J} \left(\tilde{t}^2 - \frac{1}{3} \tilde{t}^3 \right)$$

En posant $\tilde{R}_d = \frac{J}{J_c} \frac{R - R_0}{\kappa^{-1}}$, on obtient finalement une relation adimensionnée de la cinétique de démouillage :

$$\tilde{R}_d = \tilde{t}^2 - \frac{1}{3} \tilde{t}^3 \quad (4.16)$$

On appelle ce régime le **Régime de Démouillage Forcé**.

Aspiration du film ($J < J_c$)

Dans cette situation, on suppose que la vitesse de démouillage est négligeable devant la vitesse d'aspiration. L'ouverture du trou est uniquement due à la succion du liquide. Si l'épaisseur initiale du film est plus grande que l'épaisseur de reculée e_r , la ligne de contact du trou reste accrochée aux défauts de la surface (cf. fig. 4.18). Au

temps t_c , l'épaisseur du film est $e \leq e_r$: maintenant, la ligne de contact peut bouger et le trou s'ouvre (cf. fig. 4.20).

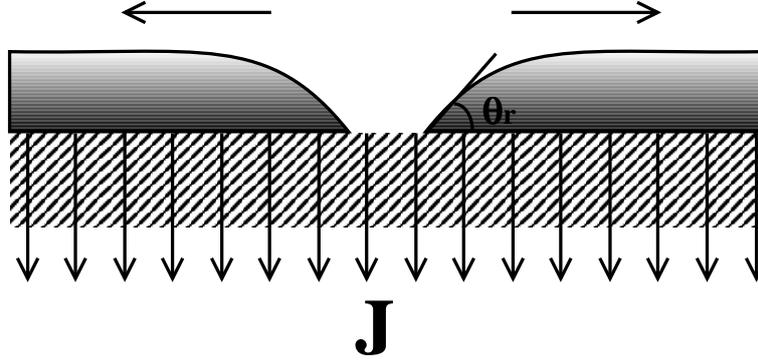


FIGURE 4.20: Aspiration d'un trou dans un film liquide à travers un substrat poreux avec une vitesse d'aspiration J élevée.

Comme précédemment, on définit une nouvelle origine des temps à partir de t_c et e_r est la nouvelle épaisseur initiale. Pendant l'ouverture du trou, on fait une hypothèse quasi statique :

$$\theta = \kappa e = \kappa(e_r - Jt) \quad (4.17)$$

où θ est l'angle de contact entre le bord du trou et la surface sèche. Comme l'ouverture du trou est uniquement due à l'aspiration verticale, la vitesse d'ouverture est $V = \frac{J}{\theta}$ dans la limite des petits angles. En tenant compte de la relation (4.17), la vitesse est

$$\frac{dR}{dt} = V = \frac{J}{\kappa(e_r - Jt)} \quad (4.18)$$

En faisant le même changement de variable que précédemment, la relation (4.18) s'écrit :

$$\frac{dR}{d\tilde{t}} = \frac{\kappa^{-1}}{1 - \tilde{t}}$$

Après intégration, on obtient une relation logarithmique entre le rayon du trou R et le temps réduit \tilde{t} :

$$R - R_0 = \kappa^{-1} \ln \left(\frac{1}{1 - \tilde{t}} \right)$$

où R_0 est le rayon initial du trou. On peut écrire cette dernière relation en variables adimensionnées en utilisant le rayon réduit $\tilde{R}_a = \frac{R - R_0}{\kappa^{-1}}$:

$$\tilde{R}_a = \ln \left(\frac{1}{1 - \tilde{t}} \right) \quad (4.19)$$

On appelle ce régime le **Régime d'Aspiration**.

NB : si $\tilde{t} \ll 1$, alors $R = R_0 + \kappa^{-1} \tilde{t}$ et la vitesse d'ouverture est constante.

Compétition entre aspiration et démouillage

On considère les expressions des vitesses d'ouverture du trou pour les deux régimes et on cherche à les comparer.

La vitesse d'ouverture dans le cas du Régime d'Aspiration est

$$V_a = \frac{J}{\theta_r (1 - \tilde{t})}$$

et dans celui du Régime de Démouillage Forcé

$$V_d = \frac{J_c}{\theta_r} \tilde{t} (2 - \tilde{t})$$

On fait le rapport entre ces deux vitesses :

$$\frac{V_d}{V_a} = \frac{J_c}{J} \tilde{t} (2 - \tilde{t}) (1 - \tilde{t})$$

Le démouillage forcé est possible si $V_d > V_s$, c'est à dire si

$$\tilde{t} (2 - \tilde{t}) (1 - \tilde{t}) > \frac{J}{J_c}$$

On trace la courbe $f(\tilde{t}) = \tilde{t} (2 - \tilde{t}) (1 - \tilde{t})$ (cf. fig. 4.21). On peut alors faire une étude de fonction. Sa dérivée $f'(\tilde{t}) = 3\tilde{t}^2 - 6\tilde{t} + 2$ s'annule entre 0 et 1 pour $\tilde{t}_{max} = 1 - \sqrt{\frac{1}{3}} \sim 0.42$. Cette fonction y est maximale et vaut

$$f_{max} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{1}{3}} \sim 0.38$$

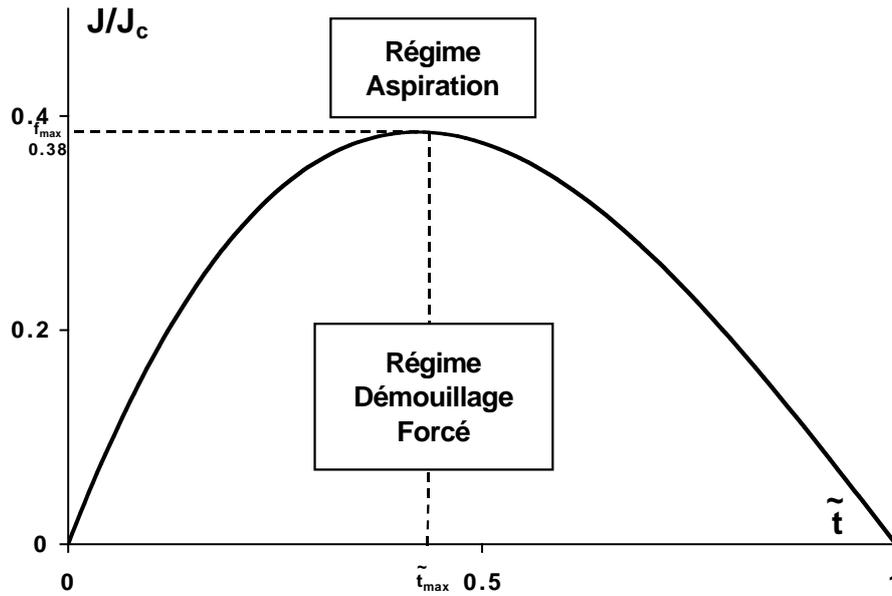


FIGURE 4.21: Domaines de transition entre les régimes d'Aspiration et de Démouillage Forcé. La courbe en trait plein représente la fonction $f(\tilde{t})$.

Si le rapport $\frac{J}{J_c}$ est plus grand que f_{max} , on aura seulement le Régime d'Aspiration ($\frac{J}{J_c} > f(\tilde{t})$). Si ce rapport est plus petit que f_{max} , le régime dominant sera le Régime de Démouillage Forcé, mais l'ouverture du trou commencera ($\tilde{t} \sim 0$) et finira ($\tilde{t} \sim 1$) par le Régime d'Aspiration (fig. 4.21).

Expérimentalement, on considère les deux situations. D'abord, on choisit une faible vitesse d'aspiration pour avoir un faible rapport $0.02 < \frac{J}{J_c} < 0.1$ et être dans le Régime de Démouillage Forcé (cf. fig. 4.21). Ensuite, on recommence les expériences avec une vitesse d'aspiration plus élevée ($0.95 < \frac{J}{J_c} < 4.5$) pour être dans le Régime d'Aspiration.

Lorsque le rapport $\frac{J}{J_c}$ est plus petit que 0.12 (Régime de Démouillage Forcé), on représente sur la figure (4.22) le rayon réduit \tilde{R}_d en fonction du temps réduit \tilde{t} . On fait les expériences avec des mélanges d'eau et de glycérol composés de 50%, 70%, 80% et 90% de glycérol. On varie également l'épaisseur du film e et la vitesse d'aspiration J . On remarque que les différentes courbes expérimentales se regroupent sur une même courbe (en trait plein), qui est la représentation de la fonction polynomiale $g(\tilde{t}) = \tilde{t}^2 - \frac{1}{3}\tilde{t}^3$. Il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques (cf. Eq. 4.16).

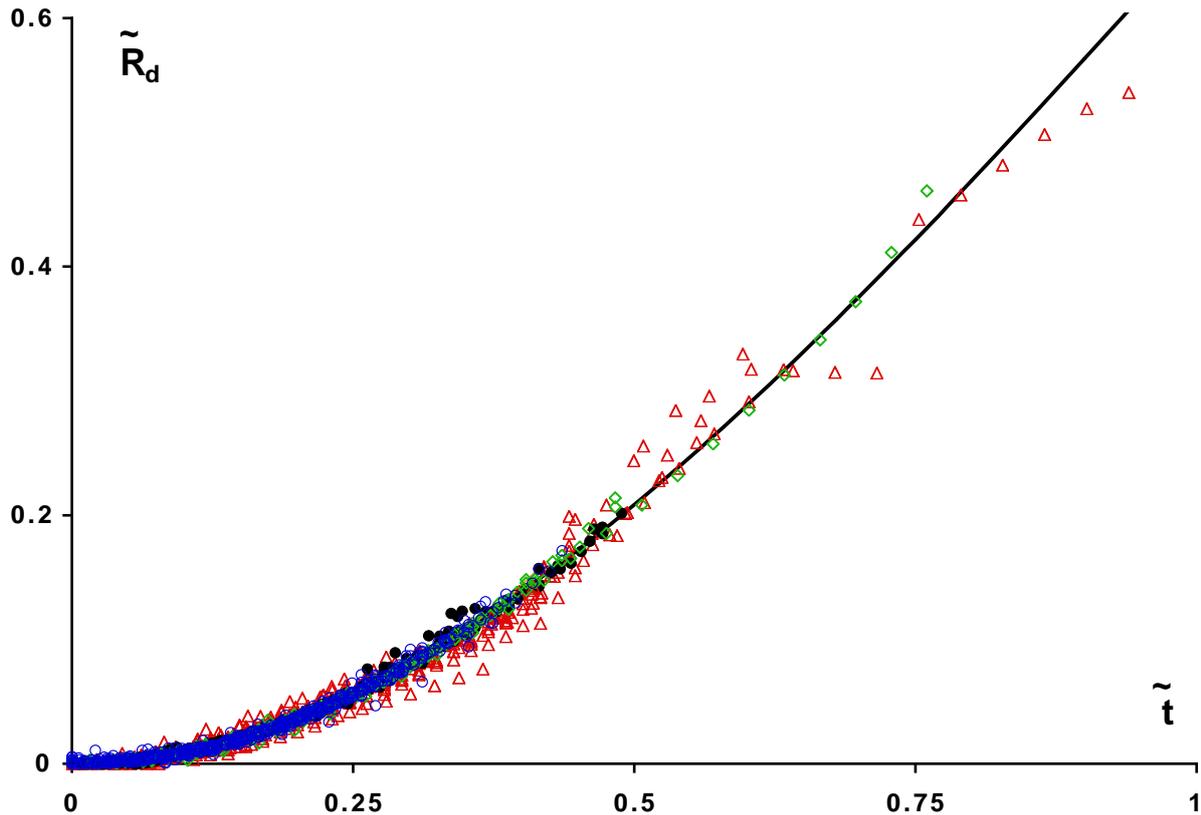


FIGURE 4.22: Rayon réduit \tilde{R}_d du trou en fonction du temps réduit \tilde{t} en Régime de Démouillage Forcé pour différentes vitesses d'aspiration J et des mélanges de (Δ) 50%, (\circ) 70%, (\diamond) 80% et (\bullet) 90% de glycérol et dans chaque cas pour différentes épaisseurs de film. La courbe en trait plein représente la fonction donnée par la relation (4.16).

Lorsque le rapport $\frac{J}{J_c}$ est plus élevé que 0.38 (Régime d'Aspiration), on représente sur la figure (4.23) le rayon réduit \tilde{R}_a en fonction du temps réduit \tilde{t} . Les expériences sont effectuées avec des mélanges composés de 50% de glycérol et on varie l'épaisseur du film liquide e et la vitesse d'aspiration J . Les différentes courbes expérimentales sont représentées sur le même graphe. On remarque qu'elles se regroupent sur la même courbe en trait plein, qui correspond à la fonction logarithmique $h(\tilde{t}) = \ln \frac{1}{1-\tilde{t}}$. Il y a de nouveau un bon accord entre les résultats expérimentaux et les prédictions théoriques (cf. Eq. 4.19).

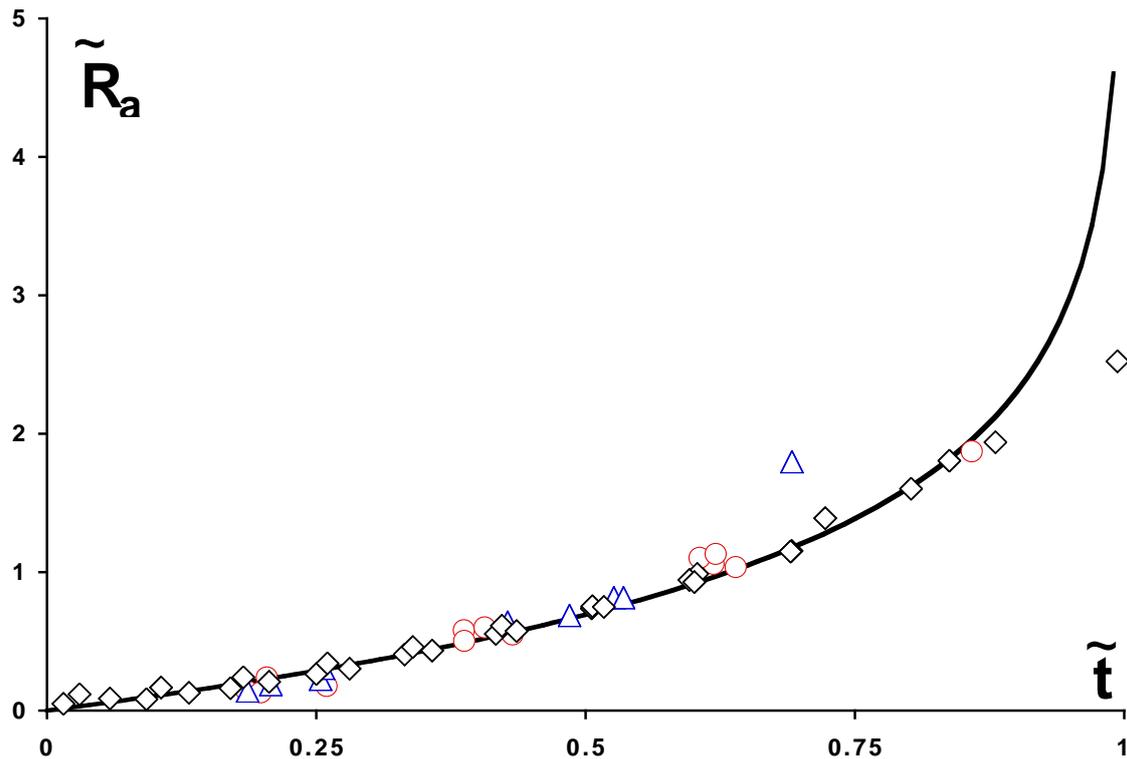


FIGURE 4.23: Rayon réduit \tilde{R}_a du trou en fonction du temps réduit \tilde{t} en Régime d'Aspiration pour un mélange de 50% de glycérol avec des vitesses d'aspiration J de (Δ) 178 $\mu\text{m/s}$, (\circ) 199 $\mu\text{m/s}$ et (\diamond) 57 $\mu\text{m/s}$ et dans chaque cas pour différentes épaisseurs de film. La courbe en trait plein représente la fonction donnée par la relation (4.19).

Pour un film épais, l'ouverture d'un trou aspiré à travers un substrat poreux à la vitesse de succion verticale J obéit à deux régimes selon la valeur de J comparée à $J_c \sim \frac{\gamma}{\eta} \theta_r^4$:

– si $\frac{J}{J_c} < 0.38$: le Régime de Démouillage Forcé :

$$R = R_0 + \kappa^{-1} \frac{J_c}{J} \left(\tilde{t}^2 - \frac{1}{3} \tilde{t}^3 \right)$$

où $J_c = \frac{\gamma}{12\eta \ln} \theta_r^4$

– si $\frac{J}{J_c} > 0.38$: le Régime d'Aspiration :

$$R = R_0 + \kappa^{-1} \ln \left(\frac{1}{1 - \tilde{t}} \right)$$

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié le démouillage d'un film liquide déposé sur une membrane poreuse.

Dans la situation du démouillage sans aspiration sur des membranes sèches, la vitesse de démouillage demeure constante. De plus, on a vérifié que l'épaisseur critique e_c pour le démouillage est égale à l'épaisseur de reculée e_r d'une crêpe de gravité.

Mais la situation nouvelle est l'étude du démouillage avec une aspiration verticale du film. On contrôle la vitesse d'aspiration soit en changeant la hauteur du réservoir pour les faibles aspirations, soit la graduation de la pompe pour les fortes. Mais, nos résultats s'appliquent également à la situation de pénétration spontanée du liquide, où J provient de la loi de Washburn, qui gouverne la dynamique de l'absorption [11]. On a utilisé quatre mélanges d'eau et de glycérol composés de 50 %, 70%, 80% et 90% de glycérol, dont les viscosités sont comprises entre 5 et 200 mPa.s.

Selon la vitesse d'aspiration du film liquide comparée à un flux seuil $J_c \sim \frac{\gamma}{\eta} \theta_r^4$, on a observé clairement deux régimes :

- a) le **Régime de Démouillage Forcé** pour les faibles aspirations ($\frac{J}{J_c} < 0.38$). Le rayon R du trou suit une loi polynomiale du temps.
- b) le **Régime d'Aspiration** pour les aspirations élevées ($\frac{J}{J_c} > 0.38$). Le rayon R du trou croît comme une fonction logarithmique du temps.

Ce qui est intéressant, c'est que l'on a trouvé des lois adimensionnées pour décrire les deux régimes. Ainsi a-t-on pu représenter toutes les mesures sur une même courbe universelle quelque soit la vitesse d'aspiration J , l'épaisseur e et la viscosité η du film liquide et la mouillabilité de la membrane.

Bibliographie

- [1] BROCHARD-WYART F. and de GENNES P.G. Dynamics of Partial Wetting. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39** :1 – 11, 1992.
- [2] C. REDON, F. BROCHARD-WYART, and F. RONDELEZ. Dynamics of Dewetting. *Phys. Rev. Letters*, **66** :715, 1991.
- [3] ANDRIEU C., SYKES C., and BROCHARD F. Average Spreading Parameter on Heterogeneous Surfaces. *Langmuir*, **10** :2077 – 2080, 1994.
- [4] ARADIAN A., RAPHAËL E., and de GENNES P.G. Dewetting on Porous Media with Aspiration. *Eur. Phys. J. E*, **2** :367 – 376, 2000.
- [5] BROCHARD - WYART F. and DAILLANT J. Drying of Solids wet by thin Liquid Films. *Can. J. Phys.*, **68** :1084, 1990.
- [6] C. REDON, F. BROCHARD-WYART, and F. RONDELEZ. Démouillage : régime de gravité. *C. R. Acad. Sci.Paris*, **306** :1143 – 1146, 1988.
- [7] de GENNES P. G. Wetting : Statics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, **57** :827 – 862, 1985.
- [8] BUGUIN A. *Hydrodynamique Interfaciale sous Ecoulements Forts*. PhD thesis, Université Paris VI, 1998.
- [9] JOANNY J. F. *Le Mouillage : Quelques Problèmes Statiques et Dynamiques*. PhD thesis, Université Paris VI, 1985.
- [10] MARTIN P., BUGUIN A., and BROCHARD-WYART F. Bursting of a Liquid Film on a Liquid Substrate. *Europhys. Lett*, **28** :421 – 426, 1994.
- [11] PHILIP J. R. Flow in Porous Media. *Ann. Rev. Fluid.*, **2** :1777, 1970.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons étudié des situations de mouillage originales. D'un côté, l'étalement d'un liquide très visqueux sur un substrat liquide peu visqueux. De l'autre, le mouillage de surfaces aux antipodes des liquides : les milieux poreux. De tels substrats ont la capacité de pomper le liquide des gouttes et films, ce qui va donner une nouvelle dimension au phénomène de mouillage.

– *Etalement d'une goutte visqueuse* : nous nous sommes intéressés à l'étalement d'une goutte très visqueuse sur un substrat liquide peu visqueux. Nous avons observé deux régimes d'étalement. Au début de l'expérience, le rayon de la goutte est inférieur à la longueur capillaire : l'étalement est gouverné par les forces capillaires. La cinétique d'étalement est alors en $t^{0.25}$. Pour ce régime, on connaît l'expression exacte du rayon au cours du temps et on a pu validé ainsi l'expression du préfacteur obtenue théoriquement. Lorsque le rayon de la goutte est supérieur à la longueur capillaire, l'étalement est gouverné par les forces gravitationnelles et la cinétique est en $t^{0.5}$. On a également vérifié que les cinétiques d'étalement étaient indépendantes de la viscosité du substrat.

– *Aspiration de gouttes* : Lorsqu'une petite goutte est déposée sur le substrat, elle forme une calotte sphérique avec un angle θ_a . Au fur et à mesure que la goutte est pompée, elle garde sa forme de calotte sphérique et un rayon constant, car la ligne reste accrochée aux défauts de surface. L'angle de contact θ diminue linéairement au cours du temps. On appelle ce régime le **régime coincé**. Lorsque l'angle de contact atteint la valeur de l'angle de reculée θ_r , la ligne de contact se décroche et le rayon de la zone de contact entre la goutte et le substrat décroît linéairement au cours du temps : c'est le **régime décoincé**.

On a également étendu cette étude au cas de l'aspiration de crêpes de gravité. Au début de l'aspiration, les bords de la flaque sont accrochés aux défauts de la surface et son épaisseur décroît linéairement avec le temps : c'est le **régime gravitationnel coincé**. Plus tard, lorsque l'épaisseur de la crêpe atteint la valeur de son épaisseur de reculée e_r , la ligne de contact se décroche et le rayon de la crêpe décroît exponentiellement avec le temps : c'est le **régime gravitationnel décoincé**. Puis, lorsque le rayon de la crêpe devient inférieur à la longueur capillaire, on

retrouve le régime capillaire décoincé évoqué plus haut.

Un modèle simple basé sur la conservation du volume des gouttes et sur la prise en compte de l'hystérésis de la surface nous a permis d'interpréter les résultats expérimentaux aussi bien pour les régimes capillaires que gravitationnels.

- *Aspiration de films liquides et démoillage* : *i*) en absence d'aspiration, le démoillage d'une membrane poreuse hydrophobe suit des lois classiques. Le film démoille si son épaisseur e est inférieure à e_r , l'épaisseur de reculée des crêpes. Lorsque l'on nucléé un trou dans film liquide $e < e_r$ déposé sur un substrat poreux sec hydrophobe, la vitesse d'ouverture du trou évolue selon la loi classique $V \sim \frac{\rho g}{\eta} (e_r^2 - e^2)$.

ii) si on aspire le film liquide à travers la membrane poreuse, on observe plusieurs régimes de retrait du film. Si la vitesse d'aspiration est faible, on a un régime de démoillage « semi classique » où il faut prendre en compte l'amincissement du film dû à l'aspiration. Le film démoille par nucléation et croissance d'un trou. Le rayon du trou augmente selon une loi polynomiale du temps. L'aspiration s'ajoute au démoillage. C'est le **régime de démoillage forcé**. Par contre, si la vitesse d'aspiration est élevée, on peut négliger le démoillage pour décrire la cinétique d'ouverture du trou. Le rayon augmente comme une loi logarithmique du temps. On appelle ce régime le **régime d'aspiration**.

- *Perspectives* : nous avons travaillé avec des vitesses d'aspiration relativement faibles, il serait alors intéressant d'étudier l'aspiration de gouttes avec de fortes vitesses d'aspiration pour accéder aux régimes transitoires où les gouttes n'ont plus la forme de calottes sphériques.

Le démoillage intercalé entre un caoutchouc (PDMS réticulé) et une plaque de verre pourrait être étendu à des substrat poreux. Cette situation a déjà été étudiée théoriquement¹, et elle a des applications pratiques nombreuses, comme l'aqua planing (chaussées poreuses), l'impression quadichrome ... La difficulté expérimentale est dans l'observation des contacts, car la technique classique R.I.C.M. suppose le substrat lisse.

1. P.G. de GENNES, Dewetting between a porous solid and a rubber. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **318**, 1033-1037 (1994)

Résumé :

Le but principal de cette thèse est d'étudier le mouillage et le démouillage de substrats poreux couplés aux phénomènes d'imbibition. Si l'imbibition est spontanée, le flux J de liquide aspiré varie au cours du temps. Par simplicité, nous imposons, en pompant, un flux J constant dans le temps, que l'on va faire varier sur plusieurs décades.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement de gouttes sur des membranes poreuses. Contrairement aux études antérieures, qui se focalisaient sur l'absorption spontanée, nous avons aspiré ces gouttes à travers la membrane. Une fois déposée, la goutte aspirée prend la forme d'une calotte sphérique. A cause de l'hystérésis de la membrane, les bords de la goutte restent piégés : le rayon est constant (régime coincé). L'angle de contact diminue jusqu'à ce qu'il soit égal à l'angle de reculée. A ce moment, la ligne de contact se décroche et le rayon décroît jusqu'à disparition totale de la goutte (régime décoincé). Les cinétiques s'interprètent simplement en écrivant la conservation du volume de la goutte, que ce soit en régime coincé ou décoincé.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés au démouillage de films liquides sur ces membranes poreuses. Alors que, sur des membranes sèches sans succion, nous observons une vitesse de démouillage constante, celle-ci ne l'est plus lorsqu'il y a aspiration du film. On fait un trou dans un film d'épaisseur $e < e_a$ et l'on aspire. Tant que l'épaisseur du film est supérieure à l'épaisseur de reculée, le trou reste coincé et ne s'ouvre pas. Lorsque l'angle de contact entre le film et la membrane est égal à l'angle de reculée, la ligne de contact peut bouger et le trou s'ouvre.

Selon la vitesse d'aspiration, nous avons montré qu'il existait deux régimes de démouillage. Si l'aspiration est suffisamment faible, la vitesse de succion s'additionne à la vitesse de démouillage, la vitesse varie comme une fonction polynomiale du temps. Si la vitesse de succion est assez élevée, il y a seulement aspiration d'un trou, le démouillage est négligeable. La vitesse d'ouverture du trou s'accélère avec le temps.

Ce qui est intéressant dans ces cinétiques, c'est que l'on peut les exprimer à l'aide de variables réduites : on ramène toutes les expériences à une seule courbe maîtresse.