



**HAL**  
open science

# Dynamiques sur des surfaces texturées et imprégnées

Armelle Keiser

► **To cite this version:**

Armelle Keiser. Dynamiques sur des surfaces texturées et imprégnées. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS601 . tel-02612233

**HAL Id: tel-02612233**

**<https://theses.hal.science/tel-02612233>**

Submitted on 19 May 2020

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Spécialité : Physique**

**École doctorale : « Physique en Île-de-France »**

**réalisée**

**au Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes**

**présentée par**

**Armelle KEISER**

**pour obtenir le grade de :**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

**Sujet de la thèse :**

**Dynamiques sur des surfaces texturées et imprégnées**

**soutenue le 10 décembre 2018**

**devant le jury composé de :**

|     |                     |                    |
|-----|---------------------|--------------------|
| Mme | LORENCEAU Élise     | Rapporteur         |
| M.  | RAUFASTE Christophe | Rapporteur         |
| M   | BOCQUET Lydéric     | Examineur          |
| M.  | SALEZ Thomas        | Examineur          |
| M.  | CLANET Christophe   | Directeur de thèse |
| M.  | QUÉRÉ David         | Directeur de thèse |



# Table des matières

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction</b>   | <b>iii</b> |
| <b>I Surfaces texturées et imprégnées</b>                                     | <b>1</b>   |
| I.1 Un système biomimétique . . . . .   | 2          |
| I.1.1 Des surfaces naturellement glissantes . . . . .                         | 2          |
| I.1.2 Fabrication des LIS . . . . .   | 8          |
| I.2 Des surfaces aux applications variées . . . . .                           | 17         |
| I.2.1 Propriétés antiadhésives . . . . .                                      | 18         |
| I.2.2 Applications antibiocontamination . . . . .                             | 19         |
| I.2.3 Des surfaces antigivre ? . . . . .                                      | 20         |
| I.3 Caractérisation . . . . .   | 21         |
| I.3.1 Statique . . . . .  | 21         |
| I.3.2 Dynamique . . . . .   | 24         |
| <b>II Dévalements</b>   | <b>33</b>  |
| II.1 L'expérience dans son contexte . . . . .                                 | 35         |
| II.1.1 Retour sur la littérature . . . . .                                    | 35         |
| II.1.2 Montage et principaux paramètres étudiés . . . . .                     | 36         |
| II.2 Deux frictions visqueuses principales . . . . .                          | 38         |
| II.2.1 Dans l'huile et dans la goutte . . . . .                               | 38         |
| II.2.2 Nature de chacune de ces frictions . . . . .                           | 39         |
| II.3 Dissipation dans l'huile : des contributions multiples . . . . .         | 41         |
| II.3.1 Les différents "coins" du ménisque . . . . .                           | 41         |
| II.3.2 Une friction contrôlable par les textures . . . . .                    | 48         |
| II.3.3 Friction aux grands angles ( $\alpha > 30^\circ$ ) . . . . .           | 53         |
| II.4 Surfaces adhésives . . . . .   | 54         |
| II.4.1 Dissipation dans la goutte . . . . .                                   | 55         |
| II.4.2 Dissipation dans l'huile . . . . .                                     | 55         |
| II.5 Conclusion . . . . .   | 55         |
| <b>III Exploration de nouvelles configurations</b>                            | <b>59</b>  |
| III.1 Des bulles sur des LIS . . . . .  | 60         |
| III.2 Des gouttes confinées . . . . .   | 62         |
| III.2.1 Description du montage expérimental . . . . .                         | 62         |
| III.2.2 Résultats et interprétation . . . . .                                 | 63         |
| III.3 Gouttes dans un bain d'huile . . . . .                                  | 67         |
| III.3.1 Description de l'expérience . . . . .                                 | 68         |
| III.3.2 Différents régimes observés . . . . .                                 | 70         |
| III.3.3 Une friction contrôlable par la hauteur des textures . . . . .        | 70         |
| III.3.4 De la vision bidimensionnelle à la vision tridimensionnelle . . . . . | 72         |

|   |            |
|---|------------|
| III.3.5 Pour aller plus loin . . . . .  | 73         |
| III.4 Conclusion . . . . .  | 73         |
| <b>IV Démouillage</b>   | <b>75</b>  |
| IV.1 Démouillage sur une surface solide lisse . . . . .                           | 77         |
| IV.1.1 Retour succinct sur la littérature . . . . .                               | 77         |
| IV.1.2 Expériences . . . . .  | 79         |
| IV.2 Démouillage sur les LIS "non adhésives" . . . . .                            | 80         |
| IV.2.1 Description des expériences . . . . .                                      | 80         |
| IV.2.2 Résultats . . . . .  | 83         |
| IV.2.3 Tentative de modélisation . . . . .  | 85         |
| IV.3 Démouillage sur les LIS "adhésives" . . . . .                                | 90         |
| IV.3.1 Lien entre force motrice et densité des piliers . . . . .                  | 90         |
| IV.3.2 Un glissement contrôlé par la viscosité de l'huile? . . . . .              | 91         |
| IV.3.3 Discussion . . . . .   | 92         |
| <b>V Instabilité de la ligne de contact arrière</b>                               | <b>97</b>  |
| V.1 Formes des gouttes . . . . .  | 98         |
| V.2 Vitesse critique de l'instabilité : rôles mêlés des deux viscosités . . . . . | 101        |
| V.3 Discussion et perspectives . . . . .  | 104        |
| <b>Conclusion et Perspectives</b>   | <b>107</b> |
| <b>Annexes</b>  | <b>111</b> |
| Drop friction on liquid-infused materials . . . . .                               | 113        |
| Universality of the friction laws on liquid-infused textured materials . . . . .  | 127        |
| Drop in a rough confinement : viscous dissipation enhanced by slippage . . . . .  | 145        |
| Adhésion visqueuse . . . . .  | 156        |
| <b>Bibliographie</b>  | <b>169</b> |

# Préambule

Les travaux effectués pendant cette thèse trouvent leur origine dans la structure d'une plante carnivore dont la surface est extrêmement glissante : la *Nepenthes* (Fig. Aa). Le hasard et la nécessité ont conduit cette plante à développer un système ingénieux et désarmant de simplicité pour capturer ses proies. Les fourmis, marchant librement sur la surface extérieure de sa feuille, tombent instantanément et irrémédiablement dans son creux dès qu'elles en atteignent le sommet. L'efficacité de ce piège réside dans la structure microscopique de la plante. L'observation au microscope de la surface intérieure de la feuille révèle la présence de microrugosités très hydrophiles. L'humidité de l'air entraîne la condensation de l'eau et la formation d'un film mince. La fourmi qui s'aventure au sommet de la plante, attirée par l'odeur du nectar, doit soudainement marcher sur ce film liquide. Sans prise sur les parois, elle glisse à l'intérieur de la plante, comme sur un toboggan aquatique.

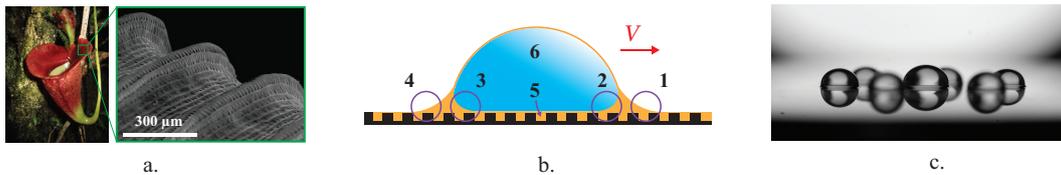


Fig. A: **a.** Photographie d'une *Nepenthes* (crédit : S. Mayes) et zoom sur les microrugosités hydrophiles qui se gorgent d'eau en atmosphère humide (crédit : H. Bohn et W. Federle). **b.** Schéma d'une goutte sur une surface modèle inspirée de cette plante. De nombreuses interfaces apparaissent entre la surface (en noir), le lubrifiant (en orange), et la goutte (en bleu). Six zones sont indiquées, où la dissipation visqueuse est susceptible de dominer. Mon travail consiste à caractériser chacune de ces zones isolément par des expériences variées (voir la figure 2). **c.** Photographie de gouttes déposées sur une surface modèle.

L'intérêt pratique de ces surfaces est évoqué pour la première fois en 2005 dans un article de revue sur les surfaces texturées<sup>1</sup>. Il faut cependant attendre 2011, soit quelques années seulement avant le début de ma thèse, pour que deux articles fondamentaux reproduisant ces surfaces en laboratoire soient publiés<sup>2,3</sup>. Ces surfaces ont l'immense avantage de pouvoir être obtenues sur un très large panel de matériaux (rigides, mous, courbés, transparents, plastiques...). Il suffit de piéger efficacement un film liquide sur une paroi à l'aide de microrugosités. Supprimant l'adhésion des solides et des liquides, ces surfaces trouvent de nombreuses applications dans le domaine du conditionnement et du transport. C'est ce que la florissante start-up LiquiGlide, née en 2012 dans le laboratoire de Kripa Varanasi au MIT, a tout de suite perçu. Cette entreprise propose de nouveaux emballages pour des produits

---

1. D. Quéré, Non-sticking drops, *Reports on Progress in Physics* 68 : 2495-2532, 2005  
2. T.S. Wong *et al.*, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*, 477 : 7365, 2011  
3. A. Lafuma & D. Quéré, Slippery pre-suffused surfaces, *EPL (Europhysics Letters)* 96 : 56001 (1-4), 2011

de tous les jours (aliments, dentifrice, peinture) mais aussi des revêtements pour réduire le coût du transport de liquides visqueux, tels que le pétrole. Ces surfaces ont également des propriétés antibactériennes remarquables : le film de lubrification agit comme une barrière et s'oppose à l'adhésion des biofilms sur les parois. L'impact biomédical concernant, notamment, le problème des infections nosocomiales dans les hôpitaux est important. La start-up SLIPS, issue d'un laboratoire de Harvard, s'intéresse à cet aspect. On peut également relever les propriétés antigivre de ces surfaces (aéronautique), et celles liées à la mobilité et au transport de gouttes (microfluidique, bioingénierie). Il est frappant de constater que ces surfaces suscitent l'intérêt de communautés scientifiques très variées, du monde académique à celui des entreprises innovantes.

Si la variété des applications de ces surfaces suscite l'engouement, la compréhension fondamentale de leurs dynamiques demeure toutefois une question ouverte. En effet, derrière une simplicité apparente se cache un problème fondamental complexe. Les nombreuses phases mises en jeu (illustrées sur la figure A.b : microtextures solides, lubrifiant, goutte et air) sont déformables, entraînant des phénomènes de couplages aux interfaces qui dépendent fortement des vitesses et des configurations explorées.

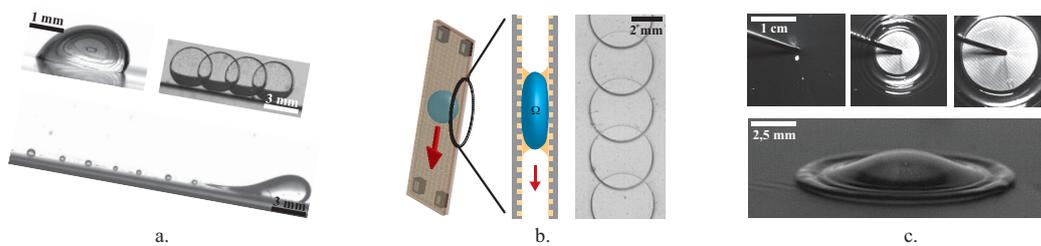


Fig. B: Exemples d'expériences étudiées au cours de ma thèse sur ces surfaces biomimétiques. **a.** Dévalement d'une goutte à l'air libre (en haut à gauche), immergée dans un bain d'huile (chronophotographie en haut à droite) et instabilité de perlement à grande vitesse (en bas). **b.** Dynamique de gouttes confinées dans un canal étroit (schémas et chronophotographie) **c.** Dynamiques de films liquides filmées à la caméra rapide : démouillage (haut) et impact (bas).

Cette thèse a pour objectif de mettre en lumière le rôle particulier du film liquide piégé à la surface du solide, à travers cinq chapitres. Le **chapitre 1**, bibliographique, s'attache à définir, caractériser, et mettre en lumière les questions que soulèvent la double nature (solide et liquide) de ces substrats. Dans le **chapitre 2** nous caractérisons les mécanismes de dissipation visqueuse lors du dévalement d'une goutte sur ces surfaces. L'importance du rapport de viscosité entre la goutte et le lubrifiant est soulignée, ainsi que celle de la topologie de la surface. Ce chapitre nous permettra de comprendre le rôle clé joué par le ménisque d'huile qui entoure le pied de la goutte, rôle que nous développerons dans le **chapitre 3**, avec des expériences réalisées dans d'autres géométries (dans un cellule de Hele-Shaw et dans un bain d'huile). Les deux derniers chapitres se focalisent sur des lignes de contact en recul sur ces surfaces. Dans le **chapitre 4** le démouillage d'un film mince de liquide est étudié. Dans le **chapitre 5** nous verrons qu'à grande vitesse, la ligne de contact à l'arrière d'une goutte peut être déstabilisée, et laisser sur son passage une myriade de gouttelettes régulièrement espacées. En conclusion nous aborderons des problèmes soulevés par cette étude et de nouvelles expériences qui pourraient permettre d'aller plus loin dans la compréhension de leur dynamique. J'espère que les lecteurs trouveront dans ces perspectives finales des sources d'inspiration pour de futurs travaux.

# I – Surfaces texturées et imprégnées

## Sommaire

---

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>I.1</b> | <b>Un système biomimétique</b>               | <b>2</b>  |
| I.1.1      | Des surfaces naturellement glissantes        | 2         |
| I.1.2      | Fabrication des LIS                          | 8         |
| <b>I.2</b> | <b>Des surfaces aux applications variées</b> | <b>17</b> |
| I.2.1      | Propriétés antiadhésives                     | 18        |
| I.2.2      | Applications antibiocontamination            | 19        |
| I.2.3      | Des surfaces antigivre?                      | 20        |
| <b>I.3</b> | <b>Caractérisation</b>                       | <b>21</b> |
| I.3.1      | Statique                                     | 21        |
| I.3.2      | Dynamique                                    | 24        |

---



Ce chapitre a pour objectif de faire un état de l'art des travaux réalisés sur ces surfaces. Leur origine naturelle, les différents procédés de fabrication et leurs principales applications sont présentés, grâce aux nombreux travaux réalisés dans la littérature. La dernière partie de ce chapitre s'intéresse aux questions physiques soulevées par la double nature, liquide et solide, de ces surfaces, ce qui permettra d'introduire les travaux réalisés au cours de cette thèse.

## I.1 Un système biomimétique

Les surfaces texturées imprégnées (également appelées LIS dans la suite, pour *Liquid Infused Surfaces*) partagent beaucoup de points communs avec les surfaces superhydrophobes. Également inspirées par la nature, ces surfaces présentent une adhésion fortement réduite qui permet aux liquides de glisser à leur surface. En s'appuyant sur les surfaces superhydrophobes, ce chapitre cherche à mettre en évidence que l'originalité des LIS réside dans le film imprégnant les textures.

### I.1.1 Des surfaces naturellement glissantes

#### a La nature : une source d'inspiration pour des surfaces fonctionnelles

Par sa diversité, la nature offre certainement les meilleurs exemples pour comprendre les notions essentielles de mouillage et est une source d'inspiration intarissable pour la création de nouveaux matériaux. Les botanistes Kerstin Koch et Wilhem Barthlott [1] ont étudié les propriétés de mouillage d'un nombre considérable de plantes, et ont montré que de nombreuses interactions peuvent être caractérisées par la simple observation de gouttes de pluie sur leurs feuilles. Selon leur habitat naturel et les fonctions recherchées, les plantes ont développé des caractéristiques pour favoriser l'étalement ou au contraire la répulsion de l'eau (Fig. I.1). Pour décrire ces états, il est utile de définir la notion d'angle de contact  $\theta$  d'une goutte sur un solide. Celui-ci correspond à l'angle au niveau de la ligne de contact, c'est-à-dire entre la tangente à l'interface liquide-air de la goutte et le substrat solide sur lequel elle repose (Fig. I.2).

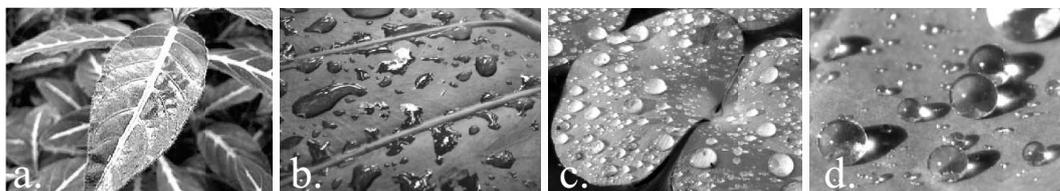


Fig. I.1: Exemples de propriétés de mouillages observées en posant des gouttes d'eau sur des feuilles, adaptés de l'article de K. Koch et W. Barthlott [1]. **a.** La feuille de *Ruellia devosiana* est *superhydrophile*. L'eau s'étale complètement pour former un film liquide. **b.** L'*Alocasia odora* (en français "oreille d'éléphant") a de larges feuilles *hydrophiles*. **c.** La feuille de *Regnellidium diphylum* (fougère originaire du Brésil) vit dans des environnements très humides. Elle est *hydrophobe*. **d.** La feuille de *Brassica oleracea*, plus connue sous le nom de feuille de chou, est *superhydrophobe*.

Pour la création de matériaux, les cas de mouillabilités extrêmes (Fig. I.1a et I.1d) sont plus particulièrement recherchés car ils apportent des propriétés "franches", permettant ainsi leur réelle fonctionnalisation.

Lorsque  $\theta$  est supérieur à  $150^\circ$ , les gouttes adoptent une forme quasi sphérique et réduisent ainsi leur contact avec la surface solide (Fig. I.1d). Cette réduction accroît nettement leur mobilité et permet leur déplacement quand la surface est inclinée de seulement quelques degrés. On parle alors de *superhydrophobie* (Onda *et al.*, Bico *et al.* [2, 3]), dont l'exemple naturel le plus célèbre est celui de la feuille de lotus (Fig. I.3a). Le développement du microscope électronique a permis aux botanistes Wilhelm Barthlott et Christoph Neinhuis de démontrer que c'est par la subtile combinaison d'une texturation microscopique



Fig. I.2: Définition de l'angle de contact  $\theta$  d'une goutte posée sur un substrat. Gauche : une surface est dite *hydrophobe* lorsqu'elle repousse efficacement l'eau. L'angle de contact  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ . Droite : lorsque la surface présente une certaine affinité avec l'eau, l'angle de contact est faible ( $\theta < 90^\circ$ ) et la surface est dite *hydrophile*.

et d'une chimie de surface hydrophobe que les feuilles de lotus parviennent à obtenir de telles propriétés [4]. Le principe est simple : la goutte posée sur cette surface repose sur le sommet des rugosités (Fig. I.3b). Ainsi en contact avec une quantité réduite de solide, son adhésion en est réduite d'autant. On parle alors de gouttes en état *Cassie-Baxter*, en référence à l'article de A. Cassie & S. Baxter [5], ou de manière imagée de gouttes en état fakir.

Depuis, ces travaux ont été énormément repris, notamment dans l'objectif de caractériser la dynamique des gouttes sur ces surfaces. La couche d'air sous la goutte permet non seulement de réduire l'adhésion du liquide mais également de lubrifier son mouvement par le glissement de l'interface eau/air. Ce glissement est caractérisé par l'apparition d'une *longueur de glissement* dans l'écoulement (Barrat & Bocquet [6], Lauga & Stone [7], Choi *et al.* [8], Joseph *et al.* [9], Ybert *et al.* [10], Feuillebois *et al.* [11], Rothstein [12], Raux [13], Mousterde [14]).

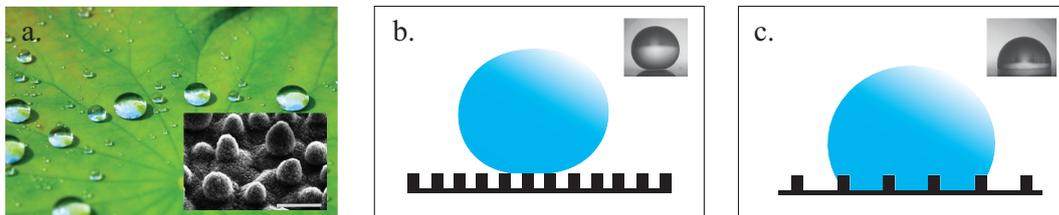


Fig. I.3: **a.** Photo de gouttes sur une feuille de Lotus (source : Wikipédia) et zoom sur les microtextures en insert (image obtenue au microscope électronique par W. Barthlott et C. Neinhuis [4]) **b.** Schéma, et photo en insert (prise par M. Callies, issue de la revue de D. Quéré [15]), d'une goutte en *état Cassie*. La goutte, reposant sur le sommet des textures, est en contact avec une quantité réduite de solide. Elle adopte une forme quasi sphérique et n'a que très peu d'adhésion avec la surface solide. **c.** Schéma, et photo en insert (*ibidem*), d'une goutte en *état Wenzel*. La goutte est piégée dans les textures. Le contact entre la goutte et le solide est renforcé par rapport à une surface lisse. La goutte adhère alors fortement à la surface et est difficile à dépiéger.

La fragilité du coussin d'air sous la goutte constitue la principale faiblesse de ses surfaces. Lorsque la goutte pénètre au fond des textures, le contact liquide/solide est nettement augmenté. La goutte adhère fortement à la surface et perd toute sa mobilité. On parle dans ce cas de goutte en *état Wenzel* (Wenzel [16]). Cette transition peut avoir lieu lors d'un impact ou lors de vibrations, l'état Cassie étant généralement métastable (Lafuma & Quéré [17],

McHale *et al.* [18], Bartolo *et al.* [19], Koishi *et al.* [20], Bormashenko *et al.* [21], Papadopoulos *et al.* [22]). Même si le réseau de piliers est dense, la base des textures demeure un site de nucléation privilégié pour les gouttes issues de la condensation (Anand *et al.* [23]). Elles sont alors susceptibles de grossir à partir de ces sites et recouvrent petit à petit l'ensemble de la surface par un film liquide piégé dans les textures (figure I.4a). L'effet superhydrophobe est ainsi complètement perdu. Cette transition a également lieu lorsque le liquide déposé a une énergie de surface (ou tension de surface)  $\gamma$  trop faible. La tension de surface caractérise la résistance d'une interface fluide à sa déformation. Plus  $\gamma$  est petit, plus la surface de la goutte se déforme facilement et est susceptible de pénétrer dans les textures. Ainsi, la plupart des surfaces superhydrophobes repoussent uniquement l'eau, dont la tension de surface est particulièrement élevée.

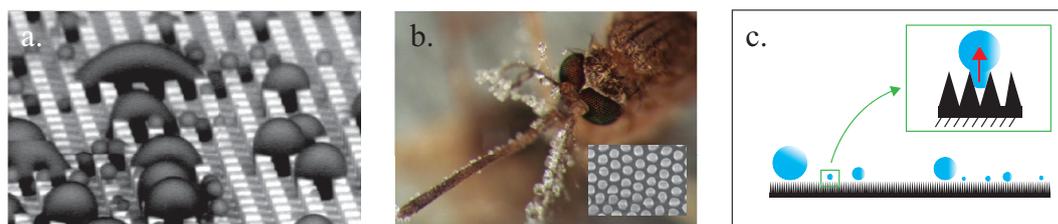


Fig. I.4: **a.** Formation de gouttes en état Wenzel lors d'une expérience de condensation sur une surface superhydrophobe classique. La taille des nucléis de condensation est généralement plus petite que l'espace entre les rugosités. Ces gouttes peuvent donc se former à la base des rugosités. Les gouttes grossissent alors à partir de la base du substrat et sont piégées en état Wenzel (crédit : Anand *et al.* [23]). **b.** Photo d'un moustique après congélation. Des cristaux de glace sont présents sur l'ensemble du moustique sauf sur ses yeux. Grâce à l'échelle nanométrique des rugosités présentes sur ses yeux, les gouttes issues de la condensation restent majoritairement en haut des textures et ne s'accrochent pas à la surface. En insert, zoom sur ces rugosités (crédits : Gao *et al.* [24]). **c.** Schéma explicatif du fonctionnement des surfaces antibuée utilisées par Mousterde *et al.* [14]. La forme conique et la réduction d'échelle des textures entraînent les gouttes issues de la condensation vers l'extérieur des rugosités.

Pour se prémunir contre cette transition, des solutions ont été proposées mettant en jeu des échelles de textures plus petites (nanométriques) (Fig. I.4b et I.4c) et/ou des formes de textures élaborées (Gao *et al.* [24], Mousterde *et al.* [14], Deng *et al.* [25]). Cependant ces solutions sont souvent coûteuses et les surfaces fabriquées fragiles.

## b Les surfaces texturées et imprégnées

La faiblesse des surfaces superhydrophobes réside donc dans la fragilité du coussin d'air. Remplacer l'air par un liquide permet d'augmenter la résistance de ce coussin. Stamatopoulos *et al.* [26] illustrent cette idée par une expérience simple : un liquide mouillant (de l'huile) vient imprégner une surface sur laquelle une goutte d'eau a été préalablement piégée en état Wenzel. L'huile s'introduit sous la goutte et la remonte à la surface des piliers. La goutte est ainsi stabilisée par le liquide qui imprègne les textures et la fonctionnalité superhydrophobe, momentanément perdue par la surface, est recouverte après évaporation de l'huile volatile. C'est le principe utilisé par les *surfaces texturées imprégnées*, ou *liquid-infused surfaces* (LIS) (Quéré [27], Wong *et al.* [28], Lafuma & Quéré [29], Solomon *et al.* [30]).

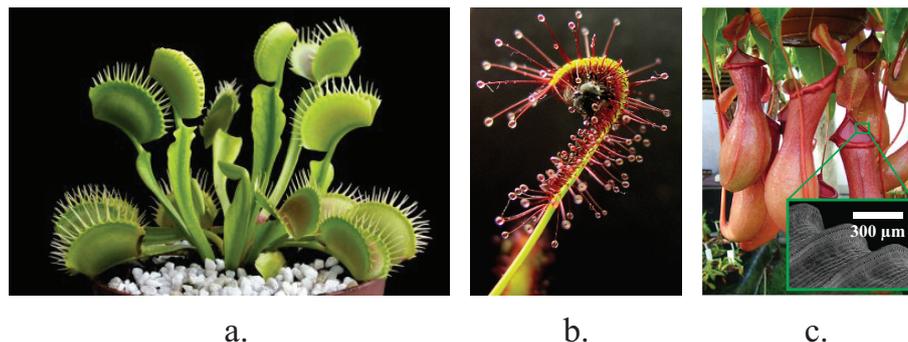


Fig. I.5: Exemples de plantes carnivores. **a.** La *Dionaea muscipula* utilise un piège mécanique pour capturer des insectes. Ses feuilles peuvent se refermer à une vitesse extrêmement rapide sur leur proie. Le coût énergétique de ce mécanisme est toutefois extrêmement grand (crédit : Mihai-Bogdan Lazar). **b.** La *Drosera* utilise un piège dit semi-passif. Couverte d'un liquide visqueux, les insectes qui rentrent en contact avec la plante se trouvent collés à sa surface, comme sur un papier tue-mouche. La plante se referme alors lentement sur l'insecte pour le digérer (crédit : Noah Elhardt). **c.** La *Nepenthes* utilise un piège complètement passif : sa surface ultra-glissante et sa forme d'urne lui permettent de capturer durablement les insectes, qui glissent à l'intérieur de son système digestif (crédit : Hampshire Carnivorous Plants). En insert, zoom sur les microtextures hydrophiles (crédit : H. F. Bohn et W. Federle [31]).

Le film d'huile n'a pas pour seule conséquence de stabiliser l'état Cassie. Sa présence rend la surface particulièrement glissante. Le piège de la *Nepenthes* (Fig. I.5c) repose sur ce principe. Cette plante carnivore est constituée de feuilles superhydrophiles en forme d'urne. Elles vivent dans des régions humides, et l'eau (mélangée au nectar présent dans l'urne) forme naturellement un film liquide lisse sur la surface intérieure de l'urne. Un objet hydrophobe déposé sur cette surface se trouve alors isolé du solide, et repose uniquement sur le film liquide d'eau. N'ayant aucun point d'accroche possible, il chute inéluctablement dans l'urne. C'est précisément ce qui arrive aux fourmis qui se risquent à grimper sur ces plantes. Attirées par le nectar, ces dernières montent le long de la paroi extérieure de la plante. Dès leur arrivée en haut de la plante, les fourmis doivent soudainement marcher sur l'eau, ce dont elles sont bien incapables. La forme d'urne les empêchant de faire demi-tour, elles tombent au fond de la plante.

C'est un phénomène que l'on rencontre également bien souvent dans notre vie quotidienne : on peut penser à toutes ces fois où l'on manque de se casser une cheville en glissant sur un carrelage humide en sortant de la douche ou l'été sur les bords d'une piscine. Le film d'eau sous notre pied entraîne la perte du contact avec le solide. Un autre exemple classique est celui de l'*aquaplaning*, se produisant lorsqu'un film d'eau s'intercale entre les pneus d'une voiture et la route. L'adhérence est perdue et la voiture devient incontrôlable. On peut également penser à l'exemple d'un steak dans une poêle. Dans ce cas ce n'est pas un film d'eau mais d'huile qui est utilisé, mais le principe est le même : la présence du film mince permet de lubrifier le contact avec le solide et d'homogénéiser le transfert de chaleur sur toute la surface de l'aliment.



Fig. I.6: Exemples de lubrification de solides par des liquides dans la vie courante. Juste après avoir nettoyé le carrelage, le film liquide, pas encore évaporé, le rend très glissant et dangereux. Quand il pleut, de l'eau peut isoler les pneus des voitures de la route, rendant la voiture incontrôlable (phénomène plus connu sous le nom d'*aquaplaning*). Sur les tobogans aquatiques, le film d'eau déposé permet aux petits et grands enfants de glisser sur la surface plastique (crédits : Google Image - Walmart, Omikar et Aquaboulevard de Paris).

### c Une adhésion réduite

Ce qui caractérise avant tout ces surfaces, c'est leur adhésion réduite. L'adhésion des liquides sur les solides a une origine nanoscopique : la ligne de contact s'accroche sur les nano-rugosités du matériau (Johnson & Dettre [32] [33], Johnson *et al.* [34], Joanny & De Gennes [35], Dussan & Chow [36], Perrin *et al.* [37]). Elle a des conséquences macroscopiques, et peut être caractérisée par une simple expérience de dévalement (Fig. I.7).

Une goutte sur une surface inclinée (une vitre par exemple) adopte une forme légèrement asymétrique (Fig. I.7a). L'angle de contact à l'avant est plus grand que celui à l'arrière. Lorsque le volume de la goutte est augmenté, l'asymétrie augmente sans pour autant que la goutte ne se mette en mouvement. Les valeurs des angles de contact à l'avant et à l'arrière de la goutte évoluent en augmentant et diminuant, respectivement. À partir d'un certain volume critique, le poids compense la force d'adhésion et la goutte commence à dévaler (troisième image de la figure I.7a). Même si le volume de la goutte continue de croître, les angles de contact à l'avant et à l'arrière restent constants, dans la limite des faibles vitesses (Perrin *et al.* [37]). On peut alors définir rigoureusement l'angle d'avancée  $\theta_a$  et l'angle de reculée  $\theta_r$ , comme ces deux angles dont la valeur dépend uniquement de l'interaction entre le liquide et le solide. La différence entre ces deux angles est définie comme *l'hystérésis de l'angle de contact* (Kawasaki [38], Furmidge [39]). Sa valeur traduit l'adhésion du liquide sur le solide et est une conséquence de l'accrochage de la ligne de contact par les nano-défauts du matériau.

La même expérience réalisée sur des LIS montre que même une goutte ayant un très petit volume est immédiatement mise en mouvement (Fig. I.7b). La goutte adopte une forme hémisphérique et il ne semble pas y avoir de différence entre l'angle d'avancée et de reculée. Cela s'explique par la nature de cette surface : en imbibant une surface rugueuse d'un liquide à très forte affinité avec le solide, les nanorugosités sont complètement recouvertes par un film liquide. Une goutte sur une LIS repose alors sur une surface quasiment exclusivement liquide, moléculairement lisse et sans site d'accrochage pour les lignes de contact.

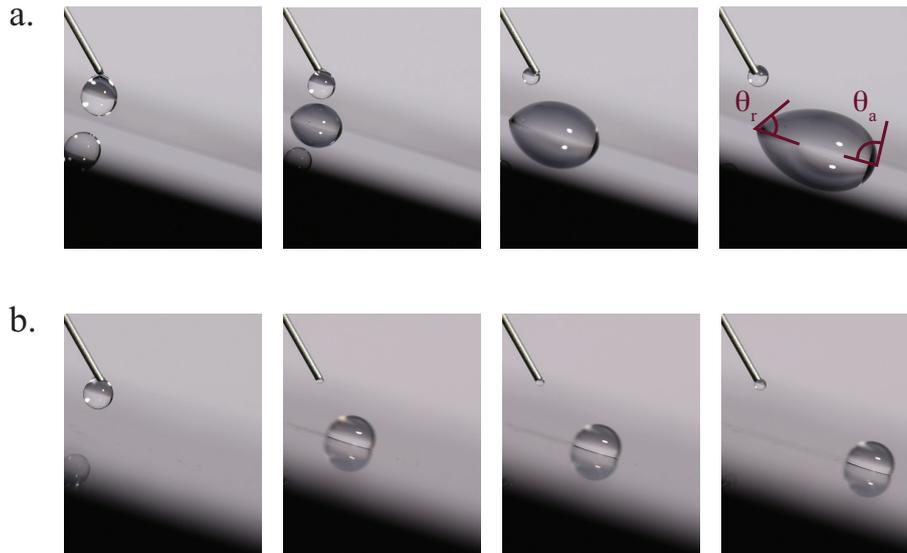


Fig. I.7: Illustration du lien entre adhésion, hystérésis, et angle critique de dévalement en fonction du volume. **a.** Des gouttes d'eau sont déposées sur un wafer de silicium incliné. Le volume de la goutte augmente progressivement mais la goutte reste à l'arrêt. À partir d'un certain volume critique, la goutte commence à dévaler (troisième image de la séquence). Elle est alors asymétrique et peut être caractérisée par son angle d'avancée  $\theta_a$  et son angle de reculée  $\theta_r$  ( $\theta_a > \theta_r$ ). **b.** Une goutte est déposée sur une surface texturée et imprégnée (LIS). Malgré son petit volume, elle dévale immédiatement le long de la surface. Sa forme est hémisphérique, et ses angles d'avancée et de reculée sont semblables.

#### d Conséquences de la présence du film d'huile

Les conséquences liées au piégeage de l'huile dans les textures sont cependant fondamentalement différentes de celles liées au coussin d'air présent dans les surfaces superhydrophobes. La simple observation d'une goutte sur chacune de ces surfaces permet d'en avoir une première intuition (Fig. I.8). Les gouttes n'ont pas du tout le même aspect dans ces deux configurations : quasi sphériques dans le cas de surfaces superhydrophobes, elles sont hémisphériques dans le cas des LIS. La zone de contact entre la goutte et le substrat est donc radicalement différente. De plus, la présence du liquide dans les textures introduit une nouvelle interface à la géométrie complexe : une goutte sur une LIS est entourée d'un ménisque d'huile (Fig. I.8).

Lorsque ces gouttes sont déposées sur des plans inclinés, des différences apparaissent là encore avec évidence. Si les gouttes se mettent en mouvement sur ces deux types de surfaces à la moindre inclinaison, la vitesse des gouttes sur les surfaces superhydrophobes est nettement plus grande que sur les LIS.

Ainsi, la présence du film d'huile dans les LIS est bien loin d'avoir pour seule conséquence de stabiliser l'état Wenzel. L'objet de cette thèse est de caractériser la dynamique de gouttes sur ces surfaces. L'introduction d'une nouvelle phase liquide entraîne l'apparition de régimes dynamiques variés. La dissipation visqueuse est en effet susceptible d'être localisée dans de multiples régions, et l'objectif de cette thèse est de les étudier isolément.

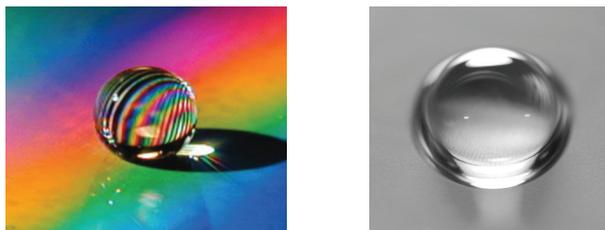


Fig. I.8: Comparaison entre une goutte déposée sur une surface superhydrophobe (gauche - crédit Mathilde Reyssat), de forme quasi sphérique et sur une LIS (droite), de forme hémisphérique. Un ménisque d'huile se forme au pied de la goutte déposée sur une LIS. Il peut être interprété sur la photo de droite par le changement de convexité de l'interface à la périphérie.

## I.1.2 Fabrication des LIS

### a Conditions nécessaires à remplir

Les propriétés de ces surfaces résultent de la capture d'un film liquide. L'enjeu lors de leur fabrication est donc la réalisation et la stabilisation de ce film. La formation d'un film mince liquide sur une surface texturée a été étudiée par de nombreux groupes dans différentes configurations (Bico *et al.* [40], McHale *et al.* [41], Courbin *et al.* [42], Ishino *et al.* [43], Xiao *et al.* [44], Kim *et al.* [45], Spruijt *et al.* [46]). Nous nous plaçons ici dans la configuration simple où une large quantité de lubrifiant est en contact avec une extrémité d'une surface rugueuse "sèche". Trois conditions essentielles doivent être vérifiées pour obtenir des LIS, discutées en détails dans l'article de Smith *et al.* [47], et résumées brièvement ci-dessous :

*i.* L'huile doit former un film stable à la surface du solide

Cette condition est réalisée s'il est énergétiquement favorable pour l'huile de s'étaler dans les textures plutôt que de rester sous la forme d'une goutte à la périphérie de la surface. Le bilan d'énergie entre l'état I, où l'huile n'envahit pas les textures, et l'état II, où l'huile a imprégné les textures permet d'exprimer cette condition (Fig. I.9).

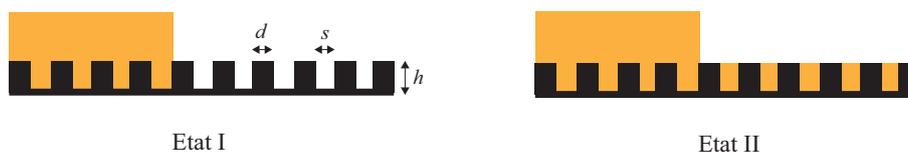


Fig. I.9: En comparant l'énergie potentielle capillaire des états I ( $E_I$ ) et II ( $E_{II}$ ), la condition pour que l'huile imprègne l'intérieur des textures s'écrit :  $E_{II} < E_I$

Deux grandeurs caractéristiques de la géométrie des textures sont nécessaires pour réaliser ce bilan : la fraction solide (ou densité de piliers)  $\phi$ , et la rugosité  $r$ .  $\phi$  correspond au rapport de l'aire couverte par le haut des textures sur l'aire apparente (la surface apparente étant la surface projetée dans le plan des plaques). Par définition,  $\phi$  est inférieure ou égale à l'unité ( $\phi = 1$  correspond à une surface lisse).  $r$  correspond au rapport de l'aire réelle de la surface (en prenant en compte les parois verticales des piliers) par la surface apparente. Par définition,  $r$  est supérieure ou égale à l'unité ( $r = 1$  correspond également à une surface lisse).

En passant de l'état I à l'état II, des interfaces huile-air et solide-huile sont créées, tandis que l'interface solide-air est supprimée. En notant  $\gamma_{oa}$ ,  $\gamma_{so}$  et  $\gamma_{sa}$  les tensions de surface des interfaces huile-air, solide-huile et solide-air respectivement, le bilan d'énergie par unité de surface s'écrit :

$$\Delta E_S = E_{II} - E_I = (1 - \phi)\gamma_{oa} + (r - \phi)\gamma_{so} - (r - \phi)\gamma_{sa} \quad (\text{I.1})$$

La relation d'Young, qui provient de l'équilibre mécanique au niveau de la ligne triple, permet de simplifier cette expression. Elle s'exprime  $\gamma_{oa} \cos \theta_o^{(a)} = \gamma_{sa} - \gamma_{so}$  où  $\theta_o^{(a)}$ , correspond à l'angle de contact d'une goutte d'huile entourée d'air, posée sur une surface solide lisse. On obtient alors :

$$\Delta E_S = \gamma_{oa} \left( (1 - \phi) - (r - \phi) \cos \theta_o^{(a)} \right) \quad (\text{I.2})$$

L'état II est plus stable si ce bilan énergétique est négatif, c'est-à-dire lorsque :

$$\theta_o^{(a)} < a \cos \left( \frac{1 - \phi}{r - \phi} \right) \quad (\text{I.3})$$

L'angle critique de mouillage ainsi obtenu,  $\theta_c^{(a)} = a \cos \left( \frac{1 - \phi}{r - \phi} \right)$ , correspond à l'angle de contact limite d'une goutte d'huile (dans l'air) posée sur une surface lisse pour que l'huile imprègne spontanément la surface texturée de rugosité  $r$  et densité de piliers  $\phi$ . Dans le cadre de cette thèse, l'huile utilisée est l'huile silicone, qui est en mouillage total sur les surfaces considérées ( $\theta_o^{(a)} \sim 0$ ). Comme  $\theta_c^{(a)} > 0$  (I.3), la condition d'imprégnation spontanée est toujours satisfaite.

*ii.* L'huile ne doit pas être miscible avec le liquide déposé.

Cette condition peut être restrictive pour les application des LIS et pousser à utiliser des huiles fluorées en tant que lubrifiant. Ces huiles ne sont en effet pas miscibles avec la plupart des liquides usuels. Dans nos expériences, nous utilisons de l'huile silicone. Le liquide déposé étant de l'eau ou des mélanges eau-glycérol, cette condition d'immiscibilité est donc bien vérifiée. Dans la suite nous nommons, par souci de simplification, "eau" (ou phase aqueuse) le liquide déposé, qu'il contienne ou non du glycérol.

*iii.* Le film d'huile doit rester stable quand on dépose la goutte sur la surface

Cette condition est très proche de la première : elle est réalisée s'il est énergétiquement favorable à l'huile d'imprégner les rugosités quand le deuxième liquide (l'eau) la recouvre. En reprenant le même type de calcul que celui effectué pour la première condition et en remplaçant les interfaces avec l'air par des interfaces avec l'eau, cette condition s'écrit :

$$\theta_o^{(w)} < a \cos \left( \frac{1 - \phi}{r - \phi} \right) = \theta_c^{(w)} \quad (\text{I.4})$$

où  $\theta_o^{(w)}$  correspond à l'angle de contact de l'huile sur le solide lisse plongé dans l'eau. L'équation (I.4) définit l'angle de contact critique  $\theta_c^{(w)}$  d'une goutte d'huile dans l'eau, posée sur une surface solide lisse pour que l'huile imprègne spontanément la surface texturée immergée dans l'eau.

Cette condition est la plus difficile à réaliser car l'huile silicone n'est pas en mouillage total en présence d'eau sur les surfaces lisses utilisées dans cette thèse (NOA ou SU8, décrites dans la partie suivante) :  $\theta_o^{(w)} \simeq (20 + / - 3)^\circ$ . Lorsque le film d'huile présent dans

les textures est recouvert d'eau, deux cas sont alors possibles selon la valeur de la rugosité  $r$ . Si la rugosité est faible,  $\theta_o^{(w)}$  peut être supérieur à  $\theta_c^{(w)}$ . L'eau chasse alors l'huile et se piège dans les textures (Fig. I.12a). Une goutte d'eau déposée sur cette surface est en état Wenzel (au moins partiellement). Si la rugosité est suffisamment grande pour que le film d'huile soit piégé dans les textures ( $\theta_o^{(w)} < \theta_c^{(w)}$ ), l'huile est néanmoins chassée du sommet des piliers, dont la surface est lisse. Il y a alors un contact direct entre la goutte et le haut des textures, qui se traduit par l'apparition d'une force d'adhésion conséquente. L'angle critique de dévalement d'une goutte de 20  $\mu\text{L}$  n'est alors pas négligeable et augmente avec la densité (cercles rouges sur la Fig. I.10).

*Remarque : lorsque l'huile est en mouillage total en présence d'eau ( $\theta_o^{(w)} \sim 0$ ), le film d'huile recouvre le sommet des rugosités et l'adhésion est bien négligeable. C'est généralement le cas quand on parle de LIS. Nous discuterons de ce cas plus précisément dans la suite, en décrivant une méthode de fabrication permettant de satisfaire cette condition.*

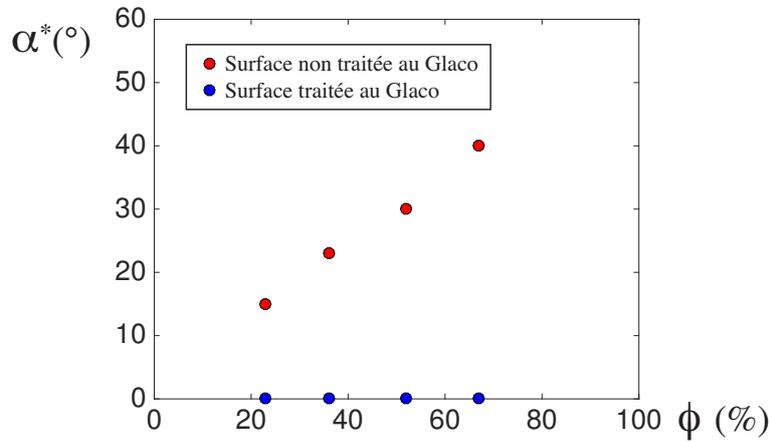


Fig. I.10: Angle critique de dévalement d'une goutte d'eau ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) sur une surface texturée (réseau de piliers carrés formés par photolithographie) et imprégnée avec de l'huile silicone, en fonction de la densité de piliers  $\phi$ . Les surfaces ont toutes une rugosité supérieure ou égale à 1,3, assurant la stabilité du film d'huile dans les textures ( $\theta_c^{(w)} \geq 43^\circ$ ). Les surfaces recouvertes d'une couche supplémentaire de nanorugosités (obtenue par un traitement au Glaco décrit dans la partie suivante) ont un angle critique non mesurable tant il est petit (cercles bleus). Les surfaces sans textures nanoscopiques sur le haut des piliers présentent une adhésion significative qui augmente avec la densité des piliers (cercles rouges)

L'observation statique d'une goutte sur une surface horizontale ne permet pas de déterminer si la goutte est en contact ou non avec le haut des textures. Le film couvrant hypothétiquement le sommet des textures est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Israelachvili [48], Daniel. *et al.* [49]), stabilisé par la pression de disjonction (positive). C'est pourtant un point crucial car sa présence détermine si l'adhésion est négligeable ou non. Philippe Bourriane et Timothée Mouterde ont eut l'idée originale d'observer et de quantifier ce contact grâce à une protéine fluorescente : la BSA (Bovine Serum Albumin). Cette protéine a la particularité d'adhérer aux surfaces solides avec lesquelles elle entre en contact direct (plus de détails sont fournis dans la thèse de Philippe Bourriane [50]). Ainsi, lorsque de la BSA est introduite dans une goutte déposée sur une surface, les zones en contact direct avec la goutte se couvrent de BSA et apparaissent lumineuses au microscope à fluorescence.

Une goutte en état Wenzel révèle un contact maximal entre la surface et la goutte (I.11a). Lorsque les surfaces sont imprégnées d'huile, on observe que la goutte rentre uniquement en contact avec le haut des piliers (I.11b), conformément à la discussion précédente. Si les piliers sont silanisés (ce qui permet d'augmenter l'affinité entre l'huile et la surface et ainsi de nettement diminuer la valeur de  $\theta_o^{(w)}$ ), l'huile parvient à rester partiellement sur le haut des piliers. Dans ce cas une adhésion moindre est obtenue (I.11c). Il est intéressant de noter que par un autre processus d'observation (RICM : Reflection Interference Contrast Microscopy), Daniel *et al.* [49] obtiennent les mêmes conclusions sur des surfaces semblables (I.11c).

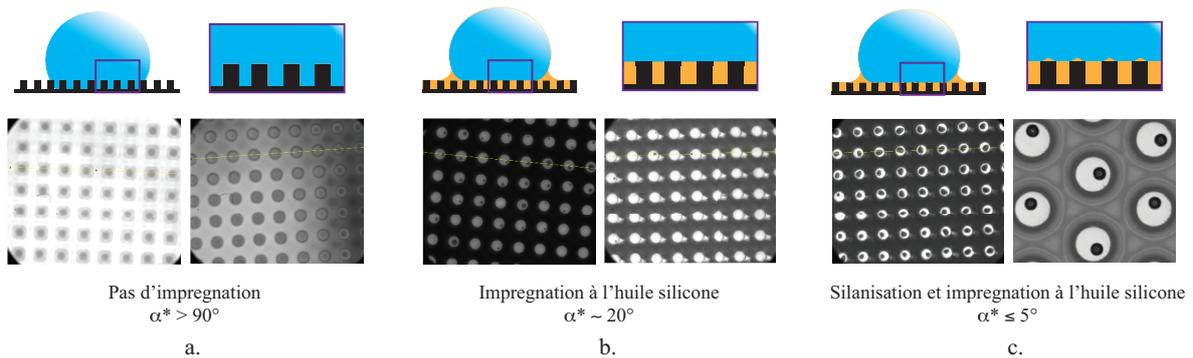


Fig. I.11: Observation au microscope à fluorescence de l'état de surface après le dépôt pendant 30 s d'une goutte d'eau contenant la protéine fluorescente BSA. **a.** Wafer de silicium texturé avec des piliers en SU8 (gauche) et surface en verre texturée avec des piliers en NOA (droite). La BSA est présente sur l'ensemble de la surface, révélant que la goutte d'eau était en état Wenzel (schéma en haut). **b.** BSA sur une surface imprégnée avec de l'huile silicone. La goutte d'eau n'est entrée en contact qu'avec le haut des textures. L'huile a permis d'éviter la transition vers l'état Wenzel sur les deux surfaces (SU8 à gauche, NOA à droite). **c.** Surface en NOA silanisée, imprégnée d'huile. À gauche : mesure par microscope à fluorescence après avoir déposé une goutte contenant de la BSA. À droite : mesure directe de l'épaisseur du film d'huile par RICM, (crédit : Daniel *et al.* [49]). Alors que le centre des textures n'est pas en contact direct avec l'eau, la goutte s'accroche néanmoins sur le bords des textures, au niveau des arêtes.

Afin d'éviter le démouillage du film d'huile, des nano-rugosités hydrophobes peuvent être rajoutées sur l'ensemble de la surface (traitement au Glaco, décrit dans la sous-partie c. Fabrication de surfaces par photolithographie optique). Il en résulte un double effet : en augmentant la rugosité  $r$ , la valeur de l'angle critique  $\theta_c^{(w)}$  est augmentée (et devient supérieure à  $\theta_o^{(w)}$ ), et la valeur de  $\theta_o^{(w)}$  est diminuée par la chimie hydrophobe de ces particules. Cela permet de maintenir le film d'huile sur le haut des piliers et de le piéger efficacement si la rugosité initiale de la surface est faible (Fig. I.12b).

Dans le chapitre 2, l'importance de ce traitement sur la dynamique des gouttes sera étudiée.

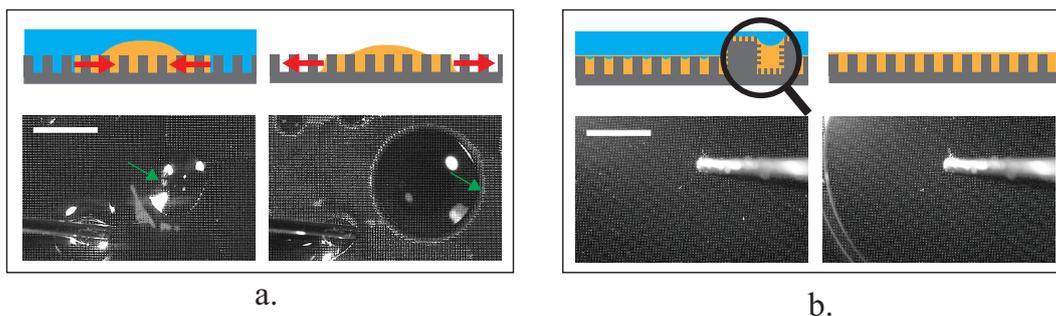


Fig. I.12: **a.** Démouillage d'un film mince d'huile, présent initialement dans les textures, par l'ajout d'eau. Sur cette surface ( $r \sim 1.11$ ,  $\phi \sim 0.14$ ), l'angle critique  $\theta_c^{(w)}$  est de  $27^\circ \pm 2^\circ$ . Cette valeur est comparable à l'angle  $\theta_o^{(w)}$  mesuré ( $\theta_o^{(w)} = 20^\circ \pm 3^\circ$ ). Quand l'huile (en orange) est recouverte par un film d'eau (en bleu), on observe le démouillage partiel de l'huile des textures. Cela se traduit par la présence de gouttes d'huile sous le film d'eau (image et schéma explicatif de gauche). Lorsque l'eau est retirée, l'huile imprègne de nouveau spontanément les textures (image et schéma explicatif de droite). La barre d'échelle sur la photo de gauche est de 4.5 mm. **b.** Lorsque ces surfaces sont recouvertes de nano-rugosités hydrophobes (traitement au Glaco), l'huile reste piégée dans les textures, que l'eau soit présente (schéma et photo de gauche) ou non (schéma et photo de droite). La double couche de rugosités augmente nettement la valeur de  $\theta_c^{(w)}$  et permet d'éviter le démouillage de l'huile des textures. La barre d'échelle sur la photo de gauche est de 4.5 mm.

## b Types de surfaces présentées dans la littérature

Le rôle des textures est de capturer efficacement et durablement le film d'huile. C'est en effet le talon d'Achille de ces surfaces : si l'huile est chassée des textures et ne forme plus un film stable, alors les propriétés de non adhésion sont perdues. Cette condition reste généralement facile à réaliser, ce qui apporte d'immenses simplifications pour la fabrication de ces surfaces, comme l'illustre la multitude de propositions évoquées dans la littérature. Selon le coût, la transparence, la rigidité, la flexibilité ou la topologie désirés, différents procédés sont possibles.

Ces procédés variés permettent de classer ces surfaces en deux catégories principales : celles qui sont intrinsèquement poreuses, ou rendues poreuses par abrasion (Fig. I.13a et I.13b) et celles qui font appel au dépôt d'un revêtement de surface (Fig. I.13c et I.13d). Dans le premier cas, les textures et le substrat ont la même composition, contrairement au deuxième cas. Dans chacun de ces cas, le réseau peut être régulier (Fig. I.13a et I.13d) ou aléatoire (Fig. I.13b et I.13c). Ce qui importe, c'est que le réseau de pore soit hautement connecté. Ainsi, si un pore se vide ou se casse, il peut être résorbé par l'huile présente dans les autres pores. Cela assure la stabilité du film en cas de légère détérioration localisée du réseau. Contrairement aux surfaces superhydrophobes, les LIS ne perdent donc pas leurs propriétés en cas de rayures. Dans un troisième temps, une autre catégorie de surfaces infusées est présentée. Il s'agit de surfaces lisses sur lesquelles un film d'huile est spontanément présent (gels de PDMS), ou stabilisé par une force extérieure. Il n'y a alors pas (ou peu) de contrôle sur l'épaisseur du film d'huile et la goutte est susceptible de s'enfoncer dans ce film. Ce troisième cas permet de faire une distinction claire entre les surfaces texturées et imprégnées d'une part et les surfaces infusées lisses d'autre part. Dans cette thèse, nous nous intéressons uniquement aux surfaces texturées et imprégnées, qui assurent le contrôle sur l'épaisseur du

film d'huile localisé sous la goutte. Un objet déposé repose alors sur une surface à la double nature solide et liquide.

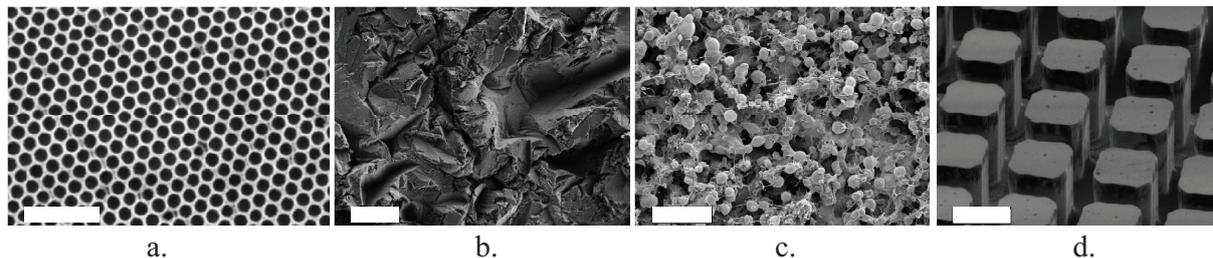


Fig. I.13: Quelques exemples de surfaces texturées fabriquées en laboratoire : **a.** Surface en nid d'abeilles, fabriquée à l'aide de colloïdes de taille caractéristique 140 nm, issue de l'article de Vogel *et al.* [51]. La barre d'échelle est de 500 nm. **b.** Surface en aluminium microtexturée par sablage, issue de l'article de Kim *et al.* [52]. La barre d'échelle est de 50  $\mu\text{m}$ . **c.** Surface omniphobique obtenue par revêtement d'une solution de polymères, issue de l'article de Rykaczewski *et al.* [53]. La barre d'échelle est de 100  $\mu\text{m}$ . **d.** Surface microtexturée par photolithographie optique issue de l'article de Rykaczewski *et al.* [53]. La barre d'échelle est de 10  $\mu\text{m}$ . C'est cette technique qui sera utilisée tout au long de cette thèse.

#### *i.* Les surfaces poreuses.

Les matériaux poreux possèdent intrinsèquement un réservoir et le réseau de pores assure la stabilité de l'huile. Ce réservoir peut être très conséquent quand le liquide, nécessaire en surface, est présent dans tout le volume (membranes poreuses en téflon : Wong *et al.* [28], Epstein *et al.* [54]). Des matériaux poreux 2D peuvent être fabriqués à l'aide de colloïdes comme des structures en nid d'abeilles (Vogel *et al.* [51] - Fig. I.13a). Des textures ordonnées ou désordonnées peuvent également être obtenues par abrasion (Kim *et al.* [52], avec une sableuse (Fig. I.13b)).

#### *ii.* Revêtements de surface.

Une autre solution consiste à réaliser un traitement de surface, c'est-à-dire à recouvrir la surface d'un matériau par des textures. Les structures déposées peuvent être aléatoires, ou en réseau ordonné. L'atout majeur des textures désordonnées, qui ne requièrent pas de dépôt de précision, est que cela permet (souvent) de faire ce traitement sur des surfaces non planes, difficilement accessibles (intérieur d'une bouteille ou d'un conduit), ou de grande envergure. De tels revêtements peuvent être réalisés par dépôt de couches successives de particules (Huang *et al.* [55], Sunny *et al.* [56]), ou par des méthodes de dépôts électrochimiques (Kim *et al.* [57], Tesler *et al.* [58], Wang *et al.* [59]).

Les structures déposées peuvent également former un réseau très ordonné. Un exemple typique de structures ordonnées utilisées dans la littérature repose sur les techniques de lithographie optique (Smith *et al.* [47], Fig. I.13d). Nous discuterons en détails de ce procédé dans la partie suivante, car c'est celui que nous avons utilisé pour ces travaux de thèse.

#### *iii.* Surfaces lisses.

Les gels de PDMS (PolyDiMethylSiloxane) imbibés de PDMS liquide sont spontanément recouverts d'un film d'huile (MacCallum *et al.* [60]). D'ailleurs, même si le gel n'est pas imbibé, des chaînes de PDMS non réticulées présentes à sa surface peuvent suffire à rendre ce matériau glissant (Hourlier-Fargette *et al.* [61]). Un avantage majeur de ces surfaces réside dans la flexibilité et la transparence du matériau obtenu. Le PDMS réticulé est facile à mouler et toute forme est réalisable. C'est, de plus, un matériau assez répandu dans le milieu médical, et donc particulièrement pertinent pour de telles applications. Cependant, contrairement aux surfaces présentées précédemment, ces gels ne possèdent pas de rugosité de surface. Ce cas est donc fondamentalement différent des surfaces texturées et imprégnées décrites précédemment. L'interface entre la goutte et la surface n'a plus cette double nature solide/liquide. De plus, dans le cas des surfaces texturées et imprégnées, le film sous la goutte a la même épaisseur qu'à l'extérieur de la goutte (au moins en statique), ce qui n'est pas le cas pour les surfaces lisses infusées.

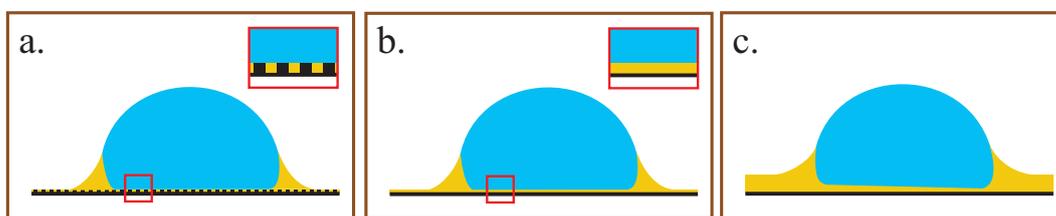


Fig. I.14: Schéma des différents types de surfaces caractérisées par le terme LIS dans la littérature. **a.** Surface texturée et imprégnée. Ce type de surface a la particularité de piéger le film d'huile dans un réseau de textures (ordonnées ou désordonnées; de même nature que le substrats ou non). La goutte repose sur le sommet de ces textures (qui peuvent être recouvertes ou non d'un film nanométrique d'huile). Le film d'huile est localisé sous la goutte et a une épaisseur uniforme. C'est ce type de surface que nous caractériserons dans la suite de la thèse. **b.** Surface lisse, sur laquelle un film d'huile est stabilisé. Un exemple d'une tel surface est un gel de PDMS imbibé d'huile silicone liquide, ou une surface lisse silanisée sur laquelle une couche d'huile silicone est étalée de manière homogène (à l'aide d'un spin-coater par exemple). **c.** Surface lisse ou texturée, pour laquelle le dépôt d'un large excès d'huile aboutit à la formation d'un film épais. Ce type de surface sera appelée "surimprégnée" dans la suite. Dans ce cas, le film n'a pas la même épaisseur partout, il est plus mince sous la goutte qu'à l'extérieur.

Il existe d'autres moyens de stabiliser un film liquide sur une surface. Par exemple, Irajizad *et al.* [62] piègent un film de ferrofluides par force magnétique. D'autres méthodes encore existent pour supprimer l'adhésion des liquides à la surface d'un objet, mais cela sort du cadre de cette thèse. Wang *et al.*, [63], ont greffé sur une surface de longues chaînes de molécules qui confèrent à la surface un comportement quasi liquide. Cette idée est conceptuellement différente des précédentes dans la mesure où il n'y a pas de film liquide. Les molécules "imitent" l'effet du lubrifiant en supprimant l'adhésion.

### c Fabrication de surfaces par photolithographie optique

Afin de contrôler précisément les dimensions des textures, nous avons fabriqué nos surfaces par photolithographie. Cette technique, utilisée par de nombreux laboratoires, est ici brièvement décrite.

*Fabrication d'un réseau de piliers sur un wafer de silicium*

Un wafer de silicium neuf est placé sous une hotte, sur une plaque à 200°C, pendant 10 min. Cette étape permet de supprimer toute trace d'humidité sur le wafer. Après l'avoir laissé refroidir, une couche homogène de résine de type SU-8 est étalée sur sa surface à l'aide d'un spin-coater. L'épaisseur déposée est contrôlée par la vitesse de rotation et la viscosité de la résine, à l'aide de tables de référence. Une première étape de cuisson, appelée également *soft bake*, est alors réalisée pour évaporer une partie des solvants de la résine. La plaque est successivement placée sur une plaque chauffante à 60°C puis 90°C pendant un temps fixé par l'épaisseur de résine déposée sur le wafer. Un masque souple marqué du négatif des motifs que l'on souhaite obtenir est ensuite déposé sur la couche de résine, puis le tout est placé sous une lampe ultraviolette. Les rayons ultraviolets de la lampe permettent la réticulation de la résine exposée à travers les parties transparentes du masque. Cette étape est appelée *l'étape d'exposition*. Une deuxième étape de cuisson a ensuite lieu, appelée *post bake*, qui permet de durcir les piliers fraîchement réticulés. Enfin, une étape de *développement* a lieu, en plaçant le wafer dans un bain de solvant qui dissout la résine non réticulée. Cette dernière étape permet d'obtenir la surface finale. On place finalement le wafer sur une plaque très chaude (entre 150°C et 200°C) pendant environ une heure afin de rigidifier définitivement les piliers. On obtient ainsi des textures ayant pour échelle caractéristique la dizaine de microns (Fig. I.15).

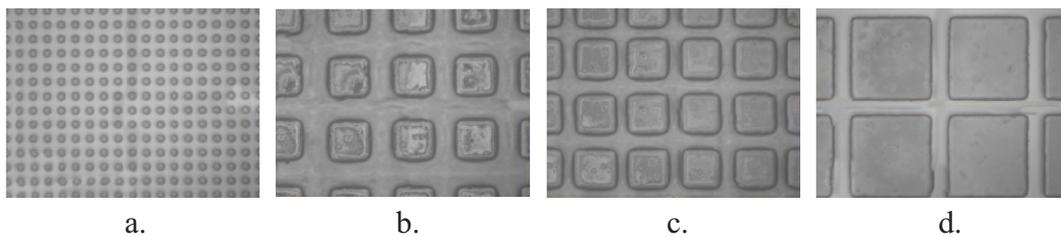


Fig. I.15: Surfaces à piliers en réseaux carrés, obtenues par photolithographie optique à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (ESPCI, Paris). **a** Piliers cylindriques de taille caractéristique 18  $\mu\text{m}$ , espacés de 15  $\mu\text{m}$ . **b** Piliers à base carrée de taille caractéristique 90  $\mu\text{m}$ , espacés de 60  $\mu\text{m}$ . **c** Piliers à base carrée de taille caractéristique 90  $\mu\text{m}$ , espacés de 35  $\mu\text{m}$ . **d** Piliers à base carrée de taille caractéristique 185  $\mu\text{m}$ , espacés de 40  $\mu\text{m}$ .

*Fabrication d'un réseau de piliers transparent sur du verre*

Par la présence du wafer de silicium, ces surfaces présentent l'inconvénient de ne pas être transparentes. Les expériences de dévalement entre deux plaques (cellules de Hele-Shaw), présentées au chapitre 3 requièrent cette transparence. Pour l'obtenir, un autre type de résine est utilisé : la NOA (Norland Optical Adhesives, fournie par Thorlabs). Cette résine adhère fortement au verre, et faiblement au PDMS, et les étapes de fabrication de ces surfaces transparentes sont présentées ci-dessous.

Un contre-moule du wafer de silicium (avec le réseau de textures souhaité) est réalisé en PDMS. On mélange 50 g de PDMS avec 5 g d'agent réticulant que l'on verse sur le wafer photolithographié, lui-même contenu dans une boîte de Pétri. Après avoir enlevé les bulles d'air en plaçant la boîte de Pétri dans une cloche à vide pendant 30 min, on place la boîte dans un four pendant une durée de 2 h. Une fois le PDMS réticulé, il suffit de le décoller du

wafer et le contre-moule des textures souhaitées est à notre disposition. La dernière étape consiste à fabriquer le moule des textures sur une plaque en verre en insérant une petite quantité de NOA entre le contre-moule et une plaque en verre. La NOA, ainsi piégée, s'étale par capillarité et s'imprègne dans les textures du contre-moule. La résine est ensuite réticulée sous une lampe UV pendant environ une minute. Il suffit enfin de décoller la plaque en verre du PDMS pour obtenir les textures désirées sur une surface transparente.

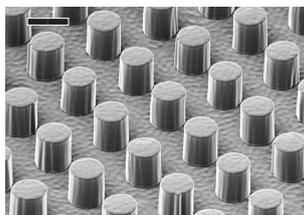


Fig. I.16: Image obtenue au microscope électronique à balayage d'une surface en verre couverte de piliers en NOA. La barre d'échelle est de 20  $\mu\text{m}$  (crédit : Florian Geyer, doctorant au Max Planck Institute for Polymer Research, Mayence).

*Remarque : Il est également possible de réaliser la photolithographie de la résine SU8 directement sur une plaque en verre. On obtient alors directement les textures sur une surface transparente et les étapes supplémentaires ne sont pas nécessaires. Cependant nous n'avons pas opté pour cette méthode durant cette thèse, ne l'ayant découverte que tardivement.*

#### *Revêtement de surface*

Afin d'obtenir une surface rugueuse à l'échelle nanométrique, une solution colloïdale commerciale (Glaco Mirror Coat Zero fournie par Soft99 Co.) est utilisée. Le Glaco est une solution de particules de silice rendues hydrophobes. La taille caractéristique des particules est de 30  $\mu\text{m}$ . Ces particules sont dispersées dans un solvant organique, l'isopropanol. Ce procédé est utilisé depuis longtemps pour fabriquer des surfaces superhydrophobes (Bourriane [50]). Guan *et al.* [64] l'ont utilisé pour recouvrir des surfaces texturées en photolithographie et les imprégner avec de l'huile silicone afin de piéger efficacement le film d'huile sur le haut des piliers (cf. discussion sur la stabilité du film d'huile dans la partie I.1.2.iii). C'est également le procédé que nous utiliserons pour stabiliser le film d'huile sur le haut des textures. Pour cela, il suffit de tremper la surface texturée pas encore imprégnée dans la solution de Glaco et de laisser le solvant s'évaporer en plaçant la surface dans un four à environ 100° C pendant 30 min. Ces étapes (trempe et évaporation) sont répétées trois fois pour assurer l'homogénéité du traitement. Les surfaces obtenues possèdent des rugosités à l'échelle nanométrique (Fig. I.17).

#### **d Imprégnation**

Il existe essentiellement trois méthodes principales pour imprégner des surfaces texturées imprégnées, que nous décrivons brièvement.

1) La surface est mise verticalement en contact à son extrémité avec un bain d'huile. L'imprégnation spontanée des textures a alors lieu, ce qui assure qu'aucun excès d'huile n'est déposé. Si on retire le contact avec le bain avant que la plaque ne soit entièrement imprégnée, celle-ci présente un défaut d'huile, et il convient donc d'être suffisamment patient.

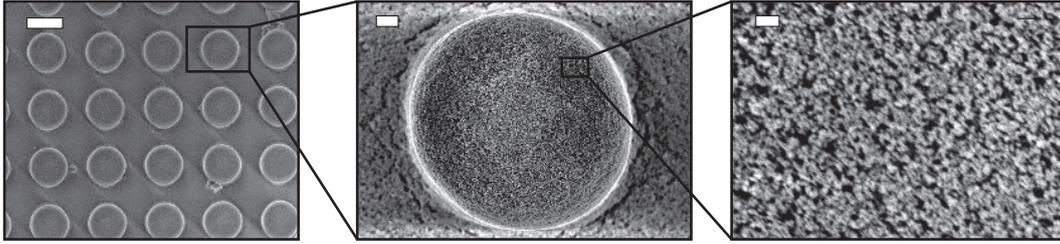


Fig. I.17: Images obtenues au microscope électronique à balayage d'une surface en verre couverte de piliers en NOA et traitée au Glaco (crédit : Florian Geyer, doctorant au Max Planck Institut for Polymer Research, Mayence). Gauche : vue d'ensemble du réseau de piliers (barre d'échelle : 20  $\mu\text{m}$ ). Centre : zoom sur un pilier (barre d'échelle : 2  $\mu\text{m}$ ). Droite : zoom sur les nanorugosités présentes en haut des piliers (barre d'échelle : 20 nm)

C'est la technique que nous avons utilisée dans cette thèse.

2) La surface texturée peut aussi être plongée dans un bain d'huile puis tirée hors du bain à une vitesse contrôlée très faible, suivant le critère de Seiwert *et al.* [65]. Il s'agit de l'expérience historique de *dip-coating*, revisitée dans le cas d'une paroi rugueuse. Si la plaque texturée est sortie à une vitesse faible devant la vitesse critique  $V_c \sim (\gamma/\eta) (h/l_c)^{(3/2)}$  (où  $\gamma$ ,  $\eta$  et  $l_c$  correspondent respectivement à la tension de surface, la viscosité et la longueur capillaire du liquide déposé, et  $h$  à la hauteur des textures), seules les textures sont imprégnées et aucun film supplémentaire n'est déposé au-dessus des textures. Cette vitesse critique correspond, en loi d'échelle, à la vitesse nécessaire pour qu'un film d'épaisseur  $h$  soit déposé sur un plaque lisse, dans une expérience classique de *dip-coating* (Landau & Levich [66] et Derjaguin [67], Rio & Boulogne [68]). Quelques expériences de contrôle ont été réalisées en utilisant cette technique d'imprégnation. Les résultats obtenus étaient les mêmes qu'avec la technique précédente.

3) Un excès d'huile est déposé sur la surface et son étalement est forcé par *spin-coating*, ou en soufflant avec de l'air comprimé. La méthode de *spin-coating* est précise sur des surfaces lisses, mais comme le film n'est pas stabilisé, son épaisseur devient très incertaine après que quelques dizaines de gouttes aient dévalé le long de la surface. L'air comprimé ne permet pas d'avoir un contrôle précis sur le film déposé. Ces méthodes sont très couramment utilisées dans la littérature pour leur simplicité et leur rapidité (Wong *et al.* [28], Epstein *et al.* [54], Wilson *et al.* [69], Eifert *et al.* [70], Daniel *et al.* [49], Muschi *et al.* [71], Kreder *et al.* [72]...).

Nous verrons dans le chapitre 2 que le contrôle de l'épaisseur du film d'huile est essentiel pour comprendre et contrôler la dynamique de gouttes sur les LIS.

## I.2 Des surfaces aux applications variées

La très faible adhésion des liquides et des solides sur les LIS, et la facilité de les produire sur tout type de matériau, les rendent prometteuses pour de nombreuses applications, dans des domaines très variés. Cette partie détaille ces applications, en s'appuyant sur les travaux publiés dans la littérature. La liste réalisée ici n'est bien sûr pas exhaustive, la première publication sur le sujet ayant déjà été citée plus de 1300 fois en sept ans (Wong *et al.* [28]).

### I.2.1 Propriétés antiadhésives

Par un choix adapté du lubrifiant, ces surfaces repoussent une grande variété de liquides (eau, sang, liquides et pâtes visqueuses, huiles de toutes sortes... Vogel *et al.* [51]), ce qui les rend intéressantes pour des applications dans les domaines agro-alimentaire et cosmétique. Fabriquer des emballages sur lesquels le produit n'adhère pas est attractif pour le consommateur, et permet de réduire les déchets. L'entreprise LiquiGlide propose ainsi de faire des bouteilles en verre texturées et imprégnées (avec une huile alimentaire) pour contenir du ketchup, des peintures, et d'autres liquides visqueux (Smith *et al.* [73]).

Des expériences canoniques, pour lesquelles la ligne de contact joue un rôle déterminant, offrent une illustration plus académique de l'absence d'adhésion sur ces surfaces. Le célèbre *effet tâche de café*, mis originellement en évidence par Deegan *et al.* [74], en est un exemple. Lorsqu'une goutte de café sèche, on observe qu'après évaporation complète de l'eau un anneau de café s'est formé sur le substrat. Cette répartition inhomogène des grains de café est due aux effets combinés de l'adhésion de la ligne triple et de la vitesse non uniforme d'évaporation sur la surface de la goutte. La forme en calotte sphérique de la goutte induit une évaporation plus rapide sur les bords que sur le haut de la goutte, qui entraîne un flux de liquide du centre vers la périphérie. La ligne triple étant immobile, car piégée par l'adhésion, les particules de café s'y accumulent et forment une tâche une fois l'eau évaporée. La même expérience réalisée sur une LIS donne un résultat radicalement différent. La ligne triple glisse le long de la surface lors de l'évaporation et la formation d'un anneau de café n'est plus observée (Lafuma & Quéré [29]). Guan *et al.* [75] ont étudié plus en détails les mécanismes d'évaporation sur ces surfaces, et notamment l'influence de la présence du ménisque, qui diminue fortement l'évaporation au pied de la goutte.

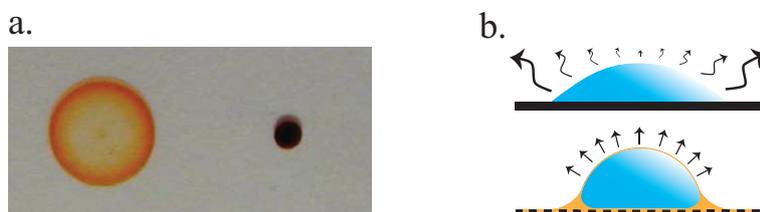


Fig. I.18: **a.** Dépôt après l'évaporation complète d'un goutte de café sur une surface plastique (gauche) et sur une surface texturée et imprégnée par de l'huile silicone. Dans le premier cas, l'adhésion de la ligne triple entraîne la formation d'un anneau de particules de café. Sur la LIS, les particules de café s'agglomèrent au centre (Lafuma & Quéré [29]). **b.** Vue simplifiée de l'évaporation sur un substrat solide (haut) et sur une LIS (bas). La forme en calotte sphérique favorise l'évaporation au niveau de la ligne triple dans le premier cas. L'effet combiné de cette évaporation non uniforme et de l'adhésion de la ligne triple est à l'origine de l'effet *tâche de café* (Deegan *et al.* [74]). Sur une LIS, le ménisque limite l'évaporation au pied de la goutte (Guan *et al.* [75]).

Le glissement de la ligne triple assure donc une plus grande mobilité aux gouttes. Des forces minimales permettent ainsi de les déplacer de manière contrôlée. Plusieurs équipes sont notamment parvenues à déplacer des gouttes sur des LIS par des ondes acoustiques (Luo *et al.* [76]), des gradients de confinements (Guan *et al.* [64]), des interactions entre les ménisques des gouttes ("*effet cheerios*" : Boreyko [77], Ruiz-Gutierrez *et al.* [78]) ou par des gradients thermiques (Eifert *et al.* [70], Bjelobrk *et al.* [79]).

Cette mobilité accrue est également un avantage pour collecter l'eau issue de la condensation. Dans certaines régions du monde, les précipitations peuvent être rares, malgré un air relativement humide (Grèce antique : Nikolayev *et al.* [80], Chili : Carvajal *et al.* [81], Maroc : Lekouch *et al.* [82]) et la collecte de l'eau de rosée par condensation peut s'avérer nécessaire. Plusieurs types de surfaces inspirées de la nature (cactus, Ju *et al.* [83]; toiles d'araignées, Zheng *et al.* [84]) ou ayant des propriétés de mouillage particulières (Narhe & Beysens [85]) ont été proposés récemment. Les LIS apportent ici une solution nouvelle. Les gouttes de condensation qui se forment sur ces surfaces sont extrêmement mobiles, ce qui peut permettre d'améliorer la récupération d'eau (Anand *et al.* [23] [86], Rykaczewski *et al.* [87] et Xiao *et al.* [88]).

### 1.2.2 Applications antibiocontamination

Dans les hôpitaux, de nombreuses surfaces sont en contact avec des milieux contenant des bactéries, situation propice à la formation et l'adhésion de biofilms. Or, la nocivité de ces films est fortement accrue par rapport à des bactéries isolées : par leur comportement collectif, ils présentent une résistance renforcée aux contraintes mécaniques et aux agents antibactériens (Costerton *et al.* [89]). De nombreux travaux de recherche ont cherché à comprendre les mécanismes d'adhésion des bactéries sur les surfaces solides, et comment la chimie et la rugosité de la surface peuvent influencer cette affinité [89]. Les solutions trouvées jusqu'ici ne suppriment pas le contact entre le solide et les bactéries. Ce sont donc des solutions temporaires qui permettent essentiellement de retarder la formation du biofilm ou de faciliter son extraction.

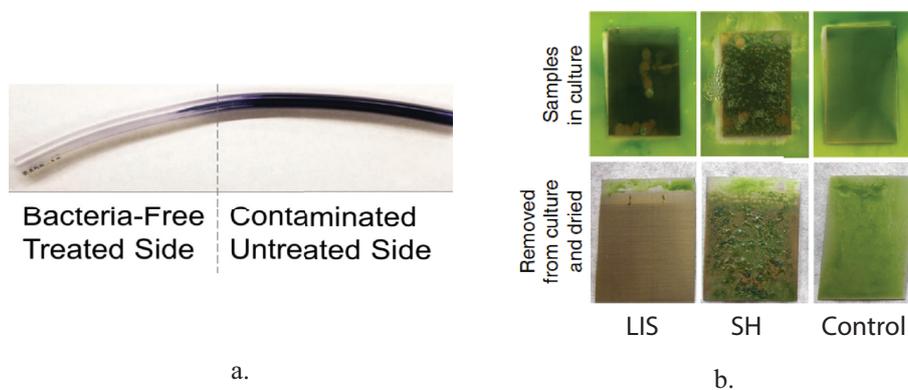


Fig. I.19: Illustrations des propriétés antibiocontamination des LIS. **a.** Un tube en silicone est préparé de telle sorte que la partie gauche est infusée d'huile silicone liquide, alors que la partie droite ne contient pas d'huile liquide (un gradient d'infusion le long du tube se met en place). Le tube est rempli d'une solution contenant des bactéries, puis est vidé après plusieurs heures. La formation d'un biofilm uniquement sur la partie droite du tuyau est visible (crédit : MacCallum *et al.* [60]). **b.** Surfaces en métal texturées avec de l'oxyde de tungstène. Les surfaces sont superydrophobes (SH). Lorsqu'elles sont imprégnées (avec de l'huile fluorée : Krytox GPL-K103 ou de la perfluorodécane) elles se transforment en LIS. La résistance de ces surfaces (SH et LIS) est testée dans un milieu contenant des algues vertes. Seules les LIS parviennent à protéger efficacement la surface de la contamination (crédit : Tesler *et al.* [58]).

Les LIS apportent donc dans ce domaine une toute nouvelle approche. Le film de lubrification peut former une barrière infranchissable et empêcher les bactéries de s'accrocher à la surface solide, ce qui assure durablement l'absence de formation de biofilms (Fig. I.19a). Des résultats spectaculaires ont été obtenus à plusieurs reprises et sur différents types de surfaces (Epstein *et al.* [54], MacCallum *et al.* [60], Leslie *et al.* [90], Wang *et al.* [91]). Cette absence de contact direct entre des éléments extérieurs et la surface solide est également intéressante dans le domaine maritime. Les coques de bateaux sont détériorées dans le temps par l'acréation de planctons. Toutes sortes de revêtement, comme des peintures superhydrophobes, tentent de contrer cet effet, sans réel succès jusqu'ici. Les surfaces texturées et imprégnées apportent, là encore, une nouvelle solution, comme le laissent présager les premiers travaux de recherche dans ce domaine (Tesler *et al.* [58], Xiao *et al.* [88]).

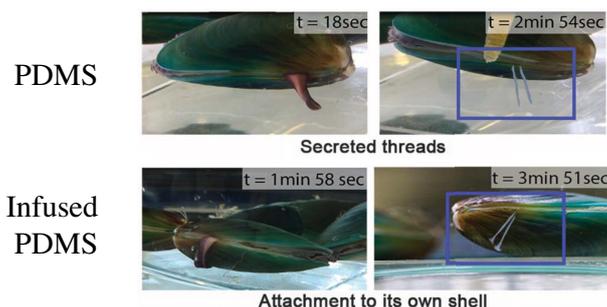


Fig. I.20: Adhésion de moules sur du PDMS et du PDMS imprégné avec de l'huile silicone liquide. Dans les deux cas, la moule explore la surface avec son pied. Sur le PDMS non-infusé, la moule sécrète rapidement des fibres (les byssus) qui adhèrent au PDMS (indiqué par le cadre bleu). Dans le cas du PDMS infusé, la moule met plus de temps à sécréter ces fibres (voire ne les sécrète pas du tout). Les fibres sécrétées s'accrochent à la surface de la moule et non au PDMS infusé (cadre bleu). La moule n'arrive ainsi pas à adhérer aux LIS (crédit : Amini *et al.* [92]).

Ainsi tout problème d'adhésion indésirable sur un matériau est susceptible d'être résolu par les LIS... jusqu'aux moules (Fig. I.20)!

### I.2.3 Des surfaces antigivre ?

Le développement de surfaces antigivre est, depuis déjà de nombreuses années, un domaine très actif de recherche. Cependant, comme le souligne un certain nombre de revues dans le domaine (Sojoudi *et al.* [93], Lv *et al.* [94]), il existe un réel problème de définition des termes utilisés pour caractériser une surface antigivre, et d'universalité des méthodes de mesures. La controverse concernant les propriétés antigivre des surfaces superhydrophobes illustre d'ailleurs parfaitement cette difficulté à définir ce qu'est une surface antigivre. De nombreux articles montrent que les surfaces superhydrophobes sont très efficaces (Tourkine *et al.* [95], Cao *et al.* [96], Mishchenko *et al.* [97]), alors que d'autres, au contraire, affirment que la présence de textures ou de rugosités, qu'elles soient hydrophiles ou hydrophobes, diminue les capacités antigivre des matériaux (Varanasi *et al.* [98], Kulinich *et al.* [99], Jung *et al.* [100] [101], Chen *et al.* [102]). Des revues récentes reprennent les deux points de vue en montrant qu'ils sont, en réalité, tout deux valables (Sojoudi *et al.* [93], Lv *et al.* [94])! La vraie question étant : qu'entend-t-on par surface antigivre? Est-ce une surface qui retarde la formation de glace ou une surface qui réduit l'adhésion de la glace une fois que celle-ci est formée? De quel type de givre ou glace parle-t-on? L'adhésion d'une glace dense n'a rien de

comparable à celle d'une glace poreuse, formée par l'accumulation de gouttelettes en surfusion. Dans quelles conditions a lieu l'expérience en termes d'humidité? En réduisant le temps de contact d'une goutte en surfusion à l'impact, les surfaces superhydrophobes peuvent se révéler très efficaces pour retarder la formation de glace, notamment sur les revêtements des avions (Bird *et al.* [103], Gauthier *et al.* [104], Chantelot *et al.* [105]). En revanche, une goutte déjà gelée en état Wenzel sur une surface superhydrophobe a une surface de contact plus grande avec le solide et est plus difficile à décoller que sur une surface lisse.

La variété des définitions, liée à la variété des problèmes d'adhésion de la glace rend ce sujet particulièrement difficile à étudier de manière rigoureuse. La comparaison entre les différents articles de la littérature est assez ardue. Récemment, les LIS ont également été proposées comme solution optimale pour fabriquer des surfaces antigivre (Stone [106]). L'huile isolant la surface permet à la fois de retarder la formation de la glace (et ce quelque soit le type de glace) et de diminuer l'adhésion de la glace (Kim *et al.* [57]). Cependant, ces propriétés ont également soulevé une controverse. Rykaczewski *et al.* [87] publient en 2013 un article montrant que les LIS ne seraient, en réalité, pas plus efficaces que les surfaces superhydrophobes classiques, et que les résultats précédents sont dus à la présence d'un excès d'huile sur la surface. L'absence de propriétés antigivre des LIS serait liée à l'instabilité du lubrifiant dans les textures, dans les conditions de formation de glace poreuse. En effet, le lubrifiant peut alors être aspiré dans les pores de la glace par capillarité et ainsi faire perdre à la surface ses propriétés après quelques cycles. De nouvelles propositions de combinaisons de textures (des structures en nid d'abeille) et de lubrifiant (un liquide magnétique, Irajizad *et al.* [62]) ont apporté d'autres solutions. Il est encore difficile d'arriver à une conclusion ferme sur ce sujet tant l'adhésion de la glace est dépendante du protocole expérimental.

## I.3 Caractérisation

Les très nombreuses applications des LIS ont engendré une littérature foisonnante. La majorité s'est concentrée sur les aspects technologiques : fabrication et application. Ces surfaces ouvrent toutefois sur de nouvelles questions fondamentales. En effet, la présence d'huile dans les textures donne naissance à des interfaces aux géométries complexes. La question de la dynamique sur ces surfaces devient particulièrement riche, et a été jusque-là peu explorée. De nouveaux problèmes se posent sur la localisation de la dissipation visqueuse, les géométries statiques et dynamiques des interfaces et les interactions entre les différentes phases du système (solide, huile, eau, air). Après avoir analysé la forme statique d'une goutte déposée sur une LIS, nous aborderons la question de la dynamique de cette goutte. Des liens vers les différents travaux réalisés dans cette thèse sont établis.

### I.3.1 Statique

#### a forme des gouttes

Une goutte déposée sur une LIS forme généralement une hémisphère. Cependant, selon les valeurs des tensions interfaciales goutte/huile, huile/air et goutte/air, la forme de cette calotte peut être très différente (Fig. I.21). Semprebon *et al.* [107] ont étudié la forme de ces gouttes numériquement (éléments finis, à l'aide du logiciel Surface Evolver) par une minimisation de leur énergie capillaire.

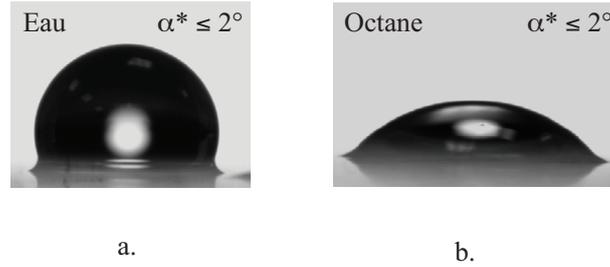


Fig. I.21: Goutte d'eau (a.) et d'octane (b.) déposées sur une LIS (lubrifiant : huile fluorée DuPont Krytox 100). Bien que l'angle de contact apparent de ces deux gouttes soit très différent, leur angle critique de dévalement  $\alpha^*$  est inférieur à  $2^\circ$ , traduisant l'absence d'adhésion dans ces deux cas (crédit : Vogel *et. al.* [51]).

## b Huit états thermodynamiques stables possibles

Une goutte déposée sur une LIS est dans l'un des huit états thermodynamiques stables décrits dans l'article de Smith *et al.* [47] et reproduits sur la figure I.23. Des bilans d'énergie de surface donnent des critères simples pour déterminer dans lequel de ces états est une goutte. Les considérations qui vont suivre sont faites "avec les mains", et un calcul plus précis de la forme statique des gouttes nécessiterait un arsenal théorique plus fourni (Semprebon *et al.* [107]).

### Interface avec l'air

Lorsqu'une goutte est déposée sur une LIS, un film nanométrique d'huile peut la recouvrir. Cet effet est connu sous le nom de *cloacking* dans la littérature. Pour déterminer s'il est favorable que l'huile recouvre l'eau, on doit calculer le paramètre d'étalement de l'huile sur l'eau, noté  $S$ . Sa valeur correspond à la différence entre l'énergie de l'interface eau/air d'une goutte non recouverte d'huile (Fig. I.23b) et l'énergie de cette même interface quand un film d'huile la recouvre (Fig. I.23a). Dans le premier cas, l'énergie de l'interface s'écrit simplement :  $\gamma_{wa}A$  (avec  $\gamma_{wa}$  l'énergie de surface de l'interface eau/air et  $A$  l'aire de cette interface). Dans le deuxième cas, il faut considérer les deux interfaces créées : eau/huile et huile/air :  $(\gamma_{oa} + \gamma_{ow})A$  (avec  $\gamma_{oa}$  et  $\gamma_{ow}$  les énergies de surface des interfaces huile/air et huile/eau respectivement). La différence d'énergie surfacique entre ces deux états permet de définir  $S$  comme :

$$S = \gamma_{wa} - (\gamma_{oa} + \gamma_{ow}) \quad (\text{I.5})$$

Lorsque  $S$  est positif, l'énergie de surface d'une goutte non recouverte d'huile est la plus grande. Cet état n'est donc pas favorable et la goutte se recouvre d'un film d'huile. Dans nos expériences,  $\gamma_{ow} \sim 40$  mN/m,  $\gamma_{oa} \sim 20$  mN/m et  $\gamma_{wa} \sim 70$  mN/m. On obtient donc  $S > 0$  ce qui explique pourquoi la goutte d'eau est recouverte d'une "cloche" d'huile silicone.

Un tel film a déjà été observé au microscope électronique à balayage par Anand *et al.* [86]. Ils ont estimé son épaisseur à 65 nm dans le cas d'une goutte d'eau sur une LIS imprégnée d'huile silicone (Fig. I.22), en conformité avec les épaisseurs classiquement mesurées pour des films stabilisés par la pression de disjonction (Israelachvili [48]). Dans chacune de ces deux configurations (goutte recouverte ou non), quatre sous-cas peuvent exister selon que l'huile recouvre ou non le haut des textures, à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte. Ces différentes configurations recouvrent bien les  $2^3 = 8$  états thermodynamiques possibles d'une goutte sur une LIS (Fig. I.23 et Smith *et al.* [47]).

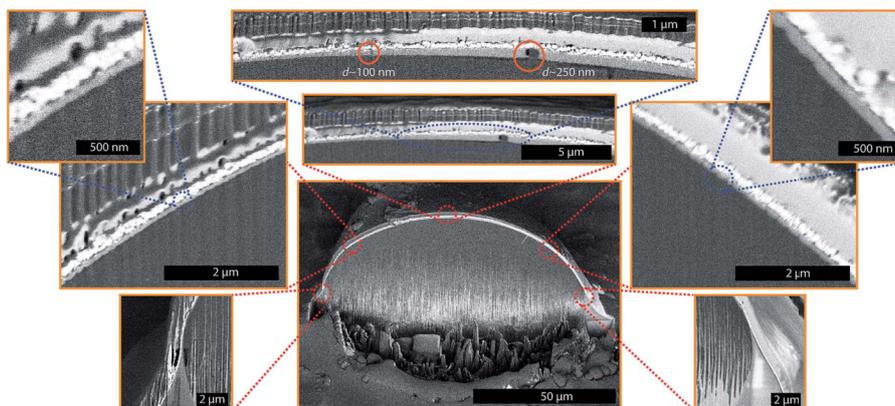


Fig. I.22: Observation du film nanométrique entourant une goutte d'eau sur une LIS imprégnée avec de l'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10$  mPa.s. La goutte d'eau a été formée par condensation et est bien plus grande que la taille caractéristique du réseau de piliers ( $20 \mu\text{m}$ ). Les images sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage, après avoir congelé l'échantillon (processus Cryo-FIB-SEM, crédit : Anand *et al.* [86]).

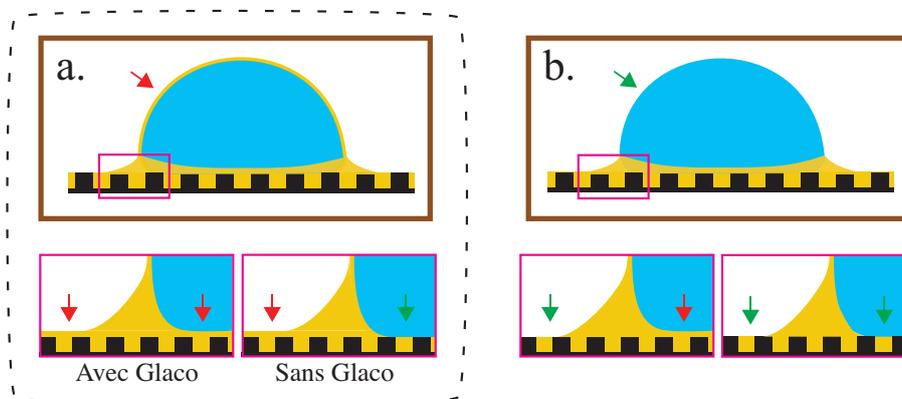


Fig. I.23: Huit états thermodynamiquement stables d'une goutte sur une LIS. La goutte peut être recouverte d'un film nanométrique d'huile (a.) ou non (b.). La flèche rouge indique la présence du film d'huile et la verte son absence. Pour chacun de ces deux cas, il existe quatre sous-cas représentés sous les figures (a.) et (b.) : l'huile peut mouiller le haut des textures ou non sous la goutte, et à l'extérieur de la goutte. L'huile silicone est en mouillage totale sur la résine SU8 en présence d'air et en mouillage partiel en présence d'eau. Grâce au traitement au Glaco il est néanmoins possible de forcer la présence de l'huile sur le haut des textures. Les deux états visités dans cette thèse sont donc les états de gauche, entourés en pointillés noirs.

### c Le ménisque au pied de la goutte

Un ménisque d’huile encercle le pied des gouttes posées sur les LIS. La formation de ce ménisque résulte de la composante verticale de la tension de surface au niveau de l’interface de la goutte avec l’air. Il a été observé au microscope confocal par Schellenberger *et al.* [108] et sa forme a été obtenue numériquement par Semprebou *et al.* [107]. Ces articles ont révélé, entre autres, la grande différence entre l’angle de contact visible de la goutte (en extrapolant le profil visible de la goutte par une calotte sphérique) et l’angle de contact réel. Lorsque le film d’huile est stable sous la goutte et qu’il recouvre le haut des textures, la goutte est, par définition, en mouillage nul, contrairement à ce que sa forme en calotte sphérique laisse à penser (Fig. I.24). Le ménisque cache en effet une partie essentielle de la goutte, où sa surface s’écarte radicalement de sa forme en calotte sphérique.

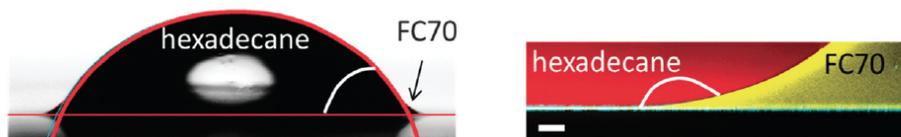


Fig. I.24: Image, issue de l’article de Schellenberger *et al.* [108], représentant l’erreur possible sur la mesure de l’angle de contact, si on extrapole le profil de la goutte sans prendre en compte l’influence du ménisque. La goutte d’hexadécane est en mouillage nul sur la surface solide (image de droite), alors qu’elle apparaît en mouillage favorable (image de gauche) en zoomant au microscope confocal sur la région de la ligne de contact.

Si le film d’huile ne recouvre pas la goutte, un point caractéristique apparaît au niveau du haut du ménisque. Ce point est un point triple, à l’intersection entre la goutte, l’huile et la phase vapeur. On peut définir en cet endroit trois angles de contact, qui vérifient le critère de Neumann (Fig. I.25, Schellenberger *et al.* [108]).

Il semblerait que la forme du ménisque, et notamment sa hauteur finale, soit liée à la topologie du réseau poreux. La présence d’un excès d’huile entraîne la formation d’un ménisque plus important que lorsque l’huile est uniquement présente dans les textures (Fig. I.25). Tess *et al.* [109], ont étudié la forme de ce ménisque en fonction de l’épaisseur du film d’huile, expérimentalement et numériquement. Plus le film est épais, et plus le ménisque est ample.

De nombreuses questions se posent autour du rôle et de l’impact de ce ménisque sur la dynamique des gouttes. En effet, lorsqu’une goutte est déplacée sur cette surface, ce ménisque doit lui aussi être déplacé. Est-il translaté? Est-il en condition d’équilibre ou est-il déformé au cours du mouvement? Quels écoulements traversent ce ménisque dynamique? Selon le rapport de viscosité entre la goutte et le ménisque, et plus particulièrement dans le cas d’un ménisque extrêmement visqueux, ce déplacement peut avoir un coût énergétique très important. La sous-partie suivante de ce chapitre décrit les problématiques principales liées à la dynamique sur les LIS et nous lancera, telle un tremplin, vers les différentes expériences réalisées durant cette thèse.

## I.3.2 Dynamique

Les nombreuses interfaces présentes lorsqu’un liquide est déposé sur une LIS rendent les dynamiques riches et complexes. De multiples paramètres entrent en jeu : tensions de

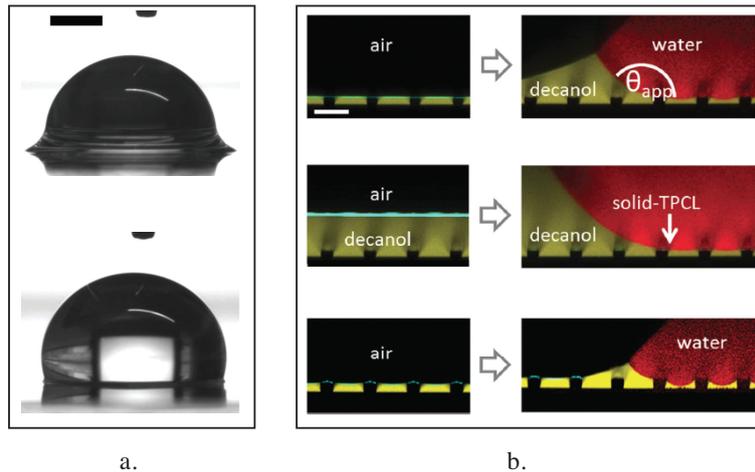


Fig. I.25: Lien entre la taille du ménisque et l'épaisseur du film d'imprégnation. **a.** Une goutte est déposée sur une LIS lisse, sur laquelle un film épais (haut) ou mince (bas) a été déposé au spin-coater. La taille du ménisque dépend fortement de l'épaisseur du film d'huile. Plus le film est épais, plus le ménisque est "gros". L'échelle est de 1 mm (crédit : Eifert *et al.* [70]). **b.** Observation au microscope confocal de l'arrière d'une goutte d'eau déposée sur une surface texturée et imprégnée avec du décanol. Plusieurs conditions initiales de remplissage des textures sont testées : imprégnée jusqu'en haut des textures (en haut), surimprégnée (au milieu) et sous-imprégnée (en bas). Les conséquences sur la forme du ménisque et sur l'angle apparent sont visibles sur la série d'images de droite, où le décanol apparaît en jaune et la goutte d'eau en rouge. Les textures et l'air sont noirs. Plus l'épaisseur du film d'huile est grande, plus le ménisque est volumineux (crédit : Schellenberger *et al.* [108]). Sur les images de droites, les angles de Neumann au point triples sont visibles.

surface, viscosités, topologie de la surface, volume et géométrie du liquide en contact. Ces surfaces sont souvent qualifiées dans la littérature de *glissantes*, dans la mesure où elles suppriment toute adhésion. Nous revenons sur ce terme en le restreignant strictement à l'adhésion statique et montrons que le glissement au sens dynamique (apparition d'une longueur de glissement) est rare et nécessite des conditions particulières : fort cisaillement et/ou viscosité du liquide déposé supérieure à celle de l'huile. La notion d'adhésion est également discutée et nous établissons une distinction claire entre l'adhésion tangentielle à la surface, totalement absente, et l'adhésion normale à la surface, très forte. L'étude de la friction de gouttes sur des LIS permet d'introduire les deux chapitres suivants.

### a Des surfaces glissantes, oui, mais dans quelle mesure ?

Lorsqu'un film liquide s'écoule le long d'une LIS, la vitesse moyenne  $V_i$  de l'interface entre ce fluide et la LIS est susceptible d'être non nulle, dans la mesure où un écoulement peut s'établir dans la couche d'huile. Cette vitesse interfaciale  $V_i$  peut être estimée en exprimant l'égalité des contraintes visqueuses dans les deux phases. En première approximation, la présence des textures est négligée (piliers dilués) et on considère une couche d'eau qui s'écoule sur une couche d'huile d'épaisseur  $h$  (Fig. I.26).

La contrainte visqueuse dans le film liquide déposé sur la LIS s'écrit en loi d'échelle comme le produit de la viscosité  $\eta_w$  par le cisaillement  $(V - V_i)/R$ , où  $V$  est la vitesse caractéristique du fluide et  $R$  son épaisseur. De même, la contrainte dans l'huile s'exprime  $\eta_o V_i/h$ , où  $h$  correspond à l'épaisseur de la couche d'huile. L'égalité des contraintes donne

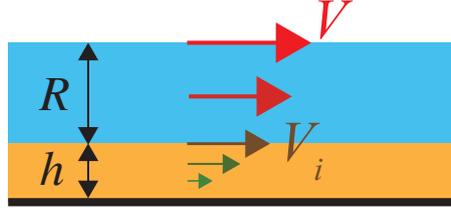


Fig. I.26: Écoulement d'un liquide (en bleu) d'épaisseur  $R$  à la vitesse  $V$ , sur une couche d'huile (en orange) d'épaisseur  $h$ . La vitesse  $V_i$  à l'interface entre les deux fluides est non nulle et peut être obtenue en égalisant les contraintes visqueuses à l'interface pour les deux fluides.

alors :

$$\frac{V - V_i}{V_i} \sim \frac{\eta_o R}{\eta_w h} \quad (\text{I.6})$$

ce qui implique :

$$V_i \sim \frac{V}{1 + \frac{\eta_o R}{\eta_w h}} \quad (\text{I.7})$$

La vitesse interfaciale  $V_i$  est donc contrôlée par le nombre sans dimension  $m = (\eta_o R)/(\eta_w h)$  correspondant au rapport des viscosités et des épaisseurs caractéristiques. Plus  $m$  est grand et plus  $V_i$  est petit. Lorsque  $m$  est supérieur à 10,  $V_i$  devient négligeable et la surface ne peut pas être considérée comme "dynamiquement" glissante.

Dans le cas d'une goutte sur une LIS,  $R$  est de l'ordre du millimètre et  $h$  d'une dizaine de micromètres. Le facteur  $R/h$  est donc de l'ordre de 100. Or la viscosité de l'eau est égale à  $\eta_w = 1$  mPa.s et celle de l'huile de l'ordre de  $\eta_o \sim 10$  mPa.s. On obtient alors  $m \simeq 1000 \gg 1$ . En réalité,  $m$  est encore plus grand car l'huile n'est pas libre mais piégée dans le réseau de textures. Son écoulement est donc bien plus contraint que dans le cas d'une couche libre. La condition de non-glissement est vérifiée sur le haut des piliers (même si une couche nanométrique d'huile les recouvre, cela ne permet pas d'introduire du glissement). La vitesse à l'interface n'est donc pas une vitesse constante  $V_i$  mais une vitesse qui varie d'une valeur quasiment nulle au niveau des piliers, à une valeur maximale entre les piliers (Ybert *et al.* [10]). La vitesse moyenne  $V_i$  à l'interface est donc bien inférieure à celle obtenue en négligeant la présence des piliers.

La goutte n'est donc généralement pas lubrifiée par le film d'huile, et la vitesse à l'interface peut souvent être considérée nulle, la goutte "roulant" alors sur la surface. C'est une différence majeure par rapport aux surfaces superhydrophobes pour lesquelles le contraste de viscosité est inversé. Dans le cas des LIS, il n'y a pas (ou peu) de longueur de glissement, à moins de se placer dans des conditions particulières étudiées dans la section suivante (Asmolov *et al.* [110]).

Une première illustration directe de cette absence de glissement peut être obtenue expérimentalement, en plaçant des traceurs dans une goutte d'eau dévalant sur une LIS (Fig. I.27). La goutte roule sur la LIS (Fig. I.27a), et la vitesse à l'interface entre l'eau et l'huile est nulle : un marqueur dans la goutte situé proche de la surface apparaît immobile dans le référentiel de la plaque (Fig. I.27c).

Ces surfaces, souvent appelées *ultra slippery surfaces* dans la littérature, ne sont en réalité pas glissantes au sens hydrodynamique du terme, au moins dans le cas de gouttes ou de

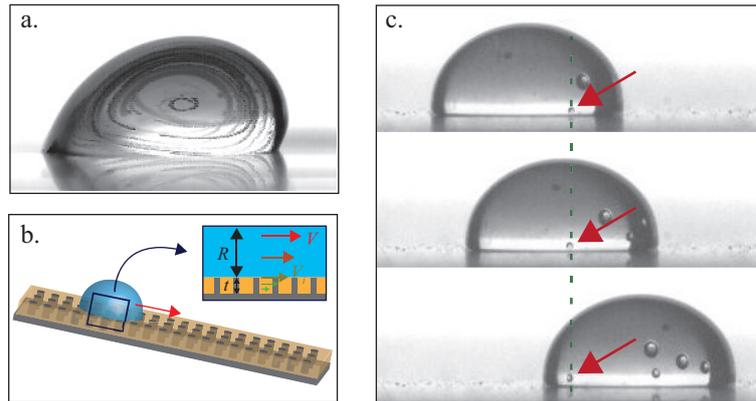


Fig. I.27: **a.** Superposition d'images d'une goutte contenant des bulles d'air dévalant sur une LIS. Les bulles d'air illustrent que la goutte roule sur cette surface. **b.** Schéma d'une goutte de rayon  $R$  dévalant sur une LIS, et zoom sur l'interface entre l'eau et le lubrifiant sous la goutte. La vitesse à l'interface est nommée  $V_i$ . **c.** Trois images successives lors du dévalement d'une goutte sur une LIS contenant des bulles d'air. En suivant une bulle proche de l'interface (indiquée par la flèche rouge), on observe que son mouvement relatif par rapport au substrat est négligeable en comparaison au déplacement de la goutte.

liquides moins visqueux que le lubrifiant. Aucune longueur de glissement n'apparaît sous la goutte, à l'interface avec l'huile (Asmolov *et al.*[110]), et la goutte n'est pas translaturée mais "roule" sur ce substrat. Le qualificatif *ultra slippery* n'a donc du sens que dans la mesure où l'absence d'adhésion permet le mouvement d'une goutte sur cette surface à la moindre inclinaison.

### b Stabilité de la couche d'huile

En se plaçant dans des conditions particulières de cisaillement et de viscosités, il est néanmoins possible de forcer le cisaillement du film d'huile et de le déstabiliser dynamiquement. Les propriétés "glissantes" de la surface sont alors perdues. Pour étudier la stabilité du film d'huile piégé dans les textures, les équipes de Howard Stone, Joanna Aizenberg et John Rothstein ont réalisé des expériences en cellules de Hele-Shaw sur des réseaux de rainures parallèles à l'écoulement. Cette géométrie permet de maximiser le cisaillement du film d'huile, et facilite donc sa déstabilisation. Leurs études caractérisent plus particulièrement l'importance de la topologie des textures pour retenir efficacement le film de lubrification (Howell *et al.* [111]), ainsi que l'influence du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$  de l'huile imprégnant la LIS et du liquide s'écoulant au-dessus (Fig. I.28).

Dans nos expériences, la géométrie des textures (réseau carré de piliers) et le faible cisaillement à l'interface entre la goutte et l'huile garantit la stabilité de l'huile dans les textures.

### c Impacts de gouttes

Les quelques expériences d'impacts de gouttes sur des LIS décrites dans la littérature soulèvent des questions clés concernant le rôle du ménisque d'huile entourant la goutte. Hao *et al.* [116] ont montré que deux régimes d'impacts sont possibles. Lorsque le nombre de Weber  $We = \rho V^2 R / \gamma$  (où  $\rho$  correspond à la densité de la goutte,  $R$  à son rayon initial et  $\gamma$  à sa tension de surface) est faible, la goutte rebondit comme sur une surface superhydrophobe

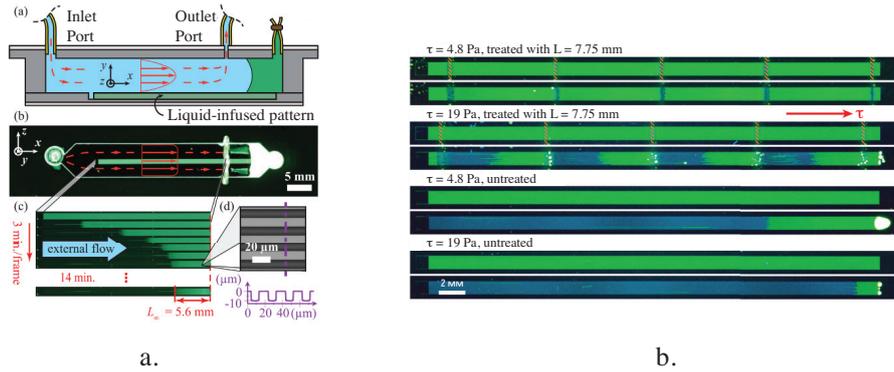


Fig. I.28: **a.** Schéma et photo de l'expérience de Wexler *et al.* ([112], [113], [114], [115]). Une LIS imprégnée d'huile silicone est introduite au fond d'une cellule microfluidique. Un écoulement d'eau (ou d'une solution d'eau/glycérol) est alors imposé à la surface de la LIS. La LIS est texturée avec un réseau de rainures parallèles à l'écoulement. Un colorant fluorescent est introduit dans l'huile silicone pour pouvoir imager la présence de l'huile dans les rainures. L'écoulement impose un cisaillement au niveau de l'interface eau/huile, et entraîne l'extraction de l'huile des textures. Un équilibre est atteint après quelques dizaines de minutes, lorsque les contraintes visqueuses déstabilisantes et les forces capillaires stabilisantes s'équilibrent. L'huile imprègne alors l'extrémité de la rainure sur une distance  $L$  (crédit : Wexler *et al.* [113]). **b.** En introduisant, par un traitement chimique, des zones sacrificielles régulièrement espacées sur les rainures (zone où l'eau est en mouillage favorable par rapport à l'huile), Wexler *et al.* parviennent à optimiser la rétention de l'huile dans une rainure soumise à un cisaillement (crédit : Wexler *et al.* [112]).

classique. Dans ce cas, des mesures par RICM montrent qu'une film d'air isole la goutte de la surface pendant toute la durée du rebond (Fig. I.29a). Il n'est alors pas surprenant que le rebond soit indépendant de la topologie de la surface et de la viscosité de l'huile. Lorsque le nombre de Weber est augmenté, ce film d'air se rompt et la goutte est en contact direct avec le substrat. Dans ce cas, la dynamique d'étalement de la goutte reste quasi indépendante de la viscosité de l'huile, mais la dynamique de rétraction en dépend fortement (Fig. I.29b). Plus l'huile est visqueuse et plus la rétraction est lente. Cet effet est également mentionné par au moins deux autres équipes (Kim *et al.* [117], Lee *et al.* [118]).

Une hypothèse mentionnée pour expliquer ce ralentissement repose sur la présence du ménisque d'huile entourant la ligne de contact en reculée, qui est alors susceptible de freiner significativement la dynamique de rétraction (Fig. I.30). L'influence du ménisque sur une ligne de contact en reculée est cependant encore une question ouverte, et aucune modélisation théorique n'a encore été réalisée. Dans cette thèse, nous nous attaquons à cette question au travers de deux expériences : une expérience de démouillage (chapitre 4) et une expérience de dévalement de gouttes à grands nombres capillaires aboutissant à la déstabilisation des lignes de contact à l'arrière (chapitre 5). Nous y verrons que la dynamique d'une ligne de contact en recul sur une LIS est, en effet, modifiée par la présence de l'huile.

Une remarque supplémentaire peut être faite concernant ces expériences d'impact. Au contraire des surfaces superhydrophobes, les LIS n'offrent pas aux gouttes d'eau des rebonds systématiques. Là encore, le ménisque d'huile joue probablement un rôle clé : outre son effet ralentissant et dissipateur d'énergie cinétique, ce ménisque est également à l'origine d'une force d'adhésion verticale retenant la goutte. Dans l'annexe 4 de cette thèse, nous ouvrons

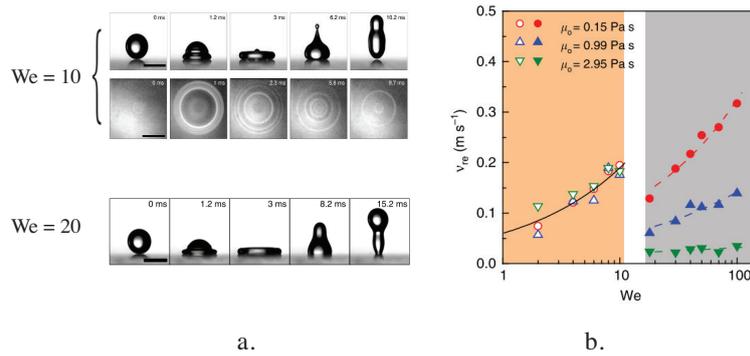


Fig. I.29: Impacts de gouttes d'eau sur des LIS imprégnées d'huiles fluorées. **a.** En haut : lorsque le nombre de Weber  $We \leq 10$ , un coussin d'air (visualisé en RICM sur la série d'image du dessous) isole la goutte de la surface durant toute la durée de l'impact. La goutte rebondit alors comme sur une surface superhydrophobe. En bas : lorsque  $We \geq 20$ , la goutte entre en contact avec le substrat et ne rebondit plus complètement. **b.** Vitesse de rétraction  $V_{re}$  de la goutte en fonction du nombre de Weber. Lorsque  $We \leq 10$ , la goutte est isolée de la surface par un coussin d'air et la vitesse de rétraction est indépendante de la viscosité de l'huile. Lorsque  $We \geq 20$ , le coussin d'air se rompt. La vitesse de rétraction est alors d'autant plus faible que la viscosité de l'huile est grande (crédit : Hao *et al.* [116]).



Fig. I.30: Schéma illustrant la géométrie hypothétique du ménisque d'huile entourant la ligne triple lors de l'impact d'une goutte sur une LIS (crédit : Lee *et al.* [118]).

vers une expérience originale permettant de mettre en lumière cette force d'adhésion. Cette expérience permet de distinguer *l'adhésion latérale*, quasi nulle sur les LIS, de *l'adhésion verticale* (Fig. I.31).

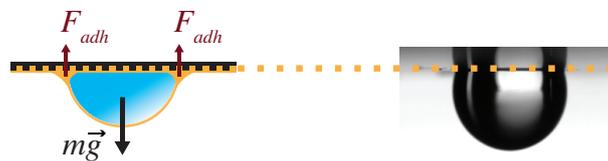


Fig. I.31: À gauche : schéma d'une goutte sur une LIS "tête en bas". Le ménisque d'huile, en dépression par rapport à l'extérieur, est à l'origine d'une force d'adhésion verticale sur les LIS. Si la goutte est plus petite que la longueur capillaire, elle est stable dans cette position. À droite : Photo d'une goutte d'eau de 4  $\mu\text{L}$  suspendue sous une LIS. Nous revenons sur cette expérience dans la conclusion de cette thèse, en l'enrichissant d'une composante dynamique.

#### d Friction

L'adhésion latérale sur les LIS est très faible, et la moindre inclinaison est susceptible de mettre en mouvement une goutte. Mais quel mécanisme dissipatif s'oppose à ce mouvement ? Un premier élément de réponse a été apporté par Smith *et al.* [47], en mesurant la vitesse terminale de gouttes dévalant sur des LIS. En estimant les différentes causes de dissipation visqueuse dans la goutte, dans le film d'huile et dans les ménisques, ils ont établi un premier modèle pour estimer les mécanismes de friction sur ces surfaces.

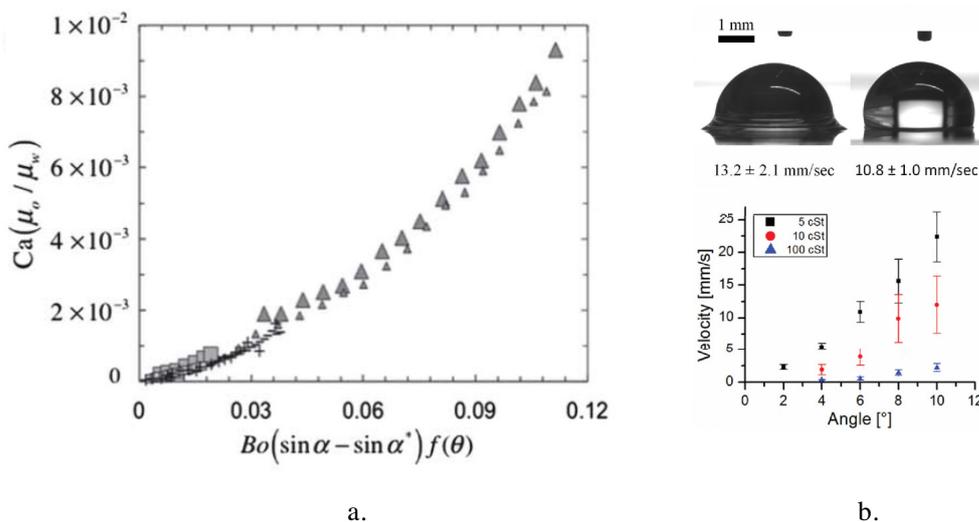


Fig. I.32: **a.** Smith *et al.* [47] ont été les premiers à étudier la friction visqueuse de gouttes dévalant sur une LIS. Leur travail montre qu'une goutte d'eau dévalant sur une LIS est principalement freinée par le ménisque d'huile l'entourant. Lorsque la vitesse terminale des gouttes est tracée en fonction de la force motrice, une dépendance non linéaire est obtenue. Leur modèle prédisant une dépendance linéaire, les mécanismes de friction ont encore à être établis plus précisément (crédit : Smith *et al.* [47]). Nous revenons en détails sur cette expérience au cours du chapitre 2. **b.** En haut : forme statique de gouttes d'eau déposées sur une film de lubrification "épais" (à gauche) et "mince" (à droite). Le ménisque apparaît d'autant plus gros que le film est épais. Curieusement, la vitesse de dévalement de ces gouttes, pour une inclinaison des plaques de  $6^\circ$ , est supérieure lorsque ménisque et film de lubrification sont plus épais. Les vitesses mesurées sont reportées sous les photos. En bas : graphique similaire à celui de gauche (mais avec des dimensions, ici) reproduit par Eifert *et al.*. Là encore, une dépendance non linéaire de la vitesse avec l'angle d'inclinaison est retrouvée, en contradiction avec les modèles existants (crédit : Eifert *et al.* [70]).

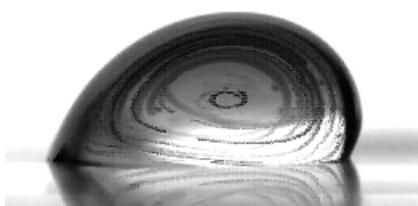
Leur modèle, qui suppose que la dissipation majoritaire a lieu dans le ménisque d'huile, aboutit à une force de friction dépendant linéairement de la vitesse. Or, la figure présente dans leur article suggère une dépendance sous-linéaire (Fig. I.32a, plus de détails sont fournis dans le chapitre 2). Peu après, Eifert *et al.* [70] ont reproduit ces expériences, et confirmé que la vitesse est inversement proportionnelle à la viscosité de l'huile, ce qui suggère une dissipation visqueuse localisée dans l'huile. La dépendance de la vitesse avec l'angle d'inclinaison semble cependant, là encore, non linéaire, et donc en contradiction avec le modèle proposé. Cette équipe remarque un autre détail étonnant : augmenter l'épaisseur du film d'huile conduit à un ménisque plus volumineux. Une augmentation de la vitesse des gouttes est alors observée avec l'augmentation de la taille du ménisque (et donc de l'épaisseur du

film). Ce résultat étant en contradiction avec leur intuition, ils ont attribué ces différences à des erreurs expérimentales (Fig. I.32b).

L'absence de modélisation satisfaisante de la force de friction d'une goutte avançant sur une LIS a motivé une part importante des travaux présentés dans cette thèse. Les chapitres 2 et 3 présentent une étude approfondie de ces mécanismes de mouillage dynamique aux interfaces, et lèvent le voile sur cette mystérieuse dissipation visqueuse.



## II – Dévalements



### Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>II.1 L'expérience dans son contexte</b> . . . . .                         | <b>35</b> |
| II.1.1 Retour sur la littérature . . . . .                                   | 35        |
| II.1.2 Montage et principaux paramètres étudiés . . . . .                    | 36        |
| <b>II.2 Deux frictions visqueuses principales</b> . . . . .                  | <b>38</b> |
| II.2.1 Dans l'huile et dans la goutte . . . . .                              | 38        |
| II.2.2 Nature de chacune de ces frictions . . . . .                          | 39        |
| <b>II.3 Dissipation dans l'huile : des contributions multiples</b> . . . . . | <b>41</b> |
| II.3.1 Les différents "coins" du ménisque . . . . .                          | 41        |
| II.3.2 Une friction contrôlable par les textures . . . . .                   | 48        |
| II.3.3 Friction aux grands angles ( $\alpha > 30^\circ$ ) . . . . .          | 53        |
| <b>II.4 Surfaces adhésives</b> . . . . .                                     | <b>54</b> |
| II.4.1 Dissipation dans la goutte . . . . .                                  | 55        |
| II.4.2 Dissipation dans l'huile . . . . .                                    | 55        |
| <b>II.5 Conclusion</b> . . . . .   | <b>55</b> |

---

Ce chapitre a pour objectif de caractériser la friction visqueuse s'opposant au mouvement d'une goutte dévalant sur une LIS inclinée. La nature de la friction dépend du rapport de viscosité entre la goutte et l'huile. Lorsque la goutte est plus visqueuse que l'huile, c'est le cisaillement interne qui limite son mouvement. La présence de l'huile est alors nécessaire pour assurer l'absence d'adhésion, mais ne contribue pas à la dissipation visqueuse. À l'inverse, lorsque l'huile est plus visqueuse que la goutte, la dissipation se localise dans le ménisque micrométrique entourant le pied la goutte. La force de friction sous-linéaire déjà rapportée dans la littérature est retrouvée et expliquée. Elle résulte de la contribution de deux grandes régions qui peuvent être "activées" ou "inhibées" par des modifications de la topologie des textures. Dans une dernière partie, les conséquences du contact direct de la goutte avec le haut des textures sur des surfaces adhésives sont analysées.

Le dynamique d'une goutte d'eau en mouillage partiel sur une surface inclinée est généralement dictée par la dissipation visqueuse dans les lignes de contact (Huh & Scriven [119], Dussan & David [120], De Gennes [121], Bonn *et al* [122], Snoeijer & Andreotti [123]). Lorsqu'elle dévale à une vitesse  $V$ , un cisaillement s'établit dans la goutte sur une hauteur  $h$  qui tend vers 0 au niveau de son coin arrière (Fig. II.1a). Or, la condition de non-glissement impose à tout instant une vitesse nulle à l'interface liquide-solide. La contrainte visqueuse  $\eta V/h$  divergerait donc à l'arrière de la goutte. Pour expliquer néanmoins son mouvement, Huh & Scriven [119] ont introduit la notion de glissement sur une longueur moléculaire au niveau de la ligne de contact. Ce glissement permet d'obtenir une valeur, certes conséquente, mais finie pour la friction visqueuse dans le coin de la goutte.

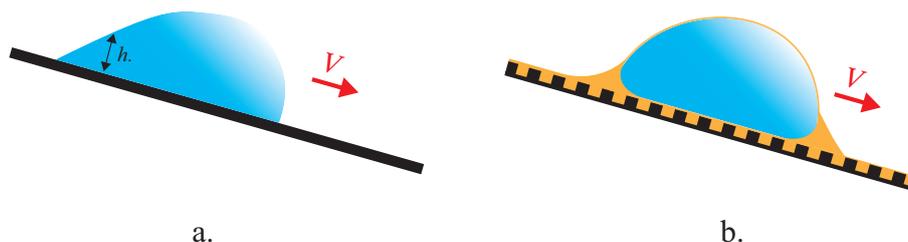


Fig. II.1: Comparaison entre le dévalement d'une goutte en mouillage partiel sur une surface solide conventionnelle et le dévalement d'une goutte sur une LIS. **a.** Sur une surface solide, la friction dans le coin arrière joue un rôle important dans la dynamique. **b.** Sur une LIS, la goutte conserve une forme symétrique et ses angles de contact apparents, à l'avant comme à l'arrière, sont d'environ  $90^\circ$ . Elle est toutefois entourée d'un ménisque d'huile en mouillage total, susceptible de se déformer sous l'effet des contraintes de cisaillement.

Lorsque la vitesse de la goutte est importante, la ligne de contact arrière, freinée par cette friction, peut être étirée jusqu'à se déstabiliser et laisser derrière elle un chapelet de perles liquides (Podgorski *et al.* [124], Le Grand *et al.* [125], Fig. II.2). Cette instabilité illustre le surplus de dissipation visqueuse au niveau des lignes de contact, et la faculté des contraintes visqueuses à déformer des interfaces. Cette dissipation accrue est d'autant plus forte que l'angle de contact d'équilibre est faible.

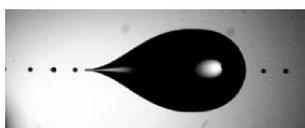


Fig. II.2: Instabilité de la ligne de contact arrière d'une goutte d'huile silicone sur une surface couverte de polymères fluorés (FC-725). La goutte d'huile est en mouillage partiel ( $\theta \simeq 50^\circ$ ). Sur cette photo, le nombre capillaire de la goutte est de  $10^{-2}$ . La forte contrainte visqueuse dans le coin arrière de la goutte est à l'origine de sa déstabilisation (crédit : Le Grand *et al.* [125]).

Pour un liquide en mouillage total, l'angle de contact d'équilibre est nul. Le moindre mouvement de la ligne de contact aboutit alors à sa déformation par rapport à son état d'équilibre, sous l'effet des contraintes visqueuses : on parle de *mouillage dynamique*. Lorsque la ligne de contact avance, le fort cisaillement tend à augmenter l'angle de contact  $\theta_a$  dynamique. À l'inverse, lorsque la ligne de contact recule, les contraintes visqueuses entraînent le dépôt d'un film mince derrière la goutte. C'est la compétition locale entre la force de rappel capillaire et les forces de friction (dont le rapport est donné par le nombre capillaire  $Ca = \eta V/\gamma$ )

qui aboutit à la sélection, respectivement, de la valeur de l'angle d'avancée et de l'épaisseur du film mince déposé à l'arrière (De Gennes [121], Bonn *et al* [122], Snoeijer & Andreotti *et al.* [123]). L'entraînement visqueux étudié par Landau & Levich [66] et Derjaguin [67] (expérience de *dip coating*) est un exemple historique de mouillage dynamique. Lorsqu'une plaque est tirée hors d'un bain de liquide mouillant de viscosité  $\eta$  à une vitesse contrôlée  $V$ , un film liquide se dépose à sa surface. L'épaisseur du film déposé peut être calculée en équilibrant la contrainte visqueuse et la pression capillaire au niveau de ce ménisque. De même, lorsqu'une goutte en mouillage totale s'étale sur une surface lisse, un angle dynamique apparaît au niveau de la ligne triple, caractérisé par Lopez *et al.* [126] puis par Tanner [127]. Ces couplages entre écoulement et interface sont à l'origine d'une force de friction (par unité de longueur) à la dépendance sous-linéaire avec la vitesse :  $f \sim \gamma Ca^{2/3}$ , où  $\gamma$  correspond à la tension de surface (Cantat [128]). Nous reviendrons plus en détails sur ces deux frictions dans le développement de ce chapitre.

Ces considérations peuvent paraître très éloignées des gouttes d'eau sur les LIS, dont l'angle de contact apparent important semblerait proscrire toute force de friction sous-linéaire freinant la goutte (Fig. II.1). Cependant, le pied de la goutte est encerclé par un ménisque d'huile, en mouillage total sur la surface. Selon le rapport de viscosité entre la goutte et le film d'huile, la dissipation visqueuse peut être localisée principalement dans l'huile ou dans l'eau, donnant lieu à des lois de friction très différentes que ce chapitre a pour but de caractériser. Notre étude se concentre sur des gouttes plus petites que la longueur capillaire, de sorte que la pesanteur ne joue pas de rôle sur leurs formes statiques et dynamiques (Fig. II.1).

## II.1 L'expérience dans son contexte

### II.1.1 Retour sur la littérature

Dans un article publié en 2013, Smith *et al.* [47] étudient la dynamique de dévalement de gouttes d'eau sur des LIS. Cet article est à l'origine de mes travaux de thèse. Afin d'étudier les mécanismes de friction, Smith *et al.* [47] mesurent la vitesse terminale de gouttes dévalant sur des LIS inclinées (Fig. II.3).

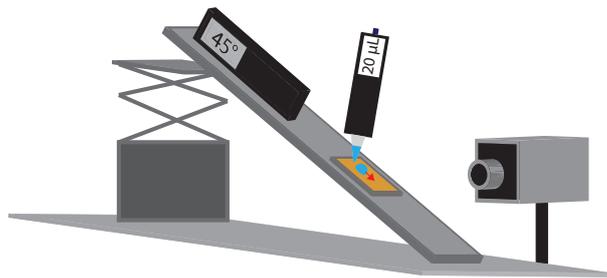


Fig. II.3: Montage expérimental utilisé par Smith *et al.* [47] ainsi que pour les expériences présentées dans ce chapitre. Une goutte de volume  $\Omega$  est déposée à l'aide d'une micropipette sur une LIS inclinée d'un angle  $\alpha$  par rapport à l'horizontale. La trajectoire de la goutte est enregistrée à l'aide d'une caméra placée perpendiculairement au montage.

La force motrice est précisément connue et contrôlée : il s'agit de la composante du poids de la goutte transverse à la plaque, notée  $F_M$ . Pour une goutte de volume  $\Omega$  sur une plaque inclinée d'un angle  $\alpha$ ,  $F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$ , où  $\rho$  correspond à la masse volumique de la goutte

et  $g$  à l'accélération de la pesanteur. Une correction à cette force motrice doit être prise en compte si l'adhésion avec la surface n'est pas nulle. L'adhésion, en effet, décale l'angle d'inclinaison à partir duquel la goutte se met en mouvement. En dessous d'un angle critique  $\alpha^*$ , dépendant de son volume, la goutte reste immobile malgré l'inclinaison non nulle de la surface. La force motrice effective à prendre en compte s'écrit donc pour  $\alpha > \alpha^*$  :

$$F_M = \rho g \Omega (\sin \alpha - \sin \alpha^*) \quad (\text{II.1})$$

La goutte atteint très vite une vitesse constante et cette force est alors compensée par la friction visqueuse. Smith *et al.* [47] identifient trois sources de dissipation visqueuse possibles : dans la goutte, dans le film d'huile sous la goutte et/ou dans le ménisque d'huile au pied de la goutte (Fig. II.4). L'estimation, en ordre de grandeur, de chacun de ces termes leur permet d'aboutir à la conclusion suivante : la dissipation majoritaire est localisée dans le ménisque d'huile.

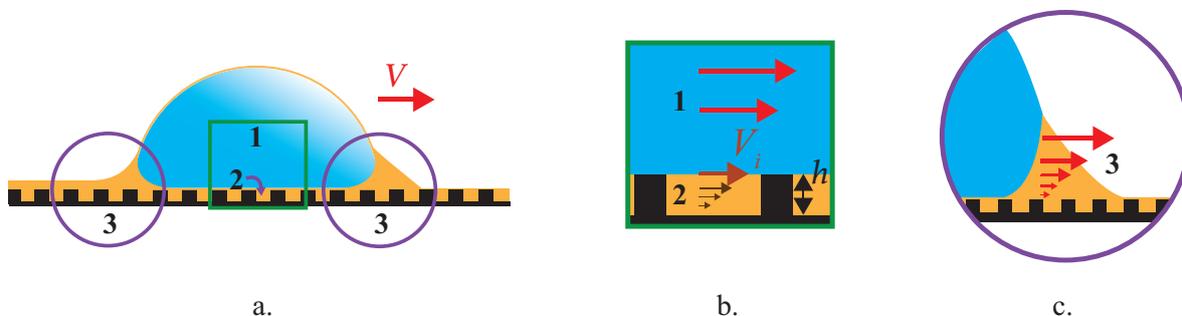
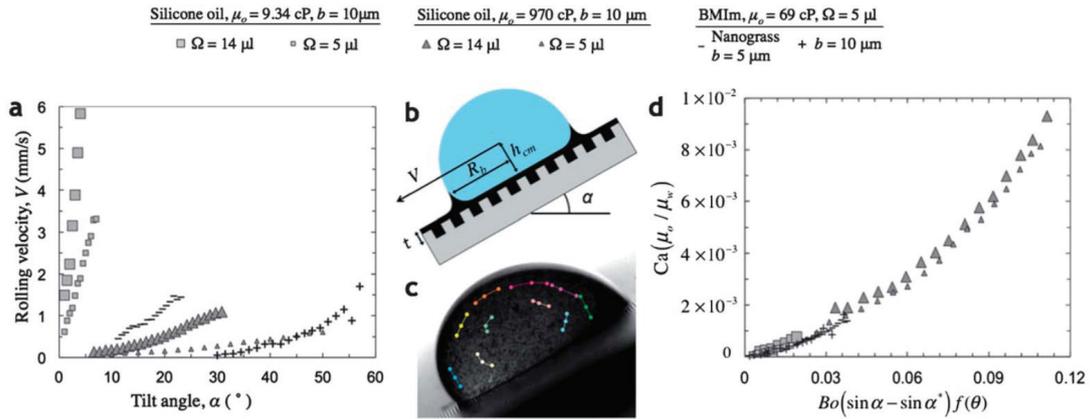


Fig. II.4: **a.** Schéma d'une goutte sur une LIS se déplaçant à la vitesse  $V$ . Les trois régions où la dissipation visqueuse dominante est susceptible de se localiser sont : la goutte (région 1), le film d'huile sous la goutte (région 2) et les ménisques au pied de la goutte (région 3). **b.** Zoom sur les régions 1 et 2, encadrées en vert sur le schéma de gauche. Un gradient de vitesse s'établit dans la goutte, ainsi que dans le film d'huile sous la goutte. La vitesse moyenne  $V_i$  à l'interface entre la goutte et le film d'huile obéit à l'égalité des contraintes visqueuses à cette interface (partie I.3.2, équation (I.7)). **c.** Le ménisque d'huile se déplace à la vitesse  $V$ . La condition de non-glissement sur le haut des textures impose un cisaillement important dans ce ménisque de taille réduite.

En estimant que la force de friction  $F_\eta$  dans le ménisque dépend linéairement de la vitesse,  $F_\eta \sim \eta_o V R$ , Smith *et al.* prédisent une relation proportionnelle entre vitesse et force motrice. La confrontation de leurs résultats expérimentaux à cette théorie est représentée sur la figure II.5, reprise de leur article [47]. Leur modèle permet de regrouper leurs données en une seule courbe, mais celle-ci apparaît très non linéaire, en opposition avec leur prédiction. En suivant la même démarche expérimentale, nous avons approfondi ces expériences pour déterminer l'origine de cette dépendance non linéaire entre vitesse et force motrice.

## II.1.2 Montage et principaux paramètres étudiés

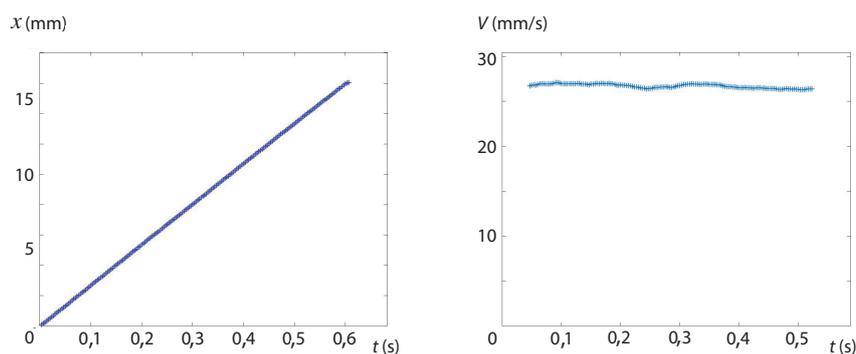
Pour cette étude, le montage expérimental présenté sur la figure II.3 a été utilisé. La trajectoire d'une goutte dévalant sur une LIS inclinée, enregistrée à l'aide d'une caméra rapide (Optronis CR600), est rectiligne et uniforme. La vitesse est obtenue par régression linéaire



**Fig. 4** (a) Measured velocities of water droplets as a function of substrate tilt angle for various lubricant viscosities, post spacings, and droplet sizes (also see ESI, Video S1†). (b) Schematic of a water droplet moving on a lubricant-impregnated surface showing the various parameters considered in our scaling model. (c) Trajectories of a number of coffee particles measured relative to the water droplet reveal that the drop rolls rather than slips across the surface (also see ESI, Video S2†). (d) Non-dimensional plot from our model (eqn 15) collapses the datasets shown in (a) onto a single curve indicating that the model captures the main physics of the problem.

Fig. II.5: Figure reprise de l'article de Smith *et al.* [47]. **a.** Vitesses de gouttes d'eau dévalant sur des LIS en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. La viscosité  $\mu_o$  du film d'huile, l'écart  $b$  entre les piliers et le volume  $\Omega$  de la goutte sont variés. **b.** Schéma d'une goutte de rayon caractéristique  $R_b$  se déplaçant sur une LIS inclinée d'un angle  $\alpha$  à la vitesse  $V$ . **c.** Les trajectoires de particules de café introduites dans la goutte lors de son dévalement révèlent que la goutte roule sur ce substrat. **d.** Graphique, adimensionné par  $\gamma_w R$ , censé représenter l'égalité entre la force motrice ( $\rho g R^3 (\sin \alpha - \sin \alpha^*)$ ) et la friction dans le ménisque ( $\eta_o V R$ ). La dépendance non-linéaire indique toutefois que la loi de friction n'est pas correctement caractérisée.

de la position en fonction du temps (Fig. II.6). La simplicité de ce montage permet de varier les paramètres essentiels gouvernant la force motrice ( $\Omega$  et  $\alpha$ ) sur une large gamme, dans le but d'établir des lois d'échelles robustes.



**Fig. II.6:** Position  $x$  (**a.**) et vitesse  $V$  (**b.**) d'une goutte ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 3$  mPa.s) dévalant le long d'une LIS ( $\phi = 23\%$ ,  $\eta_o = 50$  mPa.s,  $\alpha = 40^\circ$ ) en fonction du temps. Le dévalement se fait à vitesse constante.

Outre l'inclinaison de la plaque et le volume de la goutte, les viscosités de l'huile  $\eta_o$  et de la goutte  $\eta_w$  sont variées sur plusieurs ordres de grandeur ( $10 < \eta_o < 1000$  mPa.s ;  $1 < \eta_w < 1000$  mPa.s). L'influence de la topologie de la surface est également étudiée, et plus particulière-

ment l'influence de la densité et de la hauteur des piliers ( $20\% < \phi < 70\%$ ,  $1 \mu\text{m} < h < 130 \mu\text{m}$ ). La viscosité de la goutte "d'eau" est modifiée en réalisant des mélanges eau/glycérol. La température du laboratoire est régulièrement vérifiée, la viscosité de ces mélanges y étant très sensible. De plus, cette viscosité n'étant pas stable dans le temps (du faite de l'absorption de vapeur d'eau par les mélanges contenant beaucoup de glycérol), ils sont réalisés systématiquement quelques minutes avant d'être utilisés. Les surfaces texturées sont préparées en photolithographie. Un réseau de piliers en résine SU-8 recouvre un wafer de silicium sur une surface de  $5 \times 7 \text{ cm}$ , suivant le protocole décrit au chapitre I (partie I.1.2.c). Les textures sont ensuite imprégnées par de l'huile silicone. Un soin particulier est pris pour que les surfaces ne soient ni surimprégnées, ni sous-imprégnées (protocole décrit en partie I.1.2.d).

## II.2 Deux frictions visqueuses principales

Une première série d'expériences est réalisée sur des surfaces pour lesquelles l'adhésion est rendue négligeable par un traitement au Glaco (protocole décrit en partie I.1.2.c). L'angle critique  $\alpha^*$  de dévalement des gouttes est alors non mesurable ( $\alpha^* \simeq 0$ ), quelque soit le volume de la goutte.

### II.2.1 Dans l'huile et dans la goutte

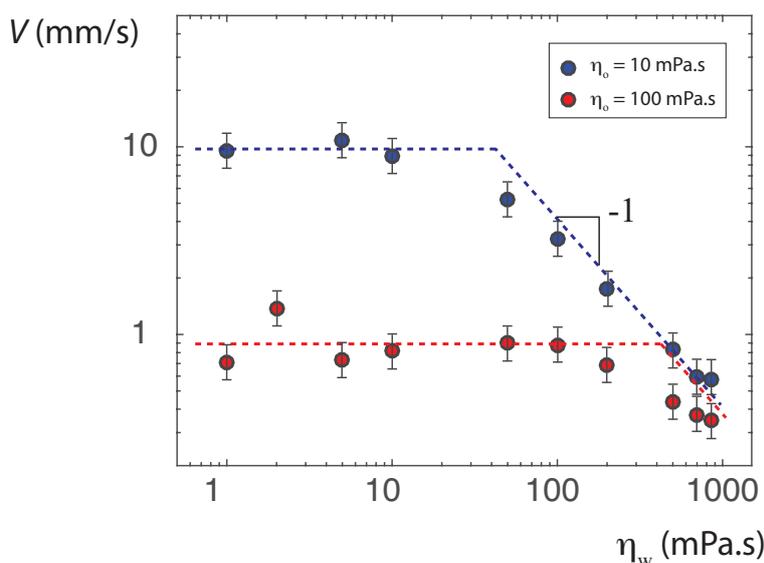


Fig. II.7: Vitesses de dévalement de gouttes ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) en fonction de leur viscosité  $\eta_w$ , sur une LIS traitée au Glaco ( $\alpha^* \simeq 0$ ), imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10 \text{ mPa.s}$  (cercles bleus) ou  $100 \text{ mPa.s}$  (cercles rouges) et inclinée d'un angle  $\alpha = 5^\circ$ . Deux régimes asymptotiques apparaissent, indiqués par les courbes en pointillés.

L'influence du rapport de viscosité entre la goutte et le film d'huile sous-jacent est d'abord sondée. Des gouttes de volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$  et de viscosité  $\eta_w$  allant de 1 à 1000 mPa.s sont déposées sur une LIS inclinée d'un angle  $\alpha = 5^\circ$ . Leur vitesse est représentée en fonction de leur viscosité sur la figure II.7 pour une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10 \text{ mPa.s}$  (cercles bleus) et  $100 \text{ mPa.s}$  (cercles rouges). Sur ce graphique, deux régimes apparaissent. Lorsque la viscosité de la goutte est faible par rapport à celle du film d'huile,

la vitesse est indépendante de  $\eta_w$  et est dix fois plus faible pour la LIS imprégnée à l'huile silicone de viscosité dix fois plus grande, ce qui suggère la localisation de la dissipation visqueuse dans l'huile. Le deuxième régime est atteint lorsque  $\eta_w \gg \eta_o$ . Les vitesses sont alors indépendantes de la viscosité de l'huile et inversement proportionnelles à la viscosité de l'eau. La dissipation visqueuse se localise ainsi dans la goutte.

Ces expériences ne donnent cependant pas d'information sur la dépendance en la vitesse de ces forces de frictions.

## II.2.2 Nature de chacune de ces frictions

Les frictions dans la goutte d'eau et dans l'huile sont étudiées séparément, en se plaçant dans des conditions de viscosité extrêmes :  $\eta_w \gg \eta_o$  puis  $\eta_w \ll \eta_o$ . En mesurant la vitesse de dévalement  $V$  pour différentes forces motrices, la relation entre la friction et la vitesse peut être établie. Avec le montage expérimental utilisé, il est possible de changer la force motrice, et donc la friction, sur plus de deux ordres de grandeurs en variant l'angle d'inclinaison de la plaque de  $1^\circ$  à  $70^\circ$  et le volume des gouttes de  $5$  à  $20 \mu\text{L}$ .

### a Dissipation visqueuse dans la goutte

Dans un premier temps, on "isole" le régime pour lequel la dissipation est localisée dans la goutte. Pour ce faire, une goutte de viscosité  $\eta_w = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  est déposée sur une plaque imprégnée d'une huile nettement moins visqueuse ( $\eta_o = 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ). La vitesse terminale de la goutte est mesurée en fonction de l'angle d'inclinaison de la plaque ( $1^\circ < \alpha < 70^\circ$ ). Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure II.8

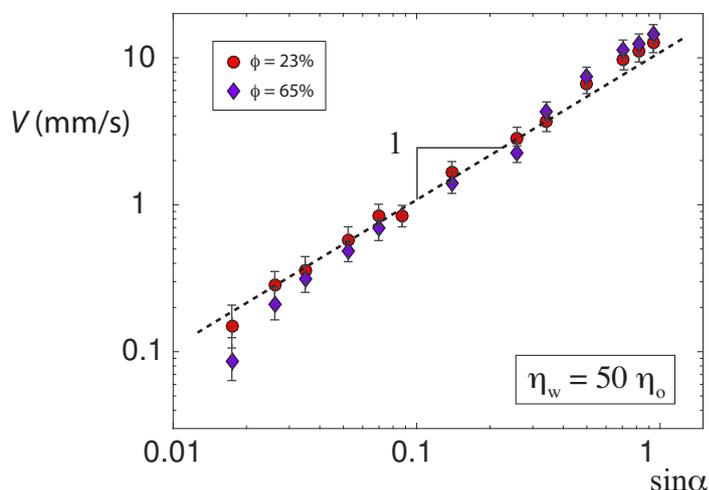


Fig. II.8: Vitesse terminale  $V$  de dévalement des gouttes ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) sur des LIS ( $\eta_o = 10 \text{ mPa}\cdot\text{s} \ll \eta_w$ ) en fonction de l'inclinaison de la plaque, pour deux plaques de densité de piliers respectives de 23% (cercles rouges) et 65% (losanges bleus). La hauteur  $h$  des piliers est de  $20 \mu\text{m}$ . La droite en pointillés, de pente 1, indique la relation linéaire entre vitesse et force motrice. Les points les plus à gauche du graphique ont une si faible vitesse que la friction est partagée entre la goutte et le ménisque d'huile, d'où la déviation à la linéarité observée. La sous-partie suivante est consacrée à la friction dans le ménisque.

Le volume et la densité de la goutte sont maintenus constants dans ces expériences. La

variation du sinus de l'angle correspond donc directement à la variation de la force motrice. Dans ce régime, la force motrice (et donc la friction) est proportionnelle à la vitesse. Ces observations sont cohérentes avec un modèle classique de dissipation visqueuse dans la goutte, suivant une friction de Stokes :

$$F_\eta \sim \eta_w V R, \quad (\text{II.2})$$

où le rayon de la goutte  $R$  correspond à la taille caractéristique sur laquelle le cisaillement s'établit. L'augmentation de la densité  $\phi$  des piliers (de 23% à 65%) ne modifie pas significativement la vitesse de la goutte (Fig. II.8). La présence de l'huile est nécessaire afin d'assurer l'absence d'adhésion, mais n'induit pas ici de glissement à son interface (chapitre I, partie I.3.2.a). Ainsi la dissipation dans ce régime, localisée dans le volume de la goutte, ne dépend pas fortement de la topologie de la surface. La couche d'huile se comporte, dynamiquement, telle une paroi solide.

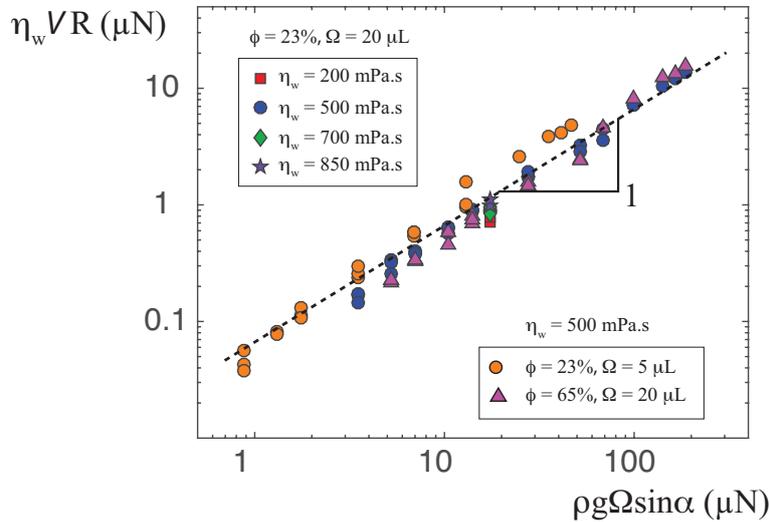


Fig. II.9: Loi d'échelle de la force de friction  $F_\eta \sim \eta_w V R$  en fonction de la force motrice  $F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$ . Les LIS considérées ( $\phi = 23\%$  et  $65\%$ ) sont imprégnées d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10 \text{ mPa.s} \ll \eta_w$ . La viscosité  $\eta_w$  et le volume  $\Omega$  de la goutte sont variés entre 200 et 850 mPa.s et entre 5 et 20  $\mu\text{L}$ , respectivement. La droite pointillée, de pente 1 et préfacteur 1/15, dévoile une loi de friction empirique  $F_\eta \simeq 15 \eta_w V R$ .

Sur la figure II.9, la force de friction en loi d'échelle (équation (II.2)) est tracée en fonction de la force de friction imposée, pour différentes surfaces, des gouttes de différents volumes et différentes viscosités.

## b Dissipation visqueuse dans l'huile

La même démarche est réalisée pour le régime pour lequel la dissipation visqueuse dominante est localisée dans l'huile ( $\eta_o \gg \eta_w$ ). Une goutte de viscosité  $\eta_w = 2 \text{ mPa.s}$  et de volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$  est déposée sur une plaque imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$ . Sa vitesse de dévalement est mesurée en fonction de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  (Fig. II.10).

Deux tendances se distinguent. Pour les inclinaisons faibles (de  $1^\circ$  à  $30^\circ$ ), la vitesse est proportionnelle au sinus de l'angle à la puissance 3/2 et dépend de la densité des piliers. Dans ce régime les vitesses restent modérées et le nombre capillaire dans l'huile,  $Ca = \eta_o V / \gamma_o$  est

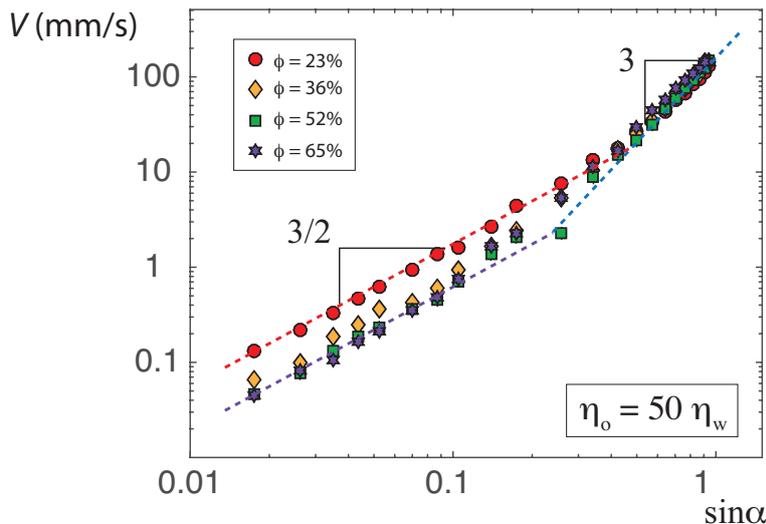


Fig. II.10: Vitesse terminale  $V$  des gouttes ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) dévalant sur des LIS ( $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s} \gg \eta_w$ ) en fonction de l'inclinaison de la plaque, pour des densités de piliers de 23% (cercles rouges), 36% (losanges orange), 52% (carrés verts) et 65% (étoiles violettes). La hauteur  $h$  des piliers est de  $20 \mu\text{m}$ . Les portions de droites en pointillés indiquent les deux dépendances non linéaires observées entre vitesse et force motrice. Un premier régime pour lequel  $V \propto \sin^{3/2} \alpha$  à faible  $\alpha$  est suivi d'un deuxième régime pour lequel  $V \propto \sin^3 \alpha$ . Dans le premier régime, l'augmentation de la densité des piliers diminue la vitesse des gouttes, tandis que dans le second régime la densité de piliers n'a pas d'effet majeur.

toujours inférieur à  $5 \cdot 10^{-3}$ . Aux grandes inclinaisons, la vitesse est proportionnelle au sinus de l'angle à la puissance 3 et ne dépend plus de  $\phi$ . La relation non linéaire entre la vitesse et l'angle dans ces deux régimes implique que la dépendance de la friction avec la vitesse est également non linéaire. Cela signifie que la taille caractéristique sur laquelle s'effectue le cisaillement est elle-même fonction de la vitesse.

La caractérisation de la friction dans l'huile à faibles et fortes inclinaisons fait l'objet de la partie suivante.

## II.3 Dissipation dans l'huile : des contributions multiples

### II.3.1 Les différents "coins" du ménisque

Lorsque la viscosité de l'huile est très grande devant celle de l'eau, la friction se localise dans l'huile. Aux faibles angles ( $\alpha < 30^\circ$ ), cette force dépend de la vitesse à la puissance  $2/3$  (Fig. II.10). Dans ce régime, les nombres capillaires dans l'huile restent faibles ( $Ca < 5 \cdot 10^{-3}$ ). Cette dépendance entre la force de friction et la vitesse rappelle celle mentionnée dans l'introduction, lors du déplacement de coins liquides en mouillage total sur des surfaces lisses (Cantat [128]). Or, le ménisque d'huile qui entoure le pied de la goutte forme précisément un coin liquide en mouillage total sur la LIS.

Dans la suite, nous adoptons une approche bidimensionnelle, schématisée sur les figures II.11 et II.12. Le ménisque est "artificiellement" séparé en deux parties : l'avant et l'arrière. Bien sûr, ce ménisque forme en réalité un *continuum* tout autour de la goutte. Cette approche

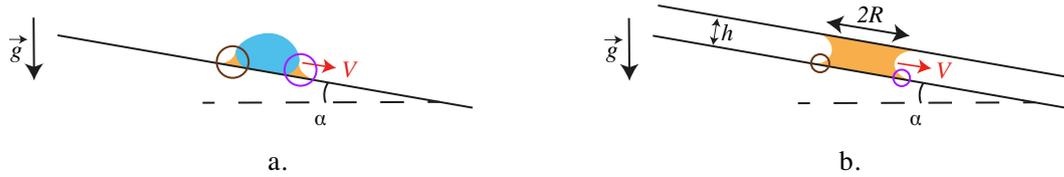


Fig. II.11: **a.** Schéma d'une goutte (en bleu) dévalant sur une LIS. Le ménisque d'huile entourant la base de la goutte est indiqué en orange. Dans cette approche bidimensionnelle, on distingue le ménisque "avant" (entouré en violet) et le ménisque "arrière" (entouré en marron). **b.** Schéma repris de l'article de Reyssat [129], où la friction dans une goutte d'huile est étudiée en gardant cette même perspective 2D. Trois contributions majeures à la friction sont distinguées : le volume de la goutte, les ménisques avant (entourés en violet) et les ménisques arrière (entourés en marron).

quasi 2D du calcul de la friction a cependant déjà été validée par Reyssat [129] dans le cas d'une goutte d'huile en mouillage total, confinée entre deux plaques de verre et dévalant sous l'effet de la pesanteur (Fig. II.11b). Trois contributions majeures à la force de friction y sont distinguées : le volume de la goutte, les coins avant et les coins arrière de la goutte. Dans le cas présent, la goutte, très peu visqueuse par rapport au ménisque, n'a qu'une faible contribution à la friction : la vitesse est quasi indépendante de la viscosité de l'eau (Fig. II.7). Notre étude se concentre donc sur les contributions des ménisques "avant" et "arrière" entourant la goutte.

Plus précisément, par la présence de la goutte qui crée des interfaces supplémentaires avec l'huile, on distingue dans notre cas quatre "coins", deux à deux analogues. Les parties avant et arrière du ménisque sont, en effet, chacune constituées de deux coins, l'un avançant et l'autre reculant. Les deux coins avançant sont notés I et III et les deux coins reculant sont notés II et IV. La figure II.12 indique la position de chacun de ces quatre "coins" considérés. Dans la suite, nous isolons la contribution des coins avançant de celle des coins reculant.

### a Friction dans les coins avançant (I et III)

Nous présentons ici un calcul en loi d'échelle de la force de friction dans le coin d'huile à l'avant de la goutte (le coin numéro I de la figure II.12). La force de friction dans ce coin correspond à l'intégrale de la contrainte visqueuse sur la surface du ménisque en contact avec le substrat. La double nature du substrat (liquide et solide) rend, cependant, la condition limite à cette interface complexe. Dans cette approche simplifiée du calcul de la force de friction, nous ne considérons que la contribution liée au déplacement du ménisque sur le haut des piliers. En effet, entre les piliers, le ménisque glisse sur le film d'huile, d'épaisseur comparable à sa taille (Fig. II.12b). La dissipation résultante est donc négligeable en comparaison à celle liée au déplacement du ménisque sur le haut des piliers (où la condition de non-glissement s'applique). La force de friction  $F_\eta$  s'écrit donc  $F_\eta \sim \phi F_\eta^s$ , où  $F_\eta^s$  est la friction lorsque le ménisque est en contact avec le haut des textures. Cette vision simplifiée est légitime car la taille caractéristique du ménisque est proche de celle des piliers (une dizaine de micromètres, Fig. II.12b). Le ménisque se déplace donc successivement sur le haut des piliers puis sur l'huile, ce qui permet bien de séparer ces deux contributions.

$F_\eta^s$  correspond à l'intégrale de la contrainte visqueuse sur la surface du ménisque en contact avec le haut des piliers. En notant  $L$  la taille caractéristique du ménisque,  $l_s$  la longueur de glissement au niveau du sommet des textures (généralement estimée à 1 nm

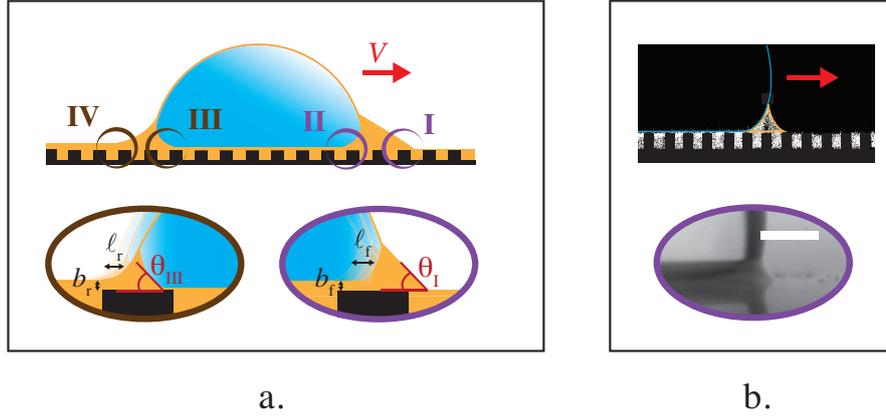


Fig. II.12: **a.** En haut : vision bidimensionnelle de la goutte et de ses ménisques avant et arrière. Les quatre coins principaux sont numérotés de I à IV. Les coins I et II sont situés à l'avant du ménisque et les coins III et IV à l'arrière. En dessous : zoom sur la partie avant et la partie arrière du ménisque. Les coins I et III sont analogues : ils forment un angle dynamique  $\theta_I$  et  $\theta_{III}$  dont la valeur augmente avec la vitesse. Les coins II et IV sont également analogues : ils déposent derrière leur passage un film d'huile d'épaisseur respective  $b_f$  et  $b_r$ . La contrainte visqueuse déforme ces ménisques dynamiques sur une longueur  $l_f$  et  $l_r$  par rapport à leur forme d'équilibre. **b.** Observations du ménisque d'huile à l'avant d'une goutte mobile. En haut : image prise au microscope confocal (en collaboration avec Philipp Baumli et Anke Kaltbeitzel, au Max Planck Institut for Polymer Research de Mayence). La présence d'un colorant fluorescent dans l'huile permet de la rendre visible (en gris) à la fois dans les textures et au niveau du ménisque. Le contour de la goutte est indiqué en bleu et celui du ménisque en orange. En bas : photo prise du ménisque à l'avant d'une goutte d'eau ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) dévalant sur une LIS ( $\eta_o = 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\alpha = 2^\circ$ ) à la vitesse  $V = 3 \text{ mm/s}$ . La barre d'échelle indique 0,4 mm. Ces images révèlent que la taille caractéristique du ménisque est proche de celle des textures.

pour les liquides usuels) et  $R$  le rayon de la goutte, on obtient :

$$F_\eta \sim \phi \int_{l_s}^L \eta_o \frac{V}{h(x)} R dx \quad (\text{II.3})$$

La hauteur locale du ménisque  $h(x)$  (Fig. II.13a) s'écrit, dans la limite des petits angles  $\theta_I$ ,  $h(x) \sim x\theta_I$ , où  $\theta_I$  correspond à l'angle dynamique effectif à l'avant du ménisque (Fig. II.13a). En remplaçant  $h$  on obtient :

$$F_\eta \sim \phi \eta_o \frac{V}{\theta_I} R \int_{l_s}^L \frac{1}{x} dx \sim \phi \beta \eta_o \frac{V}{\theta_I} R \quad (\text{II.4})$$

où  $\beta = \ln\left(\frac{L}{l_s}\right)$  est une constante d'ordre 10 ici.

L'angle  $\theta_I$  dépend de la vitesse : plus la goutte est rapide, plus  $\theta_I$  est grand. Cet angle dynamique peut être obtenu en loi d'échelle en équilibrant la force de friction dans le coin  $F_\eta$  (qui déstabilise l'interface), par la force capillaire de rappel à l'avant du ménisque, qui s'oppose à la déformation :  $\gamma R(1 - \cos\theta_I)$ . Dans la limite des faibles angles la force capillaire se simplifie :  $\gamma R\theta_I^2/2$  et permet d'obtenir la loi de Tanner :  $\theta_I \sim (\phi\beta Ca)^{1/3}$ , où  $Ca = \eta_o V/\gamma_o$  correspond au nombre capillaire dans l'huile. En remplaçant alors  $\theta_I$  dans l'équation (II.4), on obtient la force de friction :

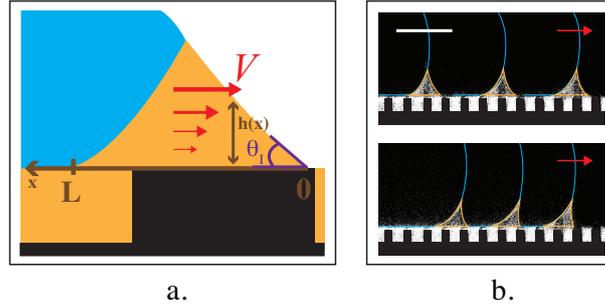


Fig. II.13: **a.** Schéma du ménisque avant (coin I) se déplaçant à la vitesse  $V$  sur le sommet d'un pilier. Un gradient de vitesse  $V/h$  s'établit dans le ménisque, où  $h(x)$  correspond à la hauteur locale, à une distance  $x$  de son extrémité. On note  $L$  l'extension latérale du ménisque et  $\theta_I$  l'angle de contact dynamique à son extrémité avant. **b.** Chronophotographie du ménisque à l'avant de la goutte. L'utilisation d'un microscope confocal et de colorants fluorescents permet d'isoler l'huile (à la fois dans les textures et le ménisque, en gris) du reste (l'eau, le solide et l'air sont noirs). En haut, les images sont espacées de 11,7 s ( $V = 10 \mu\text{m/s}$ ). En bas, les images sont espacées de 1,7 s ( $V = 200 \mu\text{m/s}$ ). Le contour de la goutte est indiqué en bleu et celui du ménisque en orange. On observe que la géométrie du ménisque dépend fortement de la vitesse. Plus la vitesse  $V$  est grande, plus l'angle à l'avant du ménisque est grand. L'échelle correspond à  $100 \mu\text{m}$ . Images réalisées au Max Planck Institut for Polymer Research de Mayence, avec Philipp Baumli et Anke Kaltbeitzel.

$$F_\eta \sim \gamma_o R (\beta \phi C a)^{2/3} \quad (\text{II.5})$$

La loi obtenue est sous-linéaire avec la vitesse. L'équilibre de cette friction avec la force motrice permet d'obtenir la loi suivante pour la vitesse :

$$V \sim \frac{1}{\phi \beta} \frac{\gamma_o}{\eta_o} \left( \frac{\rho g R^2}{\gamma_o} \right)^{3/2} (\sin \alpha)^{3/2} \quad (\text{II.6})$$

Le très faible glissement à l'interface avec le haut des piliers implique la présence du facteur logarithmique  $\beta$ , d'ordre de grandeur 10, qui freine significativement la goutte. Un raisonnement analogue peut être réalisé pour le coin III, qui est lui aussi un coin d'avancée. La friction résultante obtenue est alors similaire, au changement de tension interfaciale près (l'interface huile/air est remplacée par une interface huile/eau)<sup>1</sup>. L'existence d'une forte friction dans le coin III repose toutefois sur l'absence de dépôt de film d'huile sous la goutte au niveau de la région II. C'est cette région que nous analysons par la suite.

## b Friction dans les coins reculant (II et IV)

Les coins II et IV sur la figure II.12 sont également à l'origine d'une dissipation visqueuse importante, dans la mesure où l'huile y subit un cisaillement conséquent. En gardant une

1. Nous revenons par la suite (à plusieurs reprises) sur cette analogie entre le coin I et le coin III qui semble beaucoup plus subtile que ce qui pourrait être postulée. Cette analogie fait encore partie des questions ouvertes qui demeure à la fin de cette thèse. Cependant, comme nous le verrons par la suite (notamment à la partie II.3.2.b), si la dissipation dans le coin III ne suit pas cette loi d'échelle, alors elle est négligeable par rapport à celle du coin I et contribue donc de façon négligeable à la friction globale.

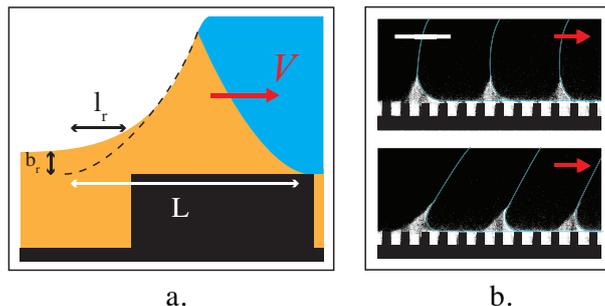


Fig. II.14: **a.** Schéma du ménisque arrière (coin IV) se déplaçant à la vitesse  $V$ . Le ménisque est déformé par la contrainte visqueuse par rapport au ménisque statique (indiqué en traits pointillés noirs) sur une distance  $l_r$  petite par rapport à la taille caractéristique du ménisque  $L$ . Un film d'huile d'épaisseur  $b_r$  est déposé derrière le ménisque. **b.** Chronophotographie du ménisque à l'arrière de la goutte obtenue au microscope confocal. En haut, les images sont espacées de 11,7 s ( $V = 10 \mu\text{m/s}$ ). En bas les images sont espacées de 1,7 s ( $V = 200 \mu\text{m/s}$ ). Le contour de la goutte est indiqué en bleu. Comme pour le ménisque avant (Fig. II.13), la forme du ménisque dépend directement de la vitesse. Plus la vitesse est grande, plus le ménisque est étiré. L'échelle correspond à une distance de  $100 \mu\text{m}$ . Images réalisées au Max Planck Institut for Polymer Research de Mayence, avec Philipp Baumli et Anke Kaltbeitzel.

vision bidimensionnelle de la goutte, ces ménisques se comportent comme dans la célèbre expérience de Landau & Levich [66] et Derjaguin [67]. Dans cette expérience, une plaque est plongée dans un bain liquide (de viscosité  $\eta_0$ ), puis tirée perpendiculairement à la surface du bain, à une vitesse  $V$  constante. Lorsque la plaque est tirée, le ménisque reliant l'interface plane du bain liquide à la plaque est déformé, et un film mince est déposé sur la plaque. L'épaisseur  $b$  déposée sur la plaque et la taille caractéristique  $l$  sur laquelle le ménisque est déformé résultent de la compétition entre les forces capillaires (qui s'opposent à l'étirement) et l'entraînement visqueux (à l'effet épaississant). Les deux inconnues  $b$  et  $l$  sont obtenues à l'aide de l'équation de Stokes : la force visqueuse par unité de volume ( $\eta V/b^2$ ) est équilibrée dans la zone déformée du ménisque par le gradient de pression ( $\Delta P/l$ , où  $\Delta P \sim \gamma/L$  correspond à la dépression dans le ménisque). On obtient ainsi :  $\eta V/b^2 \sim \gamma/(lL)$ . Une deuxième relation entre les deux inconnues est offerte par le raccordement des courbures à la frontière entre le ménisque statique, non perturbé par l'écoulement, et le ménisque dynamique. La courbure dans le ménisque statique est d'environ  $1/L$ . Le ménisque dynamique, quant à lui, ne concerne que la région dont l'interface est perturbée par l'écoulement. Le nombre capillaire dans l'huile étant très faible ( $Ca < 10^{-3}$ ), seules les régions de faibles épaisseurs et soumises aux plus forts cisaillements sont déformées par l'écoulement. Le ménisque dynamique relie donc le film plat d'épaisseur  $b$  au ménisque statique à une distance relativement faible de la plaque, du même ordre de grandeur que  $b$ . La courbure dans le ménisque dynamique s'exprime donc  $b/l^2$ , car  $l \gg b$ . On obtient alors par le raccordement asymptotique des deux courbures :  $h/l^2 \sim 1/L$ , et il en résulte :

$$l \sim LCa^{1/3} \quad \& \quad b \sim LCa^{2/3}, \quad (\text{II.7})$$

où  $Ca$  correspond au nombre capillaire dans le ménisque. Ce calcul suppose  $b \ll l \ll L$  c'est-à-dire que le nombre capillaire est faible ( $Ca < 10^{-3}$ ). Cette condition est nécessaire pour que la déformation due aux contraintes visqueuses reste circonscrite aux régions très

proches de la paroi<sup>1</sup>. C'est bien le cas dans nos expériences à faibles angles ( $\alpha < 30^\circ$ ). La force de friction dans ce coin arrière (IV) s'exprime alors comme l'intégrale de la contrainte  $\eta V/b_r$  sur la surface dynamique cisailée  $l_r R$ , d'où l'expression finale suivante :

$$F_\eta \sim \frac{\eta V}{b_r} l_r R \sim \gamma_o R C a^{2/3} \quad (\text{II.8})$$

Comme nous le verrons expérimentalement par la suite, cette force de friction est très peu dépendante de la densité de piliers, au contraire de la force de friction dans les coins I et III.

Un calcul analogue peut être réalisé pour le coin II en remplaçant la tension de surface de l'huile  $\gamma_o$  par la tension interfaciale entre l'huile et l'eau  $\gamma_{wo}$ . Cependant, il existe dans ce cas une ambiguïté sur la courbure du ménisque statique à prendre en compte : est-ce la taille caractéristique du ménisque  $L$  (de l'ordre de la dizaine de micromètres) ou celle de la goutte  $R$  (de l'ordre du millimètre)? La réponse à cette question n'est pas évidente. Les schémas caricaturaux de la figure II.15 illustrent la possible grande différence entre ces deux courbures, qui remet potentiellement en question l'analogie faite entre les coins I et III et les coins II et IV. Nous reviendrons sur cette question par la suite (partie II.3.2 et chapitre 3). Cependant, pour les coins II et IV cela ne change pas la loi d'échelle, indépendante de cette longueur (qui est présente à la fois dans les expressions de  $b$  et  $l$ ).

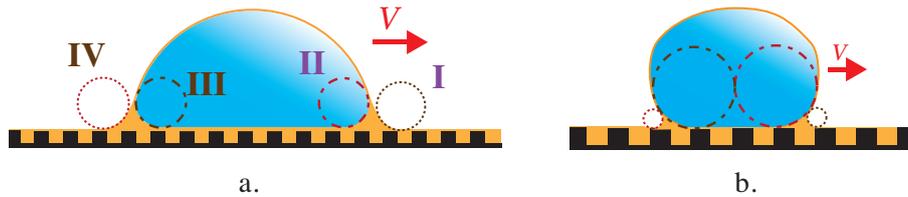


Fig. II.15: Schémas, volontairement caricaturaux, illustrant les différentes courbures présentes à l'interface d'une goutte sur une LIS. Les courbures des coins I et IV sont indiquées par les cercles pointillés, et celles des coins II et III par des cercles en tirets. Il n'est pas évident de déterminer si les courbures les plus fidèles sont celles proposées sur le schéma de gauche ou sur celui de droite. La possible différence entre les courbures des coins I et III et des coins II et IV (schéma de droite) souligne une potentielle différence cruciale entre ces coins pourtant considérés "analogues".

Cette force de friction suit la même loi d'échelle que pour les coins I et III : la friction est proportionnelle à la vitesse à la puissance  $2/3$ . Cette friction repose toutefois sur le dépôt dynamique d'un film mince. Avec des plaques rugueuses, Seiwert *et al.* ont montré qu'en dessous d'une vitesse critique  $V^* \sim (\gamma/\eta)(h/R)^{3/2}$ , aucun film n'est entraîné. La force de friction dans les coins II et IV ne suit alors pas la loi d'échelle II.8. Des expériences récentes de dynamiques de bulles confinées dans des cellules de Hele-Shaw rugueuses tendent à affirmer que lorsqu'il n'y a pas de dépôt, la friction dans les coins II et IV est très fortement amoindrie (voir annexe 3). Nous revenons par la suite sur l'existence ou non de ces dépôts dynamiques, et sur la friction qui en résulte.

Les expressions établies pour la force de friction dans les coins avançant (II.5) - coins I et III - et reculant (II.8) - coins II et IV - conduisent donc à la même loi d'échelle :

1. Le cas du dévalement à grand nombre capillaire est étudié au chapitre 5. Nous verrons qu'alors l'interface de la goutte est significativement déformée par les contraintes visqueuses

$F_\eta \sim \gamma R Ca^{2/3}$ . La vitesse est alors obtenue en égalisant la force motrice et cette force de friction :

$$V \sim \frac{\gamma}{\eta} \left( \frac{\rho g R^2 \sin \alpha}{\gamma} \right)^{3/2} \quad (\text{II.9})$$

La dépendance sous-linéaire avec le sinus de l'angle correspond aux observations de la figure II.10, ainsi qu'à celles restées jusque-là inexplicées dans la littérature (Fig. I.32). Pour confirmer cette loi, la dépendance de la vitesse avec le rayon de la goutte à la puissance 3 est vérifiée en faisant varier le volume de la goutte de 1  $\mu\text{L}$  à 40  $\mu\text{L}$  (Fig. II.16).

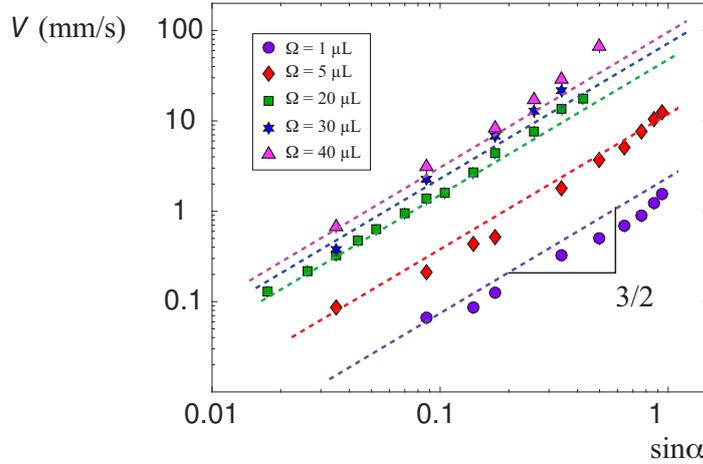


Fig. II.16: Vitesse de dévalement de gouttes d'eau ( $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) le long d'une LIS ( $\phi = 23\%$ ,  $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) en fonction de l'inclinaison de la plaque. Le volume des gouttes est varié de 1 à 40  $\mu\text{L}$ . Le préfacteur des droites pointillées suit la dépendance en  $R^3$  (linéaire avec  $\Omega$ ) prédite par l'équation (II.9)

### c Intersection entre les régimes

Dans des conditions extrêmes de rapport de viscosités, il est possible de se placer exclusivement dans un des deux régimes (Fig. II.8 et II.10 où  $\eta_o/\eta_w$  vaut respectivement 1/50 et 50). Lorsque ce rapport est intermédiaire, la transition entre les deux régimes de friction (dans le ménisque et dans la goutte) est observable à une vitesse critique  $V_c$  (Fig. II.17).

Sur la figure II.17a, la vitesse est tracée en fonction du sinus de l'angle en coordonnées logarithmiques, pour un rapport de viscosité modéré  $\eta_o/\eta_w = 0,2$ . On observe aux faibles vitesses une pente  $3/2$ , signe de la dissipation dans les ménisques d'huile. Lorsque l'inclinaison de la plaque est augmentée, la vitesse devient proportionnelle au sinus de l'angle car la dissipation se localise dans la goutte. Cette dépendance de la nature de la friction dominante avec la vitesse peut être comprise en traçant qualitativement l'allure des deux forces de friction en fonction de la vitesse de dévalement en coordonnées linéaires (Fig. II.17b). Sur ce graphique, deux régions apparaissent. L'une à petite vitesse où la dissipation visqueuse dominante a lieu dans les ménisques d'huile, l'autre à plus grande vitesse où la dissipation se localise dans la goutte. Si on change la viscosité de l'eau par rapport à celle de l'huile, la pente de la droite bleu change et l'intersection de ces deux forces de friction est déplacée.

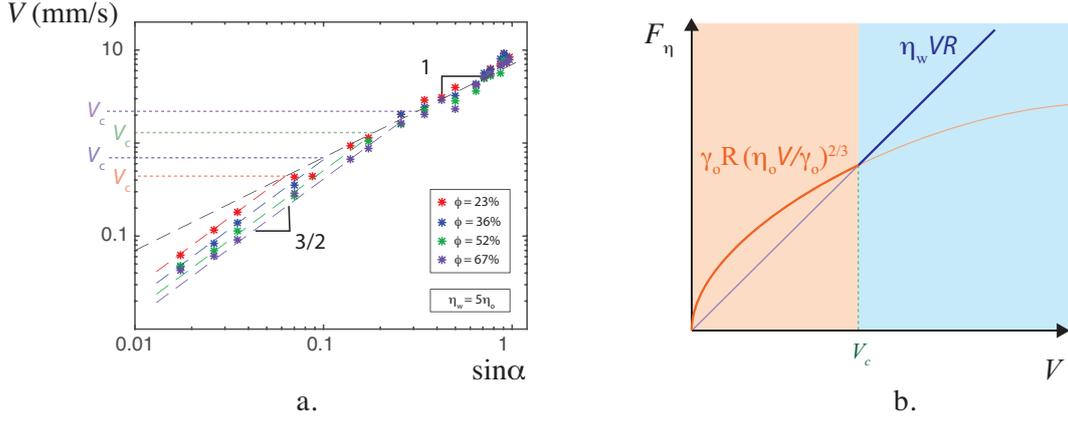


Fig. II.17: **a.** Vitesse  $V$  de dévalement d'une goutte de viscosité  $\eta_w = 500$  mPa.s sur une LIS imprégnée d'huile silicone ( $\eta_o = 100$  mPa.s) en fonction du sinus de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  pour différentes densité de piliers  $\phi$ . Le rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$  est modéré, et permet d'observer les deux régimes de friction. Aux faibles inclinaisons, la friction sous-linéaire dans le ménisque d'huile domine, tandis qu'aux grands angles, c'est la friction dans la goutte qui domine. **b.** Cette transition est illustrée de manière différente sur ce diagramme en coordonnées linéaires, représentant les expressions des deux frictions visqueuses principales s'opposant au mouvement de la goutte, en fonction de la vitesse de dévalement.

De manière plus quantitative,  $V_c$  est obtenue en égalisant les forces de friction dans l'eau et dans l'huile :  $\eta_w V_c R$  et  $R \gamma_o (\eta_o V_c / \gamma_o)^{2/3}$  :

$$V_c \sim \gamma_o \left( \frac{\eta_o^2}{\eta_w^3} \right) \quad (\text{II.10})$$

Pour le rapport  $\eta_o/\eta_w = 1/5$ , on trouve  $V_c = 1,5$  mm/s, en bon accord avec les données de la figure II.17. Cette transition se produit pour un rapport de viscosités critique  $(\eta_w/\eta_o)_c$ , comme illustré sur la figure II.7. L'expression de ce rapport critique est obtenue en égalisant les vitesses des deux régimes :

$$\left( \frac{\eta_w}{\eta_o} \right)_c \sim \frac{1}{R} \sqrt{\frac{\gamma_o}{(\rho g \sin \alpha)}} \quad (\text{II.11})$$

Pour  $\alpha = 5^\circ$  et des gouttes millimétriques, ce rapport de viscosité critique est d'ordre 10, en accord avec les données de la figure II.7.

### II.3.2 Une friction contrôlable par les textures

Pendant que ces travaux étaient effectués à l'ESPCI, une équipe américaine se posait des questions similaires et a publié simultanément un article sur la friction de goutte sur les LIS (Daniel *et al.* [49]). Leur montage expérimental repose sur la mesure directe de la force de friction par un cantilever introduit dans une goutte. Lorsque la surface est mise en mouvement à la vitesse  $V$ , la courbure du cantilever permet de mesurer directement la force de friction avec une précision estimée à  $0,1 \mu\text{N}$ . L'avantage principal de ce montage est la très grande précision obtenue aux faibles vitesses (inaccessibles avec le dévalement à cause de l'imprécision sur l'angle d'inclinaison d'environ  $1^\circ$ ). Cependant, leur montage trouve ses limites aux grandes vitesses car la goutte se détache facilement du cantilever.

Leurs données sont donc complémentaires aux nôtres, et permettent d'étendre les plages de données étudiées.

### a Mesures interférométriques

Par des expériences d'interférométrie, Daniel *et al.* [49] mesurent l'épaisseur  $b_f$  du film d'huile déposé sous la goutte, derrière le coin II (Fig. II.18). Leurs résultats confirment ce qui est attendu : lorsque la surface est lisse, l'épaisseur déposée suit la théorie de Landau & Levich [66] et Derjaguin [67] (LLD) :  $b_f \sim RCa^{2/3}$  (voir la partie II.3.1.b). Lorsque la surface est texturée par des piliers de hauteur  $h$ , les épaisseurs déposées suivent la prédiction de Seiwert *et al.* [65] : aucun film n'est déposé au-dessus des textures pour des vitesses inférieures à une vitesse critique  $V^*$ . Pour  $V > V^*$ , l'épaisseur tend vers la théorie de LLD. L'absence de dépôt sous la goutte à  $V < V^*$  s'explique par le glissement du ménisque sur le film d'huile. La contrainte visqueuse dans le ménisque, significativement réduite par ce glissement, ne permet pas de déformer l'interface eau/huile au niveau du coin II pour déposer un film tant que la vitesse n'est pas suffisamment grande.

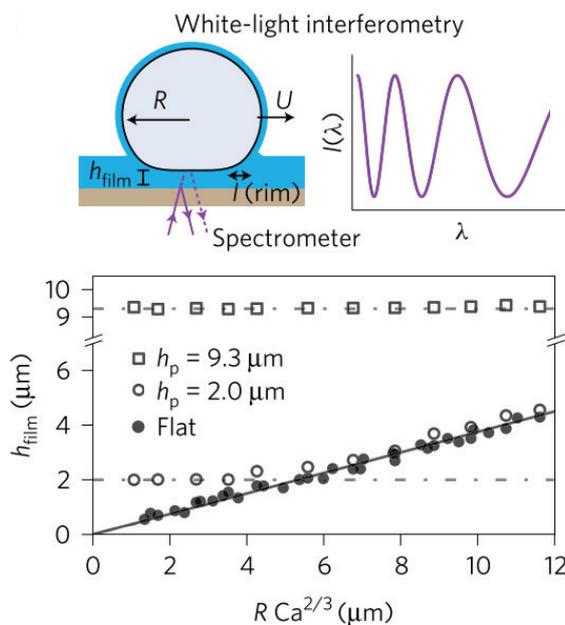


Fig. II.18: Mesures par interférométrie de l'épaisseur du film déposé sous des gouttes de volume  $\Omega$  compris entre 5 et 10  $\mu\text{L}$  et déplacées à des vitesses  $V$  comprises entre 0,05 et 0,6 mm/s. Lorsque la surface est lisse, l'épaisseur suit la loi de Landeau-Levich-Derjaguin (cercles pleins). Lorsque la surface est texturée, l'épaisseur déposée suit le modèle de Seiwert *et al.* [65] (cercles et carrés vides) (crédit : Daniel *et al.* [49]).

*Remarque : Les données de Daniel et al [49] permettent de revenir sur la remarque faite dans la partie II.3.1.b concernant l'ambiguïté sur la courbure statique à prendre en compte dans le cas du coin II. Leurs résultats suggèrent que la courbure à prendre en compte serait le rayon de la goutte  $R$ . Nous prendrons donc cette valeur dans la suite pour ce coin. Nous reviendrons encore sur cette question dans la suite car c'est un point important, qui reste une question ouverte.*

## b Étude de la friction des coins II et III

Une goutte déposée sur une LIS possède quatre coins dynamiques (Fig. II.19). Des solutions existent pour étudier séparément la contribution de chaque coin. Dans une cellule de Hele-Shaw, Étienne Reyssat a récemment caractérisé la friction propre aux coins I et IV par des expériences de sédimentation de gouttes mouillantes (Reyssat [129], Fig. II.11 et II.19). J'ai pu collaborer avec son équipe sur l'expérience complémentaire de remontée de bulles d'air confinées entre deux plaques, lisses et rugueuses. Dans cette configuration, ce sont les coins "intérieurs" II et III qui sont présents (Fig. II.19).



Fig. II.19: Gauche : goutte dévalant sur une LIS. Dans cette vision bidimensionnelle, le ménisque d'huile entourant le pied de la goutte est caractérisé par quatre coins d'huile, dont la géométrie dépend de la vitesse. Milieu : goutte mouillante dévalant entre deux plaques parallèles (expérience de Reyssat [129]). Dans ce cas, les coins extérieurs I et IV sont présents et leur friction est déduite de la vitesse. Droite : bulle confinée entre deux plaques parallèles plongées dans un bain d'huile (expérience décrite en annexe 3). Dans ce cas, se sont les coins "intérieurs" II et III qui sont présents.

La vitesse d'une bulle confinée entre deux plaques de verre plongées dans un bain d'huile est mesurée en fonction de l'angle d'inclinaison des plaques. Les dimensions de la cellule et de la bulle ont été choisies de telle sorte que la friction liée à l'écoulement volumique de l'huile autour de la bulle soit inférieure à celle induite par les coins II et III (bulle de petit rayon  $R \simeq 2H$  et faible espacement  $H$ ). Lorsque les plaques sont lisses, la vitesse est proportionnelle au sinus de l'angle à la puissance  $3/2$ , quel que soit l'angle d'inclinaison (cercles bleus de la figure II.20). Dans ce cas, le moindre mouvement de la bulle déforme l'interface au niveau du coin II et entraîne le dépôt d'un film sous la bulle. La force de friction au niveau de ce coin s'écrit  $F_\eta \sim \gamma R C a^{2/3}$  (Cantat [128], Reyssat [129]) et conduit à une expression de la vitesse proportionnelle à la force motrice à la puissance  $3/2$  (voir partie II.3.1.b). Le coin III est un coin avançant, et la même loi d'échelle régit sa contribution à la friction globale.

Pour des plaques rugueuses, deux régimes sont observés (cercles verts de la figure II.20). Aux faibles angles, la vitesse est proportionnelle au sinus de l'angle et est nettement supérieure à celle du cas lisse. Les rugosités permettent donc de diminuer la friction. Dans ce régime, la vitesse est inférieure à la vitesse critique  $V^*$  et aucun film n'est déposé sous la bulle. À partir d'un angle critique, correspondant à la vitesse critique  $V^*$ , la contrainte visqueuse dans le coin II déforme suffisamment l'interface de la bulle pour permettre le dépôt d'un film derrière le coin II. La dissipation majoritaire se localise de nouveau dans ce coin, et les vitesses observées sont les mêmes, que les plaques soient lisses ou rugueuses. Cette expérience permet de faire plusieurs remarques essentielles :

- À faibles vitesses, la force de friction est fortement amoindrie au niveau du coin II grâce au glissement introduit par les rugosités. Cela signifie que l'on peut "contrôler" la force de friction au niveau du coin II grâce à la hauteur  $h$  des piliers. Lorsque les piliers sont suffisamment hauts, la friction dans le coin II est fortement réduite. Ceci fait l'objet de la sous-partie suivante, dans laquelle la force de friction sur les LIS est également contrôlée grâce à la hauteur des piliers.

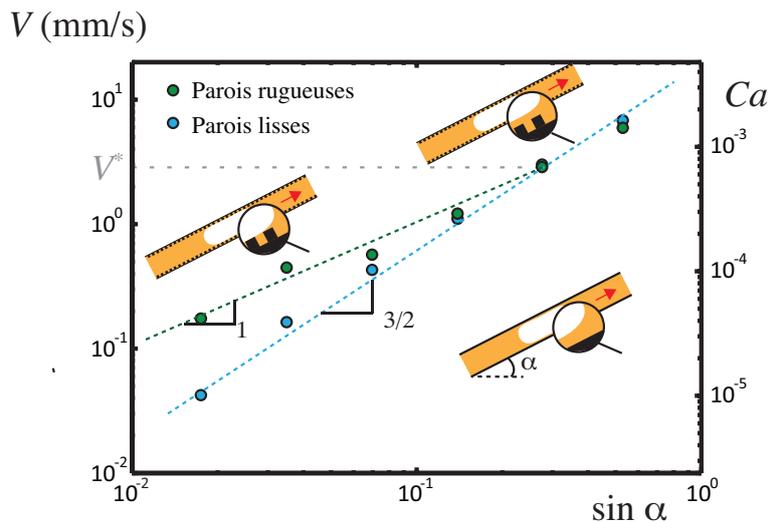


Fig. II.20: Vitesse  $V$  de remontée d'une bulle confinée entre deux plaques lisses (cercles bleus) ou rugueuses (cercles verts), plongées dans un bain d'huile, en fonction de l'angle d'inclinaison des plaques. Lorsque les angles sont faibles, la vitesse dans le cas des parois rugueuses est plus grande que dans le cas lisse, traduisant le glissement introduit par les rugosités. Au dessus d'une vitesse critique  $V^*$ , les vitesses se superposent pour les cellules lisses et rugueuses et la friction dominante s'exprime  $F_\eta \sim \gamma R C a^{2/3}$  (crédit : Manon L'Estimé, voir en annexe 3).

- Le fait que les vitesses soient similaires pour les plaques lisses ( $\phi = 100\%$ ) et rugueuses ( $\phi = 23\%$ ) lorsque  $V > V^*$  (Fig. II.20) constitue une preuve expérimentale que la force de friction dans le coin II ne dépend pas de la densité des piliers<sup>1</sup> (contrairement à celle des coins I et III - comme cela a été vu dans la partie II.3.1.a).

- Cette expérience pose clairement la question de la contribution du coin III à la force de friction. En effet, lorsqu'il n'y a pas de film déposé sous la bulle ( $V < V^*$ ), le coin III devrait être à l'origine d'une force de friction non linéaire  $F_\eta \sim \phi \gamma R C a^{2/3}$ , comme discuté dans la partie II.3.1.a. Cela est en contradiction avec les données expérimentales du graphique II.20 où la vitesse est proportionnelle à la force motrice dans ce régime. Une explication possible réside dans un point soulevé précédemment : le rayon de courbures du coin III est grand par rapport à la taille des textures, ce qui atténuerait la dissipation dans ce coin "étendu". Ainsi, les coins I et III dans le cas des LIS ne sont peut être pas analogues, comme postulé dans la partie II.3.1.a, mais peut-être que seul le coin I freine véritablement la goutte. Ceci reste cependant une question ouverte et ces travaux ne permettent pas de conclure sur ce point.

### c La hauteur des piliers : paramètre clé pour contrôler la friction

Comme démontré par Seiwert *et al.* [65], la vitesse critique  $V^*$  à atteindre pour qu'un film soit déposé derrière les coins II et IV correspond, en loi d'échelle, à la vitesse nécessaire pour déposer un film d'épaisseur  $h$  sur une surface lisse, soit  $V^* \sim (\gamma_{wo}/\eta_o)(h/R)^{3/2}$  pour le coin II. Pour  $V < V^*$ , aucun film n'est déposé sous la goutte ou derrière elle. La friction dans les coins II et IV est alors nettement amoindrie (partie II.3.2.b) et c'est dans le coin I que la dissipation visqueuse domine.

1. Cependant  $V^*$  est une fonction décroissante de la fraction de piliers  $\phi$ , comme le montre l'expérience en annexe 3. La transition entre les deux régimes dépend, elle, donc de  $\phi$ .

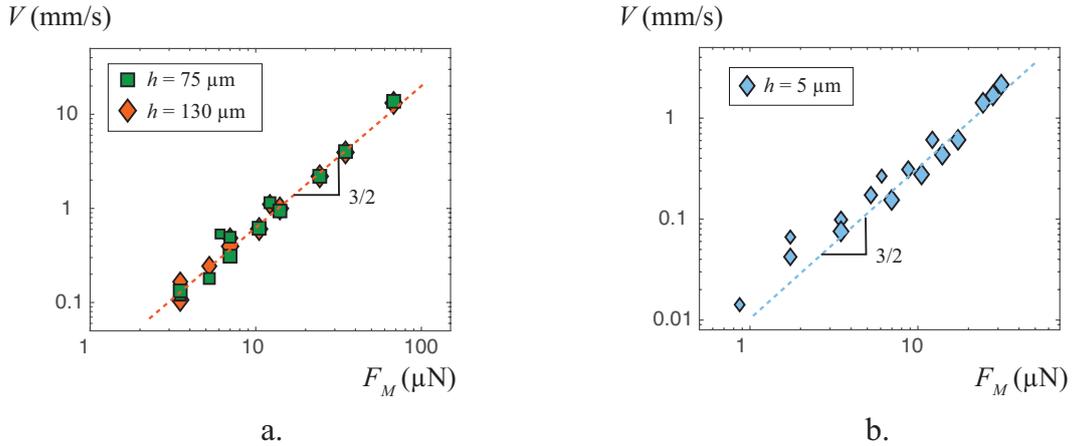


Fig. II.21: Vitesse de dévalence  $V$  en fonction de la force motrice  $F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$ , pour des surfaces à grands (a) et petits (b) piliers. Les surfaces sont imprégnées d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 100$  mPa.s. Dans les deux cas la vitesse est proportionnelle à la force motrice à la puissance  $3/2$ . Le préfacteur en revanche n'est pas le même (figure II.22).

Pour valider cette hypothèse d'une friction majoritaire dans le coin I, des expériences ont été réalisées sur des surfaces texturées avec des piliers de très grande taille ( $h = 75$  et  $130$   $\mu\text{m}$ ,  $\eta_o = 100$  mPa.s - pour lesquelles  $V^* \sim 6$  mm/s) et avec des piliers de très petite taille ( $h = 2$   $\mu\text{m}$ ,  $\eta_o = 100$  mPa.s - pour laquelle  $V^* \sim 10$   $\mu\text{m/s}$ ). Dans le premier cas, la haute taille des piliers empêche le dépôt d'un film derrière le coin II dans la gamme de vitesses explorées. La contribution de ce coin à la force de friction est alors fortement amoindrie (partie II.3.2.b). Dans le second cas, la hauteur des piliers est suffisamment faible pour qu'un film soit toujours déposé derrière le coin II (dans la gamme de vitesse explorée).

La mesure de la vitesse de dévalence en fonction de l'angle d'inclinaison des plaques confirme que la vitesse est proportionnelle à la force motrice à la puissance  $3/2$ , quelle que soit la hauteur des piliers (Fig. II.21). Cependant, le préfacteur devant la force de friction dépend de la hauteur des piliers et est environ 60% supérieur dans le cas des petits piliers. Cette différence de préfacteur montre bien que lorsqu'un film est déposé sous la goutte, la friction supplémentaire dans le coin II augmente significativement la dissipation visqueuse.

Sur la figure II.22, les données expérimentales obtenues par Daniel *et al.*[49] sont directement comparées aux données expérimentales obtenues par les expériences de dévalence. On observe une parfaite cohérence entre ces deux sources de données. De plus, pour des piliers de tailles intermédiaires ( $h = 5$  et  $9$   $\mu\text{m}$ ), on observe une transition entre une friction "faible", localisée dans les coins I et III uniquement, et une friction "forte", pour laquelle les quatre coins participent à la friction. Cette transition est atteinte à des vitesses plus grandes pour les piliers de  $9$   $\mu\text{m}$  par rapport à ceux de  $5$   $\mu\text{m}$ ; ce qui est cohérent avec le fait que plus les piliers sont hauts, plus la vitesse critique  $V^*$  à atteindre pour déposer un film derrière les coins II et IV est grande.

Cette dernière expérience clôturera l'étude de la friction dans l'huile aux faibles angles ( $\alpha < 30^\circ$ ), et le régime extrêmement non linéaire observé pour les grands angles est désormais adressé.

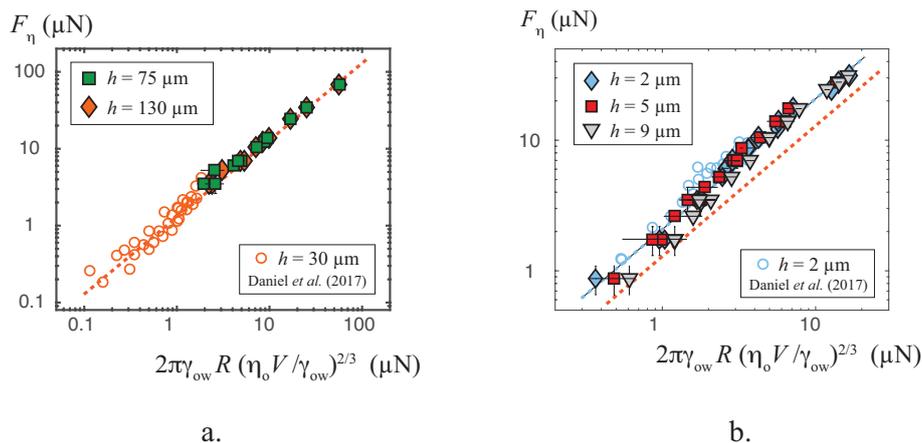


Fig. II.22: Friction  $F_\eta$  en fonction de la loi d'échelle théorique pour des surfaces à grands (a) et petits (b) piliers. Les graphes superposent nos données (pour lesquelles  $F_\eta = F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$ ) et celles de Daniel *et al.* [49] (pour lesquelles  $F_\eta$  est mesurée par la déflexion d'un cantilever) a. Pour les surfaces à hauts piliers, aucun film n'est déposé sous la goutte. La friction majoritaire se localise dans le coin I. La droite de pente 1 passant par les données a pour préfacteur 1,3. b. La taille des piliers est ici suffisamment faible pour qu'un film soit déposé derrière le coin II. La droite de pente 1 passant par les données a comme préfacteur 2,1, soit environ 60% de plus que le préfacteur obtenu pour les hauts piliers. Les surfaces ont toutes une densité de piliers de 23%

### II.3.3 Friction aux grands angles ( $\alpha > 30^\circ$ )

Aux angles d'inclinaisons plus importants ( $\alpha > 30^\circ$ ), on observe un écart avec le modèle de friction sous linéaire dans les ménisques présenté jusque là (à la LLD et Tanner). Les vitesses obtenues sont plus grandes que celles prédites par une dissipation visqueuse dans les coins, ce qui suggère une forte chute de la friction générée dans ces régions. La transition vers ce régime a lieu à des vitesses de la goutte de l'ordre de 1 cm/s lorsque  $\eta_o = 100$  mPa.s (Fig. II.10), ce qui correspond à des nombres capillaires dans l'huile de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-2}$ . Les contraintes visqueuses dans le ménisque sont alors très grandes et le déforment très fortement. De plus, la goutte avance tellement vite que le ménisque n'a pas nécessairement le temps de se former. Dans ce cas, le ménisque n'existe plus vraiment, ce qui expliquerait la disparition de la dissipation de coin constatée. Une illustration "spéculative" de la disparition du ménisque est représentée sur la figure II.23.



Fig. II.23: Évolution possible de la forme du ménisque à l'avant de la goutte en fonction de la vitesse de la goutte. De gauche à droite, la vitesse est de plus en plus grande. Lorsque la vitesse de la goutte atteint le même ordre de grandeur que la vitesse de formation du ménisque, la géométrie adoptée par le ménisque reste encore à déterminer.

Dans ce nouveau régime, la vitesse est indépendante de la densité de piliers (Fig. II.10). La dissipation ne dépend donc plus de la surface. Il est difficile de comprendre ce régime car nos expériences nous donnent assez peu d'informations sur l'existence et la forme du

ménisque, ainsi que sur l'épaisseur du film d'huile sous la goutte, et son évolution dans le temps. Il est même difficile d'affirmer qu'une nouvelle loi d'échelle est atteinte car les points expérimentaux ne s'étendent pas sur une plage suffisamment importante. Les travaux d'imagerie au microscope confocal actuellement en cours au Max Planck Institut of Polymer Research, en collaboration avec Philipp Baumli, Abhinav Naga et Doris Vollmer, donneront des informations plus précises sur la structure du ménisque en temps réel.

## II.4 Surfaces adhésives

Les expériences précédentes ont toutes été réalisées sur des surfaces pour lesquelles l'adhésion est non mesurable, du fait de la présence stable d'un film nanométrique d'huile sur le haut des textures obtenue par dépôt de Glaco. Lorsque ce film n'est pas stable, l'adhésion est significative, et les angles d'équilibre d'avancée  $\theta_a$  et de reculée  $\theta_r$  de la goutte ne sont pas égaux. La goutte perd sa symétrie et un coin se forme à son arrière. L'objectif de cette partie est de démontrer que la nature de la friction visqueuse d'une goutte dévalant sur une LIS adhésive est similaire à celle obtenue sur une LIS non adhésive.

La vitesse  $V$  d'une goutte de  $20 \mu\text{L}$  dévalant sur une surface texturée ( $\phi = 23\%$ ), imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o$  comprise entre 10 et 1000 mPa.s et inclinée de  $40^\circ$ , est mesurée en fonction de la viscosité de la goutte  $\eta_w$ . L'angle d'inclinaison choisi est grand, afin d'être bien au dessus de l'angle critique de dévalement  $\alpha^*$  d'une goutte de  $20 \mu\text{L}$  (ici environ égal à  $15^\circ$ ). Comme pour les surfaces sans adhésion, deux régimes apparaissent sur la figure II.24. Le premier est caractérisé par une dissipation visqueuse localisée dans l'huile, le second par une dissipation visqueuse localisée dans la goutte.

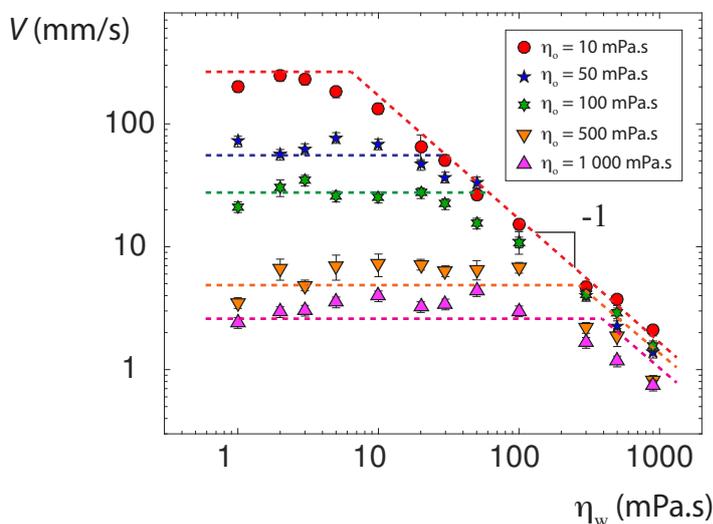


Fig. II.24: Vitesses de dévalement de gouttes ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) en fonction de leur viscosité  $\eta_w$ , sur une LIS non traitée au Glaco ( $\phi = 23\%$ ,  $\alpha^* \simeq 15^\circ$ ), imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o$  comprise entre 10 et 1000 mPa.s, et inclinée d'un angle  $\alpha = 40^\circ > \alpha^*$ . Comme pour les surfaces non adhésives (Fig. II.7), deux régimes asymptotiques apparaissent, indiqués par les courbes en pointillés.

Qualitativement, la figure II.24 est similaire à celle obtenue pour les surfaces sans adhésion (Fig. II.7). Nous cherchons maintenant à caractériser la nature de la friction dans ces deux

régimes dynamiques observée, en suivant la même démarche que précédemment.

### II.4.1 Dissipation dans la goutte

Lorsque  $\eta_w \gg \eta_o$ , la dissipation visqueuse se localise dans la goutte d'eau. Pour étudier la nature de la friction, la vitesse de dévalement d'une goutte de 20  $\mu\text{L}$ , de viscosité  $\eta_w = 500$  mPa.s, est mesurée en fonction de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  de la plaque. L'adhésion des surfaces dépend de leur fraction de piliers et l'angle critique de dévalement  $\alpha^*$  d'une goutte d'eau de 20  $\mu\text{L}$  varie de  $15^\circ$  à  $40^\circ$ , lorsque la densité de piliers  $\phi$  varie de 23% à 65%. La vitesse est alors une fonction affine du sinus de l'angle d'inclinaison (Fig. II.25a). En-dessous d'un poids critique, d'autant plus grand que la densité de piliers est grande, la goutte reste immobile, la force d'adhésion étant trop importante. La force d'adhésion  $F_{adh}$  est égale au poids effectif nécessaire à la mise en mouvement de la goutte :

$$F_{adh} = \rho g \Omega \sin \alpha^* , \quad (\text{II.12})$$

où l'angle critique de dévalement  $\alpha^*$  dépend de  $\Omega$  et  $\phi$ . En prenant en compte cette force d'adhésion dans l'équation de la dynamique, on obtient :

$$F_M = F_\eta + F_{ad} , \quad (\text{II.13})$$

c'est-à-dire :

$$\rho g \Omega \sin \alpha = F_\eta + \rho g \Omega \sin \alpha^* \quad (\text{II.14})$$

Ainsi, en retranchant la force d'adhésion à la force motrice, la proportionnalité entre la vitesse et cette force motrice effective est rétablie (Fig. II.25). La forte dispersion des données de la figure II.25b s'explique par la probable inhomogénéité de l'adhésion sur la surface.

### II.4.2 Dissipation dans l'huile

La vitesse de dévalement de gouttes d'eau peu visqueuses ( $\eta_w = 2$  mPa.s) est ensuite mesurée sur des LIS plus visqueuses ( $\eta_o = 100$  mPa.s  $\gg \eta_w$ ). En représentant la vitesse en fonction de la force motrice effective  $F_M^* = \rho g \Omega (\sin \alpha - \sin \alpha^*)$ , prenant en compte l'adhésion, les deux régimes décrits pour les surfaces sans adhésion sont retrouvés. Aux faibles inclinaisons, la vitesse est proportionnelle à la force motrice à la puissance 3/2, et dépend de la densité des piliers. Pour les angles plus grands, une dépendance avec le cube de la force motrice effective est observée, indépendante de la densité des piliers (figure II.26).

Ces données, pour lesquelles l'adhésion est non négligeable, apportent une information supplémentaire sur le régime à haute vitesse, pour lequel la question de l'état du ménisque se pose. En représentant sur le même graphe les vitesses de dévalement sur ces surfaces (où l'adhésion est non nulle) et celles sur les surfaces sans adhésion, en fonction du sinus de l'angle d'inclinaison des plaques, (figure II.27), on observe que pour le régime en puissance trois, les données se recouvrent. Ainsi dans ce régime non seulement la topologie de la surface n'a pas d'importance, mais l'adhésion elle-même est négligeable. Dans ce régime, la couche d'huile sous la goutte est tellement importante qu'elle isole véritablement la goutte de la surface.

## II.5 Conclusion

L'étude expérimentale du dévalement de gouttes à petits nombres capillaires sur des LIS inclinées a permis de mettre en évidence le rôle très particulier de l'huile piégée dans les

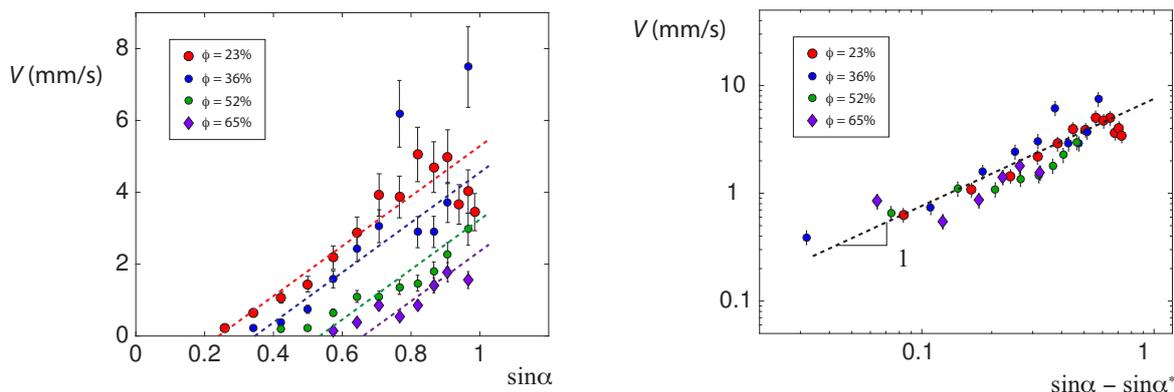


Fig. II.25: **a.** Vitesse  $V$  de dévalent de gouttes très visqueuses ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) sur des LIS peu visqueuses ( $\eta_o = 10 \text{ mPa}\cdot\text{s} \ll \eta_w$ ) en fonction du sinus de l'angle d'inclinaison  $\alpha$ . Ces surfaces n'ont pas reçu de traitement au Glaco et présentent une adhésion conséquente, d'autant plus forte que la densité de piliers est grande. On observe que la vitesse suit une loi affine en fonction de la force motrice  $F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$ . **b.** Les données du graphe de gauche sont représentées en retranchant à l'abscisse le sinus de l'angle critique de dévalent  $\alpha^*$ . Cette correction permet de rectifier la force motrice en prenant en compte l'adhésion. Les données se regroupent alors sur une droite de pente 1. La vitesse des gouttes est donc proportionnelle à cette force motrice effective :  $F_M^* = \rho g \Omega (\sin \alpha - \sin \alpha^*)$

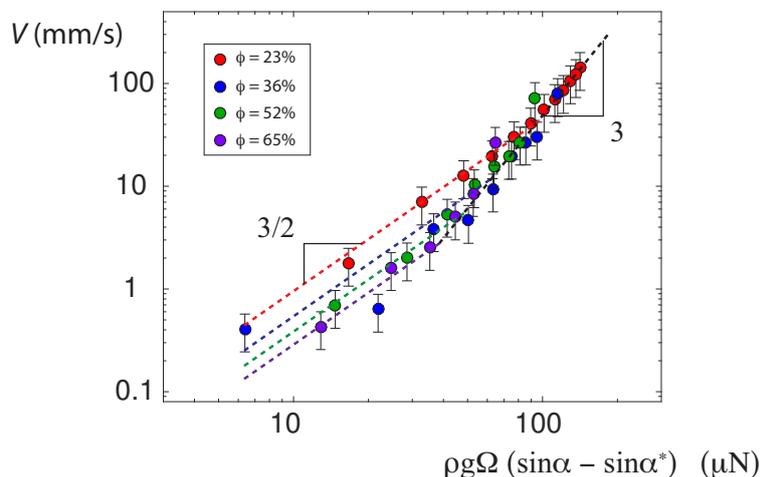


Fig. II.26: Vitesse  $V$  de gouttes peu visqueuses ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) dévalant sur des LIS (imprégnées à l'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) non traitées au Glaco ( $\alpha^*$  varie entre  $15^\circ$  et  $40^\circ$ , lorsque la densité de piliers  $\phi$  est variée de 23% à 65%), en fonction de la force motrice corrigée  $F_M$ . Deux régimes se distinguent. Aux angles faibles, la vitesse est proportionnelle à  $F_M^{3/2}$ , traduisant la dissipation dans les coins du ménisque. Lorsque les angles sont plus grands la vitesse est proportionnelle à  $F_M^3$ .

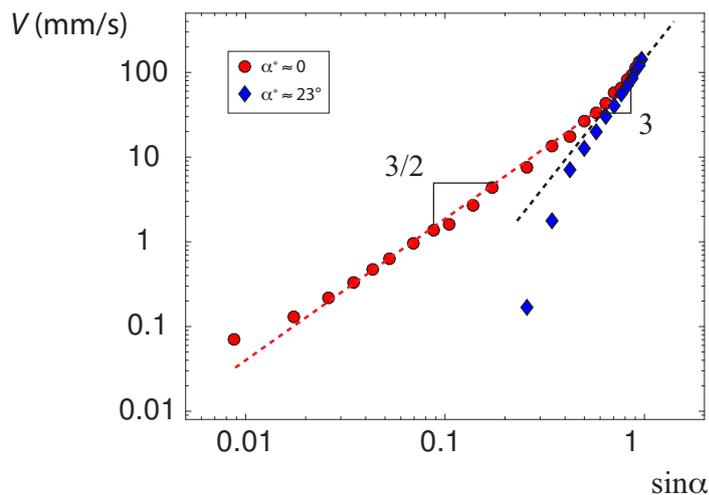


Fig. II.27: Vitesse  $V$  de gouttes peu visqueuses ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) dévalant sur des LIS visqueuses ( $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) en fonction du sinus de l'angle d'inclinaison  $\alpha$ , pour une surface sans adhésion ( $\phi = 23\%$ ,  $\alpha^* \simeq 0$ ), et une surface adhésive ( $\phi = 23\%$ ,  $\alpha^* \simeq 15^\circ$ ). Dans le régime en puissance 3, les données se superposent.

textures. La mobilité accrue des gouttes sur les LIS, parfois reportée dans la littérature, résulte uniquement de la suppression de l'adhésion avec la surface solide. L'huile piégée dans les textures n'est quasiment pas mise en mouvement sous la goutte, et la surface se comporte dynamiquement comme un solide. La présence de l'huile peut même ralentir la goutte, car elle est à l'origine d'une dissipation visqueuse supplémentaire. La dissipation visqueuse se localise en effet partiellement dans la goutte qui "roule" et partiellement dans le ménisque d'huile entourant le pied de la goutte. En nous plaçant dans des rapports de viscosité extrêmes entre la goutte et l'huile, nous avons caractérisé séparément ces deux régimes de dissipation visqueuse.

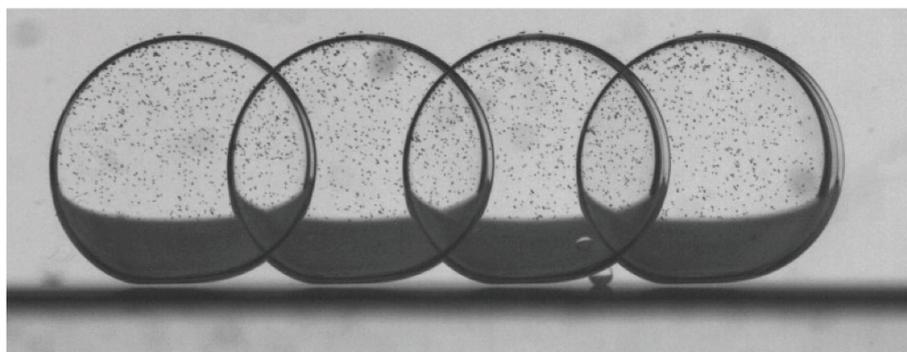
La friction dans la goutte résulte de son cisaillement interne et dépend linéairement de la vitesse :  $F_\eta \sim \eta_w V R$ . Lorsque cette friction domine la dynamique, la vitesse de dévalent de la goutte est indépendante de la densité des textures, illustrant l'absence de glissement à l'interface entre la goutte et le film d'huile.

Lorsque la viscosité de l'huile est grande par rapport à celle de la goutte, la force de friction, majoritairement localisée dans le ménisque d'huile, dépend sous-linéairement de la vitesse. La longueur caractéristique sur laquelle s'effectue le cisaillement augmente donc avec la vitesse. En effet, la géométrie du ménisque d'huile dépend directement de la vitesse de la goutte. En adoptant une vision bidimensionnelle, nous avons identifié quatre coins dans ce ménisque qui contribuent majoritairement à la friction. Deux de ces coins "avancent" le long de la surface, et sont caractérisés par un angle dynamique qui obéit à la loi de Tanner. La friction dans ces coins s'exprime alors en loi d'échelle  $F_\eta \sim \gamma R C a^{2/3}$  (où  $Ca$  correspond au nombre capillaire dans l'huile). Les deux autres coins "reculent", et sont à l'origine du dépôt d'un film d'huile sur leur passage lorsque la vitesse est suffisamment grande. La loi d'échelle caractérisant la dissipation dans ces coins est directement liée à la déposition de ce film. Lorsqu'un film est déposé, la friction est caractérisée par la même loi d'échelle que dans le cas des coins avançant :  $F_\eta \sim \gamma R C a^{2/3}$ . Lorsque aucun film n'est déposé, la friction est fortement amoindrie dans ces coins, et devient négligeable par rapport à celle des coins avançant.

Pour différencier la contribution de ces deux types de coins ("avançant" et "reculant") à la friction globale, des expériences sur des surfaces dont la hauteur des textures est finement contrôlée ont été effectuées. En effet, le seuil de vitesse à partir duquel le dépôt d'un film d'huile derrière les coins reculant s'effectue dépend directement de la hauteur des textures (Seiwert *et al.* [65]). Lorsque les textures sont hautes, les vitesses à atteindre pour qu'un film soit déposé sont supérieures aux vitesses visitées dans nos expériences. Aucun film n'est alors déposé derrière ces coins et leur participation à la friction globale est négligeable. La friction résultante est alors près de deux fois plus faible que lorsque les textures sont petites, et qu'un film est systématiquement déposé derrière ces coins. La hauteur des piliers permet donc "d'activer" ou "d'inhiber" la friction dans deux des quatre régions participant à la dissipation visqueuse.

L'effet majeur de ce ménisque sur la dynamique des gouttes est particulièrement surprenant au vu de sa taille micrométrique. Lorsque la goutte dévale, ce ménisque est en effet complètement invisible à l'œil nu. Le chapitre suivant se focalise sur la dissipation visqueuse dans ce ménisque, et montre son universalité au travers d'expériences dans d'autres géométries. Dans le chapitre 5, nous élargirons cette étude au dévalement de gouttes à grands nombres capillaires.

# III – Exploration de nouvelles configurations



## Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>III.1 Des bulles sur des LIS</b> . . . . .                                 | <b>60</b> |
| <b>III.2 Des gouttes confinées</b> . . . . .                                  | <b>62</b> |
| III.2.1 Description du montage expérimental . . . . .                         | 62        |
| III.2.2 Résultats et interprétation . . . . .                                 | 63        |
| <b>III.3 Gouttes dans un bain d'huile</b> . . . . .                           | <b>67</b> |
| III.3.1 Description de l'expérience . . . . .                                 | 68        |
| III.3.2 Différents régimes observés . . . . .                                 | 70        |
| III.3.3 Un friction contrôlable par la hauteur des textures . . . . .         | 70        |
| III.3.4 De la vision bidimensionnelle à la vision tridimensionnelle . . . . . | 72        |
| III.3.5 Pour aller plus loin . . . . .  | 73        |
| <b>III.4 Conclusion</b> . . . . .   | <b>73</b> |

---

Les expériences de dévalement de gouttes sur des LIS inclinées ont permis de caractériser la friction visqueuse dans le ménisque d'huile entourant le pied de la goutte. En adoptant une vision bidimensionnelle, quatre régions dynamiques de ce ménisque formant des coins liquides "avançant" ou "reculant" ont été plus particulièrement ciblées. Ce chapitre caractérise trois nouveaux systèmes pour lesquels la friction se localise majoritairement dans des coins d'huiles dynamiques analogues à ceux rencontrés au chapitre précédent. Les deux premiers mettent en jeu des LIS. Les résultats obtenus sont alors directement comparés à ceux du chapitre 2 et permettent de conforter la modélisation adoptée. La troisième expérience s'éloigne du cadre des LIS, mais illustre de manière plus saisissante l'influence majeure de la hauteur des textures sur la dissipation visqueuse autour d'interfaces en mouvement le long d'une surface texturée.

Le chapitre 2 a permis de caractériser la friction visqueuse sur des LIS au travers d'une expérience simple : le dévalement de gouttes sur une surface inclinée. L'importance du rapport de viscosité entre la goutte et l'huile et de la topologie de la surface (densité et hauteur du réseau de textures) a été mise en lumière. Différents régimes ont pu être observés, pour lesquels la dissipation majoritaire se localise dans la goutte, ou dans le ménisque d'huile qui entoure sa base. La dissipation visqueuse dans ce ménisque s'est révélée particulièrement riche, du fait des nombreuses interfaces dynamiques qui le composent.

L'objet de ce chapitre est d'explorer trois nouvelles configurations, qui permettent d'illustrer l'universalité des lois de friction sur les LIS. La première consiste en une bulle remontant le long d'une LIS plongée dans un bain d'eau. Dans ce cas, les phases eau et air sont inversées par rapport au cas du dévalement de gouttes (chapitre 2). Cependant, cela ne modifie pas la géométrie des ménisques et donc la nature de la dissipation visqueuse dans l'huile, comme nous le verrons de manière quantitative. La deuxième configuration transforme la géométrie étudiée au chapitre 2, en confinant une goutte entre deux LIS. La goutte forme alors un disque liquide ("*pancake drops*") au sein d'une cellule de *Hele-Shaw*. La troisième configuration s'éloigne quelque peu des LIS : une goutte d'eau est plongée dans un bain d'huile et dévale sur une surface texturée déposée au fond du bain. Nous étudierons comment la présence des textures affecte alors la dynamique de la goutte.

### III.1 Des bulles sur des LIS

Une bulle d'air remontant le long d'une LIS plongée dans un bain d'eau constitue la même configuration qu'une goutte d'eau dévalant sur une LIS à l'air libre (chapitre 2), à l'inversion près des positions de l'eau et de l'air (Fig. III.1). La force motrice  $F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$  (où  $\rho$  correspond à la densité de l'eau, et  $\Omega$  au volume de la bulle) est ici la composante de la poussée d'Archimède transverse à la LIS. L'huile, en mouillage total sur l'eau, forme des ménisques sur les bords de la bulle. Les expériences étant réalisées uniquement dans des bain d'eau pure ( $\eta_w = 1$  mPa.s), la viscosité de l'huile est toujours grande devant celle du bain ( $\eta_o \gg \eta_w$ ).

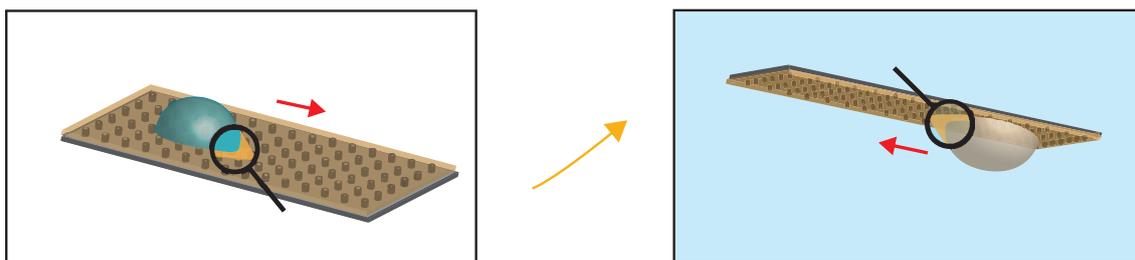


Fig. III.1: Schéma de l'expérience de dévalement d'une goutte, étudiée au chapitre 2 (à gauche) et celui de la remontée d'une bulle le long d'une LIS plongée dans un bain d'eau (à droite). Dans ces deux systèmes, les positions des phases eau et air sont inversées. Le ménisque d'huile au pied de la goutte est également présent au pied de la bulle, l'huile étant en mouillage total sur l'eau (voir le calcul du paramètre d'étalement au chapitre I, partie I.3.1.b).

L'évolution de la vitesse des bulles en fonction de la force motrice est représentée sur la figure III.2 pour différentes viscosités de l'huile. La vitesse décroît linéairement avec l'augmentation de la viscosité  $\eta_o$  de l'huile composant les LIS, ce qui suggère que la dissipation

visqueuse dominante est localisée dans les ménisques d'huile. De plus, la dépendance de la vitesse avec la puissance  $3/2$  de la force motrice est une illustration supplémentaire de l'analogie entre cette expérience et celle du dévalement de gouttes peu visqueuses. La comparaison quantitative de la force de friction dans ces deux expériences est réalisée en traçant sur le même graphique (Fig. III.3) la force de friction  $F_\eta$  en fonction de la loi d'échelle obtenue au chapitre 2 :

$$F_\eta \sim 2\pi\gamma RCa^{2/3} \quad (\text{III.1})$$

Un très bon accord est obtenu entre ces deux expériences, confirmant que la dissipation se localise dans les ménisques d'huile et que le bain d'eau, tout comme les gouttes du chapitre 2, ne participe pas significativement à la dissipation visqueuse lorsque  $\eta_w \ll \eta_o$ .

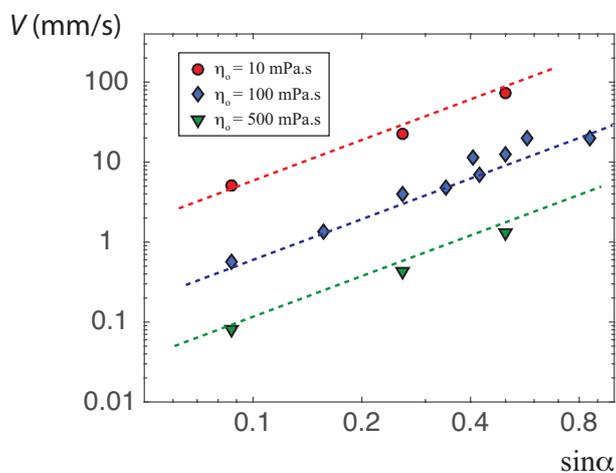


Fig. III.2: Vitesse  $V$  de remontée des bulles le long d'une LIS plongée dans un bain d'eau. Les surfaces texturées ( $\phi = 23\%$ ) sont traitées au Glaco pour minimiser l'hystérésis, puis imprégnées d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10$  mPa.s (cercles rouges), 100 mPa.s (losanges bleus), et 500 mPa.s (triangles verts). Les bulles d'air ont un volume  $\Omega$  de 10  $\mu\text{L}$ . Dans cette représentation logarithmique, le préfacteur des droites en pointillées, dont la pente indique la dépendance de la vitesse avec la force motrice à la puissance  $3/2$ , est inversement proportionnel à la viscosité de l'huile.

Le régime en puissance 3, observé à grandes vitesses dans le cas de gouttes d'eau en dévalement, n'est ici pas clairement retrouvé (Fig. III.3). Pour les bulles, nous n'avons cependant pas procédé à une étude paramétrique aussi complète que pour les gouttes, et il est probable que cette absence soit à mettre sur le compte du faible volume des bulles étudiées ( $\Omega = 10 \mu\text{L}$ ), qui ne permet pas d'atteindre des forces motrices suffisamment grandes. Des expériences complémentaires restent donc à effectuer afin de lever le voile sur ce régime en puissance 3.

Ces expériences confirment le rôle prédominant du ménisque d'huile entourant le pied de la goutte (ici, de la bulle) dans la dynamique. Ce ménisque peut ralentir la goutte de plusieurs ordres de grandeur en vitesse, par rapport aux vitesses attendues en son absence. Son effet est donc de significativement ralentir la dynamique des objets reposant sur les LIS.

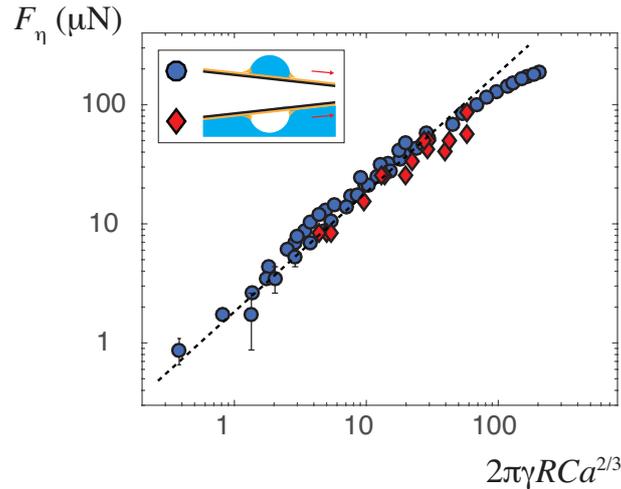


Fig. III.3: Friction  $F_\eta$  en fonction de la loi d'échelle obtenue au chapitre 2 :  $2\pi\gamma RCa^{2/3}$  lorsque  $\eta_o \gg \eta_w$  (équation II.5). Les piliers étant relativement hauts, la dissipation se localise majoritairement dans le coin I (du moins aux faibles vitesses). La tension de surface  $\gamma$  prise en compte est la tension de surface de l'huile  $\gamma_o \simeq 20$  mN/m pour le dévalement de gouttes et la tension interfaciale eau/huile  $\gamma_{wo} \simeq 40$  mN/m pour la bulle : l'inversion entre les phase eau et air dans ces deux systèmes engendre, en effet, l'inversion des rôles respectifs de ces deux tensions interfaciales.

## III.2 Des gouttes confinées

Une goutte d'eau confinée entre deux LIS adopte une forme de disque aplati (*pancake drop* dans la littérature). Les expériences présentées ici reprennent le même montage expérimental que celui utilisé par d'autres équipes pour caractériser la friction de goutte confinées dans des microcanaux modèles (Yahashi *et al.* [130], Keiser *et al.* [131], voir également annexe 3), et est dans la suite logique des expériences précédentes. Les travaux ont été réalisés en collaboration avec Philipp Baumli, doctorant au Max Plank Institut for Polymer Research (Mayence) et sa directrice de thèse Doris Vollmer.

### III.2.1 Description du montage expérimental

Le montage expérimental est comparable à celui présenté dans la partie précédente. Des plaques de verre sont texturées par de la NOA, selon le protocole décrit au chapitre 1 (partie I.1.2.c), afin d'obtenir deux surfaces transparentes. Ces plaques sont ensuite infusées avec de l'huile silicone et une cellule de *Hele-Shaw* est formée en les disposant parallèlement. L'espacement  $e$  millimétrique entre les plaques est contrôlé par des cales aux quatre coins. Les plaques sont maintenues à équidistance par deux élastiques, placés au niveau des cales du haut et du bas (Fig. III.4).

Des gouttes "d'eau" (mélanges eau/glycérol) de viscosité  $\eta_w$  ( $1 < \eta_w < 1000$  mPa.s), sont introduites dans le haut de la cellule et leur dévalement est enregistré à l'aide d'une caméra (uEye, de la marque IDS) placée perpendiculairement au montage expérimental. La vitesse  $V$  terminale de la goutte est atteinte après un centimètre de descente tout au plus. Dans cette géométrie le rayon  $R$  de contact entre la goutte et les LIS est significativement augmenté, pour un volume donné, par rapport au cas du dévalement de gouttes "libres". La force motrice  $F_M = \rho g \Omega \sin \alpha$  s'équilibre avec la friction visqueuse  $F_\eta$  en régime terminal.

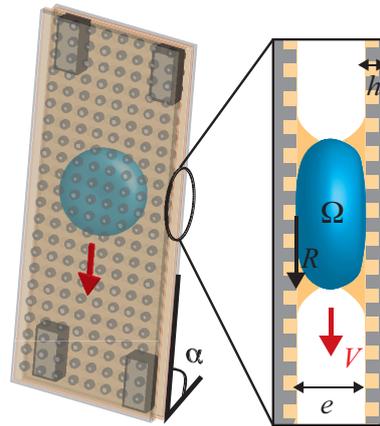


Fig. III.4: Schéma de la cellule de *Hele-Shaw* fabriquée en plaçant deux LIS face-à-face, séparées par des cales d'épaisseur contrôlée  $e$ . La cellule est inclinée d'un angle  $\alpha$  qui varie entre  $1^\circ$  et  $90^\circ$ . Une goutte de volume  $\Omega$  est introduite dans le haut de la cellule. Elle adopte une forme de disque aplati de rayon  $R$  et descend à la vitesse  $V$ . Les films d'huile sur les LIS ont une épaisseur  $h$  fixée par la hauteur des textures.

### III.2.2 Résultats et interprétation

#### a Influence du rapport de viscosité entre la goutte et l'huile

Une cellule de Hele-Shaw, formée de deux LIS ( $\eta_o = 100$  mPa.s,  $\phi = 23\%$ ,  $\alpha^* \simeq 0$ ), espacées d'une distance  $e = 1110$   $\mu\text{m}$ , est maintenue verticale ( $\alpha = 90^\circ$ ). Des gouttes de volume  $\Omega = 10$   $\mu\text{L}$ , de viscosité  $\eta_w$  comprise entre 1 mPa.s (eau pure) et 1000 mPa.s (glycérol pur) sont introduites dans le haut de la cellule. Les vitesses  $V$  terminales sont représentées en fonction de la viscosité de la goutte sur la figure III.5.

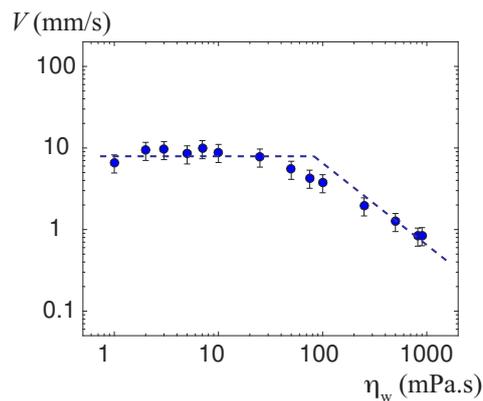


Fig. III.5: Vitesse  $V$  d'une goutte de  $10$   $\mu\text{L}$  qui sédimente dans une cellule de Hele-Shaw formée par deux LIS imprégnées d'une l'huile de viscosité  $\eta_o = 100$  mPa.s. La viscosité de la goutte  $\eta_w$  varie de 1 à 1000 mPa.s, grâce à l'ajout de glycérol dans l'eau. Deux régimes asymptotiques sont observés, indiqués par les lignes en pointillées. Le premier est indépendant de la viscosité de la goutte. Le second est inversement proportionnel à la viscosité de la goutte. Ce graphe ressemble fortement à la figure II.7, obtenue dans le cadre du dévalement de gouttes non confinées.

Cette première série de mesures permet de constater que les deux régimes décrits au chapitre 2, pour lesquels la dissipation majoritaire se localise dans la goutte ( $\eta_w \gg \eta_o$ ) ou dans le ménisque qui entoure la goutte ( $\eta_o \gg \eta_w$ ) sont retrouvés pour cette nouvelle configuration (Fig. III.5). Une étude plus approfondie a donc été menée, en faisant varier la viscosités  $\eta_o$  du film d'huile et le confinement  $e$  des plaques. Quel que soit la viscosité du lubrifiant ( $10 < \eta_o < 1000$  mPa.s) ou le confinement ( $480 < e < 1110$   $\mu\text{m}$ ), le même comportement qualitatif est obtenu (Fig. III.6). Les deux régimes sont à chaque fois visibles, et leur apparition est régie par le rapport de viscosité entre la goutte et le lubrifiant ( $\eta_o \ll \eta_w$  et  $\eta_o \gg \eta_w$ ). On observe sur la figure III.6, pour laquelle les axes sont les mêmes pour les trois confinements, que l'augmentation du confinement entraîne une baisse des vitesses  $V$ , pour une valeur de  $\eta_o$  donnée. Sur cette même figure on observe également que la transition entre les deux régimes dépend du confinement : plus celui-ci est grand (donc  $e$  petit), plus la transition vers le régime pour lequel la dissipation se localise dans la goutte a lieu pour des faibles  $\eta_w$ . Augmenter le confinement favorise donc la dissipation au sein de la goutte.

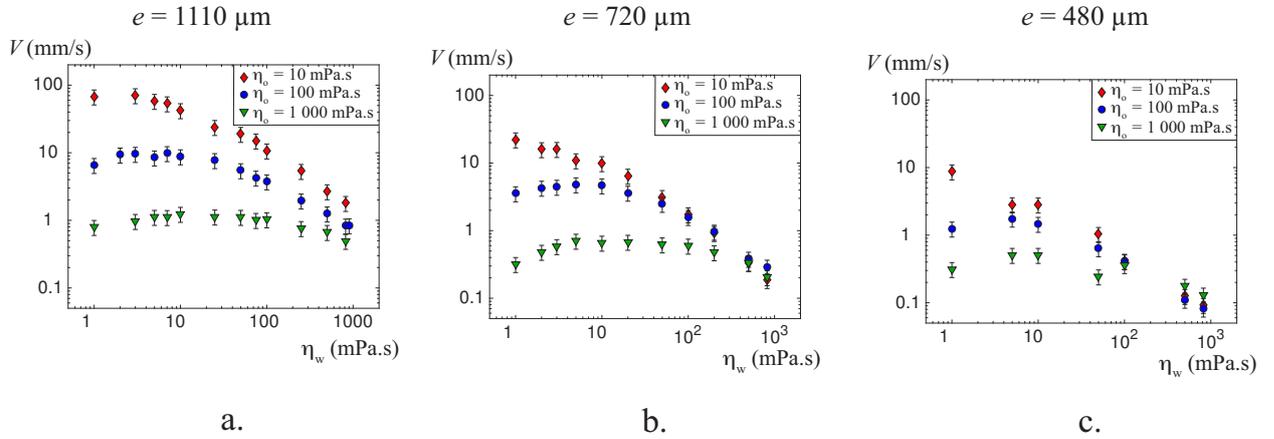


Fig. III.6: Vitesse de dévalement  $V$  d'une goutte de  $10 \mu\text{L}$  en fonction de sa viscosité. La cellule de Hele-Shaw est formée avec des plaques imprégnées d'huile silicone de viscosité 10 mPa.s (diamants rouges), 100 mPa.s (ronds bleu) ou 1 000 mPa.s (triangles verts). L'espacement entre les plaques  $e$  est de  $1110 \mu\text{m}$  pour le graphique **a.**,  $720 \mu\text{m}$  pour le graphique **b.**  $480 \mu\text{m}$  pour le graphique **c.**

### b Influence de l'angle d'inclinaison de la cellule

Afin de se convaincre que la nature des frictions observées est bien la même que dans le cas du dévalement de gouttes sur une LIS, la vitesse est représentée en fonction de l'angle d'inclinaison de la cellule dans chacun des régimes (Fig. III.7). Les comportements attendus sont confirmés : une dépendance entre la vitesse et la force motrice à la puissance  $3/2$  est obtenue lorsque  $\eta_w \ll \eta_o$ , et une dépendance linéaire lorsque  $\eta_w \gg \eta_o$ .

Ces deux expériences (Fig. III.6 et Fig. III.7) confirment que le changement de géométrie de la goutte ne modifie pas la nature de la dissipation dans l'eau et dans l'huile. Cependant, l'intersection entre les deux régimes de friction dépend désormais d'un paramètre supplémentaire : l'espacement  $e$  entre les plaques. L'objet du paragraphe suivant est d'établir les expressions en loi d'échelle des forces de friction dans cette nouvelle géométrie, et ainsi d'obtenir la dépendance avec  $e$  de la frontière entre ces deux régimes.

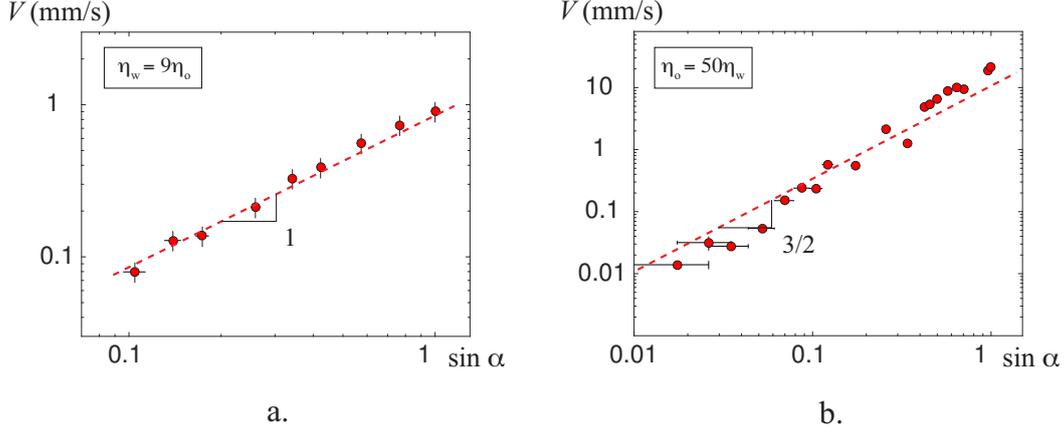


Fig. III.7: Vitesse de dévalement  $V$  de goutte ( $\Omega = 30 \mu\text{L}$ ) en fonction du sinus de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  de la cellule dans un cas où la viscosité de la goutte est grande devant celle de l'huile (**a.**  $\eta_w = 900 \text{ mPa.s}$  et  $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$ ) et dans un cas où la viscosité de l'huile est grande devant celle de la goutte (**b.**  $\eta_w = 2 \text{ mPa.s}$  et  $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$ ). On observe respectivement une dépendance linéaire de la vitesse avec le sinus de l'angle et une dépendance en puissance  $3/2$ . Ces régimes sont analogues à ceux décrits dans le chapitre 2.

### c Intersection entre les deux régimes

#### i) Dissipation dans la goutte

Lorsque  $\eta_w \gg \eta_o$ , la dissipation majoritaire est localisée dans la goutte. La taille caractéristique sur laquelle s'effectue le cisaillement visqueux de la goutte dans cette expérience est l'espacement  $e$  entre les plaques. La force de friction qui en résulte s'écrit donc en loi d'échelle  $F_\eta \sim \eta_w(V/e)R^2$ . Lorsque la goutte atteint sa vitesse terminale, la force motrice  $F_M \sim \rho g \Omega \sin \alpha$  est équilibrée par cette force de friction, et on obtient une vitesse terminale qui s'exprime :

$$V \sim \frac{\rho g \sin \alpha e^2}{\eta_w} \quad (\text{III.2})$$

La vitesse ne dépend pas du volume de la goutte, mais seulement du confinement (Yahashi *et al.* [130], Keiser *et al.* [131]).

#### ii) Dissipation dans l'huile

Lorsque  $\eta_o \gg \eta_w$ , la dissipation majoritaire se localise dans les ménisques d'huile. Cette nouvelle géométrie ne change pas la forme générale de la loi d'échelle obtenue au chapitre 2 (équation (IV.7)) :  $F_\eta \sim 2\pi\gamma RCa^{2/3}$ . En équilibrant cette friction avec la force motrice, on obtient donc la même expression que pour le dévalement d'une goutte sur une LIS à l'air libre, avec un rayon  $R$  qui dépend toutefois ici du confinement :  $R \sim \sqrt{\Omega/e}$ .

$$V \sim \frac{\gamma}{\eta_o} \left( \frac{\rho g \Omega \sin \alpha}{\gamma R} \right)^{3/2} \quad (\text{III.3})$$

On obtient donc une dépendance de la vitesse avec le volume à la puissance  $3/4$  :

$$V \sim \frac{\gamma}{\eta_o} \left( \frac{\rho g \sin \alpha}{\gamma} \right)^{3/2} (\Omega e)^{3/4} \quad (\text{III.4})$$

Cette loi d'échelle rend compte de la dépendance de la vitesse avec le confinement dans ce régime ( $V \propto e^{3/4}$ ).

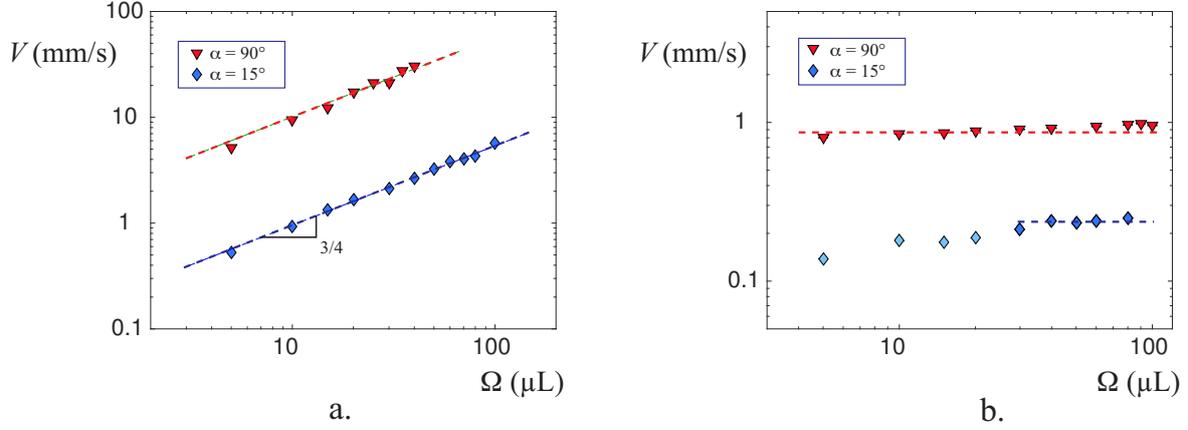


Fig. III.8: Vitesse  $V$  de dévalement de gouttes dans des cellules de *Hele-Shaw* formées de deux LIS ( $\phi = 23\%$ ,  $\alpha^* \simeq 0$ ) en fonction du volume  $\Omega$  de la goutte dans le cas où la viscosité de l'huile est grande devant celle de la goutte (**a.**  $\eta_w = 2$  mPa.s;  $\eta_o = 100$  mPa.s) et dans celui où la viscosité de la goutte est grande devant celle de l'huile : (**b.**  $\eta_w = 900$  mPa.s;  $\eta_o = 100$  mPa.s). Dans cette nouvelle géométrie les lois d'échelle sont modifiées : la vitesse dépend du volume à la puissance  $3/4$  lorsque la dissipation majoritaire se localise dans l'huile (équation (III.5)) et est indépendante du volume lorsque la dissipation majoritaire se localise dans la goutte (équation (III.2)). Aux faibles angles ( $\alpha = 15^\circ$ ), correspondant à de faibles forces motrices, malgré un ratio de viscosité  $\eta_w/\eta_o$  proche de 10, la dissipation dans le ménisque d'huile n'est pas négligeable, expliquant la déviation des points bleu clair sur le graphe de droite.

Afin de confirmer expérimentalement ces lois, la dépendance de la vitesse avec le volume est analysée dans ces deux régimes asymptotiques, pour des cellules verticales ( $\alpha \simeq 90^\circ$ ) et d'autres dont l'angle d'inclinaison est de  $15^\circ$  (Fig. III.8). Lorsque  $\eta_o \simeq 50\eta_w$  la dissipation domine dans les ménisques d'huile et la dépendance en puissance  $3/4$  de la vitesse avec le volume est établie sur plus d'une décade (Fig. III.8a). Lorsque  $\eta_w \simeq 9\eta_o$  la vitesse est indépendante du volume, comme le prédit l'équation III.2 ([130], [131]). Le rapport de viscosité  $\eta_w/\eta_o$  n'est toutefois ici pas suffisamment grand pour permettre de totalement négliger la friction des ménisques aux faibles angles d'inclinaison et aux faibles volumes (losanges bleu cyan sur la figure III.8b).

### iii) Transition entre les deux régimes

En égalisant les deux vitesses asymptotiques obtenues (équations III.2 et III.5) le rapport de viscosité critique de transition entre une dissipation majoritaire dans la goutte et dans les ménisques est obtenu :

$$\left(\frac{\eta_w}{\eta_o}\right)_c \sim \frac{e^2}{(\Omega e)^{3/4}} \sqrt{\frac{\gamma_o}{\rho g \sin \alpha}} \quad (\text{III.5})$$

Cette loi d'échelle rend compte de la dépendance qualitativement observée sur la figure III.6 de la transition avec le confinement : plus  $e$  diminue plus la transition vers le régime

pour lequel la dissipation se localise dans la goutte a lieu a des faibles viscosités de goutte. Elle explique également pourquoi sur la figure III.8b la friction dans les ménisques n'est pas négligeable aux faibles  $\alpha$  et  $\Omega$ , quand bien même  $\eta_w = 9\eta_o$  (données bleu cyan).

#### d Comparaison avec le dévalement.

Une goutte confinée entre deux LIS est entourée de deux ménisques d'huile, c'est-à-dire, en adoptant la vue bidimensionnelle du chapitre 2, de pas moins de huit coins ! En comparant sur le même graphique la force de friction en fonction de la loi d'échelle proposée, dans le cas des expériences de dévalement à l'air libre (chapitre 2) et du dévalement dans les cellules de *Hele-Shaw*, le préfacteur de la force de friction est, en effet, environ deux fois plus grand (Fig. III.9).

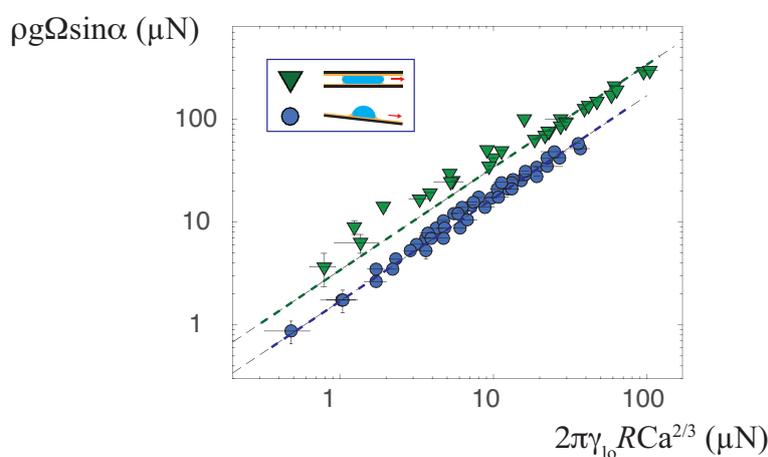


Fig. III.9: Comparaison de la force de friction lors du dévalement d'une goutte ( $\eta_w = 2$  mPa.s) sur une LIS à l'air libre (cercles bleus) et le dévalement d'une goutte ( $1 < \eta_w < 5$  mPa.s) confinée entre deux LIS, (triangles verts). Les LIS ont les mêmes propriétés dans les deux cas ( $\eta_o = 100$  mPa.s,  $h = 20$   $\mu$ m,  $\phi = 23\%$ ,  $\alpha^* \simeq 0$ ). La force de friction  $F_\eta$  subie par la goutte est tracée en fonction de la loi d'échelle établie au chapitre 2 (équation II.5). La friction est deux fois plus importante pour les cellules de Hele-Shaw, ce qui traduit la présence dédoublée des ménisques.

### III.3 Gouttes dans un bain d'huile

Le chapitre 2 a permis de différencier la contribution des coins I et III (coins "avançant") de celle des coins II et IV (coins "reculant") à la friction totale, par la variation de la hauteur des piliers. Lorsque les piliers sont hauts et que la vitesse est faible, la dissipation dans le coin II est négligeable par rapport à celle dans le coin I, car les vitesses atteintes lors du dévalement de la goutte ne sont pas suffisantes pour induire le dépôt d'un film sous la goutte. L'idée ayant guidé les expériences suivantes était de supprimer complètement les coins I et IV en immergeant les LIS dans un bain d'huile (Fig. III.10). Très vite, nous avons cependant réalisé que cette géométrie est trop différente de celle d'une goutte sur une LIS pour que la comparaison des résultats soit complètement pertinente. En effet, une goutte d'eau sur une

LIS est hémisphérique, alors qu'elle est quasi sphérique dans le bain d'huile<sup>1</sup> (Fig. III.10). Cependant, cette étude s'est révélée intrinsèquement riche. Les résultats présentés dans la suite sont donc difficilement comparables avec les résultats sur les LIS, mais constituent une intéressante illustration de l'influence des rugosités sur le dévalement d'une goutte visqueuse dans un bain. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Alexandra Byba, qui a réalisé un stage de deux mois au laboratoire. Les résultats encourageants obtenus sont en train d'être poursuivis grâce à des simulations numériques en éléments finis, dans le laboratoire de François Gallaire à l'EPFL (Lausanne, Suisse), à l'occasion d'un séjour de fin de thèse.

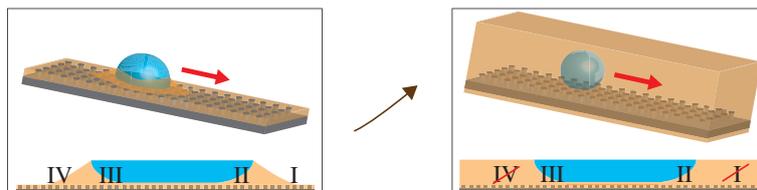


Fig. III.10: À gauche : schéma de l'expérience de dévalement d'une goutte sur une LIS à l'air libre. Le pied de la goutte est encerclé par un ménisque d'huile. Quatre coins peuvent être distingués : les coins I et III qui "avancent" et les coins II et IV qui "reculent". À droite : schéma de l'expérience de dévalement d'une goutte d'eau plongée dans un bain d'huile. Les coins I et IV sont supprimés par rapport au dévalement à l'air libre. La géométrie de la goutte est toutefois différente : hémisphérique sur une LIS, une goutte non mouillante adopte dans un bain d'huile une forme quasi sphérique.

### III.3.1 Description de l'expérience

L'étude théorique de la sédimentation d'une goutte visqueuse non mouillante le long d'une plaque inclinée d'un angle  $\alpha$  et plongée dans un liquide visqueux a été réalisée par Hodges *et al.* [132]. Dans cet article, les auteurs étudient numériquement la forme adoptée par la goutte et sa dynamique lorsque les effets visqueux dominent. Ils établissent des lois d'échelles pour l'ensemble des paramètres de l'espace  $(B, \lambda)$ , où  $B = \Delta\rho g R^2 / \gamma$  est le nombre de Bond, et  $\lambda = \eta_w / \eta_o$  est le rapport de viscosité entre la goutte et le bain. Notre étude porte sur des gouttes de taille caractéristique faible par rapport à la longueur capillaire ( $B \sim 0,1$ ) et des rapports de viscosité  $\lambda$  compris entre 0,01 et 0,2. Cela correspond à la région FIII<sub>2</sub> sur le diagramme de phase établie par Hodges *et al.* [132]. Dans cette région, la goutte est peu visqueuse par rapport au fluide extérieur et l'interface avec l'huile sous la goutte est immobile. L'huile sous la goutte n'est donc pas cisailée. La dissipation majoritaire se localise dans les coins dynamiques, à l'avant et à l'arrière de la goutte. Les auteurs prédisent que la forme des gouttes est sphérique, légèrement aplatie sur sa base et que la vitesse de la goutte est proportionnelle à l'angle d'inclinaison de la plaque à la puissance 3/2 (Fig. III.11). Nous verrons que si nous obtenons en effet ce résultat sur une plaque lisse, l'introduction des rugosités modifie complètement cette loi d'échelle.

Ces expériences se rapprochent de la configuration étudiée par Aussillous & Quéré [134],

1. Pour avoir une géométrie comparable, les expériences dans une cellule de Hele-Shaw plongée dans un bain d'huile seraient plus pertinentes. Le temps passant, je n'ai pas eu l'occasion de réaliser ces expériences. Cependant, les expériences effectuées avec une bulle confinée entre deux plaques texturées (chapitre II, partie II.3.2.b et annexe 3) ont une géométrie tout à fait comparable à celle des gouttes confinées entre deux LIS décrite précédemment (partie III.2). La comparaison développée au chapitre II est donc bien pertinente.

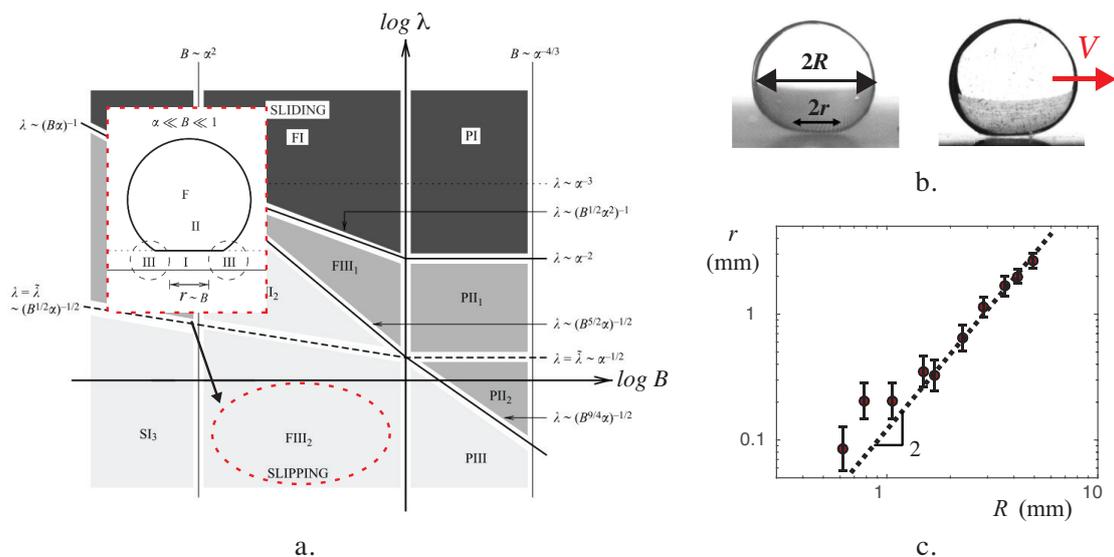


Fig. III.11: **a.** Diagramme de phase, dans l'espace des paramètres ( $B = \Delta\rho g R^2 / \gamma$ ,  $\lambda = \eta_w / \eta_o$ ), des différents régimes dynamiques d'une goutte de viscosité  $\eta_w$  et rayon caractéristique  $R$  dévalant dans un bain liquide de viscosité  $\eta_o$  (crédit : Hodges *et. al.* [132]). Dans notre problème,  $B \sim 0, 1$ ,  $\lambda \sim 1/5$ , et  $0,015 < \alpha < 0, 7$ . Cela correspond à la région FIII<sub>2</sub> (entourée en pointillés rouges). Dans cette région, la loi d'échelle obtenue pour la vitesse de la goutte est  $Ca \sim B^{3/4} \alpha^{3/2}$ . Insert : dans cette région, les auteurs prédisent que la goutte a une forme sphérique, aplatie à sa base sur une longueur  $r \sim R^2 / l_c$ . **b.** Photos d'une goutte d'eau de 100  $\mu\text{L}$  dévalant dans un bain d'huile de viscosité 5 mPa.s, incliné d'un angle  $\alpha = 4^\circ$  (à gauche) et  $\alpha = 15^\circ$  (à droite). La goutte est aplatie à sa base sur une taille caractéristique  $r$ . Plus l'angle d'inclinaison est grand, plus la goutte est rapide et le film de lubrification la séparant du substrat est épais. **c.** Taille caractéristique de la zone aplatie en fonction du rayon  $R$  de la goutte (le volume des gouttes varie de 1 à 500  $\mu\text{L}$  et l'angle d'inclinaison de la plaque est maintenu constant  $\alpha = 4^\circ$ ). La droite en pointillés de pente 2 indique la dépendance de  $r$  avec le carré du rayon de la goutte, en accord avec les modèles "statiques" (équation (III.6), Mahadevan & Pomeau [133], Aussillous & Quéré [134], Hodges *et. al.* [132]).

d'une bulle remontant le long d'un plan incliné lisse, immergé dans un bain d'huile. Cependant, cette étude se concentre sur des bulles de rayon grands devant la longueur capillaire, remontant le long d'une plaque lisse. Là encore, le cas d'une surface texturée n'est pas abordé.

### i) Statique

La densité de l'huile étant proche de celle de l'eau (pour l'huile de viscosité 5 mPa.s,  $\rho_o = 960 \text{ kg/m}^3$  et  $\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$ ), la longueur capillaire  $l_c = \sqrt{\gamma_{wo} / (\Delta\rho g)}$  de la goutte d'eau dans l'huile est de l'ordre du centimètre. Même des gouttes de volume  $\Omega \sim 100 \mu\text{L}$  ont une forme sphérique, légèrement aplatie à leur base (Fig. III.11b). L'aplatissement de la goutte à sa base, sur une taille caractéristique  $r$ , résulte de la compétition entre tension de surface et pesanteur. L'équilibre entre le poids de la goutte  $\rho g R^3$  et la force capillaire liée à la déformation de la goutte  $\gamma \delta$  (où  $\delta \sim r^2 / R$  correspond à l'hauteur sur laquelle la goutte s'affaisse) permet d'obtenir la loi d'échelle entre  $r$  et  $R$  (Mahadevan & Pomeau [133], Aussillous & Quéré [134]) :

$$r \sim \frac{R^2}{l_c} \quad (\text{III.6})$$

Cette relation est vérifiée pour des volumes variant de 2 à 500  $\mu\text{L}$  (Fig. III.11c).

### ii) Dynamique

Une goutte d'eau est déposée sur une surface plongée dans un bain d'huile, de viscosité  $\eta_o$  et inclinée d'un angle  $\alpha$ . La surface, texturée ou non par un réseau carré de micropiliers (de hauteur  $h$  et densité  $\phi$ ), est préalablement traitée au Glaco pour que l'huile soit en mouillage total. Toute adhésion de la goutte est ainsi supprimée ( $\alpha^* \simeq 0$ ). La trajectoire de la goutte est enregistrée grâce à une caméra placée perpendiculairement au montage (Fig. III.10). Sa descente se fait à vitesse  $V$  constante et la goutte est séparée de la surface par un film de lubrification dont l'épaisseur dépend de la vitesse. L'ajout de particules dans la goutte permet d'observer que la goutte est translatée le long de la surface, sans écoulements internes visibles.

### III.3.2 Différents régimes observés

Plusieurs régimes de friction sont visités en variant la force motrice  $F_M = \Delta\rho g\Omega \sin\alpha$  et la hauteur  $h$  des textures. Sur une plaque couverte d'un réseau carré de micropiliers de grande hauteur ( $h = 150 \mu\text{m}$ ), la vitesse  $V$  de dévalement de la goutte est proportionnelle à la force motrice sur l'ensemble des données obtenues (triangles rouges sur la figure III.12). Sur une plaque lisse, une transition d'un régime pour lequel la vitesse est proportionnelle à la force motrice à la puissance  $3/2$  aux faibles vitesses, vers le régime linéaire déjà décrit pour les hauts piliers ( $h = 150 \mu\text{m}$ ) est observée (cercles bleus de la figure III.12).

Sur les plaques texturées avec des piliers de hauteur intermédiaire ( $h = 20 \mu\text{m}$ ), trois régimes de frictions sont observés<sup>1</sup>. Aux faibles vitesses,  $V$  semble proportionnelle à la force motrice. Lorsque la vitesse est augmentée,  $V$  rejoint le régime observé sur la plaque lisse, et dépend de la force motrice à la puissance  $3/2$ . Lorsque la vitesse est encore augmentée par une augmentation de l'angle,  $V$  est de nouveau proportionnelle à la force motrice, comme cela est également observé pour les plaques lisses et celles ayant de hautes textures à grandes vitesses (Fig. III.12). Ce régime à grande vitesse semble donc indépendant de la topologie de la surface.

### III.3.3 Un friction contrôlable par la hauteur des textures

La transition entre les deux premiers régimes est explorée plus spécifiquement sur des surfaces ayant des piliers de hauteurs comprises entre 2 et 50  $\mu\text{m}$  (Fig. III.13). Dans le premier régime, pour lequel la friction majoritaire est une fonction linéaire de la vitesse<sup>2</sup>,  $V$  est d'autant plus grand que les piliers sont hauts. Après la transition, la vitesse devient indépendante de la hauteur des piliers (Fig. III.12b). Cette transition se produit à une vitesse critique  $V^*$  d'autant plus faible que la hauteur des piliers est faible.

Le passage d'une dépendance linéaire à une dépendance non linéaire de la vitesse avec la force motrice suggère que cette transition est pilotée par le dépôt d'un film d'huile sous la goutte. En effet, comme cela a été discuté au chapitre 2, le fort cisaillement à l'avant de la goutte est à l'origine de ce dépôt, résultant en une force de friction non linéaire avec la

1. Les trois régimes sont observés sur des domaines très étroits dans ce cas, ce qui force à la prudence. La variation de  $h$  dans des expériences ultérieures permet cependant d'allonger le domaine d'observation de chacun de ces régimes.

2. La vitesse est proportionnelle à la force motrice  $F_M$  sur environ une décade pour les piliers de 50  $\mu\text{m}$  de haut.

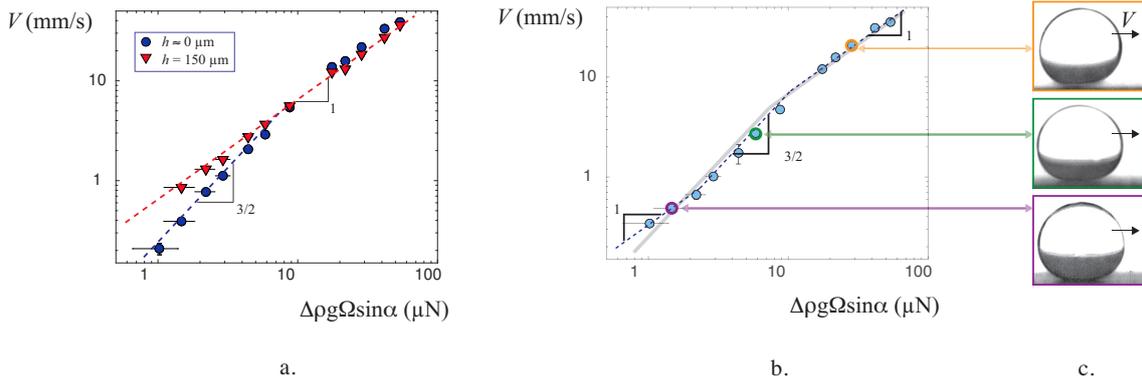


Fig. III.12: **a.** Vitesse  $V$  de dévalement de gouttes d'eau ( $\Omega = 100 \mu\text{L}$ ) dans un bain d'huile ( $\eta_o = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), le long d'une surface lisse (cercles bleus) ou texturée ( $\phi = 23\%$ ,  $h = 150 \mu\text{m}$ ; triangles rouges) en fonction de la force motrice. Les lignes en pointillé indiquent les régimes asymptotiques. **b.** Vitesse  $V$  de dévalement de gouttes d'eau ( $\Omega = 100 \mu\text{L}$ ) dans un bain d'huile ( $\eta_o = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) le long d'une surface texturée ( $\phi = 23\%$ ,  $h = 20 \mu\text{m}$ ) en fonction de la force motrice. Les lignes en pointillés indiquent les trois régimes asymptotiques qui semblent apparaître. La ligne pleine grise correspond aux régimes asymptotiques observés sur une plaque lisse (graphique de gauche). **c.** Forme des gouttes dans les trois régimes du graphique (b.). En haut : régime de grande vitesse. L'interface de la goutte est fortement déformée et un film visible sépare la goutte de la surface. Au milieu : régime de vitesse intermédiaire. L'interface de la goutte est faiblement déformée. Dans ce cas la vitesse est proportionnelle à la force motrice à la puissance  $3/2$ , indiquant que la dissipation majoritaire se localise dans les ménisques dynamiques au pied de la goutte. En bas : régime de faible vitesse. Dans ce cas, la goutte est aplatie à sa base par l'effet de la pesanteur, et aucune déformation "dynamique" de l'interface n'est visible car les rugosités induisent un glissement important.

vitesse. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la vitesse de transition entre ces deux régimes dépendant de la hauteur de textures (Fig. III.13). Le dépôt d'un film sous la goutte a, en effet, toujours lieu sur une surface lisse (Landau & Levich [66], Derjaguin [67], Bretherton [135]), alors qu'il n'a lieu que lorsque  $V > V^* \sim (\gamma_{wo}/\eta_o)(h/R)^{3/2}$  lorsque la surface est texturée (Seiwert *et al* [65], voir aussi l'annexe 3). L'ordre de grandeur de la vitesse de transition  $V^*$  obtenue pour  $h = 20 \mu\text{m}$  est  $5 \text{ mm/s}$ , en accord avec les observations de la figure III.13. Dans le premier régime, les vitesses des gouttes sont plus grandes que celle qui seraient obtenues si la dissipation visqueuse dans le coin avant de la goutte n'était pas négligeable (comme c'est le cas sur la surface lisse). La friction est donc fortement amoindrie par les rugosités dans la limite des faibles vitesses.

Il est intéressant de revenir sur la comparaison qualitative entre cette expérience et l'expérience du dévalement d'une goutte sur une LIS (chapitre 2). Dans ces deux expériences, le dépôt d'un film d'huile sous la goutte, contrôlé par la hauteur des textures et la vitesse de dévalement de la goutte, entraîne l'apparition d'une friction supplémentaire non-linéaire au niveau du coin II (Fig. III.10). Dans le cas du dévalement sur les LIS, cette friction s'ajoute à celle localisée dans le coin d'huile "avançant" à l'avant du ménisque (coin I, Fig. III.10), dont la friction suit la même loi d'échelle. En effet, la friction dans le coin I est non négligeable quelque soit la vitesse et la hauteur des piliers. Le dépôt du film sous la goutte change alors le préfacteur dans la force de friction, mais par la loi d'échelle. Dans le bain d'huile, en revanche, le coin I est supprimé. Le dépôt ou non d'un film d'huile sous la goutte

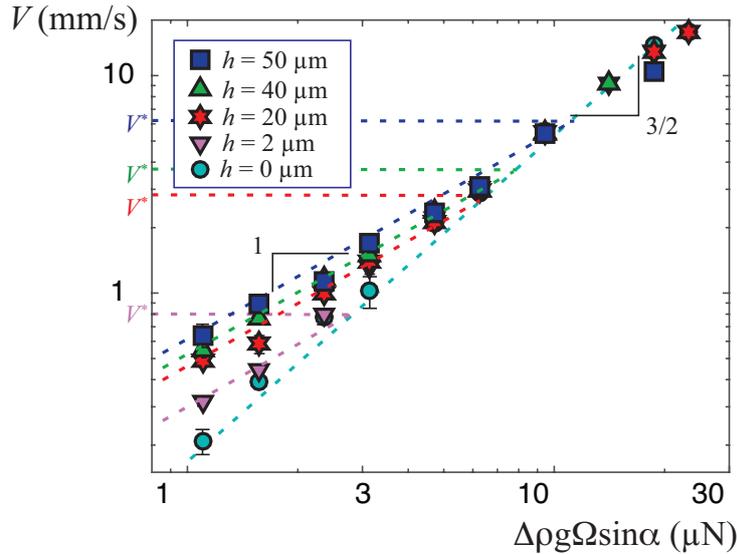


Fig. III.13: Vitesse  $V$  en fonction de la force motrice pour des surfaces texturées avec des piliers de hauteurs  $h$  variant de 2 à 50  $\mu\text{m}$ , plongées dans un bain d'huile de viscosité 5 mPa.s. À faibles vitesses ( $V < V^*$ ), la vitesse semble proportionnelle à la force motrice pour les plaques texturées. Dans ce régime, la vitesse est d'autant plus grande que la hauteur des textures est grande. Ce régime se distingue de celui sur une plaque lisse au même forces motrices, caractérisé par des vitesses plus petites, proportionnelles à la force motrice à la puissance  $3/2$ . Lorsque la force motrice est augmentée, tous les points s'ajustent sur la même droite de pente  $3/2$ . Ce régime dynamique est donc indépendant de la topologie des surfaces. Ce graph ressemble fortement à celui obtenu pour les bulles confinées entre des plaques rugueuses (Fig. II.20)

entraîne alors un changement qualitatif de loi d'échelle, illustrant ainsi la contribution du coin II dans la force de friction de manière plus saisissante que les expériences précédentes. On retrouve un comportement semblable à celui observé pour les bulles confinées entre deux plaques rugueuses (Fig. II.20).

### III.3.4 De la vision bidimensionnelle à la vision tridimensionnelle

La vision bidimensionnelle adoptée depuis le début de cette thèse suppose que la force de friction s'écrit en loi d'échelle  $F_\eta \sim \gamma R Ca^{2/3}$ . En équilibrant cette friction avec la force motrice  $F_M \sim \rho g R^3 \sin \alpha$  on obtient une dépendance de la vitesse avec le cube du rayon, c'est-à-dire linéaire avec le volume de la goutte (Hodges *et. al.* [132]). Cependant, Hodges *et. al.* reprennent ces calculs théoriques en trois dimensions, et obtiennent une loi d'échelle différente :  $V \propto \Omega^{1/2}$ . Le meilleur fit des données expérimentales donne une dépendance de la vitesse avec le volume à la puissance  $3/4$ , intermédiaire entre les puissances prédite par ces deux approches (Fig. III.14).

Cet écart avec les prédictions est difficile à expliquer avec les modèles simples en loi d'échelle employés jusqu'ici. La forme quasi sphérique de la goutte dans cette expérience rend certainement l'approche bidimensionnelle plus risquée que dans le cas des gouttes hémisphériques, où la zone de contact entre la goutte et la surface est grande, et que l'huile contourne moins facilement la base de la goutte.

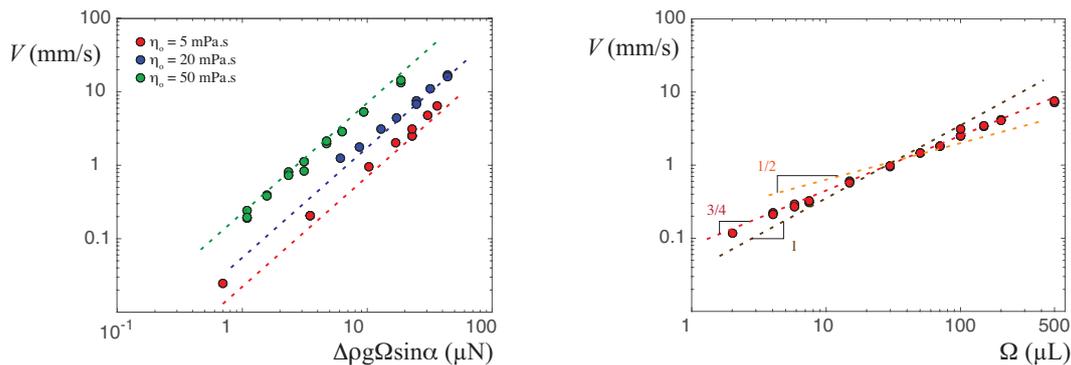


Fig. III.14: **a.** Vitesse de gouttes d'eau de 100  $\mu\text{L}$  dévalant le long d'une plaque lisse immergée dans un bain d'huile de viscosité  $\eta_o = 5$  mPa.s (cercles verts),  $\eta_o = 20$  mPa.s (cercles bleus) et  $\eta_o = 50$  mPa.s (cercles rouges) en fonction de la force motrice. Les droites en pointillés indiquent la dépendance de la vitesse avec la force motrice à la puissance  $3/2$ . Les droites vertes et bleues sont espacées d'un facteur 4, et les droites vertes et rouges d'un facteur 10, conformément au rapport de viscosité entre ces données. **b.** Vitesse de gouttes d'eau dévalant le long d'une surface lisse, inclinée d'un angle  $\alpha = 35^\circ$  immergée dans un bain d'huile silicone de viscosité 50 mPa.s, en fonction de leur volume. La vision bidimensionnelle adoptée dans cette thèse prédit une dépendance linéaire entre la vitesse et le volume. Les travaux de Hodges *et. al.* [132] d'extension du modèle en 3D prédisent une dépendance de  $V$  avec la racine carrée du volume. Le meilleur ajustement des données expérimentales donne toutefois une dépendance de la vitesse avec le volume à la puissance  $3/4$ .

### III.3.5 Pour aller plus loin

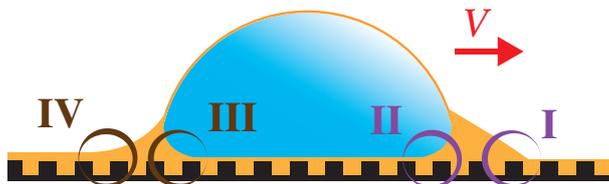
Les trois régimes observés ne sont pas encore bien caractérisés, notamment à cause de la géométrie tridimensionnelle qui semble, pour une fois, faire échouer les modèles 2D. Afin d'aller plus loin dans cette étude, je profite d'un séjour invité dans le laboratoire de François Gallaire pour réaliser des simulations numériques sur ce problème à l'aide du logiciel commercial d'éléments finis, *Comsol*. Les premiers résultats encourageants reproduisent bien la forme de la goutte et indiquent que la dissipation visqueuse se localise sur l'interface de la goutte, principalement au niveau du coin avant et arrière de la goutte. Comme le prédisent les travaux de Hodges *et. al.* [132], ces simulations montrent également que le film sous la goutte n'est pas cisailé. Plus de résultats sont donc à venir.

## III.4 Conclusion

Malgré sa taille micrométrique qui le rend quasiment invisible à l'œil nu, le ménisque d'huile entourant le pied d'une goutte déposée sur une LIS a un rôle essentiel lorsque sa viscosité est grande. Il contribue alors de façon majoritaire à la dissipation visqueuse et régit la dynamique de la goutte. Son effet est ici retrouvé dans deux nouvelles expériences : une bulle d'air remontant le long d'une LIS plongée dans un bain d'huile et une goutte d'eau confinée, sédimentant entre deux LIS. La loi d'échelle décrivant la friction sous-linéaire dans ce ménisque, établie au chapitre 2 ( $F_\eta \sim \gamma R C a^{2/3}$ ) dans le cas du dévalement d'une goutte sur une LIS à l'air libre, est retrouvée. La confrontation directe des mesures de friction dans ces deux nouveaux systèmes aux résultats du chapitre précédent est quantitative, confortant ainsi l'approche établie au chapitre 2.

La contribution des coins "avançant" et "reculant" à la friction visqueuse globale, différenciée au chapitre 2 grâce à la hauteur des textures, est ensuite explorée dans un nouveau système, s'éloignant quelque peu des LIS. La dynamique d'une goutte d'eau dévalant le long d'une surface texturée plongée dans un bain d'huile est caractérisée expérimentalement. Dans cette expérience, il n'y plus quatre mais seulement deux coins dynamiques : un coin "reculant" à l'avant de la goutte et un coin "avançant" à l'arrière de la goutte. Bien que la géométrie de ce système soit bien différente de celles des gouttes sur les LIS, affaiblissant légèrement la comparaison directe entre ces expériences, la friction suit de nouveau la loi d'échelle  $F_\eta \sim \gamma RCa^{2/3}$  lorsque les vitesses et/ou la taille des textures sont faibles. Lorsque la taille des textures est significativement augmentée, et que le dépôt d'un film de lubrification sous la goutte est inhibé, la friction s'écarte nettement de celle prédite par la loi d'échelle. Elle est fortement amoindrie et varie linéairement avec la vitesse. Ce changement de loi d'échelle illustre de manière saisissante l'importante contribution des textures à la dissipation visqueuse du coin reculant.

Cette expérience soulève également une question importante sur la participation du coin arrière III ("avançant") à la friction globale. Son effet dans cette expérience semble étonnamment négligeable. Le dépôt d'un film sous la goutte peut expliquer son absence de contribution lorsque les vitesses sont grandes et/ou la hauteur des textures est faibles. Cependant, lorsque les textures sont "hautes", l'extrémité de ce coin est en contact direct avec le haut des textures, et devrait à première vue être à l'origine d'une dissipation visqueuse importante, similaire à celle observée dans le coin I à l'avant du ménisque d'une goutte sur une LIS. Or, cette contribution n'apparaît pas dans les mesures obtenues. Est-ce dû à la géométrie de ce problème, ou cela signifie-t-il que les deux coins "avançant" (I et III) sur les LIS ne sont, en réalité, pas équivalents? Ce peut-il que la dissipation dans le coin III sur les LIS soit négligeable? Cette question, déjà abordée dans le chapitre 2, est ici de nouveau mise en lumière.



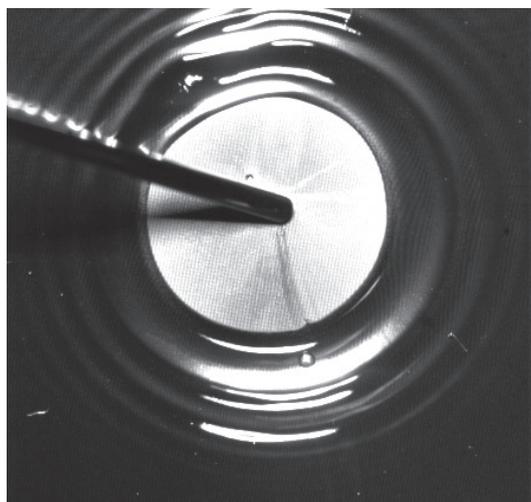
# IV – Démouillage

## Sommaire

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>IV.1 Démouillage sur une surface solide lisse</b> . . . . .        | <b>77</b> |
| IV.1.1 Retour succinct sur la littérature . . . . .                   | 77        |
| IV.1.2 Expériences . . . . .  | 79        |
| <b>IV.2 Démouillage sur les LIS "non adhésives"</b> . . . . .         | <b>80</b> |
| IV.2.1 Description des expériences . . . . .                          | 80        |
| IV.2.2 Résultats . . . . .  | 83        |
| IV.2.3 Tentative de modélisation . . . . .                            | 85        |
| <b>IV.3 Démouillage sur les LIS "adhésives"</b> . . . . .             | <b>90</b> |
| IV.3.1 Lien entre force motrice et densité des piliers . . . . .      | 90        |
| IV.3.2 Un glissement contrôlé par la viscosité de l'huile ? . . . . . | 91        |
| IV.3.3 Discussion . . . . .   | 92        |

---



L'étude du démouillage d'un film mince sur une LIS a été entreprise dans l'idée d'isoler la contribution du ménisque arrière (coins III et IV, Fig. IV.1) à la dissipation visqueuse. À première vue, cette expérience est en effet très proche de celle du dévalement étudiée au chapitre 2, mais se focalise sur la ligne de contact en reculée, et supprime l'existence du ménisque avant. Cependant, contrairement aux résultats établis précédemment, nous verrons qu'il n'est ici pas possible de décorrélérer la contribution de l'eau de celle de l'huile. Même pour les huiles les plus visqueuses, la dissipation visqueuse ne se localise jamais uniquement dans le ménisque entourant la ligne de contact en reculée. Les résultats sont ici analysés à la lumière des modèles développés pour le démouillage de films minces sur des solides lisses. Le film d'huile semble permettre de lubrifier la ligne de contact en reculée via une longueur de glissement, dont la valeur dépend directement du rapport de viscosité entre l'eau et l'huile.

Au travers de diverses expériences de dévalement (chapitres 2 et 3), la friction dans le ménisque d'huile au pied de la goutte a été étudiée expérimentalement. Sa géométrie particulière comporte de nombreuses interfaces dynamiques avec l'eau et l'air et la dissipation visqueuse n'y est pas triviale. En adoptant une vision bidimensionnelle, quatre régions, formant des coins d'huile, se sont révélées critiques : à l'avant et à l'arrière du ménisque "devant la goutte" - coins I et II - et "derrière la goutte" - coins III et IV (Fig. IV.1). Ces coins semblent, en première approche, analogues deux à deux : les coins I et III avançant sont caractérisés par un angle dynamique  $\theta$ , d'autant plus grand que la goutte va vite. Les coins II et IV, trainés le long de la surface, donnent lieu au dépôt d'un film mince d'huile. Plusieurs expériences nous ont déjà permis d'isoler ces coins deux à deux : en modifiant la hauteur des textures, la dissipation dans les coins II et IV peut être très fortement amoindrie ; en plongeant l'expérience dans un bain d'huile, les coins "extérieurs" I et IV sont supprimés.

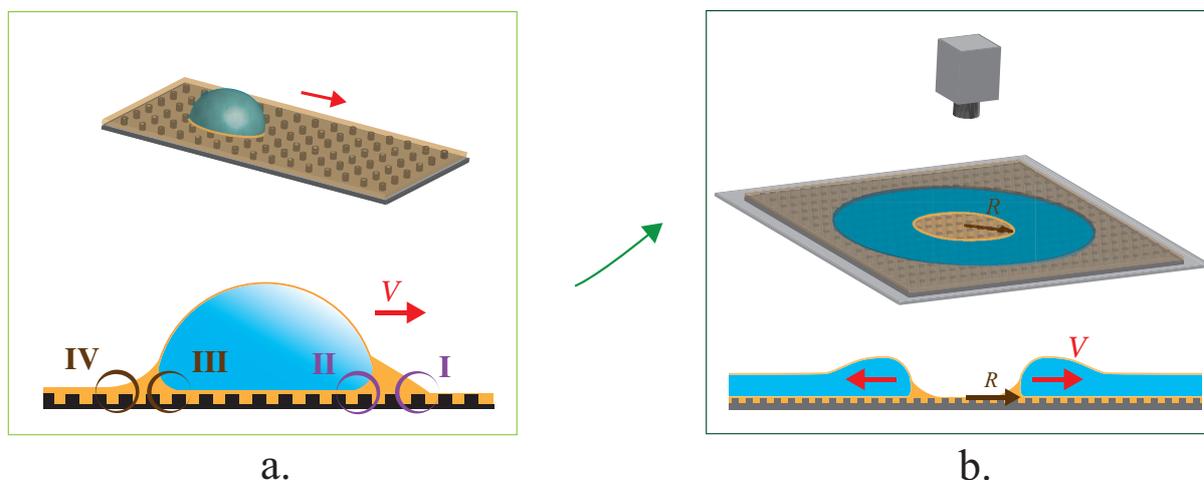


Fig. IV.1: **a.** En haut : schéma de l'expérience de dévalement. Lorsqu'une goutte est déposée sur une LIS inclinée, elle dévale le long de la surface. La goutte est entourée d'un ménisque d'huile qui se déplace avec la goutte lors de son mouvement. Ce ménisque participe grandement à la dissipation visqueuse. En bas : vue de profil de la goutte. Dans cette approche bidimensionnelle quatre "coins" peuvent être identifiés sur ce ménisque : deux coins avançant (I et III) et deux coins reculant (II et IV). **b.** En haut : schéma de l'expérience de démoillage. Un film d'huile métastable est formé sur une LIS horizontale. Lorsqu'un trou est percé en son centre, celui-ci s'agrandit avec une vitesse  $V$ . Le rayon d'ouverture du trou est noté  $R$ . Une ligne de contact en recul apparaît. En bas : vue de profil du démoillage de l'eau sur le film d'huile. Au niveau de la ligne de contact, un ménisque d'huile peut être présent. La recherche d'indices de son hypothétique présence fait l'objet de ce chapitre.

C'est dans cette optique de séparation des contributions de chacun de ces coins que les expériences de démoillage ont été menées. L'objectif est d'"isoler" le ménisque arrière (coins III et IV). En effet, la dynamique de démoillage d'un film mince sur un solide est dominée par la dissipation visqueuse dans la ligne de contact arrière (Snoeijer & Andreotti [136]). Le ménisque, accolé à cette ligne de contact en recul, pourrait être à l'origine d'une dissipation visqueuse supplémentaire, comme pour les gouttes dévalant sur des huiles visqueuses. Les schémas des deux expériences sont, en effet, similaires (Fig. IV.1), à deux détails près : dans le cas du démoillage, la ligne de contact avançant et son ménisque sont supprimés, et la force motrice n'est plus la pesanteur mais la capillarité.

Nous verrons dans ce chapitre que les résultats obtenus posent cependant de nouvelles questions, notamment sur le glissement induit par le film d'huile au niveau de la ligne de contact en recul. La confrontation de ces expériences au modèle attendu est qualitative, et des tentatives d'interprétation physique sont apportées.

## IV.1 Démouillage sur une surface solide lisse

### IV.1.1 Retour succinct sur la littérature

Une grosse goutte déposée sur une surface solide s'aplatit sous l'effet de son poids pour former une flaqué. Lorsque son volume est augmenté elle s'étale, mais son épaisseur  $e_c$  reste constante. Cette épaisseur critique résulte de l'équilibre entre les forces capillaires qui tendent à épaissir le film, et la pesanteur qui l'aplatit. Un bilan de forces sur une portion liquide d'une flaqué bidimensionnelle permet d'obtenir l'expression de  $e_c$ .

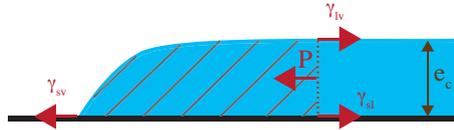


Fig. IV.2: Équilibre des forces sur une portion de liquide formant une flaqué. Cet équilibre permet d'établir l'expression de l'épaisseur critique  $e_c$  (équation (IV.3)) à partir de laquelle un film liquide est stable

Le bilan de force sur la partie hachurée de la goutte figure IV.2 s'écrit :

$$-\gamma_{sv} + \gamma_{sl} + \gamma_{lv} = \int_0^{e_c} \rho g(e_c - z) dz \quad (\text{IV.1})$$

En utilisant la loi d'Young, on obtient :

$$\gamma_{lv}(1 - \cos \theta_e) = \rho g e_c^2 / 2, \quad (\text{IV.2})$$

où  $\theta_e$  correspond à l'angle de contact d'équilibre du liquide sur la surface solide. Cette expression peut également s'écrire :

$$e_c = 2l_c \sin(\theta_e/2), \quad (\text{IV.3})$$

où  $l_c = \sqrt{\gamma/\rho g}$  est la longueur capillaire du liquide.  $e_c$  correspond à l'épaisseur pour laquelle un film liquide est stable. Un film mince d'épaisseur  $e$  inférieure à  $e_c$  sera donc métastable. Un trou percé en son centre a tendance à s'élargir, afin de reformer une flaqué d'épaisseur  $e_c$ . Cet effet est connu sous le nom de démouillage. La ligne de contact à l'interface entre le trou et le film recule, ce qui est à l'origine d'une dissipation visqueuse spécifique (Brochard-Wyart *et al.* [137], Snoeijer & Andreotti [123]). Qualitativement, lorsque l'épaisseur du film est significativement plus petite que  $e_c$ , on observe la formation d'un bourrelet au niveau de la ligne de contact, qui collecte le liquide sur son passage. La vitesse d'ouverture est dans ce cas constante (Redon *et al.* [138]). Un premier modèle visant à prédire cette vitesse a été proposé par Brochard-Wyart *et al.* ([137], [139], [138]). Le film est considéré au repos, immobile, et mince devant l'épaisseur du bourrelet. Ce bourrelet est caractérisé par un angle d'avancée et un angle de reculés dynamiques (Fig. IV.3). Ces deux angles sont supposés identiques (et noté  $\theta_d$ ), conséquence d'une pression homogène dans le bourrelet.

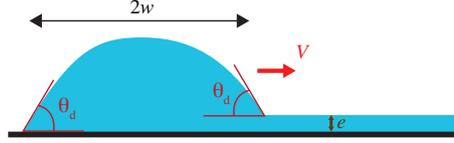


Fig. IV.3: Démouillage sur une surface solide. Lorsqu'un trou est percé dans un film d'épaisseur  $e < e_c$  (définie à l'équation (IV.3)), un bourrelet collectant le liquide qui démouille sur son passage se forme au niveau de la ligne de contact en recul. Ce bourrelet avance à vitesse constante  $V$ , et est caractérisé par deux angles dynamiques à l'avant et à l'arrière, supposés égaux car la pression capillaire est homogène dans le bourrelet.

L'équilibre entre pression capillaire et contraintes visqueuses à l'avant et à l'arrière du bourrelet conduit, dans l'hypothèse des petits angles ( $\theta_r, \theta_d \ll 1$ ), au deux équations suivantes :

$$\frac{1}{2}\gamma(\theta_r^2 - \theta_d^2) = 3\frac{\eta V}{\theta_d} \ln\left(\frac{L_{macro}^A}{L_{micro}}\right) \quad (IV.4)$$

$$\frac{1}{2}\gamma(\theta_d^2) = 3\frac{\eta V}{\theta_d} \ln\left(\frac{L_{macro}^B}{L_{micro}}\right) \quad (IV.5)$$

où  $L_{micro}^A$  et  $L_{micro}^B$  correspondent respectivement à la longueur de glissement au niveau de la ligne de contact à l'arrière et à l'avant du bourrelet ; et  $\theta_r$  est l'angle de contact de recul sur la surface solide.

En supposant, en première approximation, que  $L_{micro}^A \sim L_{micro}^B \sim L$ , on obtient alors l'expression de l'angle dynamique et de la vitesse de démouillage ([140]) :

$$\theta_d \sim \frac{\theta_r}{\sqrt{2}} \quad (IV.6)$$

$$V \sim \frac{\gamma}{6\eta L} \frac{\theta_r^3}{2\sqrt{2}} \quad (IV.7)$$

Ce premier résultat a été par la suite corrigé par Flitton & King [141] puis Snoeijer & Eggers [136], reprenant sur les travaux antérieurs de Voinov [142]) et Cox [143] sur le mouillage dynamique d'une ligne de contact. Snoeijer & Eggers [136] ont établi l'expression complète de la vitesse de démouillage suivante :

$$V = \frac{\gamma}{\eta} \frac{\theta_r^3}{9} \left( \ln\left(\frac{4a\theta_r Ca^{1/3}w^2}{3\exp(1)l_s e}\right) \right)^{-1} \quad (IV.8)$$

où  $a$  est une constante égale à 1,094,  $Ca = \eta V/\gamma$  est le nombre capillaire,  $2w$  la largeur du bourrelet,  $l_s$  la longueur de glissement du liquide sur le solide et  $e$  l'épaisseur du film mince qui démouille. Dans tous les cas, la vitesse de démouillage a pour échelle la vitesse visco-capillaire  $\gamma/\eta$  du liquide, mais c'est principalement la valeur de l'angle de reculée (qui apparaît ici au cube) qui fixe la cinétique.

Dans la suite de ce chapitre, nous adapterons cette expression pour interpréter nos résultats.

### IV.1.2 Expériences

Des expériences de démoillage sont réalisées sur un wafer de silicium recouvert d'une fine couche de résine SU8 lisse. Une plaque de verre mouillable à l'eau et percée d'un trou de 5 cm de diamètre est déposée sur la surface. Dans un premier temps, le trou est rempli avec 10 mL d'un mélange eau/glycérol de viscosité  $\eta_w$ , afin d'obtenir une flaque stable ( $e \simeq e_c$ ). Dans un second temps, 8,5 mL de liquide sont pompés à l'aide d'une seringue. Ce volume n'est pas prélevé de manière absolument contrôlée, mais les résultats, répétables, suggèrent que l'épaisseur du film est reproduite de manière raisonnable par cette méthode. Le film obtenu, d'épaisseur  $e \simeq 0,8$  mm, est métastable ( $e_c = 4$  mm). Un trou est ensuite initié par un jet d'air au centre du film. La dynamique observée est très proche de celle rapportée dans la littérature : un bourrelet se forme au niveau de la ligne triple et collecte le liquide du film sur son passage. La vitesse d'ouverture atteint une valeur constante  $V$  après un court régime transitoire, et dépend de la viscosité du film (Fig. IV.4), en accord avec les observations antérieures (Redon *et al.* [138]).

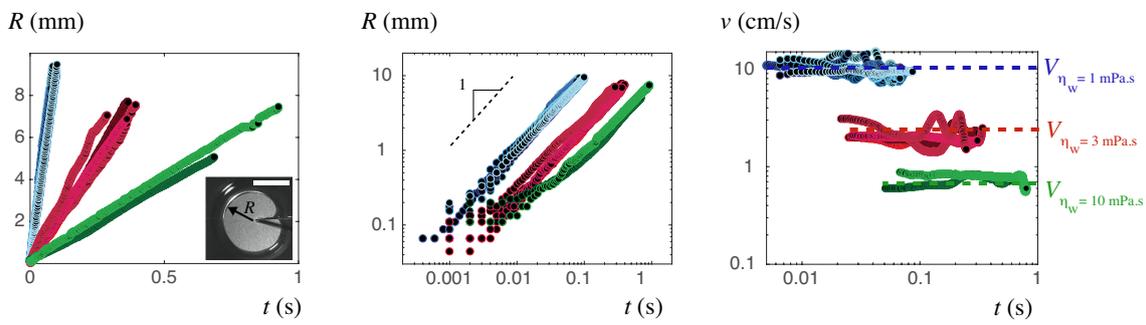


Fig. IV.4: Rayon  $R$  d'ouverture et vitesse instantanée  $v$  de démoillage d'un film de viscosité  $\eta_w = 1$  mPa.s (cercles bleus),  $\eta_w = 3$  mPa.s (cercles rouges),  $\eta_w = 10$  mPa.s (cercles verts), sur une surface couverte d'une fine couche de SU8 lisse, en fonction du temps. Après un court régime transitoire, la vitesse de démoillage est constante. On note alors cette vitesse  $V$ , appelée dans la suite vitesse de démoillage. Les expériences sont répétées plusieurs fois (dégradés de couleurs) afin de s'assurer de leur reproductibilité. Insert du graphique de gauche : photo du démoillage vue de dessus. La barre d'échelle indique 1 cm.

Comme le montre la figure IV.5, la vitesse de démoillage est inversement proportionnelle à la viscosité  $\eta_w$  du film. La comparaison directe au modèle décrit précédemment (équation (IV.8), Snoeijer & Eggers [136]) donne le bon ordre de grandeur, en prenant une valeur de tension de surface  $\gamma = 65$  mN/m constante ( $\gamma_{glycerol} \sim 60$  mN/m et  $\gamma_{eau} \sim 70$  mN/m), une longueur de glissement  $l_s = 1$  nm, une demie-largeur de bourrelet  $w = 0,8$  mm, une épaisseur de film  $h = 0,8$  mm et un angle de reculée  $\theta_r = 45^\circ \pm 5^\circ$ , mesuré expérimentalement pour une goutte d'eau sur de la SU8 lisse (ligne en pointillés bleus sur la Fig. IV.5). Les vitesses expérimentales sont cependant plus faibles d'un facteur trois environ, qui ne semble pas pouvoir s'expliquer par l'incertitude sur l'angle de reculée, prise en compte dans le bandeau hachuré sur la figure IV.5. Pour obtenir un accord quantitatif entre vitesse théorique et expérimentale, il faudrait en effet que l'angle de reculée soit égal à  $\theta_r = 30^\circ$ .

Malgré notre échec à prédire au préfacteur près la vitesse de démoillage d'un film sur un solide pur, la loi d'échelle en viscosité est bien vérifiée sur près de trois décades, ce qui nous encourage à appliquer cette théorie au démoillage sur les LIS.

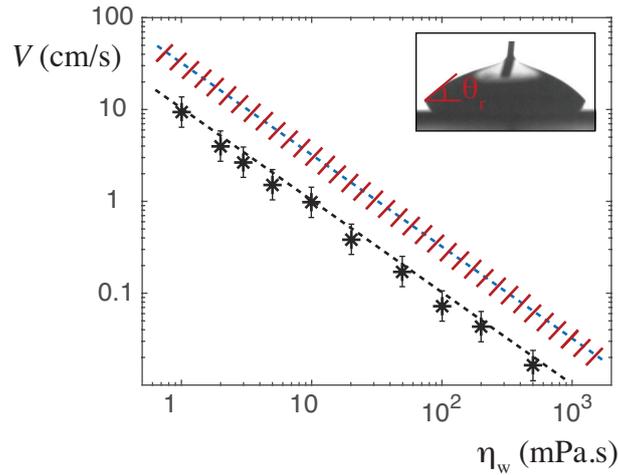


Fig. IV.5: Vitesse  $V$  de démouillage sur une surface solide, en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film qui démouille. La vitesse est inversement proportionnelle à la viscosité du film. La ligne en pointillés bleus correspond à la vitesse attendue avec le modèle de Cox-Voinov (équation (IV.8)) avec  $\theta_r = 45^\circ$  (valeur mesurée expérimentalement pour une goutte d'eau sur de la SU8 lisse),  $l_s = 10^{-9}$  m,  $w = 8 \cdot 10^{-4}$  m,  $\gamma = 65$  mN/m et  $h = 8 \cdot 10^{-4}$  m. La zone hachurée correspond à l'incertitude sur l'angle d'équilibre de reculée  $\theta_r = 45^\circ \pm 5^\circ$ . On observe que les données sont environ deux fois plus lentes que ce que le modèle prédit. La ligne en pointillés noirs correspond à la résolution de l'équation (IV.8) avec  $\theta_r = 30^\circ$  (tous les autres paramètres étant conservés idempotent). En insert : goutte d'eau aspirée délicatement sur une surface lisse de SU8. La valeur de l'angle de reculée  $\theta_r$  mesurée est de  $45^\circ$ .

## IV.2 Démouillage sur les LIS "non adhésives"

### IV.2.1 Description des expériences

Nous étudions à présent le démouillage de solutions aqueuses sur des LIS non adhésives, c'est-à-dire traitées au GLACO, ce qui minimise l'hystérésis de l'angle au point de le rendre non mesurable.

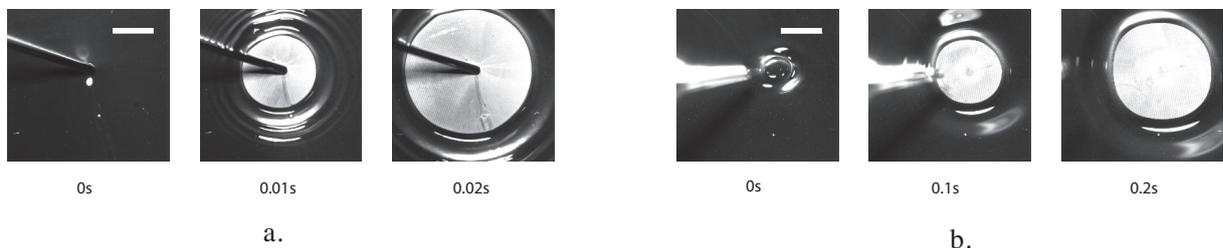


Fig. IV.6: Démouillages inertiel et visqueux sur une LIS "non adhésive", imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10$  mPa.s. **a.** Lorsque la viscosité du film mince est faible (ici  $\eta_w = 1$  mPa.s), des ondes se forment à la surface du film, signe d'une dynamique inertielle. **b.** Lorsque la viscosité du film est suffisamment grande (ici  $\eta_w = 100$  mPa.s), un unique bourrelet se forme au niveau de la ligne triple. La dissipation visqueuse domine dans ce cas (que nous étudions plus particulièrement par la suite). La barre d'échelle indique 5 mm

Comme le suggère la figure IV.6 (et plus loin la Fig. IV.7), la vitesse  $V$  de démouillage est très vite constante, et ce, quelle que soit la viscosité de l'huile ou du film mince (Fig. IV.7). Deux régimes sont observés sur une LIS imprégnée d'huile silicone de faible viscosité ( $\eta_o < 500$  mPa.s). Lorsque la viscosité du film qui démouille est faible ( $\eta_w < 10$  mPa.s), des ondes à la surface du film se forment, signe d'une dynamique inertielle (Fig. IV.6a). À l'inverse, lorsque la viscosité du film est grande ( $\eta_w \geq 10$  mPa.s), le démouillage est tout à fait comparable à celui obtenu sur les substrats solides lisses : un bourrelet se forme au niveau de la ligne de contact en recul (Fig. IV.6b).

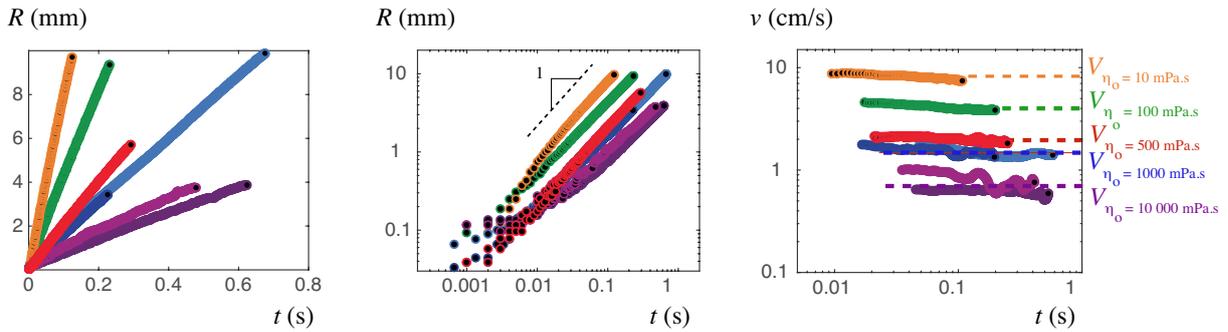


Fig. IV.7: Rayon d'ouverture  $R$  et vitesse de démouillage instantanée  $v$  d'un film de viscosité  $\eta_w = 50$  mPa.s sur une LIS "non adhésive", imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10$  mPa.s (cercles oranges),  $\eta_o = 100$  mPa.s (cercles verts),  $\eta_o = 500$  mPa.s (cercles rouges),  $\eta_o = 1000$  mPa.s (cercles bleus),  $\eta_o = 10000$  mPa.s (cercles violets). Après un court régime transitoire, la vitesse de démouillage  $V$  est constante.

La demie-largeur du bourrelet  $w \simeq 0,8$  mm, est proportionnelle à la racine carrée du temps. En première approximation, le volume du bourrelet, assimilé à un tore de rayon  $R$  et largeur  $2w$ , est  $\Omega_b \sim R w^2$ . Le bourrelet est constitué du liquide collecté dans la portion de film qui a démouillé, de volume  $\Omega_d \sim R^2 e$ . Ainsi  $w \sim (Re)^{1/2}$ . Or  $R$  évolue linéairement avec le temps, donc on attend bien que  $w$  soit proportionnel à la racine carrée du temps (Fig. IV.8).

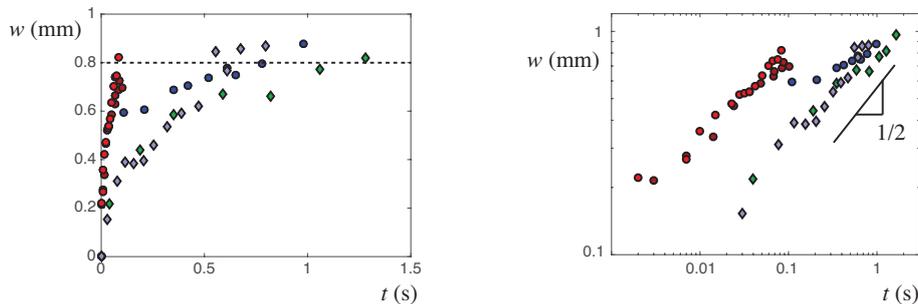


Fig. IV.8: Demi-largeur du bourrelet  $w$  en fonction du temps, sur une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité 100 mPa.s (cercles) ou 1000 mPa.s (diamants). La viscosité du film qui démouille est de 20 mPa.s (cercles rouges), 100 mPa.s (diamants verts), ou 500 mPa.s (cercles et diamants bleus). Les graphiques sont représentés en échelles linéaire (gauche) et logarithmique (droite). Un ordre de grandeur fidèle de la demi-largeur du bourrelet mesurée est 0,8 mm.

Ces deux régimes sont mis en évidence en représentant la vitesse  $V$  de démouillage en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film d'eau/glycérol (Fig. IV.9). 1) Le premier régime, obtenu pour  $1 < \eta_w < 10$  mPa.s, dépend faiblement de  $\eta_w$ . Le nombre de Reynolds ( $Re = (\rho V e)/\eta_w$ ) y est compris entre 400 et 5. La dynamique est alors dominée par l'inertie du bourrelet. Dans ce cas, le principe fondamental de la dynamique s'écrit  $d(M(t)V)/dt = 2\pi\gamma_{wo}R$ , où  $M(t) = \rho\pi R^2 e$  est la masse du bourrelet à l'instant  $t$ . On obtient alors directement l'expression de la vitesse de démouillage dans ce cas inertiel, décrit par Taylor [144] et Culick [145] :  $V = \sqrt{2\gamma_{wo}/\rho e}$ .  $\gamma_{wo}$  étant de l'ordre de 40 mN/m, on obtient  $V \sim 30$  cm/s - de l'ordre de grandeur des vitesses atteintes à basse viscosité. 2) Pour  $\eta_w > 10$  mPa.s, la vitesse est inversement proportionnelle à la viscosité du film, signe d'une dissipation visqueuse principalement localisée dans l'eau. Dans la suite, nous nous concentrons plus particulièrement sur ce second cas.

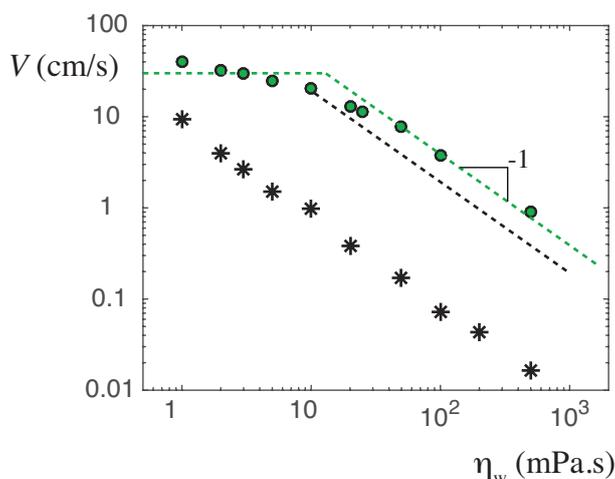


Fig. IV.9: Vitesse  $V$  de démouillage d'un film mince sur une LIS traitée au Glaco ( $\phi \sim 23\%$ ,  $\eta_o = 10$  mPa.s) en fonction de sa viscosité  $\eta_w$  (cercles verts). Les étoiles noires correspondent aux vitesses de démouillage sur le solide lisse. Les vitesses sur la LIS sont telles qu'aux faibles viscosités du film mince ( $\eta_w < 10$  mPa.s), c'est principalement l'inertie du bourrelet qui ralentit le démouillage du film. L'estimation de la vitesse dans ce cas est  $V = \sqrt{(2\gamma_{wo})/(\rho e)} \sim 30$  cm/s (Taylor [144] et Culick [145]). Lorsque  $\eta_w > 10$  mPa.s, la dissipation visqueuse domine, comme l'indique la relation inversement proportionnelle entre  $V$  et  $\eta_w$ . La droite en pointillés noirs indique la solution de l'équation (IV.8) calculée avec  $\theta_r = 90^\circ$  (angle de recul apparent sur les LIS) et  $\gamma = 55$  mN/m. Tous les autres paramètres sont identiques au cas du démouillage sur le solide lisse vu précédemment :  $l_s = 10^{-9}$  m,  $w = 8 \cdot 10^{-4}$  m, et  $h = 8 \cdot 10^{-4}$  m. L'ordre de grandeur semble cohérent. Cependant, les expériences étudiant l'influence de la viscosité de l'huile, de la densité et hauteur des piliers (présentées dans la suite) suggèrent que la compréhension de la vitesse obtenue sur les LIS ne peut se résumer au simple changement de l'angle de recul.

Dans le régime visqueux, les vitesses obtenues sont plus de dix fois supérieures à celles sur les surfaces lisses solides (Fig. IV.9). Cette augmentation significative de la vitesse pourrait simplement être attribuée au changement d'angle de contact sur ces surfaces. En effet, l'angle de recul apparent sur les LIS est de  $90^\circ$ . Les images au confocal de Schellenberger *et al.* [108] suggèreraient même qu'il est encore plus élevé. Au vu de la forte dépendance de la vitesse avec l'angle de recul ( $V \propto \theta_r^3$ ), il n'est donc pas étonnant d'obtenir des vitesses bien plus

élevées. La tension de surface à prendre en compte n'est plus celle de l'eau/glycérol ( $\gamma \sim 65$  mN/m), mais la somme de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile et la tension de surface de l'huile car la surface de l'eau est "enrobée" par un mince film d'huile ( $\gamma = \gamma_{wo} + \gamma_o \sim 55$  mN/m). Sur la figure IV.9, la vitesse théorique solution de l'équation (IV.8) est tracée en pointillés noirs, pour  $\theta_r = 90^\circ$  et  $\gamma = 55$  mN/m (les autres paramètres sont identiques à ceux du démoillage sur solide lisse :  $l_s = 10^{-9}$  m,  $w = 8 \cdot 10^{-4}$  m et  $h = 8 \cdot 10^{-4}$  m). L'ordre de grandeur est le bon, bien que plus faible d'un facteur deux environ que ce que l'on observe (pointillés verts). Les expériences étudiant l'influence de la viscosité de l'huile, de la densité et hauteur des piliers (présentées dans la suite) semblent suggérer qu'en effet, l'explication ne peut se résumer au changement de l'angle de reculée.

*Remarque : L'utilisation de l'équation (IV.8) dans ce cas pourrait, a priori, être remise en question. En effet, la présence de l'huile, et plus particulièrement de l'hypothétique ménisque au niveau de la ligne triple devrait potentiellement freiner le démoillage (comme c'est le cas pour le dévalement d'une goutte sur une LIS - chapitres 2 et 3). Le choix d'utiliser cette équation en conservant une dissipation majoritairement localisée dans le film eau/glycérol se justifie par le fait que la vitesse  $V$  apparaît inversement proportionnelle à la viscosité  $\eta_w$  du film, ce qui semble mettre à mal l'hypothèse du rôle prépondérant du ménisque d'huile.*

## IV.2.2 Résultats

### *Influence de la densité des piliers*

Du fait du traitement au Glaco, l'huile recouvre l'intégralité de la surface. Changer la densité des piliers ne modifie donc pas l'énergie de surface. La valeur de l'angle de reculée de l'eau et donc la force motrice du démoillage sont indépendantes de la densité des piliers. Pour s'en convaincre, des expériences sont réalisées sur des surfaces pour lesquelles la densité  $\phi$  est variée de 5 à 85%. Les LIS sont imprégnées d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 100$  mPa.s. La vitesse de démoillage obtenue en fonction de la viscosité du film mince est reportée sur la figure IV.10a. Aucune dépendance très nette de la vitesse avec la fraction de piliers n'apparaît.

Lorsque la vitesse est tracée en fonction de la densité des piliers pour les films les plus visqueux ( $\eta_w = 500$  mPa.s), elle semble légèrement décroître avec  $\phi$  (Fig. IV.10b). Les barres d'erreur étant de l'ordre de la décroissance observée, il est cependant difficile d'être très conclusif.

L'absence de dépendance nette de la vitesse avec la densité des piliers conforte l'idée que l'angle de reculée et la force motrice sont indépendants de  $\phi$  sur ces surfaces. Les légères variations observées pourraient cependant suggérer qu'il existe une longueur de glissement sur ces surfaces, qui dépend de  $\phi$ . Sachant cependant que la longueur de glissement apparaît dans le terme logarithmique de l'équation (IV.8), il est cohérent qu'un changement significatif de la densité ne modifie que peu la vitesse.

### *Viscosité de l'huile*

Changer la viscosité de l'huile ne doit pas non plus modifier l'énergie de surface dans la mesure où la tension de surface des huiles silicone ne varie qu'à peine avec leur viscosité ( $\gamma_{oa} = 19,7$  mN/m pour  $\eta_o = 5$  mPa.s et  $\gamma_{oa} = 21,1$  mN/m pour  $\eta_o \geq 500$  mPa.s). Les mesures systématiques de la vitesse de démoillage réalisées sur des LIS imprégnées d'huiles silicone de viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s montrent pourtant une dépendance de  $V$  avec  $\eta_o$  (Fig. IV.11). Pour un film de viscosité  $\eta_w = 500$  mPa.s, la vitesse est environ

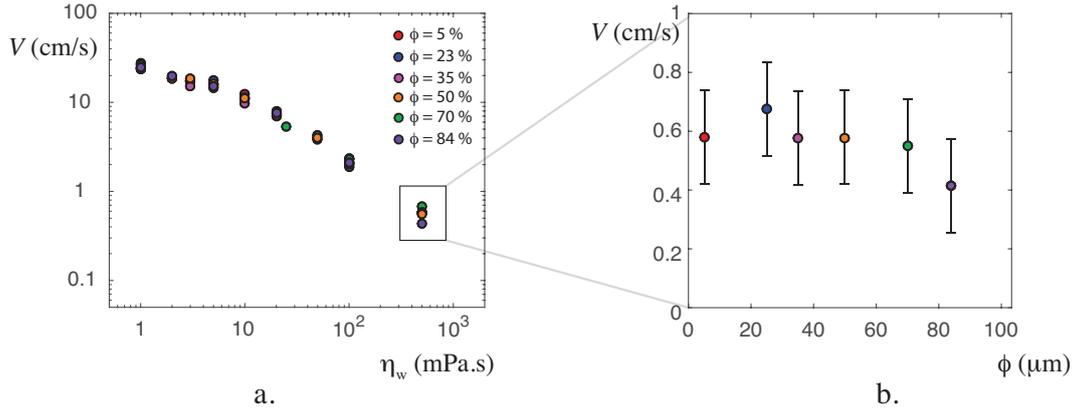


Fig. IV.10: Influence de la densité des piliers  $\phi$  sur la vitesse de démoillage. **a.** Vitesse  $V$  sur des LIS ( $\eta_o = 100$  mPa.s,  $h \sim 20$   $\mu\text{m}$ ) dont la densité de piliers varie entre 5 et 85%, en fonction de la viscosité du film mince. Les vitesses obtenues sont comparables, quelle que soit la densité des piliers. **b.** Cependant, lorsque la vitesse de démoillage est tracée en fonction de la densité des piliers pour un film mince de viscosité  $\eta_w = 500$  mPa.s,  $V$  semble légèrement diminuer avec  $\phi$ .

dix fois plus faible pour une surface imprégnée d'huile silicone de viscosité 10 000 mPa.s que quand cette viscosité vaut 10 mPa.s. Si cette influence ne peut pas être attribuée à la force motrice, cela signifie que le film d'huile joue un rôle dans la force de friction. Cependant, contrairement aux résultats obtenus pour le dévalement, la vitesse n'est ici jamais inversement proportionnelle à la viscosité de l'huile, même dans les régimes où l'huile est nettement plus visqueuse que l'eau.

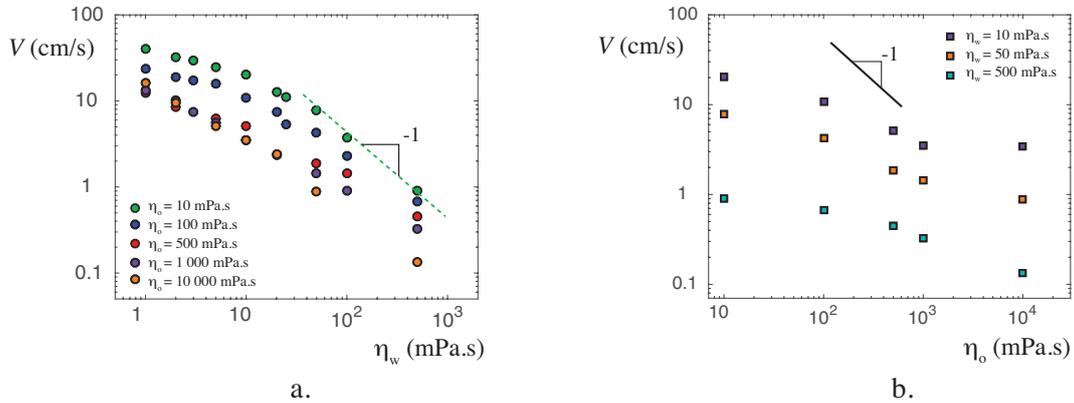


Fig. IV.11: **a.** Vitesse  $V$  de démoillage d'un film mince sur une LIS "non adhésive" ( $\phi \sim 23\%$ ) imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o$  comprise entre 10 et 10 000 mPa.s, en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film mince. Lorsque la viscosité du film est grande (typiquement supérieure à 10 mPa.s), la vitesse semble quasi inversement proportionnelle à  $\eta_w$ . Plus la viscosité de l'huile est grande, plus la vitesse de démoillage est faible, bien que contrairement aux expériences de dévalement, la vitesse n'est ici jamais inversement proportionnelle à la viscosité de l'huile comme le montre le graphique de gauche. **b.**  $V$  est tracée en fonction de  $\eta_o$  pour des films de viscosité 10 mPa.s (carrés violets), 50 mPa.s (carrés oranges), 500 mPa.s (carrés turquoise). La vitesse diminue faiblement avec la viscosité de l'huile.

On peut tenter, pour expliquer ces observations, d'introduire une longueur de glissement  $l_s$  d'autant plus grande que le rapport de viscosité  $\eta_w/\eta_o$  est grand. Changer la hauteur des piliers devrait alors également modifier cette hypothétique longueur de glissement. C'est dans cette idée que les expériences suivantes ont été menées.

### *Influence de la hauteur des piliers*

Pour explorer le possible glissement de la ligne de contact arrière, des expériences sur des surfaces dotées de piliers de hauteur comprise entre 1 et 130  $\mu\text{m}$  sont réalisées (Fig. IV.12). Aucun changement significatif de la vitesse n'est cependant observé.

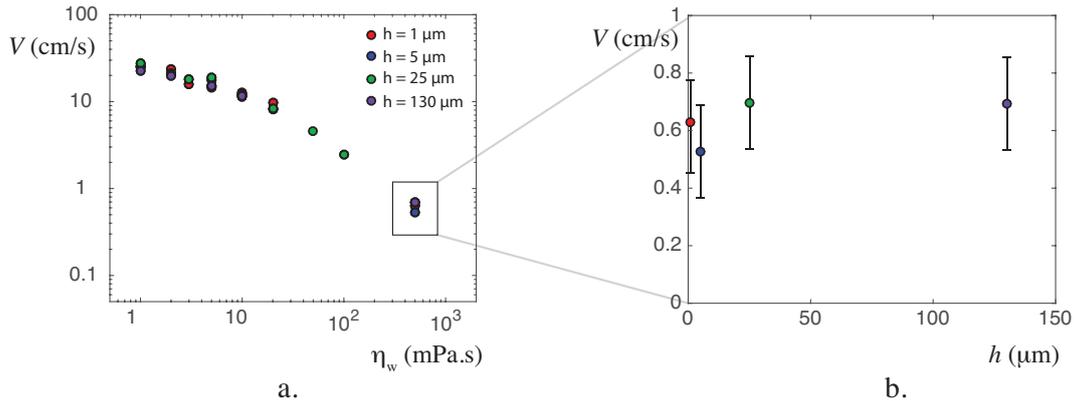


Fig. IV.12: Influence de la hauteur des piliers sur la vitesse de démouillage. **a.** Vitesse  $V$  de démouillage en fonction de la viscosité du film mince, pour des LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 100$  mPa.s et dont la densité de piliers  $\phi$  est de 23%. La hauteur des textures est variée de 1 à 130  $\mu\text{m}$ . Aucune dépendance significative n'est observée. **b.**  $V$  est tracée en fonction de  $h$  pour un film de viscosité  $\eta_w = 500$  mPa.s. Il est difficile d'affirmer que la vitesse de démouillage augmente avec la hauteur des textures.

Il était peut-être optimiste, ou naïf, de penser obtenir des résultats convaincants avec ce système expérimental. En effet, la vitesse de démouillage est inversement proportionnelle au logarithme de la longueur de glissement (équation (IV.8)). Pour pouvoir observer de vraies variations, il faut donc modifier cette longueur de plusieurs ordres de grandeur, ce qui n'est probablement pas le cas dans ces expériences.

### IV.2.3 Tentative de modélisation

Dans cette partie, une réflexion sur le possible glissement de la ligne de contact arrière est proposée, en confrontant les résultats expérimentaux obtenus à ceux prédits par l'équation (IV.8) (Snoeijer & Eggers [136]). Cette réflexion n'est pas encore arrivée à complète maturité, mais elle semble néanmoins capturer certains des éléments physiques clés du démouillage.

En première approximation, on suppose que l'angle de contact de reculée  $\theta_r$  est de  $90^\circ$ , une valeur qui est souvent celle qui est mesurée. Cet angle est le même quelle que soit la surface considérée ( $\theta_r$  indépendant de  $\eta_o$ ,  $\phi$  et  $h$ ). Si cette valeur est erronée, cela modifie donc la vitesse théorique de manière identique pour tous les résultats. La vitesse  $V^*$ , solution de l'équation (IV.8) calculée pour  $\theta_r = 90^\circ$  (et  $l_s = 1$  nm,  $\gamma = 55$  mN/m,  $w = h = 0,8$  mm), est tracée en pointillés sur la figure IV.13. Le modèle passe au milieu des données mais

n'explique pas, tel quel, les variations de vitesse liées au changement de viscosité de l'huile.

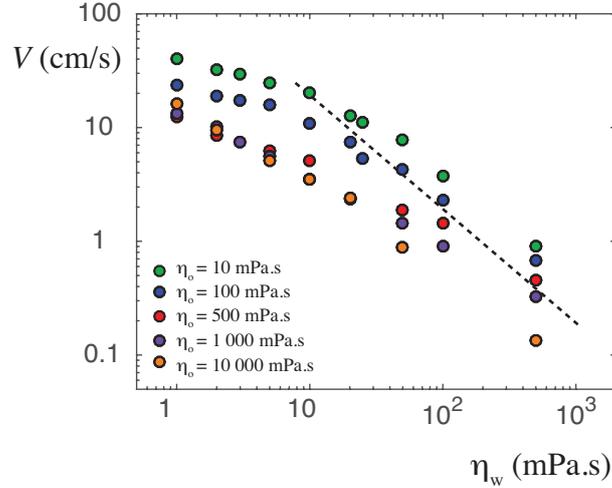


Fig. IV.13: Vitesse de démouillage en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film mince pour des LIS ( $\phi = 23\%$  et  $h \sim 20 \mu\text{m}$ ) imprégnées d'huile silicone de viscosité comprise entre 10 et 10 000 mPa.s. La droite pointillée correspond aux vitesses attendues par l'équation (IV.8) (Snœijer & Eggers [136]) avec un angle de reculée  $\theta_r = 90^\circ$  et une tension de surface  $\gamma = 55 \text{ mN/m}$ . Les autres paramètres de l'équation sont pris identiques au démouillage sur le solide lisse :  $l_s = 10^{-9} \text{ m}$ ,  $w = 8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  et  $h = 8 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ . Ce modèle ne semble à première vue pas capable d'expliquer l'influence de la viscosité de l'huile  $\eta_o$ .

En traçant la vitesse adimensionnée  $V/V^*$  en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$  dans le régime visqueux<sup>1</sup>, les données se regroupent en une courbe maîtresse décroissante<sup>2</sup> (Fig. IV.14). Ceci suggère donc que l'équation (IV.8) (Snœijer & Eggers [136]) n'est pas loin de rendre compte de nos données expérimentales, à condition d'y insérer le rapport de viscosité. La décroissance de  $V/V^*$  avec  $\eta_o/\eta_w$  peut s'expliquer par l'apparition d'une longueur de glissement au niveau de la ligne de recul d'autant plus grande que  $\eta_o/\eta_w$  est petit. Lorsque le rapport  $\eta_o/\eta_w$  est grand, le glissement est minime et on s'attend à retrouver les vitesses  $V^*$  obtenues lorsque le glissement est semblable à celui sur un solide ( $l_s \simeq 1 \text{ nm}$ ). Quantitativement, nous n'obtenons cependant pas les bons ordres de grandeur : les vitesses sont environ dix fois plus faibles que ce que prédit le modèle pour les huiles les plus visqueuses ( $V/V^* \sim 0,1$  pour  $\eta_o/\eta_w > 1000$ ).

Lorsque l'on rajoute les points réalisés à différentes densités  $\phi$  et différentes hauteurs  $h$ , ceux-ci sont cohérents avec la courbe maîtresse précédente, avec de légères déviations (Fig. IV.15). Ces déviations peuvent être attribuées aux faibles changements de la longueur de glissement avec la densité et la hauteur des piliers.

1. Pour les plaques imprégnées d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10 \text{ mPa.s}$  et  $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$ , seules les données pour des viscosité de film  $\eta_w$  supérieures à  $8 \text{ mPa.s}$  sont considérées.

2. Seules les données pour la plaque imprégnée à  $10\,000 \text{ mPa.s}$  ne suivent pas la courbe. Ces données sont cependant moins fiables que les autres, car elles ont été réalisées sur une unique plaque. De plus, l'imprégnation étant tellement longue, le protocole décrit au chapitre 1 (partie I.1.2.d) n'a pas été strictement suivi et des gouttes ont été rajoutées en cours d'imprégnation pour accélérer le processus. La plaque était donc peut-être sur-imprégnée, ce qui expliquerait les vitesses plus grandes obtenues.

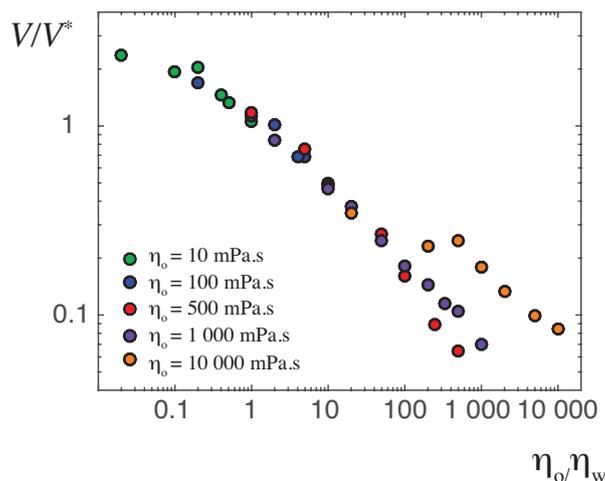


Fig. IV.14: Vitesse  $V$  de démouillage adimensionnalisée par la vitesse  $V^*$  (calculée à partir de l'équation (IV.8) dans le cas d'un glissement semblable à celui sur une surface solide :  $\theta_r = 90^\circ$ ,  $l_s = 1$  nm,  $\gamma = 55$  mN/m,  $w = h = 0,8$  mm) pour les données dans le régime visqueux, en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Les données se regroupent en une courbe maîtresse, à l'exception des mesures obtenues sur la surface infusée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10\,000$  mPa.s. Cela est probablement dû à un problème expérimental. L'imprégnation de la plaque texturée étant très longue (plusieurs semaines, voire plusieurs mois), des gouttes ont été rajoutées sur la plaque en cours d'imprégnation. Cette dérogation au protocole décrit au chapitre 1 (partie I.1.2.d) a pu entraîner une sur-imprégnation. Le film d'eau glisse alors sur une couche d'huile plus importante (mais non contrôlée), ce qui expliquerait les vitesses plus grandes obtenues.

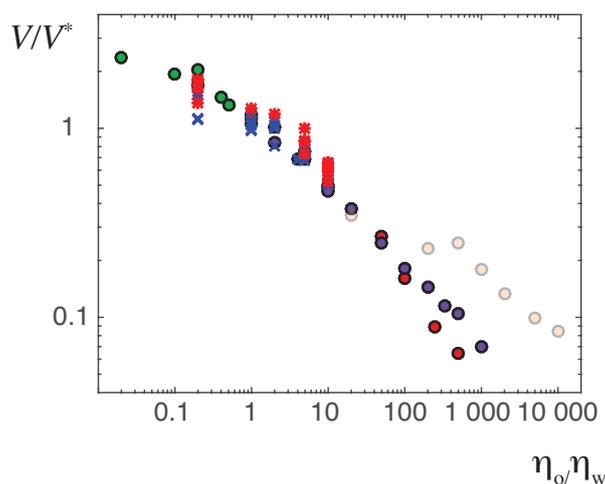


Fig. IV.15: Vitesse  $V$  de démouillage adimensionnalisée par la vitesse  $V^*$  attendue si le glissement est nul pour les données dans le régime visqueux, en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . On superpose aux données de la figure IV.14 (cercles), les données pour des LIS ayant des densités de piliers comprises entre 5 et 85 % (croix bleus) et des hauteurs de textures comprises entre 1 et 130  $\mu\text{m}$  (étoiles rouges). Les légers écarts avec la courbe maîtresse pourraient être attribués aux changements de longueurs de glissement, comme discuté dans la suite.

Pour tester cette hypothèse, l'équation (IV.8) est inversée pour obtenir l'expression de la longueur de glissement :

$$l_s = \frac{4a\theta_r Ca^{1/3} w^2}{3e} \frac{1}{\exp\left(\frac{\theta_r^3}{9Ca} + 1\right)} \quad (\text{IV.9})$$

Cette opération est particulièrement périlleuse car la longueur de glissement se trouvant dans le terme logarithmique, l'expression obtenue est "exponentiellement" sensible au cube de l'angle de reculée  $\theta_r$ . Or, comme cela a été discuté précédemment, cet angle est difficile à estimer. En utilisant l'angle de reculée apparent ( $\theta_r = 90^\circ$ ), les longueurs de glissement obtenues sont absurdes : de l'ordre de  $10^{-60}$  m pour  $\eta_o/\eta_w \sim 1000$  (Fig. IV.16a). Pour obtenir des valeurs cohérentes, il est possible d'utiliser les données expérimentales précédentes pour ajuster l'angle de reculée tel que la vitesse  $V^*$  obtenue lorsque le glissement est très faible ( $l_s = 10^{-9}$  m) corresponde aux vitesses mesurées lorsque le rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$  est très grand ( $\eta_o/\eta_w > 1000$ ). On trouve alors  $\theta_r = 38^\circ$  (Fig. IV.16b), un angle nettement plus faible que ce qui est mesuré et donc très difficile à justifier. Pourtant, lorsque l'on trace les longueurs de glissement calculées avec cet angle de recul, les longueurs obtenues sont cohérentes avec les valeurs attendues (Fig. IV.16c). On obtient un glissement minimal ( $l_s \sim 10^{-9}$ ) pour les grands rapports  $\eta_o/\eta_w$  ( $\eta_o/\eta_w > 1000$ ), et des longueurs de glissement de l'ordre de la centaine de micromètres pour les faibles rapports  $\eta_o/\eta_w$  ( $\eta_o/\eta_w < 0,1$ ).

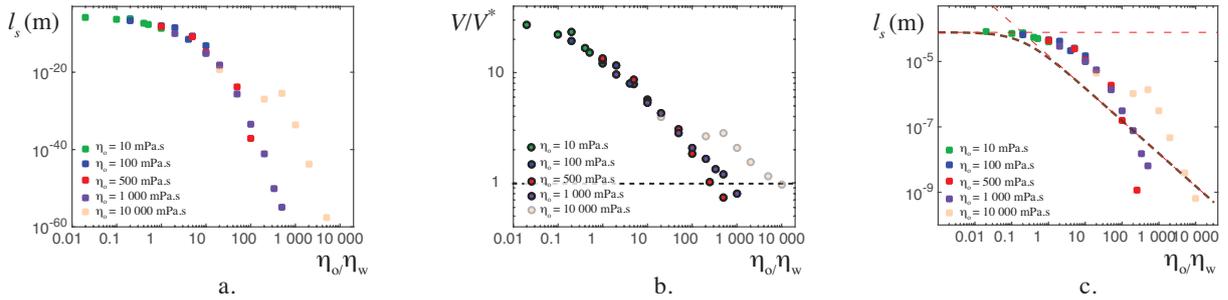


Fig. IV.16: **a.** Longueur de glissement  $l_s$  (calculée à partir de l'équation (IV.9), avec  $\theta_r = 90^\circ$ ,  $\gamma = 55$  mN/m,  $w = 8 \cdot 10^{-4}$  m,  $e = 8 \cdot 10^{-4}$  m) en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Les valeurs obtenues sont alors absurdes : de l'ordre de  $10^{-60}$  m pour  $\eta_o/\eta_w \sim 1000$ . **b.** Pour obtenir des longueurs cohérentes on fixe l'angle de reculée tel que la vitesse adimensionnée par  $V^*$  (calculée avec un glissement nanoscopique) soit d'ordre 1 lorsque  $\eta_o/\eta_w > 1000$  (glissement minimisé). On obtient  $\theta_r = 38^\circ$ . **c.** Longueur de glissement  $l_s$  (calculée à partir de l'équation (IV.9), avec  $\theta_r = 38^\circ$ ,  $\gamma = 55$  mN/m,  $w = 8 \cdot 10^{-4}$  m,  $e = 8 \cdot 10^{-4}$  m) en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Les deux droites en pointillés rouges correspondent aux longueurs de glissement asymptotiques dérivées par Ybert *et al.* [10] dans le cas de l'écoulement d'une couche liquide épaisse sur une surface texturée et dans la limite des faibles densités de piliers. Dans le cas où la contrainte de cisaillement est supposée nulle à l'interface entre l'eau et l'huile la longueur de glissement est limitée par la présence des textures. La valeur asymptotique est alors  $l_s \sim a/\phi$  (où  $a$  correspond à la largeur des piliers). Cette valeur est obtenue lorsque  $\eta_o/\eta_w \ll 1$ . Lorsque, au contraire, c'est la couche d'huile qui limite le glissement, la valeur asymptotique est  $l_s \sim (\eta_w/\eta_o)(1 - \phi)h$ . L'interpolation entre ces deux lois est tracée en pointillés marrons (équation (IV.11), Ybert *et al.* [10]). Un accord qualitatif est obtenu entre cette loi d'échelle et les résultats expérimentaux.

Ces valeurs de glissement sont alors comparées à la loi proposée par Ybert *et al.* [10] dans le contexte de surfaces superhydrophobes, et dans la limite des faibles densités de piliers ( $\phi \rightarrow 0$ ). La loi d'échelle obtenue dans ce cas est :

$$\frac{1}{l_s} \sim \frac{1}{a/\phi} + \frac{1}{(1-\phi)h \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o}} \quad (\text{IV.10})$$

C'est-à-dire :

$$l_s \sim \frac{1}{\frac{1}{a/\phi} + \frac{1}{(1-\phi)h \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o}}} \quad (\text{IV.11})$$

où  $a$  est la largeur caractéristique des piliers. Cette loi d'échelle correspond à l'interpolation entre les deux longueurs de glissement asymptotiques  $l_{s1} \sim a/\phi$  et  $l_{s2} \sim (1-\phi)h \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o}$ .  $l_{s1}$  correspond à la longueur de glissement lorsque la contrainte de cisaillement à l'interface entre l'eau et l'huile est supposée nulle ( $\eta_o/\eta_w \ll 1$ ). Dans ce cas la longueur de glissement est limitée par la présence des textures.  $l_{s2}$  correspond à la longueur de glissement sur une couche d'huile d'épaisseur  $h$ . Lorsque le rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$  augmente, le cisaillement à l'interface eau/huile est de moins en moins négligeable et limite la valeur de la longueur de glissement (qui dépend alors de ce rapport).

Ces deux longueurs de glissement asymptotiques sont tracées en pointillés rouge sur la figure IV.16c, et l'interpolation (équation (IV.11)) est tracée en pointillés marrons. On obtient un accord qualitatif entre cette loi et les points expérimentaux : aux faibles rapports  $\eta_o/\eta_w$  la longueur de glissement sature, lorsque  $\eta_o/\eta_w$  augmente, la longueur de glissement décroît. Cependant, la différence de géométrie entre le cas étudié par Ybert *et al.* et notre cas peut expliquer que l'accord ne soit que qualitatif : ici c'est le glissement d'une ligne de contact qui est considéré et non l'écoulement d'une couche épaisse de liquide.



FIG. 1. (Color online) Sketch of the liquid interface at a superhydrophobic wall in the Cassie state.  $L, h$ : roughness periodicity and height;  $a$ : typical length scale for solid/liquid contact areas.

Fig. IV.17: À gauche : schéma du système étudié par Ybert *et al.* [10]. Une couche de liquide d'épaisseur  $e$  grande devant la taille des textures s'écoule au dessus d'une surface superhydrophobe. La loi d'échelle dérivée pour la longueur de glissement dans le cas où la dissipation dans le gaz n'est pas négligeable et que la densité de piliers est faible est l'équation (IV.11). À droite : schéma de la ligne de contact en reculée sur une LIS. Toutes les échelles de tailles son présentes dans ce coin. Le cisaillement dépend de la distance au coin, et donc la longueur de glissement n'est probablement pas la même partout dans le coin.

Il est difficile de comprendre, et plus encore de justifier, la faible valeur considérée pour l'angle de reculée ( $\theta_r = 38^\circ$ ). Est-ce dû à la présence du ménisque d'huile ? La formule dérivée par Snoeijer & Eggers (IV.8), valide pour les surfaces lisses conventionnelles, est-elle vraiment adaptable à notre cas ? L'accord qualitatif obtenu avec la loi dérivée par Ybert *et al.* dans le cas de l'écoulement d'une couche liquide sur une surface texturée et calculée uniquement avec des paramètres connus conforte néanmoins cette approche. Pour tenter d'aller plus loin

dans cette idée, nous reprenons les expériences sur des surfaces non traitées au Glaco, dites "adhésives".

### IV.3 Démouillage sur les LIS "adhésives"

#### IV.3.1 Lien entre force motrice et densité des piliers

Sur des surfaces non traitées au Glaco, le film mince est en contact direct avec le haut des textures. Le changement de la densité  $\phi$  de piliers modifie donc l'énergie de surface et l'angle de contact de l'eau sur la LIS. La vitesse de démouillage étant très sensible à cet angle (équation (IV.8)), on peut ici s'attendre, au contraire des surfaces "non adhésives", à une forte influence de  $\phi$  sur  $V$ . Les vitesses de démouillage mesurées sur des surfaces dont la densité de piliers est variée de 23% à 70% montrent en effet la forte dépendance de  $V$  avec  $\phi$  (Fig. IV.18).

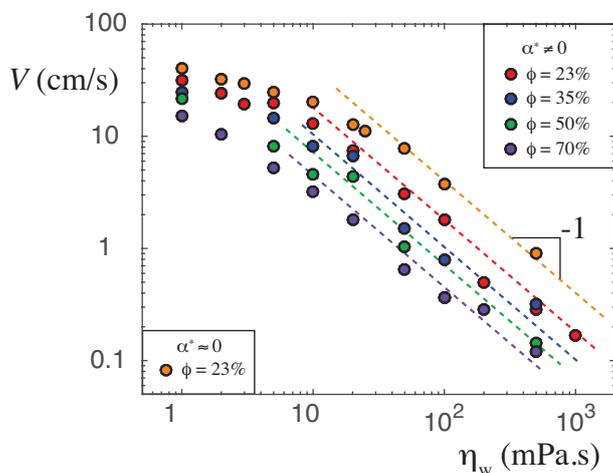


Fig. IV.18: Vitesse  $V$  de démouillage en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film mince pour des surfaces texturées avec des piliers de 20  $\mu\text{m}$  de hauteur, de densité  $\phi$  comprise entre 23% et 70% et imprégnées avec de l'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 5$  mPa.s. Les cercles oranges correspondent à une surface traitée au Glaco, dite "non adhésive". Dans ce cas, la vitesse est quasi indépendante de  $\phi$  (Fig. IV.10). Les autres surfaces ne sont pas traitées au Glaco. L'eau est en contact direct avec le haut des textures. L'énergie de surface, et donc l'angle de contact de reculée, dépendent alors de  $\phi$ . Cet angle est un paramètre critique de la vitesse de démouillage (équation (IV.8)) et peut expliquer les grandes différences de vitesses obtenues sur ces différentes surfaces. Les préfacteurs des droites sont 400 (pointillées oranges), 160 (pointillées rouges), 103 (pointillées bleues), 72 (pointillées vertes) et 45 (pointillées violetes).

Comme plus tôt, nous estimons les angles de reculée sur ces surfaces, grâce au préfacteur des droites en pointillés de la figure IV.18, figurant l'équation (IV.8). En effet, le préfacteur de cette équation est égal à  $\theta_r^3/(9\gamma L)$ , où  $L$  correspond au terme logarithmique. On suppose que  $L$  varie peu pour ces données (ce qui est justifié par la faible dépendance des longueurs de glissement avec  $\phi$  dans le cas des surfaces non adhésives - figure IV.10 ainsi qu'avec le rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$  quand celui-ci est inférieur à 10 - figure IV.16). Le rapport entre les préfacteurs des droites est donc égal au rapport des cubes de l'angles de reculée. En prenant  $38^\circ$  comme valeur de référence de l'angle de contact de reculée sur un film d'huile (cas des surfaces "non adhésives", voir partie IV.2.3), on obtient les valeurs suivantes pour les angles

de reculés sur les surfaces "adhésives" :  $18^\circ$  ( $\phi = 70\%$ ),  $21^\circ$  ( $\phi = 50\%$ ),  $24^\circ$  ( $\phi = 35\%$ ) et  $28^\circ$  ( $\phi = 23\%$ ). Ces valeurs sont également difficiles à justifier. Nous verrons dans la partie suivante que de nouveau, ces valeurs permettent de donner un sens physique aux résultats expérimentaux obtenus.

### IV.3.2 Un glissement contrôlé par la viscosité de l'huile ?

Lorsque la viscosité de l'huile est variée de 5 à 10 000 mPa.s sur une LIS non traitée au Glaco ( $\phi = 23\%$  et  $h = 20 \mu\text{m}$ ), le même comportement qualitatif que celui observé sur les surfaces non adhésives est obtenu.

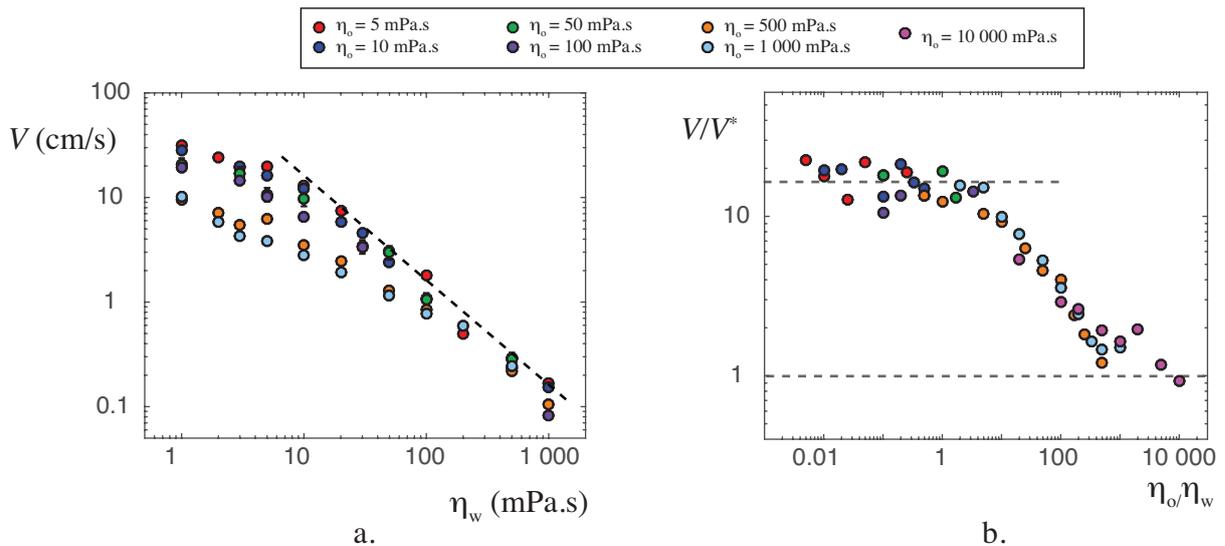


Fig. IV.19: **a.** Vitesse  $V$  de démouillage d'un film mince sur une LIS adhésive ( $\phi \sim 23\%$ ) imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o$  comprise entre 5 et 10 000 mPa.s, en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film mince. Lorsque la viscosité du film est grande ( $\eta_w > 10$  mPa.s) et que la viscosité de l'huile est faible ( $\eta_o < 100$  mPa.s),  $V$  est quasi inversement proportionnelle à  $\eta_w$ . Lorsque la viscosité de l'huile est augmentée significativement,  $V$  diminue, mais n'est jamais inversement proportionnelle à  $\eta_o$ . **b.** Vitesse  $V$  de démouillage adimensionnée par la vitesse  $V^*$  (calculée à partir de l'équation (IV.8) avec  $\theta_r = 28^\circ$ ,  $l_s = 10^{-9}$  m,  $\gamma = 55$  mN/m,  $w = h = 0,8$  mm) pour les données dans le régime visqueux, en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Les données se regroupent en une courbe maîtresse.

Pour les LIS imprégnées d'huile silicone peu visqueuse ( $\eta_o < 100$  mPa.s) et pour  $\eta_w > 10$  mPa.s, la vitesse de démouillage est inversement proportionnelle à la viscosité du film d'eau. Pour les surfaces imprégnées avec des huiles très visqueuses ( $\eta_o = 500$  mPa.s ou  $\eta_o = 1000$  mPa.s), une transition semble en revanche se produire (Fig. IV.19a). Le graphique adimensionné  $V/V^*$  ( $V^*$  étant la vitesse obtenue grâce à l'équation (IV.8), avec  $l_s = 10^{-9}$  m et  $\theta_r = 28^\circ$ , conformément à la discussion du paragraphe précédent) en fonction de  $\eta_o/\eta_w$  permet de rassembler toutes ces données sur une courbe maîtresse (Fig. IV.19b), où l'on a ajouté des points obtenus avec  $\eta_o = 10000$  mPa.s. Aux faibles rapports  $\eta_o/\eta_w$ , un plateau apparaît, ce qui suggère que le glissement maximal est atteint. Lorsque l'on ajoute les points aux autres densités ( $\phi = 35\%$ ,  $\phi = 50\%$  et  $\phi = 70\%$ ), ceux-ci se superposent, dans la mesure où l'angle de reculée utilisé pour calculer  $V^*$  est celui obtenu à la partie IV.3.1 (Fig. IV.20).

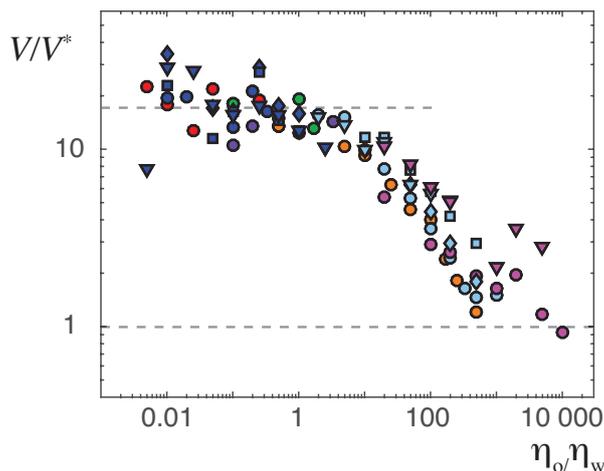


Fig. IV.20: Vitesse de démouillage adimensionnée par la vitesse obtenue par l'équation (IV.8), où l'angle de reculée utilisé est celui discuté à la partie IV.2.3, en fonction du rapport des viscosités  $\eta_o/\eta_w$  pour des LIS de différentes densités de piliers -  $\phi = 23\%$  (cercles)  $\phi = 35\%$  (losanges),  $\phi = 50\%$  (carrés) et  $\phi = 70\%$  (triangles) - et imprégnées d'huile silicone de viscosité variant de 5 à 10 000 mPa.s (suivant le même code couleur que sur la figure IV.19).

On peut alors, comme dans la partie précédente (partie IV.2.3), calculer les longueurs de glissement correspondantes pour la surface de plus faible densité de piliers ( $\phi = 23\%$ ), en utilisant la formule (IV.9). Ces longueurs sont confrontées à la loi d'échelle dérivée par Ybert *et al.* [10] dans le contexte des surfaces superhydrophobes et des faibles densités de piliers. Les résultats, présentés sur la figure IV.21, sont conformes aux ordres de grandeur attendus, avec des longueurs de glissement pouvant aller de la taille des piliers (20  $\mu\text{m}$ ) à des longueurs nanométriques quand le rapport  $\eta_o/\eta_w$  passe de  $10^{-1}$  à  $10^3$ .

### IV.3.3 Discussion

Ces expériences avaient été menées dans l'idée de décoréler la participation du ménisque avant (coin I et II, Fig. IV.1) de celle du ménisque arrière (coin III et IV, Fig. IV.1) dans la force de friction. Les résultats expérimentaux, indiquant que la dissipation visqueuse se localise en grande partie dans l'eau, quelle que soit la viscosité de l'huile, nous ont amenés bien loin de ces premières considérations. Ils suggèrent en effet que l'huile introduit un glissement de la ligne de contact arrière, dépendant du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Ce glissement expliquerait le rôle modéré de la viscosité de l'huile sur les vitesses de démouillage mesurées. Une manière de visualiser l'absence de la participation du ménisque à la dissipation visqueuse est de représenter sur le même graphique les vitesses des expériences de démouillage et de dévalement pour des forces motrices comparables en fonction de la viscosité de l'eau  $\eta_w$  (Fig. IV.22). Lorsque l'huile est peu visqueuse ( $\eta_o = 10$  mPa.s) les deux courbes se superposent : c'est soit l'inertie (lorsque  $\eta_w$  est faible), soit la dissipation visqueuse dans l'eau (lorsque  $\eta_w$  est grand) qui limitent la vitesse du dévalement comme du démouillage. Lorsque la viscosité de l'huile est plus grande (ici  $\eta_o = 100$  mPa.s), un plateau apparaît dans le cas du dévalement : la vitesse devenant indépendante de la viscosité de l'eau. Ce plateau, dû à la dissipation visqueuse dans le ménisque d'huile à la périphérie de la goutte (chapitre 2), n'est pas présent dans le cas du démouillage où les vitesses atteintes sont nettement plus grandes. Une piste pour expliquer cette absence de dissipation dans le ménisque arrière réside dans les

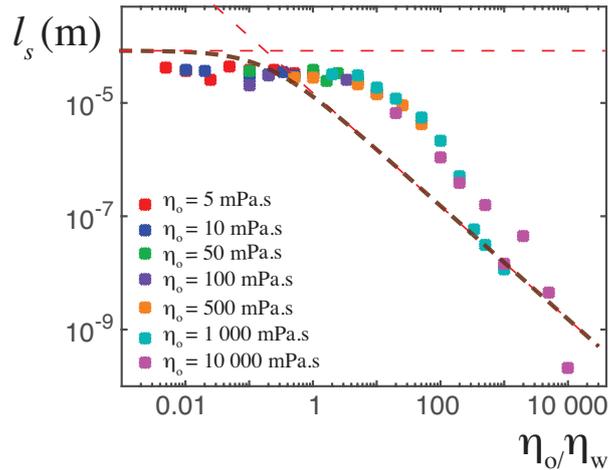


Fig. IV.21: Longueurs de glissement sur des surfaces adhésives, calculées à partir de l'équation (IV.9) (avec  $\theta_r = 28^\circ$ ,  $\gamma = 55$  mN/m,  $w = h = 0,8$  mm) en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Les deux droites en pointillés rouges correspondent aux lois d'échelles asymptotiques dérivées par Ybert *et al.* [10] dans le cas de l'écoulement d'une couche liquide sur une surface texturée et dans la limite des faibles densités de piliers. L'interpolation entre ces deux lois est tracée en pointillés marrons (équation (IV.11), [10]). Un accord qualitatif raisonnable est obtenu entre cette loi d'échelle et les résultats expérimentaux, d'autant que les géométries ne sont pas les mêmes (voir figure IV.17).

grandes valeurs des vitesses obtenues. Si on compare ces vitesses à celles des expériences de dévalement, ces points sont très clairement dans le régime en puissance 3 (chapitre 2 partie II.3.3). Or dans ce régime, l'existence même du ménisque est remise en cause. Il est en effet possible qu'il n'y ait pas véritablement de ménisque à l'arrière de la ligne de contact. Plus précisément, il est probable que le temps de formation du ménisque soit supérieur au temps de déplacement de la ligne de contact et donc que le ménisque n'ait pas le temps de se former.

Ces expériences ne nous ont donc pas permis de mesurer isolément l'influence possible du ménisque arrière dans les conditions similaires à celles du dévalement, comme cela était initialement espéré. La caractérisation expérimentale de la vitesse de démoillage nous a cependant permis d'entrevoir que la dynamique d'une ligne de contact en reculée sur les LIS est bien plus riche que ce qui était attendu. Notre approche nous a conduit à estimer l'angle de reculée à partir des mesures de vitesses de démoillage et d'en déduire les valeurs de longueur de glissement en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . La valeur obtenue pour l'angle de reculée ( $\theta_r \simeq 38^\circ$ ), nettement plus faible que l'angle de contact de reculée apparent (d'environ  $90^\circ$ ) semble cependant difficile à justifier. Est-il dû à la présence du ménisque d'huile entourant la ligne de contact en reculée? Une théorie plus rigoureuse est donc encore nécessaire pour parvenir à expliquer de manière convaincante ces résultats expérimentaux.

La figure IV.23 présente un dernier résultat, encore partiellement inexpliqué et qui indique une nouvelle fois la complexité de ce problème. La vitesse de démoillage sur des LIS adhésives de différentes densités ( $23\% < \phi < 70\%$ ), imprégnées d'huile silicone visqueuse ( $\eta_o = 1000$  mPa.s) est tracée en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film aqueux. Pour la plaque ayant la plus grande densité de piliers ( $\phi = 70\%$ ), le comportement obtenu est proche de celui sur une surface solide : la vitesse est inversement proportionnelle à la viscosité du film qui

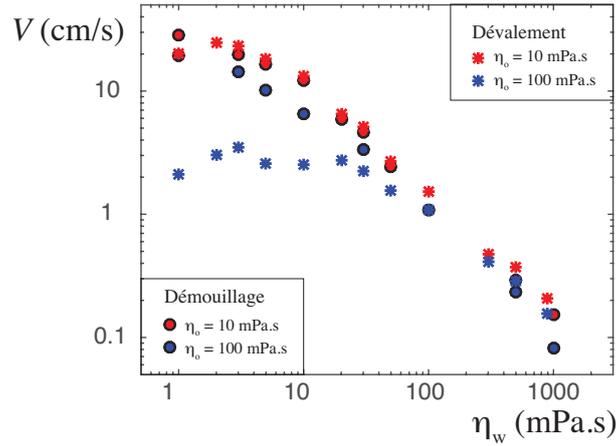


Fig. IV.22: Comparaison entre la vitesse de démoillage d'un film mince (cercles) et de la vitesse de dévalement d'une goutte (étoiles) sur une LIS adhésive (non traitée au Glaco) en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film/de la goutte pour des forces motrices comparables. Lorsque la viscosité de l'huile est faible ( $\eta_o = 10$  mPa.s, données rouges), les vitesses sont comparables dans ces deux expériences, quelle que soit la viscosité de la phase aqueuse. Pour des faibles  $\eta_w$ , c'est l'inertie qui limite la vitesse. Lorsque  $\eta_w$  augmente, la dissipation se localise dans la phase aqueuse pour ces deux expériences. La vitesse est alors inversement proportionnelle à  $\eta_w$ . Lorsque  $\eta_o$  est augmentée ( $\eta_o = 100$  mPa.s, données bleues), la vitesse de démoillage ne change que très peu par rapport à celle mesurée sur la surface imprégnée d'huile silicone de viscosité 10 mPa.s. Pour le dévalement, en revanche, un plateau apparaît aux faibles  $\eta_w$  ( $\eta_w < 50$  mPa.s). La vitesse de dévalement est alors significativement réduite par rapport à la vitesse de démoillage, car la goutte qui dévale est fortement freinée par le ménisque d'huile à sa périphérie (chapitres 2 et 3).

démouille quel que soit  $\eta_w$ . Lorsque  $\phi$  est diminuée, la force motrice attendue est augmentée (car les surfaces sont d'avantage hydrophobes). Il semble alors inexplicable que les vitesses de démoillage se rejoignent aux petites viscosités  $\eta_w$ .

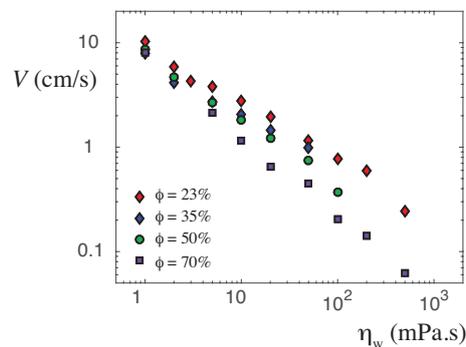


Fig. IV.23: Vitesse  $V$  de démoillage en fonction de la viscosité  $\eta_w$  du film aqueux pour une LIS adhésive (non traitée au Glaco), imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 1000$  mPa.s et de densité  $\phi = 23\%$  (diamants rouges),  $\phi = 35\%$  (diamants bleu),  $\phi = 50\%$  (cercles verts),  $\phi = 70\%$  (carrés violets).

En un mot, la difficulté majeure rencontrée pour expliquer ces résultats réside dans le fait que le rôle de l'huile et de l'eau sont ici indissociables, même aux rapports de viscosité extrêmes (contrairement aux différents dévalements des chapitres 2 et 3). L'équation de la lubrification ne peut donc pas être "simplement" appliquée dans le film d'eau, contrairement à ce qui est habituellement réalisé dans les études de démouillage sur des surfaces solides (Snoeijer & Andreotti [123]). Récemment, plusieurs équipes se sont intéressées au démouillage sur des surfaces solides ayant une longueur de glissement intrinsèque (McGraw *et al.* [146], Baumchen *et al.* [147], [148]). Dans ce cas, le système est constitué uniquement de trois phases (le solide, le film liquide qui démouille et l'air) et il est possible de résoudre l'équation de la lubrification dans l'unique liquide présent en introduisant une longueur de glissement. Il serait intéressant de parvenir à faire le lien entre ces travaux et les résultats présentés ici. Cette nouvelle piste, qui reste à explorer, permettrait peut-être de parvenir à répondre aux questions laissées ici en suspens, que sont :

- les valeurs des angles de contact.
- les longueurs de glissement.
- l'influence de la densité de piliers sur les plaques adhésives ou non.



# V – Instabilité de la ligne de contact arrière

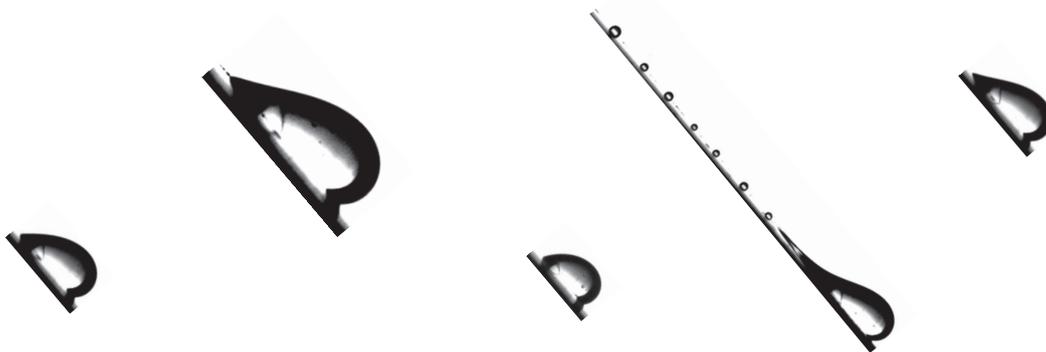


## Sommaire

---

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| V.1 | Formes des gouttes . . . . .  | 98  |
| V.2 | Vitesse critique de l'instabilité : rôles mêlés des deux viscosités . . . . . | 101 |
| V.3 | Discussion et perspectives . . . . .  | 104 |

---



Nous discutons dans ce chapitre le dévalement d'une goutte sur une LIS à grands nombres capillaires. À ces fortes vitesses les contraintes visqueuses déforment significativement la ligne de contact en reculée, entraînant successivement l'apparition d'un coin à l'arrière de la goutte, son allongement et sa déstabilisation en une myriade de gouttelettes régulièrement déposées derrière la goutte. Nous décrivons cette expérience à la lumière des travaux reportés dans la littérature concernant le dévalement de gouttes visqueuses sur des surfaces solides lisses à grands nombres capillaires.

L'étude réalisée au chapitre 2 sur le dévalement de gouttes à faible vitesse sur des LIS inclinées est ici élargie au cas des grandes vitesses. Lorsque le nombre capillaire dans l'eau et dans l'huile est faible ( $Ca \leq 10^{-3}$ ), les interfaces ne sont que faiblement déformées. La goutte conserve alors une forme hémisphérique, et les angles dynamiques du ménisque d'huile entourant le pied de la goutte suivent les lois de Tanner à l'avant, et de Landau-Levich et Derjaguin à l'arrière (chapitre 2). Dans ce chapitre, nous verrons que lorsque la vitesse est significativement augmentée, les contraintes visqueuses déforment fortement la goutte. La ligne de contact à l'arrière adopte progressivement une conformation en "V" de plus en plus prononcée, et elle finit par se déstabiliser, laissant sur son passage une traînée régulière de gouttelettes. Cette instabilité, caractérisée en profondeur par l'équipe de Laurent Limat dans le cas du dévalement d'une goutte d'huile sur un solide lisse, est connue sous le nom *d'instabilité de perlage* ([149],[124], [125], [150], [151], [152], [153]).

Ces premiers résultats permettent de soulever encore une fois le rôle tout particulier de l'huile sur ces matériaux. En effet, la double nature du substrat, partiellement solide et partiellement liquide, transforme la dynamique par rapport au cas d'un substrat solide. Nous verrons que la même instabilité est observée qualitativement, mais que le nombre capillaire la contrôlant dépend à la fois de la viscosité de la goutte et de celle de l'huile. Les expériences présentées dans ce chapitre sont encore préliminaires et les résultats essentiellement descriptifs.

## V.1 Formes des gouttes

Lorsque le nombre capillaire est grand, les contraintes visqueuses peuvent déformer fortement les interfaces liquides par rapport à leur état d'équilibre, donnant lieu à l'apparition de coins (Fig. V.1).

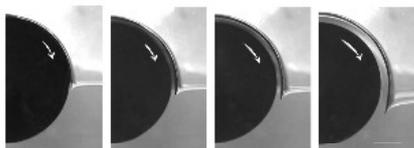


FIG. 2. Four snapshots showing the bath deformation for an increasing speed of rotation of the cylinder ( $V$  is 6, 10, 17, and 30 cm/s, going from left to right). The lower liquid is a silicon oil of viscosity 0.97 Pa.s and the upper fluid is air. The bar in the last picture indicates 1cm.

a.

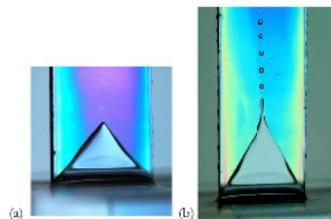


Figure 3.8 : Tirage d'une plaque hors d'un bain à la manière de Blake et Ruschak. A grande vitesse la ligne de contact forme une pointe qui se met à perler si la vitesse augmente encore.

b.

Fig. V.1: Expériences à des nombres capillaires importants donnant lieu à des interfaces significativement déformées. **a.** Un cylindre est tourné à grande vitesse au niveau d'une interface huile/air et un trou d'air "pointu" se forme à l'intérieur du bain d'huile (crédit : Lorenceau *et al.* [154]). **b.** Une plaque est retirée d'un bain d'huile en mouillage partiel. Lorsqu'une vitesse critique est atteinte, la ligne de contact arrière adopte une forme en "V". Expérience originelle de Blake & Ruschak [155], revisitée par Delon *et al.* [156] (crédit : Delon [157]).

C'est notamment ce qui se produit au niveau de la ligne de contact arrière d'une goutte d'huile dévalant à grande vitesse une surface solide (Limat *et al.* : [149],[124], [125], [150], [151], [152], [153]). Lorsque la vitesse est augmentée, un coin se forme progressivement à l'arrière de la goutte, puis se déstabilise pour laisser derrière lui un chapelet de petites gouttes

(Fig. V.2a). Ces deux transitions successives sont chacune caractérisées par un nombre capillaire critique (Fig. V.2b).

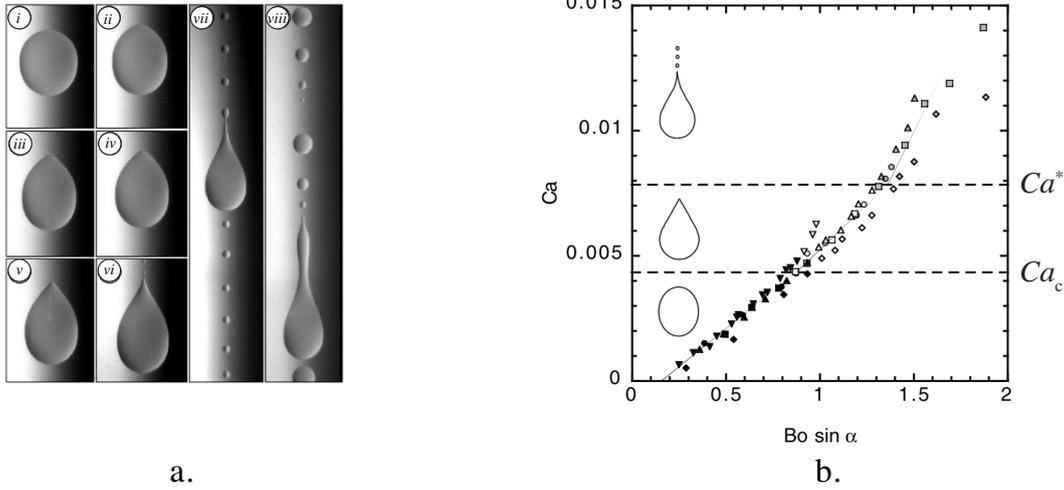


Fig. V.2: Dévalement d'une goutte d'huile en mouillage partiel sur une surface solide lisse, issue de Podgorski *et al.* [124]. (a.) Aux faibles vitesses  $V$  de dévalement, le contour de la goutte est circulaire (i). Lorsque  $V$  est augmentée, les contraintes visqueuses déforment la ligne de contact arrière de la goutte (ii). Un coin apparaît, dont la forme est de plus en plus pointue, lorsque la vitesse est de plus en plus grande (iii-v). À partir d'une deuxième vitesse critique, la ligne de contact se déstabilise et dépose sur son chemin un chapelet de perles liquides (vi-viii) (crédit : Podgorski *et al.* [124]). (b.) Dévalement de gouttes d'huile (de volume  $3 < \Omega < 18 \mu\text{L}$ , de viscosité  $\eta_o$ , et de tension de surface  $\gamma_o$ ) sur une surface solide lisse. Le nombre capillaire  $Ca = \eta_o V / \gamma_o$  est tracé en fonction du nombre de Bond "moteur" (force motrice adimensionnée par  $\gamma R$ ). La transition entre le régime où la goutte est hémisphérique et celui où un coin apparaît à l'arrière de la goutte est définie par un premier nombre capillaire critique  $Ca_c$ . Lorsque la vitesse est augmentée, une deuxième transition apparaît lorsque le nombre capillaire atteint la valeur  $Ca^*$ . La goutte laisse alors sur son passage des petites gouttelettes (crédit : Podgorski *et al.* [124]).

À première vue, les mêmes observations sont faites dans notre cas. Lorsqu'une goutte de viscosité  $\eta_w = 10 \text{ mPa.s}$  dévalant sur une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$  atteint une vitesse critique  $V_c$ , un coin se forme à l'arrière de la goutte, et peut se déstabiliser en un chapelet de gouttelettes si la vitesse est encore augmentée (Fig. V.3).



Fig. V.3: Vue de profil d'une goutte visqueuse ( $\eta_w = 10 \text{ mPa.s}$ ) dévalant sur une LIS ( $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$ ) inclinée d'un angle  $\alpha = 70^\circ$ . Lorsque le volume de la goutte est augmentée, l'angle de contact apparent à l'arrière de la goutte diminue et la goutte s'allonge légèrement. À partir d'un volume critique, la ligne de contact arrière se déstabilise et laisse sur son passage un chapelet de perles liquides.

Les formes obtenues sont cependant plus variées que dans le cas du dévalement sur un solide, et elles semblent dépendre à la fois des valeurs de la viscosité de la goutte et de celles de l'huile. Lorsque la viscosité de la goutte est faible et la viscosité de l'huile grande, la goutte peut s'allonger très significativement avant d'être déstabilisée. L'avant conserve une forme

globulaire et une queue apparaît à l'arrière, dont la longueur peut être centimétrique (Fig. V.6c). Cette queue finit par se déstabiliser, donnant lieu au perlage (Fig. V.4).

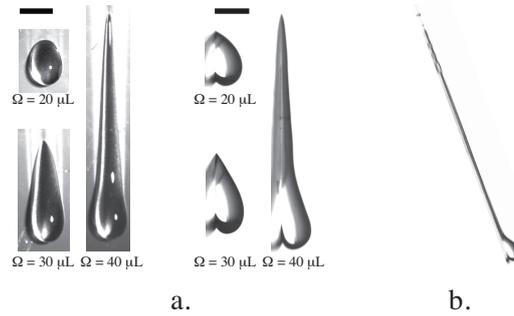


Fig. V.4: **a.** Vue de haut (à gauche) et de profil (à droite) de la forme d'une goutte peu visqueuse ( $\eta_w = 2\text{mPa.s}$ ) dévalant sur une LIS ( $\eta_o = 100\text{ mPa.s}$ ) inclinée de  $60^\circ$ . Aux faibles vitesses, la ligne de contact de la goutte est circulaire. Lorsque la vitesse est augmentée, la goutte s'allonge et un coin apparaît à l'arrière de la goutte. **(b.)** Goutte d'eau ( $\eta_w = 1\text{ mPa.s}$ ) dévalant sur une LIS ( $\alpha = 70^\circ$ ,  $\eta_o = 1000\text{ mPa.s}$ ). L'instabilité de perlage est obtenue pour un volume ( $\Omega = 38\text{ }\mu\text{L}$ ). La goutte s'allonge alors sur plus de 3,5 cm !

La déstabilisation de la ligne de contact arrière est obtenue à une vitesse d'autant plus faible que la viscosité de l'eau est grande. Dans ce cas, la queue de la goutte est également bien plus courte (Fig. V.5).

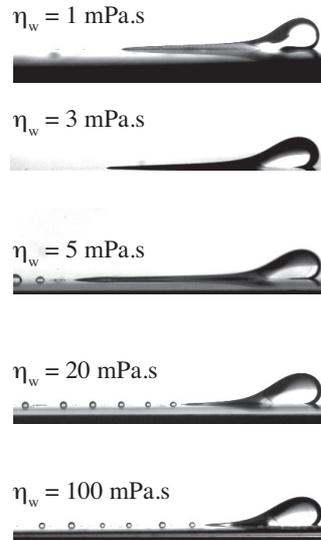


Fig. V.5: Dévalement d'une goutte ( $\Omega = 30\text{ }\mu\text{L}$ ) sur une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 1000\text{ mPa.s}$ , inclinée d'un angle  $\alpha = 70^\circ$ . La viscosité  $\eta_w$  de la goutte est progressivement augmentée de 1 à 100 mPa.s. Pour ces faibles rapports de viscosité  $\eta_w/\eta_o$ , l'augmentation de  $\eta_w$  ne modifie pas la vitesse des gouttes. Elle augmente cependant fortement la déformation de la ligne de contact arrière.

Lorsque l'huile est peu visqueuse, les vitesses atteintes sont telles que c'est l'inertie, et non les effets visqueux, qui ralentissent la goutte. Dans ce cas ( $\eta_o = 10\text{ mPa.s}$ ,  $\eta_w \leq 100\text{ mPa.s}$ ), la goutte s'allonge également aux grandes vitesses, mais l'instabilité de perlage n'a pas été obtenue, quel que soit le volume de la goutte ( $5\text{ }\mu\text{L} < \Omega < 50\text{ }\mu\text{L}$ ) ou l'angle d'inclinaison ( $\alpha \leq 70^\circ$ ) testés (Fig. V.6c).

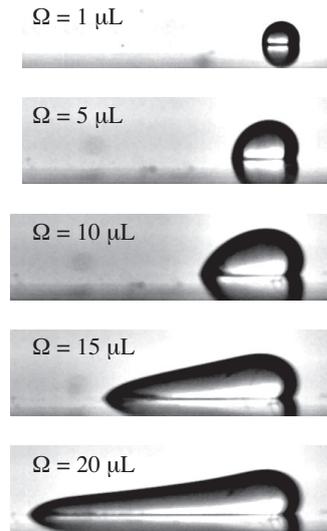


Fig. V.6: Sur cette série d'images, le volume  $\Omega$  de la goutte ( $\eta_w = 5$  mPa.s) est progressivement augmenté. La LIS est imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_o = 10$  mPa.s et inclinée d'un angle  $\alpha = 70^\circ$ . La goutte s'allonge, mais l'instabilité de la ligne de contact arrière n'est pas obtenue. L'inertie ralentit la goutte avant que les contraintes visqueuses ne soient suffisantes pour déstabiliser l'arrière de la goutte.

## V.2 Vitesse critique de l'instabilité : rôles mêlés des deux viscosités

Lorsque la vitesse est augmentée, deux transitions successives ont lieu. À partir d'une première vitesse critique  $V_c$ , les contraintes visqueuses s'appliquant sur la goutte deviennent suffisamment importantes pour la déformer, et la goutte s'allonge. Au-dessus d'une deuxième vitesse critique  $V^*$ , la ligne de contact arrière se déstabilise et laisse derrière son passage des gouttelettes régulièrement espacées. La transition entre ces régimes est caractérisée par deux nombres capillaires critiques  $Ca_c = \eta_w V_c / \gamma_w$  et  $Ca^* = \eta_w V^* / \gamma_w$  dans le cas d'une goutte d'huile dévalant sur une surface solide lisse (Fig V.2b, Podgorski *et al.* [124]). Dans la suite, nous nous intéressons plus particulièrement à la première transition. Pour caractériser la première transition, le rapport d'aspect  $L/H$  (où  $L$  correspond à la longueur de la goutte et  $H$  à sa hauteur) est tracé en fonction du volume  $\Omega$ . Avant la transition, ce rapport d'aspect est constant et égal à deux, la goutte étant hémisphérique. À la transition, la longueur  $L$  de la goutte augmente significativement, alors que la hauteur  $H$  reste relativement constante. Cela permet de définir le volume critique  $\Omega_c$  (correspondant à la vitesse critique  $V_c$ ) de transition (Fig. V.7a).

Afin de vérifier que pour une viscosité  $\eta_w$  de la goutte et  $\eta_o$  de l'huile donnée, la transition est définie par une vitesse critique précise,  $V_c$  est mesurée pour plusieurs angles d'inclinaison de la plaque. Pour chaque inclinaison, le volume critique trouvé est différent, mais la vitesse critique est bien la même aux incertitudes près (Fig. V.7b). La vitesse de transition est indépendante de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  de la surface, quelles que soient les viscosités de la goutte et de l'huile (Fig. V.8).

La vitesse critique  $V_c$  est tracée en fonction des viscosités de la goutte et de l'huile. Tant que la viscosité de la goutte n'est pas très grande par rapport à celle de l'huile ( $\eta_o/\eta_w \geq 0,1$ ) la vitesse  $V_c$  dépend à la fois des viscosités de l'eau et de l'huile (Fig. V.9). Ces premiers résultats suggèrent donc que ce n'est ni le nombre capillaire de la goutte, ni celui de l'huile qui caractérise cette transition, mais un nombre capillaire composite qui prend en compte

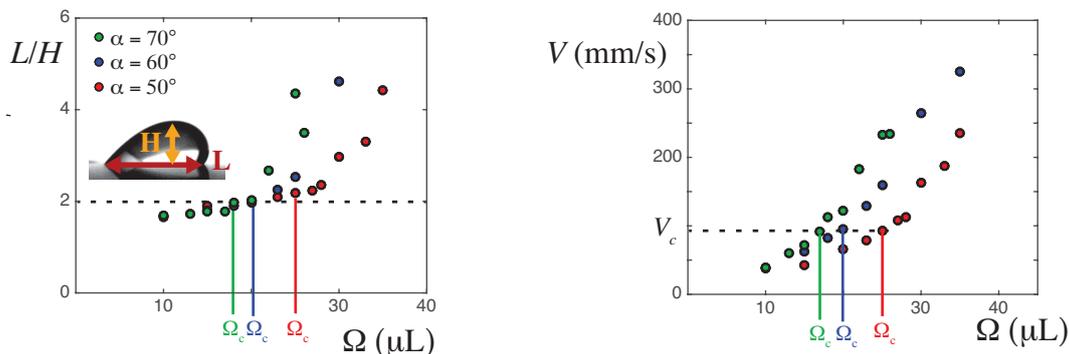


Fig. V.7: Mesure du volume critique  $\Omega_c$  et de la vitesse critique  $V_c$  correspondant à la transition entre le régime où la goutte est circulaire et celui où un coin apparaît à l'arrière de la goutte. À gauche :  $\Omega_c$  est obtenu en traçant le rapport d'aspect  $L/H$  de la goutte en fonction de son volume pour un angle d'inclinaison de la plaque  $\alpha$  donné. Le rapport d'aspect de la goutte est constant et égal à 2 jusqu'à ce que le volume atteigne  $\Omega_c$ , valeur à partir de laquelle il augmente rapidement. À droite : la vitesse de la goutte est tracée en fonction de son volume pour les données du graphique de gauche.  $V_c$  est obtenue pour le volume  $\Omega_c$  défini sur le graphique de gauche. L'incertitude sur  $V_c$  est assez grande car la vitesse varie fortement avec le volume dans ce régime. Les mesures du rapport d'aspect et de la vitesse sont réalisés à plusieurs angles d'inclinaison  $\alpha$ . Lorsque l'angle d'inclinaison de la plaque augmente, le volume critique diminue, mais la vitesse critique reste quasiment la même.

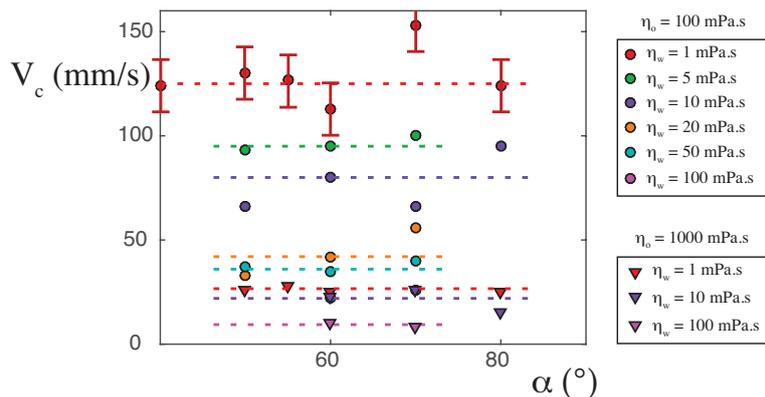


Fig. V.8: Vitesses critiques en fonction de l'angle d'inclinaison, pour une plaque imprégnée d'huile silicone de viscosité 100 mPa.s (cercles) et une plaque imprégnée d'huile silicone de viscosité 1 000 mPa.s (triangles). Quelles que soient les viscosités  $\eta_o$  de la plaque ou  $\eta_w$  de la goutte, la vitesse critique est indépendante de l'angle. Pour plus de clarté, l'incertitude sur  $V_c$  est reportée uniquement pour une série de données.

les deux viscosités.

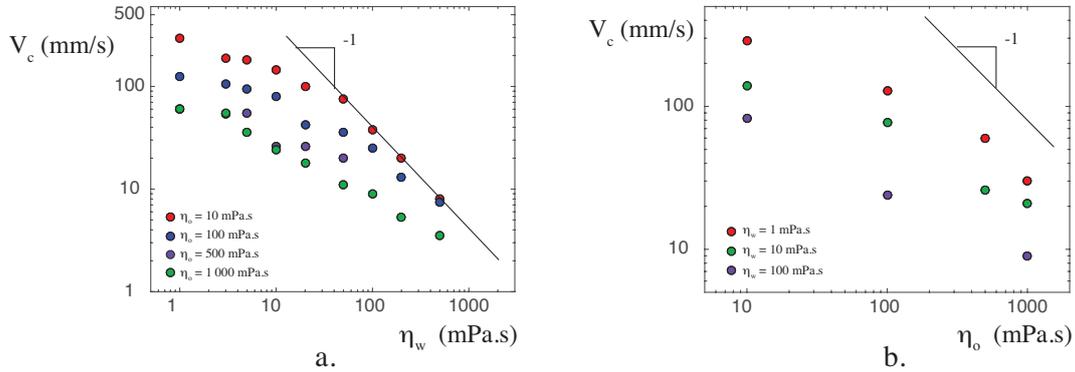


Fig. V.9: Vitesse critique  $V_c$  en fonction de la viscosité  $\eta_w$  de la goutte (a.) et de la viscosité  $\eta_o$  de l'huile (b.). Tant que le rapport des viscosités  $\eta_o/\eta_w$  est supérieur à 0,1, la relation entre  $V_c$  et  $\eta_w$  et entre  $V_c$  et  $\eta_o$  est sous-linéaire. Lorsque la viscosité de la goutte est grande devant celle de l'huile ( $\eta_o/\eta_w \leq 0,1$ ), il semblerait que la vitesse critique soit inversement proportionnelle à  $\eta_w$ , comme reporté pour des surfaces lisses.

Une autre façon de procéder est de mesurer l'angle de contact apparent  $\theta_{app}$  à l'arrière de la goutte en fonction du nombre capillaire. Tant que celui-ci est faible, l'angle de contact apparent est proche de  $90^\circ$ . Lorsque les contraintes visqueuses deviennent importantes, l'angle apparent décroît fortement (Fig. V.10a). On peut remarquer toutefois que le nombre capillaire de la goutte  $Ca = \eta_w V/\gamma$  n'est pas le bon nombre sans dimension pour superposer les données sur une même courbe maîtresse, la viscosité de l'huile jouant aussi un rôle. En traçant ces mêmes données avec un nombre capillaire composite  $Ca = \eta_w^{1/3} \eta_o^{2/3} V/\gamma$ <sup>1</sup>, les données se regroupent, indiquant l'importance de ces deux viscosités dans cette transition (Fig. V.10b).

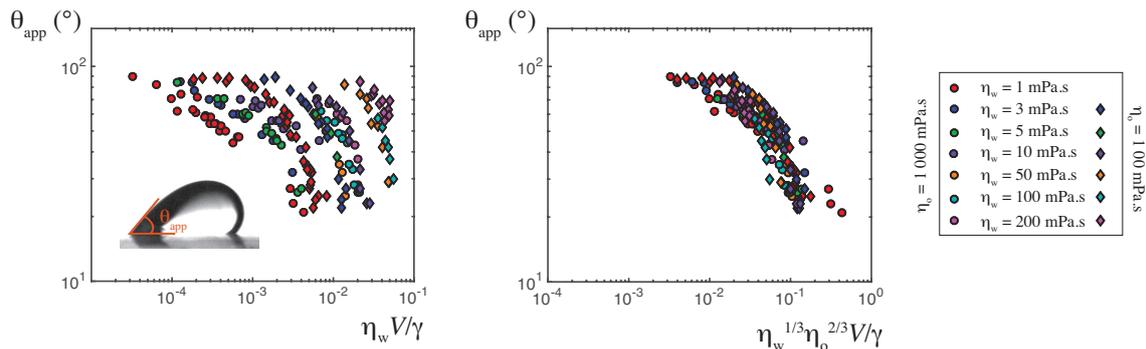


Fig. V.10: Angle apparent  $\theta_{app}$  en fonction du nombre capillaire de la goutte (à gauche) et d'un nombre capillaire prenant en compte les viscosités de la goutte et de l'huile  $Ca = \eta_w^{1/3} \eta_o^{2/3} V/\gamma$  (à droite). Ce nombre capillaire "composite" permet de mieux regrouper les données. Cela indique le rôle conjoint de la viscosité de la goutte et de celle de l'huile dans cette instabilité.

1. Les puissances  $1/3$  et  $2/3$  des viscosités de l'eau et de l'huile dans ce nombre capillaire sont estimées à partir des données de la figure V.9. Certes, elles ne sont pas justifiées théoriquement, mais illustrent simplement que les deux viscosités sont à prendre en compte dans la vitesse de transition.

Le rôle des viscosités de l'eau et de l'huile est donc, comme pour le démouillage, indissociable dans cette expérience. La modélisation en loi d'échelle est ardue car il n'est pas possible de se limiter à l'étude de l'écoulement dans l'eau ou dans l'huile seules, mais il faut prendre en compte ces deux phases simultanément, séparées par une interface fortement déformable. On peut néanmoins procéder comme au chapitre précédent et représenter la vitesse critique adimensionnée (c'est-à-dire le nombre capillaire de la goutte), en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Les données se regroupent alors sur une courbe maîtresse décroissante (Fig. V.11b) : plus le rapport  $\eta_o/\eta_w$  est grand, plus le capillaire critique est faible.

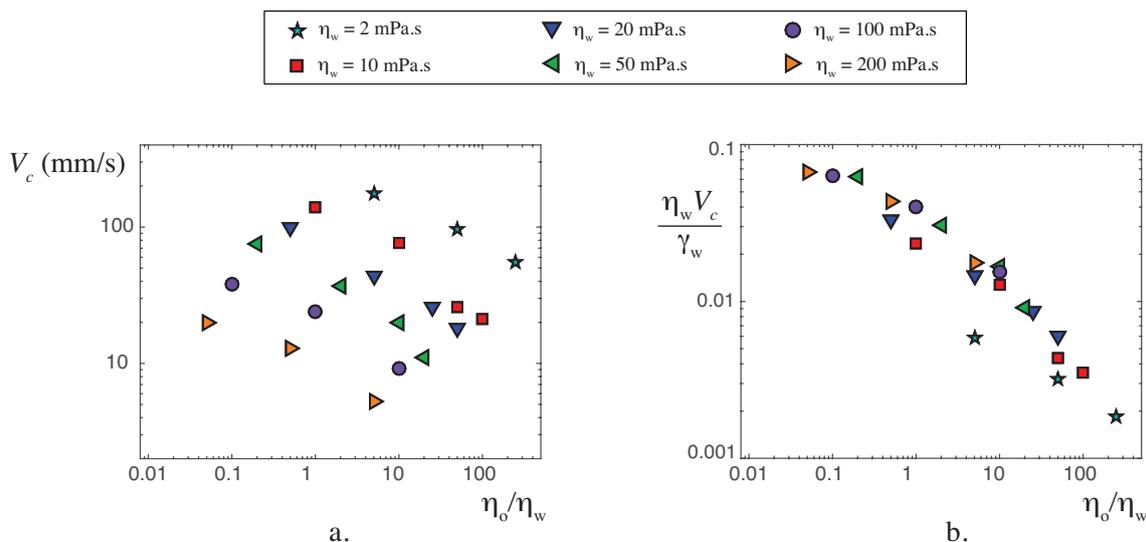


Fig. V.11: **a.** Vitesse critique  $V_c$  en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . **b.** Le nombre capillaire critique de la goutte d'eau  $\eta_w V_c/\gamma_w$  est représenté en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ . Toutes les données se regroupent en une courbe maîtresse décroissante.

Ces résultats sont très préliminaires et n'ont malheureusement pas encore été approfondis, faute de temps et d'outils théoriques à appliquer à ces écoulements aux interfaces entre deux liquides visqueux. Abhinav Naga, doctorant à l'Institut Max Planck for Polymer Research, à Mayenne, cherche à visualiser le ménisque d'huile entourant le pied de la goutte dans des géométries variées, grâce à des expériences au microscope confocal. Ses observations préliminaires de la ligne de contact arrière d'une goutte mise en mouvement à grande vitesse sur une LIS suggèrent que le ménisque d'huile et l'eau sont indissociables (Fig. V.12). Cette première visualisation est très encourageante pour la suite de la caractérisation de l'instabilité. Elle montre toutefois la complexité des écoulements dans les deux phases, et le défi théorique posé par cette expérience.

### V.3 Discussion et perspectives

Cette étude nous confronte donc aux mêmes difficultés de modélisation que pour le chapitre précédent. La géométrie de la ligne de contact en recul est complexe (Fig. V.12) et le seuil de l'instabilité dépend à la fois des viscosités de l'eau et de l'huile. Contrairement à l'expérience de démouillage présentée au chapitre 4, la présence d'une quantité importante d'huile au niveau de la ligne de contact en reculée est ici établie.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de cette instabilité, d'avantage de vidéos vues

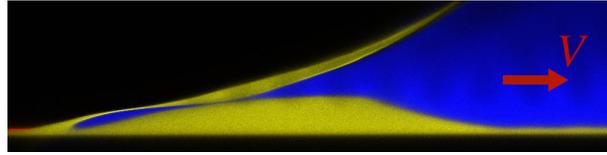


Fig. V.12: Visualisation au microscope confocal du ménisque de la ligne de contact à l'arrière d'une goutte se déplaçant à grande vitesse sur une LIS. Des colorants fluorescents permettent de distinguer l'eau (en bleu) de l'huile (en jaune). La ligne de contact à l'arrière de la goutte est constituée d'eau et d'huile (crédit : Abhinav Naga, doctorant au Max Plank Institut for Polymer Research, Mayence).

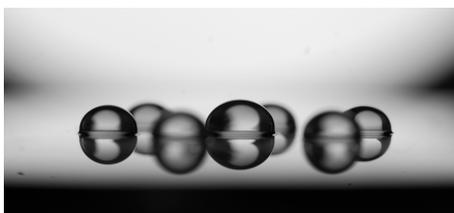
de dessus seraient nécessaires afin de véritablement comparer ces résultats à ceux obtenus sur les surfaces solides lisses. Les quelques vidéos réalisées permettent d'observer la formation du coin liquide mais ne suffisent pas pour la caractériser complètement.

De nombreux points sont encore à élucider concernant l'instabilité de perlage à proprement parler. Pourquoi obtient-on des gouttes si longues lorsque la viscosité de la goutte est faible et celle de l'huile grande ? Deux temps caractéristiques seraient à comparer : celui du dévalement de la goutte et celui du pincement du liquide à l'arrière de la goutte. La encore, l'hémicylindre formant la queue de la goutte possède des lignes de contact entourées d'huile. Quelle est le rôle de l'huile sur la stabilité de ce cylindre ? Comment se caractérise la fréquence d'émission des gouttelettes à l'arrière de la ligne de contact en fonction des viscosités de la goutte et de l'huile ? Quelle est le nombre capillaire à prendre en compte dans ce cas ? Explorer ces questions permettrait de développer un peu plus la compréhension du rôle si particulier de l'huile sur ces surfaces.

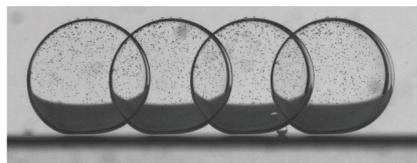
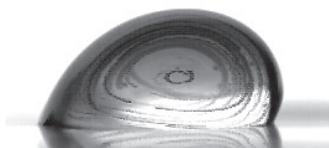


# Conclusion et perspectives

En s'appuyant sur des expériences canoniques revisitées, cette thèse a eu pour but de caractériser la dynamique de gouttes et de films minces sur des surfaces texturées et imprégnées d'huile (appelées LIS dans la littérature). En contact avec des liquides, ces surfaces présentent quatre phases : les textures solides, l'huile, le liquide déposé sur la surface et l'air. Cette multitude de phases implique une multitude d'interfaces, dont le rôle est prédominant dans les dynamiques observées.



Le premier chapitre, essentiellement bibliographique, a permis de définir ce que sont les LIS, comment les fabriquer, et quelles sont leurs principales applications. Ce chapitre a mis en lumière les nouvelles questions physiques posées par ces surfaces, notamment concernant la statique et la dynamique de gouttes. Les quelques travaux sur la dynamique de gouttes réalisés dans la littérature présentent une incohérence entre les résultats expérimentaux et le modèle de dissipation visqueuse proposé, et la loi de mobilité (relation force/vitesse) n'est pas clairement établie.

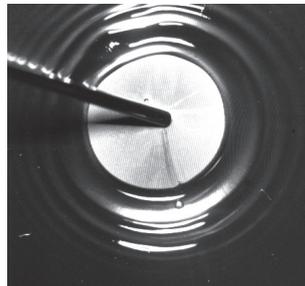


Les chapitres 2 et 3 nous ont permis de caractériser expérimentalement la dissipation visqueuse s'opposant au mouvement de gouttes (ou de bulles) dévalant le long d'une LIS. En se plaçant dans des rapports de viscosité  $\eta_w/\eta_o$  extrêmes, deux forces de friction de nature différente ont été mises en évidence. Pour  $\eta_w > \eta_o$ , c'est le cisaillement interne dans la goutte qui limite sa vitesse. La force de friction obtenue en loi d'échelle est  $F_\eta \sim \eta_w V R$ , linéaire en vitesse. Dans le cas contraire ( $\eta_w/\eta_o \ll 1$ ), les résultats expérimentaux ont établi une dépendance sous-linéaire de la force de friction avec la vitesse. Ce comportement indique que la longueur caractéristique sur laquelle se produit la dissipation dépend elle-même de la vitesse. Ces considérations nous ont ainsi amenés à isoler quatre régions dans le ménisque d'huile au pied de la goutte, formant des coins dynamiques avançant ou reculant le long de la surface. Nous avons montré que la friction dans ces coins dynamiques suit une même loi

d'échelle :  $F_\eta \sim \gamma RCa^{2/3}$ . Afin de différencier les contributions respectives des différentes interfaces, la hauteur des textures a été variée de plusieurs ordres de grandeurs. Lorsque les textures sont hautes, la force de friction dans les coins reculant est fortement amoindrie par rapport aux petites textures.

La dépendance de la force de friction avec la hauteur des textures a été explorée de manière encore plus saisissante par la suite, en étudiant la dynamique d'une goutte d'eau dévalant le long d'une surface texturée plongée dans un bain d'huile (fin du chapitre 3). Bien que sa géométrie sphérique y soit différente des hémisphères observées sur les LIS, la goutte reste néanmoins entourée de deux coins, l'un reculant et l'autre avançant. Nous avons montré que la force de friction est linéaire en vitesse lorsque les piliers sont hauts (et que la force de friction dans le coin reculant est inhibée) et sous-linéaire en vitesse lorsque les piliers sont petits (dans ce cas on retrouve la force de friction  $F_\eta \sim \gamma RCa^{2/3}$ ). Ce changement clair de loi d'échelle permet de confirmer les résultats précédents sur l'influence de la hauteur des piliers, et pose également la question de la contribution du coin avançant se situant derrière la goutte. Ce coin ne semble pas participer à la force de friction. Cette observation, obtenue également dans le cas d'une bulle confinée dans une cellule de Hele-Shaw texturée plongée dans un bain d'huile reste, à la fin de cette thèse, une question ouverte, et remet clairement en cause la complète analogie réalisée entre les coins I et III (Fig. II.12).

Ainsi, ces chapitres ont permis de mettre en évidence le rôle très particulier de l'huile sur ces surfaces. Bien que sa présence soit essentielle pour supprimer l'adhésion, l'huile piégée dans le réseau de textures ne lubrifie pas dynamiquement le mouvement de la goutte. Au contraire même, cette étude a permis de montrer que le ménisque d'huile qui se forme spontanément autour du pied de la goutte est à l'origine d'une très forte dissipation visqueuse. Ce résultat est particulièrement frappant au vue de sa taille micrométrique, invisible à l'oeil nu dans les expériences. C'est dans donc dans l'objectif de mieux comprendre le rôle de ce ménisque d'huile que les expériences des chapitres 4 et 5 ont été entreprises.



Dans ces chapitres 4 et 5, nous avons étudié des expériences mettant en jeu une ligne de contact en reculée. Le chapitre 4 se consacre à l'étude de la dynamique de démouillage d'une couche mince d'eau à la surface d'une LIS. Lorsqu'un trou est percé, celui-ci s'agrandit à vitesse constante. Un bourrelet récoltant le liquide sur son passage se forme au niveau de la ligne de contact en reculée. Ces observations correspondent à celles obtenues dans la littérature pour le démouillage d'un film visqueux sur une surface solide. Cependant, en allant un peu plus loin, nous nous sommes rapidement aperçus des différences significatives avec le démouillage classique. Le premier indice a été obtenu en variant la densité  $\phi$  des textures sur des surfaces adhésives (eau en contact direct avec le sommet des textures) et non adhésives (film d'huile nanométrique isolant l'eau des textures). La vitesse de démouillage est indépendante de  $\phi$  lorsque la surface est non adhésive, mais diminue significativement lorsque  $\phi$  augmente sur des surfaces adhésives. La couche d'eau étant alors en contact avec moins d'huile "hydrophobe", cette diminution de vitesse a été en partie attribuée à la diminution de l'angle de contact effectif, qui est le paramètre critique de la vitesse de démouillage sur des

surfaces lisses ( $V \propto \theta^3$ , Snoeijer & Andreotti [123]). Cette explication se montre toutefois incomplète lorsque la viscosité de l'huile est variée. Les résultats montrent alors une dépendance de la vitesse de démouillage avec la viscosité de l'huile, qui ne peut pas être expliquée par un changement de force motrice. Cependant, contrairement aux expériences présentées aux chapitres 2 et 3, même lorsque le rapport de viscosité  $\eta_w/\eta_o$  est extrêmement faible, la friction ne se localise jamais uniquement dans l'huile. Il n'est donc pas possible de dissocier l'influence de l'huile de celle de l'eau dans ces expériences, ce qui rend la modélisation en loi d'échelle complexe. La même difficulté de modélisation est rencontrée dans le chapitre 5, où le dévalement d'une goutte sur une LIS à des nombres capillaires importants est présenté. À ces hautes vitesses, les contraintes visqueuses dans la goutte déstabilisent la ligne de contact arrière, qui laisse alors derrière elle une myriade de gouttelettes régulièrement espacées (*instabilité de perlage*). L'influence de la viscosité de l'eau et de l'huile dans cette instabilité est également indissociable. Il n'est donc pas possible de se limiter à l'étude de l'écoulement dans l'eau ou dans l'huile seules, mais il faut prendre en compte ces deux phases simultanément, ce qui pose un nouveau défi théorique. J'espère que cette thèse et ses nombreux résultats expérimentaux pourront servir de base de travail pour de théoriciens.



Cette étude permet de souligner les différences fondamentales des LIS par rapport aux surfaces solides conventionnelles. Le principal atout d'une LIS est indiscutablement son absence d'adhésion. Cette propriété n'est pas du tout triviale et nécessite un certain nombre de précautions pour assurer la stabilité du film d'huile. Cette absence d'adhésion a cependant un prix : une goutte déposée sur une LIS est encerclée par un ménisque d'huile à l'origine d'une forte force de friction. Malgré sa taille micrométrique, ce ménisque transforme complètement la dynamique sur ces surfaces et s'est révélé être un élément clé à l'origine des multiples dynamiques étudiées. En annexe 4, l'absence d'adhésion des LIS est nuancée : alors qu'elles suppriment l'adhésion transverse, elles présentent en revanche une forte adhésion verticale due à la présence du ménisque d'huile en dépression capillaire. Une expérience spectaculaire illustre cette adhésion, ainsi que son aspect dynamique.



# Annexes

Les deux premières annexes sont les articles directement issus de mes travaux de thèse. Le premier, *Drop friction on liquid-infused materials*, décrit la friction de gouttes sur les LIS, en fonction du rapport de viscosité  $\eta_o/\eta_w$ , pour des surfaces adhésives et non adhésives. Le deuxième, *Universality of the friction laws on liquid-infused materials*, différencie plus spécifiquement les différentes régions (du ménisque dynamique) qui contribuent à la force de friction. Ces deux articles correspondent aux travaux présentés dans les chapitres 2 et 3.

La troisième annexe est un article présentant une expérience de sédimentation d'une goutte très visqueuse et non mouillante dans une cellule de Hele-Shaw rugueuse contenant de l'eau savonneuse : *Motion of viscous droplets in a rough confinement : a paradoxical lubrication*. Dans cette expérience, les ménisques dynamiques permettent l'établissement d'un film d'eau qui isole les gouttes visqueuses des parois et lubrifie très fortement leur mouvement. Le glissement de ce ménisque avant, introduit par les rugosités, peut en revanche s'opposer au dépôt de ce film (comme décrit dans le chapitre 2). Cette absence de dépôt induit, paradoxalement, un très fort ralentissement de ces gouttes, qui se retrouvent empalées dans les rugosités. Cette expérience a été réalisée en collaboration avec une équipe voisine.

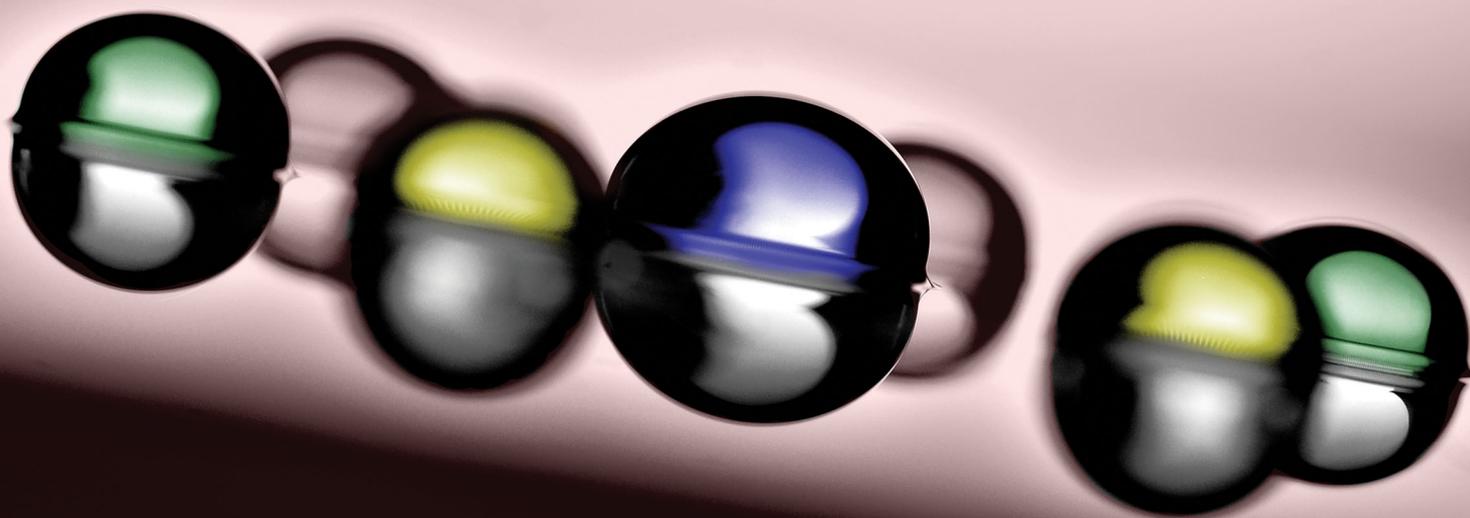
La quatrième annexe présente l'expérience d'adhésion dynamique sur des LIS, évoquée dans l'introduction et dans la conclusion. Cette expérience est actuellement poursuivie par Saurabh Nath.

Annexe 1 :  
Drop friction on liquid-infused materials

*publié dans Soft Matter*

# Soft Matter

[rsc.li/soft-matter-journal](http://rsc.li/soft-matter-journal)



ISSN 1744-6848



PAPER  
Armelle Keiser *et al.*  
Drop friction on liquid-infused materials


 Cite this: *Soft Matter*, 2017, 13, 6981

 Received 21st June 2017,  
Accepted 4th September 2017

DOI: 10.1039/c7sm01226h

[rsc.li/soft-matter-journal](http://rsc.li/soft-matter-journal)

## Drop friction on liquid-infused materials†

 Armelle Keiser,<sup>ab</sup> Ludovic Keiser,<sup>ac</sup> Christophe Clanet<sup>ab</sup> and David Quéré <sup>ab</sup>

We discuss in this paper the nature of the friction generated as a drop glides on a textured material infused by another liquid. Different regimes are found, depending on the viscosities of both liquids. While a viscous drop simply obeys a Stokes-type friction, the force opposing a drop moving on a viscous substrate becomes non-linear in velocity. A liquid on an infused material is surrounded by a meniscus, and this specific feature is proposed to be responsible for the special frictions observed on both adhesive and non-adhesive substrates.

Liquid droplets on solids generally have high adhesion and friction, owing to the contact line bounding them. This line can pin on defects,<sup>1</sup> and its presence enhances dissipation as the liquid moves.<sup>2,3</sup> In order to promote mobility, it was proposed to lubricate the gap between the solid substrate and the moving drop. The lubrication layer may consist either of air (Leidenfrost state,<sup>4</sup> superhydrophobic solids<sup>5,6</sup>), or of another liquid (here called oil) trapped by textures<sup>7</sup> or magnetically<sup>8</sup> – all kinds of situations of practical interest, since they provide anti-biofouling,<sup>9</sup> anti-dew,<sup>10,11</sup> or even anti-ice abilities.<sup>12–14</sup> This idea has been widely exploited by nature, with multiple examples of peculiar plants<sup>15</sup> having water-repellent leaves<sup>16</sup> or slippery surfaces.<sup>17,18</sup> By combining textures and chemistry, these plants get remarkable non-adhesive properties, making them able to fully repel water (lotus leaf), or to trap insects owing to water filmification (carnivorous *Nepenthes*). We focus here on oil-infused textured materials, which were shown to display spectacular slippery behaviours.<sup>19–21</sup> These materials are made in two steps: firstly, a solid is decorated with hydrophobic micro-textures; secondly, oil is infused by spontaneous impregnation<sup>22</sup> or dip-coating.<sup>21,23</sup> If the texture, surface chemistry and oil are carefully combined, a drop of water (possibly mixed with glycerol or hydrosoluble polymers) will stay at the surface of the oil, and benefit from its lubricating action.<sup>24,25</sup> Contact angle hysteresis is minimized, and so is its adhesion to the substrate, despite apparent contact angles often close to 90°. <sup>19–21,25</sup> Hence such drops easily run down inclines (as long as oil remains trapped in the textures), and we discuss here the associated friction. Depending on the

liquids and texture, several kinds of dissipation can be generated, which can be exploited to tune the drop velocity.

Our samples are covered by micro-pillars made of SU8-resin and obtained by photolithography on a silicon wafer, where they occupy a rectangular area of 8 cm × 5 cm. As shown in the ESI,† pillars all have a height  $h = 20 \pm 3 \mu\text{m}$  and lateral size and spacing spanning respectively between 18 and 185  $\mu\text{m}$ , and between 15 and 60  $\mu\text{m}$ . Hence the pillar density  $\phi$  ranges between 23% and 67%. We did experiments either with simple pillars, or with pillars covered by a nanometric sub-structure, a system recently introduced by Guan *et al.*<sup>26</sup> For this purpose, we coat the textured substrate with a solution of Glaco Mirror Coat (Soft 99), let the solvent (isopropanol) evaporate, and consolidate the sample by heating it at 150 °C for 20 minutes, which leaves a layer of hydrophobic nanobeads (size: 30 nm) attached to the substrate and to the pillars.

The lubricant is a silicone oil with viscosity  $\eta_o$  ranging between 5 mPa s and 1000 mPa s, with a nearly constant surface tension  $\gamma_o \approx 20 \text{ mN m}^{-1}$  and density  $\rho_o \approx 980 \text{ kg m}^{-3}$ . Silicone oil completely wets silicon and resin, so that it spontaneously fills the textures: impregnation is achieved by placing the samples in contact with a bath of oil, which ensures that we do not over-impregnate the liquid-infused material. We checked that dip-coating the sample at low velocity (smaller than 20  $\mu\text{m s}^{-1}$ ) from a bath of oil leads to the same results, hence found to be independent of the technique used to infuse the pillars. Then, we place on the lubricated texture a drop of water/glycerol mixture (simply called water further) with a viscosity  $\eta_w$  ranging between 1 mPa s (pure water) and 1000 mPa s (pure glycerol).

The behaviour of water depends on the presence of nanobeads. On nude pillars filled with oil, water drops (volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) roll off provided the sample is tilted by at least  $\alpha^* = 15^\circ \pm 3^\circ$  for  $\phi = 23\%$ . As shown in the ESI,†  $\alpha^*$  increases at larger  $\phi$ . This large adhesion arises from the water/solid

<sup>a</sup> *Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, ESPCI, 75005, Paris, France*

<sup>b</sup> *LadHyX, UMR 7646 du CNRS, École Polytechnique, 91128, Palaiseau, France*

<sup>c</sup> *Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP 47, 64170, Lacq, France*

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7sm01226h

contacts, which induces pinning on the textures' tops.<sup>27</sup> On Glaco-treated pillars, the roll-off angle  $\alpha^*$  becomes unmeasurable ( $\alpha^* \approx 0$ ), due to the impregnation of the nanoroughness by the oil. The thin film of oil stabilized at pillars' tops isolates water from the pillars, which minimizes angle hysteresis down to non-measurable values.<sup>26</sup>

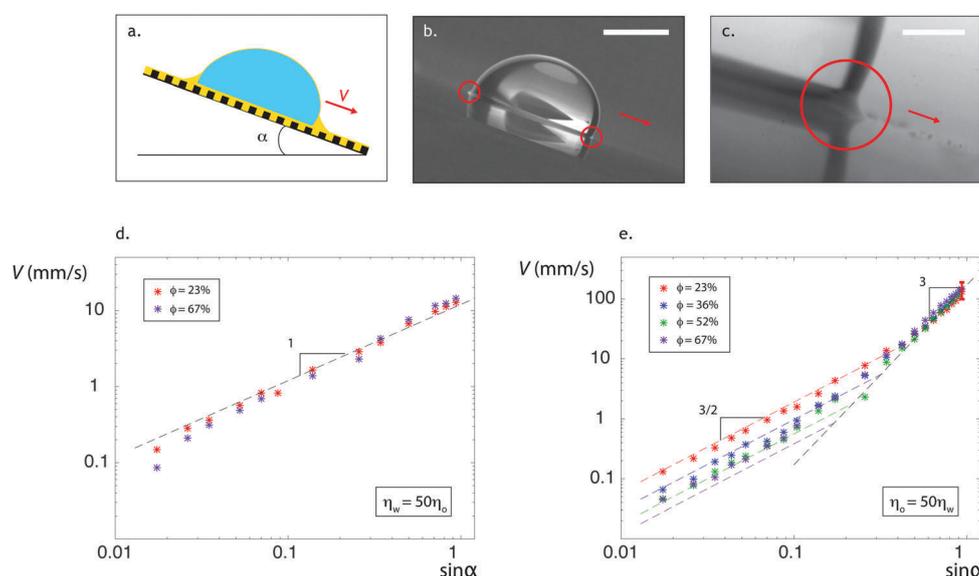
Then, as sketched in Fig. 1a, we measure the drop velocity  $V$  as a function of the gravitational driving force, modulated by varying the tilt angle  $\alpha$  (above  $\alpha^*$ ). The drop trajectory is recorded using a video-camera (Optronis, 100 to 1000 frames per second). As shown in the ESI,† all drops reach a constant velocity after a few centimetres of descent, as also seen in the ESI,† Movie 1. In this stationary regime,  $V$  results from a balance between gravity and friction. Side views show that drops are quasi-hemispherical (with contact radius  $R$ ) and surrounded by a small oil meniscus, as sketched in Fig. 1a, highlighted by red circles in Fig. 1b, magnified in Fig. 1c and visible in the ESI,† Movie 2. This circular meniscus is pulled from the oil film by the vertical component of the surface tension of water.<sup>21</sup> Schellenberger *et al.* characterized its geometry by confocal microscopy performed on static drops.<sup>27</sup> The meniscus is found here to persist in dynamical conditions, which might impact the friction opposing the moving liquid.

In order to characterize friction, we focus on the drop mobility, that is, the way speed depends on driving force. In Fig. 1d and e, the drop velocity  $V$  is plotted as a function of the sine of the tilt angle  $\alpha$  at fixed volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$ . We first consider extreme values of the ratio  $\eta_w/\eta_o$  between the liquid viscosities. (i) When water is more viscous than oil ( $\eta_w = 50\eta_o$ ,

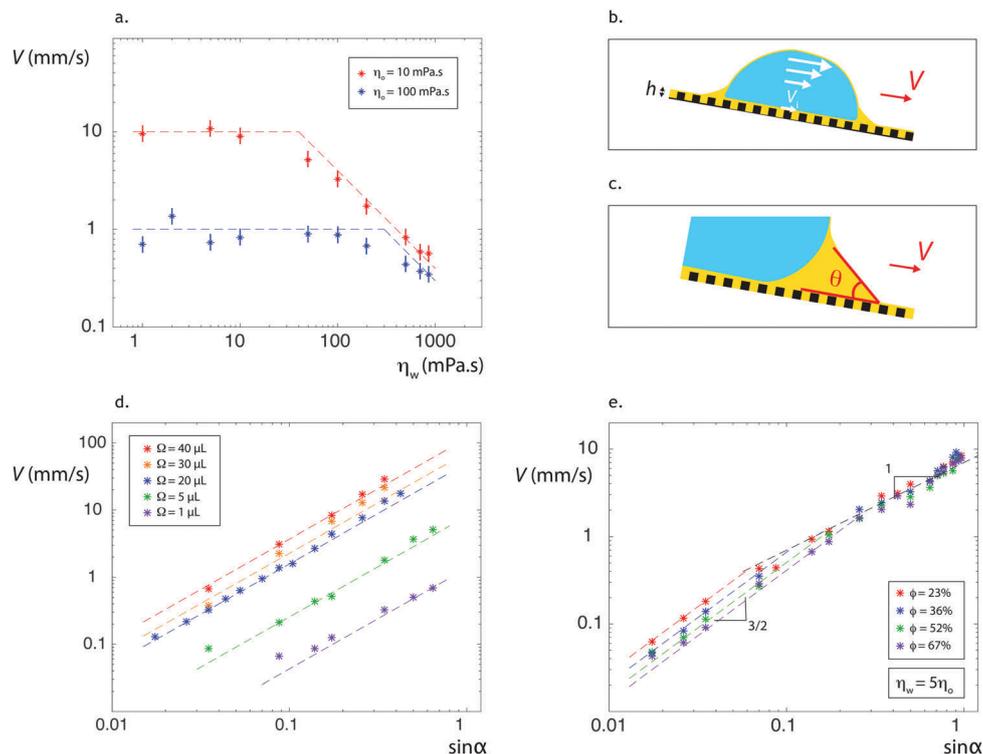
Fig. 1d and ESI,† Movie 3), the drop speed linearly increases with the driving force, as stressed by the dashed line with slope 1 drawn across the data, and it does not depend on the texture density (the two series of data correspond to  $\phi = 23\%$  and  $\phi = 67\%$ ). Hence friction is classically linear in speed (Stokes' law). (ii) When oil is more viscous than water ( $\eta_o = 50\eta_w$ , Fig. 1e and ESI,† Movie 1), the drop speed is not linear in driving force anymore. At small  $\alpha$ , data can be fitted by scaling laws with power 3/2 (coloured dashed lines); in this regime, the smaller the pillar density  $\phi$ , the quicker the motion. At large  $\alpha$ , there is a sudden kink in the data and the velocity seems to follow a new scaling law with an exponent 3 (black dashed line), and the speed in this regime becomes independent of  $\phi$ .

Fig. 1 shows that the ratio between oil and water viscosities determines the nature of the friction. This can be directly captured by varying the drop viscosity  $\eta_w$  at fixed  $\eta_o$ . Experiments are performed for a plate inclined by  $\alpha = 5^\circ$  and a volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$ , and results are displayed in Fig. 2a for  $\eta_o = 10 \text{ mPa s}$  (red data) and for  $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$  (blue data). For each oil viscosity, two regimes are successively followed. Firstly ( $\eta_w < \eta_o$ ), the speed  $V$  plateaus at a value roughly independent of  $\eta_w$ , and found to be ten times larger when  $\eta_o$  is ten times smaller. In this regime, dissipation then mainly occurs in oil, as already seen in Fig. 1e. At larger water viscosity ( $\eta_w > \eta_o$ , see also Fig. 1d), the speed becomes inversely proportional to  $\eta_w$ , as evidenced by the dashed lines with slope  $-1$  (and further in Fig. 3).

Friction on infused textures appears to be characterized by (at least) three different laws, a very unique situation generated



**Fig. 1** (a) Experimental set-up: a water drop with volume  $\Omega$  runs down an oil-infused material tilted by an angle  $\alpha$ . Its stationary speed is denoted as  $V$ . (b) Drop ( $\eta_w = 3 \text{ mPa s}$ ,  $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) going down a silicone oil-infused surface tilted by  $\alpha = 20^\circ$ . The pillar density at the surface is  $\phi = 23\%$ . The scale bar shows 2 mm. (c) Oil front meniscus pushed by a water drop ( $\eta_w = 1 \text{ mPa s}$ ,  $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) running down at  $V = 3 \text{ mm s}^{-1}$  a textured material ( $\phi = 23\%$ ) infused by a silicone oil ( $\eta_o = 10 \text{ mPa s}$ ) and tilted by  $\alpha = 2^\circ$ . The scale bar shows 0.4 mm. (d) Drop speed  $V$  as a function of the driving parameter  $\sin \alpha$ , for  $\eta_o = 10 \text{ mPa s}$ ,  $\eta_w = 500 \text{ mPa s}$  ( $\eta_w > \eta_o$ ) and  $\Omega = 20 \mu\text{L}$ . The dashed line has a slope 1. The two series of data correspond to pillar densities  $\phi = 23\%$  (red data) or  $\phi = 67\%$  (purple data). (e) In the opposite limit  $\eta_o > \eta_w$  (here  $\eta_w = 2 \text{ mPa s}$  and  $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$ ), the drop speed becomes non-linear in driving force. Lines successively show slopes 3/2 and 3, and colors indicate the texture density ( $\phi = 23\%$ , red data;  $\phi = 36\%$ , blue data;  $\phi = 52\%$ , green data;  $\phi = 67\%$ , purple data). We provide on the data at the largest slope the typical error bar on the velocity measurement. Colored dashed lines are positioned with the  $\phi^{3/2}$ -behavior predicted by eqn (3).



**Fig. 2** (a) Speed  $V$  of a descending drop ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) as a function of its viscosity  $\eta_w$ , at fixed oil viscosity ( $\eta_o = 10 \text{ mPa s}$ , red data;  $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$ , blue data), on a substrate with  $\phi = 23\%$  tilted by  $\alpha = 5^\circ$ . Two regimes are successively obeyed: for  $\eta_w < \eta_o$ ,  $V$  is independent of  $\eta_w$ , for  $\eta_w > \eta_o$ ,  $V$  becomes inversely proportional to  $\eta_w$  (inclined lines have a slope  $-1$ ). Both regimes intersect at a critical water viscosity  $\eta^* \approx 3\eta_o$ . (b) Sketch of a viscous drop going down a lubricant-impregnated surface, for which the Poiseuille flow within the drop limits the speed. We denote as  $V_i$  the velocity of the water/oil interface. (c) The front of the moving meniscus is dynamically deformed, with an angle  $\theta(V)$ . (d) Speed  $V$  of descending drops with viscosity  $\eta_w = 2 \text{ mPa s}$  and  $\Omega = 1 \mu\text{L}$  (purple data),  $\Omega = 5 \mu\text{L}$  (green data),  $\Omega = 20 \mu\text{L}$  (blue data),  $\Omega = 30 \mu\text{L}$  (orange data),  $\Omega = 40 \mu\text{L}$  (red data). The surface ( $\phi = 23\%$ ) is impregnated by oil with viscosity  $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$ . Dashed lines follow the  $R^3$ -dependence predicted by eqn (3). (e) Speed  $V$  of a descending drop ( $\eta_w = 500 \text{ mPa s}$ ) on a surface impregnated with oil of comparable viscosity ( $\eta_o = 100 \text{ mPa s}$ ). Two regimes are successively observed, with power laws of respective exponent  $3/2$  and  $1$ . Both regimes intersect at a critical speed  $V^* \approx 2 \text{ mm s}^{-1}$ .

by the complexity of this system. Dissipation indeed occurs in both water and oil: on the one hand, water moves inside the drop and close to the contact line; on the other hand, oil is found under the moving drop and along the edge meniscus. The existence of an underlying oil film favours slip at the oil/water interface, which we can characterize. The slip velocity  $V_i$  (defined in Fig. 2b) is deduced from the continuity of the viscous stress at this interface, whose scaling can be written:  $\eta_w(V - V_i)/R \sim \eta_o V_i/h$ , where  $h$  is the lubricant thickness. Hence we get:

$$V_i \sim \frac{V}{1 + \frac{\eta_o R}{\eta_w h}} \quad (1)$$

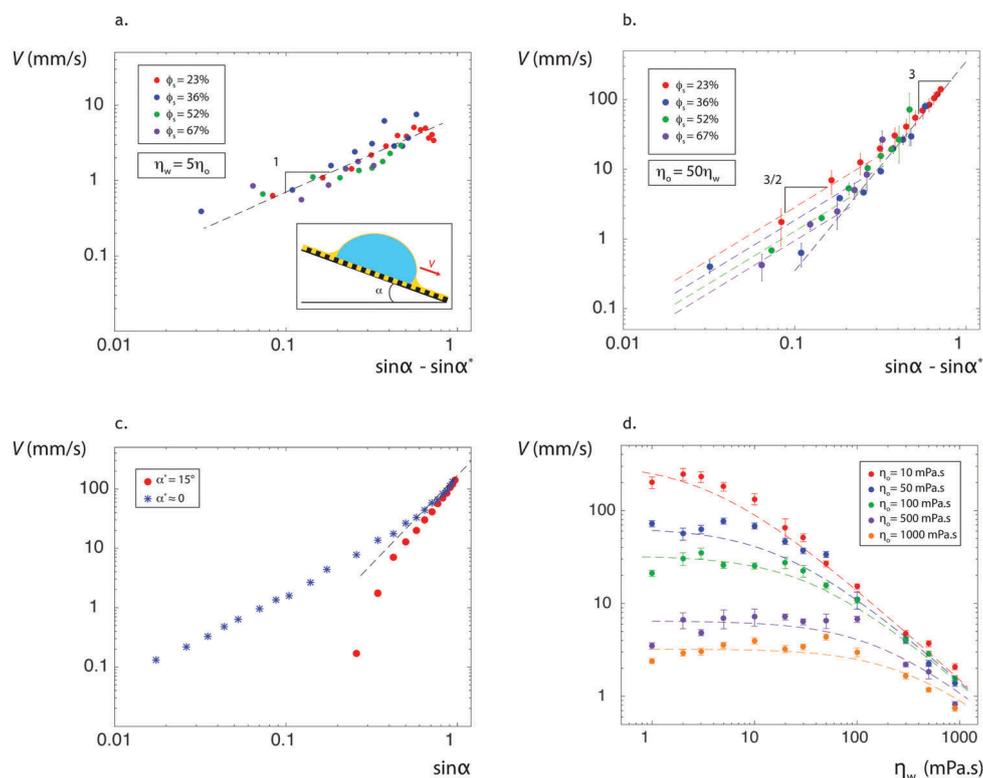
The interfacial velocity  $V_i$  varies between 0 (no slip) and  $V$  (pure slip) as the slip number  $\sigma = \eta_w h / \eta_o R$  increases from zero to infinity. In our case,  $\sigma$  is smaller than 0.1, which implies modest slip ( $V_i < V/10$ ). Pillars should minimize even more  $\sigma$ : the oil film is not free, but confined within obstacles, which results in an effective oil viscosity larger than  $\eta_o$ .<sup>23</sup>

We can now discuss the friction laws. As shown in experiments (Fig. 1d and 2a), dissipation at large  $\eta_w$  mainly occurs in water. In this limit, typical viscosity  $\eta_w$  and velocity  $V$  are respectively  $500 \text{ mPa s}$  and a few millimetres per second, so that the

corresponding Reynolds number  $\text{Re} = \rho R V / \eta_w$  and capillary number  $\text{Ca} = \eta_w V / \gamma$  are  $10^{-3}$  and  $10^{-2}$ , both small compared to unity. Hence dissipation has a viscous origin (Fig. 2a) and interfaces keep a quasi-static shape (ESI,† Movie 3). Owing to the presence of velocity gradients in the drop ( $V_i \ll V$ ), we simply write the viscous stress in water as  $\eta_w(V - V_i)/R \approx \eta_w V/R$ . Once it is integrated over a surface area of order  $R^2$ , we get a force  $F_w$  scaling as  $\eta_w V R$ . Balancing this Stokes friction with the gravitational driving force  $\rho g R^3 \sin \alpha$  yields:

$$V \sim \frac{\rho g R^2}{\eta_w} \sin \alpha \quad (2)$$

The velocity  $V$  is proportional to the slope  $\sin \alpha$  (Fig. 1d) and inversely proportional to the water viscosity  $\eta_w$  (Fig. 2a for  $\eta_w > \eta_o$ ). The typical descent velocity,  $V_o = \rho g R^2 / \eta_w$ , is expected to be on the order of  $1 \text{ cm s}^{-1}$  for  $\eta_w \approx 1 \text{ Pa s}$ , in fair agreement with values in Fig. 1d. Hence eqn (2) captures the simple regime where dissipation mainly occurs in the drop. It could have been more complicated. As drops spread or move, dissipation often concentrates close to the contact line, which we did not consider: the apparent contact angle here is large and the real contact angle (hidden by the oil meniscus) even larger,<sup>25,27</sup> which minimizes



**Fig. 3** (a) Drop speed  $V$  as a function of the driving parameter  $\sin \alpha - \sin \alpha^*$ , for  $\eta_o = 100$  mPa s and  $\eta_w = 500$  mPa s ( $\eta_w > \eta_o$ ). The volume of the drop is  $\Omega = 20$   $\mu$ L. The sketch in the inset highlights the existence of a direct contact between water and textures in these experiments. Pillar densities are  $\phi = 23\%$  (red),  $\phi = 36\%$  (blue),  $\phi = 52\%$  (green) and  $\phi = 67\%$  (purple). Even if  $\alpha^*$  depends on  $\phi$ , all data collapse on a single curve with slope 1 (dashed line). (b) In the opposite limit  $\eta_o > \eta_w$  (here  $\eta_w = 2$  mPa s and  $\eta_o = 100$  mPa s;  $\Omega = 20$   $\mu$ L), the drop mobility is not anymore linear in driving force. Dashed lines successively show the slopes  $3/2$  and  $3$ , and colours correspond to  $\phi = 23\%$  (red data),  $\phi = 36\%$  (blue data),  $\phi = 52\%$  (green data) and  $\phi = 67\%$  (purple data). (c) Speed  $V$  as a function of  $\sin \alpha$  for substrates with (blue) and without (red) sub-structures. Data collapse at high tilting angles, showing that pillars no longer play a role in this regime. (d) Speed  $V$  as a function of the drop viscosity  $\eta_w$  for various lubricant viscosities  $\eta_o$ ,  $\phi = 23\%$ ,  $\alpha = 40^\circ$  and  $\Omega = 20$   $\mu$ L. Dashed lines show the speed expected when assuming a total friction  $F = 13F_o + 11F_w$ , where  $F_w$  and  $F_o$  are given by eqn (2) and (3).

dissipation in the water wedge. Moreover, even for modest slip at the drop scale, the local slip number  $\sigma_w = \eta_w h / \eta_o H$  (where we introduce a typical local thickness  $H$ ), can become arbitrarily large close to the wedge ( $H \rightarrow 0$ ), which minimizes even more wedge friction.

In the opposite limit where oil is more viscous than water ( $\eta_o > \eta_w$ , Fig. 1e), the drop velocity is not anymore linear in driving force. Dissipation is expected to take place in oil, that is, in the underlying film and in the surrounding meniscus. Let us discuss the corresponding frictions. (i) The typical velocity gradient in the film scales as  $V_i/h$  (Fig. 2b), which yields a friction  $F_o \sim \eta_o V_i R^2/h$ . For  $\eta_w < \eta_o$ , the slip number  $\sigma = \eta_w h / \eta_o R$  is small compared to unity and the interface velocity  $V_i$  in eqn (1) reduces to  $\sigma V$ . After injecting this value in the expression of  $F_o$ , we get a force scaling as  $\eta_w VR$ , of the same form, surprisingly, as in the limit  $\eta_w > \eta_o$ . Viscous oils are hardly displaced by water, and the corresponding friction is that in the drop, independent of the oil viscosity  $\eta_o$ , in contradiction with the two plateaus in Fig. 2a. (ii) As emphasized above, liquids on lubricant-infused materials are surrounded by a “foot” sketched and observed in Fig. 1a, 1b and 1c. If we designate its typical size by  $\ell$ , we can first consider that the motion generates a stress  $\eta_o V/\ell$  in the meniscus. Once integrated

over its surface area  $R\ell$ , we find the Stokes force  $F_o \sim \eta_o VR$  first proposed by Smith *et al.*<sup>21</sup> This formula provides a speed linear in driving force, in contradiction with the data in Fig. 1e. We correct this approach by considering the dynamic nature of this meniscus, which is constantly pushed by the moving drop (Fig. 1c and 2c). A wedge of oil completely wets a substrate made of the same liquid. Hence its dynamic contact angle  $\theta$  is given by Tanner’s law,<sup>2,3,28</sup>  $\theta \approx (\beta \eta_o V / \gamma_o)^{1/3}$ , where  $\beta$  is a numerical factor that reflects the singular dissipation at the wedge tip. Integrating the viscous stress in this region provides  $\beta \approx \ln(\ell/\varepsilon)$  where  $\varepsilon$  is the typical thickness of the layer of wetting oil on which the wedge glides. It is here given by the size of the Glaco beads (about 30 nm) so that we expect  $\beta$  to be of order 10. As shown by Huh and Scriven,<sup>2</sup> the wedge friction (per unit length) scales as  $\beta \eta_o V / \theta$ , which yields a force  $F_o \sim \beta (\eta_o V / \theta) R$  once it is integrated over the drop perimeter. Plugging Tanner’s law in the latter formula gives:  $F_o \sim \gamma_o R (\beta \eta_o V / \gamma_o)^{2/3}$ , which is non-linear in velocity. Its balance with gravity provides a speed of descent varying as  $\sin^{3/2} \alpha$ , in agreement with Fig. 1e (coloured, dashed lines). Our data also show that the speed in this regime is sensitive to the texture density  $\phi$ . This is compatible with our interpretation: the wedge friction mainly takes place over the pillar tops, since oil glides on itself between the pillars. The distance to be considered for

integrating the wedge friction  $\beta\eta_o V/\theta$  becomes  $2\pi\phi R$  instead of  $2\pi R$ , which eventually leads to  $F_o \sim \gamma_o\phi R (\beta\eta_o V/\gamma_o)^{2/3}$ . Hence we get:

$$V \sim \frac{(\rho g)^{3/2} R^3}{\gamma_o^{1/2} \phi^{3/2} \beta \eta_o} \sin^{3/2} \alpha \quad (3)$$

We did not consider up to now the friction in the trailing side of the oil meniscus sketched in Fig. 2c, at the oil/water interface. This friction scales as  $(\eta_o V/\varepsilon) \lambda R$ , denoting  $\varepsilon$  and  $\lambda$  the thickness and length of the meniscus tail. Assuming a Landau–Levich scaling,  $\varepsilon \sim R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$  and  $\lambda \sim R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$ , the friction force  $F_o$  keeps the same scaling as previously ( $F_o \sim \sin^{2/3} \alpha$ ), which does not modify our conclusions.<sup>29–31</sup> More quantitatively, the absence of singularity (thus of factor  $\beta$ ) should make this additional friction smaller than the wedge one.

Eqn (3) nicely captures the experimental observations. (i) A meniscus friction provides a power law with exponent 3/2 between velocity and driving force, in accord with Fig. 1e. (ii) As also observed, the denser the texture, the smaller the speed: the positions of the lines in Fig. 1e were chosen as to obey the  $\phi^{3/2}$ -dependency predicted by eqn (3). The fit is found to be convincing even if the model at the highest density slightly underestimates observed speeds. (iii) We understand why  $V$  is inversely proportional to the oil viscosity  $\eta_o$  (the more viscous the wedge of oil, the slower the drop), as reported in Fig. 2a. (iv) We can finally check the unusual dependency of the speed with drop size, in  $R^3$  instead of  $R^2$  for Stokes' law. In Fig. 2d, the speed in this regime is plotted as a function of  $\sin \alpha$  for drop volumes  $\Omega \sim R^3$  varying between 1  $\mu\text{L}$  and 40  $\mu\text{L}$ . As expected from eqn (3), the larger the drop, the quicker it is. The agreement is quantitative: fits in the figure (dotted lines) are calculated by taking coefficients proportional to the drop volume (eqn (3)), which leads to a very satisfactory agreement with all the data.

Depending on the contrast in viscosity between oil and water, we discussed two mechanisms of dissipation, and our curves in Fig. 1d and e suggest that drops on infused materials follow either of these laws. This is a consequence of the high viscosity contrasts in Fig. 1, where the ratio  $\eta_o/\eta_w$  is either 1/50 or 50. Conversely, Fig. 2a shows that the transition between both frictions can be directly evidenced by varying the water viscosity at fixed  $\eta_o$ . The transition takes place at a critical water viscosity  $\eta^*$ , found in Fig. 2a to increase with  $\eta_o$ . By matching eqn (2) and (3), we obtain  $\eta^* \sim a\eta_o$ , where the number  $a = \beta\gamma_o^{-1/2} \phi^{3/2} / (\rho g)^{1/2} R \sin^{1/2} \alpha$ , is expected of order unity in our systems.  $\eta^*$  scales as the oil viscosity  $\eta_o$ , as observed in Fig. 2a.

Another way to discuss the transition between the two regimes of dissipation consists of performing experiments with liquids having similar viscosities. In Fig. 2e, we plot the descent velocity  $V$  as a function of the tilt angle  $\alpha$  for  $\eta_o = 100$  mPa s and  $\eta_w = 500$  mPa s. Contrasting with the plots in Fig. 1,  $V$  now successively follows dependencies in  $\sin^{3/2} \alpha$  and in  $\sin \alpha$ , in agreement with our discussion: the two frictions coexist, but oil friction should dominate water friction at low speed. Matching eqn (2) and (3) provides a transition speed  $V^* \sim \beta^2 \phi^3 \gamma_o \eta_o^2 / \eta_w^3$ , on the order of a few millimetres per second for the parameters

of this experiment, in excellent agreement with the data, and increasing with  $\phi$ , as observed in Fig. 2d. Conversely, in the limits  $\eta_o \ll \eta_w$  (or  $\eta_o \gg \eta_w$ ),  $V^*$  rapidly tends to zero (or infinity), so that the whole set of data corresponds to the water-dominated (or oil-dominated) regime, as in Fig. 1.

When oil imposes the friction law, we also observe in Fig. 1e a critical descent velocity above which  $V$  is larger than predicted by eqn (3) – a regime illustrated by the ESI,† Movie 4. Friction in this fast regime is different, and smaller. The transition speed in Fig. 1e is around 2 cm s<sup>-1</sup>, which results in a capillary number (in oil)  $\eta_o V/\gamma_o$  of order 0.1. At such a capillary number, Tanner's law predicts that the advancing dynamic angle is around 90°,<sup>32</sup> which implies that the Huh–Scriven assumption of an acute wedge is not valid anymore, and explains why wedge dissipation can be minimized. As a tentative model for this quick regime, we assume that the oil meniscus becomes fully dynamical: it is constantly extracted from the texture by water surface tension  $\gamma_w$  before being reinjected at a velocity of order  $V$  below the drop. This interpretation explains how the velocity can become independent of the texture density  $\phi$ : water being lubricated by a thick dynamic film of oil, the texture gets erased. Oil is drawn at a velocity scaling as  $\gamma_w/\eta_o$  that must exceed the drop velocity, that is,  $\eta_o V/\gamma_w < 1$ . This condition is satisfied at capillary numbers  $\eta_o V/\gamma_o < 0.1$ . The dynamic meniscus, of unknown size  $r$ , deposits a film with thickness  $\varepsilon \sim r(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$ , assuming a Landau–Levich scaling. While the front edge of the meniscus is sharp and minimizes dissipation, the viscous force present in the deposition region scales as  $(\eta_o V/\varepsilon)rR \sim \gamma_{ow}R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{1/3}$ , which indeed yields a descent velocity varying as  $\sin^3 \alpha$  (Fig. 1e). This regime intersects the previous one when frictions are comparable, that is, at a velocity scaling as  $\gamma_{ow}^2/\phi^3 \gamma_o \eta_o$  that depends on  $\phi$ , as observed in Fig. 1e.

We finally test the robustness and generality of our findings by considering similar experiments on samples with smooth pillars instead of rough pillars. This induces a significant adhesion and the tilt angle  $\alpha^*(\phi)$  for drop departure becomes for instance 15° for  $\phi = 23\%$  (and  $\Omega = 20$   $\mu\text{L}$ ). This angle expresses the balance of gravity with pinning, so that our equations must be corrected by considering an effective slope ( $\sin \alpha - \sin \alpha^*$ ) instead of  $\sin \alpha$ . This simple fact limits the range of explored driving forces, and makes it more difficult to establish firm scaling laws. Yet, as seen in Fig. 3, our main conclusions remain valid. For viscous water ( $\eta_w > \eta_o$ ), the speed is linear with the driving force (Fig. 3a), as expected in a regime where dissipation occurs in the drop. In the opposite case ( $\eta_o > \eta_w$ ), dissipation mainly occurs in oil, and we recover the power law in 3/2 (with scattered data, due to adhesion), the dependency in texture density  $\phi$ , and the quick regime at large  $\alpha$  (Fig. 3b). As highlighted in Fig. 3c, it is worth noticing that the friction in the latter regime becomes independent of the surface adhesion expressed by  $\alpha^*$ : data for  $\alpha^* = 0$  and for  $\alpha^* = 15^\circ$  superimpose at large tilt in this self-lubricating regime, which confirms that surface topology has no more any impact on the dissipation at large  $\alpha$ . The figure finally allows us to directly compare the speed of the drops in the main regime of

oil dissipation ( $\sin \alpha < 0.7$ ): water moves much slower (by a factor that can be typically 10) when adhesion is present, a consequence of the reduction of driving force in this case. This shows that textured, infused materials are not always ultra-slippery *per se*, but need to be designed so that the water/solid interface is minimized, as done here with the sub-nanotexture.

Beyond the asymptotic scalings described so far, we can finally try to capture all our results by simply adding the two independent sources of friction at intermediate tilt angles ( $\sin \alpha < 0.7$ ). Drop velocity is deduced from the balance of the driving force with the total friction force written as  $bF_o + cF_w$ , where  $b$  and  $c$  are two numbers. This calculated velocity is plotted in Fig. 3d for the data obtained with nude pillars, and found to be nicely described by equations provided we choose  $b = 13 \pm 1$  and  $c = 11 \pm 1$ . Even if these numbers remain to be explicitly calculated, we can emphasize here that the model quantitatively succeeds at describing all the experiments with a unique set of numerical parameters  $b$  and  $c$ .

Textured-infused materials are often qualified as “slippery”, a term that both refers to the low adhesion of drops on such surfaces, and to the potential slip generated during the motion. Yet, we showed that dissipation for a millimetre-size drop remains classical (Stokes-like) in the limit where slip might import ( $\eta_o < \eta_w$ ). The characteristic size of the drop is typically one hundred times larger than the lubricant thickness, which limits the influence of slip. In a Hele-Shaw cell, for instance, the size of the drop can be reduced to that of the texture, which should magnify slip and trigger new friction laws. In the opposite limit ( $\eta_o > \eta_w$ ), dissipation mainly occurs in oil, yet not in the subjacent film (as we could think *a priori*), and we interpreted the observed non-linear friction by viscous effects in the front edge of the meniscus surrounding the drop. As the driving force is increased, the wedge dissipation is suddenly suppressed, which leads to a third dynamical regime that seems to arise from the self-lubrication of the drop. In all these regimes, the lubricant was found to induce specific friction laws, mostly related to the existence of a circular meniscus around the drop. This should be general, in particular at high speeds, and our study might help to understand the behaviour of drops at impact<sup>33</sup> or the way a liquid film dewets on lubricant-infused materials. We would finally be happy to extend these findings to the dynamics of solid objects when they meet such surfaces, a situation for which slip was observed to be spectacular as seen when ants get trapped by infused plant surfaces.<sup>17,18</sup>

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

This work has received the support of Institut Pierre-Gilles de Gennes (équipement d'excellence, “Investissements d'avenir”, programme ANR-10-EQPX-34).

## References

- 1 J. F. Joanny and P. G. de Gennes, A model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 552–562.
- 2 C. Huh and L. E. Scriven, Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line, *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, **35**, 85–101.
- 3 J. H. Snoeijer and B. Andreotti, Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2013, **45**, 269–292.
- 4 J. G. Leidenfrost De Aqua Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus. Impensis Hermanni Ovenni, Univers. Bibliopolae, Duisbourg, 1756.
- 5 C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph and L. Bocquet, Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: scaling laws for generic geometries, *Phys. Fluids*, 2007, **19**, 123601.
- 6 J. P. Rothstein, Slip on superhydrophobic surfaces, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2010, **42**, 89–109.
- 7 D. Quéré, Non-sticking drops, *Rep. Prog. Phys.*, 2005, **68**, 2495–2533.
- 8 P. Irajizad, M. Hasnain, N. Farokhnia, S. M. Sajadi and H. Ghasemi, Magnetic slippery extreme icephobic surfaces, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13395.
- 9 A. K. Epstein, T. S. Wong, R. A. Belisle, E. M. Boggs and J. Aizenberg, Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 13182–13187.
- 10 S. Anand, A. T. Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith and K. K. Varanasi, Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces, *ACS Nano*, 2012, **6**, 10122–10129.
- 11 S. Anand, K. Rykaczewski, S. B. Subramanyam, D. Beysens and K. K. Varanasi, How droplets nucleate and grow on liquids and liquid-impregnated surfaces, *Soft Matter*, 2015, **11**, 69–80.
- 12 P. Kim, T. S. Wong, J. Alvarenga, M. J. Kreder, W. E. Adorno-Martinez and J. Aizenberg, Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6569–6577.
- 13 H. A. Stone, Ice-Phobic Surfaces That Are Wet, *ACS Nano*, 2012, **6**, 6536–6540.
- 14 S. B. Subramanyam, K. Rykaczewski and K. K. Varanasi, Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces, *Langmuir*, 2013, **29**, 13414–13418.
- 15 W. Barthlott, C. Neinhuis, D. Cutler, F. Ditsch, I. Meusel, I. Theisen and H. Wilhelmi, Classification and terminology of plant epicuticular waxes, *Bot. J. Linn. Soc.*, 1998, **126**, 237–260.
- 16 K. Koch and W. Barthlott, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 2009, **367**, 1487–1509.
- 17 H. F. Bohn and W. Federle, Insect aquaplaning: Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2004, **101**, 14138–14143.
- 18 U. Bauer, H. F. Bohn and W. Federle, Harmless nectar source or deadly trap: Nepenthes pitchers are activated by

- rain, condensation and nectar, *Proc. R. Soc.*, 2008, **275**, 259–265.
- 19 T. S. Wong, S. H. Kang, S. K. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal and J. Aizenberg, Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity, *Nature*, 2011, **477**, 443–447.
- 20 A. Lafuma and D. Quéré, Slippery pre-suffused surfaces, *EPL*, 2011, **96**, 56001.
- 21 J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R. E. Cohen, G. H. McKinley and K. K. Varanasi, Droplet Mobility on Lubricant-Impregnated Surfaces, *Soft Matter*, 2013, **9**, 1772–1780.
- 22 L. Courbin, J. C. Bird, M. Reyssat and H. A. Stone, Dynamics of wetting: from inertial spreading to viscous imbibition, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 464127.
- 23 J. Seiwert, C. Clanet and D. Quéré, Coating of a textured solid, *J. Fluid Mech.*, 2011, **669**, 55–63.
- 24 Y. Liu, J. S. Wexler, C. Schönecker and H. A. Stone, Effect of viscosity ratio on the shear-driven failure of liquid-infused surfaces, *Phys. Rev. Fluids*, 2016, **1**, 074003.
- 25 C. Semprebon, G. McHale and H. Kusumaatmaja, Apparent contact angle and contact angle hysteresis on liquid infused surfaces, *Soft Matter*, 2017, **13**, 101–110.
- 26 J. H. Guan, E. R. Gutierrez, B. Xu, D. Wood, G. McHale, R. A. L. Aguilar and G. G. Wells, Drop transport and positioning on lubricant impregnated surfaces, *Soft Matter*, 2017, **13**, 3404–3410.
- 27 F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H. J. Butt and D. Vollmer, Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces, *Soft Matter*, 2015, **11**, 7617–7626.
- 28 L. Tanner, The spreading of silicone oil drops on horizontal surface, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1979, **12**, 1473–1484.
- 29 J. Bico and D. Quéré, Falling slugs, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **243**, 262–264.
- 30 E. Reyssat, Drops and bubbles in wedges, *J. Fluid Mech.*, 2014, **748**, 641–662.
- 31 I. Cantat, Liquid meniscus friction on a wet plate: bubbles, lamellae and foams, *Phys. Fluids*, 2013, **25**, 031303.
- 32 R. L. Hoffman, A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 1975, **50**, 228–241.
- 33 J. H. Kim and J. P. Rothstein, Droplet impact dynamics on lubricant-infused superhydrophobic surfaces: the role of viscosity ratio, *Langmuir*, 2016, **32**, 10166–10176.

## *Drop friction on liquid-infused materials*

Armelle Gas<sup>1,2</sup>, Ludovic Keiser<sup>1,3</sup>, Christophe Clanet<sup>1,2</sup> & David Quéré<sup>1,2</sup>

1. Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, ESPCI, 75005 Paris, France.

2. LadHyX, UMR 7646 du CNRS, École polytechnique, 91128 Palaiseau, France.

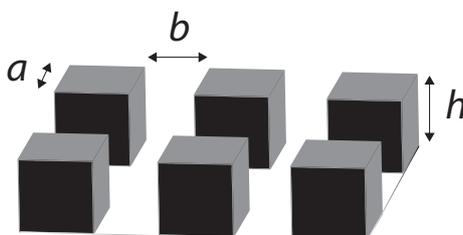
3. Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP 47, 64170 Lacq, France.

### Supplementary information

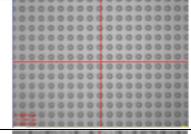
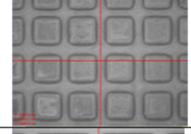
We provide in this section complements to the main text, supplementary experiments, and captions for the four accompanying movies.

#### 1. Description of our surfaces

Our surfaces were obtained using SU8 photolithography, resulting in regular arrays of square pillars, as sketched in figure 1 and shown in table 1. In the table, we also provide the geometrical characteristics of the samples, together with the tilt angle  $\alpha^*$  above which a water drop with volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$  moves. These values are given for smooth pillars filled with a silicone oil of viscosity 10 mPa.s. For nano-rough pillars (Glaco treatment), the angle  $\alpha^*$  cannot be measured ( $\alpha^* \approx 0$ ) whatever the pillar density  $\phi$ .



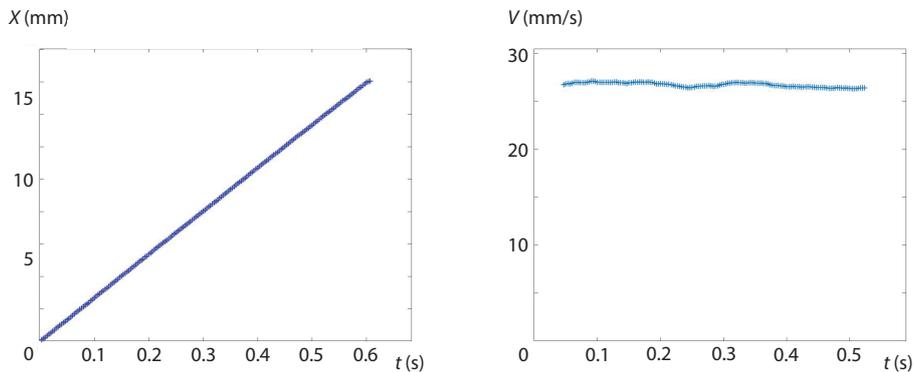
**Figure 1.** Sketch of our textures, and definition of the geometrical parameters.

|   | $a$ ( $\mu\text{m}$ ) | $b$ ( $\mu\text{m}$ ) | $h$ ( $\mu\text{m}$ ) | $\phi$ | $\alpha^*$ |   |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|------------|---|
| 1 | 18                    | 15                    | 18                    | 23%    | $15^\circ$ |  |
| 2 | 90                    | 60                    | 22                    | 36%    | $23^\circ$ |  |
| 3 | 90                    | 35                    | 22                    | 52%    | $30^\circ$ |  |
| 4 | 185                   | 40                    | 23                    | 67%    | $40^\circ$ |  |

**Table 1.** Pillar dimensions, as defined in figure 1.  $\phi$  designates the pillar density ( $\phi = a^2/(a + b)^2$ ) and  $\alpha^*$  is the tilt angle above which a water drop with volume  $\Omega = 20 \mu\text{L}$  moves once the texture is filled with silicone oil. Its value is given here only for smooth pillars (on rough pillars, we get  $\alpha^* \approx 0$ ). The last column shows top views of the samples obtained by profilometry (Veeco, Wyko NT9100).

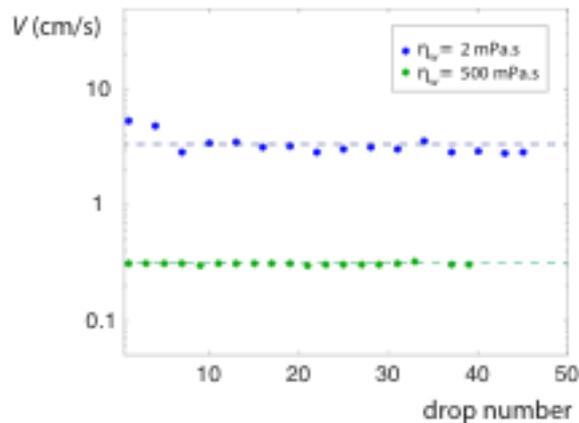
## 2. Measurement of the drop position and speed

Water drops ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ) are placed on a sample tilted by an angle  $\alpha$  larger than  $\alpha^*$ . Positions  $X$  are deduced from high-speed movies shot from the side, after 5 cm of descent. The velocity is observed to be constant, and its value is extracted from the derivation of the curve  $X(t)$ , as shown in the example displayed in figure 2.



**Figure 2.** Position  $X$  and speed  $V$  of a drop ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) descending a lubricant-impregnated surface (smooth pillars,  $\phi = 23\%$ ,  $\eta_o = 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) tilted by an angle  $\alpha = 40^\circ$ , as a function of time. The movie is recorded at 800 fps. Despite the high value of the velocity, the regime of descent is observed to be stationary.

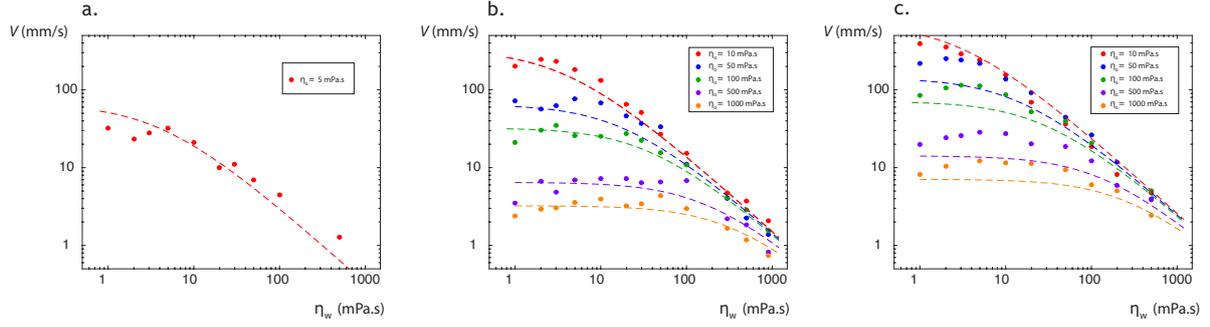
In order to test the repeatability of the experiment and to check that the passage of a drop does not modify the substrate (by extracting its oil), we measured the velocities of large series of drops (up to 50) dropped every 5 seconds at the same place of a tilted sample (with  $\phi = 23\%$  and  $\eta_o = 100$  mPa.s), and following the same trajectories. As shown in figure 3 for low and high drop viscosities ( $\eta_w = 2$  mPa.s and  $\eta_w = 500$  mPa.s), the velocity is observed to remain roughly constant as a function of the drop number.



**Figure 3.** Series of water/glycerol droplets ( $\Omega = 20\mu\text{L}$ ) with low viscosity ( $\eta_w = 2$  mPa.s, blue) or high viscosity ( $\eta_w = 500$  mPa.s, green) and separated from each other by roughly 2 cm on a sample (with  $\phi = 23\%$  and  $\eta_o = 100$  mPa.s) tilted by  $\alpha = 40^\circ$ . The speed of the drops is hardly affected by the repetition (apart from the very first non-viscous drops).

### 3. Further experiments in the stationary regime of descent

As shown in the main text (figure 3d), a unique equation can capture the speed for different viscosities of water and glycerol for drops running down a plate inclined by  $40^\circ$ . To check the robustness of our model, we also did some experiment at lower ( $\alpha = 20^\circ$ ) and higher ( $\alpha = 65^\circ$ ) tilting angle, on a surface with solid fraction  $\phi = 23\%$  and critical roll-off angle  $\alpha^* = 15^\circ$ . Results are shown in figure 4, where data are compared with the velocity obtained by balancing the effective gravitational force  $\rho\Omega g (\sin\alpha - \sin\alpha^*)$  with the sum of oil and water frictions given by eqs. 2 and 3, with respective coefficients 13 and 11. This unique set of adjustable parameters is found to describe the whole set of data in a satisfactory way, with speeds varying by more than two orders of magnitude.



**Figure 4.** Speed  $V$  of descending drops ( $\Omega = 20\mu\text{L}$ ,  $\phi = 23\%$ ) as a function of their viscosity  $\eta_w$  for tilting angle **(a)**  $\alpha = 20^\circ$ ; **(b)**  $\alpha = 40^\circ$ ; **(c)**  $\alpha = 65^\circ$ . Coloured dotted lines are obtained by balancing the effective gravitational force  $\rho\Omega g (\sin\alpha - \sin\alpha^*)$  with a friction of the form  $13F_o + 11F_w$ , where the oil and water frictions  $F_o$  and  $F_w$  are given by eqs. 2 and 3.

The main discrepancy observed between the fits and the data corresponds to high water viscosity and low slope (figure 4a), that is, low speeds on a non-viscous lubricant. This might be linked to the fact that the slip number  $\sigma$  in this regime becomes non-negligible, which leads to underestimate the speed. At high angle (figure 4c), data are well fitted at high viscosity  $\eta_w$ , but deviate at low  $\eta_w$  – the case where the model underestimates the speed, as discussed in the main text (figure 1e at large slope).

Some complementary remarks may be done on the shape of moving drops. When speed is small enough, the drop keeps a quasi-hemispherical shape. Yet, we observe that the angles for fast drops deviate from their static values (figure 5). This slight change of shape is not taken into account in the models, since it should modify neither the scaling law for the viscous dissipation inside the drop nor the oil meniscus dissipation.



**Figure 5.** Shape of a  $20\mu\text{L}$ -drop ( $\eta_w = 2 \text{ mPa.s}$ ) descending a lubricant-impregnated surface ( $\phi = 23\%$ , Glaco treated and infused with silicone oil of viscosity  $\eta_o = 100 \text{ mPa.s}$ ). The surfaces are tilted by  $\alpha = 5^\circ$  (a),  $\alpha = 15^\circ$  (b) and  $\alpha = 40^\circ$  (c), which yields respective velocities of  $1.4 \text{ mm/s}$ ,  $7.8 \text{ mm/s}$  and  $45 \text{ mm/s}$ . The camera is tilted by the same angle as the plate, which explains the apparent horizontality of the experiment.

#### 4. Captions for the supplementary movies

We provide four videos of drops going down incline planes, corresponding to the three regimes and to figure 1b in the main text. Movies 1, 3 and 4 are shot using Glaco-treated surfaces. In all cases, the camera is tilted by the same angle as the plate.

**Movie 1:** Three drops of a water-glycerol mixture ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) on a surface textured by pillars with height  $20 \mu\text{m}$ , size  $18 \mu\text{m}$ , and spacing  $15 \mu\text{m}$ . The surface is impregnated with a silicone oil ( $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) and tilted by an angle  $\alpha = 2.5^\circ$ . The movie is accelerated by a factor two. The speed of the three drops is found to be uniform and equal to  $V = 0.5 \text{ mm/s}$ . In this regime ( $\eta_o \gg \eta_w$ ), friction mainly occurs in oil and it is assumed to take place in the oil meniscus bounding the drop (eq. 2).

**Movie 2:** Drop of a water-glycerol mixture ( $\eta_w = 3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) on a surface textured by smooth pillars with height  $20 \mu\text{m}$ , size  $18 \mu\text{m}$ , and spacing  $15 \mu\text{m}$ . The surface is impregnated with silicone oil of viscosity  $\eta_o = 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  and tilted by an angle  $\alpha = 20^\circ$  (slightly larger than the critical angle of roll off). The movie is in real time. The speed of the drop is  $V = 1.2 \text{ mm/s}$ .

**Movie 3:** Drop of a water-glycerol mixture ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) on a surface textured by pillars with height  $20 \mu\text{m}$ , size  $18 \mu\text{m}$ , and spacing  $15 \mu\text{m}$ . The surface is impregnated with silicone oil ( $\eta_o = 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) and tilted by an angle  $\alpha = 4^\circ$ . The movie is accelerated by a factor two. The speed of the drop is  $V = 0.8 \text{ mm/s}$ . In this regime ( $\eta_w \gg \eta_o$ ), friction mainly occurs in the drop (eq. 2).

**Movie 4:** Drop of a water-glycerol mixture ( $\Omega = 20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) on a surface textured by pillars with height  $20 \mu\text{m}$ , size  $18 \mu\text{m}$ , and spacing  $15 \mu\text{m}$ . The surface is impregnated with silicone oil ( $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) and tilted by an angle  $\alpha = 70^\circ$ . The movie is slowed down ten times. The speed of the drop is  $V = 120 \text{ mm/s}$ . In those conditions, dissipation still occurs in the oil, but is not dominated in the wedge of oil anymore.

Annexe 2 :  
Universality of the friction laws on liquid-infused  
materials

*soumis à Physical Review Letters*

## **Universality of the friction laws on liquid-infused materials**

Armelle Keiser<sup>1,2</sup>, Philipp Baumli<sup>3</sup>, Doris Vollmer<sup>3</sup>, Christophe Clanet<sup>1,2</sup> & David Quéré<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS,  
PSL Research University, ESPCI, 75005 Paris, France.*

<sup>2</sup>*LadHyX, UMR 7646 du CNRS, École polytechnique, 91128 Palaiseau, France.*

<sup>3</sup>*Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany.*

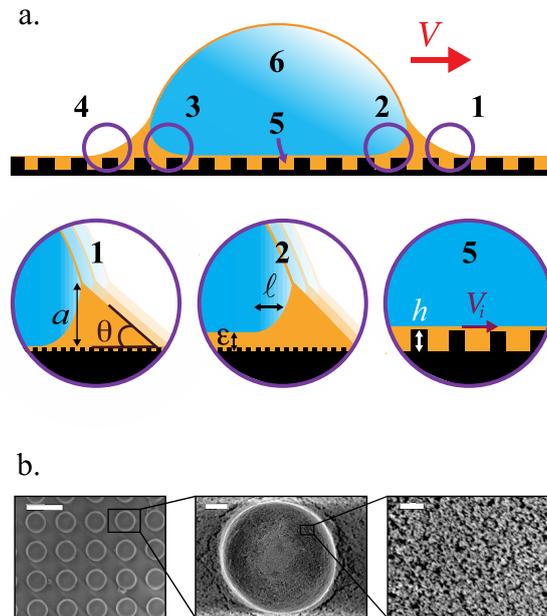
Armelle Keiser and Philipp Baumli equally contributed to this work.

**Lubricant-infused surfaces (LIS) make drops deposited on them remarkably mobile. However, the dynamics of those drops proved to be subtle, due to the numerous phases at stake (lubricant, drop, air, textures). In this Letter, we highlight the unique role played by a feature specific to LIS: drops are surrounded by a foot of oil, drawn by surface tension from the lubricating film. As a consequence, viscous dissipation can be localized in four distinct regions, which we tune independently through various experimental set-ups. Despite this complexity, we evidence a universal scaling for the friction law and thus rationalize previous results recently obtained in the literature.**

Keywords: Liquid-infused surfaces, textured surfaces, friction, viscous dissipation,

**PACS numbers:**

The so-called “liquid-infused surfaces” (LIS) recently attracted a lot of attention, due to the extremely low adhesion of water or aqueous solutions to them. These materials are covered by a microscopic texture in which oil is infused so that another liquid deposited on them faces an impregnated porous-like substrate on which it hardly pins [1-4]. This renders this liquid (hereafter generically called water) highly mobile, which questions the nature of the friction opposing the movement of drops on infused materials [4-10], a question still under debate [4, 6-9]. As sketched in Fig. 1a, the existence of four phases (solid, oil, water and air) generates multiple kinds of interfaces close to which dissipation can take place. As soon as the viscosity  $\eta_o$  of oil exceeds  $\eta_w$ , that of water, the dominant dissipation generally takes place in the meniscus or “foot” constituting the regions 1, 2, 3 and 4, as first proposed by Smith *et al.* [4]. We wonder whether all these regions equally contribute to friction and show that dissipation at the foot fronts (regions 1 and 3) always needs to be considered, while friction in rear sides (regions 2 and 4) can be switched on and off by varying pillar height  $h$  or drop velocity  $V$ . These findings explain why the friction  $F$  scales in most cases as the power 2/3 of  $V$ .



**FIG1: a.** Schematic of a drop moving at a speed  $V$  on a liquid-infused material. Water (or aqueous phase) is blue, while the lubricating oil is orange. Six main dynamical regions can be defined. Four of them concern the oil foot around the drop, with advancing (regions 1 and 3) and receding (regions 2 and 4) sides. The two final regions are the drop itself (region 6) and the oil film whose typical thickness is set by the texture height  $h$  (region 5). The oil foot (size  $a$ ) is supposed asymmetric, with an advancing angle  $\theta$  at the front (region 1) and a film of thickness  $\epsilon$  at the rear (region 2).  $V_i$  (close up in region 5) is the water/oil interface velocity. **b.** SEM images of the texture made of NOA (Norland Optical Adhesive) on a glass slide and treated with colloidal particles (courtesy of Florian Geyer, MPIP). Left: top view of the pillar network (scale bar: 40  $\mu\text{m}$ ). Middle: close-up on one pillar (scale bar: 4  $\mu\text{m}$ ). Right: close-up on the nano-roughness at the pillar top (scale bar 400 nm).

As pointed out by Daniel *et al.* [7] and by Keiser *et al.* [6], oil feet should be dynamically reshaped. (1) Oil films may form at the rear of feet (regions 2 and 4 in Fig. 1a). In the Landau-Levich framework [11], a foot is deformed by a distance  $l \sim RCa^{1/3}$ , leading to a film thickness  $\varepsilon \sim RCa^{2/3}$ , where  $R$  is the drop radius and  $Ca$  is the capillary number at deposition ( $Ca = \eta_o V / \gamma_{wo}$  in region 2,  $Ca = \eta_o V / \gamma_o$  in region 4, with  $\gamma_{wo}$  and  $\gamma_o$  the water–oil and oil–air tensions, respectively). The corresponding friction  $F$  scales as  $2\pi(\eta_o V / \varepsilon)lR$ , that is, as  $2\pi\gamma_{ow}RCa^{2/3}$  in region 2 and as  $2\pi\gamma_oRCa^{2/3}$  in region 4. These two quantities of similar amplitude are not linear in velocity, a consequence of the difference in speed dependency of  $l$  and  $\varepsilon$ . (2) Keiser *et al.* observed that friction also depends on the pillar density [6], which is not expected from the first argument. Oil feet advance on a mixture of solid and oil (regions 1 and 3 in Fig. 1a), which generates an effective angle  $\theta$  at their front [12-17]. At small  $\theta$ , the viscous force there can be written  $\int (\eta_o V / \theta x) R dx$ , where  $x$  is the distance from the front tip, which leads to  $F \sim (\eta_o V / \theta) R \ln(a/b)$  [15-16]. The meniscus height  $a$  is typically  $50 \mu\text{m}$  while the no-slip condition at the solid imposes a molecular size for the cut-off distance  $b$ , which yields a logarithmic factor of  $\sim 10$  – a number reflecting the enhancement of the viscous force at contact lines. The model must be corrected on infused materials: the foot can slip on the thick oil layer between pillars, which makes friction there negligible compared to that on the pillar tops. We assume that the friction can be restricted to the texture tops, of density  $\phi$ , which provides:  $F \sim (\eta_o V / \theta) \phi R \ln(a/b)$ . Balancing  $F$  with the capillary force  $\gamma R(1 - \cos\theta) \approx \gamma R\theta^2/2$  yields Tanner’s law,  $\theta \sim Ca^{1/3}$  [12]. We eventually get an explicit formula for the friction,  $F \sim \phi^{2/3} \ln^{2/3}(a/b) \gamma RCa^{2/3}$ , with  $\gamma = \gamma_o$  in region 1 and  $\gamma = \gamma_{ow}$  in region 3.

Remarkably, frictions of front and rear sides of the foot both scale as  $\gamma RCa^{2/3}$ , despite different physical contents. It is natural to compare their typical amplitudes to gain insight into their respective contributions. The coefficient of the front friction in our model is  $[\phi \ln(a/b)]^{2/3}$ , which reflects both the composite nature of the substrate and the amplification of viscous effects in a wedge. The product of these quantities being of order unity, we anticipate that this coefficient is comparable to that in the rear friction. However, dissipation in regions 1/3 can be differentiated from that in regions 2/4 by using small or tall pillars. Indeed, Landau-Levich films are expected only if their thickness  $\varepsilon$  exceeds the pillar height  $h$  (as sketched in Fig. 1a), that is, if we have  $Ca > (h/R)^{3/2}$ , as discussed by Seiwert *et al.* [18] and confirmed by Daniel *et al.* [7]. Our experiments typically take place at capillary numbers of order  $10^{-3}$  and  $R$  of a few millimetres (in the range of validity of the Landau-Levich theory), which implies that films

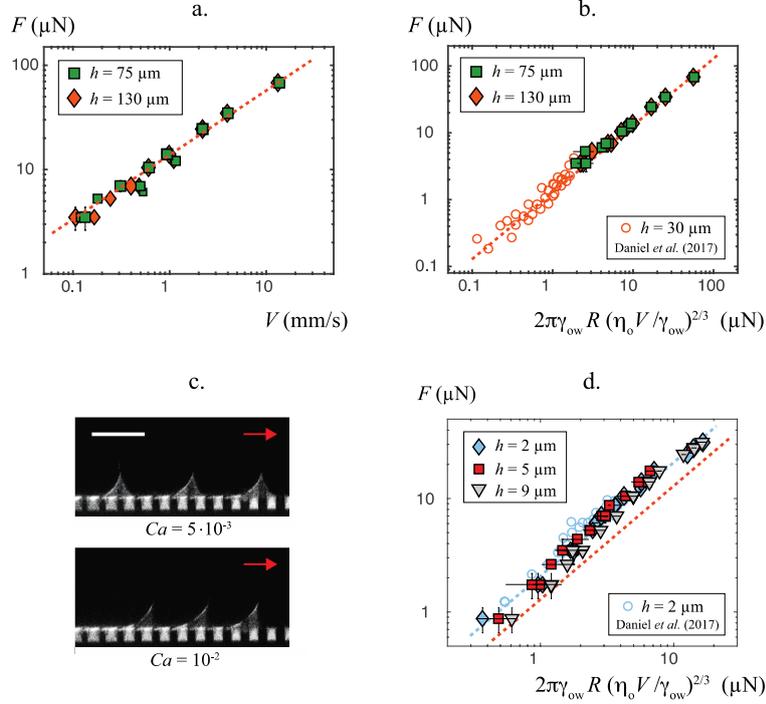
will always exist for  $h \approx 1 \mu\text{m}$ , will never exist for  $h \approx 100 \mu\text{m}$ , and will be conditioned by the value of the capillary number in the intermediate case of  $h \approx 10 \mu\text{m}$ .

In our experiments, micro-pillars are etched in SU8-resin after photolithography and further coated with nanometric colloids (solution of Glaco Mirror Coat - Soft 99), as seen in Fig. 1b. Details on the preparation of the samples are given in the supplemental information (SI). The double scale of roughness provides an ultra-low hysteresis once oil is infused [6, 19]. To that end, we use a silicone oil with surface tension  $\gamma_o = 20 \text{ mN/m}$  and viscosity  $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  while the drop is made of a water/glycerol mixture, with  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $\eta_w \ll \eta_o$ ). After tilting the liquid-infused surfaces by an angle  $\alpha$ , we measure the constant drop velocity  $V$  using a video-camera (Figs. S2 & S3). In this stationary regime, the friction  $F$  is known, since it balances the weight  $\rho g \Omega \sin\alpha$ , where  $\rho$  is the water density,  $\Omega$  the drop volume, and  $g$  the gravitational acceleration.

We first consider tall texture ( $h \approx 100 \mu\text{m}$ ), for which oil films are absorbed in the pillars – a case where the relationship between force and velocity is not yet established. In Fig. 2a, we plot the friction  $F$  as a function of the drop velocity  $V$ , for two pillar heights and varying  $V$  by more than two orders of magnitude. In this log-log plot, data obey a scaling law (dashed line), with exponent  $0.62 \pm 0.02$ . This exponent is close to the one expected from our model (namely,  $2/3$ ), which we confirm by plotting  $F$  as a function of the scaling form  $\gamma R Ca^{2/3}$  (Fig. 2b). Data of figure 2a collapse on a line with slope 1 (orange dashes), also found to fit data at smaller velocity by Daniel *et al.* [7], in a case where interferometric measurements confirmed the absence of Landau-Levich films. Hence the scaling in  $Ca^{2/3}$  is found to be robustly obeyed, as further evidenced in the SI (Fig. S4).

This result suggests that the foot front (regions 1 and 3) controls the dissipation when there is no film deposition. Still, other dissipation mechanisms might be considered. We can consider friction in the subjacent film (region 5 in Fig. 1a). However, this additional force is negligible, owing to the modest value of the velocity  $V_i$  at the oil/water interface. The stress balance at this interface writes  $\eta_w V/R \sim \eta_o V_i/h$ , which yields:  $V_i \sim V \eta_w h / \eta_o R$  (Fig. S3 in the SI). For  $\eta_w \ll \eta_o$ , the corresponding force  $(\eta_o V_i/h) R^2 \sim \eta_w VR$  is much smaller than other frictions. Smith *et al.* [4] also noted that the foot itself (size  $a$ ) generates a friction obtained by

integrating the viscous stress  $\eta_0 V/a$  over the surface area  $2\pi aR$ , which yields  $F \sim 2\pi\eta_0 VR \sim 2\pi R\gamma Ca$  [4]. At a small  $Ca$ , this bulk force is dominated by the front friction in  $Ca^{2/3}$ .



**FIG. 2:** Friction of water-glycerol mixtures ( $\eta_w = 2$  mPa·s) running down an impregnated, textured material ( $\eta_o = 100$  mPa·s). **a.** Direct relationship between force and velocity on high pillars ( $h = 75 \mu\text{m}$ , green squares;  $h = 130 \mu\text{m}$ , orange diamonds). Dashes show a slope 0.62. **b.** Same data plotted as a function of the scaling expected for a friction localised in the foot front, that is,  $2\pi\gamma_{ow}RCa^{2/3}$ , with additional data by Daniel *et al.* for  $h = 30 \mu\text{m}$  (orange circles) [7]. The line shows a slope 1 and the prefactor is 1.4. **c.** Two chronophotographs of the front foot of a moving drop. Laser scanning confocal microscopy and fluorescent dye allow us to distinguish in grey the oil (in the texture and in the foot), from the rest (water, solid and air) that appears in black. In the first picture, images are separated by 11.7 s (corresponding to a drop velocity  $V = 10 \mu\text{m/s}$ ). In the second picture, these values are 1.7 s and  $V = 200 \mu\text{m/s}$ . The scale bar is  $100 \mu\text{m}$ . **d.** For short pillars ( $h = 2 \mu\text{m}$ ), the friction follows the same scaling with an augmented amplitude, which we interpret as a consequence of a supplementary Landau-Levich dissipation: blue dashes (slope 1, prefactor 2.3) are 60% higher than orange dashes (prefactor 1.4). For  $h = 5$  and  $9 \mu\text{m}$ , we observe a transition between the two regimes of friction (orange, blue), a consequence of the Landau-Levich transition at sufficiently large capillary number.

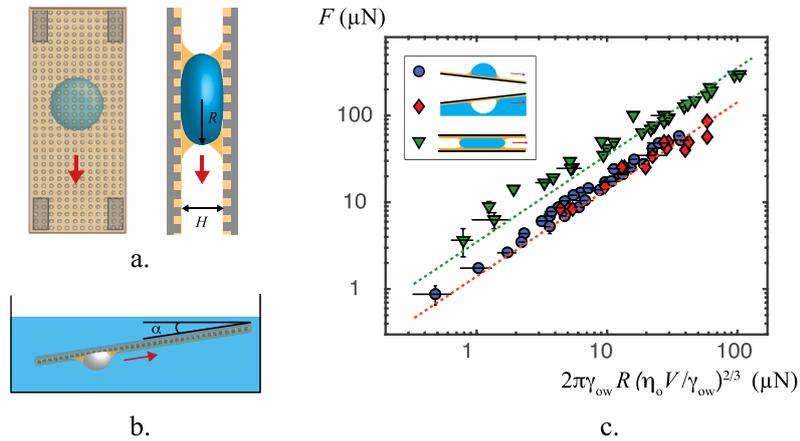
As a complement, it appears crucial to prove the existence of dynamic angles in regions 1 and 3. To that end, we directly visualize the moving menisci using laser scanning confocal microscopy, as described in the SI. A water drop ( $\Omega \approx 20 \mu\text{L}$ ) placed on a liquid-infused surface ( $h = 20 \mu\text{m}$ ) is moved with a needle, parallel to the substrate in the range of capillary numbers explored in Fig. 2b. Fig. 2c shows three successive images of region 1 (images of region 3 are given in the SI) at  $Ca = 5 \cdot 10^{-3}$  and  $Ca = 10^{-2}$ . Incorporating a fluorescent dye into

the oil makes it grey in the image and visible in both texture and foot, while water, pillars, and air appear in black [20]. Two major observations can be made. Firstly, the oil meniscus is stationary, even at the larger velocity. This assumption in our model was not obvious since flows might redistribute the oil from the front to the rear of the drop, making, for instance, the foot globally smaller when velocity is higher and/or of size  $a$  varying along the motion. Secondly, the foot is asymmetric, as assumed in the model: the rear (region 2) meets tangentially the substrate (and the resolution of the technique even confirms the absence of Landau-Levich deposition on these high pillars), while the flow stiffens the front (region 1) and produces a dynamic contact angle whose value increases with the drop speed.

For liquid-infused surfaces with small pillars, friction should be augmented since the dissipation still present at the foot front is to be complemented by that in the foot rear, due to film deposition. In Fig. 2d, we report the value of the drop friction as a function of the scaling form  $\gamma RCa^{2/3}$ , and include data obtained by Daniel *et al.* with similar texture. This plot allows us not only to test the scaling but also to compare friction on short and tall pillars (reminded by orange dashes). For very short pillars ( $h = 2 \mu\text{m}$ , blue diamonds and circles), our results nicely collapse on a line of slope 1 (blue dashes). Hence friction conserves its scaling (on more than two decades in velocity), yet increases its numerical factor by about 60%. The conjunction of an additional friction with the persistence of the  $Ca^{2/3}$ -scaling agrees with our model. Pillars of intermediate height confirm these findings: then we expect a transition to Landau-Levich films within the range of explored capillary numbers, and data for  $h = 9 \mu\text{m}$  (grey triangles) leave the regime of “high friction” at large  $Ca$  for the regime of “low friction” at small  $Ca$ . Interestingly, the transition is found to be shifted at smaller  $Ca$  for pillars with  $h = 5 \mu\text{m}$  (red squares) – in agreement with the fact that films tend to form at a lower velocity on shorter pillars. Hence varying the texture height allows us to control the resistance (and thus the speed) of drops on infused materials. This action is efficient since shortening the pillars roughly doubles the friction, without modifying its non-linear character in velocity – a signature of the role of the foot in this problem.

In order to test further the universality of the observed scaling laws, we performed two additional experiments on texture with  $\phi = 23\%$  and  $h = 20 \mu\text{m}$ . In the first experiment, we observe drops moving in an impregnated Hele-Shaw cell, whose gap  $H < R$  ranges from 480 to 1110  $\mu\text{m}$ . Drops adopt a pancake shape [21-23], as sketched in Fig. 3a. The tilt angle of the

cell is adjusted so that the drop velocity can be varied between 0.01 mm/s and 20 mm/s, allowing us to test the relationship between friction and velocity by more than three decades in speed. In the second experiment, sketched in Fig. 3b, we consider a gas bubble rising on a tilted liquid-infused surface immersed in water.



**FIG. 3:** **a.** Front and side views of a Hele-Shaw LIS. A drop with radius  $R$  is confined between two LIS impregnated with silicon oil and separated by a distance  $H < R$ . The cell is tilted by an angle  $\alpha$  ( $\alpha = 90^\circ$  in the schematics). **b.** Air bubble with volume  $\Omega$  rising on a LIS immersed in water. Water and air are inverted, compared to Fig. 1a. **c.** Friction  $F$  of drops or bubbles as a function of the scaling form  $2\pi\gamma_{ow}R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$  on LIS (blue circles), in Hele-Shaw LIS ( $H = 1110 \mu\text{m}$ , green triangles) and for bubbles (red diamonds). All surfaces have the same texture (square lattice of circular pillars,  $h = 20 \mu\text{m}$ ,  $\phi = 23\%$ ). Oil and water viscosities are respectively  $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  and  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , except for the bubble where we have  $\eta_o = 10, 100$  or  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Volumes are varied between 10 and  $30 \mu\text{L}$  and tilt angle between  $1^\circ$  and  $90^\circ$ . Lines have a slope 1 and numerical factors of 1.4 (orange line, as in Fig. 2b) and 3.5 (green line).

The results of these experiments are displayed in Fig. 3c. We observe that data align along two well-separated lines of slope 1, when plotting the friction as a function of the scaling form  $2\pi\gamma_{ow}R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$ . For data in the Hele-Shaw cell, the numerical coefficient provided by the fit is 3.5 (green line), that is, about twice larger than for a drop (orange line, where the numerical factor is 1.4). Even if the Hele-Shaw cell configuration strongly modifies the drop geometry, the foot dissipation should indeed double when exposing water to two substrates, that is, when doubling the number of feet. Furthermore, data for drops and gas bubbles nicely overlap: the inversion of water and air does not modify the dynamics (as it would on regular materials). This confirms again the role of the oil feet, equally present for drops and bubbles since the low viscosity of the drop/bubble does not enter equations at large oil viscosity.

On the whole, the friction force on a LIS most generally scales as  $V^{2/3}$ , a unique behaviour despite the multiple possible causes of dissipation – that eventually condense in a universal friction law. In addition, the numerical coefficient in the friction (and thus the drop speed) can be efficiently tuned by the pillar height, which shows that the use of texture is not only relevant for diminishing the liquid adhesion, but also to adjust its friction.

### Acknowledgements

This work has received the support of Institut Pierre-Gilles de Gennes (équipement d'excellence Investissements d'avenir, programme ANR-10-EQPX-34), and the European Union's Horizon 2020 research and innovation program ITN LubISS No 722497. The authors thank A. Kaltbeitzel and A. Naga for taking the confocal images and for stimulating discussions.

### References

1. Quéré, D. Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics* 68, 2495–2533. (2005).
2. Wong T.S., Kang S.H., Tang S.K., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A. and Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature* 477, 443–447 (2011).
3. Lafuma A. and Quéré D. Slippery pre-suffused surfaces. *EPL* 96, 56001 (2011).
4. Smith J.D., Dhiman R., Anand S., Reza-Garduno, E., Cohen R.E., McKinley G.H. and Varanasi K.K. Droplet mobility on Lubricant-Impregnated Surfaces. *Soft Matter* 9, 1772–1780 (2013).
5. Solomon B.R., Khalil K.S., and Varanasi K.K. Drag reduction using lubricant-impregnated surfaces in viscous laminar flow. *Langmuir* 30, 10970–10976 (2014).
6. Keiser A., Keiser L., Clanet C. and Quéré D. Drop friction on liquid-infused materials. *Soft Matter* 13, 6981–6987 (2017).
7. Daniel D., Timonen J.V., Li R., Velling S.J. and Aizenberg J. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces. *Nature Physics* 13, 1020–1025 (2017).
8. Daniel D., Timonen J.V.I., Li R., Velling S.J., Kreder M. J., Tetreault A. and Aizenberg, J. Origins of extreme liquid repellency on structured, flat, and lubricated surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 120, 244503 (2018).
9. Sadullah M.S., Semprebon C. and Kusumaatmaja H. Drop dynamics on Liquid Infused Surfaces: The role of the wetting ridge. *Langmuir*, 34, 8112-8118 (2018).
10. Asmolov E.S., Nizkaya T.V., and Vinogradova O.I. Enhanced slip properties of lubricant-infused grooves. *arXiv preprint arXiv:1807.08839* (2018).
11. Landau L. and Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. USSR* 17, 42–54 (1942).
12. Tanner L. The spreading of silicone oil drops on horizontal surface, *J. Phys. D* 12, 1473–1484 (1979).
13. Cox R.G. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow. *J. Fluid Mech.* 168, 169–194 (1986).
14. Voinov O.V. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dyn.* 11, 714–721 (1976).
15. De Gennes P.-G. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.* 57, 827–863 (1985)
16. Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J. and Rolley E. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.* 81, 739–805 (2009).
17. Snoeijer J.H. and Andreotti B. Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 45, 269–292 (2013).

18. Seiwert J., Clanet C. and Quéré D. Coating of a textured solid. *J. Fluid Mech.* 669, 55–63 (2011).
19. Guan J.H., Ruiz-Gutiérrez E., Xu B. B., Wood D., McHale G., Ledesma-Aguilar R. and Wells G.G. Drop transport and positioning on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matter* 13, 3404–3410 (2017).
20. Schellenberger F., Xie J., Encinas N., Hardy A., Klapper M., Papadopoulos P., Butt H.J. and Vollmer D. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces. *Soft Matter* 11, 7617–7626 (2015).
21. Huerre A., Theodoly O., Leshansky A.M., Valignat M.P., Cantat I. and Jullien M.C. Droplets in microchannels: dynamical properties of the lubrication film. *Phys. Rev. Lett.* 115, 064501 (2015).
22. Yahashi M., Kimoto N. and Okumura K. Scaling crossover in thin-film drag dynamics of fluid drops in the Hele-Shaw cell. *Sci. Rep.* 6, 31395 (2016).
23. Keiser L., Jaafar K., Bico J. and Reyssat E. Dynamics of non-wetting drops confined in a Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech.* 845, 245–262 (2018).
24. Jung C., Müller B.K., Lamb D.C., Nolde F., Müllen K. and Bräuchle C. A new photostable terylene diimide dye for applications in single molecule studies and membrane labeling. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5283–5291 (2006).

# *Universality of the friction laws on impregnated textured materials*

Armelle Keiser<sup>1,2</sup>, Philipp Baumli<sup>3</sup>, Doris Vollmer<sup>3</sup>, Christophe Clanet<sup>1,2</sup> & David Quéré<sup>1,2</sup>

1. Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, UMR 7636 du CNRS, ESPCI, 75005 Paris, France.

2. LadHyX, UMR 7646 du CNRS, École polytechnique, 91128 Palaiseau, France.

3. Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany.

Note: Armelle Keiser and Philipp Baumli equally contributed to this work.

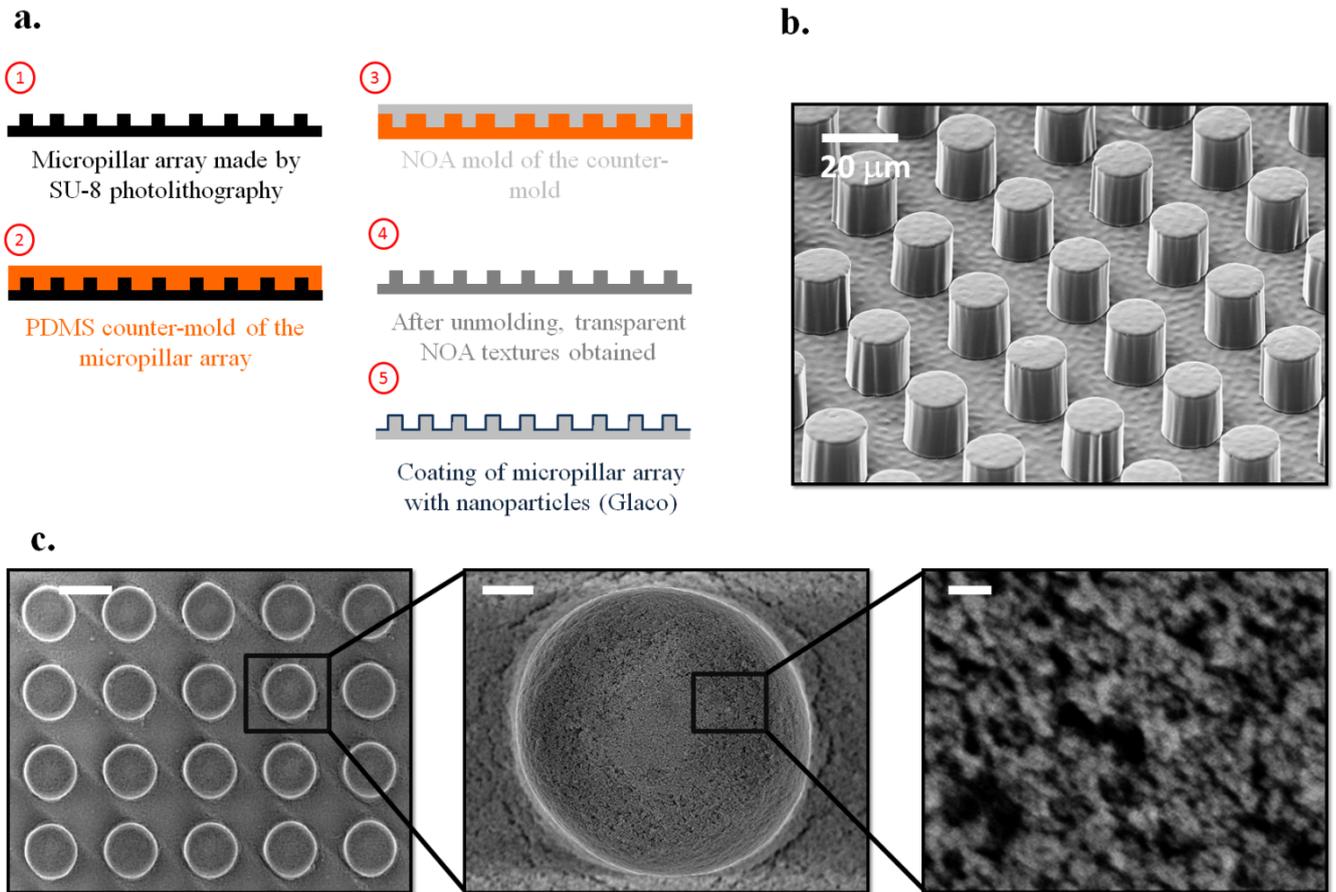
## **Supplementary information**

We provide in this section complements to the main text and supplementary experiments.

### **1. Description of the materials, from fabrication to impregnation**

Textured surfaces are obtained using SU-8 photolithography. A layer of SU-8 resin is spin-coated on the surface of a clean and dehydrated silicon wafer. The rotating speed imposes the deposited thickness and thus the pillar height. Reticulation of pillars is performed by UV-light through a mask. Textures cover the surface of the wafer in a square array of either circular or rectangular pillars. The second scale of roughness is added by dipping the microtextured material in a solution of Glaco Mirror Coat (Soft 99). After evaporation of the solvent, both the substrate and the pillars are covered by a layer of hydrophobic nanobeads (of typical size 30 nm), as shown in figure S1. The procedure is repeated three times to ensure a homogeneous coating. Impregnation of the surfaces is then achieved by capillarity, taking special care not to over-impregnate the surfaces. To that end, the surfaces are tilted, and the lower side is put in contact with a bath of silicone oil of viscosity  $\eta_0$  so that oil rises within the texture. Transparent surfaces (necessary for the experiments in the Hele-Shaw cell) are obtained through two additional steps: 1) fabrication of a PDMS counter-mold of the SU-8 texture; 2) mold of this counter-mold with a transparent optical adhesive (NOA, Norland Optical Adhesive) on a glass slide. This protocol is shown in figure S1a, and SEM images of the transparent surfaces obtained (60 mm x 24 mm, thickness:  $\approx 170 \mu\text{m}$ ) with

the NOA optical adhesive before and after the coating with nanobeads are shown in figure S1b and S1c respectively.



**Figure S1:** a. Schematic of the main steps to obtain transparent textured surfaces in NOA optical adhesive on a glass slide. b. SEM images of the textures made of NOA optical adhesive on a glass slide (Courtesy of Florian Geyer, MPIP) c. Close-up sequence on the nano-roughness at the pillar tops on the Glaco treated surfaces.

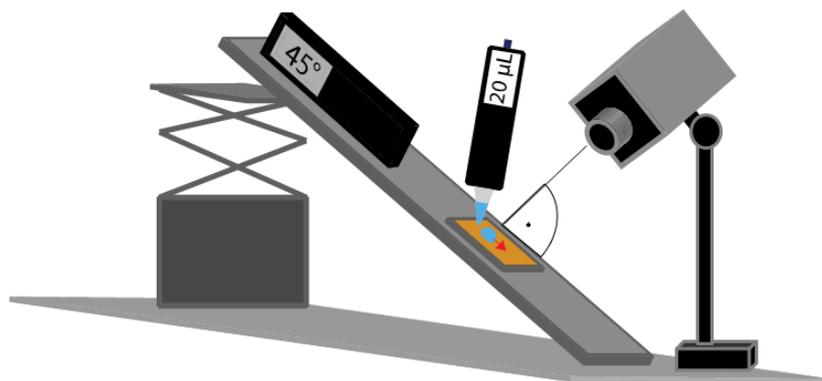
The two scales of roughness are necessary to ensure an ultra-low adhesion of water on those surfaces. Indeed, silicone oil does not completely wet neither SU-8 nor NOA in an aqueous environment. Thus, direct contact between the drop and the top of the texture features exists if no Glaco treatment is made [6]. This treatment induces a nanolayer of oil trapped on pillar tops, which markedly reduces the adhesion of water whose roll-off angle is below  $1^\circ$  for a 20  $\mu\text{L}$  drop [6, 19]. We stress here the importance of the impregnation method. In addition to introducing a layer of oil of uncontrolled thickness, over-impregnation will profoundly affect the dissipation of the front menisci (through the logarithm factor discussed in the main paper). As this thickness is

hardly controllable over an extended period of time, this over-impregnation will lead to scattered measurements of the friction force.

An inverted laser scanning confocal microscope (Leica TCS SP8 SMD) equipped with a 40x/1.11 water immersion objective lens (Olympus), was employed to image the oil menisci surrounding the aqueous drop. The drop was moved by a glass capillary: the liquid drop pins to the capillary while it is dragged over the surface. The scanned areas were  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ , if not stated otherwise. The horizontal resolution was  $\sim 500 \text{ nm}$ , the vertical resolution was  $\sim 1 \mu\text{m}$  and the time span in-between successive images was 0.78 s (1.29 fps). The scanning frequency was 400 Hz. Images were acquired at different heights with respect to the bottom surface of the micropillar substrate. The silicone oil was dyed with WS-TDI (water-soluble terrylene diimide-based dye, [24]) or NileRed (Sigma Aldrich) and the micropillar array was infiltrated with lubricant. The fluorescence of NileRed (or WS-TDI) contained in the silicone oil within the texture, and the meniscus is shown in grey. The pillars, water, and air appear black since they have not been dyed.

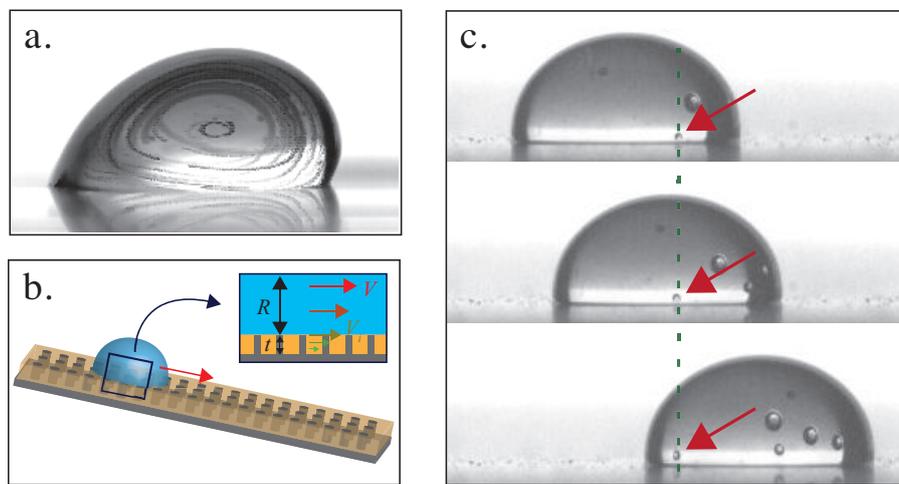
## 2. Supplementary details on drops running on LIS

The experimental set-up for the drop descending on a LIS is schematically shown in figure S2. The motion of the drop is monitored with a video camera (Optronis) at a frame rate ranging from 100 to 1000 frames per second.



**Figure S2:** Schematic of the experiment giving access to the friction force. By changing the tilt angle of the plate and the volume of the drop, the gravitational driving force can be tuned by orders of magnitude. As the drop reaches its terminal speed, this (known) driving force is equal to the friction force. This simple setup thus gives access to a broad range of the friction force, and to its dependency on the drop speed.

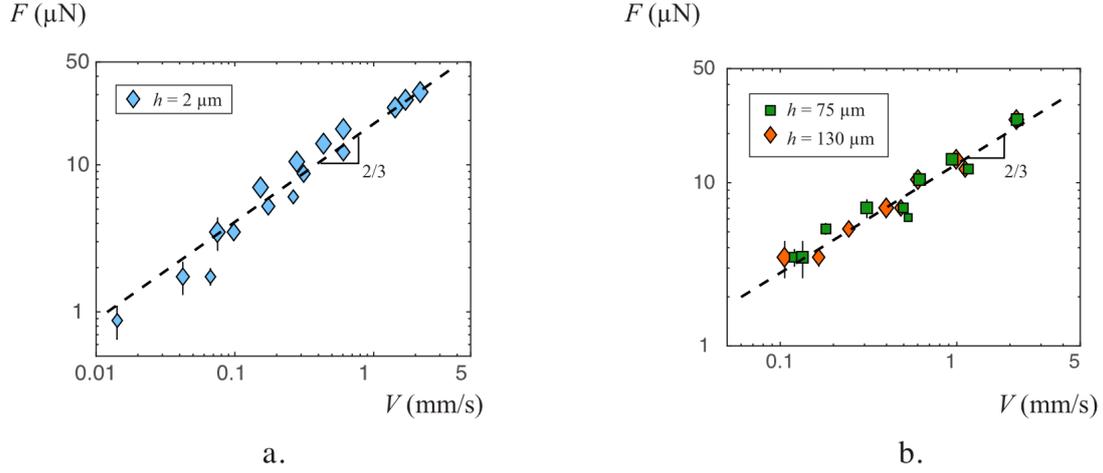
As mentioned in the main text, drops descending on LIS are rolling. This observation can be made quantitative by introducing tracers in a drop descending a LIS and by superimposing the images of the moving drop, as done in figure S4a. The speed  $V_i$  at the oil/water interface, given by the stress balance at this interface, is very small compared to the drop speed  $V$ . This is experimentally visible by looking at the relative motion of the tracers in the drop compared to the solid substrate and the speed of the drop. In figure S3c, air bubbles are inserted into a drop of viscosity 100 mPa·s, descending a tilted LIS at  $V = 3.2$  mm/s. As stressed by the red arrows, the bubble near the interface shows no relative motion compared to the substrate and seems to remain at rest, while the drop is significantly displaced, which provides a first hint on the fact that  $V_i \ll V$ .



**Figure S3:** a. Superimposition of images of a drop rolling down a LIS. Air bubbles introduced in the drop before deposition nicely show its rolling motion. The high tilt in this experiment leads to a loss of symmetry for the drop. b. Schematic of a drop going down on a LIS and zoom on the water/oil interface. The speeds of the drop and the speed at the water/oil interface are denoted as  $V$  and  $V_i$ , respectively. c. Three successive images of a drop of viscosity 100 mPa·s moving on a LIS impregnated with silicone oil of viscosity 10 mPa·s. Even if the viscosity of the drop is significantly higher than that of the lubricant, a tracer at the water/substrate interface (here an air bubble) seems to show no relative motion with respect to the substrate, as stressed by the red arrows. Thus no significant sliding of the drop is visible.

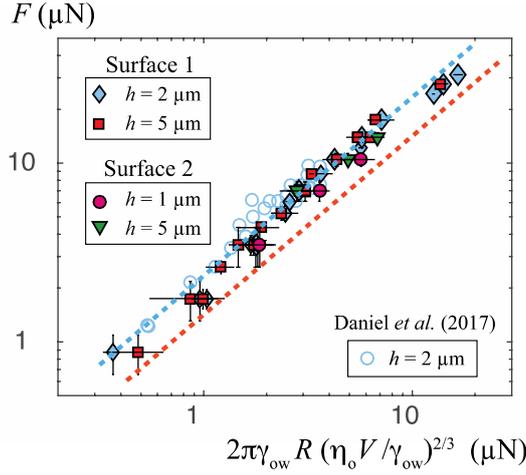
## 2. Supplementary experiments and details on the friction force and scaling form obtained

The scaling law for small and tall pillars is shown in figure S4. This justifies the scaling form used for the graphs in the main text.



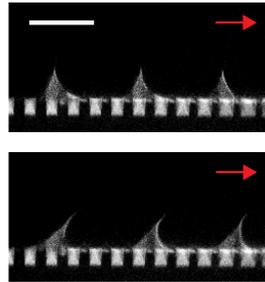
**Figure S4:** Friction of water-glycerol mixtures ( $\Omega = 4, 10$  and  $20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) running down an impregnated, textured material ( $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), as a function of speed. **a.** Friction  $F$  on a LIS with small pillars ( $h = 2 \mu\text{m}$ ,  $23 \% \leq \phi \leq 25 \%$ ). The scaling  $F \sim V^{2/3}$  is observed over more than two decades. **b.** For tall pillars ( $h = 75$  or  $130 \mu\text{m}$ ), the same scaling is observed.

The pillars used in the main text all have nearly the same density ( $23 \% < \phi < 25 \%$ ), but their aspect ratio can slightly differ. Pillars of small height are cylindrical, with a diameter of  $18 \mu\text{m}$  and a spacing of  $15 \mu\text{m}$ . Those surfaces (called surfaces 1) are very close to the one used by Daniel *et al.* [7]. New surfaces were made (called hereafter surface 2) with square pillars of typical size  $w = 100 \mu\text{m}$  and spaced by  $100 \mu\text{m}$  to achieve much higher pillars. This gives nearly the same pillar density but makes it possible to reach higher heights without affecting the quality of the pillars. To check that the pillar aspect ratio does not play a significant role, we made pillars similar to that with  $w = 100 \mu\text{m}$  and spacing of  $100 \mu\text{m}$ , yet with small heights ( $h = 1 \mu\text{m}$  and  $h = 5 \mu\text{m}$ ). The direct comparison plotted in figure S5 shows that results cannot be distinguished between the two categories of pillars, confirming that the pillar height mainly controls the drop friction (and not the aspect ratio).



**Figure S5:** Friction force  $F$  for a water-glycerol mixture ( $\Omega = 5, 10$  and  $20 \mu\text{L}$ ,  $\eta_w = 2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) running down an impregnated, textured material ( $\eta_o = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), as a function of the scaling form expected from our model,  $2\pi\gamma_{ow}R(\eta_o V/\gamma_{ow})^{2/3}$ . Two surfaces have been used. Surface 1 has circular pillars of diameter  $18 \mu\text{m}$ , spaced by  $15 \mu\text{m}$ , and surface 2 has square pillars of size  $100 \mu\text{m}$ , spaced by  $100 \mu\text{m}$ . Both surfaces have nearly the same pillar density ( $\phi \sim 25\%$ ), corresponding to that used by Daniel *et al.* The height  $h$  of the pillars is kept small ( $1 \mu\text{m} < h < 5 \mu\text{m}$ ). Both dashed lines have a slope 1 and only differ by the prefactor of either 1.4 (orange line) or 2.3 (blue line), as used in the main text. All data collapse on a common line showing that the pillar aspect is not the controlling parameter.

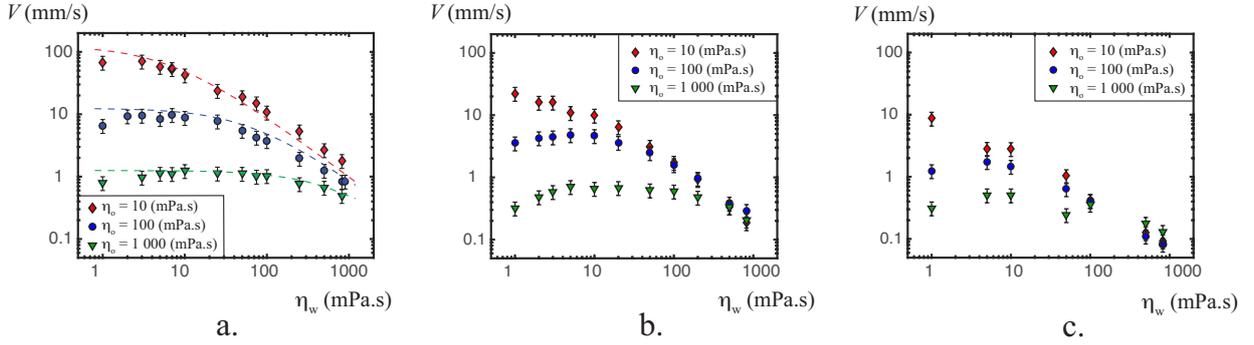
Results are interpreted in the main text as the consequence of the existence of dynamic angles at the oil foot front, as shown in figure 2c. We complete these chronophotographs by displaying in figure S6 successive chronophotographs of the rear foot (regions 3 and 4 in figure 1) at the two velocities considered in figure 2c. We also see a non-zero stationary angle at the front of this meniscus and find that its value increases with the drop speed, demonstrating its dynamical nature.



**Figure S6:** Two chronophotographs of the rear foot of a moving drop. The use of confocal microscopy and fluorescent dye (NileRed or WS-TDI) that stained the silicone oil allows us to image the oil (both in the texture and in the foot, appearing in grey) from the rest (water, solid and air appear in black). In the first picture, images are separated by  $11.7 \text{ s}$  (corresponding to a drop velocity  $V = 11 \mu\text{m/s}$ ). In the second images, these values are  $1.7 \text{ s}$  and  $V = 87 \mu\text{m/s}$ . The bar shows  $100 \mu\text{m}$ .

### 3. Supplementary details on the experiments in textured Hele-Shaw cells

Due to the confined geometry, the experiments in the Hele-Shaw cell show scaling laws that slightly differ from the one derived in Keiser *et al.* [6]. In this section, we give more quantitative information on those experiments and those new scaling laws, where the thickness  $H$  of the Hele-shaw cell can play a significant role. We consider here three values of confinement:  $H = 1110 \mu\text{m}$ ,  $720 \mu\text{m}$ , and  $480 \mu\text{m}$ . The first series of experiments can be done by varying the viscosity of the drop. Two main dissipations appear, as shown in figure S7. The dissipation is either localized in the oil (when  $\eta_o \gg \eta_w$ ) or in the drop (when  $\eta_o \ll \eta_w$ ), as known for non-confined drops [6, 8].

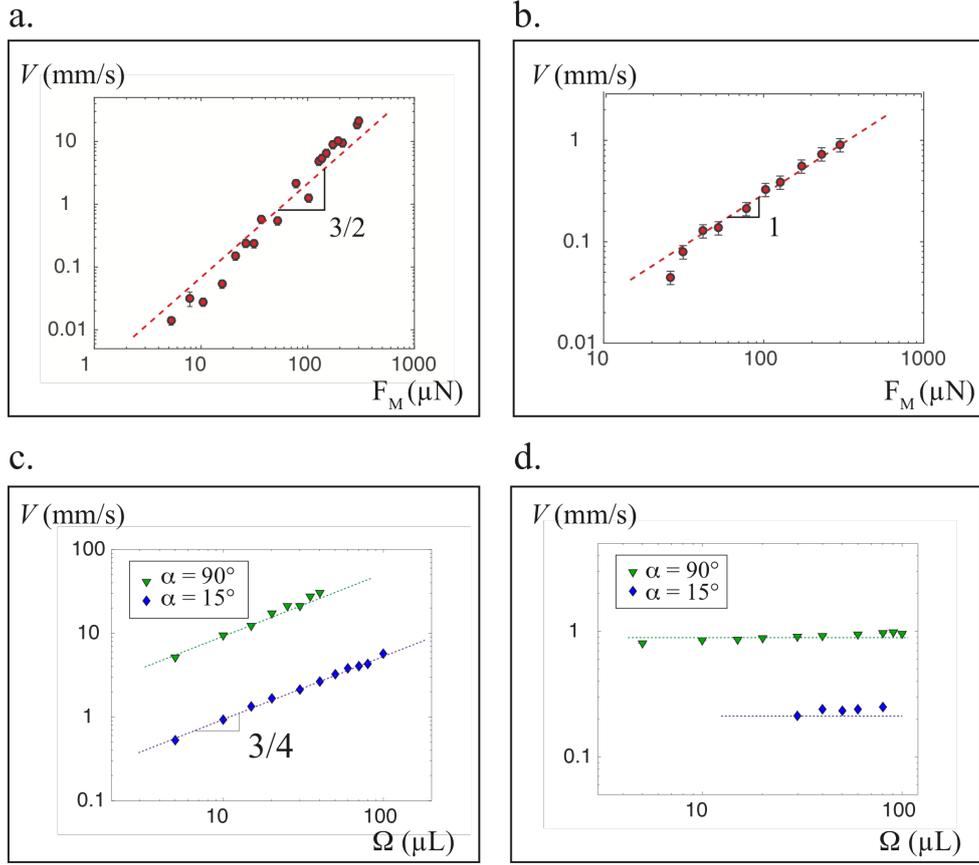


**Figure S7:** Drop speed  $V$  as a function of its viscosity  $\eta_w$ . The drop ( $\Omega = 10 \mu\text{L}$ ) is confined in a vertical Hele-Shaw cell of thickness  $1110 \mu\text{m}$  (a),  $720 \mu\text{m}$  (b) or  $480 \mu\text{m}$  (c). The walls of the cells are LIS impregnated with silicone oil of viscosity  $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (red diamonds),  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (blue circles) or  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (green triangles). The viscosity of the drop is varied using water/glycerol mixtures. Two regimes appear. At low  $\eta_w$ , the speed is nearly independent of  $\eta_w$ . At large  $\eta_w$ , the speed becomes inversely proportional to  $\eta_w$ . In figure a, the dashed line corresponds to the model described in the SI:  $\rho g \Omega \sin \alpha = \phi 2 \pi R \gamma Ca^{2/3} \text{Ln}(a/b) + 12 \pi R^2 \eta_w V/H$  without any adjustable parameters other than the logarithm factor taken as 13, a value in agreement with expectations.

At high drop viscosity ( $\eta_w \gg \eta_o$ ), dissipation takes place in the drop and the friction is proportional to the speed, as shown in figure S8b. In this simplified configuration (compared to the case of a non-confined drop), we can exactly predict the prefactor (12) in the Poiseuille force, which yields friction equal to  $F_\eta = 12 \eta_w (V/H) \pi R^2$ . Balancing it with the driving force  $\rho g \pi R^2 H \sin \alpha$ , we get:

$$V = \rho g H^2 \sin \alpha / (12 \eta_w)$$

Because of the specific pancake shape of the drop in this geometry, the influence of the radius disappears, contrasting with non-confined drops. This is shown in Figure S8d, where the volume is varied over more than one decade with no significant change in the drop speed.



**Figure S8:** a. Speed of descending drop ( $\Omega = 30\mu\text{L}$ ) of viscosity  $\eta_w = 2$  mPa $\cdot$ s in a Hele-Shaw cell impregnated with silicone oil of viscosity  $\eta_o = 100$  mPa $\cdot$ s as a function of the driving force. In this case  $\eta_w \ll \eta_o$  and dissipation localizes in the oil. A non-linear dependency of friction with speed is observed. b. Speed of a descending drop ( $\Omega = 30\mu\text{L}$ ) of viscosity  $\eta_w = 900$  mPa $\cdot$ s in a Hele-Shaw cell impregnated with silicone oil of viscosity  $\eta_o = 100$  mPa $\cdot$ s as a function of the driving force.  $\eta_w \gg \eta_o$ , and friction then becomes linear in speed. c. In the case  $\eta_w \ll \eta_o$  (same conditions as in a.), the speed is observed to vary as the volume to a power  $3/4$ , as predicted by our model. d. In the opposite case (as in b.), speed is independent of the volume of the drop.

In the opposite limit ( $\eta_o \gg \eta_w$ ) the dissipation localizes in the oil foot, as described in the main text, leading to a non-linear relation between the friction force and speed. Balancing the driving force ( $F_M = \rho g \pi R^2 H \sin \alpha$ ) with the friction force in the oil wedges (taken as  $F_\eta = 2\pi R \phi \gamma Ca^{2/3} L$ ) leads to the following expression for the drop speed:

$$V = 1/(\eta\gamma^{1/2}) (\rho g \sin \alpha / 2\phi L)^{3/2} (\Omega H / \pi)^{3/4}$$

Both the scaling of the speed  $V$  with the driving force and with the volume are verified in figure S8a and S8c respectively.

Annexe 3 :  
Motion of viscous droplets in a rough confinement :  
a paradoxical lubrication

*soumis à Physical Review Letters*

# Motion of viscous droplets in a rough confinement: a paradoxical lubrication

Ludovic Keiser<sup>1,2,\*</sup>, Armelle Keiser<sup>1</sup>, Manon L'Estimé<sup>1</sup>, José Bico<sup>1</sup>, and Étienne Reyssat<sup>1†</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH), Sorbonne Université, 7 quai Saint-Bernard, barre Cassan 75005 Paris, CNRS UMR 7636, PSL Research University, Univ. Paris Diderot and*

<sup>2</sup> *Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP47 64170 Lacq, France*

(Dated: October 17, 2018)

We study the sedimentation of highly viscous droplets confined inside Hele-Shaw cells with textured walls of controlled topography. In contrast with common observations on superhydrophobic surfaces, roughness tends here to significantly increase viscous friction, thus substantially decreasing the droplets mobility. However, reducing confinement induces a jump in the velocity as droplets can slide on a lubricating layer of the surrounding fluid thicker than the roughness features. We demonstrate that increasing the viscosity of the surrounding liquid may counter-intuitively enhance the mobility of a droplet sliding along a rough wall. Similarly, a sharp change of the droplet mobility is observed as the amplitude of the roughness is modified. These results illustrate the non-trivial friction processes at the scale of the roughness, and the coupling between viscous dissipation in the drop, in the front meniscus and in the lubricating film. They could enable to specifically control the speed of droplets or capsules in microchannels, based on their rheological properties.

Numerous interfacial instabilities induce the emulsification of petroleum in porous media such as snap-off [1], viscous fingering [2–4] or pure capillary phenomena [5]. The displacement of the generated droplets in the porous network leads to complex rheology [6]. More generally, the transport of droplets in confined environment is crucial for medical and chemical engineering applications, as illustrated by the fast development of digital microfluidics during the last two decades [7, 8]. This problem motivated theoretical, numerical and experimental works, with the aim of understanding the dynamics of confined drops in ideal geometries [9–17]. Although they demonstrated the major contribution of lubricating films, these studies mainly remained focused on smooth confining walls. In common situations, walls may however present natural or engineered roughness features. Numerous works have also been dedicated to the reduced friction on superhydrophobic [18–23] surfaces and to the reduced adhesion on liquid-infused surfaces of controlled topography [24–26]. However the impact of roughness on the dynamical properties of the lubricating film has so far not been extensively studied.

In this Letter, we analyze the dynamics of non-wetting confined oil droplets falling in a Hele-Shaw cell filled with a surfactant solution of lower viscosity. By comparing the dynamics of droplets moving in smooth and rough confinements, we propose to highlight the impact of roughness on the mobility of the droplets. Our experimental setup (Fig. 1) is composed of two parallel glass plates covered with a square array of micro-pillars of square cross-section (height  $h$ , width  $w$ , separation  $s$ ) cast in a layer of transparent resin (NOA from Thorlabs, Inc.) using photolithography techniques (see details in the Supplementary Information). The walls are separated by a gap  $e$  ranging from 300 to 1500  $\mu\text{m}$ , much larger than the micrometric height  $h$  of the textures, as sketched in Fig. 1. The cell is immersed vertically in a

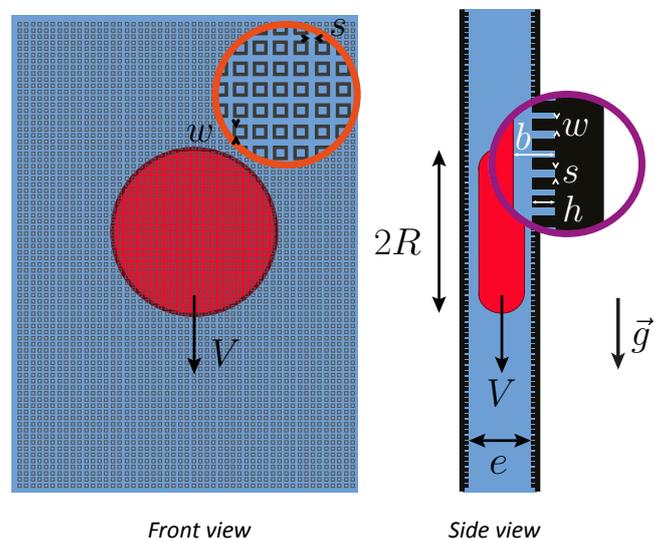


FIG. 1: Experimental setup. A drop of fluorinated oil (in red) is confined between the walls of a rough Hele-Shaw cell filled with a surfactant solution (in blue). The thickness  $e$  of the gap ranges from 300 to 1500  $\mu\text{m}$ . The cell walls are covered with a lattice of micropillars of square cross-section of height  $h \ll e$ , width  $w$  and separation  $s$ . The denser drop (radius  $R$  and volume  $\Omega = \pi R^2 e$ ) falls under gravity with a steady velocity  $V$ . A lubricating film of surfactant separates the drop from the walls, with an average thickness  $b$  between the drop and the bottom of the roughness.

bath of a surfactant solution, containing 5% in mass of a commercial soap (PAIC, from Colgate-Palmolive), of dynamic viscosity  $\mu_w = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Drops of fluorinated silicone oil (*poly(3,3,3)-trifluoropropylmethylsiloxane*, from Gelest, Inc.) of volume  $\Omega$  and viscosity  $\mu_o$  ranging from 180 to 18000  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  are inserted in the upper part of the cell. The interfacial tension between both liquids  $\gamma = 5 - 6 \text{ mN/m}$  (depending on the oil viscosity) is mea-

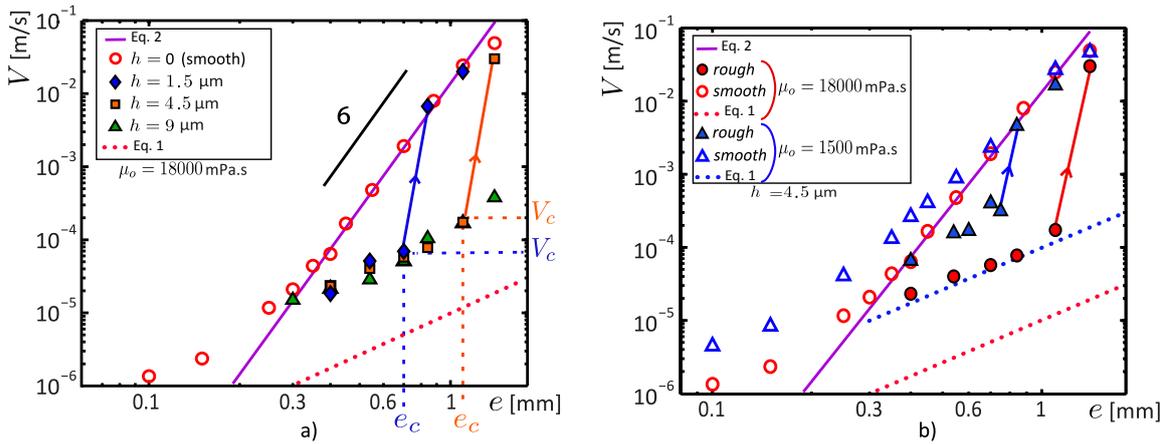


FIG. 2: a) Falling velocity  $V$  vs. the gap of the cell  $e$  for different pillar heights  $h$ , for  $\mu_o = 18000$  mPa.s, texture width  $w = 180$   $\mu\text{m}$  and spacing  $s = 35$   $\mu\text{m}$ . For smooth walls (empty red circles),  $V$  increases as  $e^6$ , as described by Eq. 2 (solid magenta line). In rough cells and below a critical velocity  $V_c$ ,  $V$  grows as  $e^2$  and is significantly smaller than in smooth cells. Velocities are one order of magnitude larger than expected from a basic Poiseuille flow (dotted red line). For  $e > e_c$ , or equivalently  $V > V_c$ , a “jump” of velocity is observed (indicated by arrows and illustrated in the Supplementary Movie 1) and  $V$  is captured by Eq. 2, as for smooth cells. The critical velocity  $V_c$  increases as the textures height  $h$  increases, and for  $h = 9$   $\mu\text{m}$  (green triangles), we do not observe any jump in velocity within the explored gaps. b) Influence of oil viscosity on drop dynamics. In smooth cells, the velocity barely depends on  $\mu_o$  (as described by Eq. 2). Conversely in rough cells and below  $V_c$ , the velocity decreases as  $\mu_o$  increases, reflecting that viscous dissipation is localized inside the drop in the “weakly lubricated” regime.

sured with the pendant drop method. The oil density  $\rho_o = 1230 - 1250$   $\text{kg}/\text{m}^3$  is larger than the density of water ( $\rho_w = 997$   $\text{kg}/\text{m}^3$ ) so that drops fall under gravity. This simple configuration ensures a precisely controlled driving force, enabling a thorough characterization of the dissipation mechanisms [14, 16]. The surfactant solution completely wets the surface of the cell walls, such that no adhesion hinders the motion of the oil drops. The vertical trajectory of the drops is monitored with a digital camera. The drops are observed to reach a constant velocity  $V$  after a few millimeters of descent. For fixed values of  $\mu_w$ ,  $\mu_o$  and  $e$ ,  $V$  is independent of the volume within the limit of confined drops ( $R > e$ ). Due to the high contrast in viscosity between the drops and the surrounding solution, we expect the motion of the drops to markedly rely on the thickness of the lubricating film  $b$ , as shown by recent studies [14, 16, 17].

In a cell with *smooth* walls,  $b$  follows the classical Bretherton’s law [27]  $b \sim e/2Ca^{2/3}$ , for capillary numbers  $Ca = \mu_w V/\gamma$  ranging from  $10^{-5}$  to  $10^{-2}$ , as confirmed by recent experimental investigations [11, 17]. In this configuration, the dimensionless parameter  $m = \mu_w e/\mu_o b$  characterizes the efficiency of the lubrication process. For large values of  $m$ , the films of water are too thin to lubricate efficiently the motion. The flow in the volume of the drop thus follows a classical Poiseuille profile, which corresponds to the friction force  $F_f = 12\pi\mu_o VR^2/e$ . Balancing  $F_f$  with the apparent weight of the “pancake” drop in water  $F_g = \pi(\rho_o - \rho_w)gR^2e$

leads to the sedimentation velocity:

$$V = \frac{(\rho_o - \rho_w)g}{12\mu_o} e^2 \quad (1)$$

However in the present experimental conditions, the large inner-to-outer viscosity ratio ( $\mu_o/\mu_w > 180$ ) favors the opposite limit  $m \ll 1$ . In this regime, the drop tends to slide on the water films as a solid. Viscous dissipation is now localized in the lubricating film, which results in the sublinear friction force  $F_f \sim \mu_w VR^2/b \sim \gamma R^2 Ca^{1/3}/e$ . and leads to a strong dependence of the velocity on the gap:

$$V = \beta \frac{(\rho_o - \rho_w)^3 g^3}{\mu_w \gamma^2} e^6, \quad (2)$$

where  $\beta = 4.3 \cdot 10^{-2}$  is a numerical factor experimentally determined in a previous work [16]. This regime, represented by empty circles and full lines in Fig. 2a and 2b, is hereafter called “*strongly-lubricated*” and corresponds to velocities independent of the drop viscosity  $\mu_o$  (within the limit  $m \ll 1$ ).

In a cell with *rough* walls, the dynamics is dramatically altered, and the velocity is strongly reduced, as shown in Fig. 2. Although  $V$  displays a square dependence with  $e$ , its magnitude is about ten times larger than expect from a basic Poiseuille flow in the drop (Eq. 1 and dotted lines in Fig. 2). We refer to this regime as “*weakly lubricated*”, and discuss hereafter its origin. Above a critical gap thickness  $e_c$ , corresponding to a critical speed  $V_c$ , we

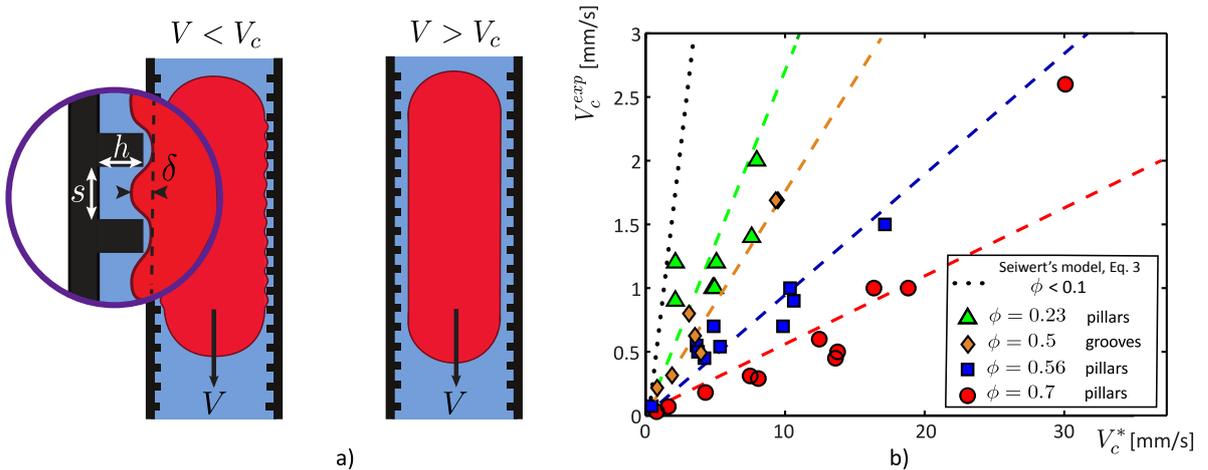


FIG. 3: a) At small velocity ( $V < V_c$ ), the roughness-induced reduction of the viscous stress at the front meniscus of the drop hinders the deformation of the interface and the deposition of a lubricating film. The drop is compressed in the pillars by the capillary pressure and its interface is corrugated. Furthermore, a thin nanometric film of water, stabilized by disjoining pressure, isolates the drop from the top of the pillars. In this configuration, viscous dissipation localizes in the viscous drop, which strongly reduces its mobility. At large velocity ( $V > V_c$ ), the viscous stress at the front meniscus is strong enough to deform the interface and to deposit a film where viscous dissipation localizes. The dynamics is thus similar to the case of smooth confinement. b) Experimental critical velocity as a function of  $V_c^*$  (Eq. 3), for different oil viscosities  $\mu_o$  and pillars heights  $h$ , for various pillars densities and geometries:  $\phi = 0.23$  (green triangles, pillars),  $\phi = 0.50$  (full orange diamonds, grooves parallel to the direction of motion of the droplets; empty orange diamonds, grooves perpendicular to the motion direction)  $\phi = 0.56$  (blue squares, pillars),  $\phi = 0.70$  (red circles, pillars).

observe an abrupt jump in velocity, represented by arrows in Fig. 2 (see also the Supplemental Movie 1). For  $e > e_c$ , the measured velocities are similar to the velocities obtained in a smooth cell. The “strongly-lubricated” regime is thus recovered and the velocity increases by more than two orders of magnitude at the jump. We carried out experiments with various texture heights  $h$  for a given pattern ( $w = 200 \mu\text{m}$ ,  $s = 25 \mu\text{m}$ ). Fig. 2a illustrates that as  $h$  is increased from  $1.5$  to  $9 \mu\text{m}$ , the critical gap and critical velocity also increase. For the largest height ( $h = 9 \mu\text{m}$ ), the critical velocity  $V_c$  is even not reached within the explored range of parameters. This spectacular effect is also observed for droplets of smaller viscosity, as plotted in Fig. 2b. In the “weakly lubricated” regime ( $V < V_c$ ), the velocity of the drops increases as the oil viscosity  $\mu_o$  is decreased (from  $18000$  to  $1500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), which reflects that viscous dissipation is localized in the volume of the drop. For  $\mu_o = 1500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (blue triangles) the velocity jump is also observed and for  $e > e_c$ , all velocities collapse on the same curve corresponding to the “self-lubricated” regime (Eq. 2). The transition is also observed in cells of given thickness but tilted with respect to the horizontal with an angle  $\alpha$  (Fig. 2c). At small  $\alpha$ , weakly lubricated drops move slowly but still smoothly, indicating the absence of pinning on the textures. Increasing effective gravity by tilting the cell, one recovers the sharp transition to the high velocity regime where drops do not feel the roughness. For a given texture

pattern, the critical velocity  $V_c$  is the same as the one measured in variable thickness experiments.

The massive reduction of the mobility of non-wetting drops with the wall roughness strongly contrasts with the common behavior of water confined in superhydrophobic channels, where the roughness-induced slippage at the walls promotes higher mobility in comparison with smooth walls [18–23]. We interpret this paradox as a consequence of the role of the surrounding fluid as a lubricant. Analogous counter-intuitive results were observed by Seiwert *et al.* in a recent study on the coating of a textured plate removed from a bath of liquid [28]. Below a critical withdrawal velocity  $V_c$ , the liquid invades the textures (a dilute array of pillars), but the authors do not observe any coating film above the height of the pillars. However, a coating film is deposited and Bretherton’s law is progressively recovered as the withdrawing velocity is increased above  $V_c$ . A velocity threshold thus appears for the deposition of a film above the textures. When applied to our configuration, this scenario leads to the two regimes sketched in Fig. 3a. For  $V < V_c$ , the surrounding solution only fills the textures. The friction of the droplet on the textured walls is thus complex. Due to molecular interactions, a thin film of the solution may be present on the top of the pillars. The thickness of such a thin film is of the order of tens of nanometers [11, 29]; its lubricating properties are therefore limited [16]. Furthermore, due to the strong confinement, Laplace pressure

induces the formation of bumps between pillars of amplitude  $\delta \sim s^2/e$ , which results into additional friction localized in the viscous drop [21, 30]. The over-all dissipation in this “weakly lubricated” regime should thus depend on the topography of the texture and more specifically on the pillar density  $\phi = (w/(w+s))^2$ . Describing in detail these processes would deserve a dedicated study and is beyond the scope of this Letter. In the opposite condition  $V > V_c$ , a lubricating layer of the solution covers the textures and reduces dramatically the friction, as viscous dissipation localizes in the lubricating film of low viscosity. Modelling the impregnated textures as an effective viscous liquid layer in Bretherton’s derivation, Seiwert *et al.* estimate the evolution of the deposited layer in their coating process [28]. As  $V$  is increased, the thickness quickly converges to the classical Bretherton’s law [28] in agreement with the sudden jump observed in our experiments and with different derivations accounting for wall slip [31, 32]. The transition between both regimes in the experiments of Seiwert is smooth: the thickness varies continuously with the imposed coating velocity. In contrast, our experiment is performed at a controlled driving force, which leads to a discontinuity in the velocity. In terms of scaling,  $V_c$  can be estimated as the velocity required to obtain a coating film of thickness  $h$  in a standard smooth situation [28]:

$$V_c^* \sim \left( \frac{h}{e_c/2} \right)^{3/2} \frac{\gamma}{\mu_w} \quad (3)$$

However, we also expect the pillar density  $\phi$  to play a major role in setting the transition. In Fig. 3b, we plot the evolution of the critical velocity  $V_c^{exp}$  as a function of  $V_c^*$  for different values of  $\phi$ . Each set of measurements corresponds to different oil viscosities and pillar heights. Although experimental data display some scattering,  $V_c^{exp}$  convincingly appears to be proportional to  $V_c^*$ , confirming the scaling. In addition, the numerical prefactor is rather low for high values of  $\phi$  (of the order of 1/20 for  $\phi = 0.7$ ). In the limit  $\phi \rightarrow 1$  corresponding to a smooth wall, we even expect  $V_c^{exp}$  to vanish. Conversely, the prefactor gets progressively closer to unity as  $\phi$  decreases. The result from Seiwert *et al.*, represented with a dotted line was experimentally obtained within the limit  $\phi < 0.1$  [28].

The value of  $V_c^*$  is inversely proportional to  $\mu_w$ , meaning that increasing the outer viscosity favors the abrupt velocity jump. This dependence leads to counter-intuitive results when viscous glycerol is added to the outer aqueous solution (50% in volume of glycerol, as detailed in the Supplementary). In Fig. 4 we compare the falling velocity of droplets in solutions of viscosity  $\mu_w = 1$  and 8 mPa.s. In the case of smooth surfaces, the droplets move faster in the solution of lower viscosity, in agreement with Eq. 2 and common intuition. However,

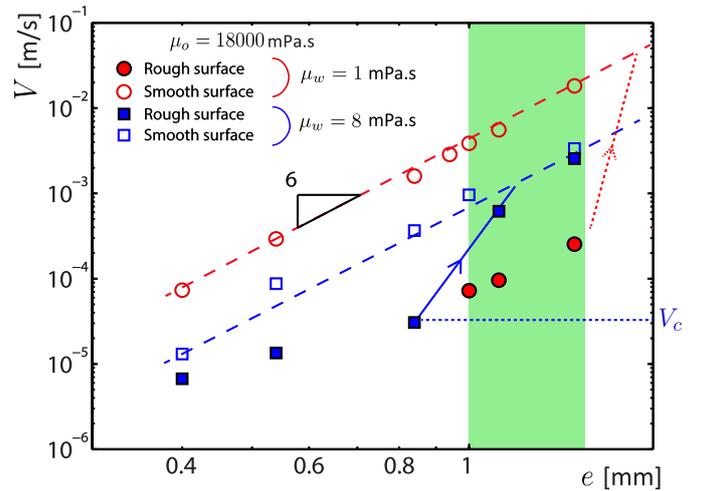


FIG. 4:  $V$  vs.  $e$  for drops of  $\mu_o = 18000$  mPa.s in smooth and rough confinements represented, respectively, by empty and full symbols. The blue squares correspond to droplets of  $\mu_o = 18000$  mPa.s advancing vertical Hele-Shaw cells filled with a viscous water-glycerol mixture ( $\mu_w = 8$  mPa.s). The red circles to droplets of  $\mu_o = 18000$  mPa.s advancing in Hele-Shaw cells filled with water ( $\mu_w = 1$  mPa.s) inclined by an angle of  $30^\circ$  with respect to the horizontal. This inclination is realized to counteract the change of density of the aqueous solution  $\rho_w$  due to the addition of dense glycerol and to guarantee a similar driving force between both experiments (see the Supplementary for more details). In the green-colored region, much larger velocities are counter-intuitively obtained for drops evolving in a more viscous environment ( $\mu_w = 8$  mPa.s, see also the Supplemental Movie 2). The red dashed arrow represents the velocity jump which would occur if higher gap thickness  $e$  could be tested.

the case of rough surfaces is more surprising. For high confinement, the velocity is low and does not display a strong dependence on  $\mu_w$ . The jump appears first with the viscous solution, leading to a sharp increase of the velocity as expected from Eq. 3. Within a certain range of confinement (green region in Fig. 4), droplets thus move faster when surrounded by a more viscous solution (see also the Supplemental Movie 2). Provided higher gap thicknesses could be tested, one would also expect the data for  $\mu_w = 1$  mPa.s to exhibit an abrupt velocity jump (dashed arrows in Fig. 4), and the intuitive behavior would be restored: the more viscous the outer phase, the slower the drops.

This Letter illustrates the intricate dissipation mechanisms acting at the vicinity of rough surfaces. Below a critical velocity, roughness decreases the friction at the front meniscus of the drop. As an illustration, we show in the Supplementary that buoyant confined air bubbles tend to rise faster in textured Hele-Shaw cells than between smooth walls. In this opposite configuration, the outer fluid is more viscous than the inner air and the

motion is mainly resisted by friction in the vicinity of the peripheral menisci [33, 34]. The higher mobility observed at small  $Ca$  highlights role of roughness in reducing friction. In the case of viscous drops, the impact of roughness is dramatically different. The reduced viscous friction at the front of the drop hinders the deformation of the interface and the formation of an efficient lubricating film. This results in a corrugated interface (Fig. 3a) and in the localization of viscous friction in the viscous drop. We finally showed that increasing the viscosity of the outer fluid, the viscous friction at the periphery is increased and a thick lubricating layer is restored, therefore leading to faster drops.

Depending on the inner-to-outer viscosity ratio  $\mu_o/\mu_w$ , we showed that the apparent roughness-induced reduction of friction in the vicinity of the meniscus can accelerate air bubbles or, as a paradox, substantially slow down highly viscous droplets. A direct observation of the structure of the lubricating film would be insightful to validate the configurations represented in Fig 3a. Such observations were recently realized with RICM techniques for smooth confinements [11, 17] or with confocal microscopy for lubricant-infused surfaces [35]. Although we focused on a sedimentation experiment, the observed results are fully applicable to configurations where drops are entrained by a surrounding fluid in a confined environment, such as microfluidic channels [7, 8] or porous media [6]. From a practical point of view, controlling the friction of viscous droplets through a designed texture might constitute an efficient tool to probe the rheological properties of droplets, vesicles or biological cells, and possibly achieve specific sorting.

### Acknowledgements

The authors thank K. Jaafar for his initial contribution to the project, and acknowledge funding from Total S.A. This work has received the support of Institut Pierre-Gilles de Gennes, “Investissements d’avenir”, program ANR-10-EQPX-34.

\* Electronic address: ludovic.keiser@espci.org

† Electronic address: etienne.reyssat@espci.fr

- [1] T. C. Ransohoff, P. A. Gauglitz, and C. J. Radke. Snap-off of gas bubbles in smoothly constricted noncircular capillaries. *AICHE J.*, 33(5):753–765, 1987.
- [2] P. G. Saffman and G. I. Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 245(1242):312–329, 1958.
- [3] Talal T. Al-Housseiny, Peichun A Tsai, and Howard A Stone. Control of interfacial instabilities using flow geometry. *Nat. Phys.*, 8(10):747–750, 2012.

- [4] C. Odier, B. Levaché, E. Santanach-Carreras, and D. Bartolo. Forced Imbibition in Porous Media: A Four-fold Scenario. *Phys. Rev. Lett.*, 119:208005, 2017.
- [5] L. Keiser, R. Herbaut, J. Bico, and É. Reyssat. Washing wedges: capillary instability in a gradient of confinement. *J. Fluid. Mech.*, 790:619–633, 2016.
- [6] A. Z. Zinchenko and R. H. Davis. Motion of Deformable Drops Through Porous Media. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 49(1):71–90, 2017.
- [7] C. Baroud, F. Gallaire, and R. Dangla. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a Chip*, 10:2032–2045, 2010.
- [8] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, and S. Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Rep. Prog. Phys.*, 75:16601, 2012.
- [9] A. de Lózar, A. L. Hazel, and A. Juel. Scaling Properties of Coating Flows in Rectangular Channels. *Phys. Rev. Lett.*, 99(23):234501, 2007.
- [10] S. Jakiela, P. M. Korczyk, S. Makulska, O. Cybulski, and P. Garstecki. Discontinuous Transition in a Laminar Fluid Flow: A Change of Flow Topology inside a Droplet Moving in a Micron-Size Channel. *Phys. Rev. Lett.*, 108(13):134501, 2012.
- [11] A. Huerre, O. Théodoly, A. M. Leshansky, M.-P. Valignat, I. Cantat, and M.-C. Jullien. Droplets in Microchannels: Dynamical Properties of the Lubrication Film. *Phys. Rev. Lett.*, 115(6):064501, 2015.
- [12] L. Zhu and F. Gallaire. A pancake droplet translating in a Hele-Shaw cell: lubrication film and flow field. *J. Fluid. Mech.*, 2016.
- [13] Y. Ling, J.-M. Fullana, S. Popinet, and C. Josserand. Droplet migration in a Hele-Shaw cell: Effect of the lubrication film on the droplet dynamics. *Phys. Fluids*, 28(6):062001, 2016.
- [14] M. Yahashi, N. Kimoto, and K. Okumura. Scaling crossover in thin-film drag dynamics of fluid drops in the Hele-Shaw cell. *Sci. Rep.*, 6(1):31395, 2016.
- [15] G. Balestra, L. Zhu, and F. Gallaire. A viscous droplet in a capillary tube: from Bretherton’s theory to empirical models. *ArXiv:1711.10447*, 2017.
- [16] L. Keiser, K. Jaafar, J. Bico, and É. Reyssat. Dynamics of non-wetting drops confined in a Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech.*, 845:245–262, 2018.
- [17] B. Reichert, A. Huerre, O. Théodoly, M.-P. Valignat, I. Cantat, and M.-C. Jullien. Topography of the lubrication film under a pancake droplet traveling in a Hele-Shaw cell. *submitted to J. Fluid Mech.*, 2018.
- [18] O. I. Vinogradova. Slippage of water over hydrophobic surfaces. *Int. J. Miner. Process.*, 56(1-4):31–60, apr 1999.
- [19] É. Lauga and H.A. Stone. Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *J. Fluid. Mech.*, 489:55–77, 2003.
- [20] C.-H. Choi and C.-J. Kim. Large Slip of Aqueous Liquid Flow over a Nanoengineered Superhydrophobic Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 96(6):066001, 2006.
- [21] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries. *Phys. Fluids*, 19(12):123601, 2007.
- [22] J. P. Rothstein. Slip on Superhydrophobic Surfaces. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 42(1):89–109, 2010.
- [23] D. Schäffel, K. Koynov, D. Vollmer, H. J. Butt, and C. Schönecker. Local Flow Field and Slip Length of Superhydrophobic Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 116(13):134501, 2016.

- [24] J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and K. K. Varanasi. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matt.*, 9(6):1772–1780, 2013.
- [25] D. Daniel, J. Timonen, R. Li, S. Velling, and J. Aizenberg. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces. *Nat. Phys.*, 13(10):1020–1025, 2017.
- [26] A. Keiser, L. Keiser, C. Clanet, and D. Quéré. Drop friction on liquid-infused materials. *Soft Matt.*, 13(39):6981–6987, 2017.
- [27] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid. Mech.*, 10(02):166–188, 1961.
- [28] J. Seiwert, C. Clanet, and D. Quéré. Coating of a textured solid. *J. Fluid. Mech.*, 669:55–63, 2011.
- [29] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. 3rd edn. Elsevier, 2011.
- [30] D. Einzel, P. Panzer, and M. Liu. Boundary condition for fluid flow: Curved or rough surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64(19):2269–2272, 1990.
- [31] Y.-C. Liao, Y.-C. Li, and H.-H. Wei. Drastic Changes in Interfacial Hydrodynamics due to Wall Slippage: Slip-Intensified Film Thinning, Drop Spreading, and Capillary Instability. *Phys. Rev. Lett.*, 111(13):136001, 2013.
- [32] Y.-C. Li, Y.-C. Liao, T.-C. Wen, and H.-H. Wei. Breakdown of the Bretherton law due to wall slippage. *J. Fluid Mech.*, 741:200–227, 2014.
- [33] I. Cantat. Liquid meniscus friction on a wet plate: Bubbles, lamellae, and foams. *Phys. Fluids*, 25:031303, 2013.
- [34] É. Reyssat. Drops and bubbles in wedges. *J. Fluid Mech.*, 748:641–662, 2014.
- [35] F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H.-J. Butt, and D. Vollmer. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces. *Soft Matt.*, 11(38):7617–7626, 2015.

# Supplementary Information for "Motion of viscous droplets in a rough confinement: a paradoxical lubrication"

Ludovic Keiser<sup>1,2,\*</sup>, Armelle Keiser<sup>1</sup>, Manon L'Estimé<sup>1</sup>, José Bico<sup>1</sup>, and Étienne Reyssat<sup>1†</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes (PMMH), Sorbonne Université, 7 quai Saint-Bernard, barre Cassan 75005 Paris, CNRS UMR 7636, PSL Research University, Univ. Paris Diderot and*

<sup>2</sup> *Total S.A., Pôle d'Études et de Recherche de Lacq, BP47 64170 Lacq, France*

(Dated: October 17, 2018)

## I. DESCRIPTION OF SUPPLEMENTARY MOVIES

### Supplementary Movie 1: Illustration of the velocity jump

Sedimentation of a drop of radius  $R \simeq 2$  mm and viscosity  $\mu_o = 18000$  mPa.s in a rough Hele-Shaw cell filled with water ( $\mu_w = 1$  mPa.s). The walls of the cell are covered with a square array of square pillars of width  $w = 180 \mu\text{m}$ , separation  $s = 35 \mu\text{m}$  and height  $h = 1.5 \mu\text{m}$ . In the left movie, the gap thickness of the cell is  $e = 700 \mu\text{m}$  leading to a drop velocity  $V = 0.068$  mm/s. In the right movie, the droplet velocity becomes two orders of magnitude larger ( $V = 6.4$  mm/s), while  $e$  is only slightly larger ( $840 \mu\text{m}$ ). The two movies are displayed in real time and correspond to the blue diamonds in Figure 2 of the main manuscript, just before and after the velocity jump (blue arrow).

We interpret these observations with the following scenario. In the left movie, the confinement is stronger and the drop is impaled in the textures. Its velocity is too low to enable the deposition of an efficient lubricating film. Viscous dissipation localizes in the volume of the droplet, which is detrimental in terms of mobility.

In the right movie, the confinement is slightly larger. A film of waters separating the drop from the textures is deposited. Viscous dissipation get localizes in this lubricating layer. Drops reach much higher velocities, exactly as in the case of smooth walls.

### Supplementary Movie 2: The more viscous, the faster !

Sedimentation of a drop of radius  $R \simeq 2$  mm and viscosity  $\mu_o = 18000$  mPa.s in a textured Hele-Shaw cell of gap thickness  $e = 1.1$  mm with  $w = 180 \mu\text{m}$ ,  $s = 35 \mu\text{m}$  and  $h = 1.5 \mu\text{m}$ . In the left movie, the viscosity of the outer aqueous phase  $\mu_w = 1$  mPa.s, which leads to the drop velocity  $V = 0.1$  mm/s. In the right movie, the viscosity of the surrounding solution is eight times larger ( $\mu_w = 8$  mPa.s), which leads to a drop velocity seven times larger than in the previous case ( $V = 7$  mm/s). The two movies are displayed in real time and correspond to the full circles in Figure 4 of the main manuscript, in the green-colored region.

In the left movie, the outer viscosity is low. With the selected confinement, the friction at the front of the drop is not high enough to allow the deposition of a thick lubricating film. The drop is thus impaled in the textures and viscous dissipation localizes in its volume, which hinders mobility.

In the right movie, the outer viscosity is larger. Viscous friction in the front meniscus is thus larger, which enables the deposition of a lubricating film separating the highly viscous drop from the textures. Viscous dissipation localizes in the lubricating film, and the drop moves much faster than with a less viscous surrounding liquid.

Note: The strict comparison between both outer viscosities ( $\mu_w = 1$  and  $8$  mPa.s) requires to take into account the variation of density induced by the addition of dense glycerol in water. Details on the experimental conditions are provided in section II. of the Supplementary Information.

## II. EXPERIMENTAL METHODS

### Fabrication of textured surfaces

The fabrication of the textured plates proceeds along three main steps:

1. In a clean room, a textured pattern is obtained by standard photolithography. UV light is shined through an optical mask on a silicon wafer covered with a thin layer of photocurable SU-8 resin. The micrometric thickness

of the resin is controlled by spin-coating. After a few seconds of curing of the resin under UV light, the non-cured parts of the films are dissolved in a solvent.

2. 50 mL of a 90/10 mixture of PDMS (PolyDiMethylSiloxane, from Sylgard) and curing agent is poured on the textured silicon wafer and put in a 70°C oven during one hour. The PDMS cross-linked elastomer has the negative pattern of the desired texture. The PDMS layer is then peeled-off from the wafer.

3. A transparent and photocurable glue referred to as NOA (Norland Optical Adhesive, from Thorlabs) is poured on the textured PDMS gel and squeezed under a microscope glass slide. The NOA layer is cured under UV light for approximately 1 min. The adhesion of NOA on glass is rather strong. The PDMS mold is then removed by simple peeling. The glass slide is finally covered with a thin layer of textured, rigid and transparent NOA.

Our rough Hele-Shaw cells are composed of two similar NOA-covered glass slides. The height  $h$  of the pattern may be adjusted by tuning the spin-coating process and the pattern (pillars or grooves, variable  $w$  and  $s$ ) may also be selected by using different optical masks.

#### **Increasing the viscosity of water and keeping the "effective weight" constant.**

In Figure 4 of the main manuscript, experiments with two different water viscosities  $\mu_w$  are presented. To obtain  $\mu_w = 8 \pm 1$  mPa.s, a mixture of 50 mL of water and 50 mL of glycerol is realized, with 4 mL of a commercial surfactant PAIC to achieve the complete wetting of the aqueous solution on the textured walls. The viscosity is precisely measured with a cone and plate rheometer.

To be appropriately compared, experiments in water and in water/glycerol mixtures have to be realized with a constant "effective weight". However, the addition of glycerol in the aqueous mixture increases the density to  $\rho_w = 1220 \pm 10$  kg/m<sup>3</sup>. To counteract the change in the density contrast  $\rho_o - \rho_w$ , the cells are tilted by an angle  $\alpha$ . With pure water, the density difference is large ( $\rho_o - \rho_w = 240 \pm 10$  kg/m<sup>3</sup>) and the experiments are conducted in a cell inclined with an angle  $\alpha = 30 \pm 1^\circ$ . Conversely, the density difference is divided by two with the water/glycerol mixture and the experiments are carried out in a vertical cell so that the driving pressure gradient  $(\rho_o - \rho_w) g \sin \alpha$  is maintained constant.

#### **Effect of gravity on the sedimentation velocity in inclined cells.**

As observed in figure 2c of the main text of our paper, in the strongly lubricated regime, the settling velocity of drops is larger in smooth cells than between rough walls. We believe that this

### **III. PROBING THE FRICTION FORCE IN THE PERIPHERAL MENISCI WITH BUBBLES**

In the experiments presented in the main manuscript, the gravity-driven motion of the drops is resisted by viscous dissipation in their bulk or in the lubricating film, as shown in a previous work [16]. However the thickness of the lubricating layer is the consequence of the friction mechanisms occurring in the front menisci. Building up on studies focused on the dynamics of bubbles and foams [33], Reyssat showed that buoyant confined bubbles rising in a Hele-Shaw are mostly resisted by the viscous friction in their peripheral menisci [34]. Such bubbles thus constitute appropriate probes for the friction occurring in the menisci. By measuring velocity of confined bubbles in smooth and rough Hele-Shaw cells, we propose to directly deduce the friction force resisting their motion and then directly probe the influence of roughness. This influence is hereafter related to the spectacular slowing down of viscous droplets described in the main manuscript.

#### **Setup**

Smooth and textured Hele-Shaw cells are produced in the same way as that described in the main manuscript. In addition, they are carefully sealed at their edges to prevent any leak. The cells are filled with silicone oil ( $\mu_o = 5$

mPa.s). The gap thickness is maintained at the constant value  $e = 500 \mu\text{m}$ . The cell can be tilted by an angle  $\alpha$ . An air bubble of radius  $R = 660 \mu\text{m}$  is inserted in the cell.

For a fixed inclination angle, the buoyant bubble rises in the cell at constant velocity  $V$ . As for the settling oil droplets in the main manuscript, the bubble velocity is the convenient way to probe the friction mechanisms at stake.

We now describe the obtained results and present a model based on viscous friction in the peripheral menisci.

## Results and model

### a. Smooth Hele-Shaw cell

The motion of bubbles confined in smooth Hele-Shaw cells has been described by Reyssat [34]. The viscous dissipation that limits the rising velocity of a confined bubble takes place at two different scales: bulk flow in the surrounding liquid and flow in the menisci. The first contribution corresponds to a Poiseuille flow and results in a friction force proportional to the velocity:

$$F_{bulk} = \frac{12\pi\gamma CaR^2}{e}, \quad (1)$$

where  $Ca = \mu_o V / \gamma$  corresponds to the dimensionless capillary number. The second contribution leads to a force proportional to the perimeter of the meniscus and varies sublinearly with the velocity:

$$F_{meniscus} = 16.6\gamma R Ca^{2/3} \quad (2)$$

The addition of both contributions lead to the overall friction force:

$$F_f = 16.6\gamma R Ca^{2/3} \left( 1 + 2.27 \frac{R}{e} Ca^{1/3} \right) \quad (3)$$

For low values of  $Ca$  and droplets of moderate radius, the right part of Eq. 3 may be neglected and the viscous dissipation in menisci is thus dominant. We conducted experiments with bubbles of radius  $R = 660 \mu\text{m}$  and a gap  $e = 500 \mu\text{m}$  to remain within this capillary limit. Balancing Archimedes buoyancy force  $\rho_o g \sin \alpha \pi R^2 e$  with  $F_{meniscus}$ , we expect the velocity of the bubble to write:

$$V = \left( \frac{\pi}{16.6} \right)^{3/2} \frac{\rho_o^{3/2} g^{3/2} \sin^{3/2} \alpha R^{3/2} e^{3/2}}{\gamma^{1/2} \mu_o} \quad (4)$$

In Figure 1, we plot the steady velocity measured in this cell as a function of the tilt angle  $\alpha$  (open symbols). The data are in very good agreement with the prediction from Equation 4 (without any adjustable parameter). Monitoring a rising bubble thus constitutes a good way to probe the dissipation in peripheral menisci.

### b. Textured cell: friction at low $Ca$ ?

We reproduced the same experiment with a textured cell. The walls of the cells are covered with a square array of square pillars, with  $w = 18 \mu\text{m}$ ,  $s = 15 \mu\text{m}$  and  $h = 20 \mu\text{m}$ . The gap (between the top of the pillars of each plate) remains the same as in the smooth configuration as well as the radius of the bubble. The experimental data correspond to the filled symbols in Figure 1. The observed velocities are significantly higher than in the smooth case for low angles and  $Ca$ . In other words, the friction in the menisci appears to be lower for a textured surface at low values of  $Ca$  than for a smooth surface. In the case of viscous drops described in the main manuscript, this peripheral viscous dissipation is negligible as compared to the dissipation in the lubricating film and in the bulk of the drop. However, the peripheral friction plays an important role as it deforms the meniscus and settles the lubricating film. The roughness-induced decrease of the front meniscus friction thus hinders the deposition of a thick lubricating film. The compression of the viscous drop in the textures induce the localization of viscous dissipation in the drop, which is very detrimental in terms of mobility.

As in the case of coating processes or in the motion of a viscous droplets discussed in the main manuscript, friction becomes independent of the texture for higher capillary numbers. Describing the whole friction process at low  $Ca$

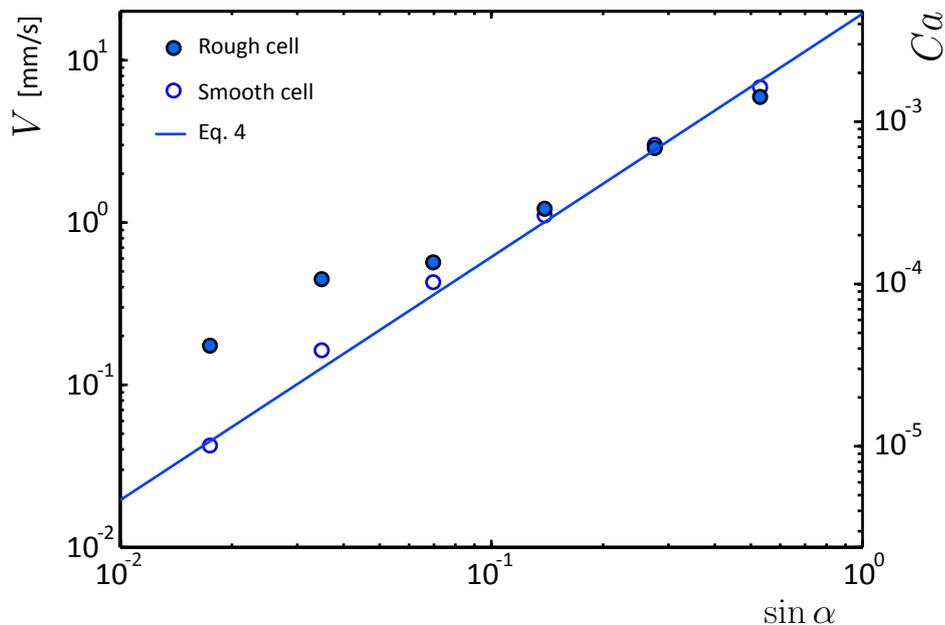


FIG. 1: Rising velocity  $V$  (left axis) and corresponding capillary number  $Ca$  (right axis) as a function of  $\sin \alpha$ , for bubbles of radius  $R = 660 \mu\text{m}$  evolving in a Hele-Shaw cell of gap thickness  $e = 500 \mu\text{m}$  filled with a silicone oil of viscosity  $\mu_o = 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Open and full circles correspond respectively to smooth and textured Hele-Shaw cells. The walls of the textured cell are covered with a square lattice of rectangular pillars with  $w = 18 \mu\text{m}$ ,  $s = 15 \mu\text{m}$  and  $h = 20 \mu\text{m}$ . Data obtained with the smooth walls (empty circles) are in excellent agreement with the theoretical prediction Eq. 4 (solid line) accounting for sole friction meniscus. Conversely to the trend observed for viscous droplets, bubbles are found to rise faster at low  $Ca$  in rough Hele-Shaw cells (full circles) as compared to smooth cells. At higher  $Ca$ , the velocity in rough and smooth Hele-Shaw cells collapse on the same curve (Eq.4), a similar phenomenon as observed for viscous droplets (main manuscript).

would deserve a dedicated study, and we hope that these preliminary results will motivate future theoretical and experimental works.

---

\* Electronic address: ludovic.keiser@espci.org

† Electronic address: etienne.reyssat@espci.fr

- [1] T. C. Ransohoff, P. A. Gauglitz, and C. J. Radke. Snap-off of gas bubbles in smoothly constricted noncircular capillaries. *AIChE J.*, 33(5):753–765, 1987.
- [2] P. G. Saffman and G. I. Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 245(1242):312–329, 1958.
- [3] Talal T. Al-Housseiny, Peichun A Tsai, and Howard A Stone. Control of interfacial instabilities using flow geometry. *Nat. Phys.*, 8(10):747–750, 2012.
- [4] C. Odier, B. Levaché, E. Santanach-Carreras, and D. Bartolo. Forced Imbibition in Porous Media: A Fourfold Scenario. *Phys. Rev. Lett.*, 119:208005, 2017.
- [5] L. Keiser, R. Herbaut, J. Bico, and É. Reyssat. Washing wedges: capillary instability in a gradient of confinement. *J. Fluid. Mech.*, 790:619–633, 2016.
- [6] A. Z. Zinchenko and R. H. Davis. Motion of Deformable Drops Through Porous Media. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 49(1):71–90, 2017.
- [7] C. Baroud, F. Gallaire, and R. Danga. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a Chip*, 10:2032–2045, 2010.
- [8] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, and S. Herminghaus. Droplet based microfluidics. *Rep. Prog. Phys.*, 75:16601, 2012.
- [9] A. de Lózar, A. L. Hazel, and A. Juel. Scaling Properties of Coating Flows in Rectangular Channels. *Phys. Rev. Lett.*, 99(23):234501, 2007.
- [10] S. Jakiela, P. M. Korczyk, S. Makulska, O. Cybulski, and P. Garstecki. Discontinuous Transition in a Laminar Fluid Flow: A Change of Flow Topology inside a Droplet Moving in a Micron-Size Channel. *Phys. Rev. Lett.*, 108(13):134501, 2012.
- [11] A. Huerre, O. Theodoly, A. M. Leshansky, M.-P. Valignat, I. Cantat, and M.-C. Jullien. Droplets in Microchannels: Dynamical Properties of the Lubrication Film. *Phys. Rev. Lett.*, 115(6):064501, 2015.
- [12] L. Zhu and F. Gallaire. A pancake droplet translating in a Hele-Shaw cell: lubrication film and flow field. *J. Fluid. Mech.*, 2016.

- [13] Y. Ling, J.-M. Fullana, S. Popinet, and C. Josserand. Droplet migration in a Hele–Shaw cell: Effect of the lubrication film on the droplet dynamics. *Phys. Fluids*, 28(6):062001, 2016.
- [14] M. Yahashi, N. Kimoto, and K. Okumura. Scaling crossover in thin-film drag dynamics of fluid drops in the Hele-Shaw cell. *Sci. Rep.*, 6(1):31395, 2016.
- [15] G. Balestra, L. Zhu, and F. Gallaire. A viscous droplet in a capillary tube: from Bretherton’s theory to empirical models. *ArXiv:1711.10447*, 2017.
- [16] L. Keiser, K. Jaafar, J. Bico, and É. Reyssat. Dynamics of non-wetting drops confined in a Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech.*, 845:245–262, 2018.
- [17] B. Reichert, A. Huerre, O. Théodoly, M.-P. Valignat, I. Cantat, and M.-C. Jullien. Topography of the lubrication film under a pancake droplet traveling in a Hele-Shaw cell. *submitted to J. Fluid Mech.*, 2018.
- [18] O. I. Vinogradova. Slippage of water over hydrophobic surfaces. *Int. J. Miner. Process.*, 56(1-4):31–60, apr 1999.
- [19] É. Lauga and H.A. Stone. Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *J. Fluid. Mech.*, 489:55–77, 2003.
- [20] C.-H. Choi and C.-J. Kim. Large Slip of Aqueous Liquid Flow over a Nanoengineered Superhydrophobic Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 96(6):066001, 2006.
- [21] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces: Scaling laws for generic geometries. *Phys. Fluids*, 19(12):123601, 2007.
- [22] J. P. Rothstein. Slip on Superhydrophobic Surfaces. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 42(1):89–109, 2010.
- [23] D. Schäffel, K. Koynov, D. Vollmer, H. J. Butt, and C. Schönecker. Local Flow Field and Slip Length of Superhydrophobic Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 116(13):134501, 2016.
- [24] J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and K. K. Varanasi. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matt.*, 9(6):1772–1780, 2013.
- [25] D. Daniel, J. Timonen, R. Li, S. Velling, and J. Aizenberg. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces. *Nat. Phys.*, 13(10):1020–1025, 2017.
- [26] A. Keiser, L. Keiser, C. Clanet, and D. Quéré. Drop friction on liquid-infused materials. *Soft Matt.*, 13(39):6981–6987, 2017.
- [27] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid. Mech.*, 10(02):166–188, 1961.
- [28] J. Seiwert, C. Clanet, and D. Quéré. Coating of a textured solid. *J. Fluid. Mech.*, 669:55–63, 2011.
- [29] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. 3rd edn. Elsevier, 2011.
- [30] D. Einzel, P. Panzer, and M. Liu. Boundary condition for fluid flow: Curved or rough surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 64(19):2269–2272, 1990.
- [31] Y.-C. Liao, Y.-C. Li, and H.-H. Wei. Drastic Changes in Interfacial Hydrodynamics due to Wall Slippage: Slip-Intensified Film Thinning, Drop Spreading, and Capillary Instability. *Phys. Rev. Lett.*, 111(13):136001, 2013.
- [32] Y.-C. Li, Y.-C. Liao, T.-C. Wen, and H.-H. Wei. Breakdown of the Bretherton law due to wall slippage. *J. Fluid Mech.*, 741:200–227, 2014.
- [33] I. Cantat. Liquid meniscus friction on a wet plate: Bubbles, lamellae, and foams. *Phys. Fluids*, 25:031303, 2013.
- [34] É. Reyssat. Drops and bubbles in wedges. *J. Fluid Mech.*, 748:641–662, 2014.
- [35] F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H.-J. Butt, and D. Vollmer. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces. *Soft Matt.*, 11(38):7617–7626, 2015.

Annexe 4 :  
Adhésion visqueuse

Je souhaite présenter une expérience commencée à la toute fin de ma thèse et actuellement reprise par Saurabh Nath. Cette expérience permet de revenir sur le terme "sans adhésion" qui qualifie généralement ces surfaces. Certes, les LIS ne présentent pas d'adhésion latérale, et la moindre inclinaison de la surface met en mouvement un objet y reposant. Cependant, le ménisque entourant ces objets est en dépression capillaire par rapport à l'air, et est donc à l'origine d'une force d'adhésion verticale. Ainsi, une goutte de rayon  $R$  inférieur à la longueur capillaire reste accrochée à une LIS lorsque celle-ci est retournée (Fig. A).



Fig. A: À gauche : schéma d'une goutte sur une LIS "tête en bas". Le ménisque d'huile, en dépression par rapport à l'extérieur, est à l'origine d'une force d'adhésion verticale sur les LIS. Si la goutte est plus petite que la longueur capillaire, elle est stable dans cette position. À droite : photo d'une goutte d'eau de 4  $\mu\text{L}$  suspendue sous une LIS.

Allons plus loin, en ajoutant une composante dynamique à cette expérience. Une goutte d'eau de petite taille (inférieure à la longueur capillaire) est déposée sur une LIS imprégnée d'une huile silicone peu visqueuse ( $\eta_-$ ). Une autre LIS, imprégnée d'une huile silicone très visqueuse ( $\eta_+$ ), est mise en contact avec le haut de la goutte d'eau. La goutte est ainsi "prise en sandwich" entre ces deux LIS. Deux ménisques d'huile l'entourent, l'un très visqueux en haut et l'autre moins visqueux en bas. Lorsque la LIS du haut est tirée à la vitesse  $V$  constante (Fig. C), deux forces rentrent alors en compétition : la pesanteur, qui tend à maintenir la goutte sur la surface du bas, et les forces d'adhésion des ménisques en dépression, qui tirent la goutte dans des directions contradictoires.

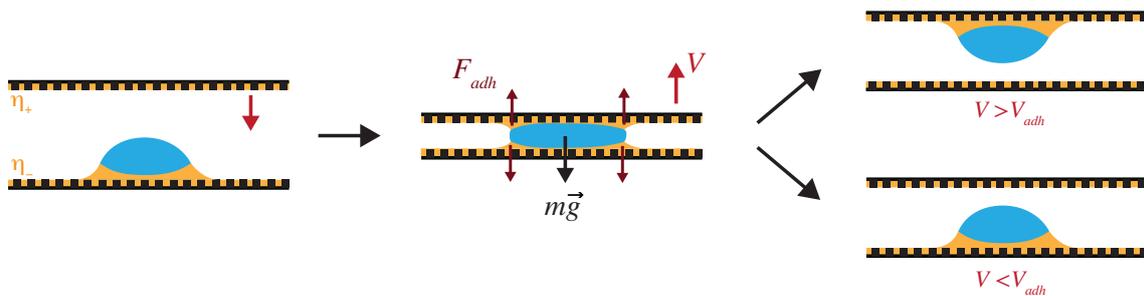


Fig. B: Schéma de l'expérience d'adhésion visqueuse dynamique sur les LIS. Une goutte d'eau est posée sur une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité  $\eta_-$ . Une autre LIS, imprégnée d'huile silicone plus visqueuse ( $\eta_+$ ), est mise en contact avec le haut de la goutte. La plaque du haut est ensuite tirée à la vitesse  $V$  constante. Lorsque  $V$  est supérieure à une vitesse critique  $V_{adh}$ , la goutte se détache de la surface du bas et reste collée sur celle du haut. À l'inverse, si  $V < V_{adh}$ , la goutte reste sur la surface du bas.

Si  $V$  est inférieure à une vitesse critique  $V_{adh}$ , la goutte s'étire, mais reste posée sur la plaque du bas. À l'inverse, lorsque  $V > V_{adh}$ , la goutte s'étire et se détache de la surface du bas. La vitesse à laquelle la plaque du haut est tirée permet donc de contrôler la goutte (Fig. C).

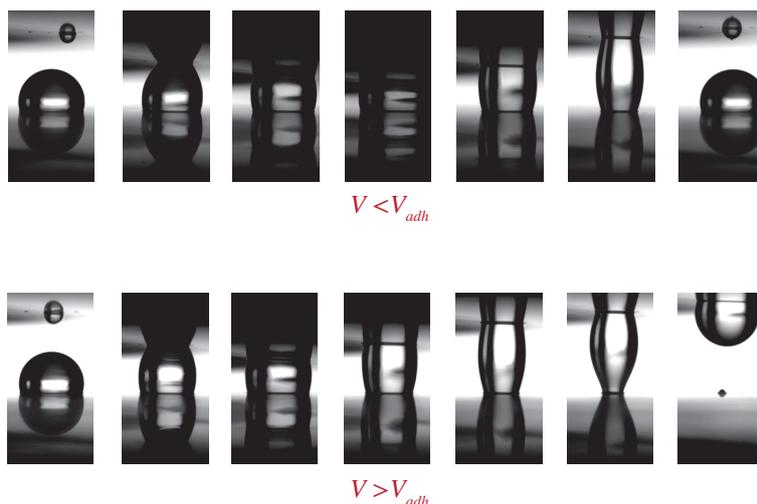


Fig. C: Adhésion visqueuse sur des LIS. Une goutte d'eau de 2  $\mu\text{L}$  est déposée sur une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité 5 mPa.s. Une LIS imprégnée d'huile silicone de viscosité 1000 mPa.s est mise en contact avec le haut de la goutte. Lorsque la surface du haut est tirée à petite vitesse ( $V = 800 \mu\text{m/s}$ ), la goutte reste posée sur la surface du bas. Lorsque la surface du haut est tirée à une vitesse légèrement plus grande ( $V = 900 \mu\text{m/s}$ ), la goutte se détache de la surface du bas et adhère à la surface du haut.

Une fois la goutte sur la surface du haut, il est possible de la redéposer en la mettant de nouveau en contact avec la surface du bas, et en tirant à une vitesse plus faible  $V < V_{adh}$  (Fig. D).

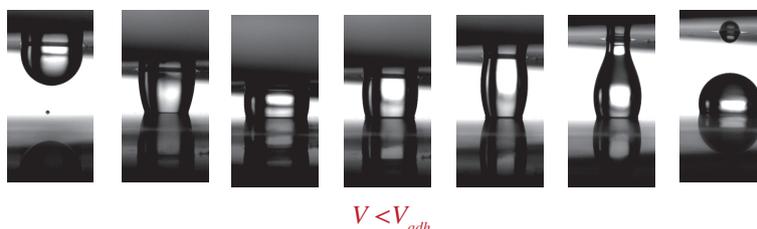


Fig. D: Dépôt d'une goutte sur une LIS. Une goutte d'eau de 2  $\mu\text{L}$ , accrochée sur une LIS imprégnée d'une huile très visqueuse ( $\eta_o = 1000 \text{ mPa.s}$ ), est déposée sur la LIS imprégnée d'huile peu visqueuse ( $\eta_o = 5 \text{ mPa.s}$ ). Après la mise en contact, la plaque du haut est tirée à une vitesse faible ( $V = 300 \mu\text{m/s}$ ). Il arrive cependant qu'une gouttelette satellite reste accrochée à la surface du haut.

La différence de vitesse de la ligne de contact en reculée sur ces deux LIS permet d'expliquer ce phénomène. Lorsque  $V$  est faible, la vitesse de démoillage imposée aux deux lignes de contact en reculée est suffisamment faible pour que ces lignes "suivent la cadence", à des vitesses similaires. La goutte s'étire, mais conserve des surfaces de contact équivalentes avec les LIS du haut et du bas. Les forces d'adhésion restent donc similaires, et leur contribution totale s'annule. La pesanteur maintient alors la goutte sur la surface du bas. Au contraire, si la plaque du haut est tirée à une vitesse  $V > V_{adh}$ , la ligne de contact sur la surface du haut, plus visqueuse, se rétracte moins rapidement que celle du bas. La surface du ménisque du haut étant alors supérieure, son adhésion est plus prononcée. La force d'adhésion globale est donc orientée vers le haut et permet la capture de la goutte. Ce mécanisme est réversible (Fig. D) et complètement répétable. En mettant de nouveau la goutte en contact avec la

surface du bas, l'expérience peut être ainsi reproduite.

Cette expérience se rapproche de plusieurs études récentes, notamment celle de Brau *et al.* [158] sur l'adhésion visqueuse de la langue des caméléons qui leur permet de faire adhérer, durant des temps très courts, des proies lourdes (Fig. Ea). Le lapement des chats repose également sur un principe analogue (Reis *et al.* [159], Fig. Eb). Cette expérience d'adhésion visqueuse des LIS ouvre donc sur une possible nouvelle application pour ces surfaces, à rebrousse-poil de leurs propriétés anti adhésives qui les ont rendues célèbres. En microrobotique par exemple, la nécessité de réaliser à haute fréquence des opérations complexes de saisie et lâchée de solides ou de liquides miniatures a conduit au développement de pinces capillaires (Lambert [160]). Les LIS pourraient offrir un paramètre de contrôle supplémentaire : la vitesse de traction.



Fig. E: Exemples de ponts capillaires visqueux. **a.** La langue du caméléon est couverte d'un liquide extrêmement visqueux. La présence de ce liquide couplée avec la vitesse de rétraction de sa langue permet au caméléon de capturer des proies de tailles significatives sur des temps très brefs (crédit : Brau *et al.* [158]). **b.** Lorsque le chat lape, un pont capillaire se forme entre le bol de lait et la langue du chat. Pour que le chat s'hydrate efficacement, il faut qu'un maximum de liquide reste sur la langue lorsque le pont capillaire se rompt.

Cette force d'adhésion verticale est également observée lors des impacts de gouttes sur des LIS. En effet, les gouttes qui impactent les LIS ne rebondissent pas nécessairement (Hao *et al.* [116]). L'absence de rebond de la goutte peut être attribuée au ménisque visqueux en dépression capillaire à sa périphérie. Le déplacement de ce ménisque visqueux entraîne une dissipation de l'énergie cinétique de l'impact. La goutte peut alors ne plus avoir suffisamment d'énergie pour rebondir. De plus, ce ménisque en dépression est à l'origine d'une force d'adhésion verticale, qui cloue la goutte à la surface. Les quelques articles étudiant les impacts sur les LIS n'ont cependant pas encore caractérisé cette adhésion liée à la présence du ménisque. Ces deux phénomènes s'opposant au rebond d'une goutte sont difficiles à discriminer. Afin d'isoler leur contribution respective, l'utilisation du montage expérimental récemment proposé par Raufaste *et al.* [161] (sans adhésion) et Chantelot *et al.* [162] (faible adhésion) paraît judicieuse : plutôt que de faire impacter une goutte sur une LIS, elle serait déposée sur une LIS soumise à une accélération sinusoïdale. Elle serait alors propulsée en l'air, comme sur une catapulte. En variant la viscosité de l'huile et les accélérations subies par la goutte, il serait ainsi possible de d'explorer, isolément, l'adhésion "statique" et sa composante "dynamique", liée à la dissipation visqueuse dans le ménisque d'huile.



# Bibliographie

- [1] K. Koch and W. Barthlott. Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces : an inspiration for biomimetic materials. *Phil. Trans. R. Soc.*, 367 :1487–1509, 2009. 2
- [2] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir*, 12(9) :2125–2127, 1996. 2
- [3] J. Bico, C. Marzolin, and D. Quéré. Pearl drops. *Europhysics Letters*, 47(2) :220–226, 1999. 2
- [4] W. Barthlott and C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 202(1) :1–8, 1997. 3
- [5] A. B. D. Cassie. Wettability of porous surfaces. (5) :546–551, 1944. 3
- [6] J. L. Barrat and L. Bocquet. Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface. *Physical Review Letters*, 82(23) :4671–4674, 1999. 3
- [7] E. Lauga and H. A. Stone. Effective slip in pressure-driven Stokes flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 489(489) :55–77, 2003. 3
- [8] C. H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C. M. Ho, and C. J. Kim. Effective slip and friction reduction in nanogated superhydrophobic microchannels. *Physics of Fluids*, 18(8), 2006. 3
- [9] P. Joseph, C. Cottin-Bizonne, J. M. Benoît, C. Ybert, C. Journet, P. Tabeling, and L. Bocquet. Slippage of water past superhydrophobic carbon nanotube forests in microchannels. *Physical Review Letters*, 97(15) :1–4, 2006. 3
- [10] C. Ybert, C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, P. Joseph, and L. Bocquet. Achieving large slip with superhydrophobic surfaces : Scaling laws for generic geometries. *Physics of Fluids*, 19(12), 2007. 3, 26, 88, 89, 92, 93
- [11] F. Feuillebois, M. Z. Bazant, and O. I. Vinogradova. Effective slip over superhydrophobic surfaces in thin channels. *Physical Review Letters*, 102(2) :16–19, 2009. 3
- [12] J. P. Rothstein. Slip on Superhydrophobic Surfaces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 42(1) :89–109, 2010. 3
- [13] P. Raux. *Interfaces mobiles : friction en mouillage nul et dynamiques de fronts*. PhD thesis, 2013. 3
- [14] T. Mouterde, G. Lehoucq, S. Xavier, A. Checco, C. T. Black, A. Rahman, T. Midavaine, C. Clanet, and D. Quéré. Antifogging abilities of model nanotextures. *Nature Materials*, 16(6) :658–663, 2017. 3, 4
- [15] D. Quéré. Wetting and Roughness. *Annual Review of Materials Research*, 38(1) :71–99, 2008. 3
- [16] R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 28(8) :988–994, 1936. 3
- [17] A. Lafuma and D. Quéré. Superhydrophobic states. *Nature Materials*, 2(7) :457–460, 2003. 3

- [18] G. McHale, S. Aqil, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton, and H. Y. Erbil. Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface. *Langmuir*, 21(24) :11053–11060, 2005. 4
- [19] D. Bartolo, F. Bouamrine, É Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet. Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces. *Europhysics Letters*, 74(2) :299–305, 2006. 4
- [20] T. Koishi, K. Yasuoka, S. Fujikawa, T. Ebisuzaki, and X. C. Zeng. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(21) :8435–8440, 2009. 4
- [21] E. Bormashenko, R. Pogreb, G. Whyman, and M. Erlich. Cassie-Wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces : Is the dynamic Cassie-Wenzel wetting transition a 2D or 1D affair ? *Langmuir*, 23(12) :6501–6503, 2007. 4
- [22] P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, D. Vollmer, and H.-J. Butt. How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(9) :3254–3258, 2013. 4
- [23] S. Anand, A. T Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith, and K.K Varanasi. Enhanced Condensation on Lubricant-Impregnated Nanotextured Surfaces. *ACS Nano*, 6(11) :10122–10129, 2012. 4, 19
- [24] X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, and L. Jiang. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography. *Advanced Materials*, 19(17) :2213–2217, 2007. 4
- [25] X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt, and D. Vollmer. Candle Soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating. *Science*, 335(6) :67, 2012. 4
- [26] C. Stamatopoulos, T. M. Schutzius, C. J. Köppl, N. El Hayek, T. Maitra, J. Hemrle, and D. Poulikakos. On the shedding of impaled droplets : The role of transient intervening layers. *Scientific Reports*, 6 :18875, 2016. 4
- [27] D. Quéré. Non-sticking drops. *Reports on Progress in Physics*, 68(11) :2495–2532, 2005. 4
- [28] T. S. Wong, S. H. Kang, S. K.Y. Tang, E. J. Smythe, B. D. Hatton, A. Grinthal, and J. Aizenberg. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*, 477(7365) :443–447, 2011. 4, 13, 17
- [29] A. Lafuma and D. Quéré. Slippery pre-suffused surfaces. *Epl*, 96(5) :1–5, 2011. 4, 18
- [30] B. R. Solomon, K. S. Khalil, and K. K. Varanasi. Drag Reduction using Lubricant-Impregnated Surfaces in viscous laminar flow. *Langmuir*, 30 :10970–10976, 2014. 4
- [31] H. F. Bohn and W. Federle. Insect aquaplaning : Nepenthes pitcher plants capture prey with the peristome, a fully wettable water-lubricated anisotropic surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(39) :14138–14143, 2004. 5
- [32] R. E. Johnson and R. H. Dettre. Contact Angle Hysteresis. III. Study of an Idealized Heterogeneous Surface. *The Journal of Physical Chemistry*, 68(7) :1744–1750, 1964. 6
- [33] R. H. Dettre and R. E. Johnson. Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(5) :1507–1515, 1965. 6
- [34] R.E. Johnson, R.H. Dettre, and D.a. Brandreth. Dynamic contact angles and contact angle hysteresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 62 :205–212, 1977. 6
- [35] J. F. Joanny and P.-G. de Gennes. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.*, 81(1) :552–562, 1984. 6

- [36] E. B Dussan. On the ability of drips or bubble to stick to non-horizontal surfaces of solids. *Journal of Fluid Mechanics*, 151 :1–20, 1985. [6](#)
- [37] H. Perrin, R. Lhermerout, K. Davitt, E. Rolley, and B. Andreotti. Defects at the Nanoscale Impact Contact Line Motion at all Scales. *Physical Review Letters*, 116(18) :1–5, 2016. [6](#)
- [38] K. Kawasaki. Study of wettability of polymers by sliding of water drop. *Journal of Colloid Science*, 15(5) :402–407, 1960. [6](#)
- [39] C. G. L. Furmidge. Studies at Phase Interfaces I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of Colloid Science*, 17 :309–324, 1962. [6](#)
- [40] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré. Rough wetting. *Europhysics Letters*, 55(2) :214–220, 2001. [8](#)
- [41] G. McHale, N. J. Shirtcliffe, S. Aqil, C. C. Perry, and M. I. Newton. Topography driven spreading. *Physical Review Letters*, 93(3) :036102–1, 2004. [8](#)
- [42] L. Courbin, E. Denieul, E. Dressaire, M. Roper, A. Ajdari, and H.A. Stone. Imbibition by polygonal spreading on microdecorated surfaces. *Nature Materials*, 6(9) :661–664, 2007. [8](#)
- [43] C. Ishino, M. Reyssat, E. Reyssat, K. Okumura, and D. Quéré. Wicking within forests of micropillars. *Epl*, 79(5), 2007. [8](#)
- [44] R. Xiao, R. Enright, and E.N. Wang. Prediction and Optimization of Liquid Propagation in Micropillar Arrays. *Langmuir*, 26(19) :15070–15075, 2010. [8](#)
- [45] S.J. Kim, M.-W. Moon, K.-R. Lee, D.-Y. Lee, Y.-S. Chang, and H.-Y. Kim. Liquid spreading on superhydrophilic micropillar arrays. *Journal of Fluid Mechanics*, 680 :477–487, 2011. [8](#)
- [46] E. Spruijt, E. Le Guludec, C. Lix, M. Wagner, and D. Quéré. Liquid filmification from menisci. *Epl*, 112(1), 2015. [8](#)
- [47] J. D. Smith, R. Dhiman, S. Anand, E. Reza-Garduno, R.E. Cohen, G. H. McKinley, and K. K. Varanasi. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matter*, 9(6) :1772–1780, 2013. [8](#), [13](#), [22](#), [30](#), [35](#), [36](#), [37](#)
- [48] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces : Third Edition*. 2011. [10](#), [22](#)
- [49] D. Daniel, J. V.I. Timonen, R. Li, S. J. Velling, and J. Aizenberg. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces. *Nature Physics*, 13(10) :1020–1025, 2017. [10](#), [11](#), [17](#), [48](#), [49](#), [52](#), [53](#)
- [50] P. Bourriane. *Non-mouillant et température application aux revêtements culinaires*. PhD thesis, 2016. [10](#), [16](#)
- [51] N. Vogel, R. A. Belisle, B. Hatton, T. S. Wong, and J. Aizenberg. Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers. *Nature Communications*, 4 :1–10, 2013. [13](#), [18](#), [22](#)
- [52] P. Kim, M. J. Kreder, J. Alvarenga, and J. Aizenberg. Hierarchical or Not? Effect of the Length Scale and Hierarchy of the Surface Roughness on Omniphobicity of Lubricant-Infused Substrates. *Nano Letters*, 13 :1793–1799, 2013. [13](#)
- [53] K. Rykaczewski, A. T. Paxson, M. Staymates, M. L. Walker, X. Sun, S. Anand, S. Srinivasan, G. H. McKinley, J. Chinn, J. H. J. Scott, and K. K. Varanasi. Dropwise condensation of low surface tension fluids on omniphobic surfaces. *Scientific Reports*, 4 :4158, 2014. [13](#)

- [54] A. K. Epstein, T.-S. Wong, R. A. Belisle, E. M. Boggs, and J. Aizenberg. Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(33) :13182–13187, 2012. [13](#), [17](#), [20](#)
- [55] X. Huang, J. D. Chrisman, and N. S. Zacharia. Omniphobic slippery coatings based on lubricant-infused porous polyelectrolyte multilayers. *ACS Macro Letters*, 2(9) :826–829, 2013. [13](#)
- [56] S. Sunny, N. Vogel, C. Howell, T. L. Vu, and J. Aizenberg. Lubricant-Infused Nanoparticulate Coatings Assembled by Layer-by-Layer Deposition. *Advanced Functional Materials*, 24(42) :6658–6667, 2014. [13](#)
- [57] P. Kim, T.-s. Wong, J. Alvarenga, M. J. Kreder, W. E. Adorno-martinez, and J. Aizenberg. Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance. *ASC Nano*, 6(8) :6569–6577, 2012. [13](#), [21](#)
- [58] A. B. Tesler, P. Kim, S. Kolle, C. Howell, O. Ahanotu, and J. Aizenberg. Extremely durable biofouling-resistant metallic surfaces based on electrodeposited nanoporous tungstite films on steel. *Nature Communications*, 6 :8649, 2015. [13](#), [19](#), [20](#)
- [59] P. Wang, D. Zhang, Z. Lu, and S. Sun. Fabrication of Slippery Lubricant-Infused Porous Surface for Inhibition of Microbially Influenced Corrosion. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 :1120–1127, 2015. [13](#)
- [60] N. MacCallum, C. Howell, P. Kim, D. Sun, R. Friedlander, J. Ranisau, O. Ahanotu, J. J. Lin, A. Vena, B. Hatton, T.-S. Wong, and J. Aizenberg. Liquid-Infused Silicone As a Biofouling-Free Medical Material. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 1(1) :43–51, 2014. [14](#), [19](#), [20](#)
- [61] A. Hourlier-Fargette, A. Antkowiak, A. Chateauminois, and S. Neukirch. Role of uncrosslinked chains in droplets dynamics on silicone elastomers. *Soft Matter*, 13(19) :3484–3491, 2017. [14](#)
- [62] P. Irajizad, M. Hasnain, N. Farokhnia, S. M. Sajadi, and H. Ghasemi. Magnetic slippery extreme icephobic surfaces. *Nature Communications*, 7 :13395–13402, 2016. [14](#), [21](#)
- [63] L. Wang and T. J. McCarthy. Covalently Attached Liquids : Instant Omniphobic Surfaces with Unprecedented Repellency. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(1) :244–248, 2016. [14](#)
- [64] J. H. Guan, É. Ruiz-Gutiérrez, B. B. Xu, D. Wood, G. McHale, R. Ledesma-Aguilar, and G. George Wells. Drop transport and positioning on lubricant-impregnated surfaces. *Soft Matter*, 13(18) :3404–3410, 2017. [16](#), [18](#)
- [65] J. Seiwert, C. Clanet, and D. Quéré. Coating of a textured solid. *Journal of Fluid Mechanics*, 669 :55–63, 2011. [17](#), [49](#), [51](#), [58](#), [71](#)
- [66] L. Landau and B. Levich. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. *Acta Physicochim. URSS*, XVII(1) :141–153, 1942. [17](#), [35](#), [45](#), [49](#), [71](#)
- [67] B.V. Derjaguin. Thickness of liquid layer adhering to walls of vessels on their emptying and the theory of photo- and motion-picture film coating. *Dokl. Acad. Sci. URSS*, 39 :13–19, 1943. [17](#), [35](#), [45](#), [49](#), [71](#)
- [68] E. Rio and F. Boulogne. Withdrawing a solid from a bath : How much liquid is coated ? *Advances in Colloid and Interface Science*, 247 :100–114, 2017. [17](#)
- [69] P. W. Wilson, W. Lu, H. Xu, P. Kim, M. J. Kreder, J. Alvarenga, and J. Aizenberg. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :581–585, 2013. [17](#)

- [70] A. Eifert, D. Paulssen, S. N. Varanakkottu, T. Baier, and S. Hardt. Simple Fabrication of Robust Water-Repellent Surfaces with Low Contact-Angle Hysteresis Based on Impregnation. *Advanced Materials Interfaces*, 1(3) :1300138–1300243, 2014. 17, 18, 25, 30
- [71] M. Muschi, B. Brudieu, J. Teisseire, and A. Sauret. Drop impact dynamics on slippery liquid infused porous surfaces : influence of oil thickness. *Soft Matter*, 2018. 17
- [72] M. J. Kreder, D. Daniel, A. Tetreault, Z. Cao, B. Lemaire, J. V. I. Timonen, and J. Aizenberg. Film dynamics and lubricant depletion by droplets moving on lubricated surfaces. *Physical Review X*, 8(3) :031053, 2018. 17
- [73] J. D. Smith, R. Dhiman, A. T. Paxson, C. J. Love, B.R. Solomon, and K. K. Varanasi. United States Patent : self-lubricating surfaces for food packaging and food processing equipment, 2015. 18
- [74] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten. Capillary flow as the cause of ring strins from dried liquid drops. *Nature*, 389 :827–829, 1997. 18
- [75] J. H. Guan, G. G. Wells, B. Xu, G. McHale, D. Wood, J. Martin, and S. Stuart-Cole. Evaporation of Sessile Droplets on Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPS). *Langmuir*, 31(43) :11781–11789, 2015. 18
- [76] J. T. Luo, N. R. Geraldi, J. H. Guan, G. McHale, G. G. Wells, and Y. Q. Fu. Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces and Droplet Transportation by Surface Acoustic Waves. *Physical Review Applied*, 7(1) :1–9, 2017. 18
- [77] J. B. Boreyko, G. Polizos, P. G. Datskos, S. A. Sarles, and C. P. Collier. Air-stable droplet interface bilayers on oil-infused surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(21) :7588–7593, 2014. 18
- [78] É. Ruiz-Gutiérrez, J. H. Guan, B. Xu, G. McHale, G. G. Wells, and R. Ledesma-Aguilar. Energy Invariance in Capillary Systems. *Physical Review Letters*, 118(21) :1–5, 2017. 18
- [79] N. Bjelobrck, H.-L. Girard, S. Bengaluru Subramanyam, H.-M. Kwon, D. Quéré, and K. K. Varanasi. Thermocapillary motion on lubricant-impregnated surfaces. *Physical Review Fluids*, 1(6) :063902, 2016. 18
- [80] V.C. Nikolayev, D. Beysens, A. Gioda, I. Milimouk, E. Katiushin, and J.-P. Morel. Water Recovery From Dew. *Journal of Hydrology*, 182 :19–35, 1996. 19
- [81] D. Carvajal, J.-G. Minonzio, E. Casanga, J. Muñoz, A. Aracena, S. Montecinos, and D. Beysens. Roof-integrated dew water harvesting in Combarbalá, Chile. *Journal of Water Supply : Research and Technology - Aqua*, 67(4) :357–374, 2018. 19
- [82] I. Lekouch, M. Muselli, B. Kabbachi, J. Ouazzani, I. Melnytchouk-Milimouk, and D. Beysens. Dew, fog, and rain as supplementary sources of water in south-western Morocco. *Energy*, 36(4) :2257–2265, 2011. 19
- [83] J. Ju, H. Bai, Y. Zheng, T. Zhao, R. Fang, and L. Jiang. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus. *Nature Communications*, 3 :1246–1247, 2012. 19
- [84] Y. Zheng, H. Bai, Z. Huang, X. Tian, F. Q. Nie, Y. Zhao, J. Zhai, and L. Jiang. Directional water collection on wetted spider silk. *Nature*, 463(7281) :640–643, 2010. 19
- [85] R. D. Narhe and D. A. Beysens. Water condensation on a super-hydrophobic spike surface. *Europhysics Letters*, 75(1) :98–104, 2006. 19

- [86] S. Anand, K. Rykaczewski, S. B. Subramanyam, D. Beysens, and K. K. Varanasi. How droplets nucleate and grow on liquids and liquid impregnated surfaces. *Soft Matter*, 11(1) :69–80, 2015. [19](#), [22](#), [23](#)
- [87] K. Rykaczewski, S. Anand, S. B. Subramanyam, and K. K. Varanasi. Mechanism of frost formation on lubricant-impregnated surfaces. *Langmuir*, 29(17) :5230–5238, 2013. [19](#), [21](#)
- [88] R. Xiao, N. Miljkovic, R. Enright, and E. N. Wang. Immersion condensation on oil-infused heterogeneous surfaces for enhanced heat transfer. *Scientific Reports*, 3 :1–6, 2013. [19](#), [20](#)
- [89] J. W. Costerton, Z. Lewandowski, D. E. Caldwell, D. R. Korber, and H. M. Lappin-Scott. Microbial Biofilms. *Annual Review of Microbiology*, 49(1) :711–745, 1995. [19](#)
- [90] D. C. Leslie, A. Waterhouse, J. B. Berthet, T. M. Valentin, A. L. Watters, A. Jain, P. Kim, B. D. Hatton, A. Nedder, K. Donovan, E. H. Super, C. Howell, C. P. Johnson, T. L. Vu, D. E. Bolgen, S. Rifai, A. R. Hansen, M. Aizenberg, M. Super, J. Aizenberg, and D. E. Ingber. A bioinspired omniphobic surface coating on medical devices prevents thrombosis and biofouling. *Nature Biotechnology*, 32(11) :1134–1140, 2014. [20](#)
- [91] P. Wang, Z. Lu, and D. Zhang. Slippery liquid-infused porous surfaces fabricated on aluminum as a barrier to corrosion induced by sulfate reducing bacteria. *Corrosion Science*, 93 :159–166, 2015. [20](#)
- [92] S. Amini, S. Kolle, L. Petrone, O. Ahanotu, S. Sunny, C. N. Sutanto, S. Hoon, L. Cohen, J. C. Weaver, J. Aizenberg, N. Vogel, and A. Miserez. Preventing mussel adhesion using lubricant-infused materials. *Science*, 357(6352) :668–673, 2017. [20](#)
- [93] H. Sojoudi, M. Wang, N. D. Boscher, G. H. McKinley, and K. K. Gleason. Durable and scalable icephobic surfaces : similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*, 12(7) :1938–1963, 2016. [20](#)
- [94] J. Lv, Y. Song, L. Jiang, and J. Wang. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing. *ACS Nano*, 8(4) :3152–3169, 2014. [20](#)
- [95] P. Tourkine, M. Le Merrer, and D. Quéré. Delayed freezing on water repellent materials. *Langmuir*, 25(13) :7214–7216, 2009. [20](#)
- [96] L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, and D. Gao. Anti-Icing superhydrophobic coatings. *Langmuir*, 25(21) :12444–12448, 2009. [20](#)
- [97] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J. A. Taylor, T. Krupenkin, and J. Aizenberg. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. *ACS Nano*, 4(12) :7699–7707, 2010. [20](#)
- [98] K. K. Varanasi, T. Deng, J. D. Smith, M. Hsu, and N. Bhate. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*, 97(23) :234102, 2010. [20](#)
- [99] S. A. Kulinich, S. Farhadi, K. Nose, and X. W. Du. Superhydrophobic surfaces : Are they really ice-repellent? *Langmuir*, 27(1) :25–29, 2011. [20](#)
- [100] S. Jung, M. Dorrestijn, D. Raps, A. Das, C. M. Megaridis, and D. Poulikakos. Are Superhydrophobic Surfaces Best for Icephobicity? *Langmuir*, 27 :3059–3066, 2011. [20](#)
- [101] S. Jung, M. K. Tiwari, N. V. Doan, and D. Poulikakos. Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces. *Nature Communications*, 3 :615, 2012. [20](#)
- [102] J. Chen, J. Liu, M. He, K. Li, D. Cui, Q. Zhang, X. Zeng, Y. Zhang, J. Wang, and Y. Song. Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion. *Applied Physics Letters*, 101(11) :95–98, 2012. [20](#)

- [103] J. C. Bird, R. Dhiman, H. M. Kwon, and K. K. Varanasi. Reducing the contact time of a bouncing drop. *Nature*, 503(7476) :385–388, 2013. 21
- [104] A. Gauthier, S. Symon, C. Clanet, and D. Quéré. Water impacting on superhydrophobic macrotextures. *Nature Communications*, 6 :2–7, 2015. 21
- [105] P. Chantelot, A. Mazloomi Moqaddam, A. Gauthier, S. S. Chikatamarla, C. Clanet, I. V. Karlin, and D. Quéré. Water ring-bouncing on repellent singularities. *Soft Matter*, 14(12) :2227–2233, 2018. 21
- [106] H. A. Stone. Ice-phobic surfaces that are wet. *ACS Nano*, 6(8) :6536–6540, 2012. 21
- [107] C. Semperebon, G. McHale, and H. Kusumaatmaja. Apparent Contact Angle and Contact Angle Hysteresis on Liquid Infused Surfaces. *Soft Matter*, 2016. 21, 22, 24
- [108] F. Schellenberger, J. Xie, N. Encinas, A. Hardy, M. Klapper, P. Papadopoulos, H.-J. Butt, and D. Vollmer. Direct observation of drops on slippery lubricant-infused surfaces. *Soft Matter*, 11(38) :7617–7626, 2015. 24, 25, 82
- [109] M. Tress, S. Karpitschka, P. Papadopoulos, J. H. Snoeijer, D. Vollmer, and H.-J. Butt. Shape of a sessile drop on a flat surface covered with a liquid film. *Soft Matter*, 13(20) :3760–3767, 2017. 24
- [110] E. S. Asmolov, T. V. Nizkaya, and O. I. Vinogradova. Enhanced slip properties of lubricant-infused grooves. *Physical Review E*, 98(3) :033103, 2018. 26, 27
- [111] C. Howell, T. L. Vu, C. P. Johnson, X. Hou, O. Ahanotu, J. Alvarenga, D. C. Leslie, O. Uzun, A. Waterhouse, P. Kim, M. Super, M. Aizenberg, D. E. Ingber, and J. Aizenberg. Stability of surface-immobilized lubricant interfaces under flow. *Chemistry of Materials*, 27(5) :1792–1800, 2015. 27
- [112] J. S. Wexler, A. Grosskopf, M. Chow, Y. Fan, I. Jacobi, and H. A. Stone. Robust liquid-infused surfaces through patterned wettability. *Soft Matter*, 11(25) :5023–5029, 2015. 28
- [113] J. S. Wexler, I. Jacobi, and H. A. Stone. Shear-driven failure of liquid-infused surfaces. *Physical Review Letters*, 114(16) :1–5, 2015. 28
- [114] I. Jacobi, J. S. Wexler, and H. A. Stone. Overflow cascades in liquid-infused substrates. *Physics of Fluids*, 27(8), 2015. 28
- [115] Yi. Liu, J. S. Wexler, C. Schönecker, and H. A. Stone. Effect of viscosity ratio on the shear-driven failure of liquid-infused surfaces. *Physical Review Fluids*, 1(7) :1–16, 2016. 28
- [116] C. Hao, J. Li, Y. Liu, X. Zhou, Y. Liu, R. Liu, L. Che, W. Zhou, D. Sun, L. Li, L. Xu, and Z. Wang. Superhydrophobic-like tunable droplet bouncing on slippery liquid interfaces. *Nature Communications*, 6 :7986, 2015. 27, 29, 159
- [117] J. H. Kim and J. P. Rothstein. Droplet Impact Dynamics on Lubricant-Infused Superhydrophobic Surfaces : The Role of Viscosity Ratio. *Langmuir*, 32(40) :10166–10176, 2016. 28
- [118] C. Lee, H. Kim, and Y. Nam. Drop impact dynamics on oil-infused nanostructured surfaces. *Langmuir*, 30(28) :8400–8407, 2014. 28, 29
- [119] C. Huh and L. E. Scriven. Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloid And Interface Science*, 35(1) :85–101, 1971. 34
- [120] E. B. Dussan V. and S. H. Davis. On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 65(1) :71–95, 1974. 34

- [121] P. G. De Gennes. Wetting : Statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 57(3) :827–863, 1985. [34](#), [35](#)
- [122] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, and J. Meunier. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81(2) :739–805, 2009. [34](#), [35](#)
- [123] J. H. Snoeijer and B. Andreotti. Moving Contact Lines : Scales, Regimes, and Dynamical Transitions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45(1) :269–292, 2013. [34](#), [35](#), [77](#), [95](#), [109](#)
- [124] T. Podgorski, J. M. Flesselles, and L. Limat. Corners, cusps, and pearls in running drops. *Physical Review Letters*, 87(3) :361021–361024, 2001. [34](#), [98](#), [99](#), [101](#)
- [125] N. Le Grand, A. Daerr, and L. Limat. Shape and motion of drops sliding down an inclined plane. *Journal of Fluid Mechanics*, 541 :293–315, 2005. [34](#), [98](#)
- [126] J. Lopez, C. A. Miller, and E. Ruckenstein. Spreading kinetics of liquid drops on solids. *Journal of Colloid And Interface Science*, 56(3) :460–468, 1976. [35](#)
- [127] L. H. Tanner. The spreading of silicone oil on horizontal surfaces. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 12(1838) :1473–1485, 1979. [35](#)
- [128] I. Cantat. Liquid meniscus friction on a wet plate : Bubbles, lamellae, and foams. *Physics of Fluids*, 25(3), 2013. [35](#), [41](#), [50](#)
- [129] É. Reyssat. Drops and bubbles in wedges. *Journal of Fluid Mechanics*, 748 :641–662, 2014. [42](#), [50](#)
- [130] M. Yahashi, N. Kimoto, and K. Okumura. Scaling crossover in thin-film drag dynamics of fluid drops in the Hele-Shaw cell. *Scientific Reports*, 6 :1–8, 2016. [62](#), [65](#), [66](#)
- [131] L. Keiser, K. Jaafar, J. Bico, and É. Reyssat. Dynamics of non-wetting drops confined in a Hele-Shaw cell. *Journal of Fluid Mechanics*, 845 :245–262, 2018. [62](#), [65](#), [66](#)
- [132] S. R. Hodges, O. E. Jensen, and J. M. Rallison. Sliding, slipping and rolling : The sedimentation of a viscous drop down a gently inclined plane. *Journal of Fluid Mechanics*, 512 :95–131, 2004. [68](#), [69](#), [72](#), [73](#)
- [133] L. Mahadevan and Y. Pomeau. Rolling droplets. *Physics of Fluids*, 11(9) :2449–2453, 1999. [69](#)
- [134] P. Aussillous and D. Quéré. Bubbles creeping in a viscous liquid along a slightly inclined plane. *Europhysics Letters*, 59(3) :370–376, 2002. [68](#), [69](#)
- [135] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10(2) :166–188, 1961. [71](#)
- [136] J. H. Snoeijer and J. Eggers. Asymptotic analysis of the dewetting rim. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 82(5) :1–8, 2010. [76](#), [78](#), [79](#), [85](#), [86](#)
- [137] F. Brochard-Wyart, J.M. di Meglio, and D. Quéré. Dewetting : growth of dry regions from a film covering a flat solid or a fiber. *C. R. Acad. Sci. II*, 304 :553–558, 1987. [77](#)
- [138] C. Redon, F. Brochard-Wyart, and F. Rondelez. Dynamics of dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, 66(6) :715–718, 1991. [77](#), [79](#)
- [139] P. G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Paris, 2002. [77](#)
- [140] P. G. De Gennes. Transformation process for a horizontal soap film. *C. R. Acad. Sci. II*, 303 :1275–1277, 1986. [78](#)
- [141] J. C. Flitton and J. R. King. Surface-tension-driven dewetting of Newtonian and power-law fluids. *Journal of Engineering Mathematics*, 50(2-3) :241–266, 2004. [78](#)

- [142] O. V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11(5) :714–721, 1976. 78
- [143] R. G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 2. Surfactants. *Journal of Fluid Mechanics*, 168(April 2006) :195–220, 1986. 78
- [144] G. Taylor. The Dynamics of Thin Sheets of Fluid. III. Disintegration of Fluid Sheets. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 253(1274) :313–321, 1959. 82
- [145] F. E. C. Culick. Comments on a Ruptured Soap Film. *Journal of Applied Physics*, 31(6) :1128–713, 1960. 82
- [146] J. D. McGraw, T. S. Chan, S. Maurer, T. Salez, M. Benzaquen, E. Raphaël, M. Brinkmann, and K. Jacobs. Slip-mediated dewetting of polymer microdroplets. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(5) :1168–1173, 2016. 95
- [147] O. Bäümchen and K. Jacobs. Slip effects in polymer thin films. *Journal of Physics Condensed Matter*, 22(3), 2010. 95
- [148] O. Bäümchen, L. Marquant, R. Blossey, A. Münch, B. Wagner, and K. Jacobs. Influence of slip on the Rayleigh-Plateau rim instability in dewetting viscous films. *Physical Review Letters*, 113(1) :1–5, 2014. 95
- [149] T. Podgorski. *Ruissellement en conditions de mouillage partiel*. PhD thesis, 2000. 98
- [150] E. Rio, A. Daerr, B. Andreotti, and L. Limat. Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line : Experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Physical Review Letters*, 94(2) :1–4, 2005. 98
- [151] J. H. Snoeijer, E. Rio, N. Le Grand, and L. Limat. Self-similar flow and contact line geometry at the rear of cornered drops. *Physics of Fluids*, 17(7) :1–12, 2005. 98
- [152] N. Le Grand-Piteira. *Ruissellement avec effets de mouillage : gouttes et méandres sur un plan incliné*. PhD thesis, 2006. 98
- [153] J. H. Snoeijer, N. Le Grand-Piteira, L. Limat, H. A. Stone, and J. Eggers. Cornered drops and rivulets. *Physics of Fluids*, 19(4) :1–11, 2007. 98
- [154] É. Lorenceau, F. Restagno, and D. Quéré. Fracture of a viscous liquid. *Physical Review Letters*, 90(18) :184501 (1–4), 2003. 98
- [155] T. D. Blake and K. J. Ruschak. A maximum speed of wetting, 1979. 98
- [156] G. Delon, M. Fermigier, J. H. Snoeijer, and B. Andreotti. Relaxation of a dewetting contact line. Part 2. Experiments. *Journal of Fluid Mechanics*, 604 :55–75, 2008. 98
- [157] G. Delon. *Nature de la transition de Landau-Levich*. PhD thesis, 2010. 98
- [158] F. Brau, D. Lanterbecq, L.-N. Zghikh, V. Bels, and P. Damman. Dynamics of prey prehension by chameleons through viscous adhesion. *Nature Physics*, 12(10) :931–935, 2016. 159
- [159] P. M. Reis, S. Jung, J. M. Aristoff, and R. Stocker. How cats lap : Water uptake by *Felis catus*. *Science*, 330(6008) :1231–1234, 2010. 159
- [160] P. Lambert. *Capillary forces in microassembly : modeling, simulation, experiments, and case study*. Springer Science & Business Media, 2007. 159
- [161] C. Raufaste, G. R. Chagas, T. Darmanin, C. Claudet, F. Guittard, and F. Celestini. Superpropulsion of Droplets and Soft Elastic Solids. *Physical Review Letters*, 119(10) :1–5, 2017. 159
- [162] P. Chantelot, M. Coux, L. Domino, B. Pype, C. Clanet, A. Eddi, and D. Quéré. Kicked drops. *Submitted to Physical Review Fluids*, 2018. 159





---

**Sujet : Dynamiques sur des surfaces texturées et imprégnées**

---

**Résumé :** En s'appuyant sur des expériences canoniques revisitées, cette thèse caractérise la dynamique de gouttes, de bulles, et de films minces sur des surfaces biomimétiques texturées et imprégnées d'huile. En contact avec des liquides aqueux, ces surfaces présentent quatre phases distinctes (les textures solides, l'huile, le liquide déposé et l'air) donnant naissance à une multitude d'interfaces dont le rôle est prédominant dans les dynamiques observées.

La friction visqueuse s'opposant au dévalement d'une goutte est caractérisée en fonction du rapport des viscosités de la goutte et de l'huile. Les résultats obtenus mettent en lumière le rôle essentiel du ménisque d'huile entourant le pied de la goutte. Par la suite, deux expériences mettant en jeu une ligne de contact en reculée sont étudiées. La première correspond au démouillage d'un film mince, la deuxième à l'instabilité de perlage. Dans ces deux cas, le comportement qualitatif correspond à celui reporté dans la littérature sur des surfaces solides. Cependant, une étude plus approfondie révèle que la présence de l'huile affecte significativement la dynamique. Les écoulements dans l'eau et dans l'huile doivent alors être pris en compte simultanément.

Ces travaux mettent ainsi en lumière l'originalité de ces surfaces, partiellement solides et partiellement liquides.

**Mots clés :** Surfaces texturées et imprégnées, gouttes, bulles, films minces, friction visqueuse, démouillage, instabilité de perlage, glissement, ménisques dynamiques

---

**Subject : Dynamics on liquid infused surfaces**

---

**Abstract:** This thesis aims at characterizing drops, bubbles and thin films dynamics on biomimetic textured surfaces, impregnated with oil (known as LIS in the literature). When an aqueous liquid is deposited on such surfaces, the four phases at stake (oil, air, textures and deposited liquid) generate multiple interfaces, playing a crucial role in the various dynamics observed.

The viscous friction opposing the motion of a drop on an inclined LIS at low capillary numbers is studied as a function of the oil/drop viscosity ratio. The results revealed the crucial role of the microscopic oil meniscus surrounding the foot of the drop. Then, two experiments focusing on the dynamics of a receding contact lines are studied: the dewetting of a thin aqueous film and the pearling instability. In both cases, the qualitative behavior is similar to the one reported in the literature on conventional solid surfaces. However, a deeper study reveals that the presence of oil changes quantitatively the dynamics. The flow in both the aqueous and the oil phases must then be taken into account simultaneously.

The results obtained in this work highlight the originality of those surfaces, and shed new light on the very peculiar role of the oil meniscus surrounding the contact lines.

**Keywords :** Liquid infused surfaces, drops, bubbles, thin films, viscous friction, dewetting, pearling instability, slip, liquid wedges