

Thèse de Doctorat présentée pour obtenir le titre de  
*Docteur de l'Université de Paris VI*

Spécialité :

Matière Condensée, Chimie & Organisation

Présentée par :

**José BICO**

Mécanismes d'imprégnation :  
Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux.

Soutenue le 9 Octobre 2000 devant le jury composé de :

Mme F. Brochard

Mme E. Charlaix

M. M. Deruelle

M. P.-G. de Gennes

M. E.J. Hinch

M. D. Quéré

M. H.A. Stone

Rapporteur

Président

Rapporteur



*Soutenance et pot de thèse passés, il m'est très agréable de remercier les différents acteurs de ce travail.*

*Je remercie tout d'abord Pierre-Gilles de Gennes de m'avoir accueilli dans son laboratoire et fait l'honneur de présider le jury de thèse. Son cours au Collège de France sur le mouillage constitue une référence incontournable de ce manuscrit. Je n'ai malheureusement pas suivi ce cours (j'étais alors au collège), mais j'espère que ses enseignements plus contemporains m'ouvriront de nouvelles voies d'exploration.*

*Je suis très reconnaissant à Élisabeth Charlaix et à Howard Stone d'avoir accepté avec sympathie le rôle des rapporteurs. J'espère que les efforts de traduction de ce dernier n'ont pas émoussé sa francophilie.*

*John Hinch s'est montré très chaleureux lors de mon tout premier exposé à l'occasion d'une rencontre "MIAMS" à Carry-le-Rouet. Je le remercie d'avoir suivi assidûment cette thèse, allant jusqu'à corriger les fautes d'anglais de nos articles.*

*Françoise Brochard m'a initiée à la physique du mouillage lors de ces cours de DEA. Je la remercie également de son intérêt pour ce travail et de ces nombreuses questions lors de mes séminaires.*

*Je remercie Martial Deruelle d'avoir accepté de faire partie du jury. Notre collaboration fut l'une des plus idéales que l'on puisse imaginer avec un partenaire industriel.*

*Enfin, à la frontière entre juges et partie, je remercie David Quéré qui m'a accompagné pendant ces trois années de thèse et durant mon stage de DEA. Toujours de bon conseil toutes catégories confondues (scientifique, technique, pédagogique, esthétique, culturelle ou même gastronomique), amoureux des "petites" expériences, champion du calcul d'ordres de grandeurs et parfait imprésario, David s'est montré tout à fait exceptionnel. Son enthousiasme et sa vitalité à toutes épreuves ont contribué à installer une ambiance chaleureuse au sein de son équipe en pleine expansion.*

*Financée par la société Rhône-Poulenc / Rhodia, cette thèse s'est enrichie de nombreuses interactions avec l'industrie. Je remercie en particulier Louis Vovelle qui m'a orienté vers le laboratoire puis a réussi à sauver une bourse soumise à de funestes aléas budgétaires. Je n'oublierai pas les discussions fructueuses avec Paul Branlard et Yves Giraud, puis plus récemment avec Patrick Maestro. Je saluerai leur large ouverture d'esprit qui ne fut jamais mise à défaut malgré les multiples déviations par rapport au sujet initial.*

*J'ai également eu l'inestimable chance de pouvoir collaborer avec Christian Marzolin de la société Saint Gobain avec qui nous avons entamé une riche réflexion sur les verres hydrophobes. Sans ses surfaces à picots d'une géométrie parfaite, la partie "Surfaces texturées" de ce manuscrit serait bien terne.*

*Je remercie aussi Armand Ajdari et Olivier Pouliquen qui m'ont donné un coup de pouce lors de ma recherche de postdoc.*

*Mes meilleurs souvenirs de ces quelques années restent cependant liés à l'ambiance quasi-familiale qui règne au laboratoire. Madeleine Veyssié puis Claudine Williams m'ont successivement accueilli dans leur drôle de maison en alliant l'hospitalité de gens du Sud à la chaleur des gens du Nord. Dans cette maison, point de portes closes. Une salle "conviviale"? quelle idée, autant utiliser le couloir : tout le monde l'emprunte! Tout favorise l'interaction entre les membres de cette grande famille et chacun a apporté à sa manière une petite touche à ce travail.*

*Au sein de la tribu de David, j'ai eu le plaisir de partager une grande partie de mon labeur avec mon jumeau de thèse Denis Richard. Son grand-père Pierre Lafore a également pris part au jeu en nous fournissant quelques spécimens de Ginkgo biloba dont deux pieds survivent encore sur mon balcon. Mécanicien et pilote hors pair, Denis m'a également fait profiter de sympathiques (parfois effrayantes) balades en scooter à travers les rues de Paris. Je lui souhaite une bonne intégration au pays des Vikings. Un grand merci à nos petites sœurs Pascale Aussillous et Élise Lorenceau qui ont relu soigneusement ce manuscrit et ont patiemment supporté mes jérémiades précédant la soutenance. Je suis sûr qu'elles prendront la relève avec bravoure. Nous avons adopté comme cousin Christophe Clanet (un gars du Sud) qui a suivi avec enthousiasme ce travail et a également relu le manuscrit. Malgré sa courte étape au sein de l'équipe, Christophe Tordeux a réalisé de très nombreuses mesures sur les surfaces texturées reprises dans ce manuscrit. Je n'oublierai pas Stéphanie Leroux avec qui j'ai réalisé de belles émulsions. Je lui souhaite de nombreux lendemains qui chantent.*

*Je remercie également Raymond Ober et Marie-Alice Guedeau-Boudeville (BooBoo) qui nous ont bien souvent dépannés, Raymond par ces talents en informatique et BooBoo par ces talents en chimie (et que nous avons bien souvent pillée).*

*Le grand cousin Élie Raphaël nous a très souvent aidés de ses conseils amicaux (je lui promets de ne pas corner le dernier livre qu'il m'a prêté). J'ai également eu la chance de collaborer quelques jours avec sa compagne Gervaise.*

*Autre pièce maîtresse du laboratoire : l'atelier. De très nombreuses idées d'expériences sont nées dans cette véritable caverne d'Ali Baba. Je remercie Daniel Détry, Michel Crasson et Gérard Barthélémy qui ont réalisé de multiples pièces indispensables aux expériences. Leurs conseils se sont bien souvent révélés très précieux.*

*Je remercie Marie-France Jestin, Françoise David et Déborah Dépost qui se sont occupées avec une efficacité prodigieuse de tous les problèmes administratifs. Je remercie également Florence Bonamy (que je remercie aussi pour son aide lors du pot) et Josette Come-Garry pour leur aide à la bibliothèque.*

*Je suis reconnaissant à tous les autres membres (présents ou passés) du laboratoire de l'aide qu'ils ont pu m'apporter. J'espère en produire une liste exhaustive : Achod Aradian (qui m'a divertit pendant la période de la rédaction avec ses bulles de savon), Martine Badeyan, Sébastien Bardon, Anne-Laure Bernard (et ses bons gâteaux au chocolat), Thomas Boutreux (un plongeur), Mario Cachile, Mauricio Carbajal, Anne-Marie Cazabat, Arnaud Chiche (Monsieur Granola, que j'ai bien failli noyer), Pascale Fabre, Xavier Fanton, Cyprien Gay (qui est en train de me trouver un logement à Boston), Ramin Golostanian, Hubert Hervé, Gilles Jandeau, Frédérique Kalb, Josélita Labirin, Claire Laurens, Liliane Léger (qui m'a fait découvrir le laboratoire), Paul Levinson, Amir Maldonado (spécialiste du guacamole), Ko Okomura (expert en vins français), Rimmelt Pit, Virginie Ponsinet, Maude Portigliati, Laurence Ramos, Florent Saulnier (qui s'est intéressé à mes histoires de bigouttes), Matthew Schneemilch, Dimitri Spoliansky, Caroline Tardivat, Olivier Théodoly (qui m'a piqué tous mes élèves de TD), Marie-Pierre Valignat (lady multisports), Damien Van Effenterre, François Vandenbrouck (spécialiste de la piperade), Tom Waight. Robert Méric m'a apporté une aide inestimable pour l'organisation du pot. J'ai même eu droit à une visite inoubliable du marché de Rungis pour cette occasion. Je remercie également Michel Dhanens qui a aussi participé à la préparation des victuailles. Je rajouterai quelques amis : Hervé Cottet (compagnon de voyages), Isabelle Maurin (et son joli panier de fleurs), Frédéric Restagno (mon jumeau de DEA qui m'a bien souvent hébergé à Lyon avec sa compagne Agnès), Olivier Sandre (star du petit écran), Nicolas Tsapis (qui a popularisé les bigouttes au Palais de la Découverte).*

*Je remercie enfin mes parents et ma famille qui m'ont constamment soutenu le long de mon parcours.*



# **Introduction générale**



---

Posons une goutte d'eau sur une vitre. Le résultat est en général banal : la goutte adopte une forme sphérique et s'accroche par son pourtour aux saletés présentes sur le verre. Essayons de la chasser en inclinant la vitre : la goutte reste figée ou dégouline en laissant une traînée derrière elle. Essayons au contraire de l'étaler au moyen d'un pinceau : le film laborieusement obtenu se déstabilise en une multitude de petites gouttes. Or d'un point de vue pratique, seules deux situations extrêmes présentent un intérêt majeur. On rêvera ainsi un pare-brise qui se débarrasserait de lui-même des gouttes de pluies qu'il reçoit, sans nécessiter l'usage d'un essuie-glace. Le peintre au contraire souhaitera que le film de peinture mouille parfaitement le mur et reste en place une fois étalé. Une solution consiste à jouer sur la composition des matériaux : une l'huile s'étale parfaitement sur du verre et une goutte d'eau glisse sans laisser de traces sur une poêle anti-adhésive. En général, cela ne suffit pas. Les hommes (à l'imitation de la nature) ont alors été conduits à agir sur un autre paramètre : la *texture* de la surface. Les plumes de canard sont très hydrophobes à cause de leur structure très divisée et le peintre dépose une couche d'enduit sur son mur avant d'appliquer la peinture.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous décrivons comment la géométrie d'une surface amplifie considérablement sa mouillabilité comme sa non-mouillabilité. Nous nous attachons, en particulier, à produire des relations quantitatives liant les propriétés de mouillage à la texture de la surface. Notre démarche nous conduit d'une part à mettre au point des revêtements *super-hydrophobes* sur lesquels une gouttelette d'eau peut dévaler et même rebondir, et d'autre part à montrer comment un liquide plus mouillant peut imprégner la texture d'une surface.

Le traitement d'une surface s'effectue en général de manière forcée : étalement par un pinceau, retrait d'un bain de peinture. Une méthode plus passive consiste à mettre en contact un matériau poreux avec un réservoir de liquide mouillant : ce dernier envahit alors le poreux spontanément. Cependant les pores restent bouchés et si nous voulons limiter le traitement à la surface, il faut vider activement le liquide en excès. En nous inspirant de ces phénomènes d'imprégnation, nous présentons, dans la seconde partie, une expérience de capillarité qui met en évidence le mouvement spontané d'un double-index dans un tube (*bigoutte filante*). Cet écoulement induit un dépôt de film d'un ou de deux liquides à l'arrière de cet index. Du point de vue pratique, un tel système permet donc de traiter, sans efforts, la surface d'un tube capillaire. Dans un premier temps, nous déterminons les conditions d'un tel mouvement. Nous nous intéressons ensuite à l'aspect dynamique du problème. Nous montrons en particulier

comment un effet auto-lubrificateur aide au transport de matières de très haute viscosité. Nous envisageons également l'utilisation de liquides réactifs qui peuvent par exemple conduire au dépôt d'un film de polymère derrière la bigoutte. Enfin, nous essayons de mettre en œuvre cette expérience dans des géométries plus complexes, en insistant sur les applications possibles de ce système et sur ses limites.

Nous abordons enfin, dans la troisième partie, l'étude de l'imprégnation d'un matériau poreux. Il est souvent commode (mais simplificateur) d'assimiler le poreux à un réseau de tubes capillaires. Nous avons été ainsi conduits à préciser les propriétés liées aux écoulements dans de tels capillaires, en complément naturel à l'étude des bigouttes, tout en discutant le cas de capillaires plus complexes que de simples tubes. Nous avons également tenté de prendre (très partiellement) en compte la complexité des structures poreuses, par rapport au cas plus simple des tubes : dans un poreux réel, la taille des pores est variable et de multiples chemins s'offrent au liquide. Cependant, cette complexité n'empêche pas un buvard d'être imprégné *par capillarité*. Nous nous efforçons d'étudier dans quelle mesure le suivi de la dynamique de l'imprégnation permet de caractériser la structure poreuse. Nous essayons enfin de jumeler les propriétés des capillaires à celles des surfaces texturées de la première partie afin de modéliser une dilution du front de dilution.

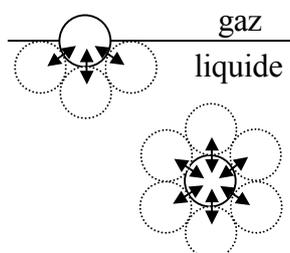
Ces années de thèse ont été aussi l'occasion de poser quelques jalons, au gré des circonstances, sur d'autres questions de mouillage et de dynamique des fluides aux interfaces. Nous avons inclus dans ce manuscrit, sous la forme de compléments, quelques-unes de ces études préliminaires : l'une par exemple, sur la remontée de bulles dans des microcapillaires, et l'autre sur les figures de corrosion résultant de l'attaque d'une fibre par un acide.

## Rappel sur les phénomènes superficiels

Ce manuscrit décrit une série d'expériences qui mettent en jeu des phénomènes de capillarité tels que le mouillage ou l'imprégnation d'un matériau solide. Nous rappelons ici très succinctement les propriétés superficielles des liquides intimement liées au thème étudié. Un complément plus spécialisé est présenté au début de chaque partie. Pour une introduction plus générale à la physique interfaciale on peut se référer au chapitre de Françoise Brochard dans *La juste argile* Daoud & Williams Ed. (1996). Le livre de Bouasse (*Capillarité*, 1924) demeure également une véritable bible dans le domaine. Des approches plus académiques sont également proposées dans les ouvrages de Shaw (1980) et Adamson (1997).

### *Le prix de l'interface*

Dans une phase condensée (liquide ou solide), les molécules sont soumises à des interactions cohésives avec leurs voisines. Créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion.



*Figure 0.1 : À l'interface, une partie des interactions cohésives entre les molécules est perdue (schéma repris de Shaw, 1980).*

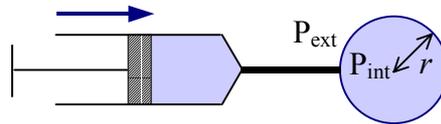
On définit par tension de surface, l'énergie par unité de surface qu'il faut apporter au système pour produire une interface. L'ordre de grandeur de cette quantité  $\gamma$  s'obtient en divisant une énergie d'interaction de van der Waals typique par une surface moléculaire :

$$\gamma \sim kT/a^2. \quad (0.1)$$

En prenant 1/40 eV pour l'énergie et 3Å pour la distance moléculaire, la tension de surface obtenue est alors de 45 mJ/m<sup>2</sup> (ou mN/m). Les liquides usuels ont en effet une tension de surface comprise entre 16 mN/m pour l'éther et 72 mN/m pour l'eau. Les métaux et les produits minéraux (le verre en particulier) sont plus cohésifs et leur tension est en général de quelques centaines de mN/m. Un liquide minimise spontanément son énergie de surface, c'est pourquoi une goutte de pluie est sphérique.

### *La loi de Laplace*

Une des conséquences de la tension interfaciale est un saut de pression lorsque l'on traverse une interface courbée. Pour le montrer, on peut calculer la pression qu'il faut appliquer sur le piston d'une seringue pour augmenter maintenir une goutte de liquide au bout de son aiguille.



*Figure 0.2 : Goutte d'eau au bout d'une seringue.*

Une variation infinitésimale  $dr$  du rayon  $r$  de la goutte se traduit par l'équilibre mécanique suivant :

$$(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) d(4\pi r^3/3) = \gamma d(4\pi r^2), \quad (0.2)$$

où  $P_{\text{int}}$  et  $P_{\text{ext}}$  désignent respectivement les pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte. On en déduit la loi de Laplace :

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + 2\gamma/r. \quad (0.3)$$

Pour une surface quelconque, on montre que cette relation s'écrit :

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (0.4)$$

où  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface considérée.

*La longueur capillaire*

Dans un verre d'eau, la surface du liquide n'adopte pas une forme sphérique. Elle est au contraire plane, sauf au niveau des ménisques dont l'extension ne dépasse pas quelques millimètres. En effet, la gravité devient prépondérante à grande échelle et occulte les effets de la capillarité. On définit la longueur capillaire, notée  $\kappa^{-1}$ , comme la frontière au-dessus de laquelle les effets liés à la tension de surface deviennent négligeables. L'égalité des pressions de Laplace et hydrostatique conduit à la relation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}, \quad (0.5)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide (ou plus exactement la différence de densité entre les deux fluides). Pour observer des phénomènes capillaires à grande échelle, on peut ainsi utiliser la microgravité ( $g \rightarrow 0$ ), comme le fait malgré lui le capitaine Haddock.



*On a marché sur la Lune, Hergé.*



## Première Partie

### Mouillage et non-mouillage de surfaces texturées



*Casa dos bicos, Lisbonne.*

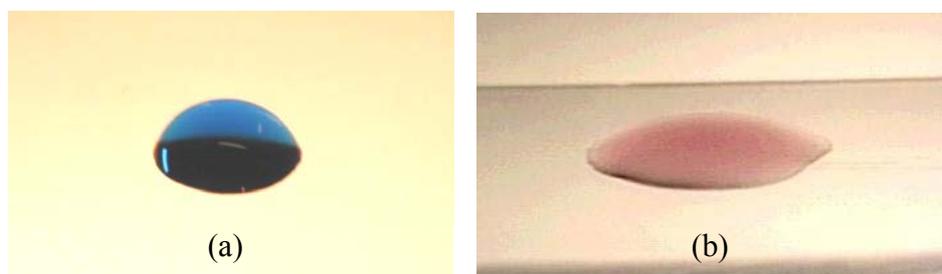


# I. Statique du mouillage nul

## I.1 Introduction

### *Perles d'eau*

Commençons par poser une goutte d'eau sur une vitre ou une autre surface plane. On observe généralement une lentille (aux contours souvent irréguliers) car l'eau ne mouille pas parfaitement les matériaux usuels. La même expérience réalisée avec de l'huile ou de l'alcool conduit à l'étalement complet du liquide sur la surface (sauf si on utilise une surface très peu adhérente comme une poêle à frire). Ces deux expériences sont illustrées sur la figure I.1.



*Figure I.1 : (a) Goutte d'eau posée sur une vitre, (b) même expérience avec de l'alcool.*

Posons à présent une goutte d'eau sur une feuille de misère : l'eau reste pratiquement sous la forme de perle et dévale la surface si celle-ci est légèrement inclinée! Cette "leçon de choses" illustrée sur la figure I.2 est réalisable avec de très nombreuses autres espèces végétales\* (choux, glaïeul, ginkgo biloba, nénuphar, lotus...), et animales (plumes de canard, ailes de papillons), mais également avec des surfaces artificielles comme les textiles anti-pluie.



*Figure I.2 : Perle d'eau posée sur une feuille de Setcreasea (variété de misère).*

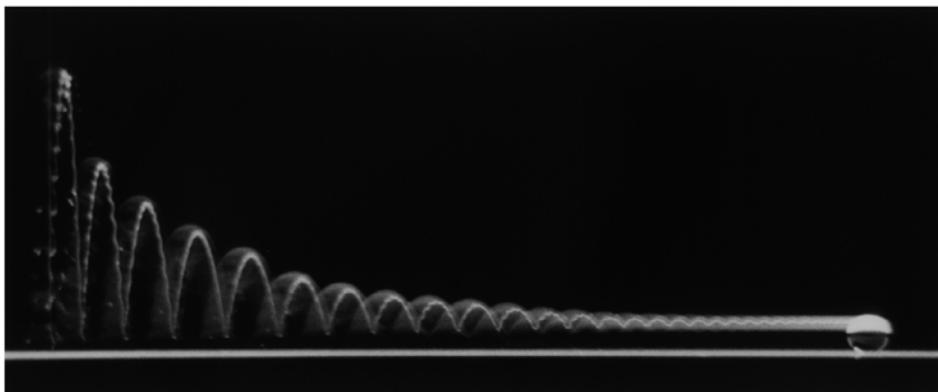
---

\* Pour une liste plus exhaustive, on pourra consulter l'article des botanistes Neinhuis et Barthlott (1997).

L'aspect hydrodynamique des écoulements de liquides sur ces surfaces a fait l'objet de la thèse récente de Denis Richard qui a également participé à la réflexion sur le *non-mouillage*. Nous mentionnerons à titre d'illustration quelques propriétés surprenantes de telles surfaces : un jet d'eau est réfléchi, une goutte d'eau rebondit après un impact ou roule si l'on incline la surface! Il n'en est pas du tout de même lorsque l'on observe la pluie tomber et ruisseler sur une vitre.



*Figure I.3 : Réflexion d'un jet d'eau sur une feuille de ginkgo biloba.*



*Figure I.4 : Rebonds multiples d'une goutte sur une surface superhydrophobe très légèrement inclinée. Cliché D.Richard.*

De telles surfaces ont enfin la remarquable propriété de s'auto-nettoyer : c'est "l'effet Lotus" mis en évidence par Barthlott et Neinhuis (1997). Les poussières et les germes déposés sur ces surfaces sont en effet entraînés avec le ruissellement de la pluie ou de la rosée. Les jeunes feuilles encore fragiles sont plus hydrophobes et donc mieux protégées que les feuilles "adultes", plus résistantes. Il en est de même pour les ailes de certains insectes pour lesquelles un nettoyage mécanique serait malaisé (Wagner *et al.*, 1995).

## I.2 Ingrédients de la *super-hydrophobie*

### I.2.1 Une surface très rugueuse

L'observation de ces surfaces *super-hydrophobes* au microscope électronique dévoile un relief extrêmement ciselé, aussi bien dans le cas de surfaces naturelles (feuille de ginkgo de la figure I.5a) que sur des surfaces artificielles développées par le groupe Kao au Japon (figure I.5b). Les plumes d'oiseau ou les textiles anti-pluie ont également un aspect découpé.

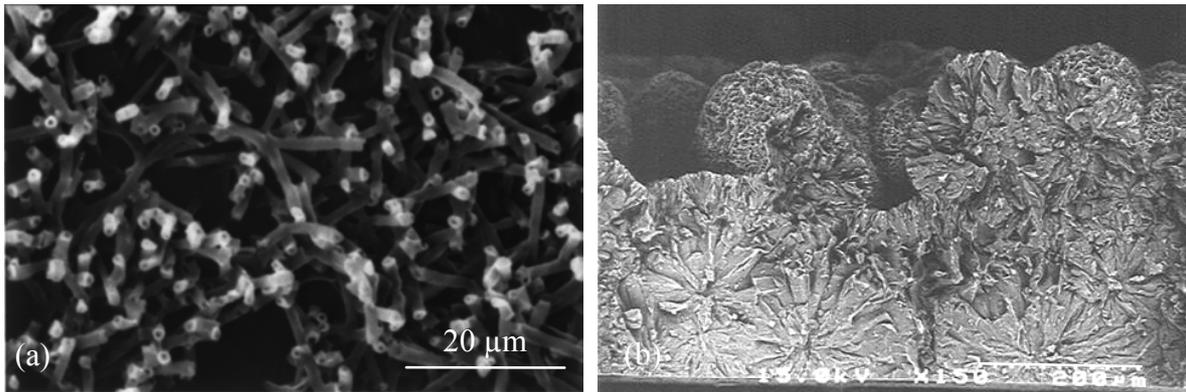


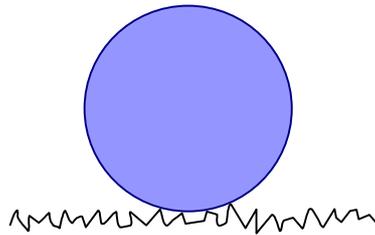
Figure I.5 : (a) Feuille de *ginkgo biloba* observée au MEB. Cliché W. Barthlott.  
(b) Surface *super-hydrophobe* japonaise. Cliché tiré de Onda et al. (1996).

### I.2.2 Un matériau hydrophobe

La rugosité ne suffit pas à rendre une surface *super-hydrophobe* : un papier buvard, pourtant très rugueux, absorbe l'eau (lisser ou *coucher* sa surface le rend d'ailleurs inefficace). Il faut également que le matériau dont est constituée la surface soit *hydrophobe*, c'est-à-dire que l'angle de contact de l'eau sur une surface lisse de ce même matériau soit supérieur à  $90^\circ$ . Cet angle vaut par exemple  $120^\circ$  pour l'eau sur le Téflon<sup>®</sup> et il est très difficile de dépasser cette valeur à moins d'utiliser un liquide exotique comme le mercure. Nous désignons par *super-hydrophobe* le cas extrême où l'angle est très voisin de  $180^\circ$  (supérieur à  $160^\circ$  dans la pratique). Dans cette dernière situation, la surface possède les propriétés remarquables que nous avons évoquées (figures I.3 et I.4). Les surfaces japonaises sont par exemple constituées de cires hydrophobes et il en est de même pour les feuilles végétales. Il est également bien connu que les plumes de canard sont graissées.

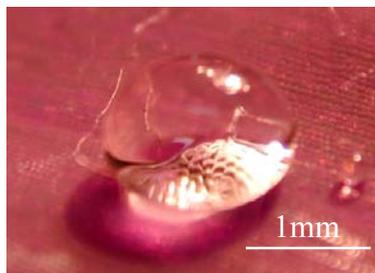
### I.2.3 Le tapis de fakir

Une goutte d'eau posée sur une telle surface reste sur les sommets de la rugosité car l'exploration des "vallées" est défavorisée par l'hydrophobie du matériau. Le liquide est ainsi en contact avec un peu de solide qu'il mouille mal et beaucoup d'air qu'il mouille encore moins. La goutte conserve alors une forme proche de celle qu'elle aurait dans l'air : celle d'une perle. La surface se comporte donc comme un tapis de fakir, les sommets de la rugosité jouant le rôle des pointes\*.



*Figure I.6 : Image du tapis de fakir.*

L'air présent sous la goutte est d'ailleurs décelable, car il rend le fond de la goutte réfléchissant, comme on peut l'observer sur la figure I.7.



*Figure I.7 : Goutte d'eau posée sur une feuille de Setcreasea.*

*La mise au point est faite sur le film d'air.*

L'image du tapis de fakir laisse présager une question que nous aborderons par la suite, qui est celle de l'empalement de la goutte. En effet, si la goutte est trop lourde ou les aspérités trop peu nombreuses, elle risque de s'enfoncer dans la rugosité de la surface!

---

\*Miwa *et al.* (2000) développent ce même argument pour expliquer la superhydrophobie de leurs surfaces. L'échelle de rugosité de ces surfaces étant de l'ordre de 100 nm, ces dernières sont transparentes (Nakajima *et al.*, 1999 et 2000).

### I.2.4 Une réalisation pratique : les *lycopodes*

*en collaboration avec Denis Richard*

L'étude de l'écoulement de liquides sur ces surfaces particulières nécessite des échantillons robustes de dimension et de forme ajustables à l'expérience. Nous avons donc cherché un moyen simple et peu onéreux de réaliser de telles surfaces en nous inspirant des deux ingrédients précédents : substrat hydrophobe et très aéré. Marie-Alice Guedau-Boudeville nous a fourni quelques précieux grammes de poudre de lycopode que l'on peut recueillir aisément en forêt. Il s'agit de microspores grossièrement sphériques d'un diamètre de 20  $\mu\text{m}$  et ressemblent à des polyèdres dont ne subsisteraient que les arêtes (figure I.8a). Leur structure extrêmement aérée est à l'origine de l'utilisation de ces matériaux comme *perceuses moléculaires* de vésicules. De manière plus insolite, cette poudre très inflammable (composée essentiellement de soufre) était jadis employée dans les spectacles pour simuler des éclairs.

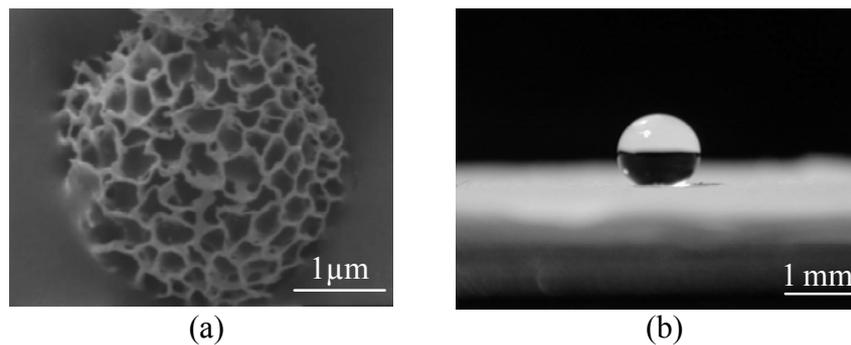


Figure I.8 : (a) Grain de lycopode observé au microscope électronique.

(b) Goutte d'eau posée sur surface recouverte de grains traités.

Cette poudre est rendue hydrophobe par le greffage d'une couche de chlorosilane fluoré ( $(\text{F}(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3)$ ) sur sa surface. La réaction est réalisée dans de l'octane anhydre et quelques gouttes de chlorosilane suffisent à traiter une dizaine de grammes de poudre. Celle-ci est ensuite rincée dans un Buchner avec de l'éthanol (qui annihile l'excès de réactif) puis séchée à l'étuve. Nous n'avons pas étudié en détail la structure de la couche greffée, mais si le traitement est efficace, l'eau n'imprègne plus la poudre. On peut enfin recouvrir n'importe quelle surface de ces grains en les collant avec du joint silicone pour salle de bain. Chen *et al.* (1999) ont également développé une méthode assez proche qui consiste tapisser une surface de petites billes sphériques en téflon. Ces surfaces bénéficient ainsi des propriétés *super-hydrophobes* que nous avons décrites (figure I.8b).



## I.3 Analyse quantitative

### I.3.1 L'expérience de Johnson et Dettre

Johnson et Dettre (1964) ont mesuré l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface en cire hydrophobe dont la rugosité, très importante au départ, s'atténue progressivement en recuisant le matériau. Cette méthode permet ainsi d'évaluer l'unique effet de la texture, la composition chimique du matériau restant constante.

#### *Les deux angles de contact*

En réalité, deux angles sont mesurés pour chaque état de la surface : un angle d'*avancée*  $\theta_a$  obtenu lorsque la ligne de contact avance de façon quasi-statique et un angle de *recul*  $\theta_r$  mesuré au recul (quasi-statique) de la ligne de contact. Un écart entre ces deux angles est la signature d'une *hystérésis* attribuée à des hétérogénéités de la surface, de nature chimique ou géométrique (ce qui laisse présager de l'effet complexe de la rugosité). Ces deux angles encadrent un angle de contact  $\theta$  d'*équilibre* que l'on mesurerait sur une surface parfaite. Le principe de la mesure de ces deux angles est schématisé sur la figure I.9.

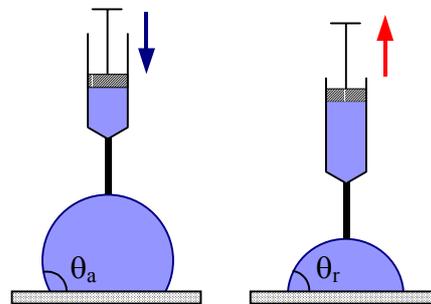


Figure I.9 : Mesure des angles d'avancée et de recul d'un liquide sur une surface.

#### *L'effet de la rugosité*

L'évolution de la rugosité en fonction du nombre de recuits de la surface est difficile à évaluer de manière quantitative. L'effet sur les angles de contact est cependant considérable, comme on le constate sur la figure I.10. L'angle d'avancée commence par s'élever et l'angle de recul par diminuer lorsque la rugosité augmente : une rugosité modérée amplifie donc l'hystérésis de la surface. Puis, on observe cependant un brusque saut des deux angles de contact vers une

valeur proche de 160, pour un certain seuil en rugosité. L'écart entre les deux angles est alors considérablement diminué!

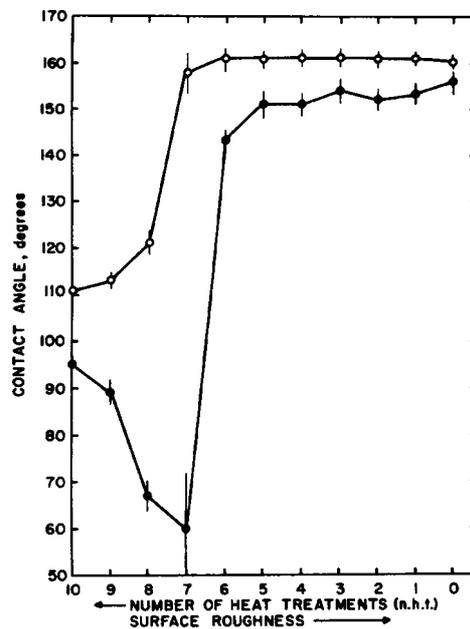


Figure I.10 : Évolution des angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de recuits (et donc de la rugosité) de la surface, figure tirée de Johnson et Dettre (1964).

#### L'interprétation de Dettre et Johnson (1964)

Les auteurs ont modélisé la surface par une sinusoïde de longueur d'onde donnée mais dont l'amplitude diminue progressivement au cours de chaque recuit. Tant que la surface reste très peu vallonnée, le liquide à son contact l'épouse complètement (figure I.11a). Par contre si le relief est très marqué, la formation de poches d'air peut être favorisée et on retrouve l'effet tapis de fakir (figure I.11b). La ligne de contact du liquide sur le solide se place alors à une position telle que l'on retrouve l'angle d'équilibre  $\theta$ , une surface étant idéale à très petite échelle. Notons que la courbure de l'interface liquide / air est donnée par le rayon macroscopique de la goutte (la pression du liquide, donnée par la relation de Laplace est uniforme). Si l'échelle de la rugosité est très petite devant la taille de la goutte, l'interface liquide / air est donc quasiment plane entre deux sommets.

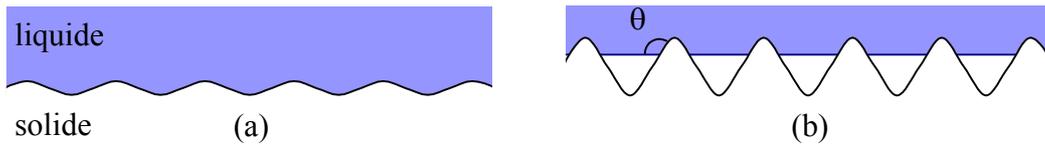


Figure I.11 : Pour une faible amplitude de la rugosité le liquide épouse la surface (a). En revanche, dès que le relief est suffisamment relevé, des poches d'air apparaissent sous le liquide (b).

Le profil d'une telle surface modèle est donné par l'expression :

$$z = a \sin(kx), \quad (\text{I.1})$$

$a$  étant l'amplitude de la rugosité et  $k$  sa fréquence spatiale.

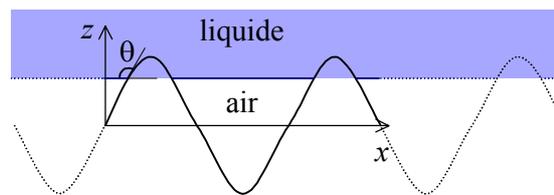


Figure I.12 : Surface sinusoidale modèle.

Lorsque de l'air est présent sous le liquide, l'abscisse  $x$  de la ligne de contact vérifie donc :

$$-\tan\theta = \dot{z} = ka \cos(kx), \quad (\text{I.2})$$

ceci n'est possible qu'à la condition :

$$ka \geq |\tan\theta|. \quad (\text{I.3})$$

À fréquence spatiale donnée, les poches d'air n'apparaissent que pour une amplitude suffisamment élevée de la rugosité. Pour un angle de  $120^\circ$ , le produit critique  $ka$  vaut ainsi 1,73. Ce produit diverge lorsque l'angle de contact se rapproche de  $90^\circ$ , seule une surface extrêmement rugueuse peut alors maintenir les poches d'air.

Une rugosité est souvent caractérisée par un facteur  $r$  qui est le rapport entre l'aire réelle développée par une surface et son aire apparente, projection de la précédente. Ce terme est donc défini par la relation :

$$r = \frac{k}{2\pi} \int_0^{2\pi/k} (1 + \dot{z}^2)^{1/2} dx. \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas d'une surface sinusoïdale,  $r$  ne dépend donc que du produit  $ka$  (invariance par homothétie) :

$$r(ka) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (1 + (ka)^2 \cos^2 \omega)^{1/2} d\omega. \quad (\text{I.5})$$

Cette intégrale ne se résoud pas analytiquement, mais il est aisé de déterminer ses deux comportements limites :

$$r(ka) \simeq 1 + (ka)^2/4, \text{ pour } ka \ll 1, \quad (\text{I.6})$$

$$r(ka) \simeq 2ka/\pi, \text{ pour } ka \gg 1.$$

La résolution numérique de l'expression (I.5) est tracée sur la figure I.13 (et comparée aux lois limites (I.6)).

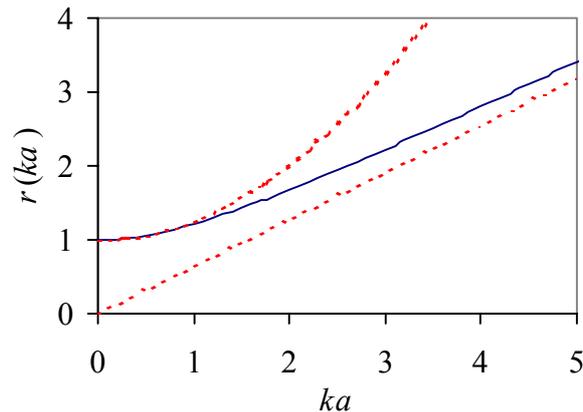


Figure I.13 : Résolution numérique des expressions (I.5) (ligne continue) et (I.6) (pointillés).

En terme de rugosité, l'air n'est donc piégé que si le facteur  $r$  est supérieur à une valeur critique. Pour un angle de contact de  $120^\circ$ , cette valeur critique est de 1,54.

La prise en compte de l'hystérésis de l'angle de contact serait très complexe. Une modélisation théorique de ce phénomène a été abordée par Joanny (1985) dans la limite d'hétérogénéités diluées, mais son utilisation reste délicate. Il semble cependant intuitif que l'hystérésis est amplifiée par la rugosité tant que le liquide épouse parfaitement la surface. Par contre lorsque la rugosité est telle que le liquide repose uniquement sur ses sommets, on conçoit que les points d'ancrage puissent être moins nombreux et que l'hystérésis soit ainsi diminuée (l'hystérésis sur une surface d'air est nulle).

### I.3.2 Deux modèles : Wenzel *versus* Cassie-Baxter

Deux paramètres de la rugosité :  $r$  et  $\phi_S$

L'approche de Dettre et Johnson met en évidence deux situations de mouillage possibles : le liquide épouse parfaitement les modulations de la surface ou repose uniquement sur les sommets de la rugosité. Dans le premier cas, la rugosité est évaluée par le paramètre  $r$  (figure I.11a) ; en revanche, dans la seconde situation, le liquide n'est en contact qu'avec une fraction  $\phi_S$  de la surface et développe une fraction  $\phi_{\text{air}}$  d'interface avec l'air (figure I.11b). Pour une surface à créneaux, la somme de  $\phi_S$  et de  $\phi_{\text{air}}$  vaut 1. Notons que  $r$  et  $\phi_S$  sont complètement indépendants. Les deux surfaces schématisées sur la figure I.14 ont par exemple la même fraction  $\phi_S$ , mais diffèrent par leur facteur de rugosité.

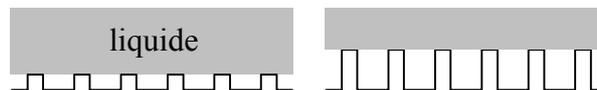


Figure I.14 : Surfaces de même fraction  $\phi_S$  mais de rugosité  $r$  différente.

Remarquons que dans le cas de structures anguleuses, l'angle de contact peut se situer sur toute une gamme qui dépend de l'angle d'équilibre  $\theta$  du liquide sur le solide et de l'angle géométrique  $\varphi$  de la structure. Cet effet nommé canthotaxie est illustré sur la figure I.15.

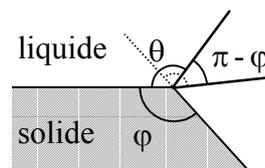


Figure I.15 : Canthotaxie sur un solide anguleux.

La plage des angles accessibles (par rapport à la verticale) est alors donnée par  $\pi - \varphi$ . C'est ce même effet qui explique que l'on peut "sur-remplir" un verre d'eau.

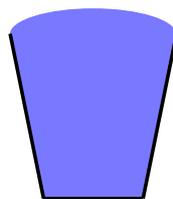


Figure I.16 : Verre d'eau "sur-rempli".

*La loi de Young*

Posons une goutte sur un solide plan et lisse. En absence de tout phénomène d'hystérésis, elle adopte un angle de contact d'équilibre avec le solide. Comme cette configuration correspond à un minimum d'énergie de surface, un déplacement infinitésimal de la ligne de contact n'engendre pas de variation d'énergie.

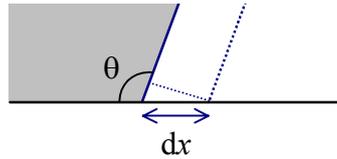


Figure I.17 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane.

Si  $L$  est l'extension latérale de la ligne, la variation d'énergie mise en jeu par le déplacement  $dx$  est donnée par :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})Ldx + \gamma \cos\theta Ldx, \quad (I.7)$$

$\gamma_i$  désignant respectivement les tensions interfaciales solide / liquide, solide / air et liquide / air.

L'annulation de  $dE$  conduit à la relation de Young :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma}. \quad (I.8)$$

*La loi de Wenzel*

Wenzel (1936) a développé le même type d'argumentation en considérant un liquide qui épouse parfaitement une surface de rugosité  $r$ . Dans ce cas l'angle de contact apparent  $\theta^*$  diffère de l'angle d'équilibre.

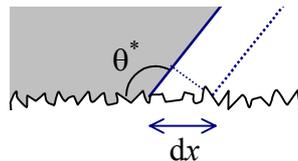


Figure I.18 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface rugueuse dans le cas où le liquide épouse la rugosité.

Lors d'une variation infinitésimale de la ligne contact, le bilan d'énergie est très proche de la relation (I.7) mais la surface du solide est amplifiée par le facteur  $r$  :

$$dE^* = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})Ldx + \gamma \cos\theta^* Ldx. \quad (I.9)$$

En toute rigueur, ce développement n'est valable que si l'échelle des rugosités est inférieure au déplacement  $dx$  (infinitésimal!). Bien que la simplification du problème à une dimension soit donc un peu abusive, il s'effectue néanmoins une moyenne sur toute l'extension de la ligne contact. Ce calcul de variation d'énergie n'a donc de sens que si la longueur  $L$  est grande devant l'échelle de la rugosité. Wolansky et Marmur (1998) obtiennent cette même condition par un calcul de thermodynamique plus complexe.

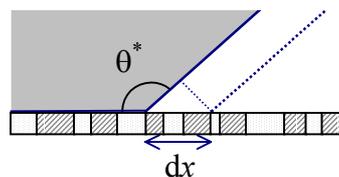
Si on annule  $dE^*$  et remplace la différence  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$  par l'expression (I.8), on obtient la loi de Wenzel :

$$\cos\theta^* = r \cos\theta. \quad (I.10)$$

Le facteur  $r$  est par construction supérieur à l'unité. La rugosité amplifie donc le caractère hydrophobe de la surface. La relation fait apparaître un angle de contact  $\theta_c$  critique au-delà duquel le cosinus de l'angle apparent  $\theta^*$  est inférieur à  $-1$ . Cet angle critique est donné par la relation  $\cos\theta_c = -1/r$ . Mais très généralement, un angle de  $180^\circ$  ne peut être atteint, comme nous allons le voir ci-après.

#### *La relation de Cassie-Baxter*

Cassie et Baxter (1944) se sont également intéressés au mouillage de surfaces hétérogènes, modélisées par un puzzle composé de deux types de pièces chimiquement différentes. Chacun des matériaux est caractérisé par un angle de contact propre pour un liquide donné. Afin de déterminer l'angle de contact apparent sur cette surface mixte, on peut à nouveau imposer un déplacement infinitésimal de la ligne de contact.



*Figure I.19 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface mixte.*

Si  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont les fractions de la surface occupées par les deux types de matériau, la variation d'énergie est donnée par :

$$dE^* = \phi_1(\gamma_{S_1L} - \gamma_{S_1V})Ldx + \phi_2(\gamma_{S_2L} - \gamma_{S_2V})Ldx + \gamma \cos\theta^* Ldx = 0, \quad (I.11)$$

où  $S_1$  et  $S_2$  désignent les deux variétés de solide. L'introduction de la relation de Young pour chaque solide conduit ainsi à la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos\theta^* = \phi_1 \cos\theta_1 + \phi_2 \cos\theta_2, \quad (I.12)$$

$\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de contact du liquide sur chacun des matériaux. Cette relation se généralise sans aucune difficulté si d'autres pièces viennent s'ajouter au puzzle.

Lorsque la rugosité est importante, le liquide repose sur une surface composée de solide et d'air. L'angle de contact sur de l'air valant  $180^\circ$ , l'angle apparent est donné par la relation :

$$\cos\theta^* = \phi_S \cos\theta - \phi_{\text{air}}. \quad (I.13)$$

Dans le cas de surfaces à crêneaux analogues à celles illustrées figure I.14, la somme des deux fractions  $\phi_S$  et  $\phi_{\text{air}}$  vaut 1 et la relation (I.13) s'écrit :

$$\cos\theta^* = -1 + \phi_S(\cos\theta + 1). \quad (I.14)$$

Les deux lois de Wenzel et de Cassie-Baxter sont comparés sur la figure I.10 suivante.

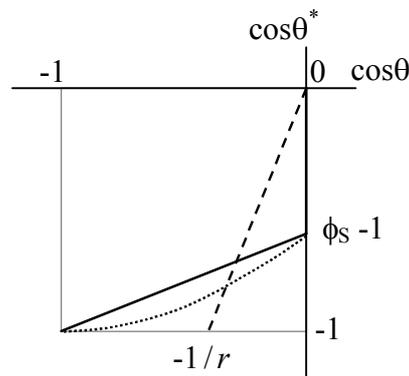


Figure I.10 : (a) Comparaison des lois de Wenzel (I.10) (tirets) et Cassie-Baxter (I.14) (ligne continue), (b) Loi de Cassie-Baxter (I.17) pour une surface à picots arrondis (pointillés).

La loi de Cassie-Baxter (I.14) diffère notablement de la loi de Wenzel (I.10), qui prévoit une élévation progressive de l'angle apparent  $\theta^*$  lorsque l'angle de contact  $\theta$  augmente. L'expression (I.14) prédit au contraire un brusque saut de l'angle apparent dès que l'angle  $\theta$  dépasse  $90^\circ$ , et ce d'autant plus que  $\phi_S$  est petit. En revanche, son évolution est par la suite plus modérée. En particulier, aucune transition de non-mouillage n'apparaît ;  $\theta^*$  ne tend vers  $180^\circ$  que de manière asymptotique.

De manière plus générale, les fractions  $\phi_S$  et  $\phi_{\text{air}}$  dépendent de l'angle de contact  $\theta$ . La ligne de contact s'ajuste localement de manière à vérifier la relation de Young. Supposons par exemple que la surface comporte des picots hémisphériques. La ligne de contact adopte alors une position intermédiaire entre le sommet et la base des picots.

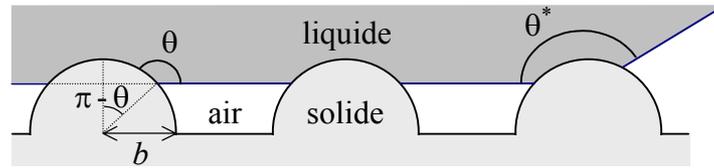


Figure I.21 : ajustement de la ligne de contact sur des picots hémisphériques.

Si  $\phi_b$  est la fraction de surface occupée par la base des picots de rayon  $b$ , le rapport entre la surface solide recouverte de liquide et surface projetée est donné par :

$$\phi_S = (1 + \cos\theta) \phi_b. \quad (\text{I.15})$$

On obtient cette relation en multipliant l'aire d'une calotte recouverte de liquide par le nombre de picots par unité de surface. La fraction de surface occupée par l'air est elle donnée par :

$$\phi_{\text{air}} = 1 - \phi_b \sin^2\theta. \quad (\text{I.16})$$

Dans ces conditions, l'équation (I.13) s'écrit :

$$\cos\theta^* = -1 + \phi_S (\cos\theta + 1)^2. \quad (\text{I.17})$$

Cette relation est ainsi très proche de l'expression (I.14). Cependant, l'angle apparent tend plus vite encore vers  $180^\circ$ .

*Des tensions de lignes?*

Créer une interface coûte de l'énergie. De la même manière, créer une ligne de contact se traduit par une variation d'énergie. Celle-ci est égale au produit de la longueur  $L$  de la ligne de contact par une tension de ligne  $\tau$ . Cette donnée reste très floue et il semble même difficile d'en évaluer théoriquement le signe (Dobbs, 1998 par exemple). La tension de ligne résultant d'interactions moléculaires, un argument de dimensions permet cependant d'en estimer l'amplitude. Elle apparaît en effet comme le rapport d'une énergie typique de l'ordre de  $kT$  sur une distance moléculaire  $a$  :

$$\tau \sim kT/a \sim 10^{-11} \text{ J/m}, \quad (\text{I.18})$$

avec  $kT \sim 1/40 \text{ eV}$  et  $a \sim 3\text{\AA}$ . Cette valeur est si faible que les effets des tensions de lignes sont en général complètement négligeables. Des mesures expérimentales fournissent des ordres de grandeurs comparables (Dussaud et Vigner-Adler, 1997). Cependant, la présence des poches d'air amplifie considérablement la longueur de la ligne de contact sous la goutte, ce qui pourrait augmenter l'effet des tensions de lignes. Si  $b$  est l'extension caractéristique des aspérités, leur nombre moyen par unité de surface vaut  $\phi_s/b^2$ . La prise en compte de la tension de ligne rajoute dans le bilan d'énergie (I.11) le terme donné par  $(\tau \phi_s / b)Ldx$ . L'effet de la tension de ligne n'est donc sensible que si  $\tau/b$  est du même ordre que la tension de surface  $\gamma$ . Comme celui-ci vaut  $kT/a^2$ , cette condition revient à comparer la dimension microscopique  $a$  à la taille caractéristique d'une aspérité  $b$ . Dans la limite des structures microniques que nous décrivons, *la tension de ligne est donc complètement négligeable.*

### I.3.3 Les surfaces japonaises

Des chercheurs du groupe Kao (Onda *et al.* (1996) et Shibuichi *et al.* (1996)) ont proposé une expérience proche de celle de Johnson et Dettre, en réalisant des surfaces en cire hydrophobe de différentes rugosités. La surface la plus rugueuse est illustrée sur la figure I.5b.

En utilisant des liquides plus ou moins mouillants (mélanges d'eau et de dioxane), les auteurs ont pu comparer l'angle de contact  $\theta^*$  d'un liquide donné sur une surface rugueuse par rapport à l'angle  $\theta$  sur une surface lisse de même nature chimique. Ces résultats sont portés sur la figure I.22.

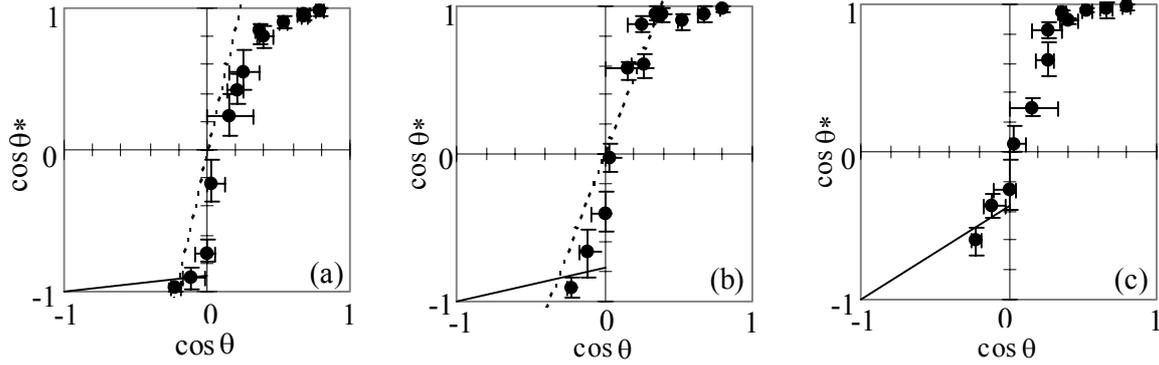


Figure I.22 : Mesure de l'angle de contact apparent  $\theta^*$  en fonction de l'angle de contact sur une surface lisse pour différentes rugosités : (a)  $r \approx 4,4$ , (b)  $r \approx 2,6$ , (c)  $r$  non mesurée mais plus faible (figures reprises de Shibuichi et al., 1996). Les tirets correspondent à la loi de Wenzel et les lignes continues résultent d'un ajustement de  $\phi_s$  dans la relation (I.14).

Les auteurs attribuent les propriétés super-hydrophobes de leurs surfaces au caractère fractal de la rugosité. Cependant cette considération plus "contemporaine" de la rugosité ne conduit, après un développement mathématique développé par Hazlett (1989), qu'à la relation de Wenzel (I.10). Le facteur  $r$  est alors donné par la relation :

$$r = (l_{\max}/l_{\min})^{2-d}, \quad (\text{I.19})$$

où  $l_{\max}$  et  $l_{\min}$  sont les longueurs de coupure du comportement fractal, et  $d$  la dimension fractale de la surface. Ces paramètres sont mesurés à partir de clichés à différentes échelles au microscope à balayage électronique. Les valeurs de  $r$  utilisées dans la figure I.22 sont issues de relation (I.19).

La loi de Wenzel prédit une évolution linéaire du cosinus de l'angle apparent, qui ne rend pas compte des résultats expérimentaux : on observe un brusque saut qui correspond plutôt à une description de type Cassie-Baxter. L'inconvénient de ces surfaces est la complexité de leur rugosité et il est difficile de comparer la valeur de  $\phi_s$  déduite de l'ajustement de la relation (I.14) aux caractéristiques géométriques de l'échantillon. Ceci nous a ainsi conduits à utiliser des surfaces de texture parfaitement calibrée, étude qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### I.3.4 Surfaces lithographiées

Une collaboration avec Christian Marzolin de la société Saint-Gobain nous a conduits à utiliser des surfaces de texture parfaitement contrôlées élaborées par lithographie\*. Le procédé (Marzolin, 1998) consiste à mouler un gel de silice sur un motif gravé par photolithographie sur une résine. Le gel est ensuite appliqué sur un wafer de silicium et placé dans un four à 1100°C pendant 2h. Ce traitement produit ainsi des surfaces de silice hydrophile dont la texture est parfaitement définie. Nous avons utilisé les trois types de structures illustrées sur la figure I.23 : picots, trous cylindriques et sillons.

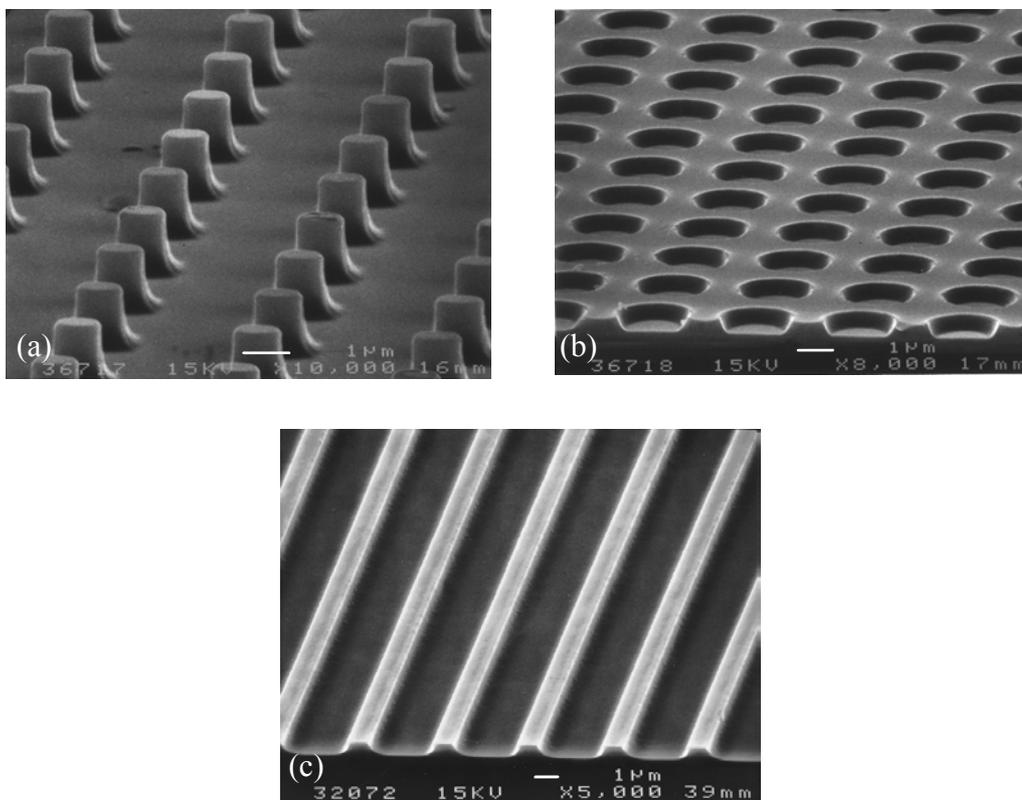


Figure I.23 : Clichés au microscope électronique des surfaces texturées élaborées par C.Marzolin, picots (a), trous (b) et sillons (c).

Ces surfaces sont initialement hydrophiles et l'hydrophobie est assurée par le greffage de silanes fluorés ( $(F(CF_2)_{10}(CH_2)_2SiCl_3)$ ). Un wafer de silicium lisse est également traité et nous servira de référence. Sur ce dernier, les angles d'avancée et de recul sont respectivement de 118° et 100° (mesure effectuée au goniomètre avec une précision de quelques degrés).

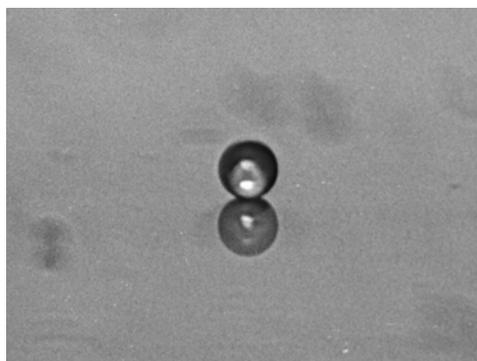
\* Cette collaboration est à l'origine d'une publication (Bico, Marzolin & Quéré, 1999).

Les angles d'avancée et de recul de gouttes d'eau sur les surfaces texturées ont été mesurés et comparés aux valeurs déduites de la relation (I.14) pour les angles d'avancée. La fraction de surface  $\phi_s$  n'est plus un paramètre ajustable, mais une quantité mesurable sur les clichés de microscopie, et qui varie énormément d'un échantillon à l'autre (de 5% à 64%). Les résultats sont exposés dans le tableau I.1.

Motif	$\phi_s$	$\theta_a$ (°)	$\theta_r$ (°)	$\theta^*$ (°)
plan	1	118	100	
trous	0,64	138	75	131
sillons (//)	0,25	165	132	151
(^)	0,25	143	125	151
picots	0,05	170	155	167

*Tableau I.1 : Mesure des fractions de surface  $\phi_s$  et des angles d'avancée  $\theta_a$  et de recul  $\theta_r$  de l'eau pour chaque structure. Les angles d'avancée  $\theta^*$  sont calculés au moyen de la relation (I.14).*

Dans le cas des surfaces isotropes (trous et picots), l'accord quantitatif est très bon entre l'angle d'avancée mesuré et celui prédit par la relation (I.14). Cet angle est particulièrement élevé sur la surface à picots, bien que cette structure n'ait rien de fractal et que son facteur de rugosité reste très modeste :  $r = 1,3$ . La fraction de surface  $\phi_s$  apparaît bien comme le paramètre-clé de la super-hydrophobie. Une petite goutte d'eau posée sur cette même surface conserve une forme de perle illustrée sur la figure I.24. Öner et McCarthy (2000) obtiennent des résultats similaires sur de remarquables surfaces à picots de formes variées.



*Figure I.24 : Goutte d'eau d'un rayon de 0,1 mm (et son reflet) posée sur la surface à picots (figure I.23a).*

La valeur  $\phi_s$  étant bien plus élevée pour la surface à trous, l'angle d'avancée est plus faible. L'angle de recul est très faible (et passe même du côté hydrophile) ce qui engendre une hystérésis importante de l'angle de contact, de l'ordre de  $60^\circ$ . Cet effet pourrait provenir de la faible profondeur des trous ( $0,5 \mu\text{m}$ ) qui se rempliraient de liquide lors du recul de la ligne de contact. L'application de la relation de Cassie-Baxter (I.14) à une surface mixte composée de solide ( $\phi_s, \theta_r$ ) et de liquide ( $1 - \phi_s, 0^\circ$ ) conduit en effet à un angle de  $76^\circ$ , valeur très proche de la mesure expérimentale.

Enfin, l'anisotropie des surfaces à sillons se retrouve dans les angles de contact qui diffèrent s'ils sont mesurés parallèlement ou perpendiculairement aux rainures. Une goutte posée sur une telle surface adopte d'ailleurs une forme allongée dans la direction des sillons (figure I.25). Gau *et al.* observent (1999) également des gouttes similaires sur des surfaces chimiquement "décorées". Une interprétation quantitative par une loi de type Cassie-Baxter est un peu abusive dans ce cas, car la taille caractéristique de ces structures n'est plus négligeable devant celle de la goutte. La valeur de l'angle  $\theta^*$  évaluée par la relation (I.14) reste cependant indicative puisqu'elle se situe entre les deux angles d'avancée mesurés.

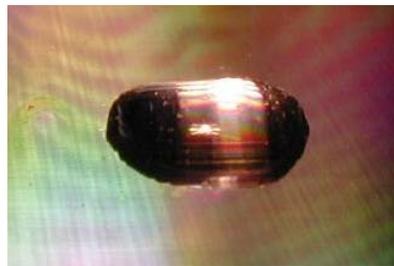


Figure I.25 : Goutte allongée sur une surface à sillons.

L'image du tapis de fakir conduit donc à une description à la fois qualitative et quantitative des propriétés super-hydrophobes de certaines surfaces rugueuses. Le problème de l'hystérésis de l'angle de contact demeure néanmoins ouvert. Deux termes antagonistes semblent en effet intervenir. Le nombre de points d'accrochage de la ligne de contact sur la surface augmente en effet avec la rugosité : l'hystérésis est alors amplifiée. Mais si des poches d'air s'établissent, la surface effective, et donc le nombre de points d'accrochage, peut diminuer considérablement, ce qui réduit au contraire l'hystérésis.

Notons finalement que l'aspect super-hydrophobe de la surface à picots disparaît si on appuie un peu sur la goutte d'eau. L'angle décroît alors sensiblement et la goutte reste accrochée si on incline la surface. En outre, elle laisse un résidu si on l'aspire avec un buvard : la goutte s'est empalée!

## I.4 Limites du mouillage nul

### I.4.1 L'enfoncement statique des gouttes

Si le fakir est obèse ou si la densité de pointes de son tapis est trop faible, il se pique. Il en est de même pour une goutte sur une surface rugueuse, comme nous l'avons remarqué avec la surface à picots. Nous nous restreignons dans cette partie à ce type particulier de surface.

#### *Petites gouttes*

Nous supposons ici que le rayon  $R$  de la goutte est très petit devant la longueur capillaire, si bien que la gravité ne la déforme pas. Posée sur une surface, elle développe un contact circulaire de rayon  $r_c$  (figure I.26) donné simplement par la relation :

$$r_c = R \sin \theta^* . \quad (\text{I.20})$$

Dans le cas d'une surface super-hydrophobe,  $r_c$  est très petit devant  $R$ , si bien que le volume  $\Omega$  de la goutte reste celui d'une sphère de rayon  $R$  ( $4\pi R^3/3$ ).

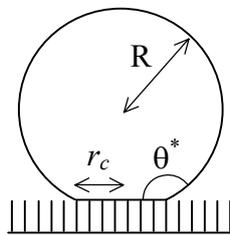


Figure I.26 : Goutte posée sur une surface à picots.

Si  $n$  est le nombre de picots par unité de surface, la fraction de surface est donnée simplement par :

$$\phi_s = n \pi b^2 . \quad (\text{I.21})$$

La goutte est soutenue par  $n \pi r_c^2$  picots, si bien que le poids  $P$  supporté par un picot est :

$$P = \frac{4 R^3 \rho g}{3 n r_c^2} . \quad (\text{I.22})$$

La force maximale  $F$  que peut soutenir un picot cylindrique de rayon  $b$  est donnée par :

$$F = 2\pi b\gamma |\cos\theta|. \quad (\text{I.23})$$

Cette relation s'obtient facilement par un bilan d'énergie lié à un déplacement infinitésimal du cylindre à travers la surface.

La goutte sera donc soutenue tant que  $F$  est supérieure à  $P$ . Compte tenu des relations (I.20) à (I.23) et dans la limite où  $\phi_s$  est petit devant l'unité, cette condition s'écrit :

$$\frac{1}{3(1 + \cos\theta)|\cos\theta|} \frac{Rb}{\kappa^{-2}} < \phi_s^2, \quad (\text{I.24})$$

où  $\kappa^{-1}$  est la longueur capillaire ( $\kappa^{-1} = (\gamma/\rho g)^{1/2}$ ) qui vaut 2,7 mm pour l'eau. Tant que la valeur de l'angle d'équilibre  $\theta$  n'est pas trop proche de  $90^\circ$ , le préfacteur est de l'ordre de l'unité. Il vaut par exemple 0,75 pour un angle de contact de  $120^\circ$ .

À fraction de surface donnée, le rayon des picots doit être réduit (ce qui augmente leur nombre via la relation (I.21)). Dans le cas de notre surface,  $b$  vaut  $0,5 \mu\text{m}$  et  $\phi_s$  0,05. Le nombre  $Rb/\kappa^{-2}$  d'ordre  $10^{-4}$  pour une goutte millimétrique est ainsi 25 fois inférieur à  $\phi_s^2$ . La condition (I.24) est bien vérifiée mais il suffit d'appuyer un peu sur la goutte pour l'enfoncer dans la structure rugueuse. En revanche, si on raisonne à nombre  $n$  de picots par unité de surface fixé, la condition (I.24) s'écrit (en oubliant le préfacteur) :  $b > (R/n^2\kappa^{-2})^{1/3}$ . De gros picots sont alors logiquement plus favorables.

#### *Non-mouillage (presque) parfait*

Nous avons supposé que la goutte d'eau demeure sphérique lorsqu'elle repose sur la surface. Si le non-mouillage tend vers la perfection, le contact entre le liquide et le solide devient ponctuel et la goutte, soutenue uniquement par quelques picots, s'enfoncerait. Mahadevan et Pomeau (1999) ont cependant montré que dans un cas parfaitement non-mouillant, la gravité déforme très légèrement la forme d'une petite goutte et dilate son contact avec le plan. Le rayon du disque de contact évalué en loi d'échelle est alors donné par :

$$r_c \sim R^2/\kappa^{-1}. \quad (\text{I.25})$$

Cette expression est valable dans la limite où ce rayon est supérieur à celui issu de l'angle de contact par relation (I.20), c'est-à-dire :  $R > \kappa^{-1} \sin\theta^*$ . Introduite dans la relation (I.22), (I.25) conduit à la condition :

$$b/R < \phi_S. \quad (\text{I.26})$$

Si la surface est pratiquement non-mouillante, les grosses gouttes s'enfoncent ainsi moins facilement que les petites car elles sont plus aplaties!

### *Flaques*

Si on verse une grande quantité de liquide sur la surface, on obtient une flaque dont l'épaisseur  $e$  est donné par l'équilibre entre capillarité et gravité (Bouasse, 1924) :

$$e = 2 \kappa^{-1} \sin(\theta^*/2). \quad (\text{I.27})$$

La goutte sera ainsi soutenue si :

$$\rho g \kappa^{-1} < \gamma \cos\theta \phi_S/b,$$

c'est-à-dire :

$$b < \kappa^{-1} \phi_S \cos\theta. \quad (\text{I.28})$$

À fraction de surface donnée, des petits picots sont également plus favorables. Cette condition est cependant moins exigeante que la relation (I.26), car la goutte est soutenue par une surface relative plus importante.

### I.4.2 La frontière des poches d'air.

Jusqu'à présent, nous n'avons jamais fait intervenir la hauteur des picots. En effet, la courbure de l'interface liquide / air est égale à la courbure macroscopique de la goutte et apparaît *quasiment* plane à l'échelle de la rugosité. Cependant, cette courbure n'est pas complètement nulle et on comprend qu'une hauteur minimale de picots soit nécessaire pour que le liquide ne touche pas le fond. Nous nous proposons dans cette partie d'estimer cette hauteur et de vérifier que la somme de ces petites bosses ne perturbe pas le calcul de  $\theta^*$ .

*Ménisque sur une fibre hydrophobe*

Commençons par une situation symétrique qui est celle d'une fibre hydrophobe unique que l'on enfonce à travers la surface d'un liquide. L'interface liquide / air est alors déformée de manière à tenir compte à la fois de la loi de Laplace et de l'angle de contact  $\alpha$  sur le solide (figure I.27).

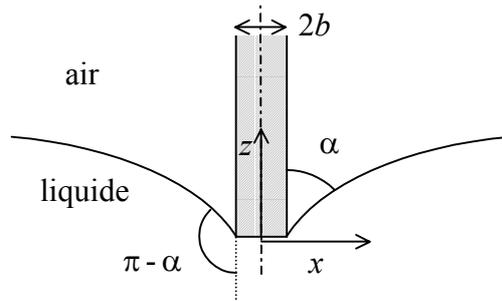


Figure I.27 : Fibre non-mouillante enfoncée à travers la surface d'un liquide.

Lorsque la fibre affleure à la surface du liquide, l'angle  $\alpha$  est droit. Il diminue ensuite progressivement lorsque la fibre est enfoncée, jusqu'à ce que l'angle supplémentaire soit égal à l'angle d'équilibre  $\theta$  du liquide sur le solide : la surface est alors percée. Le phénomène de canthotaxie décrit dans le chapitre 2.2 autorise ces positions intermédiaires de l'angle de contact.

La résolution de l'équation de Laplace dans cette configuration est connue (on pourra par exemple se référer à la thèse de D. Quéré, 1989). Le profil de l'interface au voisinage de la fibre est donné par l'équation d'une chaînette :

$$z = b \cos \alpha \left( \operatorname{Argch} \frac{x}{b \cos \alpha} - \operatorname{Argch} \frac{1}{\cos \alpha} \right), \quad (\text{I.29})$$

l'origine de la cote  $z$  étant à l'extrémité de la fibre et  $x$  désignant la coordonnée cylindrique (par rapport à l'axe de symétrie). L'angle  $\alpha$  est supposé proche de  $90^\circ$ , nous en estimerons ultérieurement la valeur.

### Une toile de tente touareg

Si à présent on considère plusieurs picots dont la distance mutuelle vaut  $d$  (quelques fois  $b$ ), l'interface obtenue ressemble à une toile de tente retenue par des piquets (figure I.28). L'équation (I.28) donne une bonne approximation de l'interface jusqu'à  $r = d/2$ , la vraie interface étant un peu moins profonde. Ceci nous permet donc d'estimer "l'excès" de surface négligé en considérant une interface plate ainsi que la profondeur  $e$  atteinte par le liquide.

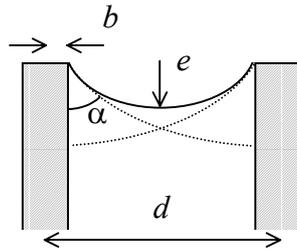


Figure I.28 : Interface soutenue par plusieurs picots (ligne continue), approximation par la relation (I.29) (pointillés).

Nous avons reporté sur la figure I.29, en fonction du rapport  $b/d$  et pour différentes valeurs de l'angle  $\alpha$ , le rapport de l'aire de l'interface liquide / vapeur calculée à partir d'une intégration de l'équation (I.29) sur l'aire qu'elle aurait si elle était plate. On observe que ce rapport tend rapidement vers l'unité lorsque  $d$  atteint quelques rayons de picots, même dans le cas défavorable où l'angle  $\alpha$  est très élevé. L'écart entre les deux surfaces est donc minime, ce qui justifie *a posteriori* l'approximation effectuée dans les bilans énergétiques en considérant les frontières des poches d'air comme planes.

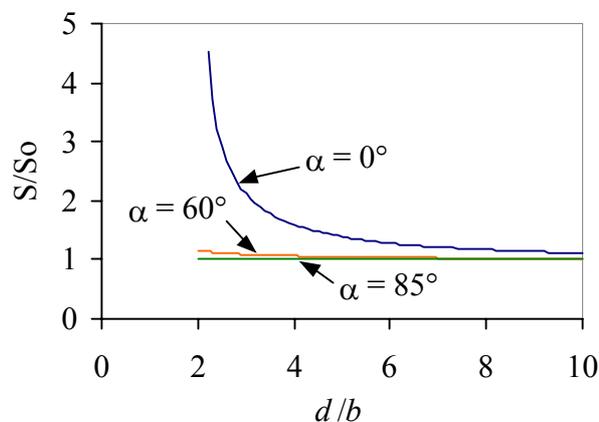


Figure I.29 : "Excès" de surface calculé à partir de l'équation (I.29), en fonction du rapport  $d/b$  et pour différentes valeurs de l'angle  $\alpha$ .

La relation (I.29) permet également de calculer un ordre de grandeur de la profondeur  $e$  atteinte par le liquide. Un développement limité en  $\cos\alpha$  pour des angles voisins de  $90^\circ$  conduit en effet à :

$$e \approx b \cos\alpha \ln \frac{d}{2b}. \quad (\text{I.30})$$

Il suffit donc en pratique que la profondeur des picots soit proche de leur rayon pour assurer que le liquide ne touche pas le fond.

### L'angle $\alpha$

Jusqu'à présent l'angle de raccordement  $\alpha$  au niveau de la ligne de contact reste indéterminé (nous avons juste supposé qu'il était proche de  $90^\circ$ ). L'estimation de la valeur de cet angle passe par une voie un peu détournée. Supposons que l'on enfonce progressivement le liquide dans un tapis composé de longs picots hydrophobes : une fois la surface percée, l'angle de raccordement est le supplémentaire de l'angle de contact  $\theta$  (figure I.30).

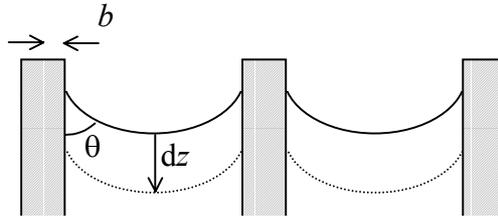


Figure I.30 : Liquide enfoncé dans une brosse hydrophobe.

Si on force un déplacement infinitésimal du liquide dans la brosse, le bilan d'énergie s'écrit :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) 2\pi b n A dz, \quad (\text{I.31})$$

où  $n$  est le nombre de brins par unité de surface et  $A$  l'aire de la brosse. Cette énergie est égale au travail de la pression de Laplace  $\Delta P dV$  qui s'oppose au déplacement. La variation de volume de liquide  $dV$  vaut simplement  $(A - \pi b^2 n) dz$ . L'introduction de la relation de Young I.8 permet ainsi de déduire la pression de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\pi b n \gamma \cos\theta}{1 - \pi b^2 n} = \frac{\phi_s}{1 - \phi_s} \frac{2\gamma \cos\theta}{b} = \frac{2\gamma \cos\theta}{R_b}. \quad (\text{I.32})$$

La pression capillaire est donc identique à celle que l'on aurait dans un tube cylindrique de rayon  $R_b$ . Tant que les picots n'ont pas percé l'interface, la courbure de l'interface fixe l'angle de raccordement  $\alpha$ . Si nous revenons au problème d'une goutte d'eau de rayon  $R$  posée sur une surface à picots, l'angle  $\alpha$  est simplement donné par :

$$\cos\alpha = R_b/R = \frac{1 - \phi_s}{\phi_s} \frac{b}{R}. \quad (\text{I.33})$$

L'angle  $\alpha$  reste donc voisin de  $90^\circ$  tant que le rayon de la goutte est grand devant la dimension  $b/\phi_s$ . Une goutte trop petite aurait finalement tendance à passer entre les picots. Dans le cas de la surface que nous avons utilisée,  $\phi_s$  et  $b$  valent respectivement  $0,05$  et  $0,5 \mu\text{m}$  ; l'angle  $\alpha$  vaut donc  $89^\circ$  pour une goutte millimétrique. L'hypothèse d'une interface plane est donc parfaitement justifiée. Remarquons finalement que dans le cas d'une flaque, l'expression (I.33) reste valable à condition de remplacer le rayon  $R$  de la goutte par la longueur capillaire  $\kappa^{-1}$ .

### I.4.3 Enfouissement dynamique

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des situations statiques. Il est cependant évident que si le fakir se met à sauter sur son tapis de pointes, il diminue ses chances de ne pas se piquer. Nous étudions ici le cas où la goutte arrive à une vitesse  $V$  normale à la surface.

Le problème de l'impact d'une goutte est complexe (thèse D.Richard, 2000). Au moment du choc, la goutte possède une énergie cinétique qui s'écrit aux dimensions  $\rho R^3 V^2$ , où  $R$  est le rayon de la goutte. Celle-ci est principalement transformée en énergie de surface, selon l'équation (I.31), lorsqu'elle s'enfonce à travers les picots. Une partie de cette énergie est également dissipée par la friction visqueuse mais nous négligeons ce terme afin de majorer l'enfouissement du liquide. Nous supposons que l'aire de contact entre la goutte et le solide reste proche de la situation statique donnée par la relation (I.20) (petite goutte). La profondeur de pénétration  $l_p$  du liquide est finalement donnée par :

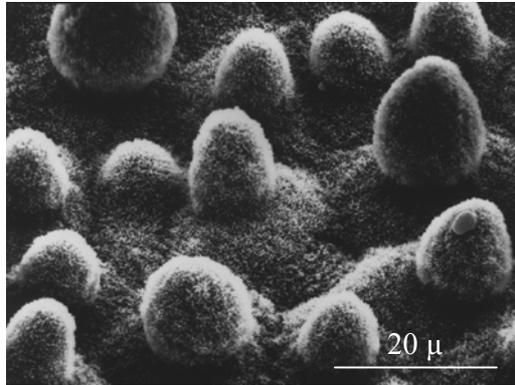
$$l_p \sim b \frac{\rho R V^2}{\gamma} \frac{1}{\phi_s^2 |\cos\theta|}. \quad (\text{I.33})$$

Dans le cas de la surface utilisée, la vitesse maximale sans enfouissement d'une goutte millimétrique est de l'ordre de  $1 \text{ cm/s}$ , ce qui correspond à une chute libre de quelques

microns. Même si nous avons sous-estimé la surface de contact au moment de l'impact, il est donc vraisemblable que la goutte touche le fond sauf si elle est très délicatement posée. Une fois enfoncé, il est plus difficile de retirer le liquide qui peut se retrouver retenu dans un état métastable. Expérimentalement, on observe en effet que les gouttes d'eau rebondissent mal sur cette surface modèle à picots.

*Plusieurs échelles de rugosité?*

Une des solutions adoptée par la nature consiste à superposer deux échelles de rugosité comme on peut le constater sur le cliché de la figure I.31.



*Figure I.31 : Surface d'une feuille de lotus présentant deux échelles de rugosité.*

Une double rugosité permet en particulier d'amplifier l'aspect super-hydrophobe d'un point de vue statique. La relation (I.13) appliquée successivement sur deux échelles de rugosité qui piègent de l'air donne par exemple :

$$\begin{aligned} \cos\theta_2^* &= \phi_{S2}\cos\theta_1^* - \phi_{air2}, \\ \text{avec} \\ \cos\theta_1^* &= \phi_{S1}\cos\theta - \phi_{air1}, \\ \text{soit } \cos\theta_2^* &= \phi_{S2}\phi_{S1}\cos\theta - \phi_{S2}\phi_{air1} - \phi_{air2}, \end{aligned} \tag{I.34}$$

où  $\theta_2^*$  est l'angle de contact apparent,  $\phi_{S2}$  et  $\phi_{air2}$  sont les fractions de surface obtenues lorsqu'on "oublie" la petite rugosité,  $\theta_1^*$  est l'angle de contact sur la microstructure et enfin  $\phi_{S1}$  et  $\phi_{air1}$  sont les fractions de surface sur cette dernière. Ces paramètres sont décrits sur la figure I.32. Ce même type d'argument a été également développé par Herminghaus (2000). Si les

deux structures sont des picots cylindriques homothétiques, elles possèdent la même fraction de surface  $\phi_s$  et la relation (I.34) se simplifie grandement :

$$\cos\theta^* = -1 + \phi_s^2(1 + \cos\theta). \quad (\text{I.35})$$

Ceci permet donc d'obtenir une surface très hydrophobe alors que la fraction de surface du solide est modérée. Une telle structure caractérisée par une valeur de  $\phi_s$  égale à 22 % offrirait ainsi le même angle de contact apparent que la surface à picots utilisée pour nos expériences.

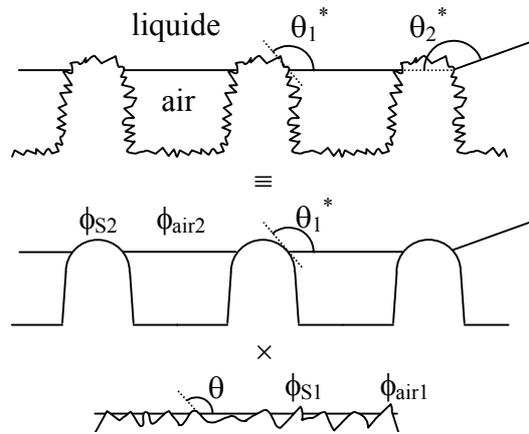


Figure I.32 : Angle de contact apparent sur une surface à deux échelles de rugosité.

Les différentes échelles de rugosité peuvent également intervenir de manière différente. À toute petite échelle (inférieure à 100 nm), les interactions de van der Waals entre le solide et l'eau auraient tendance à éliminer les micro-poches d'air qui se dissoudraient alors dans le liquide. Ce scénario conduirait à une relation de Wenzel (I.10) sur la première rugosité puis à une relation de Cassie-Baxter (I.13) sur la seconde :

$$\begin{aligned} \cos\theta_2^* &= \phi_{s2}\cos\theta_1^* - \phi_{air2}, \\ \text{avec} \\ \cos\theta_1^* &= r_1\cos\theta, \\ \text{soit} \quad \cos\theta_2^* &= \phi_{s2}r_1\cos\theta - \phi_{air2}, \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

où  $\theta_2^*$  est à nouveau l'angle de contact apparent,  $\phi_{s2}$  et  $\phi_{air2}$  sont les fractions de surface obtenues sans la petite rugosité,  $\theta_1^*$  est l'angle de contact sur la microstructure et enfin  $r_1$  est le facteur de rugosité de cette dernière.

Lorsqu'une goutte d'eau impacte ce type de structure, le liquide peut remplir le premier motif tout en restant en contact avec une surface très hydrophobe (grâce à la petite échelle de rugosité). Dans la première situation (poches d'air aux deux échelles), les petites aspérités constitueraient un réservoir d'air qui faciliterait l'évacuation du liquide enfoncé en évitant un effet de ventouse. Nous n'avons pas réalisé de telles surfaces, mais nous pourrions imaginer coller des microbilles poreuses sur un substrat plan comme nous l'avons réalisé avec les grains de lycopodes présentés en introduction. La principale difficulté d'une telle opération est le contrôle de la disposition de ces objets sur la surface. La validité de ces arguments reste donc à vérifier.

#### I.4.4 Une surface super-hydrophobe avec un matériau hydrophile?

Il semble naturel que l'hydrophobie du matériau soit nécessaire à la super-hydrophobie du substrat. Cependant, la relation (I.16) prévue pour des picots hémisphériques pourrait se prolonger du côté hydrophile si les structures rugueuses étaient en forme de champignons (Herminghaus, 2000). L'interface liquide-air s'ajuste alors en dessous de l'équateur comme nous l'avons schématisé sur la figure I.33a.

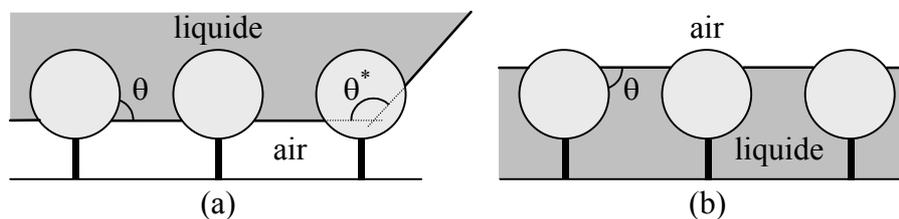


Figure I.33 : Liquide sur une rugosité sphérique partiellement mouillée, équilibre métastable avec des poches d'air (a), rugosité envahie (b).

Cette conformation reste cependant métastable : si le liquide envahit la rugosité, une autre position de la ligne de contact est possible au-dessus de l'équateur (figure I.33b). L'interface liquide / air reste alors inchangée mais on mouille du solide, ce qui est favorable en situation de mouillage partiel ( $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ ). Ce comportement laisse entrevoir les propriétés des liquides mouillant vis-à-vis de ces surfaces texturées.

## II. Imprégnation de surfaces texturées

Nous avons vu que lorsque le liquide ne mouille pas la surface texturée, deux situations sont possibles : tant que la rugosité est modérée, le liquide épouse parfaitement le relief de la surface, mais dès que les aspérités sont importantes, des poches d'air apparaissent. Dans ce dernier cas, le liquide repose sur une surface mixte composée à la fois de solide et d'air, ce qui amplifie considérablement l'hydrophobie du matériau. Il apparaît naturel de vérifier si l'utilisation de liquides mouillants conduit à un comportement symétrique. Deux questions se posent alors : la rugosité peut-elle être envahie comme un matériau poreux ? Comment se répercute la structure de la surface sur l'angle de contact ?

Une expérience fort simple consiste à mettre en contact la surface texturée avec un réservoir de liquide et à observer (ou non) la montée d'un front de liquide à l'intérieur de la rugosité (figure II.1). Nous nous focalisons plus particulièrement sur la surface à picots précédemment utilisée, mais cette fois non traitée au silane perfluoré, tout en essayant de conserver la généralité du problème. Quelques tentatives préliminaires sur cette surface montrent en effet que l'éthanol envahit la rugosité alors que d'autres liquides (l'eau par exemple) non. L'idée d'un seuil de mouillage semble ainsi apparaître.

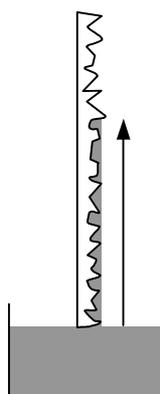


Figure II.1 : Surface texturée mise en contact avec un réservoir de liquide.

## II.1 Condition d'imprégnation

### II.1.1 Un argument énergétique

Si le liquide ne mouille que partiellement le matériau, seul l'intérieur de la rugosité se remplit et la ligne de contact se fixe par canthotaxie sur le bord supérieur des picots. Cette situation est le symétrique de celle des poches d'air et les sommets de la rugosité restent donc découverts (figure II.2).

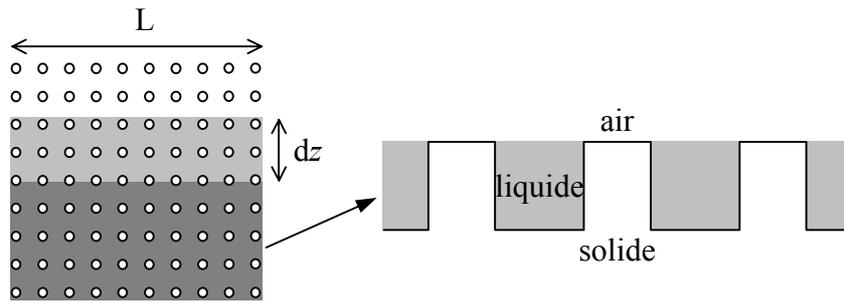


Figure II.2 : Déplacement infinitésimal du front de liquide et remplissage de la rugosité.

Lors d'un déplacement infinitésimal  $dz$  du front de liquide de largeur  $L$ , une interface solide-air d'aire  $(r - \phi_S)Ldz$  est remplacée par une interface solide-liquide. En outre, une interface liquide-air d'aire  $(1 - \phi_S)Ldz$  est développée, ce qui conduit à la variation d'énergie suivante :

$$dE = (r - \phi_S)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})L dz + \gamma(1 - \phi_S)L dz, \quad (\text{II.1})$$

où  $r$  et  $\phi_S$  sont les facteurs de rugosité et la fraction de surface définis précédemment, et  $L$  est la largeur du front. Le premier terme de ce bilan est énergétiquement favorable si  $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$ , c'est-à-dire si l'angle de contact du liquide sur le solide est inférieur à  $90^\circ$ . Nous retrouvons ici la condition d'imprégnation d'un matériau poreux. Le second terme est défavorable et traduit le fait que ce poreux particulier est ouvert. En toute rigueur, la relation (II.1) n'est valable que dans le cas de textures en créneaux. D'une manière plus générale il faut tenir compte des deux fractions de surface solide-air et liquide-air ( $\phi_S$  et  $\phi_{\text{air}}$ ). Celles-ci dépendent de l'angle de contact  $\theta$ , comme nous l'avons vu dans le cas hydrophobe (picots bosselés).

Du point de vue thermodynamique, le front de liquide avance spontanément si la variation d'énergie  $dE$  est négative. En introduisant la relation de Young (I.8) dans l'expression (II.1), cette condition se traduit par :

$$\theta < \theta_0, \tag{II.2}$$

$$\text{avec } \cos\theta_0 = \frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s},$$

$\theta$  désignant l'angle de contact d'équilibre du liquide sur une surface chimiquement identique, mais lisse. Ce critère traduit une situation intermédiaire entre une surface lisse et un matériau poreux. Dans le premier cas, le facteur  $r$  est égal à l'unité et l'envahissement ne se produit bien qu'en situation de mouillage total ( $\theta = 0^\circ$ ). Dans le second,  $r$  tend vers l'infini et on retrouve la condition habituelle d'imprégnation d'un matériau poreux :  $\theta < 90^\circ$ .

Nous avons réalisé des expériences avec une surface à picots jumelle de celle utilisée pour les expériences de mouillage nul. Afin de maintenir des propriétés de mouillage constantes, une couche de chlorosilane a été également greffée dessus (une surface de silice ultra-propre se pollue en effet très rapidement). Nous avons pour cela utilisé de l'octadécyl trichlorosilane moins hydrophobant que le silane fluoré précédemment utilisé. L'angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface lisse de référence ayant subi le même traitement est ainsi proche de  $90^\circ$ . L'application de la relation (II.2) donne une valeur de l'angle critique  $\theta_0$  égale à  $40^\circ$  ( $r = 1,3$  et  $\phi_s = 0,05$ ). Expérimentalement, nous avons trouvé qu'il apparaît bien une valeur seuil de l'angle  $\theta$  (mesuré sur la surface lisse de référence) en dessous de laquelle l'envahissement se produit\*. Cette valeur est un peu plus faible que prévu puisque nous trouvons un angle compris entre  $30^\circ$  et  $35^\circ$ .

### II.1.2 Saut d'une barrière

Lorsque le liquide atteint une rangée de picots, un ménisque se développe à l'avant de celle-ci, comme schématisé sur la figure II.3. Le calcul thermodynamique précédent suppose que le liquide "détecte" la rangée suivante et continue sa progression si cela est favorable. Ceci n'est possible que si l'extension de ce ménisque est suffisante.

---

\* Le problème de l'hystérésis de l'angle de contact n'a pas été abordé, mais il s'agit de l'angle d'avancée.

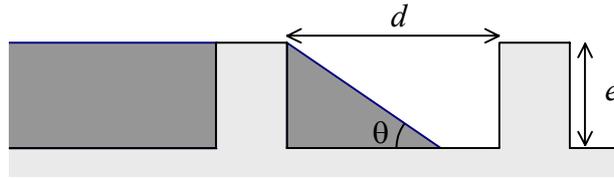


Figure II.3 : Extension du ménisque à l'avant d'une rangée de picots.

Si l'angle de contact n'est pas assez faible, le ménisque ne touche pas les picots suivants et le système peut ainsi rester dans un état métastable. Une goutte de liquide posée dans ces conditions adopte une forme "carrée" : sa ligne de contact s'aligne sur les rangées de picots. La figure II.4 illustre une telle goutte réalisée avec du malonate d'éthyle ( $\theta \approx 32^\circ$ ). Ce résultat peut rappeler certaines observations de Lenormand (1990) lors de l'imprégnation de poreux bidimensionnels voisins de notre surface à picots.



Figure II.4 : Goutte carrée métastable de malonate d'éthyle sur la surface à picots.

Si, pour simplifier, on suppose que le ménisque est triangulaire comme sur la figure II.3, l'angle de contact minimal  $\theta_m$  pour que le liquide atteigne la rangée suivante est très simplement donné par :

$$\tan\theta_m = e/d, \quad (\text{II.3})$$

où  $e$  est la hauteur des picots et  $d$  la distance les séparant. Pour les picots de la surface utilisée, on a  $e = 1,25 \mu\text{m}$  et  $d = 2,5 \mu\text{m}$ , ce qui donne un angle  $\theta_m$  de  $27^\circ$ , effectivement inférieur à l'angle  $\theta_0$  ( $40^\circ$ ).

Lorsque l'angle  $\theta$  est suffisamment faible, le liquide imprègne progressivement la rugosité comme dans le cas de l'hexadécane ( $\theta \approx 30^\circ$ ) illustré sur la figure II.5. Le front est en général assez distordu à cause des irrégularités de la surface (certaines zones sont plus facilement mouillées que d'autres).

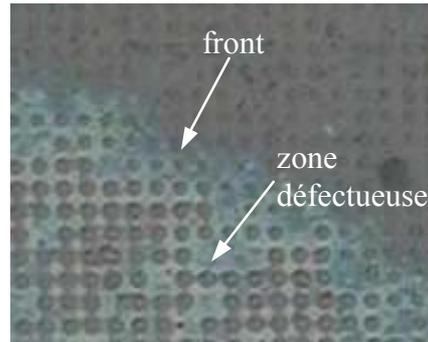


Figure II.5 : Imprégnation de la rugosité par de l'hexadécane.

### *Démouillage*

Nous nous sommes jusqu'ici intéressé à l'avancée du liquide. La même question se pose à la reculée : une goutte posée sur la surface texturée puis épongée laisse-t-elle un film derrière elle? Un tel film devrait spontanément démouiller dès que l'angle de recul  $\theta_r$  du liquide sur la surface lisse est supérieur à l'angle critique  $\theta_0$  ( $40^\circ$ ). Expérimentalement, nous observons un décalage comme dans le cas de l'avancée : le liquide imprégné dans la rugosité ne démouille que si son angle de recul (sur la surface lisse) est supérieur à environ  $60^\circ$ . Lors de son retrait, le front doit en effet passer par les rangées de picots qui sont plus facilement mouillées que la surface moyenne (le facteur de rugosité étant localement plus élevé). La valeur de l'angle critique  $\theta_0$  déduit de l'équation (II.2) en considérant les paramètres géométriques locaux ( $r = 2$  et  $\phi_s = 20\%$  sur une rangée de picots) est de  $63^\circ$ , très proche de nos mesures expérimentales. Le film reste ainsi bloqué entre les picots dans un état métastable.

### *Surfaces sillonnées*

L'imprégnation d'une surface texturée n'est possible que si les "vallées" de la rugosité sont interconnectées. Dans le cas contraire le front reste en effet bloqué dans un état métastable. Des expériences réalisées avec des surfaces sillonnées montrent par exemple que les sillons ne sont pas envahis s'ils sont parallèles au niveau du liquide dans le réservoir. En revanche, ils le sont parfaitement si on les oriente perpendiculairement (et si l'angle  $\theta$  est suffisamment faible).

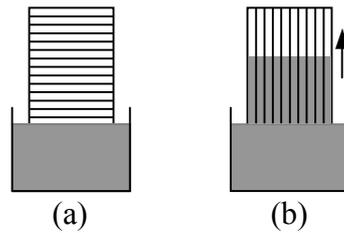


Figure II.6 : Envahissement (ou non) d'une surface sillonnée selon son orientation.

Si le sillon est une rainure régulière en V, son angle d'ouverture  $\alpha$  fixe en outre très simplement le critère d'envahissement. L'envahissement du coin se produit dès que la surface est concave (Rejmer *et al.*, 1999), comme illustré sur la figure II.7.

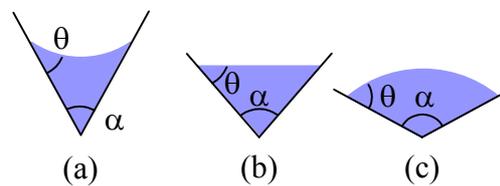


Figure II.7 : Condition de remplissage d'un coin: seul le plus anguleux est rempli.

L'angle critique  $\theta_0$  est ainsi donné par :

$$\theta_0 = \frac{\pi - \alpha}{2}. \quad (\text{II.4})$$

$\theta_0$  vaut donc  $45^\circ$  pour une rainure en angle droit.

Notons enfin que si on attend très longtemps, dans le cas de l'échantillon dont les rainures sont parallèles à la surface, celles-ci finissent par être imprégnées si le liquide est complètement mouillant. L'envahissement s'effectue alors via un film de mouillage microscopique selon une loi diffusive dont le coefficient et de l'ordre de grandeur d'un coefficient de diffusion moléculaire (L.Léger & J.F.Joanny, 1992). Une imprégnation sur une hauteur centimétrique demanderait ainsi plusieurs jours avec un liquide usuel. Enfin, si le liquide est volatil un lent remplissage par condensation capillaire peut avoir lieu.

## II.2 L'angle de contact apparent

Une expérience complémentaire à la précédente consiste à placer une goutte de liquide sur la surface texturée et à mesurer son angle de contact apparent. Deux situations sont possibles selon que la rugosité est spontanément imprégnée ou non.

### *Le régime de Wenzel*

Lorsque l'angle de contact  $\theta$  sur la surface lisse témoin dépasse l'angle critique  $\theta_0$  (ou plus exactement  $\theta_m$ ), le solide est sec au-delà de la ligne de contact et les aspérités sont complètement remplies sous la goutte. Nous retrouvons ainsi la situation de Wenzel décrite dans le chapitre I.2.2 (figure I.18), avec une dépendance très simple de l'angle de contact apparent  $\theta^*$  en fonction du facteur de rugosité  $r$  :

$$\cos\theta^* = r \cos\theta. \quad (\text{I.10})$$

### *Mouillage sur une rugosité imprégnée*

Si le liquide est suffisamment mouillant ( $\theta < \theta_0$ ), la rugosité est envahie à l'avant de la ligne de contact. Pour un échantillon de dimensions modestes (centimétriques), une goutte millimétrique n'est pas complètement absorbée par la texture. Elle repose donc sur une surface mixte composée à présent des sommets des picots et du liquide qui a rempli les vallées, comme illustré sur la figure II.8

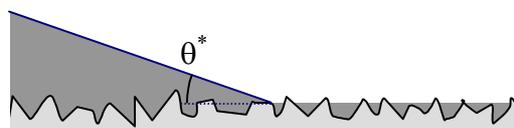


Figure II.8 : Angle de contact apparent sur une structure imprégnée.

Le calcul de l'angle de contact apparent  $\theta^*$  au moyen de la relation de Cassie-Baxter (I.12) conduit à l'expression (l'angle de contact du liquide sur lui-même est nul) :

$$\cos\theta^* = \phi_S \cos\theta + \phi_{liq}, \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas d'une structure à créneaux (comme les picots), les deux fractions se complètent et la relation (II.5) se simplifie en :

$$\cos\theta^* = 1 + \phi_s(\cos\theta - 1). \quad (\text{II.6})$$

Cette situation est donc complètement symétrique de celle des poches d'air dans le cas hydrophobe.

L'intersection des deux régimes (I.10) et (II.6) est alors réalisée pour :

$$r \cos\theta = 1 + \phi_s(\cos\theta - 1),$$

c'est-à-dire pour :

$$\theta = \theta_0.$$

### Mesures expérimentales

Les propriétés de mouillage d'une surface rugueuse ne sont donc pas tout à fait symétriques de celles du non-mouillage, car la transition entre le régime de Wenzel et celui de l'imprégnation n'est pas aussi brutale que le saut de l'angle de contact lié à l'apparition des poches d'air. Expérimentalement, on retrouve ce comportement dans les mesures de Shibuishi *et al.* (1996) sur la figure I.22. Les trois régimes super-hydrophobe, Wenzel et imprégné semblent bien y apparaître (figure II.9). Notons que le régime de Wenzel a été tracé avec le facteur de rugosité  $r$  mesuré par les auteurs alors que la fraction de surface  $\phi_s$  a été ajustée.

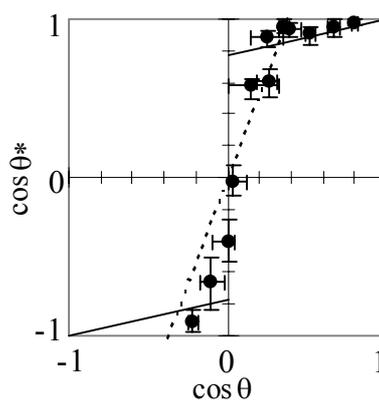


Figure II.9 : (reprise de Shibuichi *et al.*, 1996) Mesure de l'angle apparent  $\theta^*$  sur une surface rugueuse ( $r \approx 2,6$ ) en fonction de l'angle d'équilibre  $\theta$ , loi de Wenzel (I.10) (tirets) et régimes super-hydrophobes (I.14) et imprégnés (II.6) (lignes continues).

Nous avons de la même façon mesuré les angles d'avancée et de recul de divers liquides sur la surface à picots et les avons comparés à leurs homologues sur la surface témoin lisse. Les mesures sont obtenues à partir de clichés numériques : les gouttes petites devant la longueur capillaire sont pratiquement sphériques et l'angle de contact  $\theta$  est donné par la simple relation géométrique :

$$\tan(\theta/2) = 2H/D, \quad (\text{II.7})$$

où  $H$  et  $D$  sont la hauteur et le diamètre de la goutte, comme schématisé sur la figure II.10. La précision sur la mesure de l'angle est de l'ordre de  $5^\circ$ .

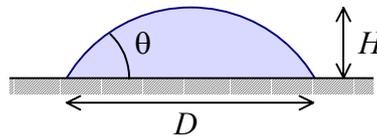


Figure II.10 : Mesure géométrique de l'angle de contact.

Les mesures obtenues sont représentées sur la figure II.11 sur laquelle les deux régimes prévus par les équations (I.10) et (II.6) ont été superposés sans faire intervenir aucun paramètre ajustable.

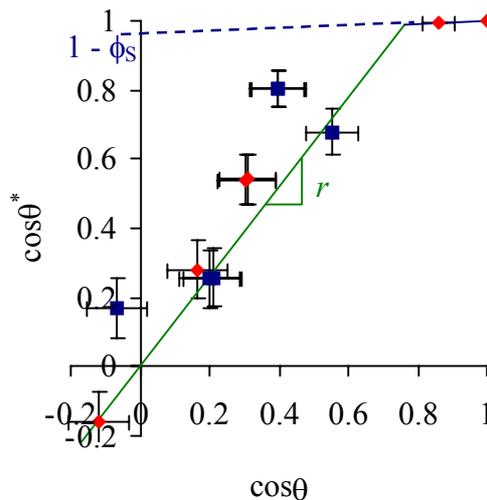


Figure II.11 : Cosinus de l'angle apparent sur une surface texturée en fonction de son homologue sur une surface témoin lisse, angles d'avancée (◆), angles de recul (■), loi de Wenzel suivie du régime imprégné sans paramètre ajustable (trait continu).

Les lois théoriques rendent bien compte des résultats expérimentaux en particulier dans le régime de Wenzel. On remarque également que cette loi reste valable du côté hydrophobe tant que l'angle  $\theta$  reste très proche de  $90^\circ$  (le poids de la goutte suffit alors à l'enfoncer dans la structure rugueuse). La vérification sur régime prémouillé est plus délicate avec l'échantillon utilisé car les angles en jeu sont très petits. Nous avons néanmoins vérifié que le mouillage sur la surface à picots reste partiel s'il en est de même sur la surface lisse, malgré l'imprégnation de la rugosité à l'avant de la ligne de contact. Cette surface particulière possède en effet une fraction  $\phi_s$  très faible, idéale pour des propriétés super-hydrophobes, mais qui met mal en valeur le régime prémouillé. Il serait donc très intéressant de compléter ces résultats par des mesures sur des surfaces à la géométrie différente.

### II.3 Dynamique de l'imprégnation

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré l'imprégnation de la rugosité que d'un point de vue statique. Nous nous intéressons à présent à la dynamique de l'envahissement.

#### *Suivi expérimental de la montée du front*

La surface est maintenue verticale et mise en contact avec réservoir de liquide non volatil, comme illustré sur la figure II.1. La surface initialement irisée par des interférences sur les picots devient sombre dès qu'elle est envahie, ce qui simplifie grandement le suivi de la montée du front. La figure II.12 montre ainsi l'ascension d'un front d'huile silicone sur la surface à picots.

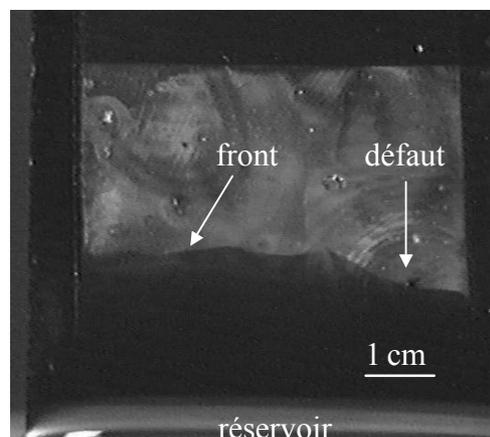


Figure II.12 : Front d'huile silicone sur la surface à picots.

La disposition des picots n'est pas aussi parfaite sur toute la surface que sur la petite portion illustrée sur la figure I.23a, si bien que le front est un peu distordu. Nous avons ainsi mesuré sa hauteur moyenne qui est portée en fonction du temps sur la figure I.13, pour une huile silicone d'une viscosité de 16 cP et d'une tension de surface de 20,6 mN/m. Cette huile de basse tension est parfaitement mouillante ( $\theta = 0^\circ$ ).

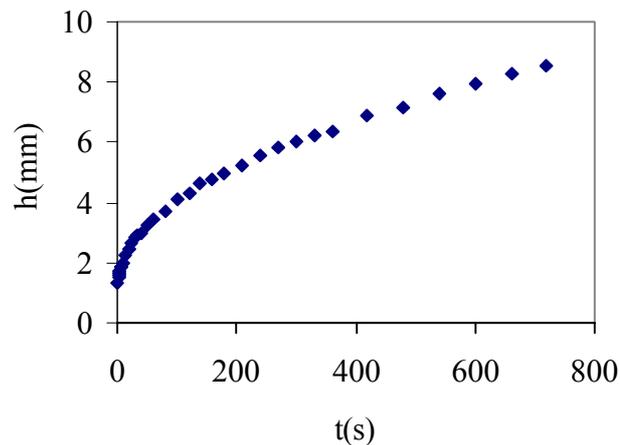


Figure I.13 : Ascension d'une huile silicone mouillante sur la surface à picots.

La montée du liquide est rapide au début puis se ralentit au cours de sa progression. Un échantillon centimétrique est ainsi envahi en une quinzaine de minutes.

#### *La loi de Washburn*

Ce comportement est tout à fait semblable à l'imprégnation d'un matériau poreux : le moteur est constant mais le frein visqueux est proportionnel à la vitesse d'écoulement et à la longueur imprégnée. Ceci conduit à une loi d'écoulement diffusive.

Le terme moteur résulte d'une dépression de Laplace que l'on peut déterminer en considérant un déplacement infinitésimal du front d'imprégnation. Ce dernier engendre en effet une variation d'énergie  $dE$  exprimée par la relation (II.1) et s'accompagne d'une variation de volume de liquide  $dV$  donnée par :

$$dV = (1 - \phi_s) e L dx,$$

où  $L$  est la largeur du front et  $e$  la hauteur des picots, cette relation étant limitée aux structures en créneaux (ou plus généralement à deux niveaux).

La dépression de Laplace  $\Delta P_L$  se déduit facilement de la formule  $dE = \Delta P_L dV$  et s'écrit :

$$\Delta P_L = \frac{\cos \theta - \cos \theta_0}{\cos \theta_0} \frac{\gamma}{e}, \quad (\text{II.8})$$

où l'on retrouve l'angle critique  $\theta_0$  qui ne dépend que de la géométrie de la structure (relation (II.2)). En cas d'hystérésis, on considère l'angle d'avancée à la place de l'angle d'équilibre  $\theta$ .

Si les picots sont dilués, on peut assimiler l'écoulement visqueux à celui d'une nappe de liquide d'épaisseur  $e$  constante sur une plaque solide (figure II.14).

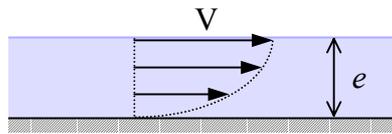


Figure II.14 : Écoulement d'un liquide visqueux sur une plaque solide.

La résolution des équations de Navier-Stokes dans cette configuration est classique en régime visqueux (Guyon, Hulin et Petit, 1991). Le profil de vitesse est parabolique et le gradient de pression  $\nabla P_v$  associé est donné par :

$$\nabla P_v = \frac{3\eta V}{e^2}, \quad (\text{II.9})$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $V$  sa vitesse moyenne.

Si  $h$  est la hauteur du front, l'équilibre de la pression motrice avec la perte de charge visqueuse conduit à :

$$hV = \frac{\gamma e}{3\eta} \frac{\cos \theta - \cos \theta_0}{\cos \theta_0}. \quad (\text{II.10})$$

La vitesse moyenne d'écoulement étant donnée par  $dh/dt$ , la solution de (II.10) est donc :

$$h = \left( \frac{2\gamma e}{3\eta} \frac{\cos \theta - \cos \theta_0}{\cos \theta_0} t \right)^{1/2}. \quad (\text{II.11})$$

La présence des picots rajoute des obstacles qui augmentent la dissipation visqueuse et diminuent la vitesse d'imprégnation. La comparaison de la relation (II.11) aux résultats expérimentaux permet de quantifier l'ampleur de cet effet.

*Une hauteur d'équilibre?*

L'imprégnation d'un très grand échantillon serait limitée par les effets de la gravité que nous avons négligés dans notre approche. L'équilibre entre la pression hydrostatique et la pression de Laplace  $\Delta P_L$  déduite de l'équation (II.8) conduit à la hauteur d'équilibre  $h_e$  finalement atteinte par le liquide :

$$h_e = \frac{\gamma}{\rho g e} \frac{\cos \theta - \cos \theta_0}{\cos \theta_0}, \quad (\text{II.12})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide. Un liquide mouillant pourrait monter sur plusieurs mètres. La gravité est donc bien négligeable pour nos ascensions centimétriques.

*Vérification expérimentale*

La hauteur du front a été représentée sur la figure II.15 en fonction de la racine carrée du temps.

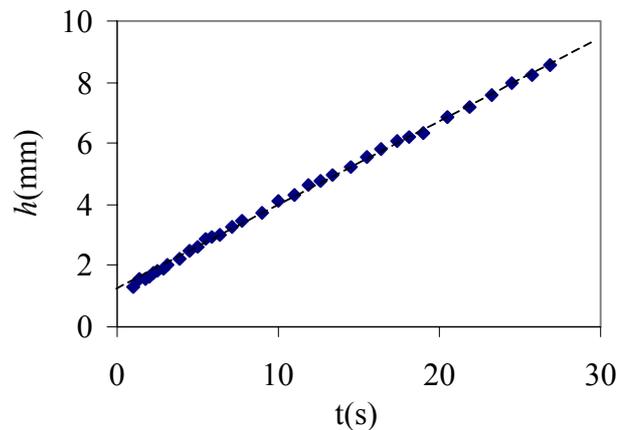


Figure II.15 : Hauteur du front en fonction de la racine carrée du temps, régression linéaire (pointillés).

Nous observons bien le comportement linéaire attendu, la hauteur à l'origine correspondant au ménisque macroscopique sur la surface dont la hauteur  $h_0$  est donnée par la loi classique:

$$h_0 = \sqrt{2(1 - \sin \theta^*)} \kappa^{-1}, \quad (\text{II.13})$$

$\kappa^{-1}$  étant la longueur capillaire définie en introduction. Pour l'huile silicone utilisée, cette hauteur  $h_0$  vaut 2,1 mm, proche de ce qui se lit sur la figure II.15.

La valeur de la pente prédite par l'équation (II.11) est de  $0,64 \text{ mm/s}^{1/2}$  (avec  $\gamma = 20,6 \text{ mN/m}$ ,  $\eta = 16 \text{ cP}$ ,  $e = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\theta_0 = 40^\circ$  et  $\theta = 0$ ) et s'avère deux fois plus élevée que sa mesure à partir de la régression linéaire qui est de  $0,27 \text{ mm/s}^{1/2}$ . Cet écart peut provenir de la dissipation visqueuse engendrée par les picots et que nous avons négligée. La relation (II.11) n'est donc valable qu'à un facteur numérique près qui dépend de la géométrie de la rugosité et qui vaut  $0,42$  pour la surface utilisée. La même expérience réalisée avec une huile cinq fois plus visqueuse mais de tension identique donne une pente de  $0,12 \text{ mm/s}^{1/2}$  en bon accord avec la loi (II.11) corrigée par ce facteur numérique. Remarquons également que malgré une structure régulière en réseau carré, l'envahissement de la rugosité est *isotrope* à grande échelle. Des mesures effectuées selon différentes orientations de la surface conduisent en effet à des cinétiques d'imprégnation identiques.

Nous avons enfin cherché à vérifier la loi (II.11) (corrigée du facteur numérique précédent) en situation de mouillage partiel. L'imprégnation reste diffusive mais s'effectue moins rapidement que quand l'angle de contact  $\theta$  est nul. La pente de la régression linéaire permet d'estimer l'angle  $\theta$  par la relation (II.11) et de le comparer avec une mesure sur une goutte posée sur la surface lisse de référence. La figure II.16 compare ainsi ces deux valeurs  $\theta_{a \text{ stat}}$  (goutte posée) et  $\theta_{a \text{ dyn}}$  (à partir de la dynamique d'imprégnation). Aux erreurs expérimentales près, les deux mesures de l'angle sont identiques, ce qui confirme bien la validité de la loi (II.11).

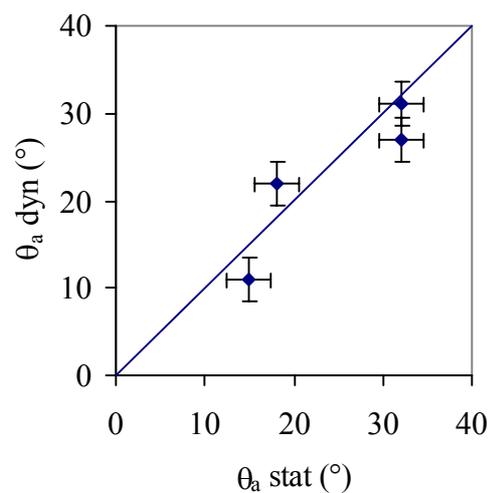


Figure II.16 : Comparaison des angles de contact d'avancée mesurés sur une goutte posée sur une surface lisse ou à partir de l'imprégnation de la rugosité (relation (II.11)).

*Un étalement du front*

L'expérience a été placée sous microscope (à réflexion) afin de mieux observer le front d'imprégnation. Le liquide semble alors continuer à remplir la rugosité après le passage du front. On peut deviner ce comportement sur la série de clichés de la figure II.17 : le contraste du liquide (squalane) avec le sommet des picots diminue, ce qui indiquerait une montée de son niveau.

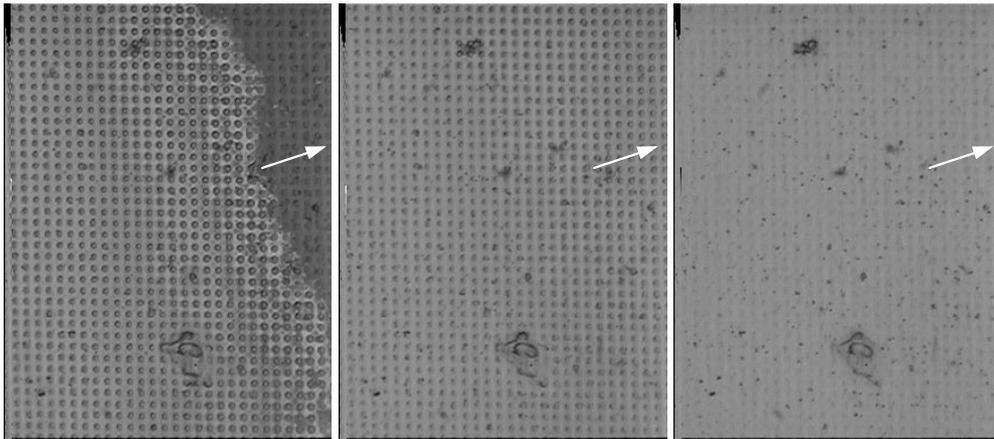


Figure II.17 : Remplissage progressif de la rugosité après le passage du front. Les clichés correspondent à la même portion de surface observée à des temps successifs. La flèche indique le sens de propagation du front.

Le profil du liquide serait ainsi décroissant depuis l'épaisseur maximale  $e$  loin du front jusqu'à une épaisseur nulle au bord du front (figure II.18). On observe également que cette zone de transition est d'autant plus étendue que le front progresse.

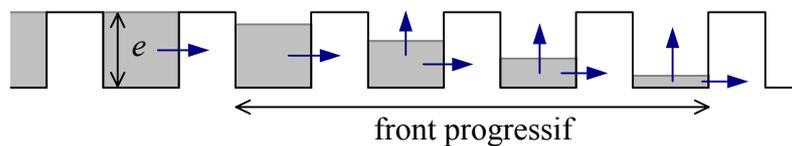


Figure II.18 : Profil du liquide au voisinage du front.

Ce problème est très général à l'imprégnation des milieux poreux comme nous le verrons dans la troisième partie de ce manuscrit.

*Complément : pesée de l'imprégnation*

On pourrait envisager de suivre l'imprégnation d'une surface rugueuse par une technique de pesée : il suffit de suspendre l'échantillon sur une balance. Cette technique illustrée sur la figure II.19 est également présentée dans la troisième partie de ce manuscrit.

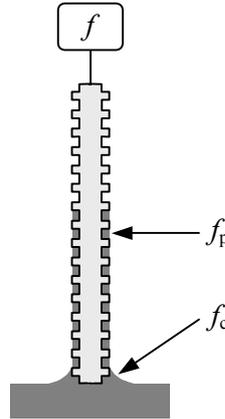


Figure II.19 : Suivi de l'imprégnation par pesée.

Le capteur de force (ou la balance) mesure alors la somme de deux forces : la force de succion capillaire  $f_c$  exercée par le ménisque macroscopique et le poids  $f_p$  du liquide imprégnant la rugosité. La force capillaire est très rapidement établie et intervient donc comme une constante. Elle vaut par unité de longueur :

$$f_c = \gamma \cos \theta^* \quad (\text{II.14})$$

Le poids du liquide s'évalue très facilement dans le cas d'une surface crénelée. Lorsque le front d'imprégnation a atteint l'altitude  $h$ , ce poids s'écrit (par unité de longueur) :

$$f_p = (1 - \phi_s) z e \rho g \quad (\text{II.15})$$

Cette dernière force progresse ainsi progressivement jusqu'à atteindre la partie supérieure de notre modeste échantillon. Si on disposait d'un très grand échantillon, le front atteindrait la hauteur d'équilibre  $h_e$  donnée par la relation (II.12). La force globale mesurée par le capteur est alors donnée par :

$$f = f_c + f_p = r \gamma \cos \theta \quad (\text{II.16})$$

Cette méthode permettrait de déterminer facilement la valeur du facteur de rugosité  $r$ . Elle nécessite cependant l'utilisation d'échantillons dont la réalisation semble utopique.

## Conclusion sur les surfaces texturées

Posons une goutte sur une surface solide parfaitement lisse et dépourvue de défauts. Les seules données physico-chimiques des deux matériaux suffisent alors à prédire précisément l'état final adopté par le liquide (loi de Young). Dans le cas où cette surface est *texturée*, cela ne suffit plus : la géométrie de la rugosité entre également en jeu. Le caractère mouillant ou non mouillant du liquide vis-à-vis de la surface se trouve ainsi amplifié par cette rugosité. Trois régimes ont été mis en valeur et illustrés pour une surface modèle à picots. Lorsque le matériau du solide n'est pas mouillé par le liquide, des poches d'air se forment entre le liquide et le solide : on obtient ainsi des surfaces *super-hydrophobes* sur lesquelles une goutte d'eau est pratiquement sphérique. En mouillage partiel (mais au-delà d'un certain angle  $\theta_0$ ), on observe le régime *Wenzel* où le liquide épouse la rugosité, ce qui démultiplie la surface mouillée. Enfin, si le liquide est suffisamment mouillant ( $\theta < \theta_0$ ), la rugosité est *imprégnée* et la goutte repose alors sur une surface mixte solide-liquide. La progression du front d'imprégnation suit une loi de diffusion, comme pour les poreux usuels. Les frontières entre ces différents comportements dépendent de deux caractéristiques indépendantes de la texture : le facteur de rugosité  $r$  et la fraction de surface  $\phi_s$ . Le premier est le rapport de la surface réelle sur la surface apparente et la seconde désigne la fraction de surface occupée par le sommet de la rugosité. Ces trois situations sont résumées sur la figure II.19 qui compare les cosinus des angles de contact apparents  $\theta^*$  des liquides sur les solides rugueux à leurs homologues sur une surface lisse de même composition chimique.

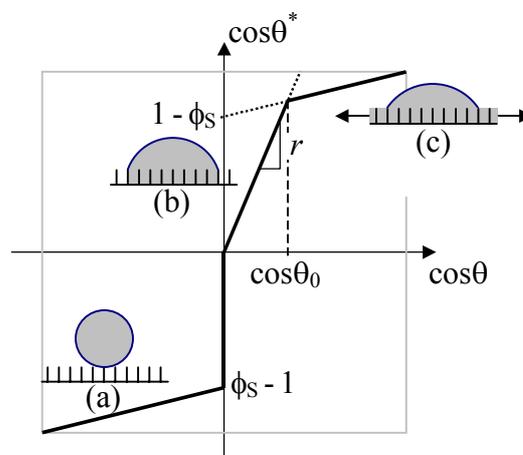
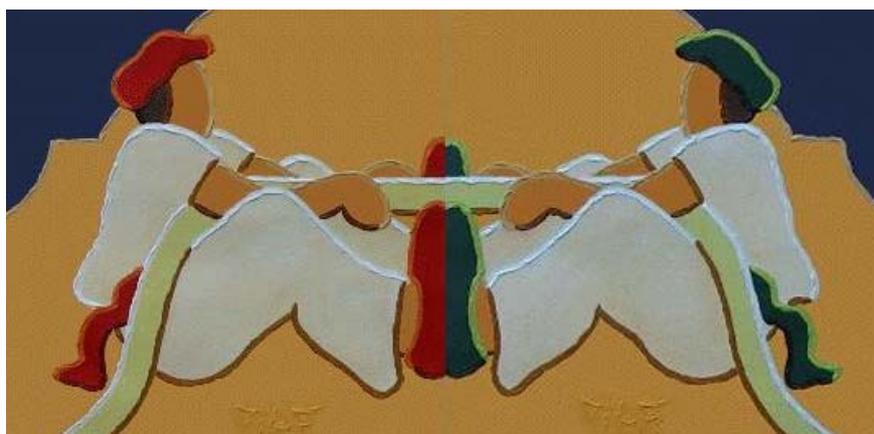


Figure II.19 : Les trois régimes de mouillage sur une surface texturée : super-hydrophobe (a), Wenzel (b), imprégnation (c).



**Deuxième Partie**

**Bigouttes filantes,  
films de bigouttes  
et bigouttes fileuses.**



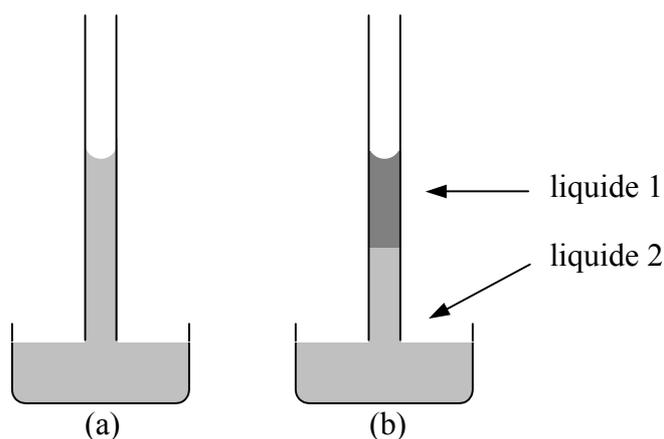
Jeu de Soka Tira par Piaf, 1999.



### III. Bigouttes filantes

#### *Descriptif*

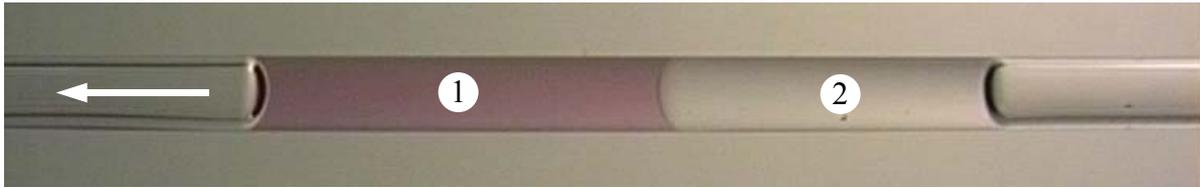
Prenons un tube capillaire (d'un rayon inférieur au millimètre) et mettons-le au contact d'un réservoir d'un premier liquide, *le liquide 1*. Pour cette expérience, on choisira de l'éthylène glycol que l'on peut colorer en rouge à l'aide de noir ériochrome. Si le tube est soigneusement nettoyé au mélange sulfochromique, le liquide monte par capillarité car le glycol mouille parfaitement le verre propre. On atteint rapidement une hauteur limite pour laquelle la force capillaire est équilibrée par le poids du liquide : c'est la loi de Jurin (figure III.1a). Pour des tubes dont le rayon est une fraction de millimètre, cette hauteur est centimétrique.



*Figure III.1 : Expérience de Jurin (a) et élaboration d'une bigoutte (b).*

Retirons le tube du réservoir et plaçons-le sur une table horizontale : il ne se passe rien. Reprenons le tube et mettons-le en contact avec un réservoir d'un autre liquide, *le liquide 2*, non miscible avec le premier liquide. Nous utiliserons ici de l'huile silicone (de type Rhodorsil 47V20 par exemple). Nous formons ainsi un double index que nous dénommons *bigoutte* (figure III.1b).

Retirons le tube du second réservoir et posons-le à nouveau sur une table horizontale (figure III.2) : la double goutte avance spontanément à l'intérieur du tube ! Sa vitesse est sensiblement constante, de l'ordre du millimètre par seconde. Cette expérience fonctionne mieux si le tube est d'abord prémouillé par le liquide 1.



*Figure III.2 : Bigoutte filante.*

La bigoutte laisse derrière elle un film des deux liquides et a donc tendance à s'épuiser lors de son déplacement. Si elle atteint l'extrémité du tube sans se vider complètement, on peut relancer l'expérience en inclinant délicatement le tube de manière à ramener le double index à son point de départ.

Dans un premier temps, nous décrivons le mécanisme responsable de ce mouvement, puis nous nous intéressons à l'aspect dynamique de l'expérience. Nous étudions ensuite l'effet des films déposés à l'arrière de la goutte en insistant sur le rôle de lubrifiant que peut jouer le premier liquide. Nous envisageons également le cas où les deux liquides peuvent réagir chimiquement entre eux de manière à "filer" un film. Nous essayons enfin d'appliquer ce système à d'autres géométries, en nous interrogeant sur la possibilité d'une mise en œuvre sur des matériaux poreux, d'un grand intérêt pratique\*.

## III.1 Pourquoi la bigoutte avance-t-elle?

### III.1.1 Asymétrie du système

Un argument, dû à Marangoni (1865), nous permet de comprendre qualitativement l'origine du mouvement. Au début de l'expérience, on fait monter le premier liquide dans le tube par capillarité. Une force tend donc à attirer le liquide à l'intérieur du tube. Celle-ci s'exerce au niveau du ménisque et dépend de la tension de surface du liquide (l'eau monte plus haut que l'huile).

Lorsqu'une seule goutte est présente dans le tube, les deux ménisques "tirent" la goutte dans des sens opposés mais avec la même intensité.

---

\* Cette expérience a fait l'objet d'une publication (Bico et Quéré, 2000).



Figure III.3 : Goutte symétrique : les forces des deux ménisques s'équilibrent exactement.

Par contre, si on rompt la symétrie du système en plaçant un second liquide à l'arrière du premier les forces seront, *a priori*, non compensées. Un ménisque peut donc "l'emporter" sur l'autre. Tout se passe comme dans le jeu de force basque *soka tira* où l'équipe qui tire le plus fort l'emporte.



Figure III.4 : Système asymétrique : les forces ne se compensent plus.

Le mouvement spontané du liquide est ainsi lié à l'asymétrie du double index. D'autres types d'écoulements spontanés sont également possibles : un index de liquide mouillant introduit dans un *tube conique* est attiré par l'extrémité la plus étroite du tube (Bouasse, 1924). Weislogel (1997) a mis en évidence le déplacement spontané d'un index placé au milieu d'un *tube dissymétrique* une moitié étant hydrophile et l'autre hydrophobe. Dans le même esprit, Bain (1994) et dos Santos et Ondarçuhu (1995) ont réalisé des expériences avec des *liquides réactifs* (trichlorosilanes) qui modifient chimiquement la paroi du tube à l'arrière de la goutte. Dans ce cas, la goutte se retrouve en permanence dans un tube asymétrique, puisqu'il est hydrophile à l'avant de la goutte et hydrophobe à l'arrière. Plus récemment, une équipe japonaise a mis en évidence un déplacement spontané de gouttes sur des surfaces activées par la lumière (Ichimura *et al.*, 2000). Le matériau est alors recouvert d'un dérivé azobenzénique dont l'énergie de surface dépend de l'absorption de certains photons lumineux. On peut ainsi déplacer la goutte vers les régions de basse énergie de surface au moyen d'un gradient d'éclairage. Il est enfin possible de faire avancer un index en lui imposant un gradient de température, le liquide allant spontanément vers l'extrémité la plus froide (Mazouchi et Homsy, 2000). En effet, la tension de surface du liquide est plus d'autant plus faible que celui-ci est chaud : la force capillaire est donc plus importante du côté froid. Ces différents systèmes sont résumés sur la figure III.5.

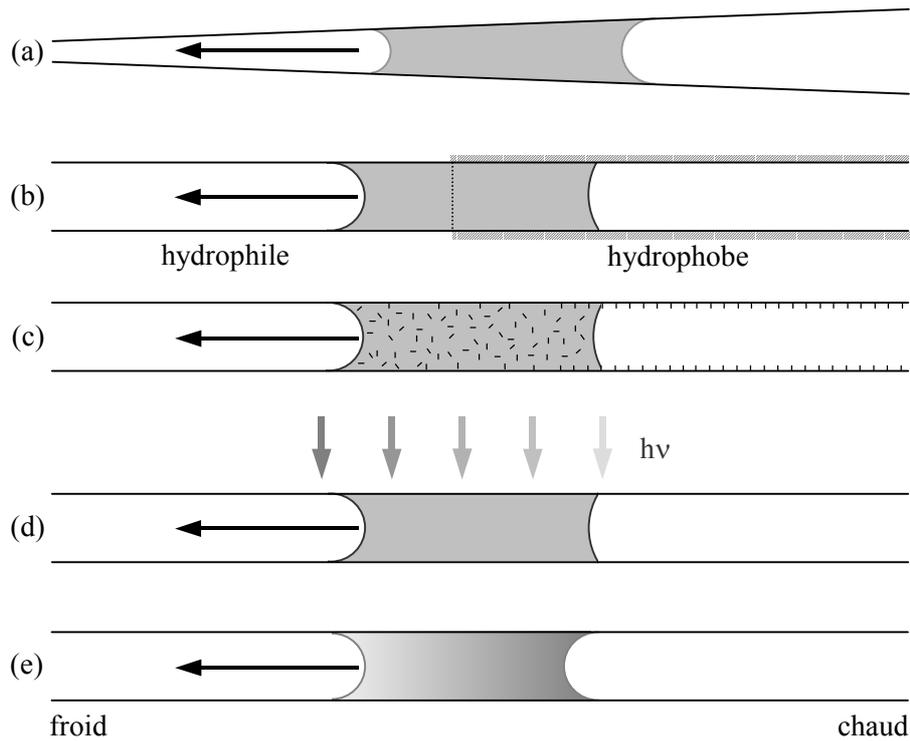


Figure III.5 : Systèmes asymétriques conduisant à un mouvement spontané : tube conique (a), tube de mouillabilité variable (b), liquide réactif (c), surface photosensible (d), gradient de température (e).

### III.1.2 Force motrice

Si nous observons la bigoutte éthylène glycol / huile silicone de plus près (figure III.6), nous remarquons qu'elle présente trois ménisques : liquide 1 / air, liquide 1 / liquide 2, liquide 2 / air. Les trois angles de contact, et en particulier celui du milieu, sont nuls.

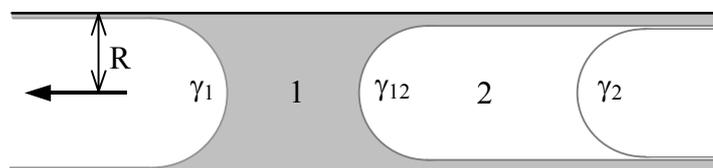


Figure III.6 : Schéma de l'index éthylène glycol / huile silicone.

La force motrice se déduit d'un bilan énergétique. Supposons que la goutte se déplace d'une quantité infinitésimale  $dx$  sur un tube prémouillé du liquide 1 et évaluons la variation d'énergie de surface correspondante (figure III.7)

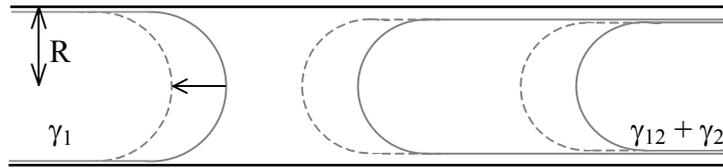


Figure III.7 : Avancée infinitésimale de la goutte.

Une interface liquide 1 / air à l'avant de la bigoutte est remplacée par deux interfaces liquide 2 / air et liquide 1 / liquide 2 à l'arrière. La variation d'énergie s'écrit donc :

$$dE = 2\pi R (\gamma_{12} + \gamma_2 - \gamma_1) dx, \quad (\text{III.1})$$

R étant le rayon du tube,  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  les tensions des liquides 1 et 2,  $\gamma_{12}$  la tension interfaciale entre les deux liquides. Nous en déduisons une expression de la force :

$$f = -\frac{dE}{dx} = 2\pi R (\gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2). \quad (\text{III.2})$$

Nous écrirons cette force sous la forme :

$$f = 2\pi R \Delta\gamma, \text{ avec } \Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2. \quad (\text{III.3})$$

Une autre manière de déterminer cette force consiste à utiliser la loi de Laplace : la traversée d'une interface courbée s'accompagne d'une discontinuité de la pression. Si cette interface est sphérique et de rayon de courbure R, cette variation s'écrit :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}, \quad (\text{III.4})$$

$\gamma$  étant la tension interfaciale correspondante. En multipliant  $\Delta P$  par la section du tube  $\pi R^2$ , nous obtenons une force pour chaque ménisque :

$$f_i = \pm 2\pi R \gamma_i, \quad (\text{III.5})$$

le signe algébrique de cette force dépendant de l'orientation du ménisque.

Dans notre cas, le premier ménisque est favorable au mouvement alors que les deux autres s'y opposent. Nous retrouvons donc la même force motrice\*.

Les valeurs des différentes tensions interfaciales peuvent se mesurer directement par les techniques de tensiométrie. Nous avons opté pour la technique classique de l'anneau (décrite par exemple dans Shaw, 1980). Dans le cas du couple éthylène glycol / huile silicone, nous obtenons ainsi :

$$\gamma_1 = 47,7 \pm 0,1 \text{ mN/m,}$$

$$\gamma_2 = 20,3 \pm 0,1 \text{ mN/m,}$$

$$\gamma_{12} = 18,0 \pm 0,2 \text{ mN/m.}$$

Nous en déduisons la valeur de la tension motrice :

$$\Delta\gamma = 9,3 \pm 0,4 \text{ mN/m.}$$

#### *Tube sec*

Dans le cas d'un tube sec, le même argument énergétique nous donne le bilan suivant :

$$dE = (\gamma_2 + \gamma_{12} + \gamma_{S1} - \gamma_{SV})dx, \quad \text{(III.6)}$$

En toute rigueur, la différence  $\gamma_{SV} - \gamma_{S1}$  est plus élevée que  $\gamma_1$ . Dans une situation de mouillage total, P.G. de Gennes (1985) a montré que l'écart à  $\gamma_1$  est "consommé" dans un film précurseur microscopique qui se propage à l'avant du ménisque. Le terme  $\gamma_{SV} - \gamma_{S1}$  est donc remplacé par  $\gamma_1$  et nous retrouvons le même moteur que lorsque le tube est prémouillé. Ceci est également vrai pour la loi de Jurin : *un liquide mouillant atteint la même hauteur dans un tube capillaire qu'il soit prémouillé ou non*. Seule la cinétique change, et nous verrons qu'il en est de même dans le cas des bigouttes.

---

\* Notons que l'utilisation des forces n'est valable que dans le cas où l'index ne se déforme pas pendant son mouvement. Dans le cas du tube conique, cet argument conduirait à un mouvement contraire à celui observé : il convient alors de raisonner avec les pressions.

*Mouillage partiel*

Supposons finalement que nous soyons en situation de mouillage partiel. Dans ce cas, aucun film n'est présent à l'avant ni à l'arrière de la goutte.

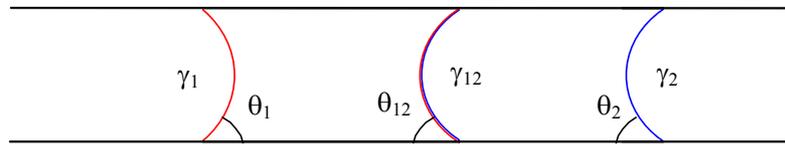


Figure III.8 : Bigoutte en mouillage partiel.

Le bilan énergétique est ici très simple : un déplacement de la goutte ne s'accompagne d'aucune variation d'énergie. La goutte n'a donc aucune raison d'avancer. Si on raisonne avec les forces issues de chaque ménisque, on obtient, en tenant compte des angles de contact :

$$f = 2\pi R(\gamma_1 \cos\theta_1 - \gamma_{12} \cos\theta_{12} - \gamma_2 \cos\theta_2), \quad (\text{III.7})$$

$\theta_1$ ,  $\theta_{12}$  et  $\theta_2$  étant les différents angles de contact au niveau de chaque ménisque.

La relation de Young (I.8) nous permet de remplacer les termes  $\gamma_i \cos\theta_i$ . L'expression de la force devient donc :

$$f = 2\pi R(\gamma_{SV} - \gamma_{S1} + \gamma_{S1} - \gamma_{S2} + \gamma_{S2} - \gamma_{SV}) = 0! \quad (\text{III.8})$$

Pour obtenir un mouvement spontané, il est donc nécessaire qu'*au moins un des ménisques soit en situation de mouillage total*. Disposant à présent d'une force motrice "théorique", il nous reste à vérifier expérimentalement sa valeur.

### III.1.3 Mesure directe de la force motrice

Une façon très simple de s'opposer au mouvement de la bigoutte est d'incliner le tube de manière à faire jouer la gravité. À l'équilibre, la composante du poids sur l'axe du tube compense exactement la force motrice. Connaissant les densités des deux liquides utilisés ainsi que leur longueur, la mesure de l'angle d'équilibre nous donne accès à la force motrice.

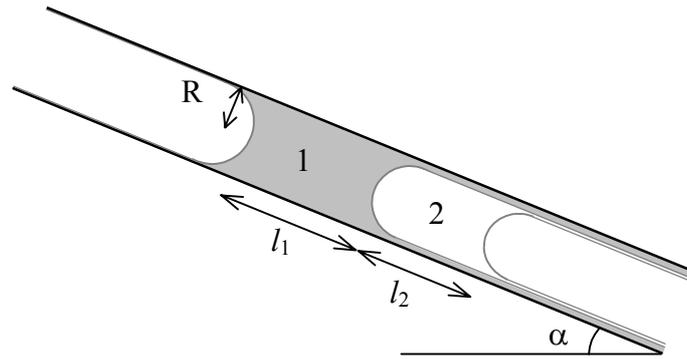


Figure III.9 : Mesure directe de la force motrice

L'équilibre entre la force capillaire et le poids s'écrit :

$$f = \pi R^2 (\rho_1 l_1 + \rho_2 l_2) g \sin \alpha, \quad (\text{III.9})$$

où  $\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les masses volumiques des liquides 1 et 2,  $l_1$  et  $l_2$  les longueurs des deux index (supposés grands devant la taille du ménisque) et  $\alpha$  l'angle d'équilibre. Nous avons mesuré cet angle en fonction de l'inverse de la quantité  $\rho_1 l_1 + \rho_2 l_2$ . Le graphe de la figure III.10 illustre un exemple typique pour le système éthylène glycol / huile silicone dans un tube de  $511 \mu\text{m}$  de rayon.

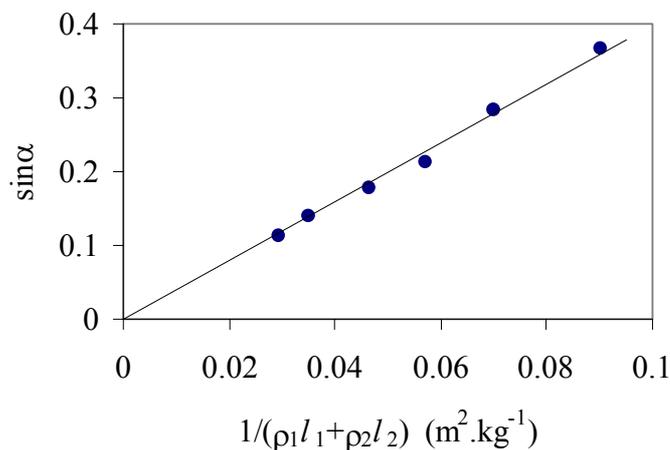


Figure III.10 : Mesure de l'angle de la pente d'équilibre en fonction de la longueur de la goutte.

La pente de la régression linéaire vaut  $f / \pi R^2 g$  et nous permet donc de déterminer la force par périmètre de tube  $f / 2\pi R$ . La densité de l'éthylène glycol vaut 1,11 et celle de l'huile 0,95, nous en déduisons :

$$\frac{f}{2\pi R} = 10,0 \pm 0,3 \text{ mN/m},$$

valeur en bon accord avec la mesure de  $\Delta\gamma$  par tensiométrie ( $\Delta\gamma = 9,3 \pm 0,4 \text{ mN/m}$ ). Cette comparaison confirme l'hypothèse d'un angle de contact nul pour les trois ménisques.

### III.1.4 Ménisque du milieu : systèmes classiques et systèmes inversés

Dans le cas du couple éthylène glycol / huile silicone (figure III.2), le ménisque intermédiaire a tendance à s'opposer au mouvement puisque sa courbure est dans le même sens que celle du ménisque arrière. Il est donc naturel d'essayer de chercher des systèmes pour lesquels le ménisque du milieu serait inversé, ce qui le rendrait "moteur". Nous avons testé de multiples couples dans des tubes en verre puis dans des tubes en polyéthylène (voir annexe 1). Curieusement, l'inversion du ménisque du milieu est plutôt rare. Elle apparaît principalement pour des couples huile / alcool dans des tubes en verre, ou alcool / huile silicone dans des tubes en polymères. Nous avons étudié plus attentivement le système éthanol / huile silicone dans des tubes en polyéthylène. Le cliché de la figure III.11 met en évidence le ménisque "inversé" au milieu.



*Figure III.11 : Ménisque inversé : système éthanol / huile silicone dans un tube en polyéthylène (la bigoutte se déplace spontanément dans le sens indiqué par la flèche).*

La force motrice s'écrit à présent en fonction des tensions de surface :

$$f = 2\pi R \Delta\gamma, \text{ avec } \Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_{12} - \gamma_2. \quad (\text{III.10})$$

Une mesure directe par inclinaison du tube nous donne :

$$\Delta\gamma = 4,1 \pm 0,4 \text{ mN/m}.$$

Les mesures par tensiométrie (méthode de l'anneau) conduisent à :

$$\gamma_1 = 23 \pm 0,1 \text{ mN/m et } \gamma_2 = 20,6 \pm 0,1 \text{ mN/m.}$$

La tension interfaciale  $\gamma_{12}$  est trop faible pour être mesurée au moyen de l'anneau. Cependant, si nous utilisons un tube en verre, le ménisque du milieu n'est pas inversé : la force motrice est alors liée au terme  $\Delta\gamma' = \gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2$ . Nous avons déterminé  $\Delta\gamma'$  en inclinant le tube (en verre) de manière à équilibrer la force motrice et obtenu ainsi  $\Delta\gamma' = 0,9 \pm 0,1 \text{ mN/m}$ . Compte tenu des mesures par tensiométrie, nous en déduisons  $\gamma_{12} = 1,6 \pm 0,3 \text{ mN/m}$ , ce qui nous donne finalement :

$$\Delta\gamma = 4,0 \pm 0,5 \text{ mN/m.}$$

Cette valeur est donc en très bon accord avec la mesure directe de la force.

La fréquence élevée des ménisques intermédiaires "non inversés" et totalement mouillants peut se justifier dans le cas de liquides apolaires. Exprimons l'angle intermédiaire au moyen de la relation de Young :

$$\cos\theta_{12} = \frac{\gamma_{S2} - \gamma_{S1}}{\gamma_{12}}, \quad (\text{I.8})$$

$\gamma_{S1}$ ,  $\gamma_{S2}$  et  $\gamma_{12}$  étant les tensions interfaciales solide / liquide 1, solide / liquide 2 et entre les deux liquides (figure III.12).

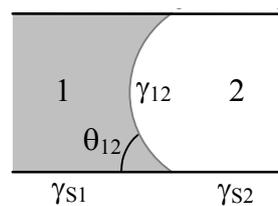


Figure III.12 : Ménisque intermédiaire

En absence d'interactions dipolaires, ces tensions interfaciales sont approximativement données par la relation (Adamson, 1997) :

$$\gamma_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - 2(\gamma_i \gamma_j)^{1/2}, \quad (\text{III.11})$$

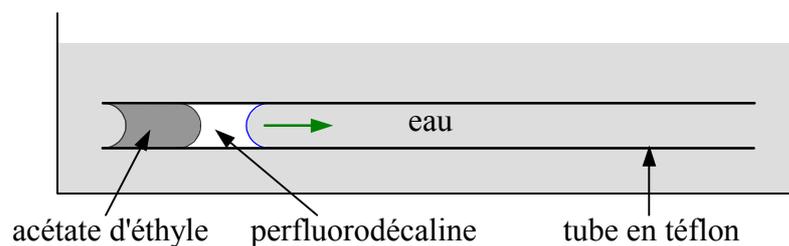
où  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$  sont les tensions solide/air et liquide/air. Si l'angle de contact est partiel, relation de Young (I.8) devient:

$$\cos\theta_{12} = \frac{2\gamma_s^{1/2} - \gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2}}{\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2}}. \quad (\text{III.12})$$

La tension de surface d'un solide est en général largement supérieure à celle d'un liquide, si bien que le cosinus issu de la relation (III.12) est, en valeur absolue, supérieur à l'unité. La relation de Young ne s'applique plus et le mouillage est alors total. De plus, si nous voulons que la goutte soit "tirée" par le premier liquide, la tension de ce dernier doit être plus élevée que celle du second\*. L'expression précédente est donc positive et nous en déduisons que dans le cas d'un liquide apolaire l'angle intermédiaire devrait être nul et "non inversé". L'inversion observée peut se justifier par une basse tension du polymère apolaire et sa bonne affinité envers l'huile. Nous appelons *classique* le cas fréquent où le ménisque intermédiaire s'oppose au mouvement (figure III.2) et *inversé* celui où il y participe (figure III.11).

### III.1.5 Bigoutte immergée

Il serait intéressant pour des applications pratiques (en biologie notamment) que le système bigoutte puisse fonctionner en milieu immergé. Nous avons ainsi imaginé remplacer l'air par un liquide, de l'eau par exemple. La contrainte majeure est alors de trouver des liquides non miscibles à l'eau tout en étant non miscibles entre eux. Nous avons ainsi mis au point un système perfluorodécane / acétate d'éthyle. Les deux index sont alors introduits dans un tube en téflon préalablement rempli d'eau et le tout est immergé. Le schéma et la série de clichés suivants illustrent l'expérience.



\* Le liquide de tension la plus élevée n'est pas nécessairement à l'avant : une bigoutte composée d'un index d'huile silicone ( $\gamma_1 = 20,6 \text{ mN/m}$ ) suivi d'un mélange eau-éthanol à 40% d'alcool ( $\gamma_2 = 31 \text{ mN/m}$ ) est "tiré par l'huile". Le ménisque du milieu *inversé* permet alors à la bigoutte d'avancer ( $\gamma_{12} = 12,5 \text{ mN/m}$ ). Le moteur reste néanmoins très modeste ( $\Delta\gamma \approx 2 \text{ mN/m}$ ).

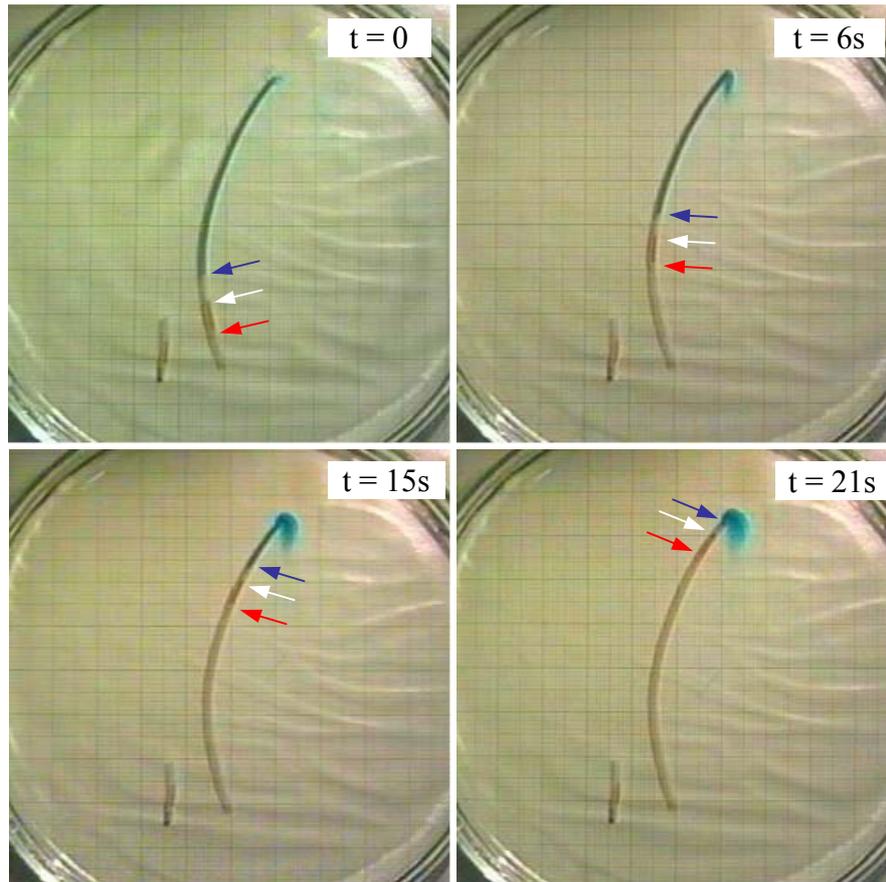


Figure III.13 : Bigoutte immergée dans l'eau. Les flèches indiquent les positions des trois ménisques.

Du point de vue thermodynamique, un tel système triple semble violer la règle de Gibbs qui n'autorise pas la coexistence de trois phases liquides. Cependant, l'interface eau / acétate d'éthyle "ne voit pas" l'interface eau / perfluorodécane, ce qui doit maintenir les trois liquides dans un équilibre métastable.

Les mesures par tensiométrie sont très approximatives car la moindre impureté modifie considérablement les propriétés interfaciales de l'eau. Nous avons néanmoins estimé les valeurs suivantes :

$$\gamma_{\text{eau/perflu}} = 37 \pm 4 \text{ mN/m},$$

$$\gamma_{\text{acétate/perflu}} = 5,5 \pm 1 \text{ mN/m},$$

$$\gamma_{\text{acétate/eau}} = 13 \pm 3 \text{ mN/m}.$$

La bigoutte étant du type "normal" (ménisque du milieu non inversé), nous en déduisons la tension motrice  $\Delta\gamma = \gamma_{\text{eau/perflu}} - \gamma_{\text{acétate/perflu}} - \gamma_{\text{acétate/eau}} = 18,5 \pm 8 \text{ mN/m}$ .

Nous n'avons pas étudié quantitativement la dynamique de ce système. Comme les trois liquides ont une viscosité comparable, la dissipation visqueuse due à l'écoulement de l'eau intervient. Ainsi la vitesse de la bigoutte dépend de la longueur du tube. Expérimentalement, nous observons bien que la bigoutte avance d'autant plus vite que le tube est court.

### III.1.6 Liquides miscibles

Réalisons l'expérience de la bigoutte avec deux liquides miscibles mais de tensions de surface différentes. On pourra, par exemple, utiliser du toluène ( $\gamma_1 = 28,5$  mN/m) en tête et une huile silicone ( $\gamma_2 = 20,3$  mN/m) en queue du train. Ce système apparaît presque plus simple que les précédents puisque le ménisque du milieu n'existe plus. Tant que les deux liquides ne sont pas mélangés, la goutte est dissymétrique ce qui conduit à un mouvement.

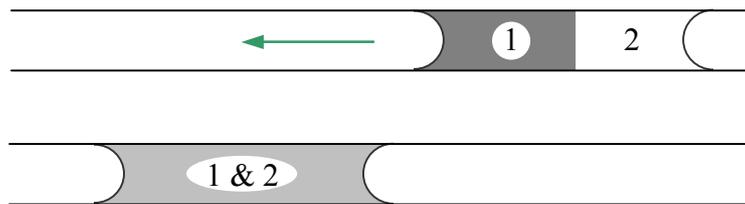


Figure III.14 : Bigoutte composée de deux liquides miscibles.

La goutte s'arrête lorsque le mélange des liquides par diffusion et convection a uniformisé la bigoutte. L'expérience n'est pas réversible et la goutte n'avance pas très loin (elle parcourt typiquement sa propre longueur). Il est cependant possible de ralentir le mélange des deux liquides en introduisant une bulle d'air entre les deux index (figure III.15). Notons qu'un tel système reste dissymétrique puisque le liquide au voisinage de la bulle est un mélange des deux composés alors qu'à l'avant et l'arrière de cette trigoutte, les liquides sont plus purs.



Figure III.15 : Ralentissement du mélange des deux liquides par l'introduction d'une bulle d'air.

*Bigouttes oscillantes*

L'expérience suivante a été réalisée par R. Marchand et D. Renault lors d'un projet de recherche à l'École Polytechnique. Elle consiste à juxtaposer un index d'eau savonneuse à un index d'eau pure dans un tube en verre soigneusement nettoyé. L'eau pure a une tension de surface  $\gamma_1 = 72$  mN/m, largement supérieure à celle de l'eau savonneuse  $\gamma_2 = 36$  mN/m pour une solution de SDS à deux fois sa concentration micellaire critique ( $\text{cmc} = 8$  mM). Une telle bigoutte devrait donc avancer puis rapidement s'arrêter une fois que le mélange est homogène. En réalité, la bigoutte s'arrête brusquement dès qu'elle a parcouru une distance égale à la longueur initiale de l'index d'eau et repart en arrière! Puis elle redémarre et le même phénomène se reproduit (nous avons observé jusqu'à sept oscillations). La figure III.16 représente un relevé expérimental de la position  $h$  de l'index au cours du temps qui met en valeur l'aspect fortement dissymétrique de ces oscillations : la reculée est beaucoup plus rapide que l'avancée. Notons aussi que globalement, la goutte avance.

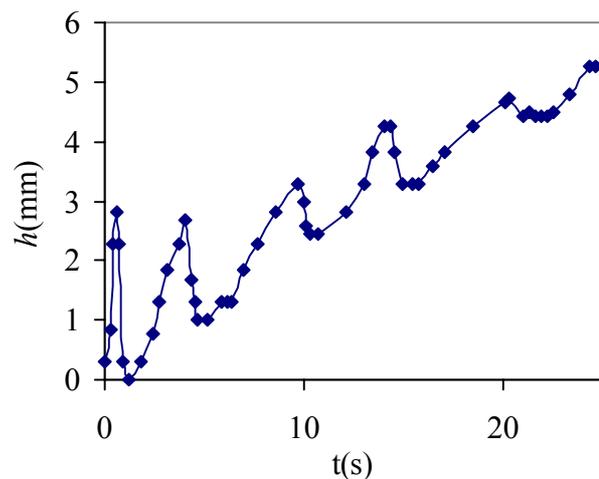
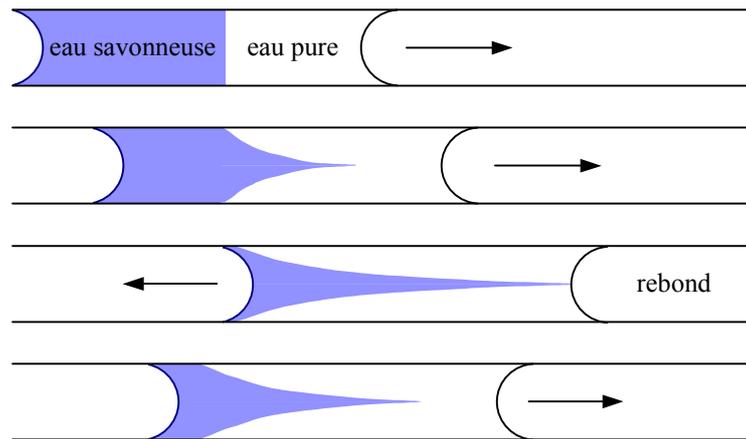


Figure III.16 : Bigoutte oscillante composée d'un index d'eau pure de 3 cm suivi d'un index centimétrique d'une solution de SDS à 2 cmc. La position  $h$  de la bigoutte est portée en fonction du temps.

Nous avons coloré la solution de SDS avec du bleu de méthylène, ce qui permet de suivre son écoulement. Lors de l'avancée de la goutte, une sorte de doigt d'eau savonneuse progresse vers le ménisque avant. Dès que ce doigt touche le ménisque, la goutte recule brutalement et le doigt se détache du ménisque. Ce phénomène illustré sur la figure III.17 se reproduit à plusieurs reprises.



*Figure III.17 : Visualisation de l'écoulement : le rebond se produit lorsque le doigt d'eau savonneuse atteint le ménisque avant.*

Nous pouvons interpréter la formation du doigt comme la signature d'un écoulement de Poiseuille à l'intérieur du tube (le liquide se déplace plus vite le long de l'axe qu'au voisinage des parois). L'arrivée de tensioactifs sur le ménisque avant diminue rapidement la tension de surface de l'eau, ce qui expliquerait un arrêt soudain de l'écoulement. Cependant ceci n'explique pas le recul violent de la goutte. Cet effet pourrait être lié à un effet de gradient de concentration de tensioactif et donc de tension de surface à l'arrière de la goutte (effet Marangoni) lié au remplacement à cet endroit d'eau savonneuse par de l'eau pure. Cependant, nous ne disposons pas d'évidences expérimentales qui nous permettraient de conclure.

### III.1.7 L'arrivée à l'extrémité du tube

#### *Positionnement*

Reprenons l'exemple du système éthylène glycol / huile silicone dans un tube en verre. Si les longueurs de la "locomotive" et du "wagon" sont suffisamment élevées, le "train" finit par arriver au bout du tube. Le ménisque avant se retrouve sur le bord du tube et l'angle de contact peut alors prendre n'importe quelle valeur (canthotaxie). En fait, il s'ajuste de manière à équilibrer les pressions de Laplace (figure III.18) :

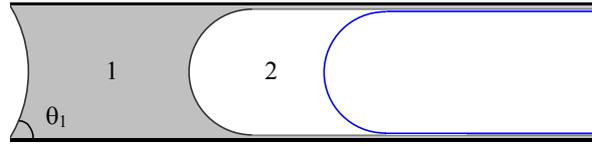


Figure III.18 : Arrivée au bord du tube.

À l'équilibre, l'angle de contact  $\theta_1$  vérifie donc :

$$\gamma_1 \cos \theta_1 = \gamma_{12} + \gamma_2. \quad (\text{III.13})$$

La goutte ne peut quitter spontanément le tube. Même un cas très exotique présentant un ménisque inversé avec une tension interfaciale  $\gamma_{12}$  élevée ne pourrait conduire à la sortie de la goutte du tube. Il faudrait en effet vérifier :  $\gamma_{12} > \gamma_1 + \gamma_2$ , ce qui n'est pas possible (on gagne toujours de l'énergie en accolant deux liquides).

#### Marche arrière

Une fois la bigoutte (éthylène glycol / huile silicone) arrivé à destination, ajoutons une goutte d'hexadiméthylsiloxane (dimère des huiles silicones utilisées, de faible tension) à l'extrémité du tube. La *trigoutte* ainsi formée repart dans l'autre sens!

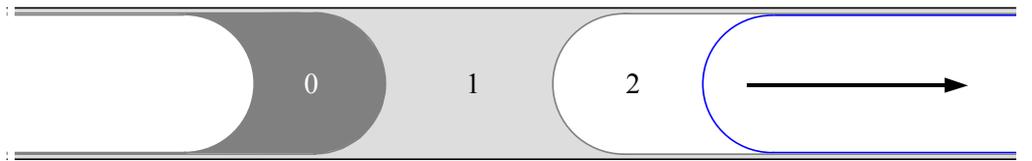


Figure III.19 : Marche arrière.

En généralisant l'expression du moteur de la bigoutte, nous obtenons :

$$\Delta\gamma = \gamma_2 + \gamma_{12} - \gamma_{10} - \gamma_0, \quad (\text{III.14})$$

où  $\gamma_1$  et  $\gamma_0$  sont les tensions des deux liquides extrêmes et  $\gamma_{12}$  et  $\gamma_{10}$  les tensions interfaciales intermédiaires. Nous avons mesuré leurs valeurs respectives : 20,3 , 16, 18 et 4,3 mN/m. La valeur déduite pour  $\Delta\gamma$  est donc de 18 mN/m.

Nous avons jusqu'ici essayé de comprendre comment l'asymétrie de la goutte induisait son mouvement spontané. Nous avons en particulier décrit la force capillaire motrice que nous avons évaluée théoriquement et comparée à sa mesure expérimentale directe. L'état du tube est modifié après le passage de la bigoutte. Selon le système utilisé ("normal" ou "inversé"), un film de liquide simple ou stratifié est en effet déposé. Une nouvelle question se pose à présent : à quelle vitesse la bigoutte avance-t-elle?

## III.2 Dynamique

### III.2.1 Mesure de la vitesse

Le suivi de la dynamique est très simple : il suffit de poser le capillaire sur une feuille de papier millimétré et de noter la position de la bigoutte au cours du temps. Très souvent, le relevé de la position s'effectue "à l'œil" avec un chronomètre. Les gouttes plus rapides ont été filmées.

Le graphe de la figure III.20 présente un exemple typique qui correspond au cas d'un système éthylène glycol / huile silicone (Rhodorsil V20) dans un tube en verre prémouillé de glycol. Le rayon du tube est de  $341\ \mu\text{m}$ , la longueur de glycol de 16 mm et celle d'huile de 11 mm. Les deux liquides ont une viscosité comparable de 17 cP et la tension motrice est de 10 mN/m.

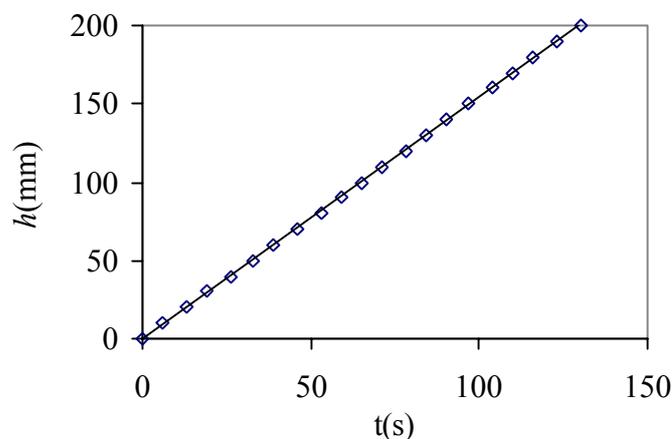


Figure III.20 : Position  $h$  de la bigoutte en fonction du temps pour un système éthylène glycol/huile silicone dans un tube en verre prémouillé.

La vitesse de déplacement est sensiblement constante et vaut ici 1,55 mm/s (nous pouvons remarquer quelques fluctuations de la vitesse probablement dues à une légère irrégularité du rayon du tube). Nous nous demandons comment cette vitesse varie en fonction de la longueur de la bigoutte, des viscosités des liquides et du rayon du tube. Dans un premier temps, nous envisageons le cas simple où les deux liquides ont une viscosité comparable.

### *Tube prémouillé*

En régime permanent, la force motrice est équilibrée par la dissipation visqueuse dans les liquides. Une première approche du problème consiste à négliger le film intercalaire entre le deuxième liquide et le tube et à considérer que l'écoulement des liquides suit une loi de Poiseuille schématisée sur la figure III.21.

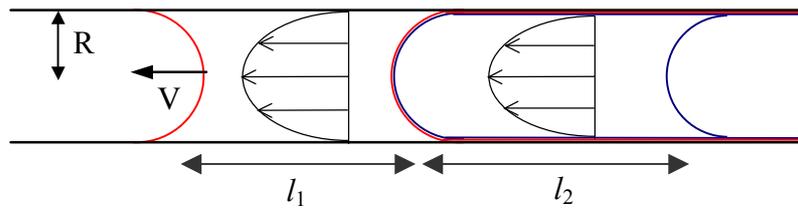


Figure III.21 : Double écoulement de Poiseuille

La perte de charge par dissipation visqueuse s'écrit alors :

$$\Delta P_v = \frac{8V(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)}{R^2}, \quad (\text{III.15})$$

où  $V$  est la vitesse moyenne de la goutte,  $\eta_i$  et  $l_i$  les viscosités et longueurs des deux liquides. Les longueurs étant centimétriques, nous pouvons négliger la taille du ménisque (d'une fraction de millimètre). En équilibrant cette perte de charge avec la pression motrice, nous obtenons :

$$2\pi R \Delta\gamma = 8\pi V(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2),$$

$R$  étant le rayon du tube et  $\Delta\gamma$  la différence des tensions interfaciales. La vitesse est ainsi donnée par la relation :

$$V = \frac{R \Delta\gamma}{4(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)}. \quad (\text{III.16})$$

Si la viscosité des deux liquides est la même, cette expression se simplifie en :

$$V = \frac{1}{4} \frac{\Delta\gamma R}{\eta l}, \quad (\text{III.17})$$

où  $l$  désigne la longueur totale de la bigoutte.

Nous pouvons comparer cette loi aux mesures expérimentales effectuées avec le système éthylène glycol/huile silicone V20 dans un tube en verre de 341  $\mu\text{m}$  de rayon. Le tube est au préalable prémouillé d'éthylène glycol, ce qui nous permet d'obtenir des résultats plus reproductibles. Les viscosités des deux liquides sont respectivement 17,9 cP et 16,8 cP. Pour simplifier, nous prendrons une viscosité commune de 17,35 cP. Le terme moteur  $\Delta\gamma$  a déjà été déterminé précédemment ; nous le prendrons égal à 10 mN/m. Afin de vérifier la validité de la loi (III.17), la vitesse de la bigoutte a été représentée en fonction de l'inverse de sa longueur sur le graphe de la figure III.22.

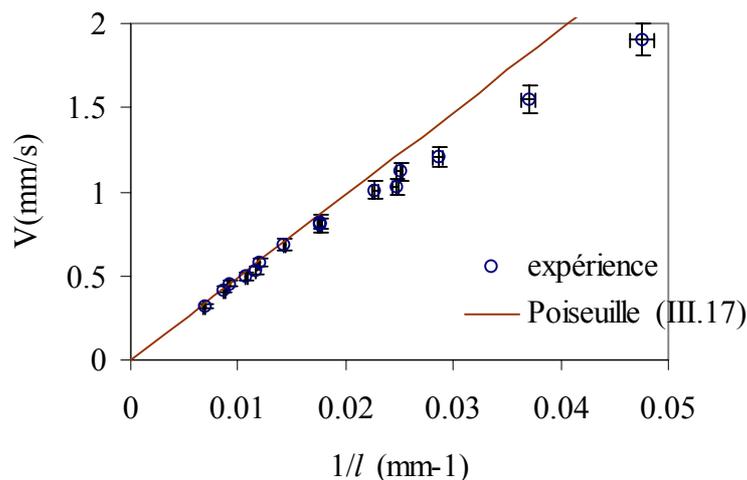


Figure III.22 : Système éthylène glycol / huile 47V20 dans un tube en verre prémouillé de 341 $\mu\text{m}$  de rayon (la diminution de la longueur de la bigoutte due au dépôt des films à l'arrière reste inférieure à 10%).

Nous constatons que pour les longues gouttes (d'une longueur totale supérieure à 5cm), la vitesse est bien donnée par la loi prévue. En revanche, les gouttes plus courtes vont certes plus vite que les longues, mais moins vite que prévu. En effet dans le modèle simplifié que nous avons proposé, nous n'avons pas tenu compte des ménisques. En particulier, nous avons négligé la dissipation visqueuse au sein du ménisque avant, qui devient sensible pour les gouttes plus courtes. Cet effet devrait être encore plus marqué dans le cas d'un tube sec, car l'effet principal du film de prémouillage est de "lubrifier" l'avancée de la goutte dans le tube.

*Tube sec*

Afin d'exacerber la dissipation dans les ménisques "moteurs", nous avons choisi d'étudier le système éthanol / huile silicone 47V20 dans des tubes secs de polyéthylène. Une des particularités de ce système est de mettre en jeu *deux* ménisques "moteurs" (figure III.11). Nous avons évalué plus haut la force motrice  $\Delta\gamma$  à 4.1 mN/m. Les viscosités des deux liquides sont ici différentes : celle de l'huile vaut 16,8 cP alors que celle de l'éthanol 1,45 cP. La longueur d'éthanol est maintenue constante, égale à 13mm, et seule la longueur de l'index d'huile varie. Le graphe de la figure III.23 compare la mesure expérimentale de la vitesse en fonction de l'inverse de cette longueur d'index à sa prédiction théorique par la loi de Poiseuille (III.16).

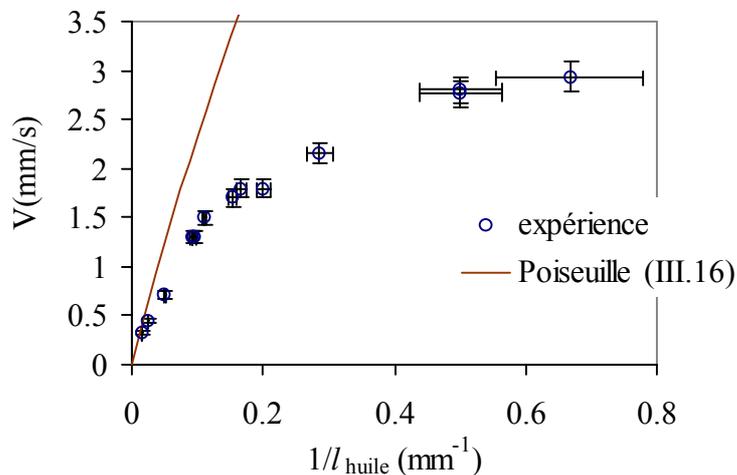


Figure III.23 : Système éthanol / huile 47V20 dans un tube sec en polyéthylène de  $425\mu\text{m}$  de rayon. L'index d'huile a tendance à s'épuiser lors du mouvement de la bigoutte, ce qui explique l'augmentation des barres d'erreur sur la longueur d'huile pour les index courts.

Nous constatons à nouveau que la vitesse de la bigoutte ne suit la loi prévue que pour des longueurs élevées. Quand on diminue la longueur de l'index d'huile, la vitesse augmente mais nettement moins vite que prévu. Cette déviation est beaucoup plus importante que dans le cas du tube prémouillé, ce que nous interprétons comme l'effet d'une dissipation supplémentaire dans les coins. Il nous reste donc à essayer de modéliser cet effet.

### III.2.2 Angles dynamiques

#### *Une force motrice atténuée*

Lorsqu'un ménisque avance, la friction visqueuse sur la paroi du tube freine le liquide situé à son voisinage. Le liquide plus éloigné de la paroi a alors tendance à avancer plus vite, ce qui se traduit par un aplatissement du ménisque. On parle d'angle dynamique d'avancée (qui est supérieur à l'angle statique). La courbure du ménisque avant de la bigoutte et, par conséquent, la pression motrice se retrouvent ainsi affaiblies. En outre, le film déposé à l'arrière de la bigoutte contribue au contraire à augmenter la courbure arrière qui s'oppose au mouvement spontané. La figure III.24 schématise ces effets dans le cas d'un système avec un ménisque du milieu inversé.

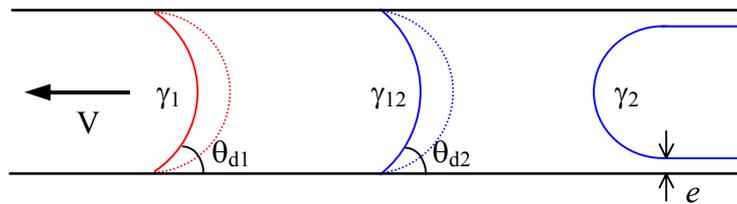


Figure III.24 : Effet de l'angle dynamique et du film.

Les angles dynamiques et l'épaisseur du film déposé résultent d'un équilibre entre deux termes antagonistes : les forces visqueuses et la capillarité. Ils dépendent ainsi du nombre capillaire  $Ca$ , sans dimension, défini comme le rapport entre ces deux forces :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma}, \quad (\text{III.18})$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide,  $\gamma$  la tension de surface et  $V$  la vitesse du ménisque. Le nombre capillaire permet de développer de simples lois de puissance qu'il convient de rappeler.

#### *Expériences de Hoffman et loi de Tanner-de Gennes*

L'étude des angles dynamiques a été initiée par Hoffman (1975). Il s'agissait de délicates mesures optiques de l'angle de contact dynamique d'un liquide mouillant (huiles silicones) dans un tube sec d'un rayon de 1mm. Le graphe de la figure III.25 reprend les angles dynamiques mesurés par Hoffman en fonction du nombre capillaire correspondant.

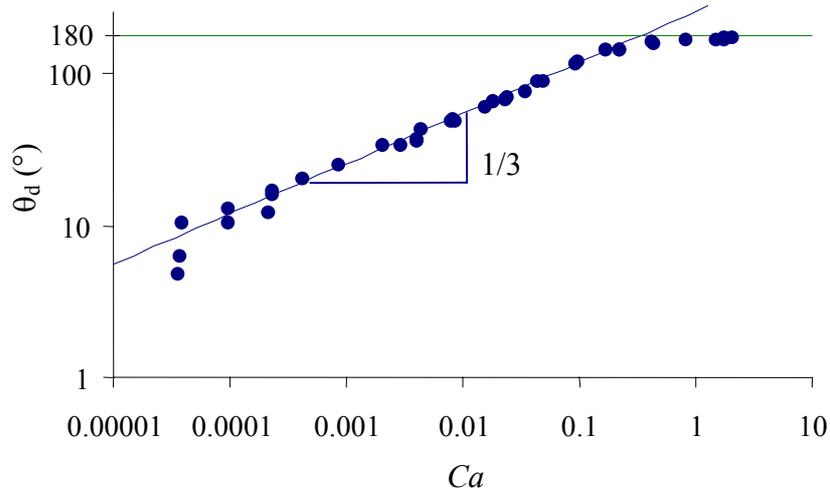


Figure III.25 : Mesures de Hoffman (1975) : angle dynamique d'avancée d'un liquide mouillant sur un tube sec en fonction du nombre capillaire (échelles logarithmiques).

L'angle varie donc comme la puissance  $1/3$  du nombre capillaire jusqu'à des valeurs élevées de l'angle. Un argument simple proposé par de Gennes (1985) permet de prédire ce comportement dans le cas des petits angles : la contrainte visqueuse dans le coin du ménisque est équilibrée par la force capillaire. Cette dernière résulte d'une force de Young non compensée (exprimée par unité de longueur) et son écriture se simplifie dans la limite d'un faible angle d'avancée  $\theta_d$  :

$$f = \gamma(1 - \cos\theta_d) \approx \gamma \frac{\theta_d^2}{2}, \quad (\text{III.19})$$

Il reste donc à évaluer la dissipation visqueuse dans le coin de liquide schématisé sur la figure III.26. L'aspect cylindrique du tube n'étant sensible que loin de la ligne de contact, on simplifie le problème en raisonnant en coordonnées cartésiennes.

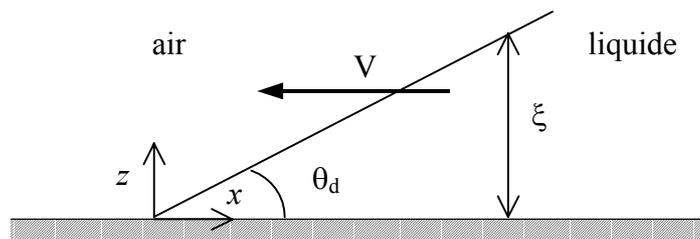


Figure III.26 : Avancée d'un coin de liquide.

Dans l'hypothèse de lubrification\*, l'application de la relation de Navier-Stokes sur une coupe  $\xi$  du coin conduit à un profil de vitesse parabolique. Compte tenu des conditions aux limites (non-glissement sur la paroi solide et contrainte nulle à l'interface liquide/air), la vitesse  $v(z)$  en un point d'ordonnée  $z$  s'écrit :

$$v(z) = -\frac{3(z^2/2 - \xi z)}{\xi^2} V,$$

où  $V$  est la vitesse d'avancée du ménisque (vitesse moyenne du liquide). L'intégration de la contrainte visqueuse sur la paroi du tube donne la force visqueuse  $f_v$  (par unité de longueur) :

$$f_v = \int \eta \left. \frac{dv}{dz} \right|_0 dx = \int \frac{3\eta U}{\xi} dx. \quad (\text{III.20})$$

Si l'angle dynamique est faible, la hauteur  $\xi$  s'écrit en première approximation :

$$\xi = x\theta_d,$$

$\theta_d$  étant exprimé en radians.

Le problème est alors de borner l'intégrale (III.20). De Gennes a proposé d'utiliser deux longueurs de coupure, l'une macroscopique  $x_{\max}$  (rayon du tube) et l'autre microscopique  $x_{\min}$  (taille d'une molécule). Ceci conduit à l'expression de la force visqueuse suivante :

$$f_v = \frac{3\eta U}{\theta_d} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{dx}{x} = \frac{3\eta U}{\theta_d} \ln(x_{\max}/x_{\min}). \quad (\text{III.21})$$

Le rapport des deux longueurs n'apparaissant que dans un logarithme, leur effet demeure modeste. Nous désignons par  $\Gamma$  la valeur de ce logarithme qui est de l'ordre de 15. En équilibrant les forces visqueuses et capillaires, l'angle dynamique apparaît bien comme la puissance 1/3 du nombre capillaire. Cette expression est en général qualifiée de *loi de Tanner* :

$$\begin{aligned} \theta_d \text{ (rad)} &= (6\Gamma Ca)^{1/3}, \\ \text{avec} & \\ \Gamma &= \ln(x_{\max}/x_{\min}). \end{aligned} \quad (\text{III.22})$$

---

\* Lignes de courant quasiment parallèles, ce qui est justifié si l'angle dynamique est faible et que l'écoulement reste laminaire.

D'une manière très surprenante, cette loi élaborée dans le cadre d'un angle d'avancée très faible s'avère validée par les mesures optiques de Hoffmann jusqu'à des valeurs très élevées de l'angle de contact. La valeur du coefficient  $\Gamma$  issu des mesures expérimentales présentées sur la figure III.25 est de 15, en parfait accord avec la valeur prédite.

#### *Loi de Landau-Bretherton*

Le problème de l'épaisseur de liquide visqueux laissée à l'arrière d'un index en mouvement a été étudiée théoriquement par Landau (1942) et par Bretherton (1961). Nous n'indiquons dans ce paragraphe que la formule finale, sur laquelle nous reviendrons au chapitre IV. L'épaisseur  $e$  est alors donnée par la relation de Bretherton :

$$e/R = 1,34 Ca^{2/3}, \quad (\text{III.23})$$

R désignant le rayon du tube.

#### *Vitesse de la bigoutte*

Reprenons le schéma de la figure III.11 qui représente une bigoutte au ménisque intermédiaire inversé. La prise en compte des angles dynamiques et du film déposé modifie l'expression de la pression motrice qui adopte une écriture plus complexe :

$$\Delta P_m = \frac{2\gamma_1 \cos \theta_{d1}}{R} + \frac{2\gamma_{12} \cos \theta_{d2}}{R} - \frac{2\gamma_2}{R-e}, \quad (\text{III.24})$$

où  $\theta_{d1}$  et  $\theta_{d2}$  sont les angles *dynamiques* d'avancée pour le premier et le deuxième ménisque et  $e$  est l'épaisseur du film qui reste à l'arrière.

Un développement limité à faible nombre capillaire de l'expression (III.24) donne pour la pression motrice (en combinant les équations III.22 et III.23) :

$$\Delta P_m = \frac{2}{R} \left[ \gamma_1 + \gamma_{12} - \gamma_2 - 1,65 \Gamma^{2/3} \left( \gamma_1^{1/3} \eta_1^{2/3} + \gamma_{12}^{1/3} \eta_2^{2/3} \right) V^{2/3} - 1,34 \gamma_2^{1/3} \eta_2^{2/3} V^{2/3} \right]. \quad (\text{III.25})$$

Notons  $\Delta\gamma$  et  $V^*$  les termes :

$$\Delta\gamma = \gamma_1 + \gamma_{12} - \gamma_2,$$

et

$$V^* = \left( \frac{\Delta\gamma}{1,65 \Gamma^{2/3} (\gamma_1^{1/3} \eta_1^{2/3} + \gamma_{12}^{1/3} \eta_2^{2/3}) + 1,34 \gamma_2^{1/3} \eta_2^{2/3}} \right)^{3/2}. \quad (\text{III.26})$$

La pression motrice s'écrit alors :

$$\Delta P_m = \frac{2\Delta\gamma}{R} \left( 1 - (V/V^*)^{2/3} \right). \quad (\text{III.27})$$

L'équilibre entre la perte de charge visqueuse (relation (III.15)) et la pression motrice nous donne donc :

$$V = \frac{R \Delta\gamma}{4(\eta_1 l_1 + \eta_2 l_2)} \left( 1 - (V/V^*)^{2/3} \right). \quad (\text{III.28})$$

Lorsque la vitesse est faible (longues gouttes), l'effet des angles dynamiques est négligeable, ce qui conduit bien au régime de Poiseuille (III.16). En revanche, lorsque la longueur de la bigoutte diminue, sa vitesse s'élève mais reste bornée par la vitesse limite  $V^*$  qui est *indépendante du rayon du tube*. Pour le système éthanol / huile silicone, les tensions interfaciales  $\gamma_1$ ,  $\gamma_{12}$  et  $\gamma_2$  valent respectivement 23, 1,6 et 20,6 mN/m et les viscosités de l'éthanol et de l'huile 1,45 et 16,8 cP. Une valeur du paramètre  $\Gamma$  égale à 15 conduit à une vitesse  $V^*$  d'environ 5 mm/s. Le graphe de la figure (III.27) compare enfin la résolution de l'équation (III.28) aux mesures expérimentales précédentes.

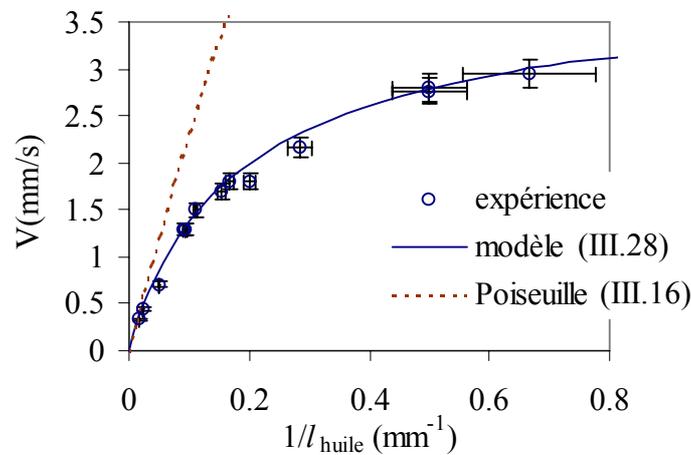


Figure III.27 : Tube sec, comparaison du modèle d'angles dynamiques (III.28) aux mesures expérimentales.

Ce modèle qui prend en compte les angles dynamiques décrit parfaitement les mesures expérimentales. Il donne également accès à une vitesse limite qui ne dépend que des tensions interfaciales et des viscosités des deux liquides et non du rayon du tube.

Dans le cas du premier système éthylène glycol / huile silicone dans un tube prémouillé, nous avons également remarqué une déviation de la vitesse par rapport à la loi (III.17) qui ne prend pas en compte l'effet des angles dynamiques. Nous pouvons donc essayer d'adapter le modèle précédent à ce système. Nous n'avons ici qu'un seul angle dynamique (ménisque avant) mais deux corrections dues aux films abandonnés par les ménisques arrières. Nous avons tout d'abord cherché à vérifier si l'équation (III.28) s'appliquait dans ce cas. Il suffit pour cela d'ajuster la vitesse  $V^*$  de manière à rendre compte au mieux des résultats expérimentaux. Le graphe suivant compare le modèle ajusté aux vitesses mesurées.

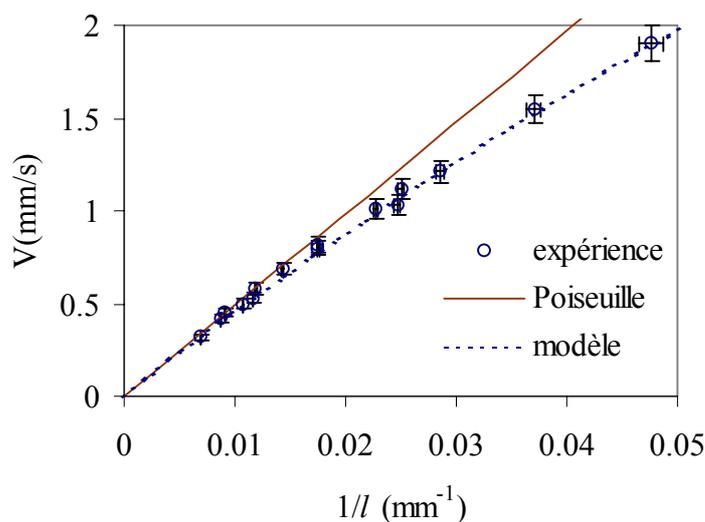


Figure III.28 : Ajustement du modèle aux points expérimentaux.

Un ajustement satisfaisant est obtenu pour une vitesse  $V^*$  de 23 mm/s. Il reste à vérifier si cet ordre de grandeur était prévisible.

En prémouillant le tube, nous laissons un film d'éthylène glycol de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ , évalué par la diminution de la longueur de la goutte qui sert à cette opération. Cette épaisseur  $e$  constitue alors la longueur de coupure microscopique qui intervient dans le préfacteur  $\Gamma$  de la loi de Tanner-de Gennes (III.22). Nous en déduisons :  $\Gamma \sim \ln(R/e)$ , dont l'application numérique donne  $\Gamma \sim 4$  (le tube a un rayon de 341  $\mu\text{m}$ ).

Nous supposons que la loi de Bretherton donne un bon ordre de grandeur des épaisseurs des films laissés par la bigoutte (ce qui n'est pas évident, en particulier pour le double film). La vitesse reste donnée par l'expression (III.28), mais la vitesse limite s'écrit de la manière suivante :

$$V^* \approx \frac{1}{\eta} \left( \frac{\gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2}{1,65 \Gamma^{-2/3} \gamma_1^{1/3} + 1,34 (\gamma_{12}^{1/3} + \gamma_2^{1/3})} \right)^{3/2} \quad (\text{III.29}).$$

Les tensions  $\gamma_1$ ,  $\gamma_{12}$  et  $\gamma_2$  valant respectivement 47,7, 18,0 et 20,3 mN/m et la viscosité  $\eta$  17,35 cP, nous déduisons ainsi  $V^* = 16$  mm/s. Compte tenu de nos hypothèses simplificatrices (en particulier pour le double film), cette vitesse est en bon accord avec celle issue de l'ajustement. La validité de notre modèle apparaît donc consolidée.

#### *Bigouttes ultra-rapides?*

Une des questions naturelles pour une application pratique du système de bigouttes est de savoir jusqu'à quelle vitesse on peut espérer faire avancer le train. Le couple eau / éther est le plus rapide que nous ayons obtenu (environ 1 m/s). Le calcul de la vitesse limite par la relation (III.29) donne un ordre de grandeur comparable (4 m/s, pour  $\gamma_1 = 72,8$  mN/m,  $\gamma_2 = 16$  mN/m,  $\gamma_{12} \approx 11$  mN/m et  $\eta_{\text{eau}} = 1$  cP). De telles vitesses ne sont obtenues qu'avec de gros tubes, à la limite du domaine capillaire ( $R < (\gamma/\rho g)^{1/2}$ ). On pourrait par exemple imaginer des applications de ces bigouttes rapides dans le domaine spatial lorsque la gravité n'intervient plus.

#### *Quelques problèmes d'hystérésis*

Nous avons enfin réalisé des expériences avec le même système glycol / huile silicone, mais sans prémouiller le tube. Il était en effet important d'un point de vue aussi bien pratique que théorique de vérifier le fonctionnement du système dans ce cas. Des tubes de 690  $\mu\text{m}$  de rayon ont ainsi été nettoyés au mélange sulfochromique, rincés à l'eau distillée et séchés sous azote. Les expériences sont alors beaucoup moins reproductibles que dans le cas prémouillé et parfois la bigoutte ne démarre pas spontanément. Comme précédemment, les vitesses sont plus faibles que celles prévues par un simple écoulement de Poiseuille et l'équation (III.28) permet d'ajuster assez bien les points expérimentaux, comme on peut l'observer sur le graphe

de la figure III.29 qui représente la vitesse de la bigoutte en fonction de l'inverse de sa longueur.

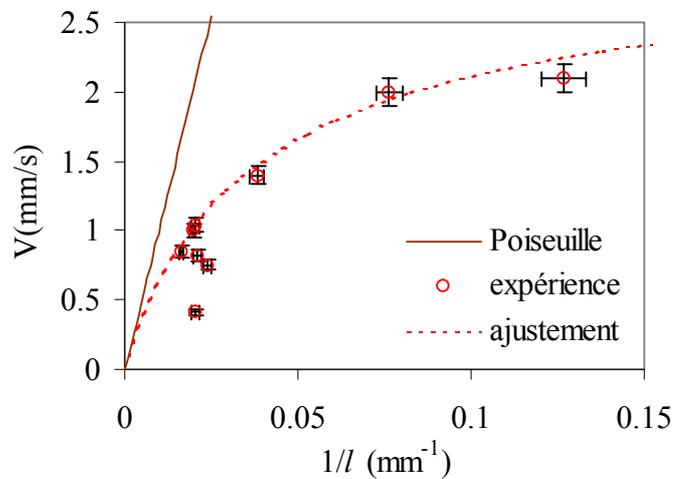


Figure III.29 : Système éthylène glycol/huile silicone dans un tube sec.

La valeur de la vitesse  $V^*$  issue de cet ajustement est de 3 mm/s. Le calcul de la vitesse limite par l'équation (III.29) avec  $\Gamma = 15$  (puisque le tube est sec) donne 5.8 mm/s, soit près du double de la valeur issue de l'ajustement. Pour retrouver la valeur de l'ajustement il faudrait prendre  $\Gamma = 30$ , ce qui n'a plus de sens physique. Une dissipation supplémentaire doit donc intervenir.

Il s'agit d'un problème d'hystérésis, très souvent observé lorsqu'on utilise des liquides de tension élevée. La ligne de contact à l'avant de la goutte a tendance à rester accrochée sur la paroi du tube et pour que la goutte avance, l'angle de contact avant doit dépasser une valeur seuil  $\theta_a$ . La perte de charge engendrée peut s'avérer considérable, comme l'a montré Jamin (1860). Afin d'estimer cet angle d'avancée, nous avons repris le montage du tube incliné : un index (unique) d'éthylène glycol est placé dans un tube de verre sec que nous penchons jusqu'à ce que le liquide avance.

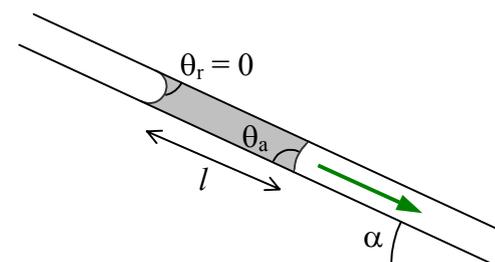


Figure III.30 : Mesure de l'hystérésis.

À l'instant où la goutte décroche, les forces capillaires sont encore en équilibre avec le poids de la goutte, on en déduit l'égalité :

$$\pi R^2 l \rho g \sin \alpha = 2 \pi R \gamma (1 - \cos \theta_a), \quad (\text{III.30})$$

où  $l$  est la longueur de la goutte,  $R$  le rayon du tube,  $\alpha$  l'angle d'inclinaison à la limite du décrochage,  $\rho$  et  $\gamma$  la masse volumique et la tension de surface du liquide. Dans une situation de mouillage partiel, nous devrions également prendre en compte un angle de recul  $\theta_r$  inférieur à l'angle d'équilibre mais ici cet angle de recul est nul.

Le graphe suivant représente la pente limite en fonction de l'inverse de la longueur de la goutte pour un tube de  $689 \mu\text{m}$  de rayon (on garde le même tube pour toutes les mesures).

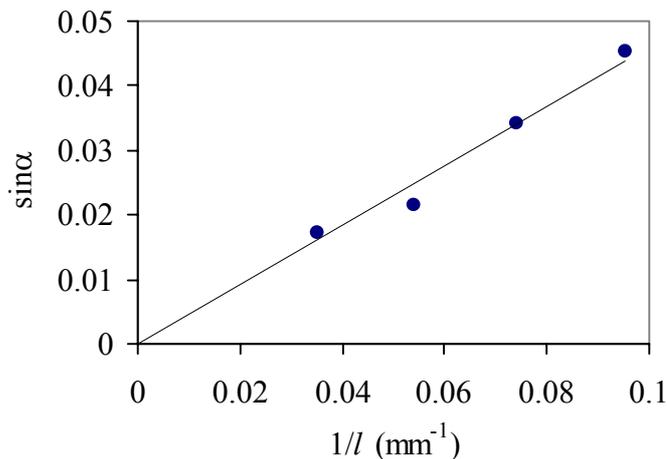


Figure III.31 : Pente de décrochage en fonction de l'inverse de la longueur de la goutte.

La pente de la régression linéaire donne le coefficient  $2\gamma (1 - \cos \theta_a) / \rho g R$  et permet ainsi d'estimer l'angle d'avancée  $\theta_a$ . D'un tube à l'autre, les résultats sont peu reproductibles : pour le tube présenté ici nous obtenons  $\cos \theta_a = 0.96$ ,  $\theta_a = 16^\circ$  ; un autre tube nous a donné  $\cos \theta_a = 0.9$  et  $\theta_a = 25^\circ$ . Cette dispersion n'est pas surprenante si la source de l'hystérésis est une pollution des tubes. Si nous négligeons les effets des angles dynamiques et des films déposés à l'arrière de la goutte, la force motrice par unité de longueur est donnée par :

$$f/2\pi R = \gamma_1 \cos \theta_a - \gamma_{12} - \gamma_2 = \Delta \gamma \left( 1 - \frac{\gamma_1}{\Delta \gamma} (1 - \cos \theta_a) \right), \text{ avec } \Delta \gamma = \gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2. \quad (\text{III.31})$$

Dans le cas du système éthylène glycol / huile silicone, la force motrice est donc diminuée de 20% pour un angle d'avancée de  $16^\circ$  et de 50% pour  $25^\circ$ . Compte tenu de cette dispersion, il est assez délicat d'essayer de modéliser cet écoulement. Une variante de la loi de Tanner a été proposée par de Gennes (1985) dans une situation de mouillage partiel. On peut l'adapter au cas avec hystérésis en introduisant l'angle de contact  $\theta_a$  dans l'expression (III.19) de la force de Young non compensée\* :

$$\theta_d(\theta_d^2 - \theta_a^2) = 6\Gamma \frac{\eta V}{\gamma_1}, \quad (\text{III.32})$$

où  $\Gamma$  est le même préfacteur que dans la loi de Tanner. Grâce à cette relation, il est possible de déterminer la vitesse pour une longueur donnée. Ceci est illustré par le graphe suivant qui compare les points expérimentaux à ce modèle avec  $\theta_a = 25^\circ$  et  $\Gamma = 15$ .

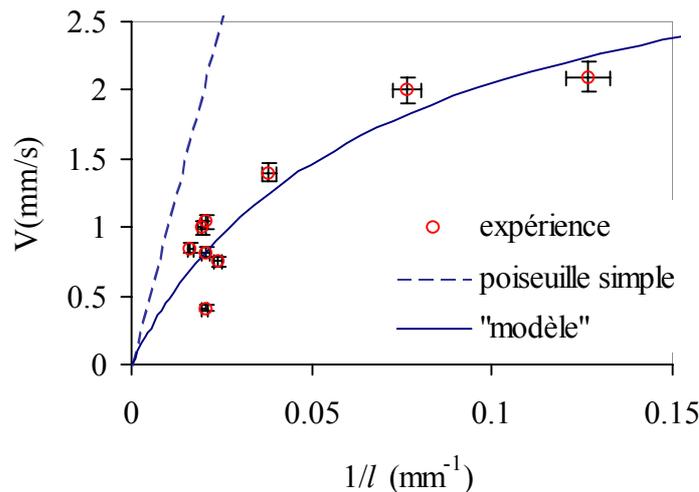


Figure III.32 : Système éthylène glycol / huile silicone sur tube sec, prise en compte de l'hystérésis.

Nous pouvons constater que le modèle rend bien compte de points expérimentaux. Cependant la forte sensibilité à la valeur peu reproductible de  $\theta_a$  limite la prédiction de la vitesse.

Dans le cas où les viscosités sont comparables, nous avons vu qu'il était possible de prévoir la vitesse de la bigoutte pour un système donné. Les valeurs des tensions superficielles

\* La validité de cette expression lorsque l'hystérésis est importante reste toutefois controversée.

déterminent une force motrice qui s'équilibre avec les forces de dissipation visqueuse. Dans le modèle le plus simple, cette dissipation est donnée par une loi de Poiseuille que l'on peut compléter par la prise en compte des angles dynamiques. Cet effet supplémentaire est particulièrement sensible dans le cas des gouttes courtes et pour les tubes secs. Il conduit une vitesse limite de l'écoulement spontané de la bigoutte qui ne dépend que des tensions de surface du couple de liquides utilisé.

Un autre cas, important en pratique, est celui où les viscosités des deux liquides sont très contrastées. Nous pouvons nous demander s'il est possible de faire avancer de manière appréciable un index très visqueux dans un tube étroit. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.



## IV. Films de bigoutte et auto-lubrification

D'une manière très générale, une bigoutte laisse du liquide après son passage. Dans le cas le plus courant où le ménisque du milieu n'est pas inversé, deux films superposés sont déposés. Nous dénommerons *film intercalaire*, le film du liquide de tête qui se dépose entre le deuxième index et la paroi du tube. À l'arrière de la bigoutte un *second film* du deuxième liquide se dépose sur ce film intercalaire, conduisant à la formation d'un *double film* (figure IV.1). L'étude quantitative des épaisseurs de ces films est d'un intérêt évident pour des applications de traitement des surfaces (*coating*). Nous essaierons également de montrer comment le film intercalaire auto-lubrifie la bigoutte. Nous décrirons enfin certains cas où sa présence s'avère néfaste au mouvement de la bigoutte, en provoquant la formation de lobes.

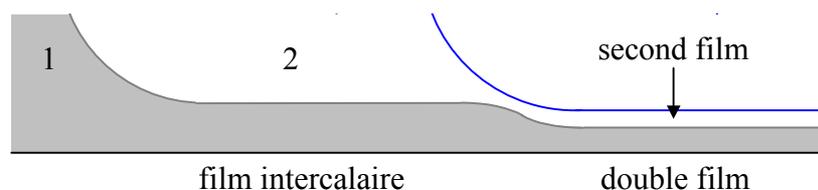


Figure IV.1 : Film intercalaire et double film.

### IV.1 Le film intercalaire

#### IV.1.1 La loi de Bretherton

Le film abandonné par un index de liquide mouillant poussé par de l'air à l'intérieur d'un tube a été remarquablement étudié par Bretherton (1961) et Taylor (1961). Si l'inertie est négligeable, l'épaisseur du film résulte d'un équilibre entre les forces visqueuses qui provoquent le dépôt du liquide et les effets de tension de surface qui aspirent le film vers l'index. Cette épaisseur  $e$  est ainsi donnée par la loi de Bretherton :

$$e = 1,34 R Ca^{2/3}, \text{ avec } Ca = \eta V/\gamma, \quad (\text{IV.1})$$

où  $\eta$  est la viscosité du liquide et  $\gamma$  la tension interfaciale entre les deux fluides.  $Ca$  est le *nombre capillaire*, sans dimension, qui compare les effets visqueux à la capillarité. Un

développement théorique a également été mené à bien par Landau et Levich (1942) par une méthode de raccord asymptotique.

### *Loi d'échelle*

Schématiquement, l'index présente trois domaines (figure IV.2) :

- un ménisque statique, peu influencé par l'écoulement, sa courbure est de l'ordre de  $2/R$ ,
- un ménisque dynamique, d'extension  $\lambda$ , dans lequel les forces de tension superficielle équilibrent les forces visqueuses,
- un film de liquide d'épaisseur constante  $e$  et de courbure  $1/R$ .

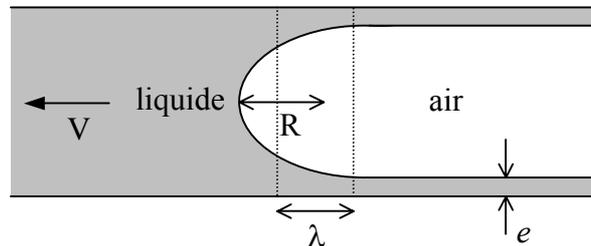


Figure IV.2 : Trois domaines : ménisque statique, ménisque dynamique, film au repos.

La courbure est deux fois plus forte dans la région du ménisque statique que dans le film. La différence de pression de Laplace engendrée se traduit par une aspiration du film vers le ménisque. L'équation de Navier-Stokes, appliquée dans la zone du ménisque dynamique, s'écrit en loi d'échelle :

$$\frac{\eta V}{e^2} \sim \frac{\gamma}{R \lambda}. \quad (\text{IV.2})$$

Un raccord asymptotique entre les ménisques dynamique et statique se traduit par une continuité de la courbure de l'interface :

$$\frac{1}{R} \sim \frac{e}{\lambda^2}. \quad (\text{IV.3})$$

L'extension du ménisque dynamique est ainsi donnée par :

$$\lambda \sim (eR)^{1/2}. \quad (\text{IV.4})$$

Nous en déduisons la loi de Bretherton :

$$e \sim R(\eta V/\gamma)^{2/3}. \quad (\text{IV.5})$$

Expérimentalement cette loi est très bien vérifiée dans le domaine  $10^{-5} < Ca < 10^{-2}$ . Aux très faibles vitesses, le film est plus épais que prévu, ce qui peut résulter de l'effet de forces de Van der Waals sur des films minces ou de la présence de tensioactifs aux interfaces. Dans la limite des vitesses élevées, l'épaisseur ne peut croître indéfiniment car elle est bornée par le rayon du tube (Taylor, 1961) et des effets inertiels doivent être pris en compte (Aussillous et Quéré, 2000).

### *Index poussé par un liquide visqueux*

Lorsque le fluide qui pousse l'index est visqueux, les conditions aux limites sont modifiées : la contrainte de cisaillement à l'interface entre les deux fluides n'est désormais plus négligeable. Schwartz *et al.* (1986) se sont intéressés à cet effet et ont montré que la forme de la loi de Bretherton reste pratiquement conservée avec un préfacteur qui dépend (faiblement) du rapport des viscosités des liquides. Notons que la viscosité à prendre en compte dans le nombre capillaire reste celle du liquide intercalaire, la tension interfaciale étant naturellement la tension entre les deux liquides. Nous nous bornerons ici à la limite où le liquide poussant l'index possède une viscosité quasi-infinie : l'épaisseur de Bretherton n'est alors amplifiée que d'un facteur  $2^{2/3}$ , c'est-à-dire de 1,6. La loi de Schwartz-Bretherton obtenue est finalement donnée par la relation :

$$e = 2,12 R Ca^{2/3}, \text{ avec } Ca = \eta_1 V / \gamma_{12}, \quad (\text{IV.6})$$

$\eta_1$  étant la viscosité du liquide intercalaire et  $\gamma_{12}$  la tension interfaciale entre les deux liquides. L'étude du cas général s'avère un peu plus technique et a été reportée dans l'annexe 2.

### IV.1.2 Vérification expérimentale

Nous avons estimé l'épaisseur du film intercalaire en mesurant la diminution de la longueur du premier index lors du déplacement de la bigoutte sur un long tube sec (technique de Bretherton et de Taylor). L'aspect automoteur n'intervient pas ici et dans la pratique la vitesse est contrôlée par l'inclinaison du tube. Remarquons également que nous ne sommes pas exactement dans la situation décrite par Bretherton (*long bubbles*) puisque le premier index n'est pas poussé par un doigt de liquide de longueur infinie. Il suffit cependant que la longueur du second index soit grande devant l'extension  $\lambda$  du ménisque dynamique, ce qui est toujours vérifié car  $\lambda$  est petit ( $\lambda \sim RCa^{1/3}$ ). Nous avons conservé le couple précédent : éthylène glycol

et huile silicone. L'un des intérêts de ces huiles est la possibilité de choisir la viscosité de l'huile sans modifier significativement les valeurs des tensions interfaciales. En effet, selon le degré de polymérisation de ces huiles polydiméthylsiloxanes, leur viscosité peut varier de 5 cP à  $10^6$  cP, les autres paramètres restant quasiment constants. Toutes nos mesures ont ainsi été effectuées avec des huiles de la série Rhodorsil 47V et nous avons vérifié que la tension interfaciale entre l'éthylène glycol et l'huile variait très peu ( $\gamma_{12} = 18,0 \pm 0,5$  mN/m).

#### *Un petit problème de débit*

Dans le cas d'un index poussé par un doigt d'air, le film intercalaire n'est pas cisailé et son épaisseur se détermine simplement par la conservation du débit de liquide (figure IV.3).

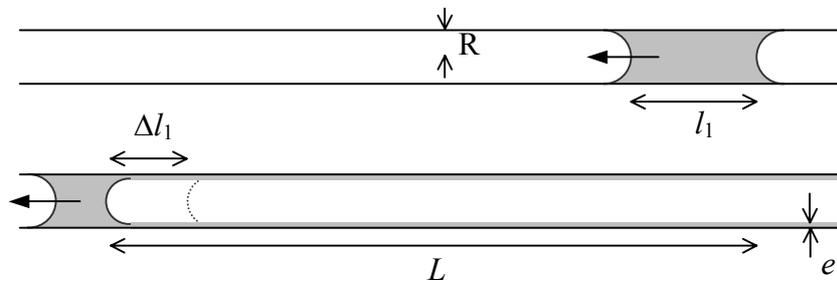


Figure IV.3 : Mesure expérimentale de l'épaisseur du film

Au premier ordre en  $e/R$ , l'épaisseur du film est donc donnée par :

$$\frac{e}{R} = \frac{1}{2} \frac{\Delta l_1}{L}, \quad (\text{IV.7})$$

où  $\Delta l_1$  est la variation de la longueur de l'index lorsque celui-ci a parcouru la distance  $L$ .

Dans le cas où la viscosité du fluide arrière n'est plus négligeable, le film déposé est soumis à un cisaillement. Le profil de vitesse dans le film complique l'estimation de l'épaisseur. Dans le cas limite où cette viscosité devient très grande, le cisaillement du film intercalaire est de type Couette, schématisé sur la figure suivante :

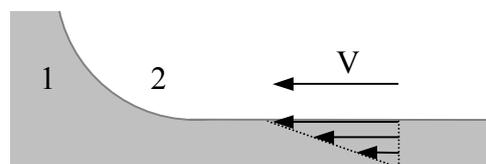


Figure IV.4 : Profil des vitesses lorsque la viscosité du liquide entraînant est très grande.

Cet écoulement limite est vérifié lorsque la dissipation visqueuse dans le film intercalaire est petite devant celle qui se tiendrait dans le doigt de liquide s'il n'était pas, en quelque sorte, lubrifié. Cette condition s'écrit :

$$\frac{e}{\eta_1} \gg \frac{R}{\eta_2}, \text{ c'est-à-dire : } \frac{\eta_2}{\eta_1} \gg \frac{R}{e}. \quad (\text{IV.8})$$

La conservation du débit impose alors une épaisseur double par rapport au cas non cisailé :

$$e = R \frac{\Delta l_1}{L}. \quad (\text{IV.9})$$

Une précision de 0,5 mm sur la longueur de l'index permet de mesurer avec des tubes de 50 cm de long des épaisseurs de  $10^{-3}R$  (soit 0,3  $\mu\text{m}$  avec les tubes de 341 $\mu\text{m}$  que nous avons utilisés). Dans le cas plus général où la condition (IV.8) n'est pas nécessairement satisfaite, nous avons présenté en annexe 2 le calcul des profils de vitesses. Nous montrons notamment que l'épaisseur est, avec une bonne approximation, la racine (positive) de l'équation (A2.13) :

$$\left(\frac{e}{R}\right)^2 - \left(\frac{\Delta l_1}{L} - \frac{\eta_1}{2\eta_2}\right)\frac{e}{R} - \frac{\eta_1}{\eta_2} \frac{\Delta l_1}{L} = 0. \quad (\text{IV.10})$$

### *Résultats*

Le graphe de la figure IV.5 représente l'épaisseur du film intercalaire normalisée par le rayon du tube en fonction du nombre capillaire. Ces expériences ont été réalisées avec des huiles de viscosités différentes, comprises entre 100 cP et 500000 cP. Les lois limites de Bretherton (IV.1) (index poussé par de l'air) et Schwartz-Bretherton (IV.6) (index poussé par un liquide très visqueux) sont également superposées.

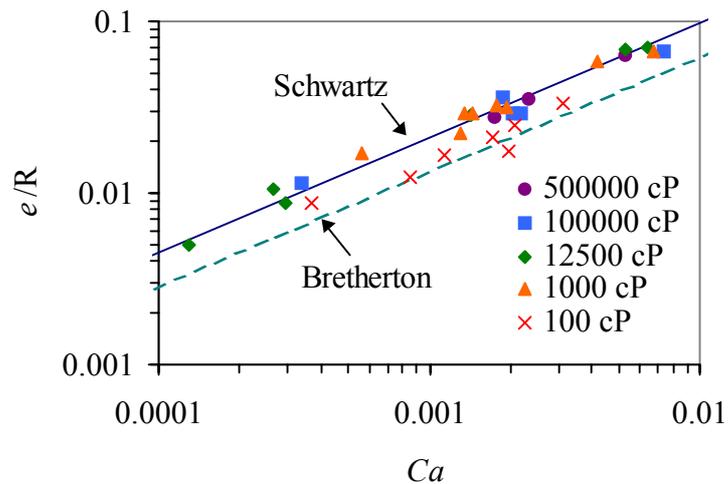


Figure IV.5 : Mesure de l'épaisseur du film intercalaire en fonction du nombre capillaire pour différentes viscosités de l'huile.

Dans le domaine de vitesses étudié (de 0,1 mm/s à 10 mm/s), la loi de Bretherton IV.1 rend convenablement compte des résultats expérimentaux tant que la viscosité de l'huile reste comparable à celle de l'éthylène glycol ( $\eta_{\text{glycol}} \approx 17$  cP). Lorsque cette viscosité devient supérieure à 1000 cP, c'est la loi de Schwartz-Bretherton IV.6 qu'il convient d'utiliser\*. Nous la prendrons donc comme référence pour l'évaluation du film intercalaire lorsque la viscosité de l'huile est élevée.

## IV.2 Autolubrification

### IV.2.1 Expérience

Reprenons le système éthylène glycol/huile silicone dans un tube en verre prémouillé (ce qui limite les effets d'angle dynamique). Au cours des expériences suivantes, nous avons fait varier la viscosité de l'huile de 17 cP à  $6 \cdot 10^5$  cP, en maintenant constantes les deux longueurs d'huile et d'éthylène glycol. La vitesse de la bigoutte est mesurée et reportée sur la figure IV.6 en fonction de la viscosité de l'huile. Pour ces trois séries, la longueur de l'index d'huile vaut successivement  $4,0 \pm 0,5$  mm,  $7,5 \pm 0,5$  mm et  $16,0 \pm 0,5$  mm alors que la longueur l'index de glycol est maintenue à  $15 \pm 1$  mm. Le rayon du tube est de 0,511 mm. Les mesures de vitesses

\* L'étude plus complète de la transition entre les deux lois limites est présentée en annexe 2.

sont comparées à la loi de Poiseuille (III.16) en tenant compte des viscosités  $\eta_1$  et  $\eta_2$  des deux liquides. Lorsque la viscosité de l'huile devient importante, on attend donc une vitesse inversement proportionnelle à  $\eta_2$ .

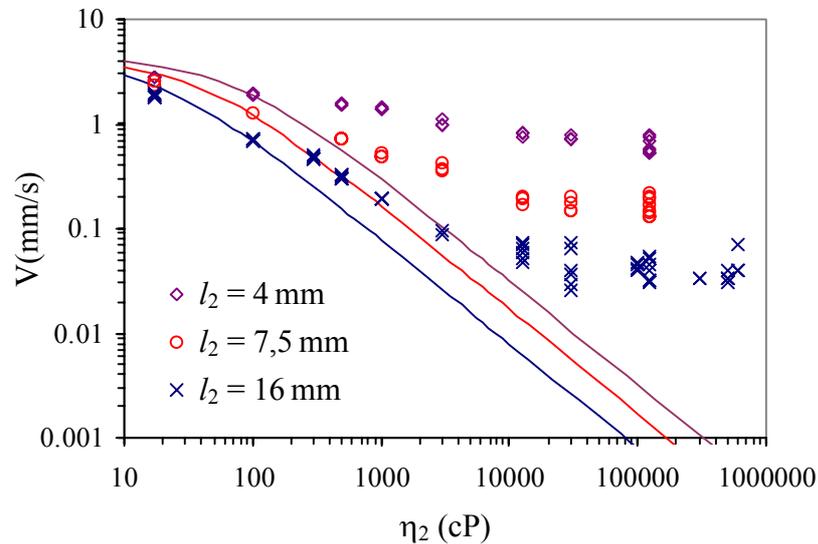


Figure IV.6 : Vitesse de la bigoutte en fonction de la viscosité de l'huile pour trois de longueurs d'index d'huile ( $l_2$ ) et comparaison avec la loi de Poiseuille (III.17), tracée en traits pleins.

Tant que la viscosité de l'huile n'est pas trop élevée, la vitesse de la bigoutte diminue avec la viscosité en suivant la loi de Poiseuille. Cependant, pour des huiles plus visqueuses, la vitesse diminue de plus en plus lentement jusqu'à une valeur plateau, ce qui n'est pas du tout le comportement attendu. La bigoutte avance ainsi à une vitesse bien plus importante que prévue. Dans le cas de l'huile de 600000 cP, elle va plus de cent fois trop vite!

#### IV.2.2 Écoulements bouchon

Ce résultat surprenant au premier abord s'explique par une auto-lubrification du système : le film intercalaire laissé par le premier liquide joue un rôle de lubrifiant sur lequel glisse le deuxième index. Cet effet est schématisé sur la figure IV.7 suivante.

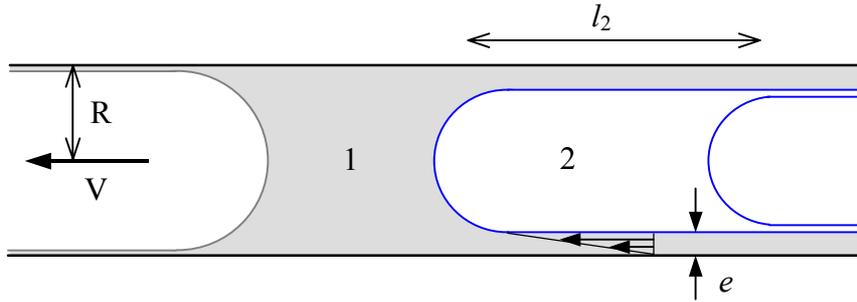


Figure IV.7 : Auto-lubrification

La dissipation visqueuse a principalement lieu dans le film intercalaire et il est donc naturel que la viscosité du liquide 2 finisse par ne plus intervenir. On se rapproche d'un cisaillement de type Couette pour lequel la force visqueuse est donnée par :

$$f_v = 2\pi R l_2 \eta V / e, \quad (\text{IV.11})$$

où  $l_2$  est la longueur du second index et  $e$  l'épaisseur du film lubrifiant. En équilibrant cette force avec la force motrice  $2\pi R \Delta\gamma$ , nous obtenons pour la vitesse :

$$V = \frac{e \Delta\gamma}{l_2 \eta_2}. \quad (\text{IV.12})$$

Dans cette relation la vitesse est donnée sous forme implicite car l'épaisseur  $e$  dépend elle-même de la vitesse. En introduisant la loi de Schwartz-Bretherton (IV.6) ( $e/R = 2,12 C\alpha^{2/3}$ ) étudiée dans le chapitre précédent, la vitesse limite s'écrit de manière explicite :

$$V_{\text{lim}} = 9,62 \frac{\Delta\gamma}{\eta_1} \left( \frac{\Delta\gamma}{\gamma_{12}} \right)^2 \left( \frac{R}{l_2} \right)^3. \quad (\text{IV.13})$$

Pour établir cette expression, nous avons supposé que la friction visqueuse dans le film lubrifiant est prépondérante devant la dissipation dans le "bouchon". Cette condition est décrite par l'inégalité IV.8, qui compte tenu de la relation de Schwartz-Bretherton et de l'expression de la vitesse limite, s'écrit :

$$\eta_2 \gg 0,1 \eta_1 \left( \frac{\gamma_{12} l_2}{\Delta\gamma R} \right)^2. \quad (\text{IV.14})$$

Le graphe suivant confronte l'expression de la vitesse limite (IV.13) et la condition d'apparition de l'écoulement bouchon (IV.14) aux mesures expérimentales.

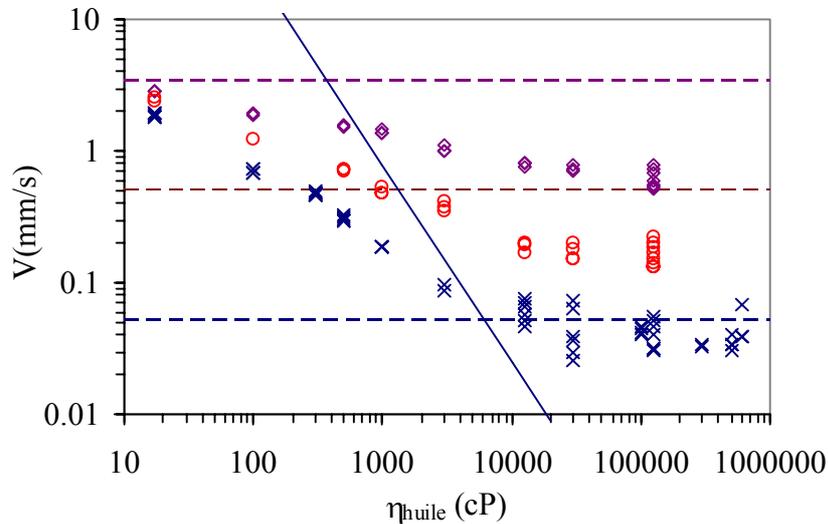


Figure IV.8 : Comparaison des vitesses limites calculées par la relation (IV.13) (droites en pointillés, l'ordre des vitesses suit l'ordre inverse des longueurs d'huile) aux mesures expérimentales (mêmes symboles que pour la figure IV.6). La droite pleine de pente  $-3/2$  correspond à la condition (IV.14) d'apparition de l'écoulement bouchon.

Dans le cas des longueurs d'huile les plus faibles (4mm et 7.5mm), les vitesses plateau obtenues expérimentalement sont donc largement en dessous de la vitesse limite calculée. En effet, les valeurs expérimentales dans l'ordre croissant des longueurs sont 0,6, 0,2 et 0,05 mm/s alors que la formule (IV.13) donne respectivement 3, 0,5 et 0,05 mm/s. Seule la goutte la plus longue atteint la vitesse limite prédite. Notre approche supposait que la dissipation dans le film lubrifiant est prépondérante. Si les gouttes sont plus courtes, les effets de dissipation dans le premier ménisque et dans les lignes de contact contribuent à diminuer la vitesse d'avancée.

#### Dissipations supplémentaires

L'écoulement dans la première partie de la goutte ajoute aussi une petite force visqueuse qu'il est aisé de prendre en compte :

$$f'_v = 8\pi l_1 \eta_1 V. \quad (\text{IV.15})$$

La dissipation au niveau de la première ligne de contact se traduit par un angle de contact dynamique non nul. La prise en compte des coins était relativement simple (§ III.2.2) : dans le terme moteur il suffit de corriger le terme  $\Delta\gamma$  par un facteur du type  $[1-(V/V^*)^{2/3}]$  (relation (III.28)). La vitesse caractéristique  $V^*$  (vitesse limite également puisqu'elle annule la force) dépend des tensions et des viscosités des liquides. Elle est donnée par l'expression (III.26) que nous allons chercher à adapter à ces nouvelles conditions :

- L'effet de l'angle dynamique est inchangé, nous utilisons à nouveau la loi de Tanner (III.22) adaptée au cas prémouillé ( $\Gamma \approx 5$ ).
- L'épaisseur du film intercalaire est donnée par la loi limite de Schwartz-Bretherton : il suffit donc de remplacer le facteur 1,34 par 2,12.
- L'épaisseur du double film (à l'arrière de la bigoutte) est difficile à évaluer. Cependant la couche d'huile visqueuse est très mince par rapport au film intercalaire (mesure de la diminution de la deuxième goutte). Nous considérerons donc l'épaisseur totale comme égale à celle du film intercalaire.

La vitesse  $V^*$  s'écrit ainsi :

$$V^* \approx \frac{1}{\eta} \left( \frac{\gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2}{1,65 \Gamma^{2/3} \gamma_1^{1/3} + 2,12 \gamma_{12}^{1/3} (1 + \gamma_2 / \gamma_{12})} \right)^{3/2}. \quad (\text{IV.16})$$

En reprenant les mêmes valeurs de tensions interfaciales ( $\gamma_1 = 47,7$  mN/m,  $\gamma_{12} = 18,0$  mN/m et  $\gamma_2 = 20,3$  mN/m) et une viscosité de 17 cP, l'application numérique donne  $V^* \approx 12$  mm/s.

Dans ces conditions, la vitesse limite est donnée par :

$$V_{\text{lim}} = \frac{\Delta\gamma}{\eta_1} \frac{R}{l_2} \frac{1 - (V_{\text{lim}} / V^*)^{2/3}}{\frac{1}{2,12} \left( \frac{\gamma_{12}}{\eta_1 V_{\text{lim}}} \right)^{2/3} + 4 \frac{l_1}{l_2}}. \quad (\text{IV.17})$$

Les solutions numériques de cette équation pour les trois séries de longueurs étudiées sont respectivement : 0,8, 0,3 et 0,05 mm/s pour les longueurs d'huile de 4, 7,5 et 16 mm, nettement plus proches des valeurs expérimentales (bien qu'un peu au-dessus).

Nous disposons donc de deux comportements limites pour la vitesse de la bigoutte :

- si les viscosités sont du même ordre de grandeur, la vitesse est donnée par un double écoulement de Poiseuille,
- si la seconde viscosité est très grande devant la première, la vitesse tend vers un plateau dont on peut calculer l'expression en tenant compte à la fois de la lubrification par le film intercalaire et des dissipations au niveau des lignes de contact.

#### *Une description plus complète*

Nous avons cherché à raccorder les deux comportements limites précédents en tenant compte de la dissipation visqueuse dans le second index lorsque sa viscosité ne tend pas vers l'infini. Le calcul un peu technique du gradient de pression au sein du second index est développé en annexe 2. Au premier ordre en  $e/R$ , ce gradient "  $P_2$  est donné par :

$$\nabla P_2 = \frac{\eta_1 V}{R^2} \frac{2}{\eta_1 / 4\eta_2 + e/R}. \quad (\text{IV.18})$$

On peut vérifier que l'on retrouve un écoulement classique de Poiseuille lorsque l'épaisseur de lubrifiant est nulle et un cisaillement de type Couette lorsque la viscosité du second liquide tend vers l'infini. L'équation du mouvement est alors donnée par l'équilibre entre la pression motrice et la dissipation visqueuse dans les deux index.

$$\frac{2\Delta\gamma}{R} = l_1 \nabla P_1 + l_2 \nabla P_2,$$

où "  $P_1$  est donné par une simple loi de Poiseuille. Cette expression conduit alors à :

$$R\Delta\gamma = 4\eta_1 l_1 V + \eta_1 l_2 V \frac{1}{\eta_1 / 4\eta_2 + e/R}. \quad (\text{IV.19})$$

Il suffit d'exprimer l'épaisseur du film intercalaire en fonction de la vitesse et de corriger la tension  $\Delta\gamma$  par le facteur  $[1-(V/V^*)^{2/3}]$  pour tenir compte de toutes les dissipations et obtenir une expression explicite de la viscosité  $\eta_2$  en fonction de la vitesse de la bigoutte. Le graphe suivant compare les résultats expérimentaux aux valeurs déduites de l'expression (IV.19) pour les trois longueurs de l'index d'huile étudiées.

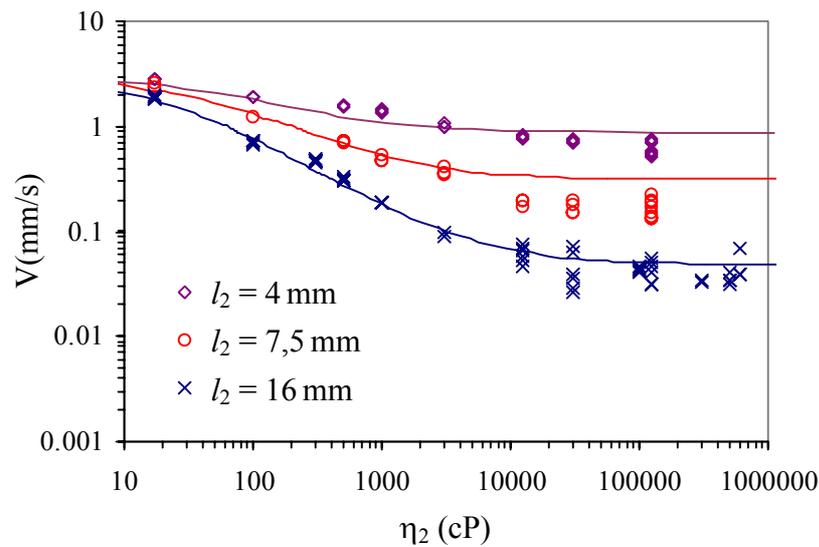


Figure IV.9 : Comparaison des résultats expérimentaux à l'expression (IV.19).

L'accord avec l'expérience est très satisfaisant, notamment dans la zone de transition entre le régime de Poiseuille et la vitesse palier.

Ces systèmes *bouchons* peuvent s'avérer intéressants pour des applications pratiques. En effet ils permettent de faire rentrer, sans efforts, un liquide très visqueux dans un tube étroit. Le film intercalaire joue ici un rôle bénéfique puisqu'il lubrifie l'écoulement. Une épaisseur de lubrifiant trop importante peut cependant engendrer quelques effets gênants qui font l'objet du chapitre suivant.

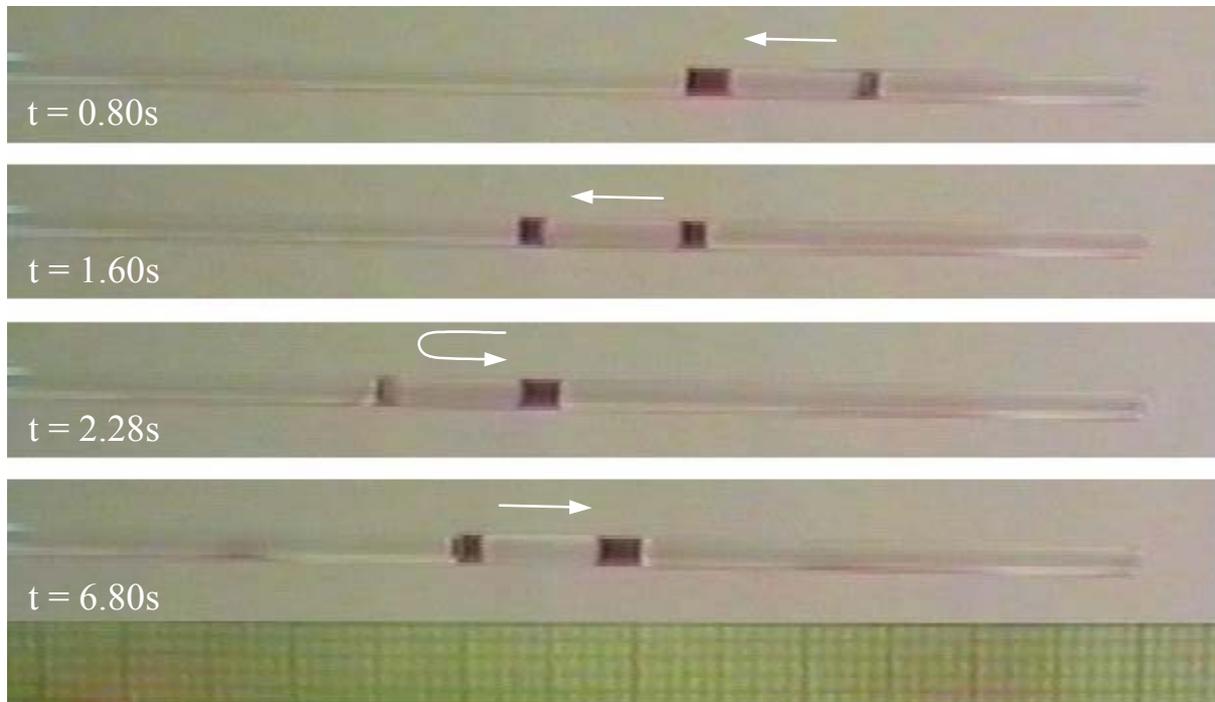
### IV.3 Lobes

Nous avons, semble-t-il, répertorié les principaux cas de figure que peuvent présenter les systèmes "bigouttes". Connaissant les trois tensions interfaciales qui entrent en jeu et les viscosités des liquides, nous sommes *a priori* capables d'estimer la vitesse de l'écoulement. L'expérience suivante va nous montrer que tout n'est pas toujours si simple.

#### *Une nouvelle expérience*

Considérons un système éthylène glycol / toluène dans un tube en verre prémouillé. Les valeurs des tensions interfaciales  $\gamma_1$ ,  $\gamma_{12}$  et  $\gamma_2$  sont respectivement 47,7, 8,9 et 28,3 mN/m, et la différence  $\Delta\gamma$  vaut 10,5 mN/m (le ménisque est "normal"). On s'attend donc à ce que la goutte

parte spontanément du côté du glycol comme dans le cas du système précédent. La séquence de clichés suivante illustre cette expérience.



*Figure IV.10 : Système éthylène glycol /toluène dans un tube en verre (l'éthylène glycol est coloré). La flèche indique le mouvement.*

La bigoutte part bien, dans un premier temps, dans la direction de l'éthylène glycol. La première partie de la goutte consommée dans le film intercalaire diminue de longueur. En même temps, on voit apparaître une sorte de lobe d'éthylène glycol à l'arrière de la bigoutte. Le premier liquide emporté dans le film semble alors s'accumuler dans ce lobe. La dimension de ce lobe atteint très vite le rayon du tube ce qui provoque la formation d'un quadruple index glycol / toluène / glycol / toluène . Le système restant encore dissymétrique, la bigoutte continue à avancer. La longueur de la toute dernière goutte de toluène est très faible (de l'ordre du rayon du tube) et celle-ci s'épuise assez vite dans le film qu'elle laisse. Le système devient alors symétrique et la bigoutte s'arrête<sup>\*</sup>. La séquence de dessins suivante schématise la formation des lobes.

<sup>\*</sup> Dans l'exemple présenté, la goutte repart même en arrière. Nous avons en effet obtenu (par tâtonnement) un système tel que la première goutte de glycol et la dernière goutte de toluène disparaissent simultanément.

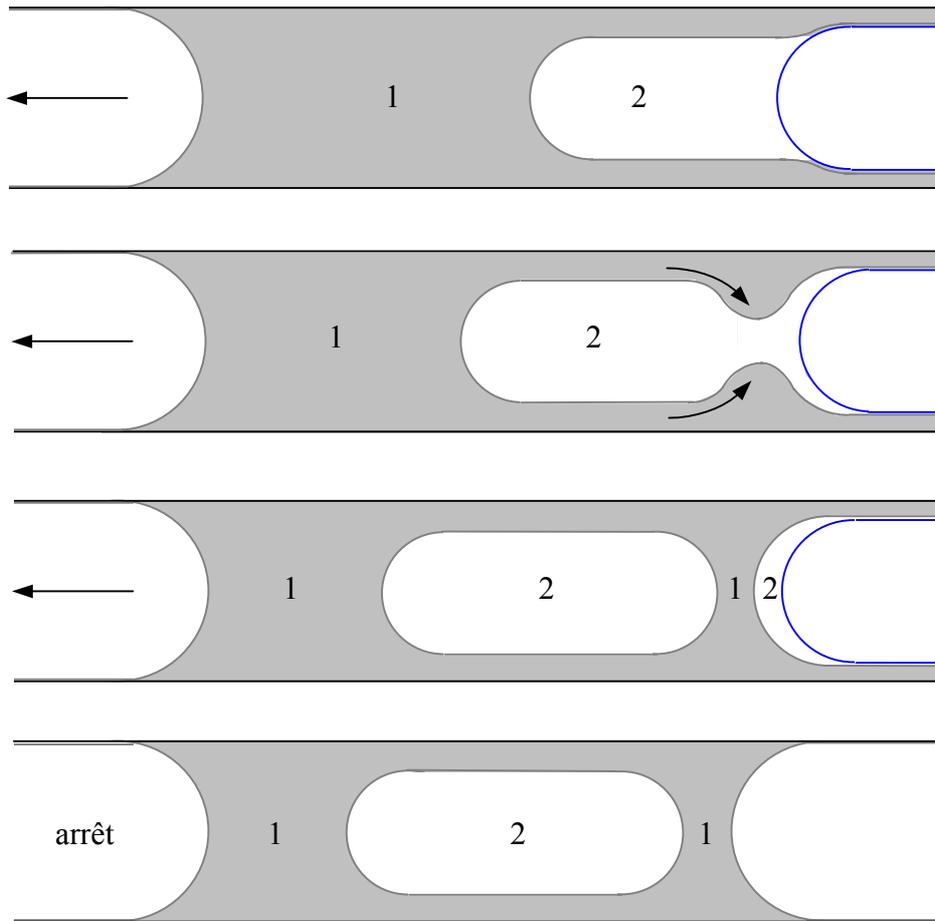


Figure IV.11 : Formation d'un lobe du liquide 1 conduisant à l'arrêt de la bigoutte.

#### *Une instabilité de Rayleigh?*

La formation du lobe rappelle l'instabilité de Rayleigh : un cylindre liquide n'est pas stable et se divise en petites gouttes. On peut très facilement mettre en évidence ce phénomène en observant l'éclatement d'un mince filet d'eau ou la disposition particulièrement régulière des gouttes de rosée sur une toile d'araignée. L'origine de cette instabilité est simple : pour un volume donné, la surface d'une sphère, et donc l'énergie de surface correspondante, est plus faible que celle d'un cylindre. Tant que ces effets capillaires sont prépondérants, le liquide a donc tendance à adopter une forme sphérique. La division en petites gouttelettes ne minimise pas complètement l'énergie de surface mais résulte d'un compromis avec la dynamique de formation de l'instabilité (les petites gouttes se forment plus vite). Dans le cas d'un film déposé à l'intérieur d'un tube, cette instabilité apparaît également (figure IV.12).

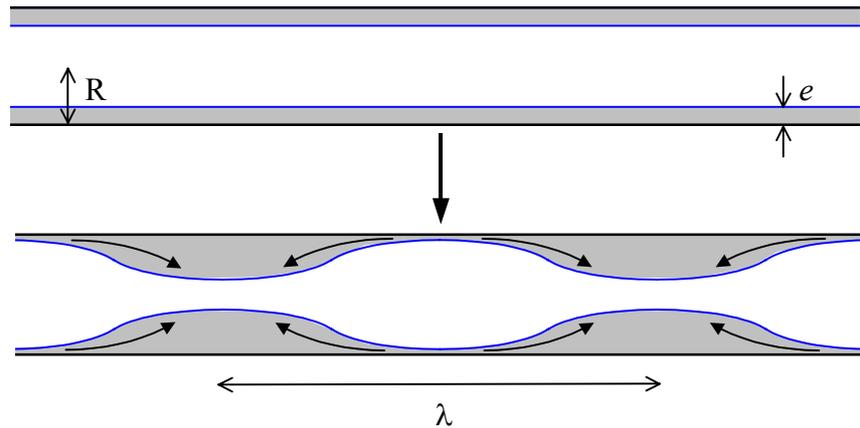


Figure IV.12 : Instabilité de Rayleigh dans un tube.

La surface du film se déforme alors sous la forme d'ondulations dont l'amplitude croît au cours du temps. On peut montrer (Rayleigh, 1879) que la longueur d'onde  $\lambda$  caractéristique de l'instabilité est donnée par :

$$\lambda = 2\sqrt{2} \pi R \approx 9R, \quad (\text{IV.20})$$

où  $R$  est le rayon du tube. Cette formule est issue d'un développement linéaire en supposant un écoulement visqueux et une épaisseur de film faible devant  $R$ . Si l'épaisseur du film est suffisamment importante, l'instabilité génère un chapelet régulier de gouttes.

Les systèmes que nous avons présentés jusqu'ici (éthylène glycol/huile silicone, par exemple) ne développent pas lobes. Néanmoins, lorsque la bigoutte s'arrête à l'extrémité du tube, une instabilité de Rayleigh peut se développer en une dizaine de minutes dans le film intercalaire, comme illustré sur la figure IV.13.

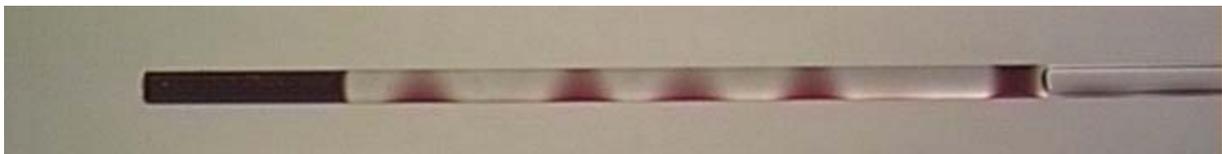


Figure IV.13 : Instabilité de Rayleigh du film intercalaire pour un système éthylène glycol et huile silicone dans un tube de 0,5 mm de rayon.

Afin de vérifier l'incompatibilité de l'instabilité de Rayleigh avec le cisaillement du film, nous avons réalisé l'expérience suivante : on réalise un double index éthylène glycol / huile silicone

dans un tube en verre. La bigoutte se meut spontanément et lorsqu'elle arrive au milieu du tube, on bouche celui-ci. La bigoutte s'arrête et les ondulations commencent à apparaître. On retire le bouchon, la bigoutte repart. Toutes les petites "bosses" de l'instabilité semblent être récupérées par un lobe au voisinage du ménisque arrière mais celui-ci se résorbe rapidement au cours du mouvement.

Une autre observation va également à l'encontre de l'hypothèse de l'instabilité de Rayleigh : quelle que soit la longueur de la goutte de toluène, on n'obtient toujours qu'un lobe unique. Des chapelets de gouttes (signature de l'instabilité) ne se forment jamais.

#### *Une condition semi-quantitative*

Le film de liquide 1 responsable de la formation des lobes est défini par deux épaisseurs : une première  $e_1$  entre le liquide 2 et la paroi du tube, et une seconde  $e'_1$  à l'arrière de la bigoutte, celle-ci étant elle-même recouverte d'une certaine épaisseur de liquide 2.

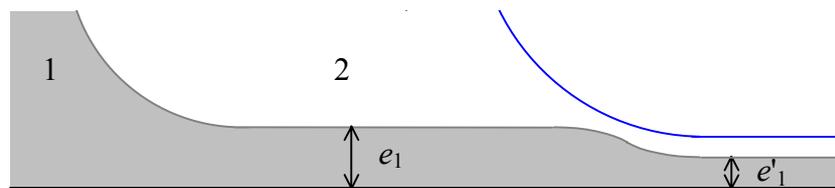


Figure IV.14 : Les deux épaisseurs  $e_1$  et  $e'_1$  du film de liquide 1.

L'épaisseur  $e_1$  s'évalue, comme nous l'avons vu, par la loi de Bretherton (éventuellement corrigée par le facteur de Schwartz) :

$$e_1 \approx R (\eta_1 V / \gamma_{12})^{2/3}. \quad (\text{IV.21})$$

Si le liquide 2 n'est pas trop visqueux, la seconde épaisseur  $e'_1$  résulte de la même contrainte visqueuse que pour  $e_1$ , qui s'équilibre à un rappel capillaire lié à la tension  $\gamma_2$ . En première approximation, cette épaisseur doit donc être déterminée par l'expression :

$$e'_1 \approx R (\eta_1 V / \gamma_2)^{2/3}. \quad (\text{IV.22})$$

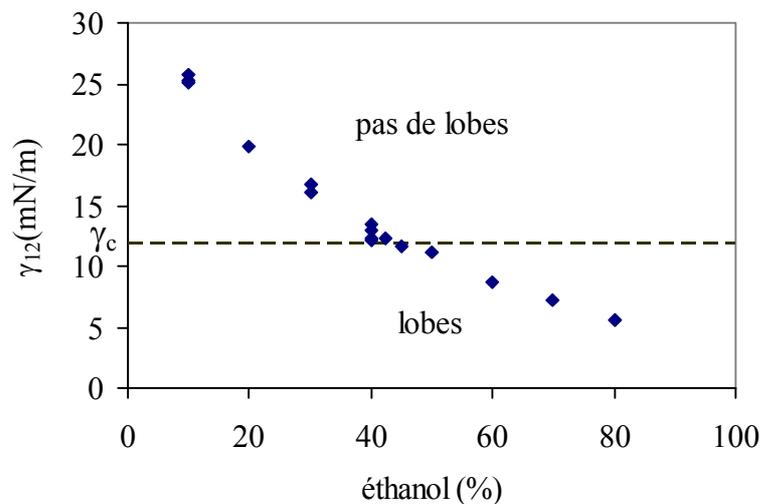
Par un simple argument de conservation de débit, il apparaît donc que si l'épaisseur  $e_1$  est disproportionnée par rapport à l'épaisseur suivante  $e'_1$ , un problème d'accumulation du liquide se pose. Ceci nous donne donc une condition d'apparition des lobes :

$$\gamma_{12} \ll \gamma_2. \quad (\text{IV.23})$$

Dans le cas du couple éthylène glycol et toluène, la tension interfaciale entre les deux liquides est effectivement très faible ( $\gamma_{12} \approx 9 \text{ mN/m}$ ) devant la tension du toluène ( $\gamma_2 \approx 28 \text{ mN/m}$ ).

#### *Un critère plus quantitatif*

Nous avons déterminé une condition plus quantitative d'apparition des lobes en utilisant comme liquide de tête des mélanges eau-éthanol de proportions variées, ce qui nous permet de régler la tension interfaciale  $\gamma_{12}$ . Selon la concentration en éthanol, les lobes apparaissent ou pas. Les mesures parallèles par tensiométrie sont représentées sur le graphique suivant.



*Figure IV.15 : Mesure de la tension interfaciale entre un mélange eau-éthanol et une huile silicone en fonction de la concentration en éthanol. En dessous d'une tension interfaciale critique  $\gamma_c$ , on observe la formation de lobes à l'arrière de la bigoutte.*

Nous avons renouvelé le même type d'expériences en remplaçant l'huile silicone par du squalane ( $\gamma_2 = 28,5 \text{ mN/m}$ ) et de la perfluorodécane ( $\gamma_2 = 16 \text{ mN/m}$ ) et avons obtenu des résultats comparables. Ceci nous permet d'affiner la condition (IV.23) d'apparition des lobes :

$$\gamma_{12}/\gamma_2 < 0,6 \pm 0,1. \quad (\text{IV.24})$$

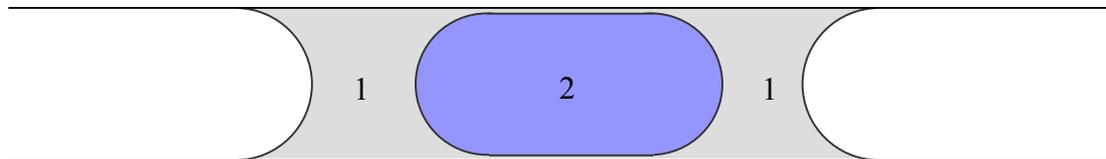
Ce critère s'applique bien aux deux exemples étudiés :

- éthylène glycol/huile silicone : le rapport  $\gamma_{12}/\gamma_2$  vaut 0,9 et aucun lobe ne se forme,
- éthylène glycol/toluène : ce rapport vaut 0,3 et des lobes apparaissent.

Cette condition reste assez empirique et devrait être complétée par une étude plus théorique ou par des simulations afin de mieux déterminer les paramètres qui entrent en jeu.

#### *Une application pratique : l'encapsulation*

Le rôle de ces lobes n'est pas complètement néfaste vis-à-vis d'une application pratique. Cette instabilité permet en effet d'isoler le liquide encapsulé. On pourrait ainsi promouvoir le transport d'espèces toxiques ou d'un liquide qui ne mouille pas la surface du tube. Nous avons par exemple étudié le système éther/eau/éther dans un tube en téflon :



*Figure IV.16 : Encapsulation d'une goutte d'eau par de l'éther dans un tube en téflon*

Cette trigoutte symétrique n'est pas animée d'un mouvement spontané, mais en insufflant un peu d'air on peut la déplacer sans difficulté. La même expérience réalisée avec une goutte d'eau unique demanderait beaucoup plus d'efforts (principalement à cause de l'hystérésis de l'angle de contact de l'eau sur le tube). Lors du déplacement de ce système, le liquide avant passe à l'arrière et il faut donc que sa longueur soit suffisamment élevée pour que le train puisse arriver à destination. Notons enfin que le mouvement spontané reste possible si on rajoute un troisième liquide à l'arrière de manière à former une *multi-goutte*.

Le film intercalaire présente donc un grand intérêt quand il permet de lubrifier l'écoulement d'un liquide très visqueux dans un tube. Cependant un film de lubrifiant trop épais peut

conduire à la formation de lobes à l'arrière de la goutte qui finissent par stopper le mouvement de celle-ci. L'application pratique de ces systèmes nécessite un compromis entre les valeurs des tensions interfaciales de manière à obtenir une force motrice appréciable sans engendrer la formation de lobes.

Jusqu'à présent, nous sommes focalisés sur le film intercalaire. Or un second film vient également s'y superposer. L'étude de ce double film fait l'objet du chapitre suivant.

## IV.4 Le double film

Lors de notre étude du film intercalaire, nous avons évalué l'épaisseur de ce dernier par la légère diminution de la longueur du premier index au cours de son déplacement (spontané ou forcé). Il est possible, en utilisant la même méthode, de mesurer l'épaisseur du second film déposé sur ce premier film à l'arrière de la bigoutte (les deux mesures ont d'ailleurs été très souvent réalisées en parallèle). Afin d'améliorer la précision des mesures, l'index a été filmé avec un objectif macro fortement grossissant. Avec une sensibilité de 0,1 mm sur la longueur de l'index pour un déplacement de 50 cm, la précision sur l'épaisseur est de  $10^{-4}R$  (soit 30 nm avec les tubes de 341  $\mu\text{m}$  de rayon que nous avons utilisés). Notons que loin du ménisque le double film n'est plus cisailé, ce qui simplifie considérablement l'estimation de l'épaisseur par la relation IV.7.

### IV.4.1 Comparaison à la loi de Bretherton

Nous avons vu que l'épaisseur du film intercalaire est bien décrite par la loi de Bretherton-Schwartz (IV.1 et IV.6). Il est donc naturel de commencer par comparer l'épaisseur mesurée du second film avec son estimation par cette loi. Cette dernière s'écrit (pour le second liquide):

$$\frac{e_2}{R} = 1,34Ca_2^{2/3}, \text{ avec } Ca_2 = \frac{\eta_2 V}{\gamma_2}. \quad (\text{IV.25})$$

Nous prenons ici le coefficient 1,34 qui correspond au cas où le liquide est "poussé" par un doigt d'air de viscosité négligeable (équation (IV.1)). Le graphe de la figure IV.17 compare cette relation aux épaisseurs mesurées pour des huiles de viscosités comprises entre 20 et 100000 cP, la gamme des vitesses allant de 0,1 à 10 mm/s.

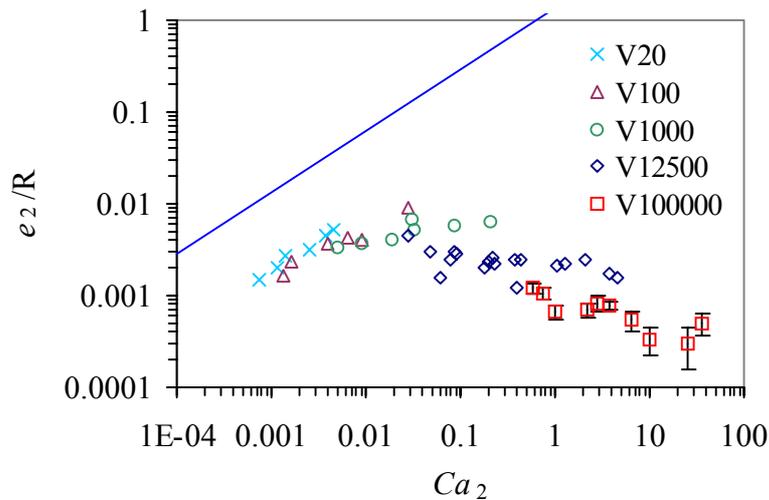


Figure IV.17 : Comparaison des épaisseurs mesurées pour des huiles différentes viscosités à la loi de Bretherton (IV.25) (en trait plein). Le rayon du tube est de  $341 \mu\text{m}$ .

De toute évidence, la loi de Bretherton est en total désaccord avec l'expérience. D'une manière générale, elle surestime grandement les épaisseurs mesurées. Ce décalage est de plus d'autant plus important que l'huile est visqueuse. Un autre effet très surprenant est le sens de variation de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse : lorsque l'huile devient visqueuse, l'épaisseur n'augmente plus avec la vitesse et a même tendance à décroître! Ceci est contraire à notre expérience quotidienne : plus vite on retire une cuiller d'un pot de miel, plus la quantité de liquide emportée est importante. Ce comportement particulier est selon toute vraisemblance lié au film intercalaire, sur lequel le second liquide peut glisser. Une vitesse élevée favorise un épaissement de cette couche lubrifiante, ce qui peut expliquer l'amincissement du second film observé aux grandes valeurs de  $Ca_2$ .

#### IV.4.2 Longueur de glissement

Selon les résultats du chapitre 2, l'épaisseur du film lubrifiant semble assez bien décrite par la loi de Schwartz-Bretherton (IV.6). Si on considère que l'huile glisse sur la paroi, une *longueur de glissement* se déduit alors naturellement : il s'agit de la longueur virtuelle  $b$  qu'il faudrait ajouter pour extrapoler à vitesse nulle le profil de vitesses de l'huile (figure IV.18).

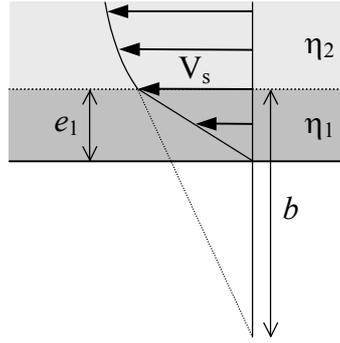


Figure IV.18 : Définition de la longueur de glissement  $b$  pour le second liquide

L'expression de la longueur s'obtient à partir de l'égalité des contraintes à l'interface entre les deux liquides (on suppose que le lubrifiant est soumis à un écoulement de Couette) :

$$\eta_2 \frac{V_s}{b} = \eta_1 \frac{V_s}{e_1}, \quad (\text{IV.26})$$

où  $V_s$  est la vitesse à l'interface entre les deux liquides et  $e_1$  l'épaisseur de lubrifiant. En toute rigueur, cette expression ne devrait s'appliquer que lorsque la viscosité de l'huile est très élevée (condition (IV.14)). En introduisant la loi de Schwartz-Bretherton (IV.6) dans cette expression, on obtient :

$$\frac{b}{R} = 2,12 \frac{\eta_2}{\eta_1} \left( \frac{\eta_1 V}{\gamma_{12}} \right)^{2/3}. \quad (\text{IV.27})$$

Intuitivement, les paramètres pertinents qui vont déterminer l'épaisseur du second film sont le nombre capillaire  $Ca_2$  (loi de Bretherton) et la longueur de glissement  $b$ .

*Un modèle empirique?*

Supposons que l'épaisseur du second film soit donnée par une loi de Bretherton corrigée par un facteur qui dépend du glissement :

$$e_2/R = f(b/R) e_{\text{Breth}}/R = 1,34 f(b/R) Ca_2^{2/3}. \quad (\text{IV.28})$$

Le facteur correctif devrait donc tendre vers l'unité lorsque la longueur de glissement devient très faible. Pour vérifier la validité de cette loi, nous avons représenté le rapport  $e_2/e_{\text{Breth}}$  en fonction de la longueur de glissement calculée au moyen de l'expression (IV.27). Nous avons

tout d'abord travaillé avec un tube de 340  $\mu\text{m}$  de rayon (figure IV.19a), puis utilisé des tubes de rayons différents (figure IV.19b) et enfin changé de système en considérant un couple solution de tensioactif / huile silicone (figure IV.19c). Dans ce dernier cas l'eau savonneuse est une solution de bromure de n-décyltriméthyl ammonium (dTAB) de concentration très élevée : 660 mM, soit dix fois la concentration micellaire critique. Ceci permet de s'atténuer un éventuel effet Marangoni\*, longuement étudié par Quéré et de Ryck (1998) dans le même type de situation.

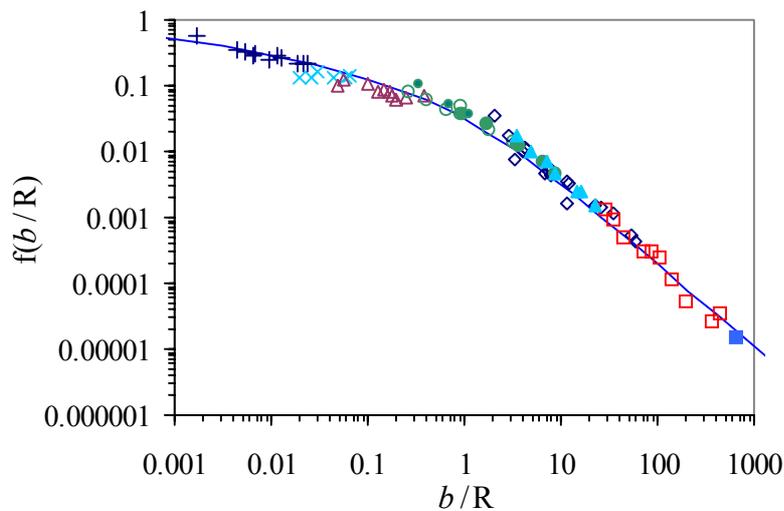


Figure IV.19 : (a) Évaluation expérimentale du rapport  $e_2/e_{Breth}$  en fonction de la longueur de glissement adimensionnée pour des huiles de différentes viscosités dans un tube de 340 $\mu\text{m}$  : 5cP (+), 16 cP ( $\mu$ ), 100 cP ( $\Delta$ ), 1000 cP ( $\circ$ ), 12500 cP ( $\diamond$ ), 100000 cP ( $\square$ ) et 500000 cP ( $\blacksquare$ ), (b) huile de 1000 cP dans un tube de 250  $\mu\text{m}$  ( $\bullet$ ) et de 984  $\mu\text{m}$  ( $\bullet$ ) de rayon, (c) Solution concentrée de tensioactif et huile silicone de 1000 cP dans un tube de 341 $\mu\text{m}$  ( $\blacktriangle$ ).

Tous les résultats expérimentaux se regroupent sur une même courbe maîtresse, ce qui justifie la forme choisie pour la correction de la loi de Bretherton (IV.6). On peut distinguer deux régimes : un premier un peu mou lorsque la lubrification est modérée et un second plus dur pour des longueurs de glissement qui dépassent le rayon du tube. À longueur de glissement très faible, le facteur semble tendre vers l'unité, l'épaisseur étant alors donnée par la loi

\* Effet de gradient de concentration surfacique du tensioactif qui se traduit par un gradient de tension superficielle. Ceci modifie les contraintes à l'interface entre les deux liquides et tend à épaissir le film.

classique de Bretherton (IV.25). Un ajustement analytique de cette courbe maîtresse est donné par l'expression :

$$f(b/R) \simeq \frac{1}{1 + 15(b/R)^{0,4} + 16(b/R)^{1,25}}. \quad (\text{IV.29})$$

En normalisant l'épaisseur et le nombre capillaire, nous pouvons déduire des relations (IV.27) à (IV.29) l'équation d'une courbe maîtresse pour exprimer cette épaisseur :

$$e^*/R \simeq \frac{1,34 Ca^{*2/3}}{1 + 20 Ca^{*0,27} + 41 Ca^{*0,83}}, \quad (\text{IV.30})$$

avec

$$e^* = (\gamma_2/\gamma_{12})^{2/3} (\eta_2/\eta_1)^{1/3} e_2 \text{ et } Ca^* = (\eta_2/\eta_1)^{3/2} (\eta_1 V/\gamma_{12}).$$

La figure IV.20 compare cette expression de l'épaisseur avec les mesures expérimentales :

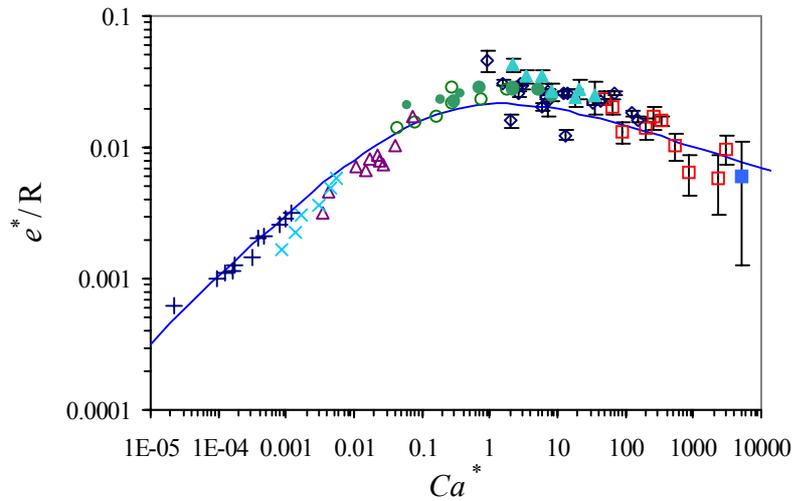


Figure IV.20 : Expression de l'épaisseur normalisée en fonction du nombre capillaire  $Ca^*$  (la légende des symboles est la même que pour le graphe IV.19).

La courbe représentant la relation (IV.30) décrit bien les résultats expérimentaux. L'épaisseur du second film passe par un maximum lorsque le nombre capillaire  $Ca^*$  est de l'ordre de l'unité, ce qui entraîne :

$$V_{\max} \sim \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{3/2} \frac{\gamma_{12}}{\eta_1} \text{ et } e_{2\max} \sim 0,02 \left( \frac{\gamma_{12}}{\gamma_2} \right)^{2/3} \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{1/3} R. \quad (\text{IV.31})$$

Cette vitesse est d'autant plus faible que l'huile est visqueuse. Le second film s'amincit alors considérablement pour des vitesses modestes.

*Une (vaine) tentative de modèle théorique*

Bruinsma *et al.* (1992) ont repris le calcul théorique de Landau et Levich (1942) de l'épaisseur de liquide (unique!) entraîné par un solide en mouvement avec un glissement sur la paroi. L'argument d'échelle présenté dans le paragraphe IV.1.1 permet d'obtenir rapidement une loi de puissance lorsque cette longueur de glissement devient grande devant l'épaisseur du film\*. Dans la zone du ménisque dynamique (figure IV.2) la contrainte visqueuse est en effet donnée par :

$$\eta \frac{\partial v}{\partial z} \sim \eta \frac{V}{b}. \quad (\text{IV.32})$$

L'équation de Navier-Stokes s'écrit donc en loi d'échelle :

$$\eta \frac{V}{eb} \sim \frac{\gamma}{R\lambda}, \quad (\text{IV.33})$$

où  $\lambda$  désigne l'extension du ménisque dynamique. Compte tenu du raccord entre les courbures statique et dynamique (IV.4), l'épaississement devient :

$$e/R \sim (R/b)^2 Ca^2, \text{ pour } b \gg e. \quad (\text{IV.34})$$

Nous avons essayé d'adapter cette approche au problème du double film en introduisant la longueur de glissement définie par la relation (IV.26). L'épaisseur est alors donnée par :

$$e_2 \sim \left( \frac{\gamma_{12}}{\gamma_2} \right)^2 \left( \frac{\eta_1 V}{\gamma_{12}} \right)^{2/3} R. \quad (\text{IV.35})$$

L'épaisseur devrait ainsi croître avec la vitesse, mais sans dépendre de la viscosité de l'huile, ce qui n'est visiblement pas le cas. Il ne s'agit pas d'un problème de loi d'échelle un peu hâtive car un calcul plus complet d'une correction de la loi de Bretherton conduit à l'expression suivante :

---

\* Dans le cas où le glissement est négligeable, l'épaississement est donné par la loi de Bretherton (IV.1).

$$e/R = g(b/e)Ca^{2/3}, \quad (IV.36)$$

avec

$$g(b/e) \approx \frac{1,5}{1,12 + (b/e)^{2/3} - 0,2(b/e)^{1/3}},$$

où nous retrouvons bien les deux limites (IV.1) ou (IV.35) lorsque la longueur de glissement est nulle ou très grande devant l'épaisseur du film. Le désaccord entre l'expression (IV.35) et nos observations résulte peut-être du fait que la longueur de glissement n'est pas constante dans le cas du double film. En effet une simple considération de débit du liquide intercalaire indique que son épaisseur est deux fois plus élevée sous l'index d'huile visqueuse que loin derrière la goutte. Son rôle de lubrifiant est donc de plus en plus faible à mesure que l'on s'éloigne du dernier ménisque (figure IV.21).

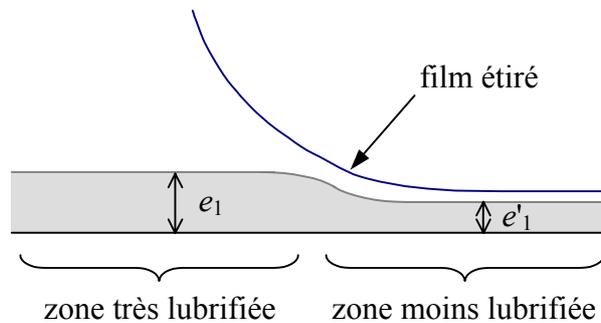


Figure IV.21 : Évolution du rôle de lubrifiant du film intercalaire au-delà du ménisque.

Juste après le ménisque, le début de film formé (déjà fin) est donc en quelque sorte étiré puisque le lubrifiant est moins efficace. Son épaisseur se retrouve ainsi encore plus réduite. Cette explication doit cependant être confirmée. L'évaluation théorique de cette seconde épaisseur reste donc un problème ouvert, mais sa résolution, même numérique, risque de s'avérer délicate (équations couplées fort complexes d'hydrodynamique interfaciale).



## V. Bigouttes fileuses

Les liquides que nous avons jusqu'à présent utilisés pour nos systèmes automoteurs étaient chimiquement inertes. Nous avons seulement mentionné le cas des gouttes filantes autophobes de F. dos Santos et T. Ondarçuhu (1995) dont le mouvement était lié à une modification chimique de la surface du tube. Il nous a donc semblé naturel (et intéressant du point de vue pratique) de rechercher des systèmes de bigouttes chimiquement actives. Nous sommes en particulier focalisés sur des réactions de type polymérisation qui pourraient conduire au dépôt d'un film de polymère sur le tube. La bigoutte se comporterait ainsi comme une araignée qui avance en filant sa toile.

### V.1 Réaction à l'interface

#### *Fabrication d'un fil de nylon*

Nous rappelons ici l'expérience de la synthèse du nylon que l'on peut retrouver dans un ouvrage de chimie pour lycéen. Le nylon résulte de la polycondensation de l'hexanediamine sur le chlorure d'acide adipique (adipoyl chloride). Le mode opératoire préconise de verser dans un bêcher une solution du chlorure d'acide dans du chloroforme puis de délicatement superposer une solution aqueuse de l'amine. Un film de nylon se forme alors très rapidement à l'interface entre les liquides. En retirant celui-ci avec un crochet, l'interface se retrouve mise à nu et la synthèse du polymère se poursuit : un fil de nylon est ainsi entraîné (figure V.1).

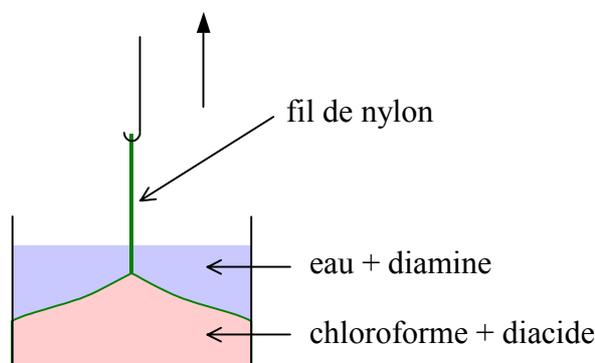


Figure V.1 : Synthèse du nylon

*La bulle d'air*

Nous avons d'abord utilisé un couple composé d'eau savonneuse\* (solution de SDS à 8mM) et de chloroforme et vérifié que la bigoutte (sans réactifs) avançait. La même opération est ensuite menée avec les liquides réactifs (à une concentration de l'ordre de 5 mM). C'est un échec : un bouchon de polymère se forme à l'interface eau / chloroforme et bloque l'écoulement des liquides! Une astuce permet de s'affranchir de cette difficulté : elle consiste à laisser une bulle d'air entre les deux liquides (figure V.2). Précisons qu'un tel système reste dissymétrique car un film de chloroforme peut tapisser la bulle.

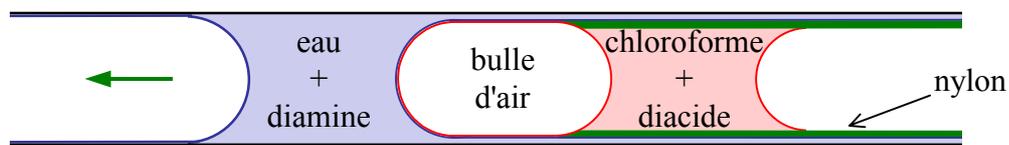


Figure V.2 : *Expérience de la bigoutte fileuse*

Nous avons commencé par travailler avec des concentrations respectives de diamine et de diacide de 5 mM et 2,5 mM. Le train ainsi formé avance (en cahotant) à une vitesse d'environ 1 mm/s et de petits points restent déposés derrière lui. Une observation au microscope met en évidence une étonnante structure en globules très régulière (figure V.3).

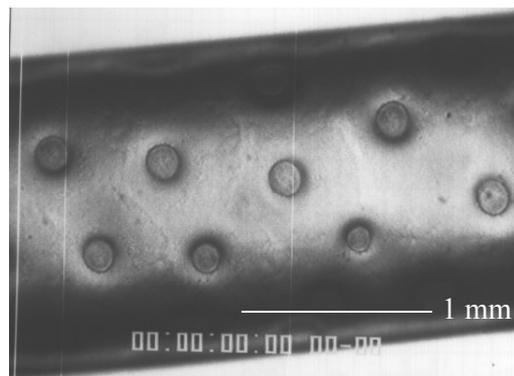


Figure V.3 : *Structure globulaire pour une faible concentration en diacide.*

Ces globules sont vraisemblablement composés de polymère gorgé de solvant. Lorsque celui-ci s'évapore, les globules se fripent (figure V.4).

\* Le grand avantage d'une solution de tensioactifs est de se montrer plus mouillante que l'eau pure, ce qui évite un fastidieux nettoyage des capillaires.



Figure V.4 : Globules fripés après évaporation des solvants

La formation de ces globules est délicate à interpréter. Nous avons cependant observé que ce motif varie de manière homothétique avec rayon du tube. Si la concentration en réactifs est plus importante, les globules disparaissent au profit d'un véritable film de polymère qui opacifie le tube. La figure V.5 compare la transparence du tube avant et après passage de la bigoutte dans laquelle la concentration en diacide a été doublée.

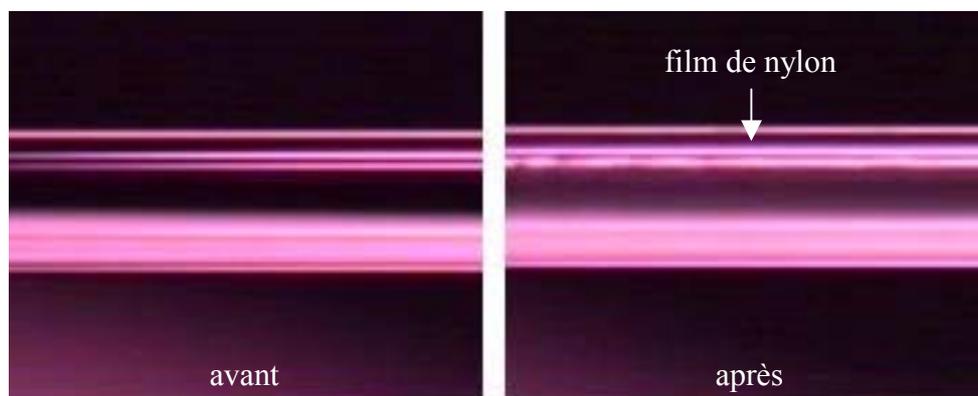


Figure V.5 : Comparaison de la transparence du tube avant et après le passage d'une bigoutte dans laquelle la concentration des deux réactifs est de 5 mM. L'aspect opaque du tube traduit la formation d'un film continu.

Ce type de film est également obtenu à plus faible concentration en diacide si on force la bigoutte à se déplacer rapidement en inclinant le tube. Cette opération contribue à épaissir les films intercalaires et superposés, ce qui augmente la quantité de réactifs à l'interface entre les deux liquides. Ces deux observations suggèrent donc que la formation des globules est liée à une carence en produits réactifs. Nous nous sommes cependant limités à cet aspect assez qualitatif.

## V.2 Réactifs photosensibles

Une discussion avec Martial Deruelle de la Société Rhodia Silicones nous a conduits à utiliser des produits plus élaborés qui ont la propriété de réticuler sous rayonnement ultraviolet. Ces composés sont également des dérivés siliconés qui servent par exemple à élaborer des papiers antiadhésifs. Nous disposons ainsi de deux types polymères photosensibles : le "poly 200" qui présente assez peu de nœuds de réticulation, ce qui le rend relativement plastique, et le "S200 PEX" beaucoup plus rigide une fois réticulé. Ces deux polymères sont comparables à des huiles silicones de 100 cP avant leur exposition au rayonnement.

### V.2.1 Éponges filantes

#### *Une goutte retenue par son film*

Nous sommes tout d'abord intéressés au couple éthylène glycol et "poly 200" qui constitue un système "normal". Lorsque la bigoutte évolue sans irradiation, un double film des deux liquides est ainsi déposé à l'arrière du capillaire. Si on éclaire alors le tube avec une lampe à vapeur de mercure, le film de polymère réticule en quelques secondes et se rigidifie. Ceci provoque l'arrêt de la bigoutte, retenue par le film qu'elle a déposé.

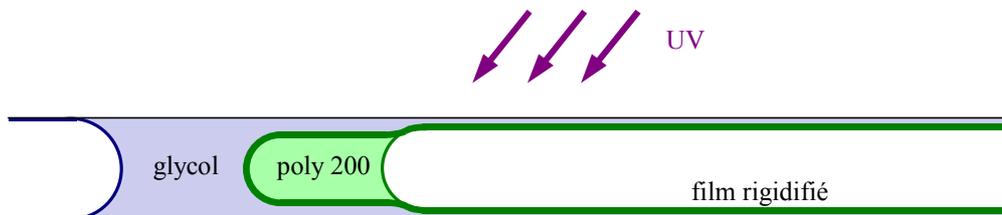
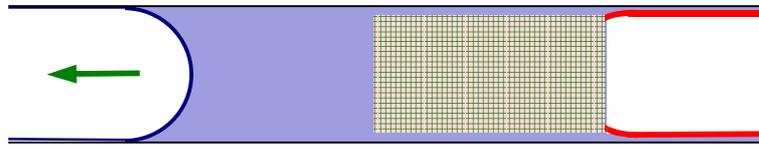


Figure V.6 : Bigoutte retenue par le film de polymère rigidifié.

#### *Élaboration d'un gel filant*

Nous avons repris cette expérience en mélangeant dans les mêmes proportions le polymère avec de l'huile silicone 47V20 (les deux composés chimiquement proches sont compatibles). Le résultat obtenu est le même : en exposant le tube à un rayonnement ultraviolet, le polymère réticule et le mouvement spontané est stoppé. En sectionnant le tube à l'arrière du second index, il est possible de récupérer ce dernier qui s'est rigidifié. Seul le polymère a réticulé et cet objet solide constitue donc une sorte d'éponge gorgée d'huile silicone. Une "bigoutte" formée d'un index d'éthylène glycol et de ce gel est animée d'un mouvement spontané! Le rôle

lubrifiant du film intercalaire s'avère ici primordial puisqu'il permet à un véritable solide d'avancer.



*Figure V.7 : Éponge filante constituée d'un gel de "poly 200" réticulé est gonflé d'huile silicone. Le mouvement spontané est conservé grâce au film d'huile déposé à l'arrière du tube.*

La force motrice d'un tel système mesurée par la méthode du tube incliné est identique à celle du couple éthylène glycol / huile silicone. La loi de Laplace ne s'applique pas dans le gel et nous avons notamment observé que la forme du gel n'intervient pas dans la force motrice. Cependant, si on admet qu'un film d'huile se superpose à un film du premier liquide à l'arrière du tube, le bilan énergétique est identique à celui d'un système composé des deux liquides : la force résultante est donc la même. Le mouvement spontané devrait s'arrêter lorsque l'éponge s'est vidée. Cependant, le film d'huile étant très fin, ceci ne semble pas constituer un facteur très limitant. Nous avons en effet pu réutiliser le même gel plusieurs fois sans remarquer de différence notable. L'évaluation de cette épaisseur est par ailleurs délicate puisqu'il n'est plus possible de la déduire à partir de la variation de la longueur du second index. Nous n'avons pas poussé plus en avant ces observations. Dans la même thématique, signalons l'expérience de Kenis *et al.* (1999) qui consiste à élaborer un ruban d'argent à l'interface entre deux liquides par une réaction classique d'oxydoréduction (miroir d'argent). Nous n'avons cependant pas encore réussi à mettre au point une "bigoutte d'argent".

## V.2.2 Piston capillaire

### *Une application des lobes*

Le couple éthylène glycol / "S200 PEX" conduit à la formation de lobes et l'index de polymère se retrouve ainsi encapsulé. Si on place alors le tube sous une lampe à ultraviolets, cet index réticule et on forme alors une tige rigide parfaitement ajustée au tube. L'ajustement de ce piston dépend directement de l'épaisseur du film intercalaire que l'on peut moduler en forçant le mouvement du train (il suffit pour cela d'incliner le tube).

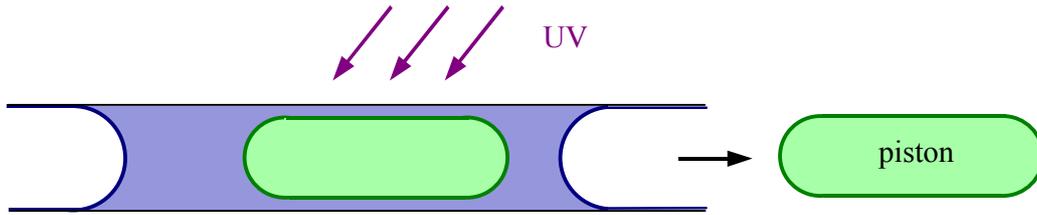


Figure V.8 : Élaboration d'un piston rigide ajusté au capillaire.

### Aspiration spontanée du piston

Plaçons un index de liquide mouillant à l'extrémité d'un tube capillaire et approchons le piston que nous venons de réaliser. Dès que celui-ci entre en contact avec le liquide, il est aspiré par ce dernier et se retrouve englobé dans l'index (figure V.9).

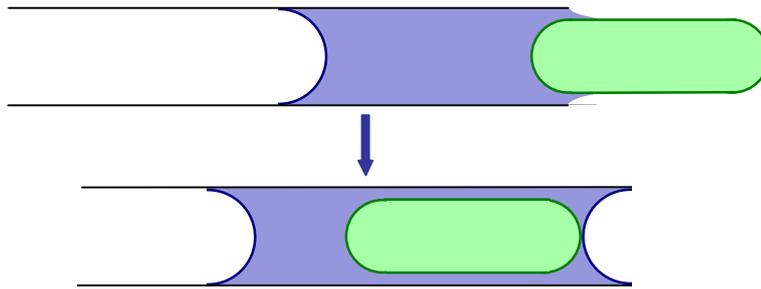


Figure V.9 : Aspiration du piston

Il est aisé de calculer la force qui s'exerce sur le piston lorsque celui entre en contact avec le liquide. Il suffit pour cela de déterminer la variation  $dE$  de l'énergie de surface du système pour un déplacement infinitésimal  $dx$  du piston :

$$dE = (\gamma_{PL} - \gamma_{PV})2\pi r dx + (\gamma_{TL} - \gamma_{TV})2\pi R (r/R)^2 dx, \quad (V.1)$$

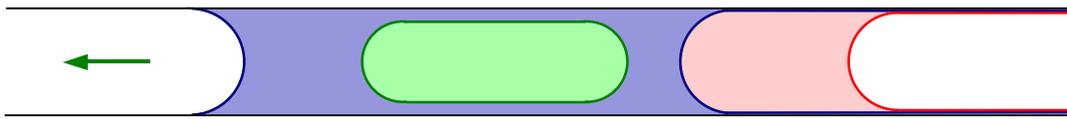
où  $\gamma_{iL}$  et  $\gamma_{iV}$  sont les tensions interfaciales solide-liquide et solide-air pour le piston et le tube,  $r$  le rayon du piston et  $R$  celui du capillaire. Une simple conservation du volume de liquide indique qu'un déplacement du piston de  $dx$  engendre un déplacement du ménisque dans le capillaire de  $(r/R)^2 dx$ . Compte tenu de la relation de Young (I.8), la force  $f$  exercée sur le piston s'écrit donc :

$$f = 2\pi r \gamma \left( \cos \theta_p + \frac{r}{R} \cos \theta_T \right), \quad (V.2)$$

où  $\theta_P$  et  $\theta_T$  désignent les angles du contact du liquide sur le piston et sur le tube et  $\gamma$  la tension de surface du liquide. Remarquons qu'un piston même légèrement hydrophobe pourra être aspiré si le liquide mouille le tube. Une fois aspiré, le piston ne bouge plus. On peut alors se demander s'il n'est pas possible de le mettre en mouvement en l'incluant par exemple dans une bigoutte.

#### *Inclusion du piston dans une bigoutte*

Poursuivons l'expérience précédente et juxtaposons un index d'un second liquide à l'arrière du capillaire. Nous formons ainsi une bigoutte qui doit avancer si le couple de liquides est judicieusement choisi (éthylène glycol et huile silicone par exemple).



*Figure V.10 : Déplacement du piston inclus dans une bigoutte.*

Le mouvement du piston est lubrifié par un film intercalaire du premier liquide. Une simple considération de débit indique donc que le piston se déplace plus rapidement que le premier ménisque. Au premier ordre en  $r/R$  (rayons du piston et du capillaire), ce décalage de vitesse  $\Delta V$  est donné par :

$$\Delta V = (1 - r/R)V, \quad (\text{V.3})$$

où  $V$  est la vitesse de l'écoulement. Un "train" dont le premier wagon possède une longueur  $l_1$ , peut donc se déplacer sur une distance maximale  $L$  donnée par :

$$L = l_1/(1 - r/R). \quad (\text{V.4})$$

Dans le cas d'un couple où le ménisque du milieu n'est pas inversé, un film intercalaire du liquide de tête lubrifie non seulement le piston, mais aussi le second index. Pour que ce système fonctionne, il faut vérifier que l'espace entre le piston et le tube est plus important que l'épaisseur du film intercalaire entre le second index et le tube. Dans le cas contraire, le piston est rattrapé par le second ménisque et bloque l'avancée de la bigoutte.

Nous pouvons enfin tenter de placer le piston au sein du second index. Si on utilise le couple habituel éthylène glycol / silicone cette expérience est un échec : le double film intercalaire entre le piston et le tube se déstabilise rapidement (figure V.11) et le "train" s'arrête.

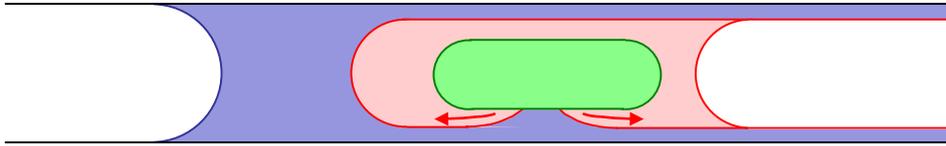


Figure V.11 : Déstabilisation du double film intercalaire lorsque le piston est placé à l'arrière

Lorsque le double film intercalaire se déstabilise, une interface piston / liquide 1 remplace une double interface piston / liquide 2 et liquide 1 / liquide 2. Ceci implique la variation d'énergie par unité de surface suivante :

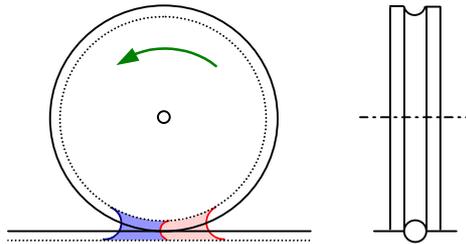
$$\Delta E = \gamma_{P1} - (\gamma_{P2} + \gamma_{12}), \quad (V.5)$$

où  $\gamma_{P1}$  et  $\gamma_{P2}$  sont les tensions interfaciales entre le piston et les deux liquides et  $\gamma_{12}$  la tension entre les liquides. L'instabilité n'apparaît pas si cette variation d'énergie est positive, c'est-à-dire si le piston est mieux mouillé par le second liquide que par le premier. Expérimentalement cette condition est vérifiée avec un couple eau / éther, et dans ce cas, le train avance sans se déstabiliser.

L'utilisation de liquides réactifs laisse entrevoir un spectre très large de possibilités dont nous n'avons affleuré qu'une partie. Les principales applications pratiques mises à jour sont le traitement de la surface du tube ainsi que la synthèse et le transport d'espèces solides parfaitement ajustées au capillaire.

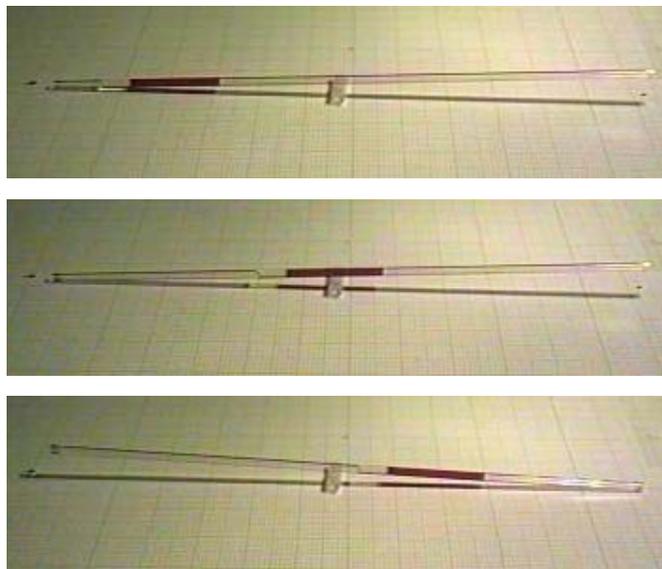
*Complément : Un moteur à bigoutte?*

Les mouvements du piston actionné par une bigoutte peuvent suggérer la mise au point de moteurs qui fonctionneraient selon le même principe. Nous avons ainsi imaginé nombre de prototypes de roues ou de "bateaux" mis en mouvement par un système de bigoutte. Une de ces roues, aussi utopique que les autres systèmes mécaniques, est schématisée figure X. L'obstacle majeur à cette utilisation des bigouttes est la faiblesse de leur force motrice, insuffisante pour vaincre la moindre friction solide.



*Figure V.12 : Utopique roue à bigoutte.*

L'unique action mécanique que nous avons obtenue est très modeste : il s'agit d'une bascule, illustrée dans la figure V.13.



*Figure V.13 : Bascule.*



---

## VI. Autres géométries

Au cours des chapitres précédents, nous avons vu comment une *bigoutte* dissymétrique pouvait avancer spontanément dans un tube capillaire. Nous avons également caractérisé le dépôt qui en résulte (*coating*). Ces expériences suggèrent une utilisation pratique de ce système dans le traitement des matériaux poreux : par une simple application de deux liquides sur un mur, la surface des pores pourrait être tapissée d'un film hydrofugeant. Cependant, le type de géométrie de ces matériaux est bien plus complexe que nos tubes capillaires modèles. Le liquide y est moins régulièrement guidé, de multiples bifurcations peuvent se présenter et la taille des pores n'est pas régulière. Nous essaierons dans ce chapitre de déterminer les limites de l'application de notre système dans d'autres géométries telles que des tubes anguleux, des gouttières, des cellules de Hele-Schaw, des tubes présentant des fourches ou encore des étranglements\*.

### VI.1 Tubes anguleux

Nous discutons au chapitre II.1 l'envahissement d'un coin par un liquide mouillant, et montrons que ce phénomène est particulièrement favorable. Un index de liquide introduit dans un capillaire carré se vide ainsi spontanément au profit des parties anguleuses du tube. Si ce dernier est trop long, l'index disparaît complètement. Ce phénomène très général se produit dès que le liquide a accès à plusieurs types de courbure (capillaire doté d'une rainure intérieure ou d'une fibre par exemple). Cependant si la quantité de liquide est suffisante, une partie de l'index peut subsister et il est donc *a priori* possible d'élaborer une bigoutte. Nous passons ici en revue quelques-unes de ces géométries *anguleuses*. L'étude de l'imprégnation de telles structures est également développée dans le chapitre VIII.1.

---

\* Ce système ne fonctionne pas sur une surface plane : on observe l'étalement des deux liquides (mouillants).

*Tubes carrés*

Des bigouttes ont été réalisées dans les capillaires carrés de côté intérieur  $a$ , comme illustré sur la figure VI.1. Le mouvement spontané reste conservé.

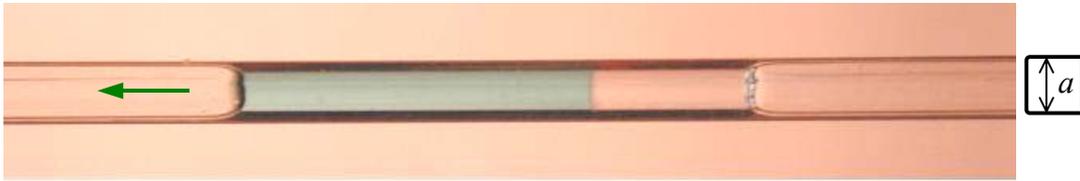


Figure VI.1 : Couple éthylène glycol / huile silicone dans un tube carré de côté  $a = 1$  mm.

Nous avons évalué le rayon d'un capillaire cylindrique équivalent caractérisé par le même moteur. Dans l'expérience du tube incliné, le rayon équivalent  $R_{eq}$  se déduit de l'équilibre entre pression motrice et pression hydrostatique :

$$2\Delta\gamma/R_{eq} = (\rho_1 l_1 + \rho_2 l_2)g \sin\alpha, \quad (VI.1)$$

$\rho_i$  et  $l_i$  étant les densités et longueurs des deux liquides et  $\alpha$  l'angle d'inclinaison du capillaire. Nous avons ainsi trouvé expérimentalement qu'un tube de 1 mm de côté  $a$  le même moteur qu'un capillaire de 0,50 mm de rayon. Le rayon de courbure théorique d'un ménisque de liquide mouillant dans un capillaire carré est donné par Dong et Chatzis (1995) :

$$R_c = \frac{2}{2 + \sqrt{\pi}} a \approx 0,53a. \quad (VI.2)$$

La valeur mesurée est donc en bon accord avec la prédiction théorique, la légère différence observée étant probablement liée à un angle légèrement émoussé.

*Lames capillaires*

La progression d'une bigoutte est également possible dans des tubes de section oblongue. De telles "lames capillaires" sont utilisées pour l'observation sous microscope de systèmes confinés immergés. La figure VI.2 illustre un couple éthylène glycol / huile silicone dans un capillaire dont la section interne est de  $2 \times 0,15$  mm.

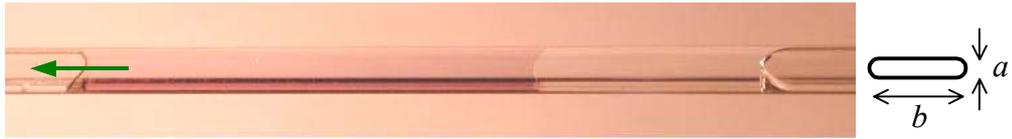


Figure VI.2 : Bigoutte éthylène glycol / huile silicone dans une lame capillaire de section  $2 \times 0,15$  mm.

Si la longueur  $b$  de la section est beaucoup plus grande que la largeur  $a$ , il devient cependant très difficile de maintenir un index (*a posteriori* une bigoutte) dans le tube : le liquide part spontanément vers les bords où la courbure est plus importante.

#### Fibre dans un capillaire

En posant une fibre sur la paroi intérieure d'un capillaire, on produit également une région de courbure importante (interstice entre la fibre et le tube) dans laquelle le liquide peut s'engouffrer. Tant que le nombre de fibres reste modéré et que leur rayon est petit devant le rayon du capillaire, la bigoutte semble peu affectée par la présence des "intrus". Dans l'exemple de la figure VI.3, le rayon du capillaire est d'environ  $600 \mu\text{m}$  et celui de la fibre de  $100 \mu\text{m}$ .



Figure VI.3 : Couple eau savonneuse / huile silicone dans un capillaire de  $600 \mu\text{m}$  de rayon doté d'une fibre colorée de  $100 \mu\text{m}$  de rayon.

#### Bigoutte sur un fil

Suite à une remarque de H. Stone, nous avons essayé de réaliser une bigoutte sur un fil. Le résultat est décevant : le second liquide recouvre le premier et la goutte symétrique obtenue ne se déplace pas spontanément. Le cliché de la figure VI.4 illustre cette expérience réalisée avec un couple acétate d'éthyle / perfluorodécane sur un fil en nylon.

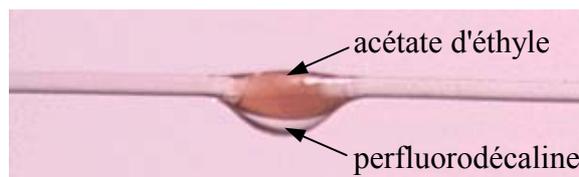


Figure VI.4 : Veine tentative de réalisation d'une bigoutte sur un fil.

## VI.2 Gouttières

Nous avons essayé de reprendre l'expérience de la bigoutte avec un tube plus ouvert. Pour cela, nous avons réalisé une gouttière en tranchant un tube en polyéthylène sur sa longueur.

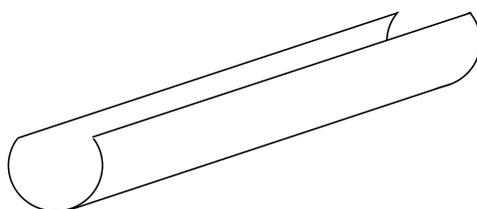


Figure VI.5 : Gouttière

Les deux cas de figure, "classique" et "ménisque inversé" ont été étudiés. Seul le premier cas obtenu ici avec un couple cyclohexane / perfluorodécane conduit à un mouvement spontané, comme le montrent les clichés suivants :

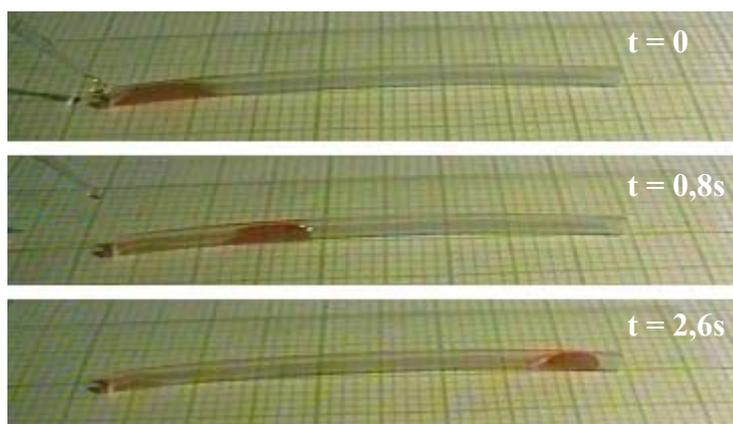


Figure VI.6 : Bigoutte cyclohexane / perfluorodécane dans une gouttière en polyéthylène

L'utilisation d'un système qui inverse le ménisque du milieu conduit à la formation d'une sorte de triple goutte qui n'avance pas. Nous avons également remarqué que même dans le cas précédent, le mouvement spontané n'est pas toujours possible : si la gouttière est trop évasée,

les liquides s'étalent et on ne peut plus former de double index. Ainsi, deux gouttes posées côte à côte sur une lame horizontale n'avancent pas. Cependant, l'utilisation du principe de la bigoutte à des géométries moins confinées que le tube est prouvée.

### VI.3 Doubles anneaux

Les cellules de Hele-Schaw sont constituées de deux plaques parallèles, distantes d'une longueur inférieure à la longueur capillaire. On les utilise pour modéliser des écoulements biphasiques dans des matériaux poreux. L'hydrodynamique de ces écoulements est souvent très complexe et peut donner lieu à des instabilités si on pousse un liquide visqueux par un autre fluide moins visqueux (Saffman et Taylor, 1958).

Nous avons cherché à adapter le système des bigouttes à ce type de géométrie. Deux plaques en verre ont ainsi été placées horizontalement l'une au-dessus de l'autre et intercalées par des lames de microscope d'une épaisseur proche de 1 mm. La plaque du dessus a été perforée en son centre d'un trou d'environ 3 mm de diamètre. Au lieu de juxtaposer deux index comme dans le cas du tube, nous introduisons par l'orifice des doubles anneaux. L'expérience est décrite par le schéma VI.7 suivant.

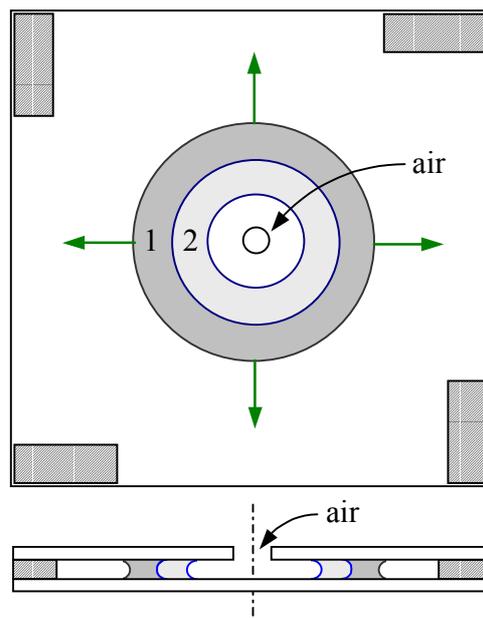
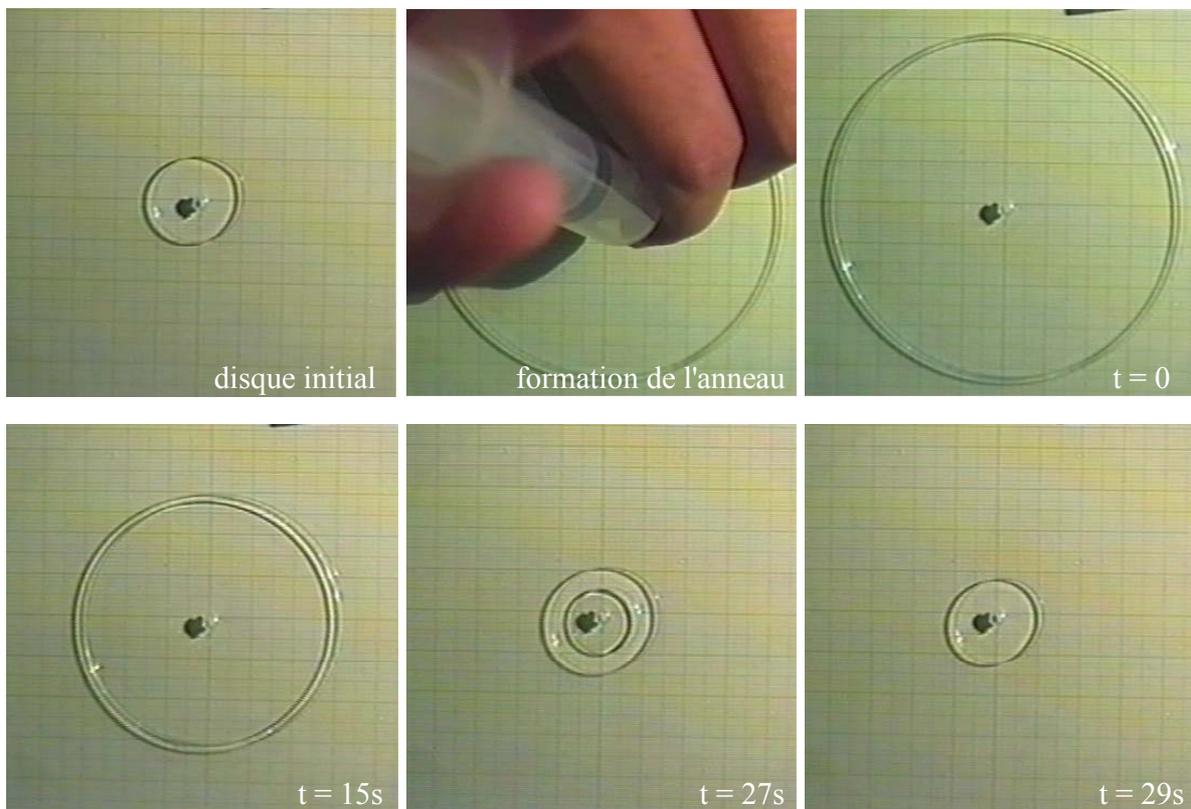


Figure VI.7 : Montage expérimental de la cellule de Hele & Schaw

### VI.2.1 Cicatrisation d'un trou

Commençons par introduire une goutte unique d'un liquide (de l'huile silicone 47V20 par exemple) par le trou central de la cellule. Les plaques sont montées sur un goniomètre ce qui permet d'ajuster leur horizontalité. En absence de gradients de température et de courants d'air (le système est assez sensible), la goutte reste immobile. Si avec une seringue, nous insufflons lentement une bulle d'air au centre du disque de liquide, un anneau se forme. Dès que la seringue est retirée, l'anneau se referme spontanément, comme illustré sur la figure VI.8.



*Figure VI.8 : Fermeture spontanée d'un anneau d'huile silicone dans une cellule de Hele-Shaw.*

Un relevé du rayon interne de l'anneau au cours du temps est représenté sur la figure VI.9a. Le rayon diminue tout d'abord très lentement puis très rapidement lorsque l'anneau est pratiquement refermé.

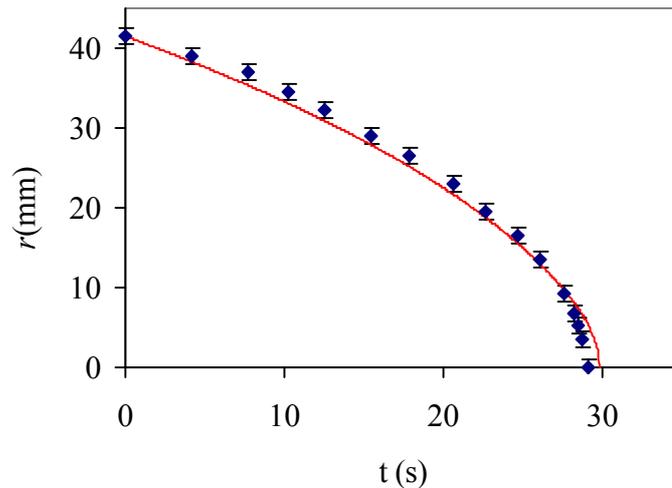


Figure VI.9 : (a) Évolution du rayon interne de l'anneau en fonction du temps (points),  
 (b) résolution numérique du modèle (A3.8) présenté en annexe 3 pour  
 une valeur du paramètre  $\Gamma$  égale à 2,2 (ligne continue).

En se refermant, l'anneau diminue ses périmètres internes et externes, ce qui réduit l'interface liquide / air (donnée par le produit de ces périmètres par l'espacement entre les plaques). La fermeture, énergétiquement favorable, s'effectue spontanément. Un raisonnement avec les pressions de Laplace conduit au même résultat. Ces pressions font intervenir les deux types de courbure suivants schématisés sur la figure VI.10 :

- deux courbures de même concavité dans le plan de la cellule, caractérisées par les rayons internes et externes  $r_1$  et  $r_2$  de l'anneau.
- deux autres courbures de concavités opposées dans la coupe de la cellule, leur rayon vaut la demi-épaisseur des lames intercalaires ( $e/2 = 0.484$  mm).

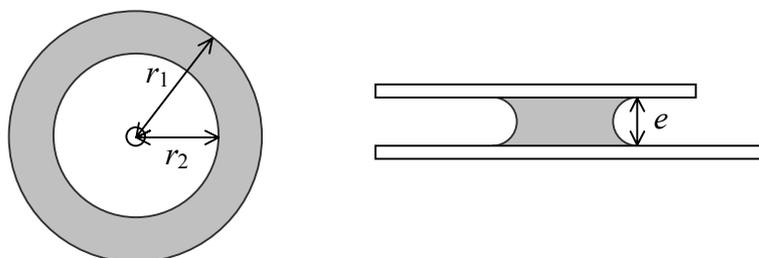


Figure VI.10 : Les deux types de courbure

Les courbures dans la coupe de la cellule engendrent la même dépression de Laplace et n'induisent donc pas un écoulement du liquide. Par contre, les deux rayons de courbure du plan de la cellule produisent le gradient de pression qui est à l'origine l'effondrement de la bulle d'air. La différence de pression responsable de l'écoulement est donc donnée par :

$$\Delta P = \frac{\gamma}{r_1} + \frac{\gamma}{r_2}. \quad (\text{VI.3})$$

En supposant l'écoulement quasistatique, la dynamique résulte d'un équilibre entre ce gradient de pression et une perte de charge visqueuse dans l'anneau (éventuellement corrigée de l'inertie de l'air).

#### *Encore des angles dynamiques!*

Un premier modèle, obtenu en introduisant la pression  $\Delta P$  précédente dans la loi de Poiseuille exprimée en coordonnées cylindriques, est un échec : l'anneau se referme en réalité beaucoup moins vite que prévu. Même dans cette situation prémouillée, les problèmes d'angles dynamiques ne sont pas négligeables. Ils agissent en effet sur les courbures "en coupe" comme indiqué sur la figure VI.11. Un minime décalage dû à un angle dynamique peut alors engendrer une différence de pression de Laplace relativement importante.

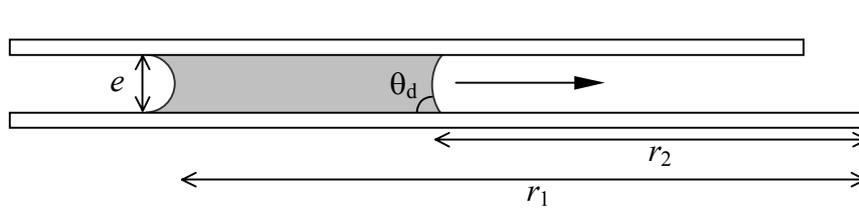


Figure VI.11 : Angle dynamique freinant la fermeture du trou

En tenant compte de l'angle dynamique  $\theta_d$ , l'expression de la pression motrice devient :

$$\Delta P_{12} = \frac{\gamma}{r_1} + \frac{\gamma}{r_2} - \frac{2\gamma}{e}(1 - \cos \theta_d), \quad (\text{VI.4})$$

où  $e$  désigne la distance entre les deux plaques.

La modélisation complète de la dynamique de fermeture de l'anneau est décrite en annexe 3. Elle fait intervenir le paramètre  $\Gamma$  de la loi de Tanner-de Gennes (III.22) abordée dans le chapitre III.2. Ce paramètre a été ajusté de manière à obtenir une résolution numérique la plus fidèle aux résultats expérimentaux comme représenté sur la figure VI.9b. Ceci est réalisé lorsque  $\Gamma$  vaut 2,2, valeur un peu faible par rapport à notre expérience dans les capillaires.

Un anneau de liquide se referme ainsi spontanément. À présent, la question est donc de vérifier s'il est possible d'inverser cette tendance par un système similaire aux *bigouttes*.

### VI.2.2 Inflation spontanée d'une bulle

Injectons d'abord de l'éthylène glycol par l'orifice central de la cellule et insufflons de l'air afin de réaliser l'expérience précédente ; ceci permet de prémouiller la cellule. Ajoutons ensuite un disque d'huile silicone au centre de l'éthylène glycol et insufflons à nouveau un peu d'air de manière à amorcer un double anneau. Si la bulle d'air initiale reste petite, l'anneau se referme comme nous venons de le voir. Cependant si l'amorce est suffisamment importante, la bulle croît spontanément et finit par éclater. La série de clichés de la figure VI.12 illustre cette expérience.

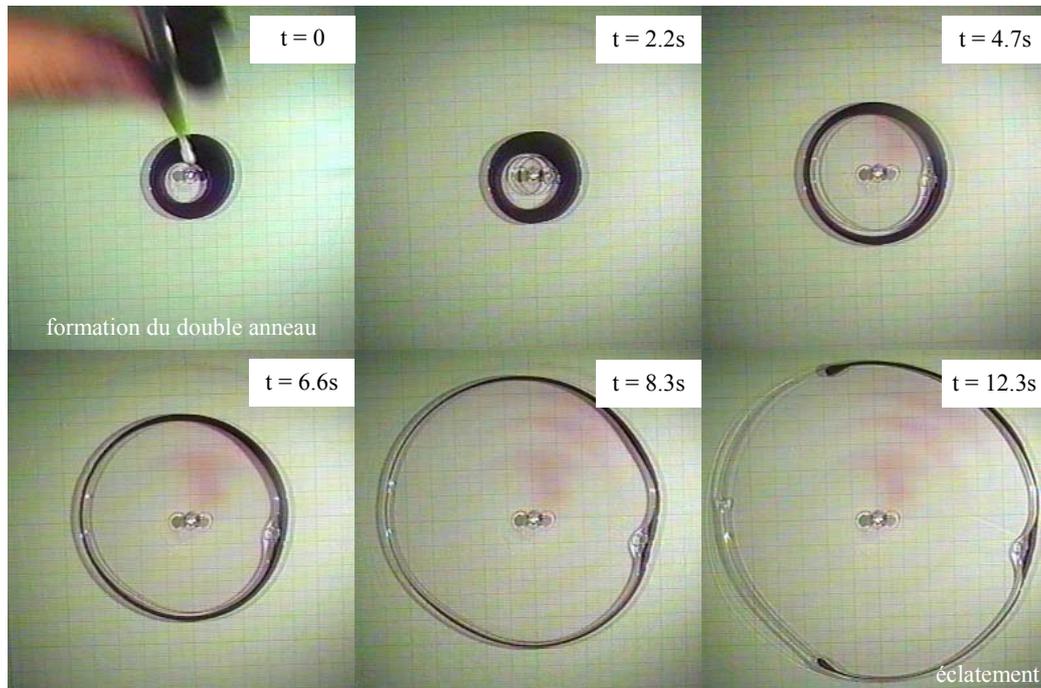


Figure VI.12 : Ouverture spontanée d'un double anneau éthylène glycol / huile silicone

Lors de son ouverture, l'anneau reste pratiquement circulaire sans donner lieu à des digitations comme dans l'instabilité de Saffman-Taylor (1958). Nous avons relevé au cours du temps les rayons  $r_1$ ,  $r_{12}$  et  $r_2$  des trois interfaces glycol/air, glycol/huile et huile/air. Leur évolution est représentée dans le graphe de la figure VI.13.

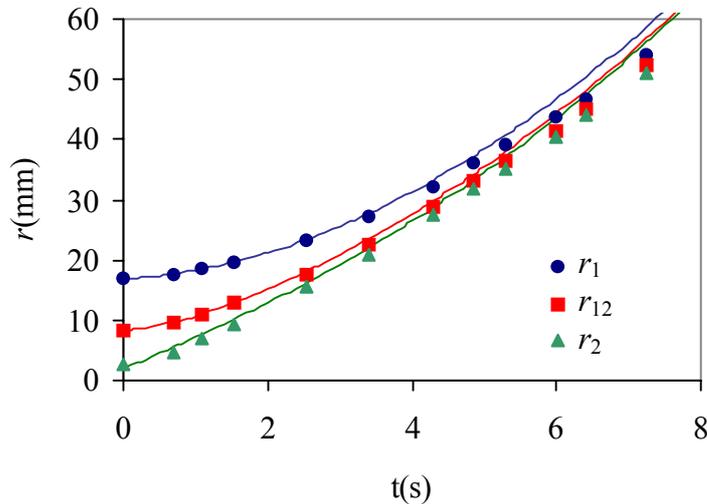


Figure VI.13 : (a) Mesure des rayons de l'anneau au cours du temps (points), (b) Résolution numérique du modèle(A3.12) présenté en annexe 3 (lignes).

La vitesse d'ouverture augmente progressivement jusqu'à atteindre un plateau de l'ordre de 1 cm/s. La bulle éclate lorsque la largeur des anneaux devient plus faible que l'espacement entre les plaques de la cellule.

Contrairement au cas précédent, l'évolution du système dépend des conditions initiales : si le trou est trop petit, nous observons la fermeture de la bulle d'air. Avant de nous intéresser à la dynamique de l'éclatement de la bulle, il convient donc de déterminer le seuil à partir duquel l'anneau croît spontanément.

#### *Seuil de nucléation*

Le système présente ici aussi deux types de courbures, schématisées sur la figure VI.14, qui engendrent des différences de pression de Laplace entre les différentes interfaces. Les courbures dans le plan ont tendance à refermer le trou (expérience précédente) alors que les courbures dans la coupe favorisent l'ouverture spontanée du trou (expérience des bigouttes).

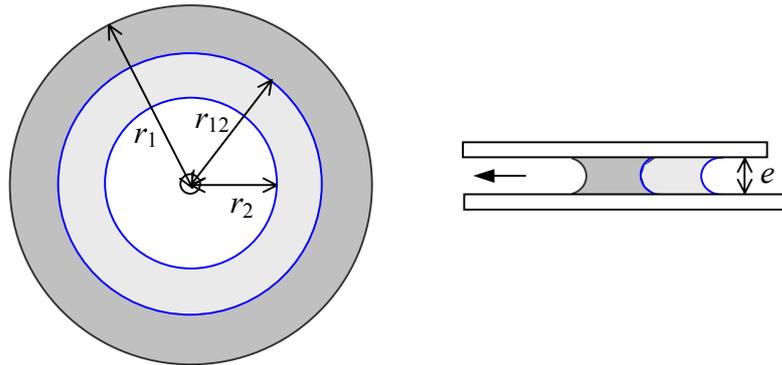


Figure VI.14 : Les différentes courbures du double anneau.

La différence de pression entre les bords externes et internes du double anneau est donné par :

$$\Delta P = -\frac{2\Delta\gamma}{e} + \frac{\gamma_1}{r_1} + \frac{\gamma_{12}}{r_{12}} + \frac{\gamma_2}{r_2}, \text{ avec } \Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma_{12} - \gamma_2. \quad (\text{VI.5})$$

Si  $\Delta P$  est positif, la pression est plus forte au niveau du bord externe, le liquide s'écoule donc vers le centre de la cellule en refermant le trou. En revanche, si  $\Delta P$  est négatif, l'effet opposé se produit et le trou s'ouvre spontanément. L'inflation spontanée d'une bulle ne se produit donc qu'à la condition :

$$r_2 > \frac{\gamma_2}{2\Delta\gamma/e - \gamma_1/r_1 - \gamma_{12}/r_{12}}. \quad (\text{VI.6})$$

Il faut donc que la taille initiale des anneaux soit assez élevée. Dans le cas illustré,  $r_1$  est de l'ordre de 17 mm,  $r_{12}$  de 8 mm, l'espacement  $e$  entre les plaques vaut 0,97 mm, les tensions  $\gamma_1$ ,  $\gamma_{12}$ ,  $\gamma_2$  et  $\Delta\gamma$  valent respectivement 48, 18, 20,3 et 9,3 mN/m. Le rayon minimal du trou est donc de 1,3 mm ; le rayon initial est effectivement supérieur à cette valeur. Cette description rappelle le critère de Taylor et Michael (1973) sur la stabilité d'un trou dans une lame liquide.

La dynamique de l'écoulement résulte à nouveau d'un équilibre entre la pression motrice  $\Delta P$  et une dissipation visqueuse. Sa modélisation un peu technique est décrite en annexe 3. Lorsque les anneaux deviennent très fins, la dissipation au niveau des lignes de contact est prépondérante et les angles dynamiques ne sont plus négligeables. Il apparaît ainsi, comme

pour les bigouttes, une vitesse limite qui dépend du paramètre  $\Gamma$  de la loi de Tanner-de Gennes (III.22) :

$$V_{\text{lim}} = \frac{\gamma_1}{6\Gamma\eta} \left( \frac{2\Delta\gamma}{\gamma_1} \right)^{3/2}, \quad (\text{VI.7})$$

$\eta$  désignant la viscosité (ici commune) des deux liquides ( $\eta = 17$  cP).

La valeur du paramètre  $\Gamma$  qui permet de représenter au mieux les résultats expérimentaux est égale à 6. Le modèle s'ajuste alors très bien aux mesures des rayons comme on peut le constater sur la figure VI.13b. Cette valeur est particulièrement élevée par rapport à celle obtenue pour la fermeture d'un trou d'air ( $\Gamma = 2,2$ ), la différence étant probablement liée à la manière dont les plaques ont été prémouillées. En effet, dans le premier cas on injecte de l'air d'une façon un peu brusque dans un liquide de basse tension ce qui conduit au dépôt d'un film plutôt épais (loi de Bretherton IV.1). Dans le second cas, on laisse au contraire l'anneau d'un liquide de tension élevée se refermer progressivement, le film déposé est ainsi plus fin. La vitesse limite donnée par l'expression VI.7 est alors de 2 cm/s, ce qui est en bon accord avec l'expérience présentée.

Le système *bigoutte* est donc réalisable dans une cellule de Hele-Schaw et conduit à l'ouverture d'un double anneau tout à fait similaire à l'avancée d'un double index dans un tube. La modélisation de l'écoulement dans cette géométrie particulière s'avère un peu plus sophistiquée. Elle donne en particulier accès à une vitesse limite (lié aux angles dynamiques d'avancée) qui est bien vérifiée expérimentalement.

## VI.4 Fourches

L'écoulement d'un liquide dans un matériau poreux n'est pas aussi bien canalisé que dans un capillaire : les embranchements sont multiples et le fluide est sans cesse divisé. Pour une application pratique du système des bigouttes, il serait donc intéressant de vérifier si ces dernières peuvent franchir une fourche.

L'habile intervention d'un verrier a permis de réaliser un précieux tube en T au moyen de capillaires de 1 mm de rayon. Les expériences ont alors consisté à placer une bigoutte à l'une des extrémités et à observer son passage (ou non) à travers la bifurcation. Le résultat est en général négatif : l'avant de la bigoutte se bloque sur la soudure entre les tubes. Néanmoins, une bigoutte eau et éther y parvient. Ce couple présente en effet une très forte tension motrice ( $\Delta\gamma \approx 45 \text{ mN/m}$ ) et son inertie importante l'aide à franchir l'obstacle. La bigoutte se divise alors en deux, chaque partie continuant son chemin dans sa branche (figure VI.15).

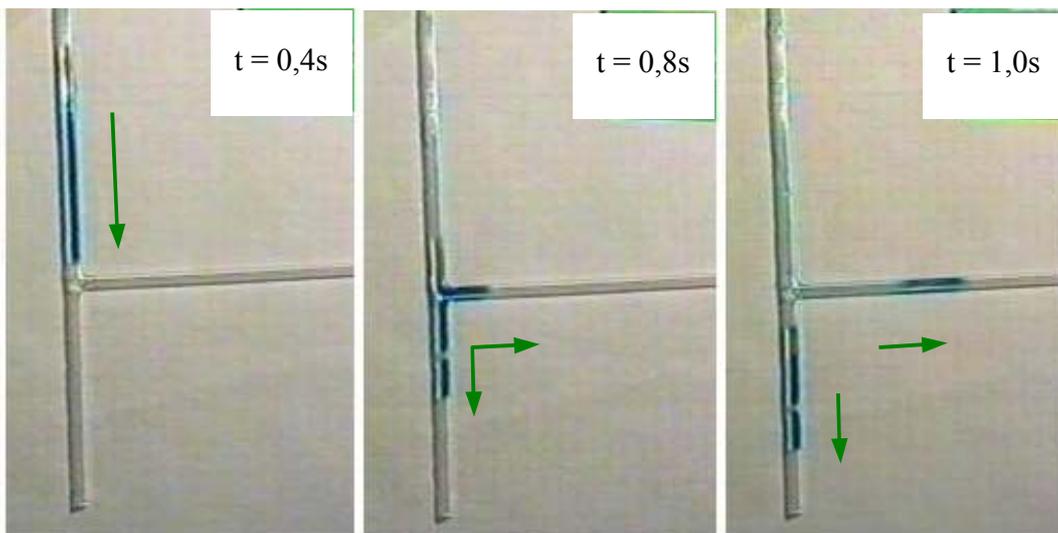


Figure VI.15 : Franchissement d'une fourche par une bigoutte eau / éther.

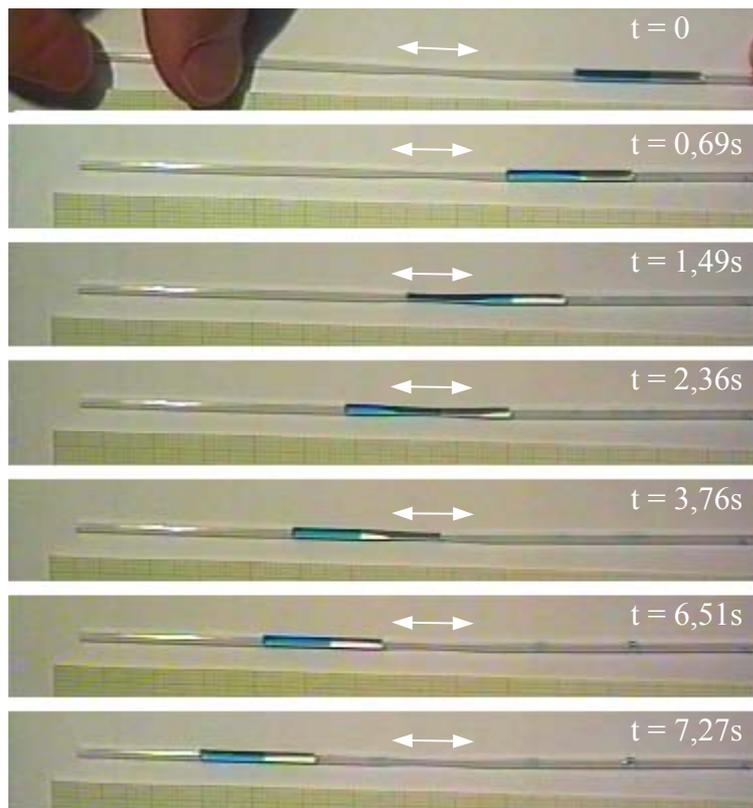
Le franchissement d'une bifurcation est possible mais exceptionnel : une fourche constitue un obstacle insurmontable pour la plupart des bigouttes. Néanmoins, on peut espérer qu'un usinage soigneux de l'intérieur de la fourche permette à plus de candidats de passer. Une utilisation en microgravité autoriserait également l'emploi de tubes de grosse section dans lesquels les bigouttes se déplaceraient très vite, l'inertie acquise contribuant à dépasser la bifurcation. En revanche, on sent bien que de tels obstacles sont rédibitoires vis-à-vis de la progression de bigouttes dans les poreux.

## VI.5 Étranglements

Une autre caractéristique importante des matériaux poreux est la polydispersité de la taille des pores. Le liquide est ainsi retenu par les canaux les plus étroits dans lesquels la dépression de Laplace est plus intense. Afin de mimer cette nouvelle contrainte, nous avons étiré au bec Bunsen des tubes capillaires de manière à former un étranglement en leur milieu. L'expérience consiste alors à élaborer une bigoutte à une extrémité du tube et observer sa capacité à dépasser l'étranglement.

### *Une bigoutte qui passe de justesse*

L'exemple suivant a été réalisé avec un couple eau / éther dans un tube sec faiblement étiré. Le rayon du capillaire varie de 0,7 mm à 0,4 mm et l'étranglement a une longueur de 1,5 cm. Dans ce cas, la bigoutte est ralentie à la sortie de l'étranglement mais ne reste pas bloquée.



*Figure VI.16 : Expérience avec un tube légèrement étranglé (la flèche localise l'étranglement). La bigoutte ralentit puis repart.*

Cependant, cet exemple fait plutôt figure d'exception et dès que l'étranglement est un peu plus prononcé la bigoutte s'arrête : le ménisque arrière reste piégé dans la partie étroite du tube. Les paragraphes suivants décrivent les conditions quantitatives de franchissement selon les différents cas de figure qui peuvent se présenter.

### *Tube sec*

Supposons que le capillaire soit sec et la bigoutte "normale" (ménisque du milieu non inversé), comme dans l'exemple présenté. Le ménisque avant s'engouffre sans problème dans l'étranglement puisque la dépression de Laplace y est très importante. Le problème est alors de "faire passer" les ménisques suivants et en particulier le dernier. Pour continuer sa progression, la bigoutte devra donc dépasser la position schématisée sur la figure VI.17.

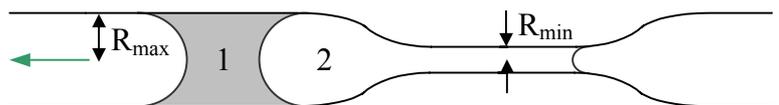


Figure VI.17 : Blocage du ménisque arrière de la goutte.

Si on exprime la loi de Laplace au niveau des trois ménisques, la condition de franchissement s'écrit simplement :

$$\frac{\gamma_1 - \gamma_{12}}{R_{\max}} > \frac{\gamma_2}{R_{\min}}, \text{ soit : } \frac{R_{\max}}{R_{\min}} < \frac{\gamma_1 - \gamma_{12}}{\gamma_2}, \quad (\text{VI.8})$$

où  $R_{\min}$  et  $R_{\max}$  sont les rayons minimaux et maximaux du tube. D'autres positions de blocage sont également possibles : la bigoutte peut rester retenue par le ménisque du milieu ou par les deux ménisques à la fois. Pour un couple eau-éthanol sans hystérésis, le rapport des rayons ne doit pas excéder 3,6 ( $\gamma_1 = 72$  mN/m,  $\gamma_{12} \approx 11$  mN/m et  $\gamma_2 = 17$  mN/m) et seulement 1,5 pour le couple éthylène glycol / huile silicone. Si nous tenons compte des effets d'hystérésis de l'angle de contact, fréquents lorsque le capillaire est sec cette condition devient encore plus drastique. Selon nos estimations des angles d'avancée de l'eau ( $\theta_a \approx 55^\circ$ ) ou de l'éthylène glycol ( $\theta_a \approx 25^\circ$ ) sur un tube en verre séché, ces rapports limites chutent respectivement à 1,8 et à 1,2. Des conditions aussi sévères sont donc assez peu compatibles avec la réalité d'un matériau poreux.

*Tube prémouillé*

Lorsque le tube est prémouillé, les effets d'angles d'avancée (dynamique ou d'hystérésis) sont atténués, ce qui laisse espérer une condition de franchissement plus souple. Cependant, un film de prémouillage est instable au voisinage d'un étranglement : un gradient de pression de Laplace entraîne le liquide vers les parties les plus courbées (la figure VI.18).

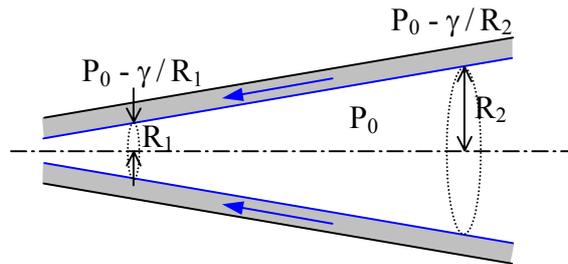


Figure VI.18 : Film de liquide dans un tube conique.

Ce type d'effet se rencontre dans les problèmes de condensation capillaire. Il conduit en général à la formation de "bouchons" dans les petits pores et nous observons effectivement ce phénomène (mis en évidence par Jamin, 1860) lors de nos expériences avec un tube prémouillé. Pour avancer, la bigoutte doit alors pouvoir chasser ce bouchon coincé dans l'étranglement, comme schématisé sur la figure VI.19.

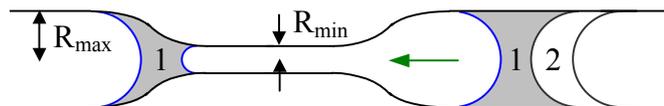


Figure VI.19 : Blocage par un bouchon de liquide 1 condensé dans l'étranglement.

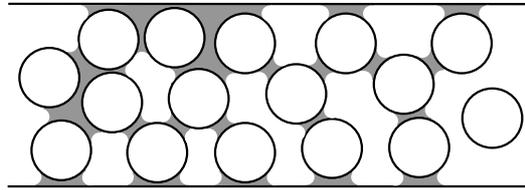
La condition d'évacuation du bouchon se détermine au moyen des pressions de Laplace :

$$\frac{\Delta\gamma}{R_{\max}} > \frac{\gamma_1}{R_{\min}} - \frac{\gamma_1}{R_{\max}}, \text{ soit : } \frac{R_{\max}}{R_{\min}} < 1 + \frac{\Delta\gamma}{\gamma_1}. \quad (\text{VI.9})$$

Le rapport limite des rayons vaut ainsi 1,6 pour le couple eau / éther et 1,2 pour le couple éthylène glycol / huile silicone. Le prémouillage du tube n'aide donc pas au franchissement de l'étranglement.

*Bilan*

En conclusion, les conditions de passage à travers un étranglement sont assez restrictives. La gamme de tension de surface pour les liquides usuels est en effet réduite (de 10 à 100 mN/m), ce qui limite la puissance du moteur capillaire. En conséquence, l'utilisation du système bigoutte tel quel pour le traitement des matériaux poreux semble peu vraisemblable. Nous avons mené quelques expériences avec des tubes remplis de fibres ou de billes de verre, plus proches de poreux réels mais nous n'avons essayé que des échecs. Il est d'ailleurs très difficile de fixer une goutte de liquide dans ce type de matériau : celle-ci éclate car le liquide est happé par les petits pores.



*Figure VI.20 : Index de liquide éclaté dans un matériau poreux.*

Nous pensons que si le mouvement à grande échelle d'une bigoutte dans un poreux reste impossible, il est vraisemblable que des systèmes diphasiques eau-huile soient susceptibles de se réarranger localement (migration à l'échelle d'un pore) sous l'effet conjugué de la polydispersité des pores et du contraste des tensions de surface.



---

## Conclusion sur les bigouttes

Un double index de liquide (ou *bigoutte*) avance spontanément dans un tube capillaire. Ce système peut se schématiser comme une sorte de train composé d'une locomotive et d'un wagon (la faiblesse de cette métaphore étant que la locomotive ne peut avancer seule, il faut au train un wagon pour qu'il progresse). La force motrice résulte de la différence des tensions interfaciales entre les liquides. Un film d'un ou des deux liquides reste déposé à l'arrière du train lorsque celui-ci se déplace. En particulier, un film du premier liquide peut s'intercaler entre le "wagon" et les "rails" et autolubrifier ainsi le système. Ce phénomène permet ainsi de déplacer sans grande difficulté un liquide très visqueux dans un capillaire étroit.

Dans d'autres cas, le film intercalaire est néfaste car il conduit à la formation de lobes qui arrêtent le mouvement spontané car ils cassent la dissymétrie. Une relation semi-empirique permet néanmoins de prévoir cet effet. À l'inverse, on peut par ce biais encapsuler le second liquide par le premier et convoier ainsi des espèces toxiques.

Le film déposé peut également servir à traiter la surface du tube. Il peut être simple ou double selon les couples de liquides et la nature du tube. L'épaisseur du film intercalaire (ou du film simple) est de l'ordre du micron, et en bon accord avec les lois classiques du mouillage dynamique. Le double film est environ dix fois plus mince et son estimation théorique apparaît délicate. On peut cependant évaluer cette épaisseur par une relation empirique. L'utilisation de liquides réactifs ouvre également toute une voie d'applications pratiques : dépôt d'un film de polymère, fabrication et transport d'un piston solide à l'intérieur du tube.

Le champ d'application de ce mouvement spontané peut s'élargir à des géométries plus ouvertes. Des doubles anneaux s'ouvrent ainsi spontanément dans une cellule de Hele-Shaw. Dans certaines conditions le train peut franchir un obstacle tel qu'une bifurcation ou un étranglement. Malheureusement ces exploits sont plutôt rares car la force motrice du train demeure modeste, ce qui semble contredire une utilisation pour le traitement des matériaux poreux.



## VII. Complément : Chute d'un index dans un tube

Lors de l'étude des *bigouttes*, nous avons vu comment une dissymétrie dans un index induit son mouvement spontané à l'intérieur d'un tube horizontal. Nous abordons ici le cas, très courant en pratique, d'un écoulement provoqué par la gravité.

### *Un viscosimètre improvisé*

Afin d'estimer la viscosité d'huiles silicones de grandes masses moléculaires, nous avons imaginé de laisser tomber un index d'huile dans un tube capillaire calibré (et jetable!) et de mesurer sa vitesse de chute. Cette expérience fort simple est schématisée sur la figure VII.1. L'huile mouille complètement la paroi du tube et aucun phénomène d'hystérésis n'entre en jeu (cet effet peut, en particulier, bloquer l'écoulement du liquide comme nous l'avons observé avec certaines bigouttes).

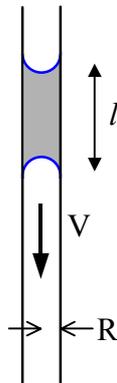


Figure VII.1 : Chute d'un index dans un capillaire.

En régime permanent, nous attendons que la gravité soit compensée par la dissipation visqueuse dans le liquide. Une simple loi de Poiseuille donne alors la vitesse  $V_{\text{lim}}$  de l'index :

$$V_{\text{lim}} = \frac{\rho g R^2}{8\eta}, \quad (\text{VII.1})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide,  $\eta$  sa viscosité et  $R$  le rayon du tube. La vitesse de chute est inversement proportionnelle à la viscosité du liquide et indépendante de la longueur de l'index.

*Tube sec, tube prémouillé*

L'expérience a été réalisée dans un tube de  $127\mu\text{m}$  de rayon avec une huile silicone (47V20) d'une viscosité de  $16,7\text{ cP}$  (mesurée avec un "vrai" viscosimètre d'Ostwald) et d'une densité de  $0,95$ . La vitesse de chute attendue par la loi (VII.1) est donc de  $1,12\text{ mm/s}$ . Un premier essai dans un tube sec avec un index de  $5\text{ cm}$  de long conduit à une vitesse  $10\%$  en dessous de la vitesse prévue. Ce résultat nous a conduits à étudier de manière plus systématique l'influence de la longueur de l'index sur sa vitesse de chute. La figure VII.2 compare la vitesse limite à la vitesse mesurée de l'index en fonction de sa longueur  $l$ , le tube étant sec ou prémouillé. Bien entendu, la longueur de l'index diminue progressivement au cours de sa chute, si le tube est sec. Nous nous sommes néanmoins assurés que cette variation reste inférieure à  $5\%$  au cours de nos mesures.

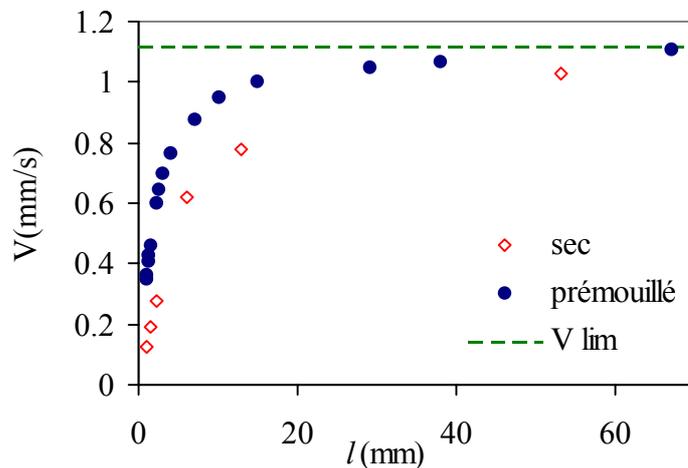


Figure VII.2 : Vitesse de chute de l'index en fonction de sa longueur.

L'index tombe d'autant plus lentement qu'il est court et cet effet est accentué si le tube est sec. La vitesse de chute ne se rapproche ainsi de la valeur  $V_{\text{lim}}$  que pour des longueurs d'index plutôt élevées, très grandes devant le rayon du tube. Tout comme dans le cas des bigouttes, on peut espérer que cet effet soit lié à des effets d'angles dynamiques.

*À nouveau des angles dynamiques*

Une observation plus fine de la chute de l'index permet de remarquer que le ménisque avant est plus plat que le ménisque arrière. Deux effets contribuent à cette différence : l'angle de contact dynamique d'avancée aplatit le ménisque avant et le film déposé diminue légèrement le rayon du ménisque arrière comme représenté sur la figure VII.3. Ce type d'écoulement a été

très largement étudié du point de vue théorique par Jensen (2000) et nous ne présentons ici qu'un cas simplifié. En particulier, nous négligeons la variation de la longueur de l'index ainsi que le drainage du film par la gravité et sa déstabilisation en un chapelet d'index (instabilité de Rayleigh abordée au chapitre IV.3).

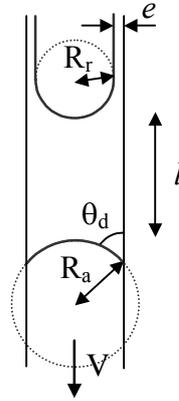


Figure VII.3 : Dissymétrie des ménisques lors de la chute.

Les rayons de courbure  $R_a$  et  $R_r$  des ménisques avant et arrière engendrent des dépressions de Laplace dans l'index qui ne se compensent pas et agissent ainsi comme des freins. En régime permanent, la perte de charge visqueuse équilibre la pression hydrostatique diminuée de cette différence de pressions de Laplace, ce qui s'écrit :

$$\frac{8\eta V}{R^2} l = \rho g l + \frac{2\gamma \cos \theta_d}{R} - \frac{2\gamma}{R-e}, \quad (\text{VII.2})$$

où  $\gamma$  est la tension de surface du liquide,  $\theta_d$  est l'angle dynamique d'avancée et  $e$  l'épaisseur du film laissé à l'arrière de la goutte. Dans le cas où cet angle et cette épaisseur sont faibles, l'équation se simplifie de la manière suivante :

$$\frac{8\eta V}{R^2} l = \rho g l - \frac{2\gamma}{R} \left( \frac{\theta_d^2}{2} + \frac{e}{R} \right). \quad (\text{VII.3})$$

L'angle dynamique et l'épaisseur déposée sont liés au nombre capillaire par les lois de Tanner (III.22) ( $\theta_d \sim Ca^{1/3}$ ) et de Bretherton (IV.1) ( $e/R \sim Ca^{2/3}$ ) développées dans les chapitres III.2 et IV.1. En introduisant ces deux relations dans l'équation (VII.3), nous obtenons finalement l'équation du mouvement suivante :

$$\frac{8\eta V}{R^2}l = \rho g l - \frac{2\gamma}{R} \left( \frac{(6\Gamma)^{2/3}}{2} + 1,34 \right) Ca^{2/3},$$

avec

(VII.4)

$$Ca = \eta V / \gamma,$$

où  $\Gamma$  désigne le logarithme du rapport des deux longueurs de coupure qui apparaissent dans la loi de Tanner-de Gennes (III.22). Le coefficient 1,34 est celui de la relation de Bretherton (IV.1). Désignons par  $\beta$  le préfacteur numérique :

$$\beta = \frac{(6\Gamma)^{2/3}}{2} + 1,34. \quad (\text{VII.5})$$

Lorsque le tube est sec,  $\Gamma$  est voisin de 15 et  $\beta$  est donc proche de 11. L'effet du film laissé à l'arrière n'est ainsi que de 10% par rapport à celui de l'angle dynamique.

En introduisant la vitesse  $V_{\text{lim}}$  (équation (VII.1)) et la longueur  $l^*$  définie par :

$$l^* = \frac{\beta}{2} \left( \frac{\gamma R}{\rho g} \right)^{1/3}, \quad (\text{VII.6})$$

la relation (VII.4) se simplifie de la manière suivante :

$$l = l^* \frac{(V/V_{\text{lim}})^{2/3}}{1 - V/V_{\text{lim}}}, \quad (\text{VII.7})$$

où  $V_{\text{lim}}$  apparaît bien comme la vitesse limite à grand  $l$ . Lorsque la longueur de l'index est égale à la longueur caractéristique  $l^*$ , la vitesse de chute ne vaut plus que 43% de  $V_{\text{lim}}$ . Remarquons que  $l^*$  ne dépend que des paramètres statiques du problème ( $\gamma$ ,  $\rho$ ,  $R$ ), sans être toutefois égale à la longueur de Jurin  $h_J = 2\gamma/\rho g R$ , qui est fonction des mêmes quantités. L'ordre de grandeur de  $l^*$  est millimétrique pour un tube d'une fraction de millimètre de rayon. Le graphe de la figure VII.4 compare la solution de l'équation (VII.7) aux mesures expérimentales précédentes dans le cas sec et prémouillé. Le logarithme  $\Gamma$  intervient alors comme paramètre ajustable car c'est la seule grandeur qui n'est pas précisément connue.

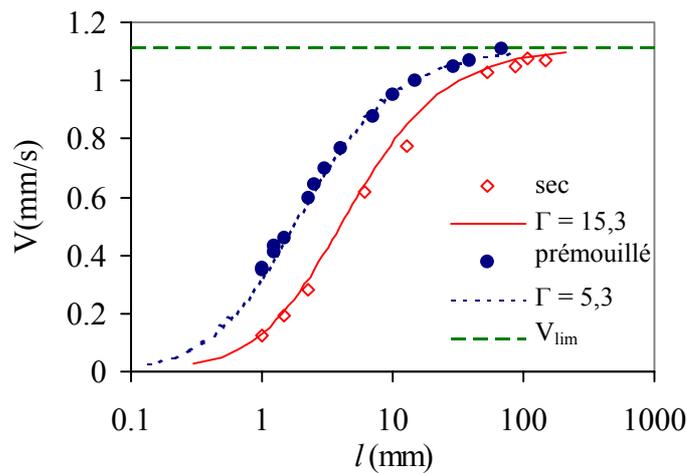


Figure VII.4 : Comparaison du modèle (VII.7) aux mesures expérimentales dans un tube sec (trait continu) ou prémouillé (tirets).

Les valeurs du paramètre  $\Gamma$  résultent d'un ajustement.

Les courbes théoriques sont en très bon accord avec les points expérimentaux. Dans le cas du tube sec, la valeur de l'ajustement du paramètre  $\Gamma$  est bien d'ordre 15 comme espéré. Néanmoins, la sensibilité à cette valeur est faible : un décalage de 10% sur  $\Gamma$  ne modifie qu'à peine la courbe théorique. Si nous étendons la loi de Tanner-de Gennes au cas prémouillé et prenons pour longueur de coupure  $x_{\min}$  dans la définition de  $\Gamma$  (équation (III.22)) l'épaisseur  $e$  de prémouillage ( $e = 1,5\mu\text{m}$ ), nous obtenons  $\Gamma \approx \ln(500) \approx 6$ . La valeur trouvée par l'ajustement est donc tout à fait raisonnable. Les longueurs caractéristiques  $l^*$  sont ainsi de 3,8 mm pour le tube sec et de 1,6 mm lorsque le tube est prémouillé.

Une application très intéressante de cette expérience consisterait à faire varier le rayon du tube de manière à mesurer la valeur du paramètre  $\Gamma$  correspondante. Il serait alors possible d'en déduire une valeur de la longueur de glissement microscopique. Cependant la précision obtenue sur  $\Gamma$  est un peu trop faible pour espérer un résultat pleinement quantitatif (la vérification de la variation logarithmique de  $\Gamma$  avec  $x_{\min}$ ).

En conclusion, cette expérience simple met en évidence les effets capillaires dans l'écoulement d'un index dans un tube. L'utilisation de cette méthode pour mesurer des viscosités est possible à condition d'utiliser un index très grand devant la longueur  $l^*$  ( $l \gtrsim 10l^*$ ).



## Troisième Partie

### Des capillaires aux poreux



*Séquoia géant : malgré son imposante stature, la sève atteint la cime.*



## VIII. Ascension capillaire

Plaçons un échantillon de matériau poreux en contact avec un réservoir de liquide mouillant : ce dernier pénètre *par capillarité* à l'intérieur des pores et imbibe le poreux. La nature et la texture de ces matériaux sont extrêmement variées. Il peut aussi bien s'agir de matières fibreuses comme les textiles ou les papiers que de matériaux granulaires comme les bétons ou les couches géologiques. Une telle diversité laisse présager de l'importance pratique de ce type de phénomène mais aussi de sa complexité. Néanmoins, il est très usuel de modéliser un poreux par une série de tubes capillaires dont le rayon est lié à une taille caractéristique de pore. Nous entamons cette partie par un rappel des résultats classiques de la montée capillaire dans un tube cylindrique, du point de vue statique et dynamique. Le cas de capillaires plus complexes est également envisagé afin de tenir compte de la complexité d'un poreux réel.

### VIII.1 La loi de Jurin

#### VIII.1.1 Tube cylindrique

Si on place un capillaire en contact avec un réservoir de liquide mouillant, celui-ci monte jusqu'à une certaine hauteur (figure VIII.1). Il s'agit de l'expérience très classique de Jurin.

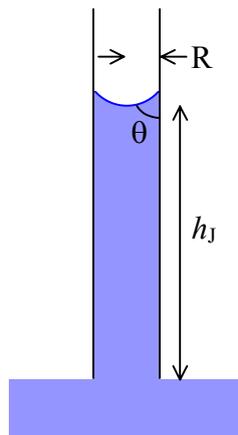


Figure VIII.1 : Expérience de Jurin.

Le calcul de la hauteur d'équilibre est très simple : la (dé)pression hydrostatique dans la colonne de liquide compense la (dé)pression de Laplace liée à la courbure du ménisque. La hauteur d'équilibre  $h_J$  est alors donnée par :

$$h_J = \frac{2\gamma \cos\theta}{\rho g R}, \quad (\text{VIII.1})$$

où  $\gamma$  désigne la tension de surface du liquide,  $\rho$  sa masse volumique,  $\theta$  l'angle de contact sur la paroi du tube et  $R$  le rayon du tube. Cette loi reste valable en milieu immergé à condition de considérer la tension interfaciale entre les deux liquides et de remplacer  $\rho$  par la différence des densités des fluides. La hauteur d'imprégnation est d'autant plus élevée que le rayon du capillaire est faible. L'eau atteint ainsi une hauteur de 14 cm dans un tube de 10  $\mu\text{m}$  de rayon nettoyé avec soin (par un acide fort par exemple). La montée ( $h_J > 0$ ) ne se produit que si l'angle de contact  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ . Cette condition est donc plus souple que pour l'imprégnation des surfaces texturées (II.2) abordée en première partie du manuscrit. Il est enfin intéressant de remarquer que cette hauteur d'équilibre est uniquement liée à la forme du ménisque, indépendamment de la géométrie du bas de la colonne.

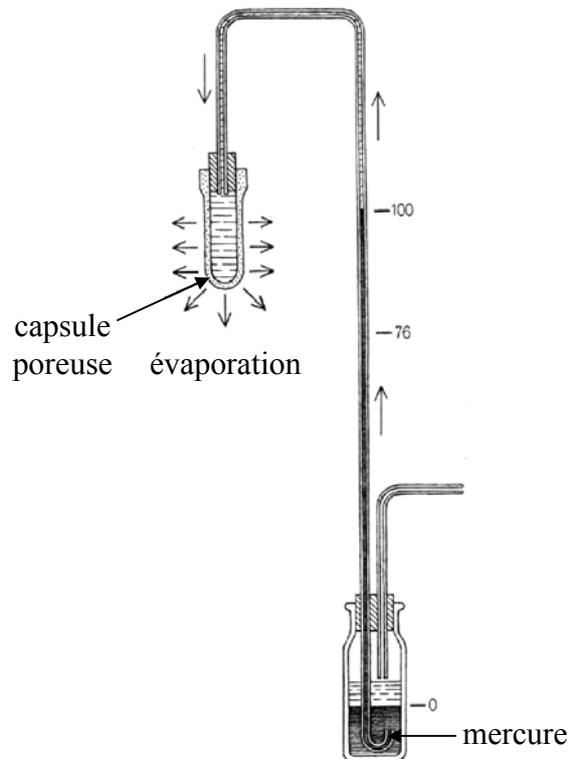
#### *Montée de la sève dans les arbres et pressions négatives*

Il semble admis par les botanistes que la capillarité joue un rôle primordial dans la montée de la sève des racines aux feuilles. Plus précisément, elle permettrait à ces colonnes de liquide de se maintenir (l'évaporation jouant alors le rôle de pompe)\*. En effet, un rayon de l'ordre de 100 nm à l'extrémité d'un capillaire est suffisant pour maintenir une colonne d'eau de 100 m de haut comme dans le cas des séquoias géants. Ceci sous-entend que le liquide évolue sous une pression négative sans se vaporiser. La preuve expérimentale d'un tel état a été mise en évidence par le botaniste J. Böhm en 1893 au moyen de l'expérience proposée par Jamin (1860) et présentée sur la figure VIII.2. Un tube rempli d'eau est fermé à une extrémité par une capsule de verre fritté qui joue le rôle de la feuille. L'autre extrémité est connectée à un réservoir de mercure qui remplace progressivement l'eau lorsque celle-ci s'évapore à travers le fritté. Le niveau du mercure indique ainsi la pression dans le liquide et lorsque celui-ci

---

\* Pour plus de compléments, on peut se référer à l'article de vulgarisation de H. Zimmermann (1963).

dépasse 76 cm, la pression est donc négative. Expérimentalement ce niveau peut atteindre plus d'un mètre!



*Figure VIII.2 : Expérience de J. Böhm mettant en évidence la possibilité d'un état liquide sous une pression négative (d'après Zimmerman, 1963).*

Dans ces conditions, on dit que le liquide est sous *tension*, comme l'est une tige solide si on tire dessus\*. Cet état métastable est maintenu par la difficulté à nucléer des bulles d'air dans un milieu confiné (Maris et Balibar, 2000). Le claquage par cavitation des colonnes de sève suite à une période de gel est d'ailleurs fatal à l'arbre. Notons enfin que la pression capillaire n'est pas le seul terme qui intervient dans l'ascension de la sève : des effets de pression osmotique doivent également s'ajouter (en période de bourgeonnement en particulier).

\* La zoologie marine fournit également quelques exemples amusants de pressions d'eau négatives. Smith (1995) a par exemple mis en évidence des pressions de  $-1$  atm sous les ventouses d'un poulpe.

VIII.1.2 Capillaires *anguleux*

Les matériaux poreux peuvent présenter des géométries extrêmement variées (spongieuses, fibreuses...). Il est donc intéressant de vérifier dans quelle mesure la loi de Jurin reste valable lorsque l'on s'éloigne d'un capillaire modèle cylindrique. Nous envisageons en particulier le cas où la section du tube présente des coins.

*Montée dans un dièdre*

Si nous formons un coin à l'aide de deux plaques solides et que nous le mettons en contact avec un réservoir de liquide mouillant, un ménisque se développe à l'intérieur de l'angle (figure VIII.3). La question, résolue par Taylor (1712), est alors de savoir jusqu'où le liquide monte et quelle forme le ménisque adopte.

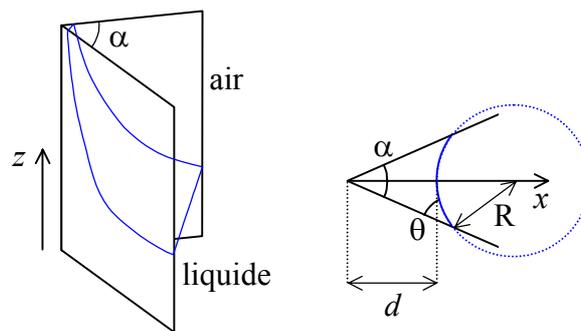


Figure VIII.3 : Ménilque sur une arête anguleuse (perspective et coupe).

Si on néglige la courbure de l'interface liquide / air dans le plan  $xz$  pour ne tenir compte que de la courbure dans la coupe du dièdre, l'équilibre entre la pression hydrostatique et la pression de Laplace s'écrit :

$$\frac{2\gamma}{R} = \rho g z, \quad (\text{VIII.2})$$

où  $R$  est le rayon de courbure de l'interface dans la coupe à l'altitude  $z$  considérée. Une simple relation géométrique lie également la distance  $d$  de l'arête à l'interface à  $R$  :

$$d = R \left( \frac{\cos \theta}{\sin(\alpha/2)} - 1 \right). \quad (\text{VIII.3})$$

où  $\alpha$  est l'angle d'ouverture du dièdre et  $\theta$  l'angle de contact du liquide sur le solide.

Cette distance est positive (ascension du ménisque) si les angles vérifient l'inégalité :

$$\alpha + 2\theta < \pi.$$

Nous retrouvons bien la condition (II.4) énoncée dans le chapitre II.1.

Le profil de l'interface est donc hyperbolique :

$$d(z) \sim \frac{\gamma}{\rho g z}. \quad (\text{VIII.4})$$

Tang et Tang (1994) ont réalisé un calcul plus précis de cette interface en prenant en compte la courbure dans le plan  $xz$ . Le profil est alors un peu plus relevé, ce qui n'est pas étonnant puisque l'on rajoute une courbure du même signe que la première et qui en amplifie donc l'effet. Dans une situation réelle, le profil ne diverge pas (l'angle finit par s'éteindre à petite échelle), mais nous retiendrons que le ménisque peut monter très haut. Ce phénomène est particulièrement sensible lorsque la gravité est réduite car ces langues mobilisent tout liquide qui envahit très rapidement les coins (Weislogel et Lichter, 1998).

#### *Capillaires carrés*

Considérons à présent un capillaire de section carrée ( $\alpha = 90^\circ$ ). D'après le résultat précédent, un liquide mouillant devrait envahir les coins. Expérimentalement, un ménisque est cependant visible au centre du capillaire comme on peut le constater sur le cliché de la figure VIII.4. Toutefois, si on place un buvard à l'extrémité supérieure du capillaire, celui-ci s'imprègne progressivement : des langues de liquide sont bien parvenues jusqu'au bout du tube.

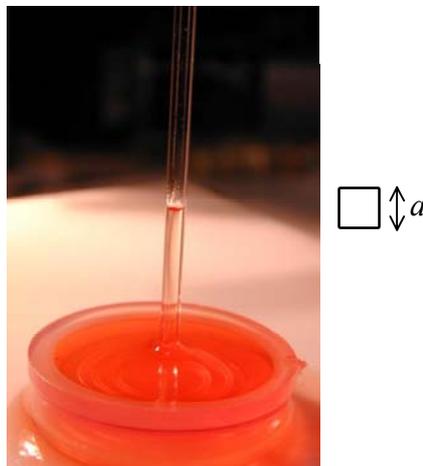


Figure VIII.4 : Ménisque d'hexadécane (coloré) dans un capillaire carré ( $a = 1\text{mm}$ ).

Nous avons mesuré le niveau atteint par un ménisque de cyclohexane (totalement mouillant) dans des tubes carrés de sections différentes. Cette hauteur  $h$  est représentée sur figure VIII.5 en fonction de l'inverse du côté  $a$  (intérieur) des tubes.

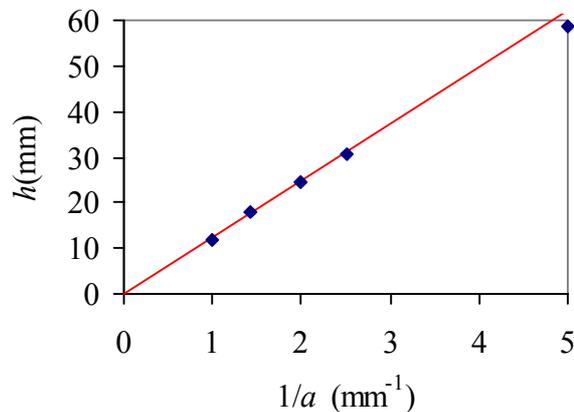


Figure VIII.5 : Niveau du ménisque de cyclohexane dans un tube carré en fonction de l'inverse de son côté. Loi théorique (VIII.7) (ligne droite).

Le niveau du ménisque est inversement proportionnel au "rayon" intérieur du tube, comme dans le cas de la loi de Jurin (VIII.1).

#### La méthode de Princen

Princen (1969) a étudié ce type de montée capillaire du point de vue théorique. Le principe de son calcul consiste à équilibrer la force capillaire exercée par le tube avec le poids du liquide supporté\*. Un simple argument énergétique lié à un déplacement infinitésimal de la ligne de contact donne la force capillaire :

$$F = p \gamma \cos\theta, \quad (\text{VIII.5})$$

où  $p$  est le périmètre d'une section droite du tube ( $4a$  pour un carré) et  $\theta$  l'angle de contact du liquide sur le solide. Le poids du liquide soutenu peut se décomposer en deux parties : la colonne jusqu'au ménisque et les langues dans les coins (figure VIII.6).

\* Un tel calcul à partir des forces n'est valable que si le capillaire est invariant par translation.

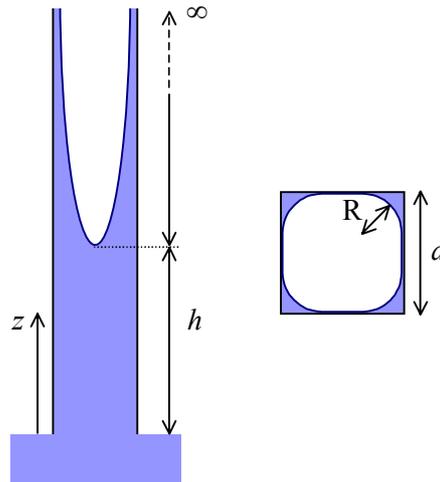


Figure VIII.6 : Colonne et langues de liquide (profil et coupe).

Le poids total du liquide est ainsi donné par la relation :

$$P = \rho g h a^2 + 4\rho g \int_h^\infty (1 - \pi/4) R^2(z) dz, \quad (\text{VIII.6})$$

le terme intégré étant la section d'une langue de liquide dans un coin de cote  $z$  en négligeant la seconde courbure de l'interface, le rayon  $R(z)$  étant déterminé par la relation (VIII.2). L'égalité du poids  $P$  et de la force  $F$  conduit ainsi à la hauteur d'équilibre suivante (pour  $\theta = 0$ ) :

$$h = (2 + \sqrt{\pi}) \frac{\gamma}{\rho g a} \approx 3,77 \frac{\gamma}{\rho g a}. \quad (\text{VIII.7})$$

La droite tracée sur la figure VIII.5 est cette équation et rend bien compte des mesures expérimentales. Si dans le bilan du poids, on tenait uniquement compte de la colonne de liquide (jusqu'à  $h$ ), le niveau  $h$  serait de  $4\gamma/\rho g a$ . Le poids des langues diminue donc de 6% cette hauteur. Le calcul présenté suppose que ces langues s'étendent à l'infini, alors que les tubes utilisés ont une longueur d'environ 10 cm. On observe cependant que la hauteur du tube dépassant le ménisque visible n'influe pas sur le niveau atteint (le ménisque ne monte pas plus haut sur des tubes plus courts). Le liquide ajuste probablement sa courbure à l'extrémité du capillaire par un effet de canthotaxie.

*Réseau de fibres*

Le raisonnement précédent s'adapte également à des "capillaires" constitué par les interstices d'un réseau de fibres cylindriques (figure VIII.7). Ce type de structure peut par exemple se retrouver dans les textiles.

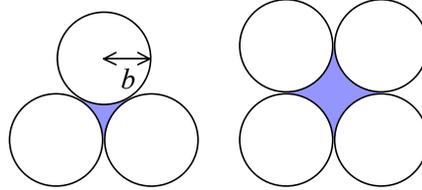


Figure VIII.7 : Réseaux de fibres triangulaire et carré (coupe).

Dans ce cas, des langues de liquide envahissent également les coins formés par les contacts entre les fibres. Nous nous sommes focalisés sur des réseaux triangulaires ou carrés en nous limitant à des liquides mouillants ( $\theta = 0^\circ$ ).

Dans le cas d'un réseau triangulaire, la force capillaire  $F$  exercée par le liquide est donnée par :

$$F = \pi b \gamma, \quad (\text{VIII.8})$$

où  $b$  est le rayon de la fibre. L'expression du poids du liquide est un peu plus complexe :

$$P = (\sqrt{3} - \pi/2) \rho g h b^2 + 3 \rho g \int_h^\infty S(z) dz, \quad (\text{VIII.9})$$

avec

$$S(z) = b^2 \left( \sqrt{\frac{R^2(z)}{b^2} + 2 \frac{R(z)}{b}} - \text{Arccos} \frac{b}{R(z) + b} - \frac{R^2(z)}{b^2} \text{Arcsin} \frac{b}{R(z) + b} \right),$$

le rayon de courbure  $R(z)$  étant toujours déterminé par l'expression (VIII.2). La résolution de l'équation  $F = P$  conduit à la hauteur d'équilibre suivante :

$$h_3 = 11,32 \frac{\gamma}{\rho g b}. \quad (\text{VIII.10})$$

Pour un réseau carré, la force capillaire est deux fois plus importante :

$$F = 2\pi b \gamma, \quad (\text{VIII.11})$$

mais le poids du liquide est également amplifié :

$$P = (4 - \pi)\rho g h b^2 + 4\rho g \int_h^\infty S(z) dz, \quad (\text{VIII.12})$$

la section  $S(z)$  étant identique à la précédente. La hauteur d'équilibre est finalement plus faible que pour le réseau triangulaire :

$$h_4 = 4,49 \frac{\gamma}{\rho g b}. \quad (\text{VIII.13})$$

Nous avons réalisé des réseaux de ce type avec des capillaires cylindriques maintenus par des élastiques. Le graphe de la figure VIII.8 compare les niveaux de cyclohexane mesurés sur ces réseaux aux lois (VIII.11) et (VIII.13). Ces dernières rendent parfaitement compte des résultats expérimentaux.

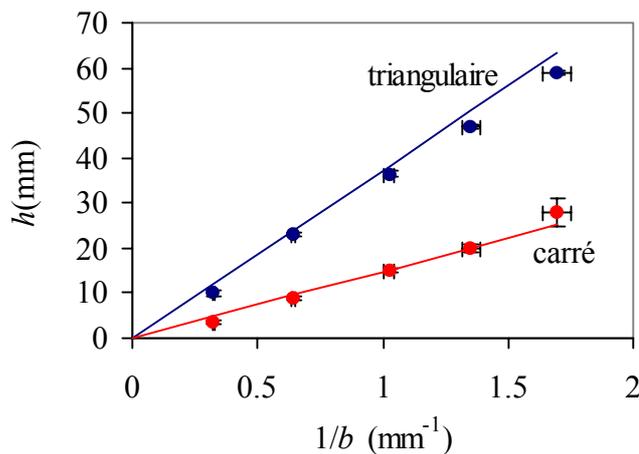


Figure VIII.8 : Niveau du ménisque de cyclohexane dans des réseaux triangulaires ou carrés de tiges cylindriques de rayon  $b$ . Les lignes continues correspondent aux lois (VIII.11) et (VIII.13).

En conclusion, la forme de la loi de Jurin semble particulièrement robuste y compris dans des capillaires anguleux. Il apparaît néanmoins que le ménisque est beaucoup plus étendu que dans le cas d'un capillaire cylindrique. Visuellement, nous ne distinguons que la partie inférieure de ce ménisque, mais en réalité des langues de liquide envahissent les parties les plus confinées. Nous retrouverons cette caractéristique dans certains matériaux poreux réels. D'autre part, nous mentionnons dans le chapitre X complémentaire, une application de ces tubes anguleux pour chasser des bulles d'air piégées dans un capillaire.

## VIII.2 Dynamique de l'imprégnation

L'aspect statique de l'ascension capillaire est contrôlé par la loi de Jurin (VIII.1) : le liquide monte d'autant plus haut que le capillaire est fin. Il est cependant utile pour les applications pratiques de déterminer la dynamique de l'imprégnation. Ce paramètre temporel est en particulier important pour tous les problèmes de revêtement des surfaces (peinture, imprimerie)

### *Loi de Washburn*

Nous avons suivi au moyen d'une caméra classique la montée d'une huile silicone de 18 cP de viscosité à l'intérieur d'un capillaire de 300  $\mu\text{m}$  de rayon. Comme dans le cas des bigouttes, l'ascension dans un tube sec a été comparée à celle dans un tube prémouillé (l'épaisseur de prémouillage étant de l'ordre de 8  $\mu\text{m}$ ). Le graphe de la figure VIII.9 représente ainsi la position  $h$  du ménisque en fonction du temps dans ces deux situations.

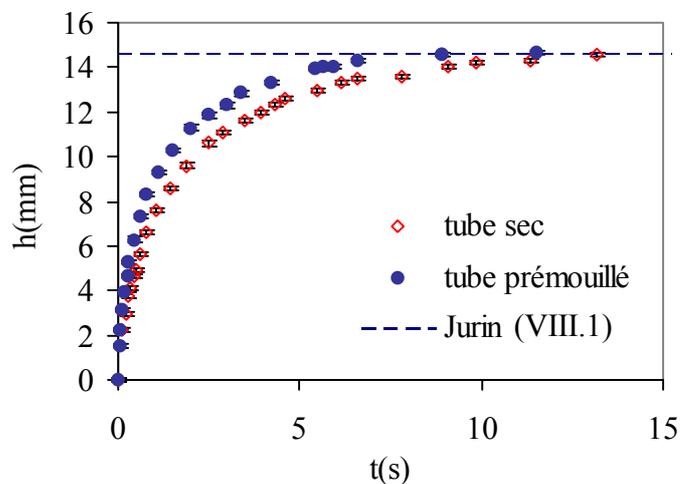


Figure VIII.9 : Dynamique de l'ascension, tube sec ou prémouillé.

L'ascension apparaît très brutale aux temps courts, puis elle évolue progressivement jusqu'à la hauteur d'équilibre de Jurin (pointillés). Que le tube soit sec ou prémouillé, celle-ci ne varie pas. En revanche, la dynamique est sensiblement plus rapide dans le second cas. L'étude de la force motrice des bigouttes nous avait conduits également à cette conclusion.

La dynamique de l'ascension dans un capillaire a été étudiée au début du siècle par Washburn (1921) aussi bien du point de vue théorique qu'expérimental. L'écoulement du liquide est alors assimilé à un écoulement de type Poiseuille, ce qui s'écrit :

$$\Delta P = \frac{8\eta V h}{R^2}, \text{ avec } V = \frac{dh}{dt}, \quad (\text{VIII.14})$$

où  $R$  est le rayon du tube,  $\eta$  la viscosité du liquide et  $V$  sa vitesse moyenne. Cette loi n'est *a priori* valable que dans le cas d'un faible nombre de Reynolds, en dehors des régimes transitoires. La différence de pression  $\Delta P$  est équilibrée par la différence de (dé)pression de Laplace et hydrostatique :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{R} - \rho g h, \quad (\text{VIII.15})$$

où  $\theta$  est l'angle de contact du liquide sur la paroi du tube.

Nous en déduisons l'équation du mouvement :

$$\frac{4\tau}{R^2} h \frac{dh}{dt} = 1 - \frac{h}{h_j}, \text{ avec } \tau = \frac{\eta R}{\gamma \cos \theta}, \quad (\text{VIII.16})$$

$h_j$  étant la hauteur d'équilibre de Jurin (VIII.1). La solution de cette équation est la suivante :

$$\ln\left(1 - \frac{h}{h_j}\right) + \frac{h}{h_j} = -\frac{R^2}{h_j^2} \frac{t}{4\tau}. \quad (\text{VIII.17})$$

Tant que le niveau du ménisque est très inférieur à la hauteur de Jurin, cette expression se simplifie en une loi diffusive :

$$h^2 = \frac{1}{2} R^2 \frac{t}{\tau}, \text{ pour } h \ll h_j. \quad (\text{VIII.18})$$

Cette forme simplifiée est très utilisée pour modéliser l'imprégnation de matériaux poreux, la hauteur limite de Jurin étant alors très élevée. La détermination expérimentale de  $\tau$  donne accès, en principe, à  $\theta$ . Les expériences sur les surfaces texturées de la première partie de ce manuscrit ont d'ailleurs conduit à une loi similaire (équation (II.11)).

La loi de Washburn (VIII.17) (non simplifiée) est tracée en trait plein sur la figure VIII.10a qui montre le carré du niveau du ménisque (donné sur la figure VIII.9) en fonction du temps.

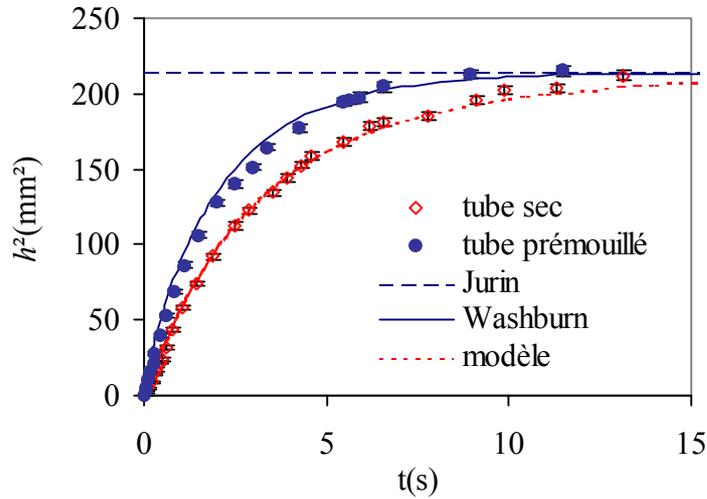


Figure VIII.10 : (a) Comparaison des mesures expérimentales à la loi de Washburn (VIII.17) (trait plein). (b) Modèle (VIII.19) : Washburn + Tanner (pointillés).

La loi de Washburn (VIII.17) rend très bien compte des mesures expérimentales lorsque le tube est prémouillé. La progression du liquide suit également une loi de diffusion au tout début de l'imprégnation ( $h \lesssim h_j/4$ ). Comme dans le cas des bigouttes, le décalage observé pour le tube sec est probablement la signature d'un angle dynamique comme nous allons le voir.

### Angles dynamiques

L'angle dynamique implique un aplatissement du ménisque, et donc une diminution de la pression motrice. Sa prise en compte dans la relation (VIII.16) conduit alors à l'équation du mouvement suivante :

$$\frac{4\tau}{R^2} h \frac{dh}{dt} = \frac{\cos\theta_d}{\cos\theta} - \frac{h}{h_j}, \text{ avec } \tau = \frac{\eta R}{\gamma \cos\theta}, \quad (\text{VIII.19})$$

$\theta_d$  étant l'angle d'avancée dynamique au niveau du ménisque.

De nombreux auteurs se sont intéressés à cet effet ralentisseur de l'angle dynamique, qui est particulièrement important aux temps courts. Joos *et al.* (1989) supposent une relaxation exponentielle de l'angle et essaient (tant bien que mal) d'ajuster un temps caractéristique assez

arbitraire. Mumley *et al.* (1985) ou, plus récemment, Hamraoui *et al.* (2000) utilisent une loi plus physique du type  $(\cos\theta - \cos\theta_0) \sim (1 - kCa^\varepsilon)$  avec  $0,4 < \varepsilon < 0,6$  ( $Ca = \eta V/\gamma$ ). Une théorie de Hoffman (1983) sur d'adsorption du liquide à l'avant de la ligne de contact donne pour sa part  $\varepsilon = 0,5$ . Nous avons préféré considérer l'expression de Tanner-de Gennes (III.22) développée dans la première partie :

$$\theta_d = \left( \frac{6\Gamma\eta}{\gamma} \frac{dh}{dt} \right)^{1/3}, \quad (\text{VIII.20})$$

le paramètre  $\Gamma$  étant de l'ordre de 15 (logarithme du rapport d'une longueur de coupure macroscopique sur une longueur microscopique). La résolution de cette équation est représentée sur la figure VIII.10 pour une valeur de  $\Gamma$  égale à 15. L'accord avec les mesures expérimentales est visiblement très bon (figure VIII.10). Nous nous sommes limités ici au cas d'un liquide mouillant. La situation est plus complexe si le mouillage est partiel car des phénomènes d'hystérésis, peu reproductibles, apparaissent généralement. On pourra se référer à l'article récent de Schäffer et Wong (2000) sur ce thème.

#### *Démarrage inertiel?*

La loi de Washburn est établie en supposant qu'un écoulement de type visqueux s'établit instantanément. Cette hypothèse est cependant contradictoire avec la condition initiale d'un liquide au repos. David Quéré (1997) s'est intéressé au démarrage de la montée capillaire d'un liquide très peu visqueux. Dans ce cas l'inertie joue un rôle primordial et peut donner lieu à des oscillations du niveau du ménisque autour de sa position d'équilibre. Contrairement à la loi de Washburn qui prédit une vitesse initiale divergente, ce régime inertiel conduit à une vitesse finie. Celle-ci est déterminée par la loi de Newton :

$$\frac{d(mV)}{dt} = 2\pi R\gamma \cos\theta_d - mg - 8\pi\eta hV, \text{ avec } m = \pi R^2 h\rho, \quad (\text{VIII.21})$$

$m$  étant la masse de liquide présente dans le tube. Tant que la colonne de liquide reste faible, on peut négliger la contribution du poids et celle de la dissipation visqueuse. Si on néglige également l'effet de l'angle dynamique, l'équation du mouvement prend la forme suivante :

$$\rho\pi R^2 \frac{d}{dt} \left( h \frac{dh}{dt} \right) = 2\pi R\gamma. \quad (\text{VIII.22})$$

La double intégration de cette équation est aisée et conduit à une vitesse constante :

$$V_i = \left( \frac{2\gamma}{\rho R} \right)^{1/2}. \quad (\text{VIII.23})$$

Cette loi a été vérifiée expérimentalement avec un liquide peu visqueux (éther). Au bout d'un temps  $\tau_i = \rho R^2/4\eta$ , on rejoint la loi de Washburn. L'extension  $h_i$  du régime inertiel est donnée par le produit de  $\tau_i$  par  $V_i$ , et varie comme  $R^{3/2}$ . L'observation expérimentale de ce régime est donc plus aisée avec des tubes de gros diamètre. Avec les données de notre expérience, l'application numérique donne  $V_i = 0,4$  mm/s et  $h_i \approx 10$   $\mu\text{m}$ .

La prise en compte des effets d'angles dynamiques conduit cependant à une autre vitesse limite : l'écoulement du liquide n'est en effet possible que si la force motrice n'est pas nulle! La loi de Tanner (appliquée un peu abusivement jusqu'à l'angle  $\pi/2$ ) donne alors la vitesse limite pour  $\theta_d = \pi/2$  :

$$V_{\text{lim}} = \left( \frac{\pi}{2} \right)^3 \frac{1}{6\Gamma} \frac{\gamma}{\eta}. \quad (\text{VIII.24})$$

Pour notre expérience avec un tube sec et une huile relativement visqueuse (18 cP), la vitesse limite est de 0,05 mm/s. Cette valeur étant 8 fois plus faible que la vitesse inertielle, le début de l'écoulement n'est donc pas limité par l'inertie mais par la dissipation visqueuse dans la ligne de contact.

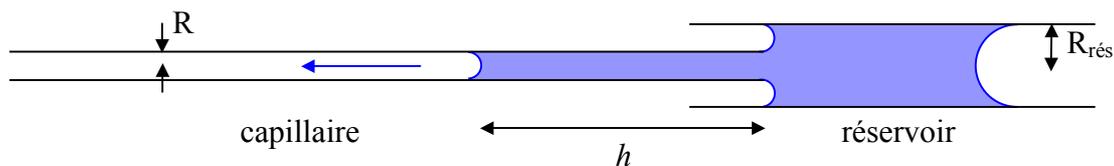
D'une manière générale, la vitesse limitante est la plus faible des deux ( $V_i$  ou  $V_{\text{lim}}$ ). Pour que l'inertie intervienne, il faut que la vitesse  $V_{\text{lim}}$  soit élevée et donc que la viscosité du liquide soit très faible. On peut également prémouiller le tube, ce qui diminue la valeur du paramètre  $\Gamma$ . En introduisant la loi de Tanner (III.22) dans l'équation du mouvement (VIII.21), on trouve que la vitesse d'ascension initiale est solution de l'équation :

$$\left( \frac{V}{V_i} \right)^2 = \cos \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{V}{V_{\text{lim}}} \right)^{1/3} \right]. \quad (\text{VIII.25})$$

*Tube horizontal*

Les phénomènes évoqués jusqu'ici ont été mis en évidence dans des capillaires usuels dont le rayon vaut une fraction de millimètre. Les angles dynamiques jouent un rôle majeur à cette échelle. Dans un matériau poreux, la taille caractéristique des pores est au moins dix fois plus petite, si bien que le liquide n'atteint sa hauteur d'équilibre qu'au bout d'un temps relativement long. Il est donc intéressant d'évaluer dans quelle mesure la loi de diffusion (VIII.18) attendue est sensible à ces angles dynamiques.

Une manière de s'affranchir de la gravité sans pour autant utiliser des tubes extrêmement fins consiste à réaliser l'imprégnation d'un tube horizontal. Pour cela, nous avons piégé par capillarité un index de liquide mouillant dans un tube de rayon  $R_{\text{rés}}$  millimétrique. Un capillaire beaucoup plus fin est alors mis en contact avec le réservoir ainsi constitué. Le montage schématisé sur la figure (VIII.11) est fixé horizontalement et l'envahissement du liquide est suivi par vidéo.



*Figure VIII.11 : Un capillaire horizontal est mis en contact avec un réservoir de liquide mouillant. La position du ménisque est suivie au cours du temps.*

Nous avons utilisé un capillaire en verre de  $341\mu\text{m}$  de rayon et d'une longueur de 1 m. Il est soigneusement ajusté sur l'axe du tube-réservoir dont le rayon vaut 1,9 mm. Les expériences ont été réalisées avec la même huile silicone que pour l'ascension. Les deux situations tube sec ou tube prémouillé sont comparées sur la figure VIII.12 qui montre le carré de la distance  $h$  parcourue par le ménisque en fonction du temps. Nous attendons en effet une dynamique diffusive de l'envahissement déterminée par l'expression (VIII.18). Cette dernière doit toutefois être légèrement adaptée afin prendre en compte la légère dépression de Laplace dans le réservoir. La loi théorique de l'envahissement est alors donnée par la relation :

$$h^2 = \frac{1}{2} R^2 \frac{t}{\tau}, \text{ avec } \tau = \frac{\eta R}{\gamma \cos \theta (1 - R/R_{\text{rés}})}. \quad (\text{VIII.19})$$

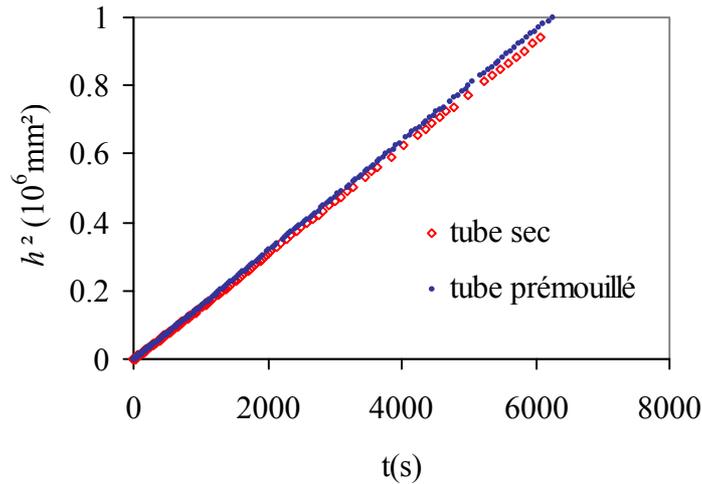


Figure VIII.12 : Envahissement d'un tube horizontal sur de longues distances.

Sur de longues distances (plus de 3000 fois le rayon du capillaire), l'imprégnation suit bien une loi de diffusion, indépendamment du prémouillage du tube. Les deux droites obtenues se superposent presque (leurs pentes ne diffèrent en effet que de 3%). Cette pente (ici de  $160 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) est en bon accord avec la loi (VIII.19) à condition de "surestimer" le rayon du réservoir à 2,2 mm. Ce résultat n'est guère surprenant car ce rayon n'étant pas négligeable devant la longueur capillaire, la dépression dans le réservoir est atténuée par la pression hydrostatique. Ceci revient donc à introduire un rayon capillaire effectif pour le réservoir légèrement supérieur à son rayon géométrique.

L'écart entre les deux situations est cependant bien plus important au début de l'imprégnation comme on l'observe en grossissant la première partie de la courbe précédente (figure VIII.12).

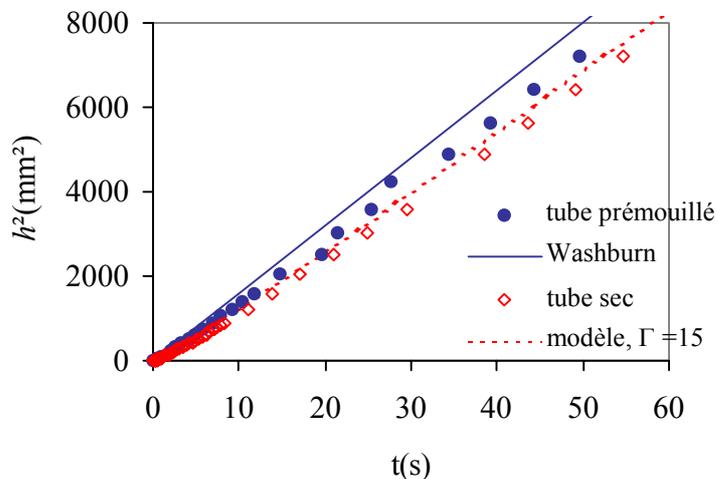


Figure VIII.13 : Début de l'envahissement du capillaire.

Comme dans le cas de l'ascension capillaire, le décalage par rapport à la loi de Washburn (simplifiée) est plus important lorsque le tube est sec. Ceci est lié aux effets des angles dynamiques qui sont surtout importants au début de l'imprégnation lorsque la vitesse de l'écoulement est élevée. En tenant compte de l'angle dynamique  $\theta_d$ , l'équation du mouvement s'écrit alors, au lieu de (VIII.19) :

$$\frac{2\tau}{R^2} \frac{dh^2}{dt} = \cos\theta_d. \quad (\text{VIII.20})$$

Nous supposons à nouveau que  $\theta_d$  est donné par la loi de Tanner-de Gennes (III.20). La courbe en pointillés de la figure VIII.13 correspond à la résolution numérique de cette équation pour une valeur du paramètre  $\Gamma$  égale à 15. L'accord avec les mesures expérimentales sur le tube sec est relativement bon. L'effet des angles dynamiques (et donc l'influence du prémouillage) s'estompe ensuite quand la longueur de l'index augmente et que la vitesse de l'écoulement diminue. D'un point de vue pratique, il serait intéressant de déterminer jusqu'à quelle longueur d'imprégnation ces effets se font sentir.

#### *Raccordement à la loi de Washburn*

Pour les grandes longueurs, la solution de l'équation du mouvement tend vers la loi de Washburn. Nous recherchons donc une solution légèrement perturbée de celle-ci qui prenne en compte l'effet de l'angle dynamique. Si nous posons  $\alpha = h/R$ , la loi de Washburn (simplifiée) s'écrit :

$$\alpha_w^2 = \frac{t}{2\tau}, \quad (\text{VIII.21})$$

et nous recherchons une solution perturbée sous la forme :

$$\alpha^2 = \alpha_w^2 - \varepsilon, \quad (\text{VIII.22})$$

$\varepsilon$  étant positif et petit devant  $\alpha^2$ . Si nous négligeons l'effet du réservoir et développons le terme  $\cos\theta_d$  au voisinage de 0, l'équation du mouvement devient :

$$1 - \frac{(6\Gamma)^{2/3}}{2} \tau^{2/3} \dot{\alpha}^{2/3} \simeq 2\tau \frac{d\alpha^2}{dt}. \quad (\text{VIII.23})$$

L'introduction de la perturbation  $\varepsilon$  dans l'équation (VIII.23) conduit finalement à l'estimation suivante:

$$\varepsilon \simeq \frac{3}{4} \left( \frac{3\Gamma}{2} \right)^{2/3} \alpha_w^{4/3}. \quad (\text{VIII.24})$$

L'écart relatif par rapport à la loi de Washburn s'écrit alors :

$$\frac{\alpha_w^2 - \alpha^2}{\alpha^2} = \frac{3}{4} \left( \frac{3\Gamma}{2} \right)^{2/3} \alpha^{-2/3}. \quad (\text{VIII.25})$$

Cet écart indépendant du liquide n'est sensible qu'au prémouillage et à la longueur parcourue par le ménisque. Dans le cas d'un tube sec ( $\Gamma = 15$ ), il devient par exemple inférieur à 10% lorsque la longueur de l'index dépasse 500 fois le rayon du tube. Il suffit de dépasser 150 fois ce même rayon pour un tube prémouillé ( $\Gamma \simeq 4,5$ ).

En conclusion, nous retiendrons que les effets d'angles dynamiques (souvent à l'origine de controverses) sont surtout sensibles en début d'imprégnation et pour des capillaires de gros calibre. Il en est de même pour un éventuel régime inertiel. Si le rayon du capillaire est de l'ordre du micron (dimension de pore courante dans un poreux usuel), ces effets sont pratiquement estompés pour une imprégnation millimétrique. Cependant, ils peuvent intervenir de manière très significative sur une très courte imprégnation comme par exemple dans le cas d'une impression sur du papier.

## IX. Imprégnation de poreux

Le chapitre précédent nous a un peu familiarisés avec les phénomènes de montée capillaire dans des milieux poreux très simplifiés (des tubes). Un poreux est cependant beaucoup moins parfait en pratique : la taille et la forme des pores n'est pas toujours régulière et s'il est composite, un tel matériau (un béton par exemple) est inhomogène du point de vue chimique. Néanmoins, les liquides peuvent envahir les poreux comme on l'observe avec un morceau de sucre et du café. Nous décrivons dans ce chapitre quelques méthodes et modèles simples qui permettent de quantifier une telle imprégnation en fonction de la structure poreuse considérée. Nous nous efforçons de rester critique vis-à-vis des résultats obtenus par ces techniques dont la liste est loin d'être exhaustive. De nombreux auteurs se sont également intéressés à la question : Marmur (1992) présente une large revue sur les phénomènes d'imprégnations, Siebold *et al.* (1997) décrivent le suivi de l'imprégnation que nous avons repris.

### IX.1 Imprégnation et taille de pores

#### IX.1.1 Mesures visuelles

L'expérience la plus simple consiste à suivre visuellement l'évolution du front de liquide qui délimite deux régions optiquement différentes : la partie imbibée est de manière générale plus sombre que la partie sèche et apparaît translucide si le poreux est très fin. L'obscurcissement résulte de l'absorption d'une partie de la lumière par des réflexions multiples dans le film de liquide qui recouvre la rugosité. L'aspect translucide est la conséquence d'un autre effet : la différence d'indices optiques est atténuée lorsque le poreux est imprégné. Ces effets connus sont modélisés par Twomey *et al.* (1986).

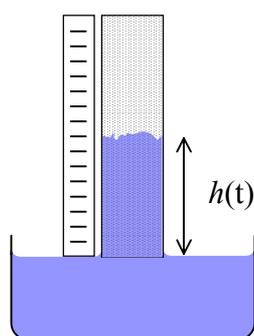


Figure IX.1 : Suivi visuel de l'imprégnation.

Nous avons réalisé cette expérience avec une membrane filtrante Millipore de calibre  $0,45 \mu\text{m}$  (taille minimale des particules retenues) en fluorure de polyvilyldiène (l'hydrophobie de ce matériau élimine d'éventuels problèmes d'adsorption d'humidité). L'imprégnation de cette membrane par une huile silicone (mouillante) de  $17 \text{ cP}$  de viscosité conduit à un front régulier. Son niveau est représenté en fonction de la racine carrée du temps sur la figure IX.2.

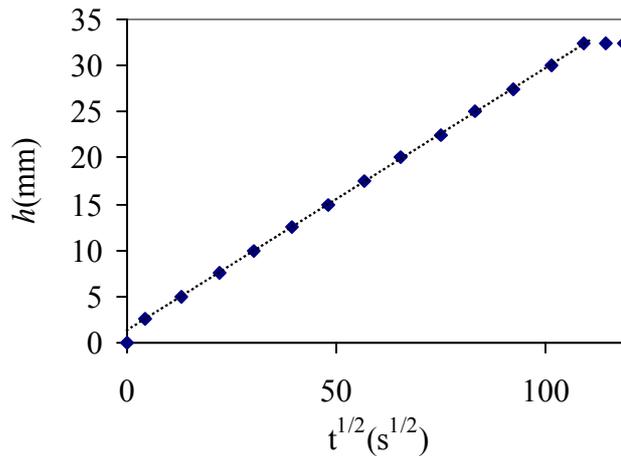


Figure IX.2 : Imprégnation d'une membrane HVHP de Millipore par une huile silicone.

Cette imprégnation est tout à fait semblable à celle des surfaces texturées étudiées dans la première partie du manuscrit. Elle se décompose en trois parties : l'établissement très rapide d'un ménisque extérieur, une imprégnation selon une loi de diffusion et une saturation lorsqu'on atteint l'extrémité de l'échantillon. La gravité aurait tendance à ralentir l'envahissement de la porosité, mais elle est négligeable sur la hauteur centimétrique de l'échantillon. Du point de vue de la dynamique d'imprégnation, la membrane poreuse semble donc se comporter comme un capillaire cylindrique dont le rayon  $R_w$  est déduit de la loi de Washburn (VIII.18) :

$$h = \left( \frac{R_w \gamma \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2}, \quad (\text{IX.1})$$

Le rayon  $R_w$  est général interprété comme une taille caractéristique des pores. La validité de la loi de Washburn dans le cas d'un poreux n'est pourtant pas évidente car il est connu que localement le liquide avance par brusques sauts (Haines, 1930). Néanmoins, l'écoulement moyen est vraisemblablement continu.

Connaissant la tension de surface et la viscosité du liquide, cette simple expérience permet donc de mesurer le produit  $R_w \cos\theta$ . Cette quantité n'est pas intrinsèque au poreux puisque l'angle de contact  $\theta$  dépend du liquide. Pour s'affranchir de cet effet, il suffit d'utiliser un liquide qui mouille complètement le matériau (la mesure donne alors directement  $R_w$ ). L'emploi d'huiles silicones ou de liquides fluorés de basse tension de surface est donc tout à fait adapté. Cette hypothèse peut se vérifier en reproduisant l'expérience avec des liquides de tension de plus en plus élevée. En effet, le produit  $R_w \cos\theta$  doit rester constant tant que la tension du liquide est inférieure à la tension critique du solide au sens de Zisman (Adamson, 1997). Le graphe de la figure IX.3 représente ce produit en fonction de la tension de surface du liquide qui imprègne la membrane précédemment illustrée (Millipore HVHP). Aux fluctuations près (de l'ordre de 20%), le produit  $R_w \cos\theta$  est constant et la valeur moyenne obtenue pour le rayon  $R_w$  vaut  $0,12 \mu\text{m}$ .

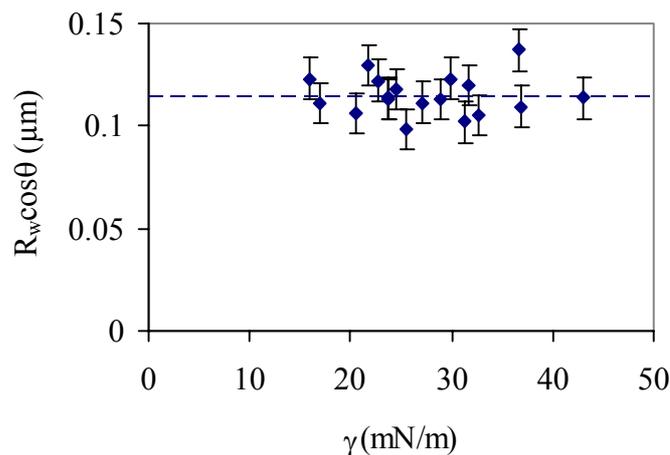
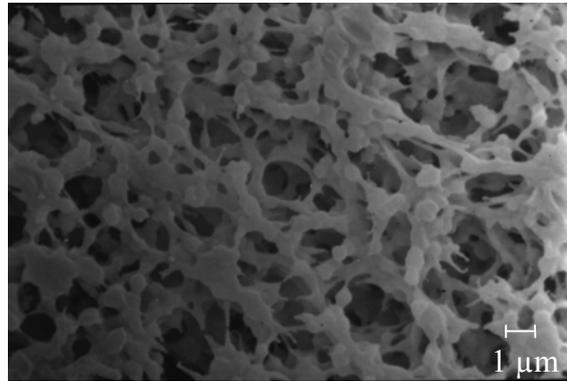


Figure IX.3 : Mesure du produit  $R_w \cos\theta$  en fonction de la tension de surface du liquide.

Une autre méthode très utilisée consiste à déposer une goutte sur une surface puis à mesurer le rayon de l'aurole qui se développe au cours du temps. L'interprétation des résultats est cependant complexe (le réservoir est en effet fini) mais conduit au même rayon  $R_w$ . Pour plus de compléments, on pourra se référer aux articles de Gillespie (1958) ou plus récemment de Kissa (1981), Borhan et Rungta (1993) ou Danino et Marmur (1994). Il reste cependant à déterminer si ce rayon  $R_w$  reflète vraiment une taille caractéristique des pores.

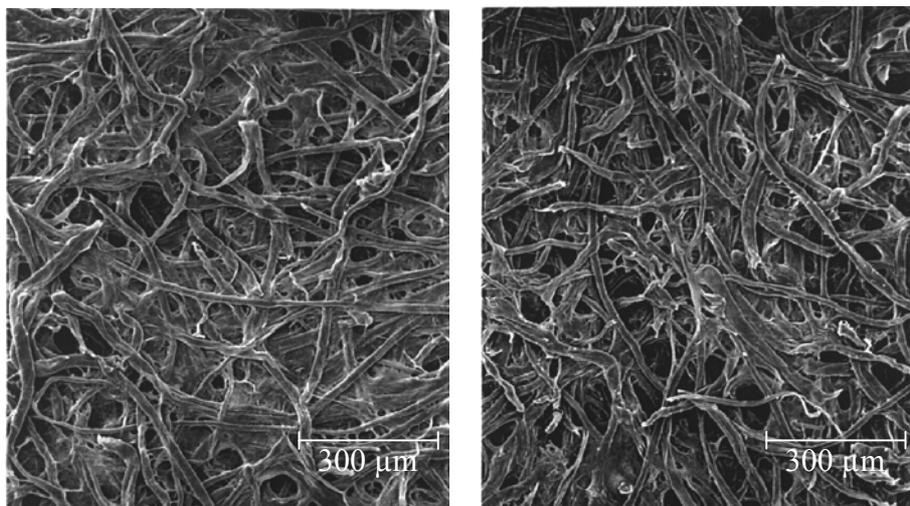
### IX.1.2 Clichés par microscopie électronique

Le microscope électronique à balayage permet une visualisation directe des pores et donne accès à la texture du matériau. La figure IX.4 montre ainsi un cliché de la membrane précédemment utilisée grossie plus d'un millier de fois.



*Figure IX.4 : Cliché au MEB de la membrane Millipore HVHP, réalisé par I. Pezron et S. Monticone.*

La membrane est spongieuse et présente des pores dont la taille caractéristique est de quelques microns, c'est-à-dire une dizaine de fois plus élevée que le rayon  $R_w$  déduit de l'imprégnation. Cette disproportion se retrouve également dans le cas du papier Whatman dont deux calibres différents sont illustrés sur la figure IX.5. Malgré la forte similitude de leur structure fibreuse, les cinétiques d'imprégnation de ces papiers sont différentes : le calibre n°4 est envahi bien plus rapidement que son voisin.



*Figure IX.5 : Cliché au MEB de papiers filtre Whatman n°1 et n°4, réalisé par E. Chassagneux.*

La taille caractéristique des pores ou des fibres déduite des clichés est la dizaine de microns alors que la mesure de  $R_w$  donne des valeurs une dizaine de fois plus faibles (respectivement  $0,6 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$  pour les papiers n°1 et n°4). Ainsi, si la mesure de la dynamique de l'imprégnation donne bien accès à une taille caractéristique, le lien avec une taille réelle de pores demeure cependant indirect.

### IX.1.3 Mesure de la hauteur d'équilibre

Si l'échantillon de poreux est suffisamment long, la pression hydrostatique ralentit progressivement l'ascension jusqu'à une hauteur d'équilibre  $h_j$  donnée par la loi de Jurin (VIII.1). Connaissant la tension de surface  $\gamma$  et la densité  $\rho$  du liquide, cette méthode permet d'estimer le rapport :

$$\frac{R_L}{\cos\theta} = \frac{2\gamma}{\rho g h_j}, \quad (\text{IX.2})$$

où  $R_L$  est le rayon de Laplace ainsi mesuré.

Dans le cas de tubes capillaires uniformes, les deux rayons  $R_w$  et  $R_L$  sont identiques (et égaux au rayon  $R$  du tube). Dans une situation de mouillage partiel, la combinaison des mesures de  $R \cos\theta$  et de  $R/\cos\theta$  doit donc permettre de découpler le rayon du tube de l'angle de contact  $\theta$ . Marmur (1997) propose d'extrapoler cette propriété au cas d'un matériau poreux et caractérise les papiers filtres Whatman (n°1 et n°4) précédemment illustrés. L'expérience a été menée avec une huile Brookfield de basse tension ( $21,75 \text{ mN/m}$ ) qui devrait complètement mouiller la cellulose constituant le papier\*. Les résultats obtenus ainsi sont très paradoxaux puisqu'ils semblent conduire, selon Marmur, à des angles de contact non nuls (et même très élevés) de l'huile sur le papier. Ces angles sont d'ailleurs différents pour les deux calibres (respectivement  $77^\circ$  et  $72^\circ$ ) alors que la composition chimique du papier reste identique!

Nous pensons que l'interprétation de ces mesures en termes d'angles de contact est erronée (nous nous sommes assurés du mouillage total de l'huile sur le papier en imprégnant ce dernier avec une série d'alcanes de tensions croissantes). La modélisation d'un matériau poreux en une série de tubes capillaires uniformes est en fait un peu abusive. Si on veut

---

\* Les auteurs ne mesurent pas directement la hauteur d'équilibre  $h_j$ , mais l'évaluent à partir du ralentissement de l'imprégnation par rapport à la loi de Washburn sans gravité (IX.1).

effectuer une mesure de l'angle de contact  $\theta$ , il est donc préférable de calibrer l'imprégnation avec un liquide mouillant de basse tension (qui donne  $R_w$ ) puis de la comparer avec celle du produit testé (qui donne  $R_w \cos\theta$ ).

## IX.2 Deux rayons caractéristiques

### IX.2.1 Des tubes de rayons variables

Un poreux usuel est bien moins régulier qu'un tube capillaire rectiligne. Lorsqu'un liquide s'écoule à travers un tel matériau, il doit ainsi franchir des passages plus étroits que la moyenne dans lesquels la dissipation visqueuse est très importante. Les sections plus larges et moins dissipatives réduisent, pour leur part, la (dé)pression motrice. En outre, le ménisque doit s'adapter à la pente locale de la paroi, ce qui modifie sa courbure. Plusieurs modèles ont été développés pour tenir compte de ces irrégularités. Dullien *et al.* (1977) subdivisent le poreux en une série de tubes de rayons différents, comme schématisé sur la figure IX.6.

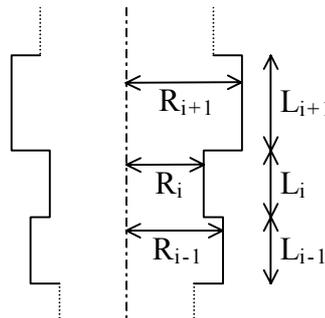


Figure IX.6 : Tube capillaire décomposé en sous-tubes.

En supposant que la loi de Poiseuille s'applique à chaque sous-segment, on peut estimer la perte de charge pour le tube complet. Le rayon  $R_v$  d'un tube uniforme de même longueur qui produirait la même perte de charge est ainsi donné par la relation :

$$1/R_v^4 = \sum (L_i / R_i^4) / \sum L_i, \quad (\text{IX.3})$$

où  $R_i$  et  $L_i$  sont le rayon et la longueur de la  $i^{\text{ème}}$  sous-unité. On vérifie aisément que ce rayon équivalent est plus petit que le rayon moyen des sous-tubes.

Une autre source de ralentissement de l'écoulement résulte de l'angle effectif du ménisque (par rapport à la verticale) pour s'adapter à la pente du tube. Sharma et Ross (1991) ont par exemple étudié l'imprégnation de tubes sinusoïdalement ondulés.

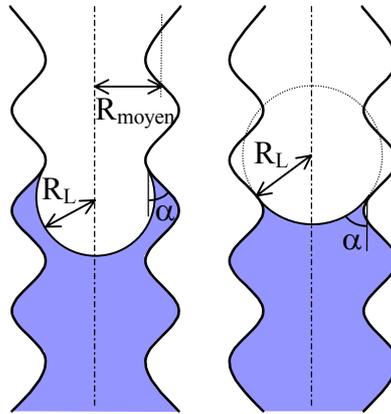


Figure IX.7 : Imprégnation de tubes ondulés.

Dans ce cas, la perte de charge visqueuse peut rester quasiment identique si l'amplitude des oscillations est faible, mais la courbure du ménisque se retrouve en moyenne amoindrie. Un tel tube est alors caractérisé par un rayon de Laplace :

$$R_L \approx R_{\text{moyen}} / \langle \cos \alpha \rangle, \quad (\text{IX.4})$$

où  $\langle \cos \alpha \rangle$  désigne la moyenne du cosinus de la pente de la paroi. Cette dernière étant inférieure à l'unité, le rayon  $R_L$  est supérieur au rayon moyen  $R_{\text{moyen}}$ .

Ces deux exemples nous montrent donc la relative indépendance entre le rayon capillaire  $R_L$ , qui fixe la pression motrice, et le rayon hydrodynamique  $R_v$ , qui intervient dans la perte de charge visqueuse. Leur introduction dans la loi de Washburn conduit ainsi à :

$$R_w = \frac{R_v^2}{R_L}. \quad (\text{IX.5})$$

Comme  $R_L$  est en général plus grand que le rayon moyen des pores et que  $R_v$  est au contraire plus petit,  $R_w$  peut ainsi se retrouver largement en dessous de la taille caractéristique des pores, comme nous l'avons constaté dans nos expériences. Une structure poreuse n'est donc pas caractérisée par un rayon unique mais par (au moins) deux rayons indépendants qui traduisent une certaine polydispersité ou irrégularité des pores. Il nous reste donc à essayer d'évaluer indépendamment ces deux paramètres.

### IX.2.2 Pression motrice

La mesure de la hauteur d'équilibre par la loi de Jurin donne accès à la pression motrice, alors équilibrée par la pression hydrostatique. Les données de Marmur permettent ainsi d'estimer la valeur du rayon  $R_L$  pour les papiers Whatman n°1 et n°4 à  $11 \mu\text{m}$ , identique pour les deux calibres. Cependant l'utilisation pratique de cette méthode reste assez limitée car elle demande de très longs échantillons (la hauteur d'équilibre est généralement de l'ordre du mètre dans un poreux) et la durée des expériences défierait les plus patients expérimentateurs.

White (1982) propose une autre approche intéressante fondée sur la surface spécifique du matériau poreux. Il calcule pour cela la variation d'énergie de surface engendrée par un déplacement infinitésimal du front de liquide lors de sa progression. Cette méthode est très proche de celle que nous avons utilisée pour les surfaces texturées.

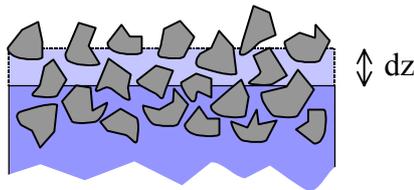


Figure IX.8 Montée infinitésimale du front de liquide.

Notons  $A$  l'aire d'une section de poreux,  $\phi$  sa porosité et  $\Sigma$  sa surface spécifique (surface totale par unité de volume). Si le front de liquide parcourt une distance  $dz$ , le volume de liquide mis en jeu vaut :

$$dV = A \phi dz. \quad (\text{IX.6})$$

Du solide sec est alors remplacé par du solide mouillé et l'interface liquide-air est en moyenne inchangée. Par conséquent la variation d'énergie de surface s'écrit (en tenant compte de la relation de Young) :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \Sigma A dz = -\gamma \cos\theta \Sigma A dz. \quad (\text{IX.7})$$

En appliquant la relation  $dE = -\Delta P dV$ , les expressions (IX.6) et (IX.7) permettent ainsi de déterminer la dépression motrice :

$$\Delta P = \frac{\gamma \cos\theta \Sigma}{\phi} = \frac{2\gamma \cos\theta}{R_L}. \quad (\text{IX.8})$$

On en déduit le rayon de Laplace équivalent :

$$R_L = \frac{2\phi}{\Sigma}. \quad (\text{IX.9})$$

L'expression de ce rayon est remarquablement simple dans le cas de poreux constitués d'empilements de billes sphériques ou d'amas de fibres :

- empilement de sphères :

$$R_L = \frac{2}{3} \frac{\phi}{(1-\phi)} R_s, \quad (\text{IX.10})$$

où  $R_s$  est le rayon des sphères.

- amas de fibres :

$$R_L = \frac{\phi}{1-\phi} R_f, \quad (\text{IX.11})$$

où  $R_f$  est le rayon des fibres.

Dans le cas du papier Whatman (n°1 ou n°4), le rayon caractéristique des fibres est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et la porosité vaut 60%, si bien que le rayon  $R_L$  obtenu (16  $\mu\text{m}$ ) est du même ordre que la valeur déduite par la hauteur d'équilibre (11 $\mu\text{m}$ ). D'une manière générale, le rayon  $R_L$  est proche de la taille caractéristique des pores identifiée sur les clichés par microscopie électronique.

Dunstan et White (1986), Yang *et al.* (1988), et enfin Diggins *et al.* (1990) ont validé expérimentalement ce calcul thermodynamique dans le cas de poreux granulaires par la mesure directe de la pression capillaire. Le principe de leur montage est de stopper l'ascension capillaire dans un poreux par de l'air comprimé, comme schématisé sur la figure IX.9. À l'équilibre, la pression d'air appliquée est simplement égale à la pression capillaire.

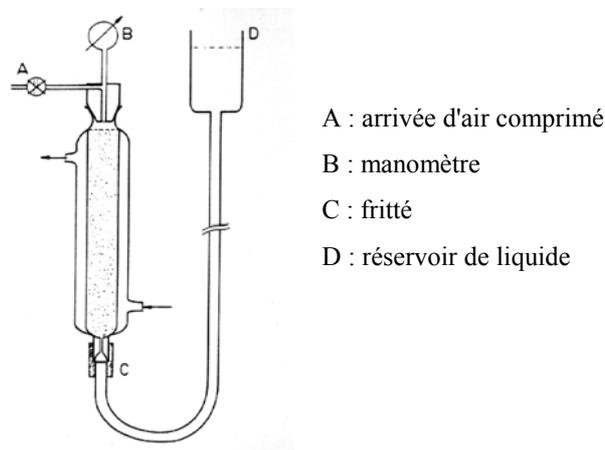


Figure IX.9 : Mesure de la pression capillaire d'après Diggins *et al.* (1990).

Cette approche est très voisine du test dit de "point de bulle" utilisé notamment par la société Millipore pour contrôler l'intégrité des membranes. Il s'agit dans ce cas d'envoyer de l'air sous pression à travers une membrane mouillée. Le "point de bulle" correspond à la pression minimale d'air pour que des bulles traversent la membrane. Il est d'autant plus élevé que les pores sont plus petits. La figure IX.10 est une reproduction du mode opératoire de ce test d'après le catalogue de la société Millipore.

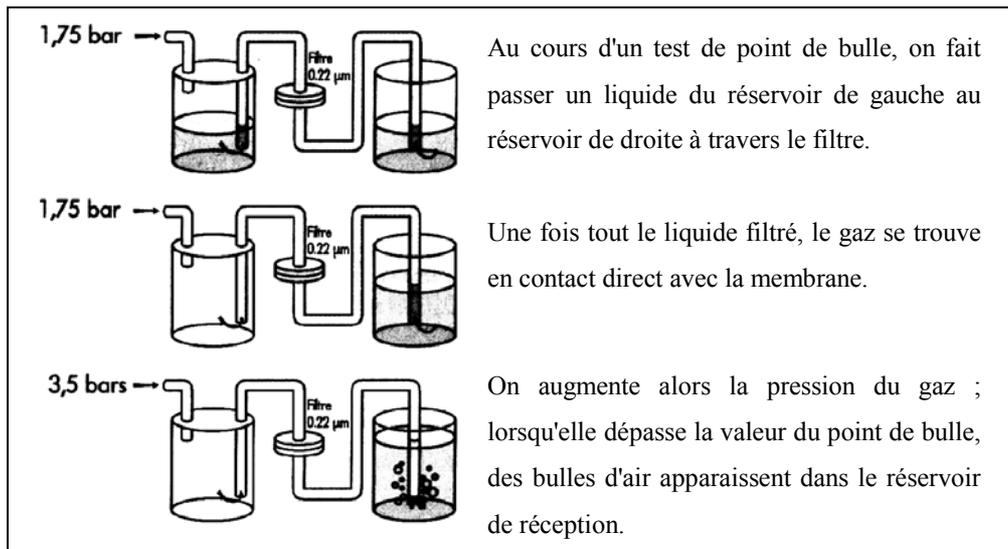


Figure IX.10 : Test de point de bulle.

Si la membrane était percée de trous latéraux, ce test indiquerait le plus gros rayon de ces pores, qui offre la résistance capillaire la plus faible. Cependant, dès que la membrane est suffisamment épaisse, la bulle d'air doit traverser de nombreux pores (une centaine pour les membranes utilisées) et pas seulement les plus larges. Cette mesure constitue ainsi un bon indicateur du rayon de Laplace qui caractérise le poreux. L'application de ce test à la membrane Millipore HVHP que nous avons présentée conduit à un point de bulle de l'ordre de 0,56 bar lorsque celle-ci est imprégnée de méthanol (donnée Millipore). Le rayon de Laplace correspondant est alors de 0,8  $\mu\text{m}$ , valeur est très proche de la taille caractéristique des pores sur le cliché de la figure IX.4.

## IX.2.3 La perte de charge

La dissipation visqueuse dans un poreux est traditionnellement décrite par la loi de Darcy, qui donne la pression  $\Delta P$  à appliquer pour faire circuler un débit  $Q$  de liquide à travers ce matériau (Guyon, Hulin & Petit, 1991) :

$$\Delta P = \frac{\eta L}{K A} Q, \quad (\text{IX.12})$$

où  $L$  est la longueur de l'échantillon et  $A$  sa section. Le paramètre  $K$ , homogène à une surface, est caractéristique du poreux : c'est sa perméabilité. Son unité usuelle est le  $\mu\text{m}^2$  ou le Darcy\* (1 Darcy =  $0,987 \mu\text{m}^2$ ). La figure IX.11 rappelle les perméabilités typiques de quelques matériaux usuels, tirées de Bear (1972).

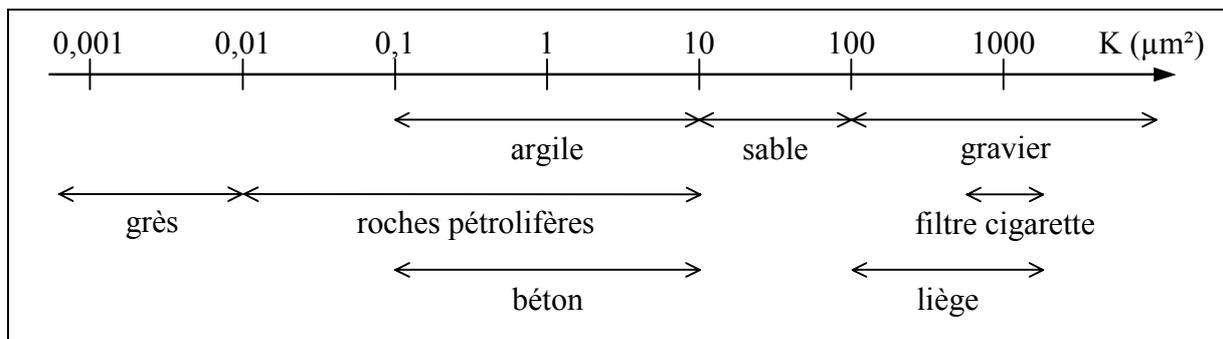


Figure IX.11 : Quelques valeurs usuelles de perméabilité.

La prédiction de la perméabilité d'un matériau est généralement délicate (ou pourra se référer à l'ouvrage de Bear, 1972). Cependant, si le matériau poreux est constitué d'un réseau de capillaires parallèles de rayon  $R_v$ , on montre aisément que sa perméabilité s'écrit :

$$K = \frac{\phi R_v^2}{8}, \quad (\text{IX.13})$$

où  $\phi$  est la porosité du matériau (rapport du volume libre sur le volume total). L'intérêt de cette relation est de fournir un rayon hydraulique équivalent ( $R_v$ ).

\* Cette unité est définie par rapport à 1 atmosphère, ce qui explique la valeur du facteur de conversion.

Dans le cas de matériaux granulaires, Carman (1937) propose la relation semi-empirique suivante qui relie  $K$  au rayon moyen des grains  $R_S$  :

$$K \simeq \frac{1}{50} \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} R_S^2. \quad (\text{IX.14})$$

Koponen *et al.* (1998) mentionnent enfin une formule empirique pour un réseau de fibres :

$$K \simeq \frac{1}{14 (1-\phi)^{3/2} (1+57(1-\phi)^3)} R_f^2, \quad (\text{IX.15})$$

où  $R_f$  désigne le rayon d'une fibre. Lorsque le milieu est très dilué ( $\phi > 70\%$ ), cette formule rend bien compte des simulations et des mesures expérimentales présentées pour les auteurs. En revanche, elle surestime la perméabilité lorsque les fibres sont plus concentrées.

Des estimations de la perméabilité des papiers Whatman et de la membrane Millipore ont été réalisées grâce au montage schématisé sur la figure IX.12. Un réservoir de liquide placé en hauteur joue le rôle d'une pompe au débit très régulier. La perte de charge est mesurée à l'aide d'un capteur différentiel (modèle FAS de la marque Sedeme). Cette mesure est effectuée latéralement par rapport à la membrane et n'est donc valable qu'à condition que le matériau soit isotrope. Nous gardons donc une certaine réserve quant aux résultats obtenus, en particulier pour le papier.

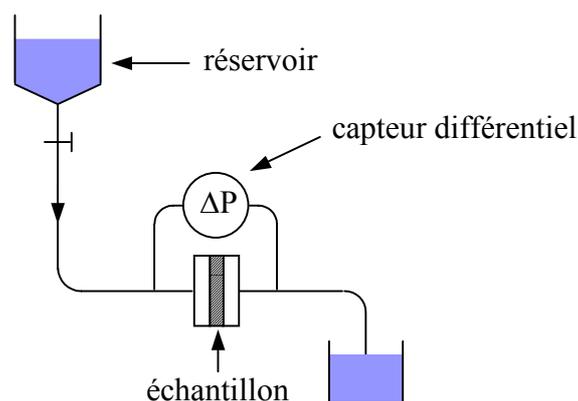


Figure IX.12 : Mesure expérimentale de la perméabilité.

La perméabilité de la membrane Millipore est estimée à  $0,01 \mu\text{m}^2$ , le rayon hydrodynamique  $R_v$  issu de la relation (IX.13) est ainsi de  $0,35 \mu\text{m}$  ( $\phi = 65\%$ ). Connaissant le rayon  $R_w$  issu de

l'imprégnation ( $R_w = 0,12 \mu\text{m}$ ), la valeur déduite du rayon de Laplace est alors de  $1 \mu\text{m}$ . Ce résultat est tout à fait cohérent avec la mesure du point de bulle qui indique un rayon de Laplace de  $0,8 \mu\text{m}$ .

Dans le cas du papier Whatman, les mesures de perméabilité sont comparées dans le tableau IX.1 à leur estimation à partir des données de Marmur et Cohen (1997).

Calibre	Marmur ( $\mu\text{m}^2$ )	mesure ( $\mu\text{m}^2$ )
n°1	0,50	0,15
n°4	0,94	0,70

*Tableau IX.1 : Comparaison des mesures de perméabilité de papier Whatman à leur estimation à partir des données de Marmur.*

Les deux modes d'estimation diffèrent donc considérablement, en particulier pour le papier n°1. Ceci résulte très probablement de l'anisotropie importante du papier, ce matériau étant constitué d'une série de couches de fibres (figure IX.5). Dans ce cas, la mesure latérale à travers ses couches n'est pas adaptée. La formule empirique (IX.15) donne  $K = 6 \mu\text{m}^2$  ( avec  $R_f = 10 \mu\text{m}$ ) : la perméabilité est donc surestimée. Le domaine de validité de la formule est cependant dépassé (on a  $\phi = 60\%$ , alors que la loi (IX.15) est préconisée pour  $\phi > 70\%$ ).

On remarque que malgré leur forte ressemblance sur les clichés par microscopie électronique, ces deux calibres de papiers ne possèdent pas les mêmes perméabilités alors que leurs rayons de Laplace sont identiques. Preuve est faite que ces deux paramètres sont bien indépendants. Il semble que la différence constatée soit liée à une sorte de voile entre les fibres du papier n°1 que l'on peut deviner sur le cliché de la figure IX.5. Cette cloison modifie très peu la surface spécifique du matériau (et donc  $R_L$ ) mais amplifie considérablement la dissipation visqueuse (en particulier lors d'un écoulement latéral).

Pour conclure ce chapitre, remarquons l'indépendance des deux tailles caractéristiques  $R_L$  et  $R_v$  devrait permettre d'ajuster les propriétés d'imprégnation d'un matériau en fonction de son utilisation pratique. La figure IX.13 illustre ainsi quelques exemples de textures de surfaces spécifiques et de porosités identiques mais de perméabilités différentes. La principale difficulté est alors de prédire quantitativement la perméabilité d'un matériau complexe en fonction de sa structure.

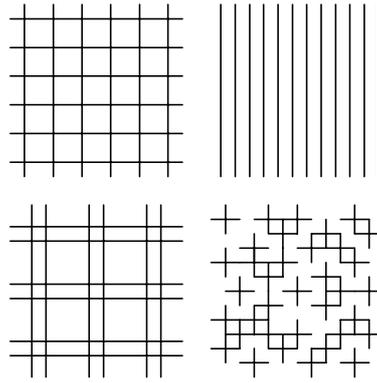


Figure IX.13 : Structures de même porosité et même surface spécifique mais de perméabilités différentes.

### IX.3 Dilution du front

Nous avons considéré jusqu'ici le front de liquide comme une ligne parfaitement définie. Cependant, nous avons vu dans notre étude préliminaire des tubes anguleux que dans certains cas des langues de liquides peuvent envahir le capillaire bien au-delà du front apparent. Nous étudions ici les conséquences d'un tel effet.

#### *Pesée de l'imprégnation*

Dans la première expérience présentée, la dynamique d'imprégnation était suivie en mesurant visuellement la hauteur du front. Une technique très proche consiste à peser le liquide qui monte, à l'aide d'un capteur de force (figure IX.14). Cette méthode est préconisée par de très nombreux auteurs, par exemple Pezron *et al.* (1994) ou Siebold *et al.* (1997) qui étudient l'imprégnation de tissus et de matériaux granulaires.

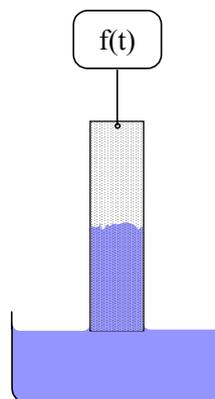


Figure IX.14 : Pesée de la membrane au cours de l'imprégnation.

Le graphe de la figure IX.15 est un relevé expérimental de cette force en fonction de la racine carrée du temps lors de l'imprégnation d'un papier Whatman n°4 par de l'huile silicone.

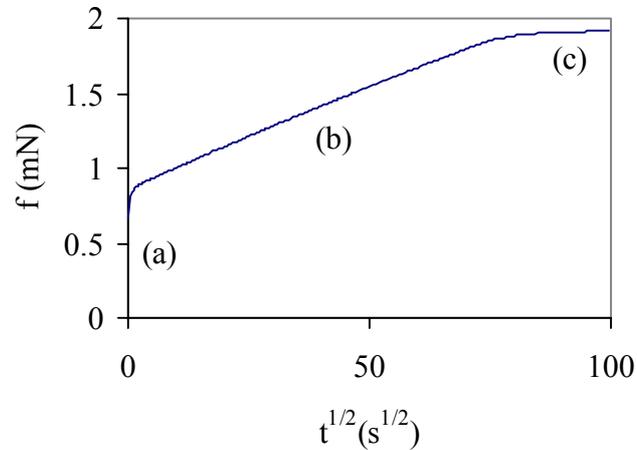


Figure IX.15 Imprégnation d'un papier Whatman n°4 par une huile silicone.

La courbe se décompose en trois parties distinctes :

- (a) : brusque saut lors de la mise en contact de la membrane avec le liquide,
- (b) : augmentation de la masse selon une loi de diffusion,
- (c) : saturation lorsque la membrane est complètement imprégnée.

Nous pouvons ainsi décomposer la force en deux termes :

$$f(t) = f_0 + f_m(t). \quad (\text{IX.16})$$

La force  $f_0$  résulte du ménisque extérieur (c'est son poids). Une fois établie, cette force reste constante au cours du temps. Elle est donnée par la relation :

$$f_0 = 2l\gamma \cos\theta_{\text{ext}}, \quad (\text{IX.17})$$

où  $l$  est la largeur de la bande de papier et  $\theta_{\text{ext}}$  est l'angle de contact du liquide sur le papier imprégné. La surface du poreux est texturée, si bien pour un liquide partiellement mouillant ( $\theta < 90^\circ$ ) cet angle est inférieur ou égal à l'angle de contact  $\theta$  du liquide sur le matériau lisse (équations (I.10) et (II.6)). Bien souvent, cet angle est nul.

La force  $f_m(t)$  correspond au poids du liquide qui envahit le poreux. Elle devrait ainsi être proportionnelle à la hauteur  $h(t)$  du front :

$$f_m(t) = (\rho g l e \phi) h(t), \quad (\text{IX.18})$$

où  $\rho$  est la densité du liquide et  $e$  l'épaisseur de la membrane. Le coefficient de proportionnalité entre  $f_m(t)$  et  $h(t)$  se déduit de la valeur de la force à saturation.

La figure IX.16 compare alors le suivi de l'imprégnation par la mesure de la force à l'observation directe du front.

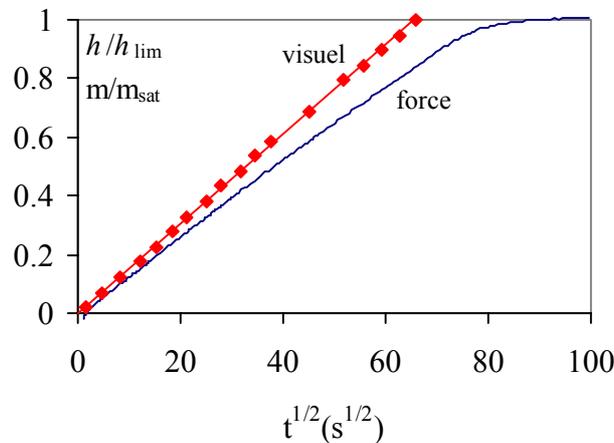


Figure IX.16 : Comparaison des mesures par pesée et des mesures visuelles.

Le suivi visuel de l'imprégnation diffère sensiblement de la mesure par pesée! Le front du liquide atteint en effet le haut de la membrane bien avant la saturation du poids de celle-ci.

#### *L'extension du front*

La différence observée entre les deux méthodes de mesure est à relier à l'expérience de Williams (1981) qui met en évidence une "dilution" du front d'imprégnation d'une huile silicone sur du papier. Une longue bande de papier est ainsi mise en contact avec un réservoir d'huile, puis retirée avant que le front n'atteigne son extrémité et découpée en bandelettes. En comparant la masse d'une bandelette imprégnée à sa masse après dissolution de l'huile dans du toluène puis séchage, on détermine alors le taux de remplissage du liquide pour chaque portion. La figure IX.17 représente les profils d'imprégnation pour quatre séries d'expériences réalisées sur du papier Whatman n°4 avec des longueurs d'imprégnation croissantes. Les longueurs considérées sont les suivantes 35 , 53 et 83 mm, puis saturation complète. Elles

correspondent à des durées d'imprégnation qui valent respectivement : 28 min, 1h32, 3h15 et une nuit.

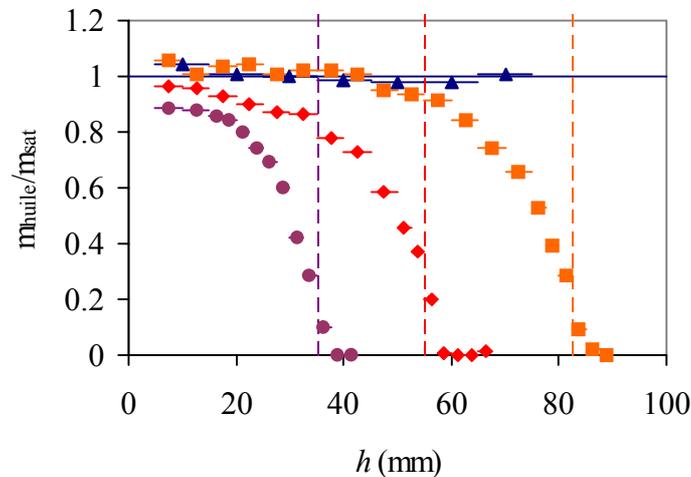


Figure IX.17 : Profils d'imprégnation par une huile silicone d'une bande de papier Whatman n°4 (l'ordonnée du profil est le rapport du taux de remplissage local sur sa valeur à saturation). En pointillés, position apparente (à l'œil) du front.

Loin du front, le profil d'imprégnation reste pratiquement constant et se superpose au profil à saturation. La transition entre la zone imprégnée et la zone sèche est ensuite très progressive, bien que visuellement le front soit net. Zik *et al.* (1997) remarquent que les distorsions (visuelles) d'un tel front ne sont sensibles que dans le cas d'un papier très anisotrope. Selon nos observations, l'œil détecte plutôt l'extrémité du front alors que la balance pèse l'intégralité du liquide et indique principalement le début du front. L'extension  $\Delta h$  de ce dégradé augmente à mesure que le liquide imprègne le poreux, comme le montre le graphe de la figure IX.18. La dilution du front suit donc elle aussi une loi de diffusion ( $h \sim t^{1/2}$ , donc  $\Delta h \sim t^{1/2}$ ).

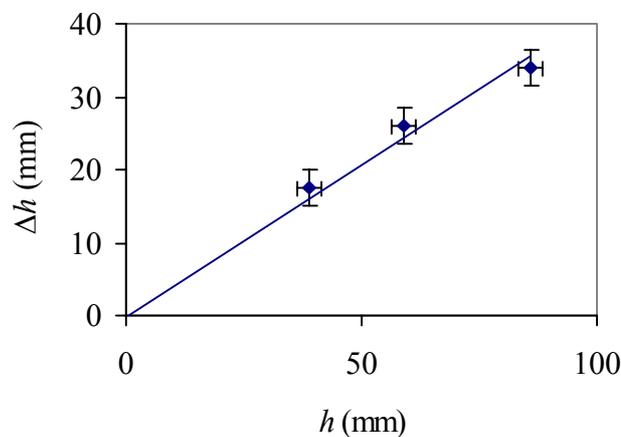


Figure IX.18 : Extension du front en fonction du niveau de ce dernier.

Des expériences réalisées avec des liquides différents (totalement mouillants) semblent reproduire le même profil d'imprégnation. Celui-ci est en revanche très sensible à la géométrie du poreux : le front apparaît plus abrupt dans le cas de la membrane Millipore HVHP de structure spongieuse (cliché de la figure IX.4), comme on peut le constater sur la figure IX.19.

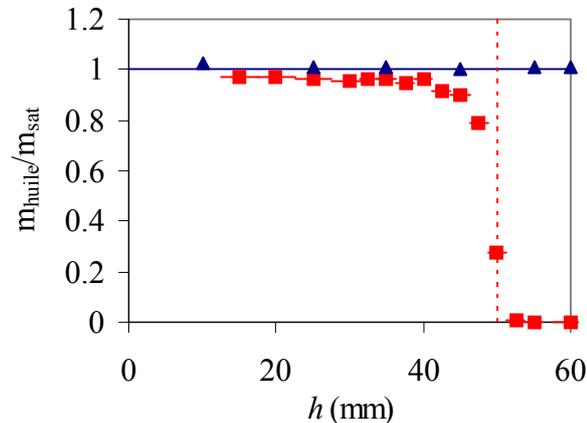


Figure IX.19 : Profil d'imprégnation d'une huile silicone sur une membrane Millipore HVHP (spongieuse), après 50mm d'imprégnation (■) et à saturation (▲).

Quelques expériences réalisées sur un échantillon de pierre poreuse (Tuffeau) indiquent également un profil assez franc. La structure fibreuse du papier semble donc favoriser l'étalement du front d'imprégnation.

#### *Des pores de différentes tailles*

L'extension du front d'imprégnation peut s'interpréter comme un effet de la polydispersité des pores. La dynamique de leur envahissement dépend en effet de leur taille. Les lois de Washburn prévoient en effet qu'un liquide mouillant monte plus vite mais moins haut dans un gros tube que dans un tube étroit.

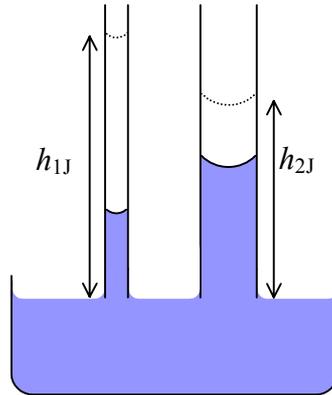


Figure IX.20 : Le liquide monte plus haut dans le tube fin mais va moins vite.

On pourrait ainsi imaginer que les pores les plus larges limitent localement l'ascension du liquide lorsque celui-ci atteint la hauteur d'équilibre correspondante. Délaissant les plus gros canaux, le front d'imprégnation ferait intervenir des pores de plus en plus petits. Néanmoins, cette interprétation ne s'applique pas au cas étudié, car le profil obtenu à la saturation est constant : même les pores les plus larges conduisent à une hauteur d'équilibre bien supérieure à celle des échantillons utilisés.

#### *Tubes interconnectés*

L'un des inconvénients majeurs de la modélisation d'une structure poreuse en une série de tubes capillaires est d'ignorer toutes les bifurcations que le liquide rencontre. Pour tenir compte de cette situation, supposons que les tubes soient connectés entre eux par une multitude de pores latéraux qui permettent au liquide de passer librement d'un tube à l'autre. La question est alors de déterminer si les gros tubes sont envahis plus rapidement que les petits, comme dans le cas précédent. En réalité, on trouve le résultat contraire : l'aspiration de Laplace est plus intense dans les capillaires les plus étroits qui peuvent utiliser les gros comme réservoirs (figure IX.21). La dissipation visqueuse, auparavant considérable dans les tubes fins, est ainsi largement atténuée. Le liquide monte donc à la fois plus haut et *plus vite* dans les plus petits tubes. Chatzis et Dullien (1982) abordent également ce type d'approche par de très belles expériences réalisées dans des poreux modèles élaborés dans une matrice gravée (et transparente). Remarquons enfin que ce comportement remet en cause la notion de hauteur d'équilibre (expérience de Jurin), puisqu'elle dépend du capillaire considéré.

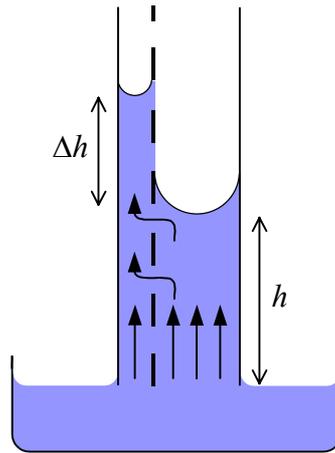


Figure IX.21 : Montée dans des tubes interconnectés : le petit tube soumis à une aspiration plus forte se remplit à partir du gros.

Le calcul de l'écoulement du liquide est complexe dans cette configuration, mais on peut simplifier le problème en considérant uniquement deux tubes contigus de rayons très différents schématisés sur la figure IX.22.

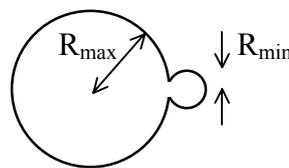


Figure IX.22 : Capillaires contigus de tailles contrastées en coupe transversale.

Le débit dans le petit tube est négligeable par rapport au débit dans le gros. Notons  $h$  le niveau de liquide dans ce dernier et  $\Delta h$  la différence (éventuelle) avec le niveau dans le petit tube (figure IX.21). Compte tenu du contraste entre les rayons, la perte de charge visqueuse dans la partie inférieure de la colonne (jusqu'à la hauteur  $h$ ) est donnée par l'expression :

$$\Delta P_1 = \frac{8\eta h}{R_{\max}^2} \frac{dh}{dt}, \quad (\text{IX.19})$$

où  $R_{\max}$  est le rayon du gros tube. Sur cette première partie, le liquide est principalement aspiré par la pression de Laplace générée dans le gros tube ( $2\gamma/R_{\max}$ ), ce qui conduit à la relation de Washburn :

$$h = \left( \frac{R_{\max} \gamma}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2}. \quad (\text{IX.20})$$

Dans la deuxième partie de la colonne, d'extension  $\Delta h$ , le liquide s'écoule à la vitesse moyenne  $d(h + \Delta h)/dt$  et la dissipation visqueuse s'écrit donc :

$$\Delta P_2 = \frac{8\eta \Delta h}{R_{\min}^2} \frac{d(h + \Delta h)}{dt}, \quad (\text{IX.21})$$

où  $R_{\min}$  est le rayon du petit tube.

La pression de Laplace qui entre ici en jeu résulte simplement de la différence de courbures entre les deux ménisques :

$$\Delta P_2 = 2\gamma \left( \frac{1}{R_{\min}} - \frac{1}{R_{\max}} \right). \quad (\text{IX.22})$$

On montre facilement que l'équilibre entre dissipation visqueuse et force capillaire conduit à nouveau à une loi diffusive. Dans l'hypothèse d'un grand contraste entre les rayons, celle-ci s'écrit :

$$\Delta h = \left( \frac{\gamma}{2\eta} \frac{(R_{\max} - R_{\min})^2 R_{\min}^2}{R_{\max}^3} \right)^{1/2} t^{1/2} \simeq \left( \frac{\gamma}{2\eta} \frac{R_{\min}^2}{R_{\max}} \right)^{1/2} t^{1/2}. \quad (\text{IX.23})$$

Contrairement au cas où les deux tubes sont isolés, le petit tube met donc à profit le réservoir constitué par le gros pour se remplir plus rapidement que lui. Les ascensions des deux ménisques sont diffusives et leur différence relative ne dépend que de la géométrie des tubes :

$$\Delta h/h \simeq R_{\min}/R_{\max}. \quad (\text{IX.24})$$

Ce comportement est ainsi très proche de celui observé lors de la dilution du front : on mesure visuellement le niveau dans le petit capillaire mais la pesée indique le niveau dans le plus gros. Dans le cas du papier Whatman n°4 précédemment étudié (figure IX.18), le rapport  $\Delta h/h$  vaut 0,4. L'interprétation de cette quantité demeure cependant délicate.

*Capillaires anguleux et rugosité de surface*

À titre d'illustration, nous avons réalisé des expériences d'imprégnation avec un capillaire (de  $600\ \mu\text{m}$  de rayon) texturé par une fibre (de  $170\ \mu\text{m}$  de rayon). L'interstice entre la fibre et la paroi du tube joue alors le rôle du petit tube (figure IX.23).

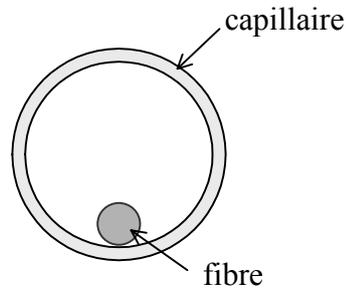


Figure IX.23 : Capillaire texturé par une fibre (coupe transversale).

Nous nous sommes intéressés à deux situations complémentaires : réservoir limité ou infini (figure IX.24). Dans le premier cas, seul l'interstice est envahi par le liquide alors que dans le second le capillaire est également imprégné.

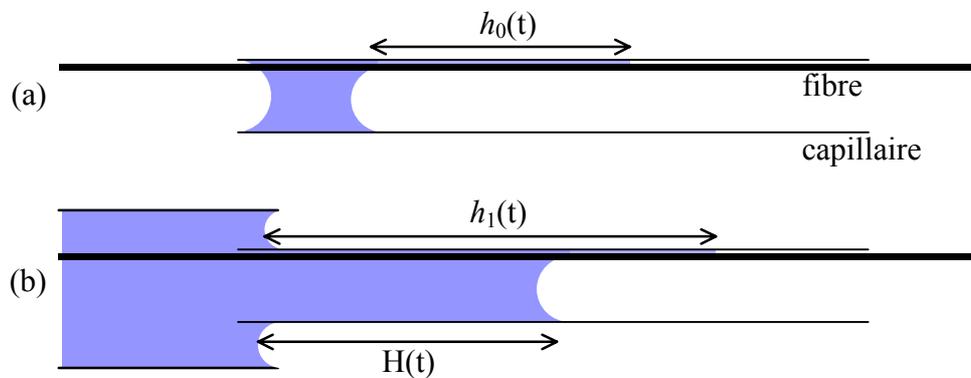


Figure IX.24 : Imprégnation d'un capillaire anguleux, (a) réservoir limité, (b) réservoir infini.

Le suivi de l'imprégnation (qui est simple dans le premier cas et double dans le second) est représenté sur le graphe de la figure IX.25. Comme nous attendons une évolution de type diffusif, le carré de la distance parcourue est représenté en fonction du temps.

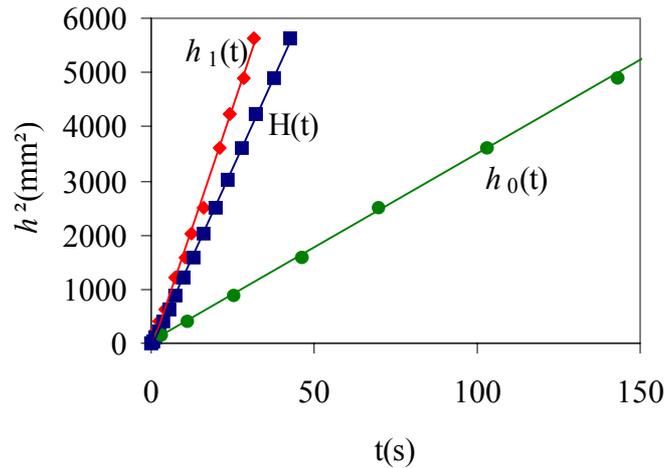


Figure IX.25 : Suivi de l'imprégnation pour un réservoir limité ( $h_0$ ) ou infini ( $h_1$  et  $H$ ).

Les fronts simple ou double suivent bien une loi de diffusion et les pentes correspondantes peuvent se déduire les unes des autres. En effet si  $d_0$ ,  $d_1$  et  $D$  désignent les pentes obtenues respectivement pour  $h_0^2$ ,  $h_1^2$  et  $H^2$  définis sur la figure IX.24, l'application de la loi (IX.23) conduit à :

$$d_1 \approx D + 2d_0. \quad (\text{IX.25})$$

Expérimentalement, les pentes  $D$ ,  $d_0$  et  $d_1$  valent  $137 \text{ mm}^2/\text{s}$ ,  $34 \text{ mm}^2/\text{s}$  et  $177 \text{ mm}^2/\text{s}$ . L'expression (IX.25) conduit à une estimation de  $d_1$  15% supérieure à la valeur mesurée, ce qui est satisfaisant compte tenu des approximations successives effectuées.

L'équation (IX.24) permet également d'estimer le rapport entre les deux rayons du système :

$$R_{\min}/R_{\max} \approx \Delta h/h = \left( \frac{d_1 - D}{D} \right)^{1/2}. \quad (\text{IX.26})$$

L'application numérique de cette relation conduit à un rapport égal à 0,5. Cette valeur est un peu élevée compte tenu des rayons du fil et du capillaire (respectivement  $170$  et  $600 \text{ }\mu\text{m}$ ). Remarquons enfin que le "double capillaire" réalisé constitue en réalité un tube anguleux. Cette expérience permet donc de mettre en évidence la progression, selon une loi de diffusion, des langues de liquide dans un coin. Ce comportement est en bon accord avec le calcul et les observations de Dong et Chatzis (1995).

Pour conclure, on peut faire le lien avec les résultats obtenus en première partie, en considérant des capillaires dont la surface interne est texturée. Dans ce cas, la rugosité de surface joue le rôle du tube le plus étroit. La formation de ce film précurseur mésoscopique est décrite par de nombreux auteurs qui étudient l'imprégnation de milieux géologiques ou de poreux modèles réalisés dans une matrice gravée : Lenormand *et al.* (1983), Dullien *et al.* (1986), Tzimas *et al.* (1996), Bernardier (1997), Constantinides et Payatakes (2000). Cet effet est schématisé sur la figure IX.26.

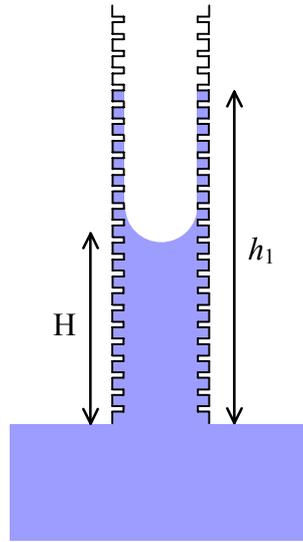


Figure IX.26 : Double front dans un capillaire rugueux.

---

## Des capillaires aux poreux : Conclusion

Le passage du capillaire modèle au matériau poreux réel n'est pas aussi simple qu'il pourrait tout d'abord paraître. La loi de Washburn établie pour l'envahissement d'un tube capillaire reste malgré tout un point de départ incontournable pour modéliser l'imprégnation d'une structure poreuse. Quelques particularités sont cependant propres aux tubes d'un diamètre élevé par rapport à la dimension usuelle d'un pore. Les dynamiques sont alors plus rapides ce qui amplifie des effets d'angle de contact dynamique ou d'écoulements inertiels qui sont imperceptibles dans un milieu poreux. Cette loi de référence doit être légèrement corrigée pour tenir compte de ces effets et les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales réalisées sur des tubes millimétriques.

Paradoxalement, la loi de Washburn semble plus adaptée pour décrire l'imprégnation d'un poreux. Le rayon capillaire qu'elle fournit est néanmoins bien plus petit que la taille réelle des pores. On peut l'interpréter comme une combinaison de deux rayons caractéristiques du matériau : l'un agit comme moteur capillaire et l'autre intervient dans la dissipation visqueuse. Ces deux termes traduisent une certaine irrégularité des canaux dans lesquels circulent le liquide (sections variables, pores polydisperses, parties anguleuses). Ils sont indépendants, ce qui laisse présager d'une certaine liberté de contrôle du mouillage de la structure.

Il apparaît enfin que le front d'imprégnation ne suit pas toujours un profil aussi franc qu'un ménisque dans un tube parfait. On passe en effet graduellement d'un milieu saturé au matériau sec. Cette dilution du front est une conséquence de la polydispersité des pores : les parties les plus confinées utilisent en effet les grosses cavités comme réservoirs et se remplissent donc plus vite. Un tel effet existe également dans des capillaires modèles qui présentent une surface texturée ou une arrête anguleuse. On assiste alors à l'envahissement de la rugosité ou des coins par un film ou des langues de liquide. Ce phénomène explique la disparité des résultats selon la méthode utilisée pour suivre l'imprégnation. Une mesure optique fait en effet intervenir la partie supérieure du front alors qu'une pesée de l'échantillon est plutôt sensible à sa partie inférieure. Dans le complément qui suit ce chapitre, nous montrons comment on peut profiter de cette dilution du front pour faire remonter des bulles dans des tubes capillaires.



## X. Complément: Remontée de bulles dans un tube

Nous considérons ici une expérience symétrique à la chute d'un index (chapitre VII), dans laquelle une bulle d'air est introduite au bas d'un capillaire vertical rempli de liquide mouillant. Ce montage est schématisé sur la figure X.1. Ici encore, nous nous limitons au cas d'un liquide complètement mouillant (sans effets d'hystérésis).

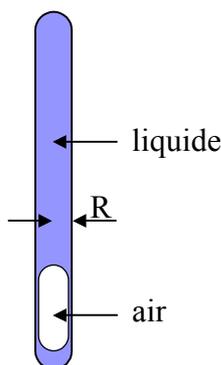


Figure X.1 : Bulle d'air dans un capillaire scellé.

La question que nous posons est alors de savoir à quelle vitesse la bulle d'air remonte (si elle remonte).

### X.1 Capillaires cylindriques

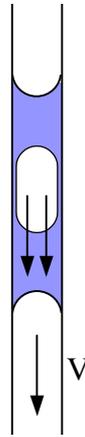
#### *Un rayon minimal*

Cette expérience est décrite dans l'article classique de Bretherton (1961) surtout connu pour sa première partie sur le mouillage dynamique. Bretherton met en évidence un rayon minimal  $R$  du capillaire pour que la bulle d'air puisse monter. La remontée se produit si l'on a :

$$R > 0,918 \kappa^{-1}, \quad (\text{X.1})$$

où  $\kappa^{-1}$  désigne la longueur capillaire ( $\kappa^{-1} = (\gamma/\rho g)^{1/2}$ ). On peut interpréter cette condition par le fait que le ménisque avant de la bulle (de rayon de courbure d'ordre  $R$ ) doit se déformer pour celle-ci puisse monter. Un simple argument d'échelle montre alors que ce rayon critique est proportionnel à  $\kappa^{-1}$ .

Remarquons que ce rayon critique n'intervient plus lorsque le tube n'est pas scellé (figure X.2). Une bulle d'air piégée dans un index ne bloque pas ce dernier, sa principale contribution n'étant que de ralentir l'écoulement (angle dynamique supplémentaire).



*Figure X.2 : Dans un tube ouvert, l'écoulement d'un index mouillant n'est pas bloqué par la présence d'une bulle d'air.*

Dans cette situation, la bulle se déplace légèrement plus vite que le ménisque avant : un film de liquide est déposé à l'arrière du premier index et la taille de ce dernier diminue donc au cours de sa progression. Un simple argument de débit permet de relier ces deux vitesses à l'épaisseur  $e$  du film déposé, comme nous l'avons vu lors du déplacement d'un piston au sein d'une bigoutte (relation (V.3)). L'épaisseur  $e$  dépend elle-même de la vitesse de l'écoulement (loi de Bretherton (IV.1)), ce qui conduit à l'expression suivante pour la différence  $\Delta V$  entre les vitesses :

$$\Delta V = 1,34 \left( \frac{\eta}{\gamma} \right)^{2/3} V^{5/3}, \quad (\text{X.2})$$

où  $V$  est la vitesse du premier ménisque.

### *Les films de mouillage*

L'approche de Bretherton ne tient cependant pas compte de la présence possible d'un film de mouillage microscopique. Un tel film pourrait contribuer à faire remonter la bulle, diminuant ainsi l'énergie potentielle du système. Il reste donc à évaluer l'épaisseur de ce film schématisé sur la figure X.3 afin de déduire la vitesse ainsi atteinte.

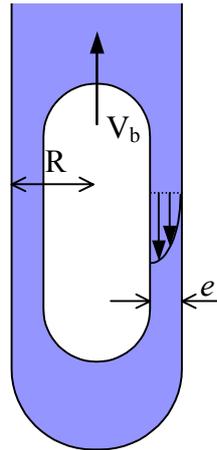


Figure X.3 : Remontée d'une bulle grâce à un film de mouillage microscopique (son épaisseur est très largement exagérée).

L'épaisseur du film microscopique résulte d'un équilibre entre les pressions de Laplace qui l'aspirent au niveau des ménisques et des interactions de van der Waals (pression de disjonction) qui tendent à l'épaissir. Nous supposons que ce profil n'est pas perturbé par le drainage (très lent) du liquide.

La pression de disjonction est donnée par la relation (Joanny, 1985) :

$$\Pi_d = -\frac{A}{6\pi e^3}, \quad (\text{X.3})$$

où  $e$  est l'épaisseur du film et  $A$  la constante de Hamaker liée au contraste de polarisabilité entre l'air, le liquide et le solide (en général, on a  $A < 0$  ; sa valeur est très faible, de l'ordre de  $10^{-21}\text{J}$ ). La portée de ces interactions est d'environ 100 nm, si bien qu'elles n'interviennent pas dans tous les problèmes de mouillage dynamique que nous avons étudiés dans ce manuscrit.

Le ménisque étant hémisphérique, il est deux fois plus courbé que le film de mouillage cylindrique. L'équilibre avec la pression de disjonction conduit donc à :

$$e = \left( \frac{|A| R}{6\pi \gamma} \right)^{1/3}. \quad (\text{X.4})$$

Si le tube a un rayon d'une fraction de millimètre, cette épaisseur n'est donc que de quelques dizaines de nanomètres. La vitesse de drainage gravitaire  $V$  s'écrit aux dimensions :

$$V \sim \frac{\rho g e^2}{\eta}, \quad (\text{X.5})$$

où  $\rho$  est la masse volumique du liquide et  $\eta$  sa viscosité. L'ordre de grandeur de cette vitesse pour un liquide d'une viscosité comparable à celle de l'eau est ainsi de 1 nm/s. La vitesse de la bulle d'air  $V_b$  se déduit alors par une simple conservation de débit :

$$V_b = \frac{2e}{R} V. \quad (\text{X.6})$$

Pour le tube et le liquide considérés, cette vitesse est de l'ordre de  $10^{-13}$  m/s, en trois ans une telle bulle parcourrait donc une dizaine de microns ! Ce calcul n'est cependant valable que si la surface est lisse à l'échelle du film de mouillage. Dans le cas d'une surface texturée, toute l'épaisseur de la rugosité peut être envahie, ce qui change considérablement la vitesse du drainage (proportionnelle à  $e^2$ ).

## X.2 Comment éliminer la bulle?

Il serait intéressant d'un point de vue pratique de pouvoir éliminer en un temps raisonnable une bulle d'air coincée au fond d'un capillaire. Une solution simple consisterait à augmenter l'épaisseur du liquide qui se trouve à l'avant du ménisque. Nous avons pour cela imaginé d'utiliser les tubes à section angulaire (carrée) pour lesquels nous avons précédemment adapté la loi de Jurin (relation (VIII.1)).

### *Tubes carrés*

Lorsqu'une bulle est placée dans un capillaire anguleux, les coins du tube, particulièrement avides de liquide, se remplissent. La vitesse de remontée de la bulle est alors liée à la quantité de liquide mise en jeu dans ces langues. Nous avons donc mesuré la vitesse de remontée d'une bulle dans des tubes carrés de différents calibres, remplis d'une huile silicone de 17 cP et scellés à une extrémité. Ces vitesses  $V_b$  sont représentées en fonction du côté  $a$  du tube sur la figure X.4.

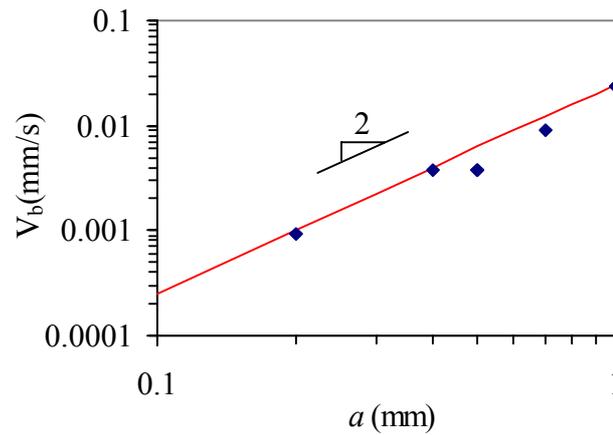


Figure X.4 : Vitesse de remontée d'une bulle dans un tube carré rempli d'une huile silicone de 17 cP en fonction du côté du tube.

Cette vitesse est relativement élevée (au regard des vitesses microscopiques précédemment évaluées) et varie comme le carré du côté du tube. La longueur de la bulle ne semble jouer aucun rôle tant qu'elle reste grande devant le côté du tube. Nous allons à présent interpréter ces résultats.

Supposons que l'écoulement est quasi-statique et que l'interface liquide / air garde sa forme d'équilibre. La bulle possède donc une courbure constante sauf dans les éventuelles zones de film de microscopique de mouillage dans lesquelles la pression de disjonction intervient. Une minimisation à volume constant de l'énergie de surface de la bulle permet de déterminer son rayon de courbure. Ce rayon apparaît directement le long des arêtes puisque le second ménisque est alors infini.

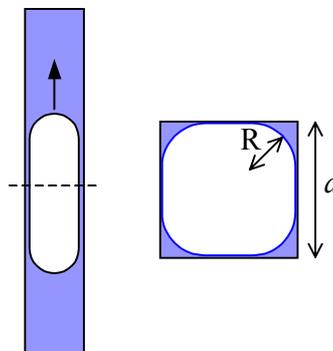


Figure X.5 : Rayon de courbure dans un coin (vue de face et coupe).

L'expression du rayon de courbure  $R$  est énoncée par Dong et Chatzis (1995) dans une situation de mouillage partiel ( $\theta < \pi/4$ ). Lorsque le liquide est complètement mouillant, cette loi s'écrit :

$$R = a \frac{1}{2 + \sqrt{\pi}} \approx 0,265 a, \quad (\text{X.7})$$

où  $a$  est le côté du tube. Ce rayon de courbure est naturellement le même que celui du ménisque dans la loi de Jurin pour un tube carré (VIII.7).

La vitesse de drainage se déduit comme dans le cas précédent de l'égalité entre la dissipation visqueuse et la gravité. Ransohoff et Radke (1987) ont déterminé le gradient de pression visqueux le long d'une arête. Celui-ci s'écrit :

$$\nabla P = C \frac{\eta V}{R^2}, \quad (\text{X.8})$$

où  $V$  est la vitesse moyenne du liquide dans le coin et  $C$  une constante numérique qui dépend de l'ouverture du coin et vaut 93,9 pour un angle droit. Si on suppose un écoulement quasi-statique ce gradient de pression est équilibré par la gravité, ce qui conduit à l'expression suivante pour la vitesse :

$$V = \frac{\rho g R^2}{C \eta} = 7,5 \cdot 10^{-4} \frac{\rho g a^2}{\eta}. \quad (\text{X.9})$$

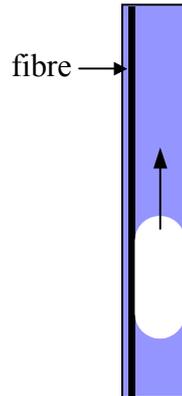
La vitesse de remontée de la bulle  $V_b$  est liée à la vitesse de drainage  $V$  par la conservation du débit de liquide. On obtient ainsi :

$$V_b = 4,8 \cdot 10^{-5} \frac{\rho g a^2}{\eta}. \quad (\text{X.10})$$

Cette relation rend très bien compte des résultats expérimentaux comme on peut le constater sur la figure X.4 (la droite représente en effet cette loi). Certaines vitesses sont inférieures à la valeur prédite ce qui peut s'expliquer par une forme émoussée des coins. Dans cette approche, nous avons simplifié l'écoulement en considérant un remplissage des coins à l'équilibre. Ceci se justifie par la valeur modeste du nombre capillaire correspondante :  $Ca \approx 5 \cdot 10^{-5} (\kappa a)^2$ . Lorsque le nombre capillaire est plus élevé (en mouillage forcé par exemple) les coins se remplissent d'avantage jusqu'à produire une bulle axisymétrique (Kolb et Cerro, 1993).

*Un fil dans un capillaire*

La forme des capillaires précédents est délicate à élaborer. C'est pourquoi nous avons cherché à obtenir une propriété analogue par un moyen plus simple. Nous avons utilisé le système fibre-capillaire imaginé pour l'étude du double front (figure X.23), et inséré une fibre de verre d'un rayon de  $100\ \mu\text{m}$  dans un capillaire cylindrique d'un rayon interne de  $600\ \mu\text{m}$  (figure X.6).



*Figure X.6 : Fibre dans un capillaire.*

Alors qu'une bulle reste coincée dans le tube quand il est lisse, elle remonte si la fibre est présente. Sa vitesse de remontée (avec pour liquide une huile silicone de  $17\ \text{cP}$ ) vaut  $25\ \mu\text{m/s}$ . Cette méthode permet donc d'éliminer facilement une bulle d'air bloquée dans un capillaire. D'autres solutions sont possibles : rainures, filetage ou rugosité à l'intérieur du tube par exemple.



---

## **Conclusion générale**

---

---

---

Le fil conducteur de ce manuscrit est l'*imprégnation* par *capillarité* d'un matériau de texture variée. Dans un premier temps, nous avons montré comment la rugosité d'une surface pouvait amplifier considérablement sa mouillabilité. Une des manières de quantifier cet effet est de comparer l'angle de contact apparent d'un liquide sur une surface rugueuse à son homologue sur une surface lisse, ce dernier étant uniquement piloté par la physico-chimie du solide et du liquide. Trois régimes ont été mis en évidence, en fonction de deux paramètres géométriques indépendants caractérisant la surface : le facteur de rugosité (rapport de la surface réelle sur la surface apparente) et la fraction émergée (fraction de la surface occupée par le sommet de la rugosité). Lorsque le matériau n'est pas mouillé par le liquide, des poches d'air se forment sous le liquide, ce qui rend la surface *ultra-hydrophobe* : une goutte d'eau posée sur ce "tapis de fakir" adopte une forme quasiment sphérique. En mouillage partiel (mais au-delà d'un angle limite  $\theta_0$ ), le liquide épouse le relief de la surface, ce qui amplifie son aire de contact. Le cosinus de l'angle de contact se trouve alors amplifié du facteur de rugosité (régime de *Wenzel*). Enfin, si le liquide est suffisamment mouillant, la rugosité est *imprégnée*, et l'angle de contact sur cette surface mixte solide-liquide réduit. La dynamique du front d'imprégnation suit une loi de diffusion, comme pour les matériaux poreux. Nous avons illustré ces différents régimes au moyen d'une surface modèle à picots réguliers, qui conduit à un accord quantitatif très satisfaisant entre théorie et expériences. La généralisation à des textures plus complexes et la prise en compte de l'hystérésis restent cependant des problèmes ouverts.

Nous nous sommes ensuite intéressés au mouvement spontané d'un double index de liquide à l'intérieur d'un tube capillaire (*bigoutte filante*), pour lequel la force motrice résulte de la différence des tensions interfaciales entre les liquides. Un film, simple ou stratifié, reste déposé à l'arrière du train lors de son déplacement. En particulier, un film du premier liquide peut s'intercaler entre le tube et le second liquide, jouant ainsi le rôle d'un lubrifiant. Cet effet permet d'entraîner à moindre effort une espèce très visqueuse dans un capillaire étroit. L'épaisseur du lubrifiant est donnée par les lois classiques du mouillage dynamique. En revanche, le second film, qui est déposé sur un premier film *liquide*, est une dizaine de fois plus mince et s'épaissit peu lorsque la vitesse augmente. Nous montrons quels paramètres fixent cette épaisseur, mais un modèle complet reste à bâtir sur ce sujet. Le cas des liquides chimiquement réactifs est également abordé et semble riche d'applications potentielles : dépôt d'un film de polymère (*bigoutte fileuse*), élaboration et déplacement d'un piston ajusté au capillaire. Enfin, nous avons tenté d'élargir le champ d'application de ce système à des géométries moins canalisées comme les cellules de Hele-Shaw.

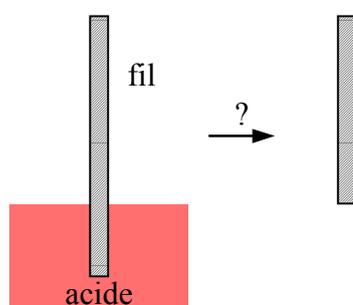
Nous nous sommes enfin intéressés à l'imprégnation de matériaux poreux, dont le domaine d'application est extrêmement large. En particulier, nous avons vérifié dans quelle mesure il était possible de modéliser un poreux en une série de tubes capillaires. Par exemple, la loi d'imprégnation de Washburn, élaborée au début du siècle pour des capillaires cylindriques, reste valable ; elle est même (paradoxalement) mieux obéie dans des poreux que dans les capillaires. En effet, l'envahissement de milieux très confinés est plus lent, ce qui atténue l'effet des angles dynamiques. En revanche, la taille caractéristique à laquelle cette loi donne accès (qui est le rayon du tube pour un capillaire) est difficile à interpréter dans le cas d'un poreux : on déduit en général des expériences une taille nettement inférieure à celle des pores, que nous interprétons comme une combinaison d'un rayon hydraulique, lié à la dissipation visqueuse, et d'un rayon de Laplace, lié à la force motrice. L'indépendance de ces paramètres laisse présager un pilotage fin des propriétés d'imprégnation. Une autre différence que nous montrons entre poreux et tube capillaire est la dilution du front d'imprégnation : dans un poreux, le passage du matériau saturé au matériau sec est graduel. Les parties les plus étroites utilisent en effet les pores les plus gros comme réservoirs et sont donc plus rapidement envahies. Cet effet peut expliquer la dispersion des résultats selon la méthode utilisée pour suivre l'imprégnation. Une interprétation plus précise de la dilution du front en fonction de la géométrie du poreux reste cependant ouverte.

## XI. Fabrication de pointes

Cette expérience a été réalisée avec Aurélien Vigano et Jérôme Vierling au cours d'un projet de troisième année à l'École Polytechnique. Elle a été encouragée par des discussions avec Howard Stone.

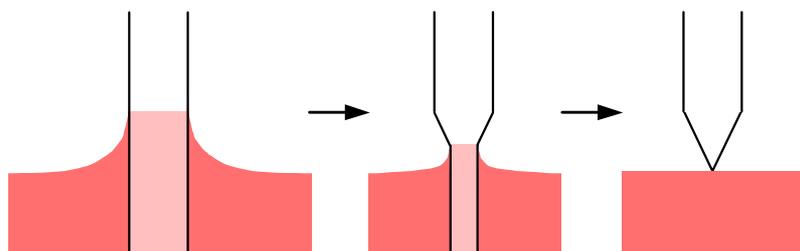
### *Fil plongé dans un liquide corrosif*

Plongeons partiellement un fil métallique dans un bain d'acide. Le résultat naturellement attendu est la disparition de la partie immergée du fil, le profil de la coupure étant parfaitement plan.



*Figure XI.1 : Fil plongé dans un bain d'acide.*

En réalité, l'acide mouille le métal si bien qu'un ménisque se développe autour du fil. L'extension verticale de ce dernier dépend du rayon de la tige : le liquide monte d'autant plus haut que le fil est gros (bien entendu, si ce rayon est très grand devant la longueur capillaire, la courbure de la tige n'entre plus en compte et on retrouve la hauteur classique d'un ménisque sur un plan donnée par la relation (II.12)). Comme le liquide attaque progressivement le solide qui est en dessous du ménisque, le rayon du fil diminue. Le ménisque se fixe alors à un niveau plus faible qui correspond à ce rayon local de la fibre. L'itération de processus conduit donc à l'élaboration de pointes comme il est schématisé sur la figure XI.2.



*Figure XI.2 : Evolution du ménisque conduisant à la formation de pointes.*

Cette forme conique a été expérimentalement observée par Takahashi (1990) sur des tiges de verre attaquées par de l'acide fluorhydrique. Le cliché de la figure XI.3 illustre une pointe obtenue par cette technique.

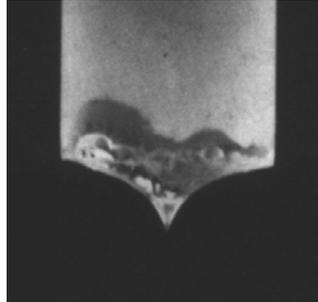


Figure XI.3 : Tige de verre de 2,5 mm de rayon après son immersion dans de l'acide fluorhydrique, d'après Takahashi (1990).

L'évolution de la hauteur du ménisque en fonction du rayon de la fibre n'est pas tout à fait linéaire. James (1974) propose une résolution approchée du profil du ménisque et déduit la relation suivante :

$$h \approx R[\ln(4\kappa^{-1}/R) - 0,577], \quad (\text{XI.1})$$

où  $h$  est la hauteur du ménisque,  $\kappa^{-1}$  la longueur capillaire et  $R$  le rayon de la tige, supposé petit devant  $\kappa^{-1}$ . Tant que le rayon de la fibre reste inférieur à  $\kappa^{-1}$ , cette formule est en bon accord avec les résultats des calculs numériques de Huh et Scriven (1969). Le graphe de la figure XI.4 représente ainsi le profil  $h(R)$  obtenu avec de l'eau ( $\kappa^{-1} = 2,7$  mm). Son allure semble effectivement rendre compte de la forme de la pointe précédente.

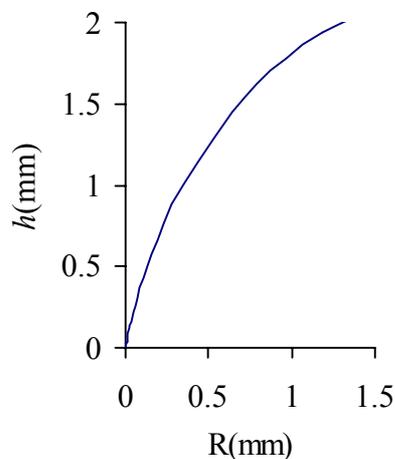
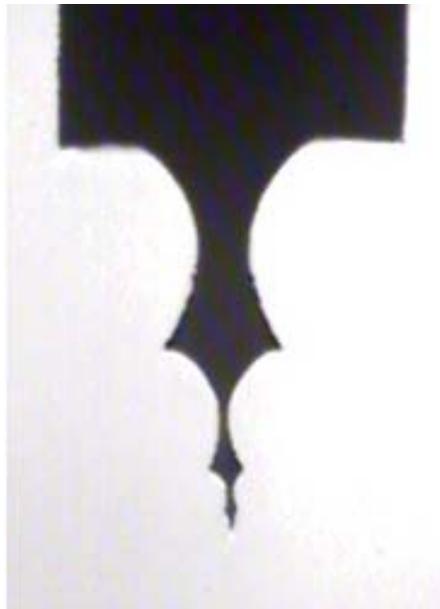


Figure XI.4 : Profil déduit de la relation de James (XI.1) avec ( $\kappa^{-1} = 2,7$  mm).

*Une forme originale*

Plongeons quelques centimètres d'un fil de cuivre de 0,5 mm de rayon (gros fil électrique) dans une solution concentrée d'acide nitrique (environ 50%). Un bouillonnement intense se produit au contact entre le métal et l'acide : la réaction est en effet fortement exothermique et produit des oxydes d'azote gazeux. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  bleutés sont convectés vers le fond du bûcher et la solution se colore progressivement. Au bout d'environ 20 minutes, la réaction cesse et la partie immergée du fil a complètement disparue. On peut alors retirer la partie indemne et observer son extrémité sous microscope. Le profil obtenu est représenté sur le cliché de la figure XI.5.

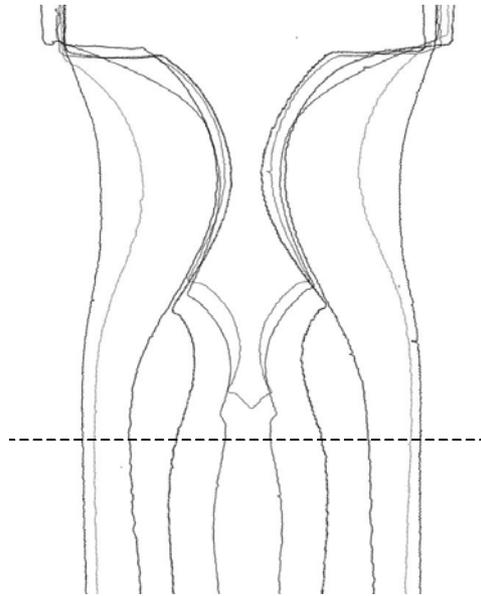


*Figure XI.5 : Pointe formée par l'attaque d'un fil de cuivre par de l'acide nitrique.*

Le profil n'est pas du tout celui attendu : des points de rebroussement apparaissent et la géométrie de cette pointe semble self-similaire! La présence de pentes inversées est contraire à l'argument précédemment évoqué qui prédit une décroissance monotone du rayon du fil lorsque l'on va vers le bout de la pointe.

Afin d'interpréter ce surprenant résultat, nous avons réalisé un suivi vidéo au moyen d'une caméra munie d'un objectif macro fortement grossissant. Contrairement à notre attente, le ménisque ne descend pas progressivement mais reste ancré sur sa position initiale. Il finit par se décrocher soudainement pour se fixer sur le premier point de rebroussement. Ce phénomène se reproduit plusieurs fois et nous avons ainsi pu observer quatre sauts consécutifs.

Ces observations ont été complétées par un historique visuel de l'attaque par l'acide. Pour cela, nous avons successivement plongé des fils de cuivre identiques dans un bain d'acide (neuf) en les retirant au bout de temps différents (2, 5, 10, 15 et 20 minutes). Les profils obtenus sont superposés sur la figure XI.6.



*Figure XI.6 : Superposition des profils du fil de cuivre au cours de son attaque par l'acide (les tirets symbolisent la surface du liquide).*

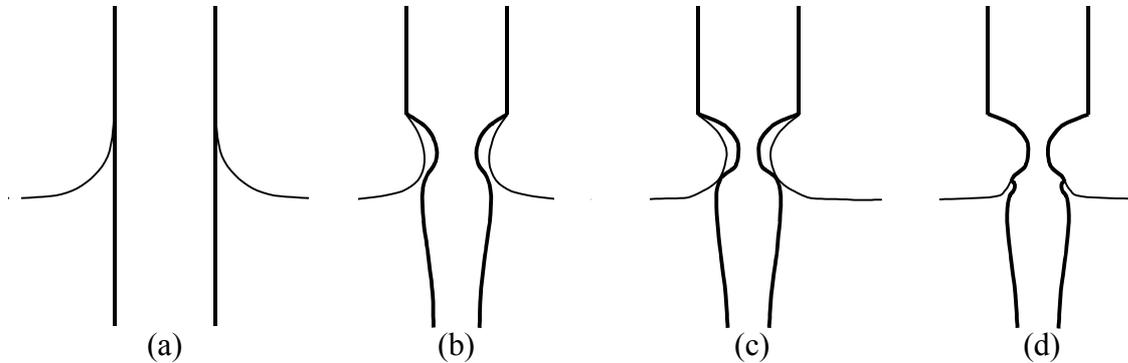
Dès les premières minutes, un pincement est observé : la partie du métal située juste en dessous du ménisque est plus vigoureusement attaquée que le reste. Tant que le ménisque reste ancré, ce pincement s'amplifie. L'accrochage est favorisé par la formation du cône sous la ligne de contact, un ménisque montant en effet plus haut sur un cône que sur un cylindre droit. Cette remarque est illustrée par la figure XI.7 dans un cas unidimensionnel.



*Figure XI.7 : Ménisque sur un plan incliné.*

Lors de la dégradation du métal, le ménisque s'incurve afin d'épouser la pente de la pointe au niveau de la ligne de contact. Si le pincement est suffisamment développé, l'interface liquide-air finit par atteindre un point de la tige situé plus bas. À ce moment, le ménisque décroche et

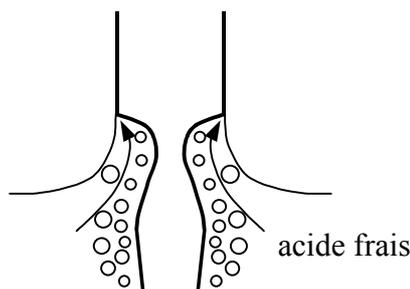
vient s'ancrer sur ce point. L'itération de ce mécanisme illustré sur la figure XI.8 conduit ainsi à la forme particulière observée.



*Figure XI.8 : Formation d'une plume : (a) ménisque initial, (b) pincement sous le ménisque, (c) décrochage, (d) second ancrage.*

#### *Effet de la convection*

Les points de rebroussements observés résultent d'une attaque particulièrement féroce de l'acide dans le proche voisinage de la ligne de contact. Cet effet est lié à l'importante convection dont cette région est le siège : à l'échelle de la pointe, on assiste à une véritable éruption de bulles d'oxyde d'azote (figure XI.9). La convection associée favorise donc l'apport d'acide neuf sous le bord du ménisque.

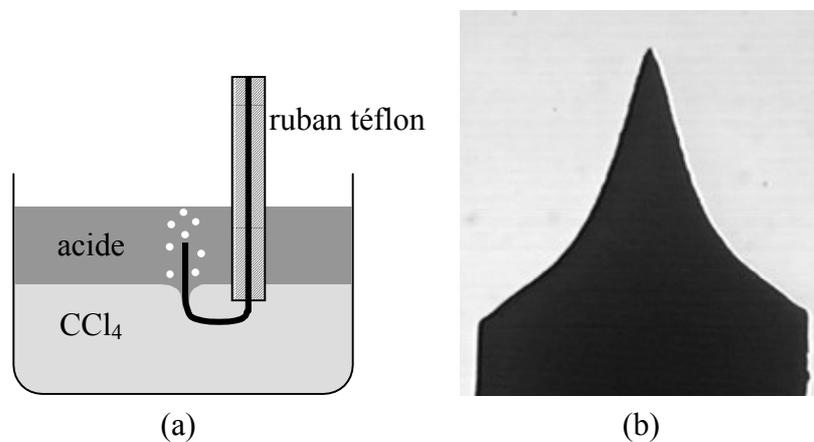


*Figure XI.9 : Convection issue du dégagement gazeux.*

Si on limite le dégagement gazeux en diluant l'acide ou en immergeant très peu le fil, on n'observe plus qu'une pointe unique. Le ménisque reste ancré même dans ce cas, la forme de la pointe résulte alors de la cinétique de l'attaque chimique. Remarquons également qu'un pincement trop accentué peut sectionner la pointe avant que le ménisque n'ait décroché (c'est ce que nous observons en utilisant un fil très fin).

*Une pointe inversée*

Pour conclure, on peut se demander s'il n'est pas possible d'inverser le sens de la convection en faisant partir les bulles "vers le bas". Il suffit pour cela de verser le bain d'acide au-dessus d'une phase organique plus dense comme du tétrachlorure de carbone. Si le fil perce l'interface entre les deux liquides, le ménisque est orienté vers le bas (l'acide est mouillant) et les bulles partent donc dans le sens opposé. Ce montage expérimental est schématisé sur la figure XI.10a. On obtient alors une pointe "classique" sans points de rebroussement (figure XI.10b).



*Figure XI.10 : (a) Montage expérimental permettant d'inverser la convection, (b) pointe obtenue alors.*

Cette description demeure très qualitative et une résolution numérique serait probablement nécessaire pour déterminer le rôle exact de tous les paramètres : effet de la convection, cinétique de la corrosion, diamètre du fil ou encore profondeur de l'immersion. L'élaboration de pointes par attaque chimique n'est cependant pas dépourvue d'intérêt pratique puisqu'elle permet par exemple de réaliser certains raccords de fibres optiques ou des pointes d'AFM.

## Annexe 1 : Quelques systèmes de bigouttes

Les tableaux suivants énumèrent quelques couples de bigouttes que nous avons testés. Nous avons précisé dans chaque cas les caractéristiques principales du système (ménisque normal ou inversé, tendance à la formation de lobes...). Nous mentionnons également les valeurs des tensions interfaciales lorsqu'elles ont été évaluées (en mN/m).

### Tube en verre

#### *Eau en tête*

Liquide 2	Remarques	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_{12}$	$\Delta\gamma$
éther	normal, très rapide	72,8	17	11	44,8
acétate d'éthyle	normal	72,8	23,9	~ 13	35,5
perfluorodécane	normal	72,8	16	37	19
toluène	normal	72,8	28,3		
huile silicone V20	normal	72,8	20,6		
huile de ricin	autolubrification	72,8	> 30		
décane	$\theta_{12}$ partiel?	72,8	28,8	~ 9	35

#### *Éthylène glycol en tête*

Liquide 2	Remarques	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_{12}$	$\Delta\gamma$
huiles silicone 47V	normal	47,7	20,3	18	9,3
toluène	lobes	47,7	28,3	8,9	10,5
éther	lobes	47,7	17		
hexadécane	normal	47,7	27		
heptane	normal	47,7	20		
cyclohexane	normal	47,7	25,5		
chloroforme	lobes	47,7	27		
perfluorodécane	normal	47,7	16		

*Solution de SDS (à 5 c.m.c) en tête*

<b>Liquide 2</b>	<b>Remarques</b>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_{12}$	$\Delta\gamma$
huiles silicone 47V	normal	37	20,6	10	6,4
heptane	normal	37	20		
cyclohexane	normal	37	25,5		
perfluorodécane	normal	37	16		
huile de ricin	autolubrification	37	> 30		
toluène	lobes	37	28,3	6,4	2,3
éther	rapide, lobes	37	17		
décane	rapide, lobes	37	28,8		

*Liquides variés en tête*

<b>Liquide 1</b>	<b>Liquide 2</b>	<b>Remarques</b>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_{12}$	$\Delta\gamma$
ac. d'éthyle	perfluorodécane	normal	23,9	16	5,5	2,4
glycérol	éther	normal	63	17		
éthanol	huile 47V20	lobes	22,7	20,6	1,5	0,6
éthanol	perfluorodécane	inversé	22,7	16		
méthanol	perfluorodécane	inversé	22,6	16		
cyclohexane	méthanol	inversé	25,5	22,6		
hexadécane	méthanol	inversé	27	22,6		

## Tube en polyéthylène

Ce matériau possède une tension critique  $\gamma_c$  évaluée à 31mN/m. Un liquide possédant une tension supérieure à cette limite ne mouillera que partiellement le polyéthylène.

Liquide 1	Liquide 2	Remarques	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\gamma_{12}$	$\Delta\gamma$
éthanol	huile 47V20	inversé	22,7	20,3	1,5	3,9
méthanol	huile 47V20	inversé	22,6	20,3		
méthanol	heptane	inversé	22,6	20		
cyclohexane	méthanol	lobes	25,5	22,6		
éthanol	perfluorodécane	$\theta_{12}$ partiel?	22,7	16		
hexadécane	perfluorodécane	normal	27	16	8	3
cyclohexane	perfluorodécane	normal	25,5	16		
huile 47V20	perfluorodécane	normal	20,6	16		
toluène	perfluorodécane	normal	28,5	16		



## Annexe 2 : Dissipation dans une goutte lubrifiée

Lors de l'étude de l'étude des bigouttes auto-lubrifiées, nous avons simplifié le problème en supposant que le second liquide, quand il a une vitesse élevée, se comportait en quelque sorte comme un solide. Dans ce cas, l'écoulement du film lubrifiant est simple : il s'agit d'un écoulement de Couette. Nous allons ici aborder le cas intermédiaire où la viscosité du second liquide est grande mais pas infinie.

### Mesure de l'épaisseur

Pour simplifier les calculs, nous nous placerons dans le référentiel du bouchon, le tube se déplaçant à la vitesse  $-V$ . Le débit global du liquide dans le bouchon est donc nul. Si nous omettons les effets de bord, les écoulements des deux liquides ont donc l'allure décrite sur la figure A2.1.

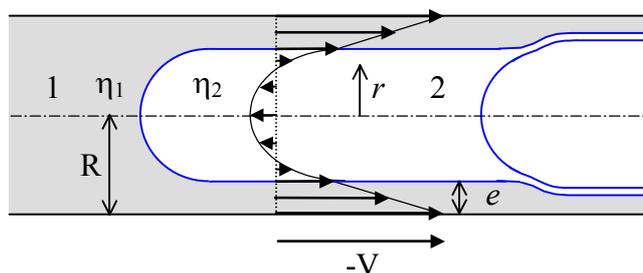


Figure A2.1 : Écoulements des deux liquides au niveau du bouchon (l'échelle est très exagérée).

Les gradients de pression responsables de l'immobilité de la goutte (dans le référentiel de cette dernière) ont la direction de l'axe du tube. Sur une coupe transversale, la pression pour un liquide donné est constante (sinon des écoulements radiaux apparaîtraient). La courbure cylindrique de l'interface induit un décalage de pression constant entre les deux liquides. Ceux-ci sont donc soumis au même gradient de pression  $\nabla P$ .

La loi de Navier-Stokes exprimée en coordonnées cylindriques décrit ces écoulements :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial v}{\partial r} \right) = - \frac{\nabla P}{\eta}, \quad (\text{A2.1})$$

$v$  étant la vitesse locale (parallèle à l'axe) et  $\eta$  la viscosité du liquide. La solution générale de cette équation est de la forme :

$$v_1(r) = -\frac{\nabla P}{4\eta_1} r^2 + A_1 \ln(r/R) + B_1, \quad (\text{A2.2})$$

A et B étant des constantes qui dépendent des conditions aux limites (non-glissement sur une surface solide, continuité des vitesses et des contraintes à une interface liquide / liquide). Nous pouvons ainsi déterminer les vitesses d'écoulement des deux liquides.

- Liquide 2 (l'huile visqueuse) :  $0 \leq r \leq R - e$

La vitesse est définie en  $r = 0$ ,  $A_2$  est donc nul.

Nous en déduisons pour la vitesse :

$$v_2(r) = -\frac{\nabla P}{4\eta_2} r^2 + B_2, \quad (\text{A2.3})$$

et pour la contrainte à l'interface liquide / liquide :

$$\eta_2 \frac{\partial v_2}{\partial r} \Big|_{R-e} = -\frac{\nabla P}{2} (R - e). \quad (\text{A2.4})$$

- Liquide 1 (le film intercalaire) :  $R - e \leq r \leq R$

En  $r = R$ , le liquide suit la paroi, ce qui se traduit par :

$$B_1 = \frac{\nabla P}{4\eta_1} R^2 - V. \quad (\text{A2.5})$$

La contrainte à l'interface liquide / liquide est donnée par :

$$\eta_1 \frac{\partial v_1}{\partial r} \Big|_{R-e} = -\frac{\nabla P}{2} (R - e) + \eta_1 \frac{A_1}{R - e}. \quad (\text{A2.6})$$

La continuité des contraintes implique donc l'annulation de  $A_1$ , ce qui permet de déterminer l'expression de la vitesse :

$$v_1(r) = \frac{\nabla P}{4\eta_1} (R^2 - r^2) - V. \quad (\text{A2.7})$$

La continuité de la vitesse à l'interface liquide / liquide donne accès à  $B_2$  :

$$B_2 = \frac{\nabla P}{4\eta_1} (2Re - e^2) + \frac{\nabla P}{4\eta_2} (R - e)^2 - V. \quad (\text{A2.8})$$

Nous avons à présent les deux lois de vitesse, il reste donc à lier la vitesse  $V$  au gradient de pression  $\nabla P$ . Le débit global  $q_2$  du liquide 2 est nul dans le référentiel choisi, ce qui s'écrit :

$$q_2 = \int_0^{R-e} 2\pi r v_2(r) dr = 0. \quad (\text{A2.9})$$

La résolution de cette intégrale donne :

$$\nabla P = \frac{V}{(R-e)^2/8\eta_2 + (2Re - e^2)/4\eta_1}. \quad (\text{A2.10})$$

Cette expression nous permet alors de déterminer le débit  $q_1$  du liquide intercalaire en fonction de son épaisseur  $e$ :

$$q_1 = \int_{R-e}^R 2\pi r v_2(r) dr = 2\pi V R^2 \left[ \frac{(1 - (1-x)^2) - (1 - (1-x)^4)/2}{(1-x)^2 \eta_1 / \eta_2 + 2(2x - x^2)} - (1 - (1-x)^2)/2 \right], \quad (\text{A2.11})$$

$$\text{avec } x = e/R.$$

Ce même débit nous est donné expérimentalement par la diminution  $\Delta l$  de la longueur du premier index lorsque celui-ci a parcouru la distance  $L$  :

$$q_1 = -\pi R^2 V \frac{\Delta l}{L}. \quad (\text{A2.12})$$

Un développement à l'ordre 2 de l'expression (A2.11) conduit ainsi à la relation :

$$\left(\frac{e}{R}\right)^2 - \left(\frac{\Delta l}{L} - \frac{\eta_1}{2\eta_2}\right) \frac{e}{R} - \frac{\eta_1}{\eta_2} \frac{\Delta l}{L} = 0. \quad (\text{A2.13})$$

### *Comparaison avec le calcul de Schwartz*

Schwartz *et al.* (1986) ont repris le problème de Bretherton en considérant que l'index de liquide n'est pas poussé par de l'air, de viscosité négligeable, mais par un liquide visqueux. Dans ce cas, l'épaisseur du film intercalaire déposé à l'arrière de l'index est donnée par la loi de Bretherton corrigée d'un facteur qui dépend du rapport de viscosité des deux liquides :

$$e = f(m) R (\eta_1 V / \gamma)^{2/3}, \text{ avec } m = \frac{e}{R} \frac{\eta_2}{\eta_1}. \quad (\text{A2.14})$$

La fonction  $f(m)$  a été déterminée numériquement. Elle tend vers 1,34 lorsque la viscosité  $\eta_2$  est nulle (loi de Bretherton) et vers 2,12 si cette viscosité est infinie (loi limite de Schwartz-Bretherton). Les auteurs ont proposé l'expression analytique suivante qui l'approche avec une très bonne précision :

$$f(m) \approx \frac{1,34}{2} \left[ 1 + 2^{2/3} + (2^{2/3} - 1) \tanh(1.2 \log_{10} m + 0.12) \right]. \quad (\text{A2.15})$$

Nous avons essayé de vérifier expérimentalement cette loi en mesurant l'épaisseur du film intercalaire laissé à l'arrière d'une bigoutte éthylène glycol / huile silicone pour des huiles de différentes viscosités. La comparaison avec l'expression (A2.15) est représentée sur la figure A2.2.

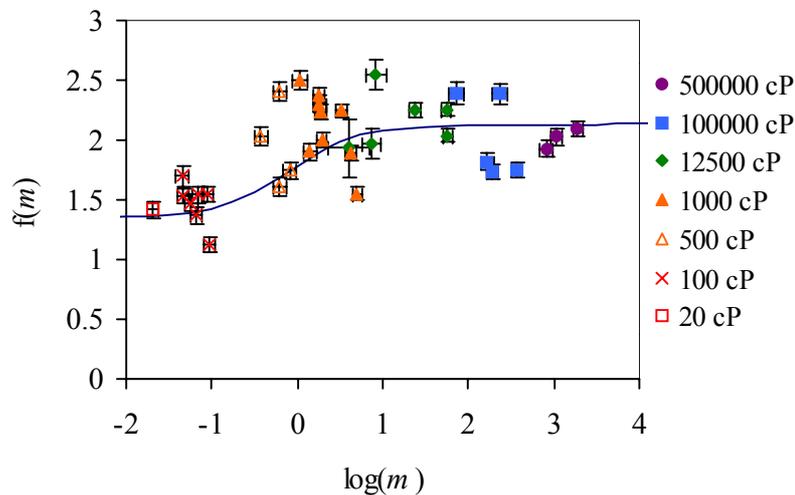


Figure A2.2 : Comparaison de l'expression (A2.15) (trait continu) avec nos mesures expérimentales.

Les résultats expérimentaux sont dispersés mais l'accord avec l'expression (A2.15) est relativement correct. Nous attribuons la dispersion à des impuretés qui pourraient être présentes dans l'huile ou dans l'éthylène glycol et joueraient le rôle de tensioactifs. Néanmoins, l'utilisation de la loi limite de Schwartz-Bretherton (IV.6) lorsque la viscosité de l'huile dépasse 1000 cP apparaît justifié.

## Annexe 3: Doubles anneaux

Lors de nos expériences de fermeture et d'ouverture spontanée d'anneaux de liquides, les pressions de Laplace liées aux courbures des interfaces compensent la friction visqueuse sur les parois de la cellule.

*Loi de Poiseuille en géométrie cylindrique*

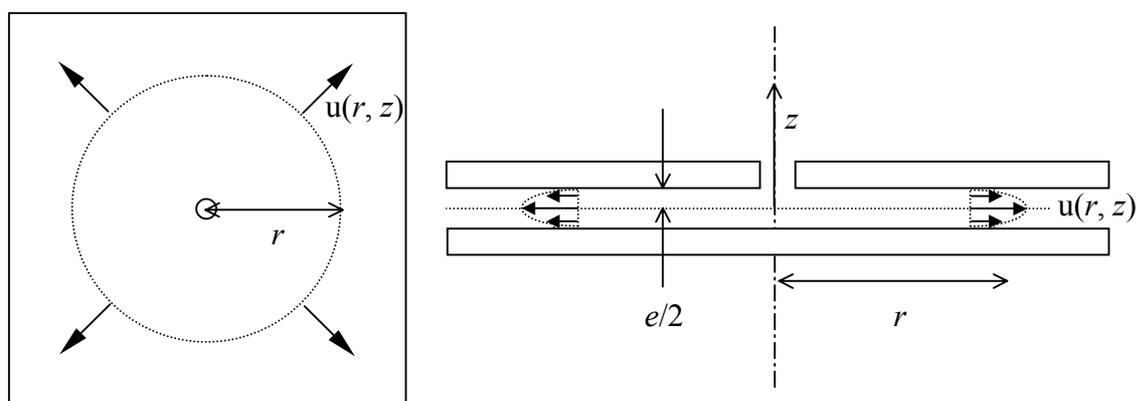


Figure A3.1 : Écoulement dans une cellule de Hele-Shaw de symétrie cylindrique.

Le calcul d'un écoulement de Poiseuille dans une symétrie cylindrique est largement développé dans l'ouvrage de Middelmann (1995) et ne présente aucune difficulté. Il conduit au profil de vitesses suivant :

$$u(r, z) = -\frac{3q}{\pi e^3 r} (z^2 - e^2 / 4), \quad (\text{A3.1})$$

où  $q$  désigne le débit du liquide (positif s'il est centrifuge) et  $e$  l'espacement entre les plaques.

La différence de pression (ou perte de charge) entre deux points situés à des distances  $r_1$  et  $r_2$  du centre de la cellule est alors donné par la relation :

$$\Delta P_{12} = -\frac{6\eta q}{\pi e^3} \ln(r_1 / r_2). \quad (\text{A3.2})$$

*Cicatrisation d'un trou*

Nous définissons par  $r_1$  et  $r_2$ , les deux rayons internes et externes de l'anneau comme décrit sur la figure A3.2 :

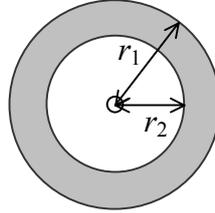


Figure A3.2 : Rayons de l'anneau.

Le débit de liquide  $q$  est donné par :

$$q = 2\pi e r_2 \frac{dr_2}{dt} = \pi e \frac{dr_2^2}{dt} \quad (\text{A3.3})$$

Si  $R$  est le rayon du disque initial, la conservation du volume impose :

$$r_1^2 - r_2^2 = R^2, \text{ et donc } dr_1^2 = dr_2^2. \quad (\text{A3.4})$$

L'expression du débit (A3.3) reste donc inchangée si on la décrit en fonction de la variation du rayon  $r_1$ . En toute rigueur, le volume n'est pas tout à fait conservé car une petite quantité de liquide est perdue dans le film laissé à l'arrière de l'anneau, mais cette variation est tout à fait négligeable.

Malgré le prémouillage, l'angle dynamique  $\theta_d$  au niveau du ménisque interne intervient. L'expression de la pression motrice devient alors :

$$\Delta P_{12} = \frac{\gamma}{r_1} + \frac{\gamma}{r_2} - \frac{2\gamma}{e} (1 - \cos \theta_d). \quad (\text{A3.5})$$

L'angle dynamique est lié à la vitesse d'avancée du coin de liquide par la loi de Tanner (III.22):

$$\theta_d = (6\Gamma)^{1/3} (\eta V / \gamma)^{1/3}, \text{ avec } V = - dr_2/dt, \quad (\text{A3.6})$$

le paramètre  $\Gamma$  étant de l'ordre de 4 dans un cas prémouillé.

Si nous linéarisons la relation (A3.5) en tenant compte de (A3.4) et de (A3.6), nous obtenons l'équation du mouvement suivante :

$$-\frac{3\eta}{e^2} r_2 \frac{dr_2}{dt} \ln \frac{(R^2 + r_2^2)^{1/2}}{r_2} = \gamma \left( \frac{1}{(R^2 + r_2^2)^{1/2}} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\gamma(6\Gamma)^{2/3}}{e} \left( \frac{\eta}{\gamma} \frac{dr_2}{dt} \right)^{2/3}. \quad (\text{A3.7})$$

Posons :  $x = \frac{r_2}{R}$ , la relation (A3.7) s'écrit alors :

$$-\tau_1 \ln(1 + 1/x^2) x \frac{dx}{dt} + \left( -\tau_2 \frac{dx}{dt} \right)^{2/3} = 1/x + 1/(1+x^2)^{1/2},$$

avec

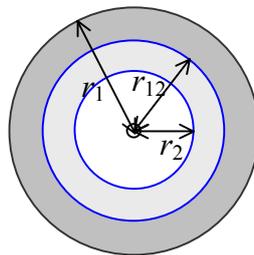
$$\tau_1 = \frac{6\eta R^3}{\gamma e^2} \text{ et } \tau_2 = \frac{6\Gamma \eta R^{5/2}}{\gamma e^{3/2}}.$$

(A3.8)

La fermeture du trou est donc caractérisée par deux temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , le premier étant lié à la dissipation visqueuse dans la couronne et le second à la dissipation dans le coin proche du bord du rayon intérieur. L'équation (A3.8) a été intégrée par une simple méthode de type Newton. La solution obtenue, illustrée dans la figure VI.8b, s'ajuste très bien aux données expérimentales.

### *Inflation spontanée d'une bulle*

Il s'agit à présent d'un double anneau, ce qui ajoute un rayon de courbure intermédiaire  $r_{12}$  entre  $r_1$  et  $r_2$  :



*Figure A3.3 : Rayons du double anneau.*

Si nous notons  $R_1$  et  $R_{12}$  les deux rayons des disques initiaux (avant la formation du trou d'air), la conservation du volume de liquide permet d'exprimer les rayons  $r_{12}$  et  $r_2$  en fonction de  $r_1$  :

$$r_{12} = R_1 \left[ \left( r_1 / R_1 \right)^2 - 1 + \left( R_{12} / R_1 \right)^2 \right]^{1/2}, \text{ et } r_2 = R_1 \left[ \left( r_1 / R_1 \right)^2 - 1 \right]^{1/2}. \quad (\text{A3.9})$$

Lors de l'ouverture de la bulle, les anneaux s'amincissent et la dissipation dans le ménisque extérieur devient prépondérante. L'angle dynamique  $\theta_d$  atténue ainsi la pression motrice :

$$\Delta P = - \frac{2 \Delta \gamma}{e} \cos \theta_d + \frac{\gamma_1}{r_1} + \frac{\gamma_{12}}{r_{12}} + \frac{\gamma_2}{r_2}. \quad (\text{A3.10})$$

Cet angle dynamique est à nouveau donné par la loi de Tanner-de Gennes :

$$\theta_d = (6\Gamma)^{1/3} (\eta V / \gamma)^{1/3}, \text{ avec } V = - dr_1 / dt, \quad (\text{A3.11})$$

le paramètre  $\Gamma$  étant de l'ordre de 5 car la cellule est prémouillée. Posons  $y = r_1 / R_1$  et  $Y = R_{12} / R_1$ , et linéarisons l'équation (A3.10), nous obtenons :

$$- \tau_1 y \ln \left( 1 - \frac{1}{y^2} \right) \frac{dy}{dt} + \left( \tau_2 \frac{dy}{dt} \right)^{2/3} = 1 - \frac{e}{2 R_1 \Delta \gamma} \left( \frac{\gamma_1}{y} + \frac{\gamma_{12}}{(y^2 - 1 + Y^2)^{1/2}} + \frac{\gamma_2}{(y^2 - 1)^{1/2}} \right),$$

avec

$$\tau_1 = \frac{6 \eta R_1^2}{e \Delta \gamma}, \text{ et } \tau_2 = 6 \Gamma \frac{\eta R_1}{\gamma_1} \left( \frac{\gamma_1}{2 \Delta \gamma} \right)^{3/2}. \quad (\text{A3.12})$$

Cette équation ressemble beaucoup à l'équation (A3.12) de la fermeture spontanée d'un trou d'air dans un seul liquide. Sa résolution numérique par la méthode de Newton, représentée sur la figure VI.12, est fidèle aux mesures expérimentales.

Lorsque l'anneau devient très grand ( $y$  tend vers l'infini), l'expression (A3.12) se simplifie considérablement :

$$\tau_2 \frac{dy}{dt} \rightarrow 1, \text{ pour } y \rightarrow \infty,$$

et nous obtenons ainsi la vitesse limite :

$$V_{\text{lim}} = \frac{\gamma_1}{6 \Gamma \eta} \left( \frac{2 \Delta \gamma}{\gamma_1} \right)^{3/2}. \quad (\text{A3.13})$$

L'application numérique est également en bon accord avec les données expérimentales.

---

## Bibliographie

- Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th edition Wiley, 352-361 (1997)
- Aussillous, P. & Quéré, D. "Quick deposition of a fluid on the wall of a tube", *Phys. Fluids* **12**, 2367-2371 (2000)
- Bain, C., Burnett-Hall, G. & Montgomerie, R. "Rapid motion of liquid drops", *Nature* **372**, 414-415 (1994)
- Barthlott, W. & Neinhuis, C. "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces", *Planta* **202**, 1-8 (1997)
- Bear, J. *Dynamics of fluids in porous media*  
American Elsevier, Environmental science series (1972)
- Bernardier, M.G. "A capillary microstructure of the wetting front", *Transport in Porous Media* **30**, 251-265 (1998)
- Bico, J., Marzolin, C. & Quéré, D. "Pearl drops", *Europhys. Lett.* **47**, 220-226 (1999)
- Bico, J. & Quéré, D. "Liquid trains in a tube", *Europhys. Lett.* **51**, 546-550 (2000)
- Borham, A. & Rungta, K.K. "An experimental study of the radial penetration of liquids in thin porous substrates", *J. Colloid Interface Sci.* **158**, 403-411 (1993)
- Bouasse, H. *Capillarité*, Delagrave (1924)
- Bretherton, F.P. "The motion of long bubbles in tubes", *J. Fluid Mech.* **10**, 166-188 (1961)
- Bruinsma, R., Di Meglio, J.M., Quéré, D. & Cohen-Addad, S.  
"Formation of Soap Films from Polymer Solutions", *Langmuir* **8**, 3161-3167 (1992)
- Carman, P.C. "Fluid flow through granular beds",  
*Trans. Inst. Chem. Eng. London* **15**, 150-166 (1937)
- Cassie, A.B.D. & Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944)
- Chatzis, I. & Dullien, F.A.L. "Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets: theory versus experiment", *J. Colloid Interface Sci.* **91**, 199-222 (1983)
- Chen, W., Faveed, A.Y., Hsieh, M.C., Öner, D., Youngblood, J. & McCarthy, T.J.  
"Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples",  
*Langmuir* **15**, 3395-3399 (1999)
- Constantinides, G.N. & Payatakes, A.C. "Effects of precursor wetting films in immiscible displacement through porous media", *Transport in Porous Media* **38**, 291-317 (2000)

- Danino, D. & Marmur, A. "Radial capillary penetration into paper: limited and unlimited liquid reservoirs", *J. Colloid Interface Sci.* **166**, 245-250 (1994)
- Daoud, M. & Williams, C. *La Juste Argile*, EDP Science (1996)
- Dettre R.H. & Johnson, R.E. "Contact Angle", in *Wettability and Adhesion*, *Adv. Chem. Ser.* **43**, 136 (1964)
- Diggins, D., Fokkink, L.G.J. & Ralston, J. "The Wetting of Angular Quartz Particles: Capillary Pressure and Contact Angles", *Colloid and Surfaces* **44**, 299-313 (1990)
- Dobbs, H. "Line Tension of n-Alkanes on Water from a Cahn-Type Theory", *Langmuir* **15**, 2586-2591 (1999)
- Domigues dos Santos, F. & Ondarçuhu, T. "Free-Running Droplets", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2972-2976 (1995)
- Dong, M. & Chatzis, I. "The imbibition and flow of a wetting liquid along the corners of a square capillary tube", *J. Colloid Interface Sci.* **172**, 278-288 (1995)
- Dullien, F.A.L., El-Sayed, M.S. & Batra, V.K. "Rate of Capillary Rise in Porous Media with Nonuniform Pores", *J. Colloid Interface Sci.* **60**, 497-506 (1977)
- Dullien, F.A.L., Lai, F.S.Y. & McDonald, I.F. "Hydrolic continuity of residual wetting phase in porous media", *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 201-218 (1986)
- Dunstan, D. & White, L.R. "A Capillary Pressure Method for Measurement of Contact Angles in Powders and Porous Media", *J. Colloid Interface Sci.* **111**, 60-64 (1986)
- Dussaud, A. & Vignes-Adler, M. "Wetting Transition of n-Alkanes on Concentrated Aqueous Salt Solutions. Line tension Effect", *Langmuir* **13**, 581-589 (1997)
- de Gennes, P.G. "Wetting: statics and dynamics", *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827-863 (1985)
- Gillespie, T. "The spreading of low vapor pressure liquids in paper", *J. Colloid Sci.* **13**, 32-50 (1958)
- Guyon, E., Hulin, J.P. & Petit, L. "Hydrodynamique Physique", *InterEditions / Editions du CNRS*, 375-384 (1991)
- Haines, W.B. "The Hysteresis Effect in Capillary Properties, and the Modes of Moisture Distribution Associated Therewith", *J. Agric. Sci.* **20**, 97-116 (1930)
- Hamraoui, A., Thuresson, K., Nylander, T. & Yaminsky, V. "Can a Dynamic Contact Angle be understood in Terms of a Friction Coefficient?", *J. Colloid Interface Sci.* **226**, 199-204 (2000)
- Hartmut, G., Herminghaus, S., Lenz, P. & Lipowsky, R. "Liquid morphologies on structured surfaces: from microchannels to microchips", *Science* **283**, 46-49 (1999)

- 
- Hazlet, R.D. "Fractal Applications: Wettability and Contact Angle", *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 527-533 (1989)
- Herminghaus, S. "Roughness-induced non-wetting", *Europhys. Lett.* **52**, 165-170 (2000)
- Hoffman, R.L. "A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid gas systems", *J. Colloid Interface Sci.* **50**, 228-241 (1975)
- Hoffman, R.L. "A study of the advancing interface. II. Theoretical prediction of the dynamic contact angle in liquid-gaz systems", *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 470-486 (1983)
- Huh, C. & Scriven, L.E. "Shapes of axisymmetric fluid interfaces of unbounded extent", *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 323-337 (1969)
- Ichimura, K., Oh, S.K. & Nakagawa, M. "Light-driven motion of liquids on a photoresponsive surface", *Science* **288**, 1624-1626 (2000)
- James, D.F. "The méniscus on the outside of a small circular cylinder", *J. Fluid Mech.* **63**, 657-664 (1974)
- Jamin, J. "Mémoire sur l'équilibre et le mouvement des liquides dans les corps poreux", *C. R. H. Acad. Sci. Paris* **50**, 172-176 (1860)
- Jensen, O.E. "Draining collars and lenses in liquid-lined vertical tubes", *J. Colloid Interface Sci.* **221**, 38-49 (2000)
- Joanny, J.F. "Le mouillage", Thèse, Université de Paris 6 (1985)
- Johnson, R.E. & Dettre R.H. "Contact Angle", in *Wettability and Adhesion*, *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 112 (1964)
- Joos, P., van Remoortere, P. & Bracke, M. "The kinetics of wetting in a capillary", *J. Colloid Interface Sci.* **136**, 189-197 (1990)
- Kenis, P. J.A., Ismagilov, R.F. & Whitesides, G.M. "Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning", *Science* **285**, 83-85 (1999)
- Kissa, E. "Capillary sorption in fibrous assemblies", *J. Colloid Interface Sci.* **83**, 265-272 (1981)
- Kolb, W.B. & Cerro, R.L. "The motion of long bubbles in tubes of square cross section", *Phys. Fluids A* **5**, 1549-1557 (1993)
- Kolb, W.B. & Cerro, R.L. "Film flow in the space between a circular bubble and a square tube", *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 302-311 (1993)
- Koponen, A., Kandhai, D., Hellén, E., Alava, M., Hoekstra, A., Kataja, M., Niskanen, K., Sloot, P. & Timonen, J. "Permeability of three-dimensional random fiber webs", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 716-719 (1998)

- Landau, L.D & Levich, B. "Dragging of a liquid by a moving plate", *Acta Physicochim. USSR* **17**, 42-54 (1942)
- Léger, L & Joanny, J.F. "Liquid Spreading", *Rep. Prog. Phys.* 431-486 (1992)
- Lenormand, R. "Liquids in porous media", *J.Phys.: Cond. Mat.* **2**, SA79-SA88 (1990)
- Lenormand, R., Zarcone, C. & Sarr, A. "Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts", *J.Fluid Mech.* **135**, 337-353 (1983)
- Mahadevan, L. & Pomeau, Y. " Rolling droplets", *Phys. Fluids* **11** , 2449 -2453 ( 1999 )
- Marangoni, C. "Über die Ausbreitung der Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen", *Ann. Phys. Chem.* **143**, 337-354 (1871)
- Maris, H. & Balibar, S. "Negatives pressures and cavitation in liquid helium", *Phys. Today* fév. (2000)
- Marmur, A. "Penetration and displacement in capillary systems, dans Modern approach to wettability: theory and applications", *Plenum Press* ,327-358 (1992)
- Marmur, A., Cohen, R.D. "Characterization of Porous Media by the Kinetics of Liquid Penetration: The Vertical Capillaries Model", *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 229-304 (1997)
- Marzolin, C., Smith, S.P., Prentiss, M. & Whitesides, G.M. *Adv. Mater.* **10**, 571 (1998)
- Mazouchi, A., Homsy, G.M. "Thermocapillary migration of long bubbles in cylindrical capillary tubes", *Phys. Fluid* **12**, 542-549 (2000)
- Middelman, S. *Modeling Axisymmetric Flows : Dynamics of Films, Jets, and Drops*, Acad. Press (1995)
- Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T. "Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces", *Langmuir* **16**, 5754-5760 (2000)
- Mumley, T.E., Radke, C.J. & Williams, M.C. "Kinetics of liquid/liquid capillary rise", *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 398-425 (1985)
- Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T. "Preparation of transparent superhydrophobic boehmite and silica films by sublimation of aluminium acetylacetonate", *Adv. Mater.* **11**, 1365-1368 (1999)
- Nakajima, A., Hashimoto, K. & Watanabe, T. "Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties", *Langmuir* **16**, 7044-7047 (2000)
- Neinhuis, C. & Barthlott, W. "Characterisation and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces", *Ann. Bot.* **79**, 667 (1997)

- Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N. & Tsujii, K. "Super-Water-Repellent Fractal Surfaces", *Langmuir* **12**, 2125-2127 (1996)
- Öner, D. & McCarthy, T.J. "Ultrahydrophobic surfaces: effects of topography length scales on wettability", *Langmuir* **16**, 7777-7782 (2000)
- Pezron, I., Bourgain, G. & Quéré, D. "Imbibition of a fabric", *J. Colloid Interface Sci.* **173**, 319-327 (1995)
- Princen, H.M. "Capillary Phenomena in Assemblies of Parallel Cylinders: I. Capillary Rise between Two Cylinders", *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 69-75 (1969)
- Princen, H.M. "Capillary Phenomena in Assemblies of Parallel Cylinders: I. Capillary Rise in Systems with More Than Two Cylinders", *J. Colloid Interface Sci.* **30**, 359-371 (1969)
- Quéré, D. "Fibres et capillaires mouillés", Thèse, Université de Paris 6 (1989)
- Quéré, D. "Inertial capillarity", *Europhys. Lett.* **39**, 533-538 (1997)
- Quéré, D. & Di Meglio, J.M. "The meniscus on a fibre", *Colloid and Interface Sci.* **48**, 141-150 (1994)
- Quéré, D. & de Ryck, A. "Le mouillage dynamique des fibres", *Ann. Phys.* **23** (1998)
- Ransohoff, T.C. & Radke, C.J. "Laminar flow of a wetting liquid along the corners of a predominantly gas-occupied noncircular pore", *J. Colloid Interface Sci.* **121** 392-401 (1988)
- Rayleigh, Lord "On the instability of jets", *Proc. R. Soc. Lond. A* **10** 4-13 (1879)
- Rejmer, K., Dietrich, S. & Napiorkowski, M. "Filling transition for a wedge", *Phys. Rev. E* **60**, 4027-4042 (1999)
- Richard, D. "Situations de mouillage nul", Thèse, Université de Paris 6 (2000)
- Saffman, P.G. & Taylor, G.I. "The Penetration of a Fluid into a Porous Medium or Hele-Shaw Cell Containing a More Viscous Liquid", *Proc. Royal Soc. A* **245**, 312-329 (1958)
- Schäffer, E. & Wong, P. "Contact line dynamics near the pinning threshold: a capillary rise and fall experiment", *Phys. Rev. E* **61**, 5257-5277 (2000)
- Schwartz, L.W., Princen, H.M. & Kiss, A.D. "On the motion of bubbles in capillary tubes", *J. Fluid Mech.* **172**, 259-275 (1986)
- Sharma, R. & Ross, D.S. "Kinetics of Liquid Penetration into Periodically Constricted Capillaries", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 619-624 (1991)
- Shaw, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann (1980)
- Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N. & Tsujii, K. "Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure", *J. Phys. Chem.* **100**, 19512-19517 (1996)

- Siebold, A., Walliser, A., Nardin, M., Oppliger, M. & Schultz, J. "Capillary Rise for Thermodynamic Characterisation of Solid Particle Surface", *J. Colloid Interface Sci.* **186**, 60-70 (1997)
- Smith, A.M. "Cephalopod sucker design and the physical limits to negative pressure", *J. Exp. Biol.* **199**, 949-958 (1995)
- Takahashi, K.M. "Meniscus shapes on small diameter fibers", *J. Colloid Interface Sci.* **134**, 181-187 (1990)
- Tang, L.H. & Tang, Y. "Capillary rise in tubes with sharp grooves", *J. Phys. II France* **4**, 881-890 (1994)
- Tanner, L.H. "The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 1473-1484 (1979)
- Taylor, G.I. "Deposition of viscous fluid on the wall of a tube", *J. Fluid Mech.* **10**, 161 (1961)
- Taylor, G.I. & Michael, D.H. "On making holes in a sheet of fluid", *J. Fluid Mech.* **58**, 625-641 (1973)
- Taylor, B. "Concerning the ascension between two glass plates", *Phil. Trans. Roy. Soc.* (1712)
- Twomey, S.A., Bohren, C.F. & Mergenthaler, J.L. "Reflectance and albedo differences between wet and dry surfaces", *Appl. Opt.* **25**, 431-437 (1986)
- Tzimas, G.C., Matsuura, T., Avraam, D.G., van der Bruggen, W., Constantinides, G.N. & Payatakes, A.C. "The combined effect of the viscosity ratio and the wettability during forced imbibition through nonplanar porous media", *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 27-36 (1997)
- Wagner, T., Neinhuis, C. & Barthlott, W. "Wettability and contaminability of insect wings as a function of their surface sculptures", *Acta Zool.* **77**, 213-225 (1996)
- Washburn, E.W. "The Dynamics of Capillary Flow", *Phys. Rev.* **17**, 273-283 (1921)
- Weislogel, M.M. "Steady Spontaneous Capillary Flow in Partially Coated Tubes", *AIChE Journal* **43**, 645-654 (1997)
- Weislogel, M.M. & Lichter, S. "Capillary flow in an interior corner", *J. Fluid Mech.* **373**, 349-378 (1998)
- Wenzel, R.N. "Resistance of solid surfaces to wetting by water", *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988-994 (1936)
- White, L.R. "Capillary Rise in Powders", *J. Colloid Interface Sci.* **90**, 536-538 (1982)
- Williams, R. "The Capillarity without Walls", *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 287-288 (1981)
- Wolansky, G. & Marmur, A. "Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited", *Colloids and Surfaces A* **156**, 381-388 (1999)

---

Yang Y-W, Zografi, G. & Miller, E.E. "Capillary flow phenomena and wettability in porous media", *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 24-46 (1988)

Zik, O., Moses, E., Olami, Z. & Webman, I. "Scaling of propagating capillary fronts", *Europhys. Lett.* **38**, 509-514 (1997)

Zimmermann, M.H. "How sap moves in trees", *Scient. Am.* **208**, 133-142 (1963)