

Matériaux texturés activables

Martin Coux

▶ **To cite this version:**

Martin Coux. Matériaux texturés activables. Physique [physics]. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. ⟨NNT : 2018PSLET004⟩. ⟨tel-02496951⟩

HAL Id: tel-02496951

https://pastel.hal.science/tel-02496951v1

Submitted on 3 Mar 2020

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

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



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

préparée à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris

Matériaux texturés activables

Tunable textured materials

Ecole doctorale n° 564

Physique en Île-de-France

Spécialité Physique

COMPOSITION DU JURY :

Mme Marie-Caroline JULLIEN
ESPCI, Présidente du jury

Mme Pascale AUSSILLOUS
Université Aix-Marseille, Rapporteur

M. Stéphane DORBOLO
Université de Liège, Rapporteur

M. Frédéric GUITTARD
Université de Nice, Examinateur

M. Christophe CLANET
École Polytechnique, Directeur de thèse

M. David QUÉRÉ
ESPCI, Directeur de thèse

Soutenue par Martin COUX
le 09 janvier 2018

PSL RESEARCH UNIVERSITY PARIS

ESPCI PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS

LadHyX

Merci !

Je dis bonjour à tout le monde : Shalom, Salam, Salut.

Pendant et après la soutenance, j'ai entendu les mots et expressions "esprit d'équipe", "collectif", "collaboration"... De fait, j'ai bénéficié d'énormément de soutien à tous les niveaux, il y a donc beaucoup de gens à remercier pour m'avoir porté et supporté pendant ces trois ans. Quelques mots ou phrases ne suffiront pas à exprimer combien j'ai apprécié mon temps au labo, mais ne vous laissez pas berner par la brièveté de chacune des dédicaces, je peux compter ces années parmi les plus heureuses de ma courte vie et je le dois en grande partie aux personnes citées ici.

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir accepté d'en faire partie. Je remercie Stéphane Dorbolo et Pascale Aussillous d'avoir accepté de rapporter mes travaux, Frédéric Guittard pour le très long voyage que je lui ai imposé pour assister à la soutenance, et Marie-Caroline Jullien qui a certes fait un trajet plus court, mais qui a présidé ce jury, et qui a dû composer avec un nombre assez incroyable de thèses dans les deux mois entourant le 9 janvier (tout comme Mme Aussillous d'ailleurs).

Le jour de la soutenance j'ai été au centre de l'attention, mais il y a eu un énorme travail, pas assez souligné à mon goût, de ceux avec qui j'ai pu travailler directement et qui m'ont en quelque sorte fait les passes décisives. Au cours de ces trois saisons sur le gazon de la soute, le passeur le plus prolifique, et de loin, c'est Pierre. Pedro, sans toi ma thèse n'aurait pas été la même, elle aurait été moins bien peut-être, à coup sûr moins intéressante pour moi. On s'est démenés comme pas possible sur ce trampoline, et ça a payé, en grande partie grâce à toi, et toutes ces heures de manip (la plupart inutiles, on se rappellera du dépôt d'or et du capteur de déplacement) ont été un réel plaisir en ta compagnie. De temps en temps, la stratégie d'attaque change, et on passe à trois attaquants, et quand Lucette se joint à Pedro et moi, la Dream Team se met en marche et ça fonctionne plutôt bien, même si je ne referai plus d'été à maniper tous les jours de 9h à 20h car "on n'a pas assez de résultats". En tout cas, là encore, je me souviendrai de ce mois de Juillet enfermés à trois dans la salle de manips de Lucie comme un des moments les plus intenses et agréables de ma thèse. Lucette, on ne saurait limiter ta participation à un tiers de manip, il faut aussi rappeler que sans toi je serais encore phobique complet de Matlab, ce n'est toujours pas mon outil de prédilection mais on va dire que je me soigne maintenant, grâce à toi. D'autres fois les effectifs tournent, et je me retrouve associé à la star montante de l'équipe, qu'aucun calcul/manip/bricolage/commande/service à rendre à n'importe qui n'importe quand n'arrête, Jojo. Joachim, malgré le fait que nos améliorations de manips n'aient rien donné, que nos (tes) heures de calcul aient donné un facteur 1,6 qui ne change rien et qu'on n'ait finalement pas eu tant de temps que ça pour

bosser ensemble, cette petite collaboration a été super sympa, et, qui sait on aura peut-être l'occasion d'interagir de nouveau (mon gars j'attends avec impatience tes chapitres de thèse, pour me venger !). Je cite aussi ici Thibault, mais ce serait tout à fait injuste envers lui de parler de projet commun quand 95% du travail a été fait par lui. Merci toutefois d'avoir repris ce sujet là où je l'avais laissé et d'en avoir fait quelque chose d'aussi joli. J'ai également eu la chance d'encadrer quelques stagiaires, que je remercie pour leur patience vis-à-vis de leur encadrant et leur beau boulot, Majid et Adrien en particulier.

Hormis les collaborations directes, il y a ceux qui sont là tous les jours, avec qui on peut parler de nos travaux et d'autre chose, dire à peu près n'importe quoi dans le bureau ou au déjeuner sans trop craindre une plainte d'associations représentatives de minorités, de jouer à la coinche pendant des pauses déjeuner décidément trop longues ou de terminer de temps en temps les journées de travail aux Marsouins dans la joie et la bonne humeur. Pêle-mêle on trouve (sortis de ceux que j'ai déjà cités) tout ce que l'équipe compte de thésards exploités par les chefs et qui passent régulièrement à l'ESPCI, ils sont nombreux : Daniel qui fait l'Anschluss sur toutes les paillasses (elle vient cette soutenance ?), Armelle qui a trop de points sur ses courbes (il vient ce bébé ? Je veux baby-sitter en Suisse moi), Marine l'amoureuse des orques qui nous a initiés aux jeux de rôles, Ambre (quoi de neuf Roukmoute ?), Pierre Fillon euh pardon Lecointre avec qui j'ai eu des conversations passionnantes à propos de chirurgie esthétique et de politique, Nico qui me doit toujours une initiation à la sophrologie (ça a l'air bizarre dit comme ça), et Benoît, qui a rendu mes slides de soutenance tellement plus stylées ; il faut ajouter les thésards MecaWet, qui nous faisaient la joie de nous rejoindre le midi quand ils n'avaient pas mieux à faire : Hadrien (*el corrector*, merci pour mes chapitres de thèse, tu n'as pas idée d'à quel point j'aurais aimé t'avoir comme collègue à Lausanne), Ludo avec qui je prolonge l'expérience de ce côté du Jura, Manu qui fait les meilleurs gâteaux au chocolat du monde et Manon qui n'a jamais compris les règles de la coinche. De temps en temps il y avait aussi les adultes de ce clan qui se joignaient à nous, Benoît, José et Etienne, nous forçant heureusement à élever un peu le débat, et qui sont toujours prêts à donner un coup de main, à nous conseiller ou à prêter du matériel, merci Messieurs ! De temps en temps j'ai également eu l'occasion de traverser le périphérique pour aller travailler au Ladhyx, et j'y ai reçu un accueil très sympa des geeks du préfa, merci Caro, Romain et Giphy en particulier ! Je n'oublie pas non plus les anciens, qui ont transmis cette ambiance de travail, qui m'ont accueilli et formé et qu'heureusement on revoit au minimum de temps en temps : PB, Philippe (classé dans les vieux alors que je pourrais techniquement être son père), Anaïs, Hélène et Eline qui apportaient un peu de douceur dans ce bureau de brutes, Tim qui n'est pas parti trop trop loin, et Raphaële qui m'a mis le pied à l'étrier dans cette équipe.

Il faut ensuite élargir les remerciements en dehors du bureau et des tables du restau U, à tout le PMMH. Ici ça risque d'être dur d'être exhaustif, quelques mentions particulières, d'abord pour Fred et Claudette, Mesdames, merci d'avoir supporté, dans les deux sens du terme, ma phobie administrative, en allant jusqu'à me dicter le remplissage des ordres de mission, et merci d'être la colonne vertébrale du labo, sur tous les fronts, du déménagement aux commandes de pizzas, de la fête de la science à l'organisation des barbecues, j'espère que vous pourrez vite reprendre le travail toutes les deux dans les meilleures conditions. Le bon fonctionnement du labo tient aussi à la volonté de fer et à l'application du chef (un petit coup de fayotage ça n'a jamais fait de mal à personne). Philippe, je te remercie à titre personnel

pour ton engagement dans mon obtention de bourse de thèse. Le projet des gouttes frappées m'a également amené à discuter un peu plus profondément de science avec Antonin, cette expérience a été très sympa (ne t'inquiète pas, je t'envoie vite un draft d'article). Merci M. Eddi de nous avoir prêté ta thésarde (coucou Lucie), pour les corrections de mon chapitre V, et pour l'opportunité de participer aux PSE, le meilleur enseignement du monde, même si les élèves ne s'en rendent pas tous compte (au passage je salue toute l'équipe enseignante des PSE si un des membres tombe un jour sur cette rubrique). Puisqu'on en est au registre des cours donnés, ç'a été un honneur et un plaisir de travailler avec Marc Fermigier sur les cours de mécanique des fluides de PSL, de faire les vidéos de manips du MOOC (et de voir quelqu'un faire enfin des expériences propres). Ce serait encore très réducteur de n'évoquer Marc qu'à travers l'enseignement, puisque je lui dois mon crochet à l'ESPCI (suite à une rencontre fortuite à l'Agro et plus tard un entretien de motivation), et que nous avons tenté ensemble (avec un succès très relatif) de fabriquer des surfaces à piliers magnétiques. Evoquer ce projet m'amène à remercier Olivia et Julien qui ont eu la gentillesse de me laisser utiliser leurs microscopes et qui ont toujours su se rendre disponibles, en particulier au cours des premiers mois de ma thèse, pour discuter de l'organisation de mes travaux. Je pense également aux très nombreux thésards ou post-docs du labo, pour n'en citer que quelques-uns, Hugo (avec qui on s'est faits un petit trip sympa sur la côte Est, tout ça pour ne pas trouver de post-doc), Yacine, Adrien, Charles, Jean, César et tous les autres... Merci également aux gars de l'atelier, Tahar, Olivier et Amaury, pour tous les coups de main, substantiels ou non.

Pour conclure sur le plan professionnel, je remercie enfin les chefs pour leur accueil au sein de cette grande et belle équipe, pour la création et le maintien depuis des années de cette ambiance si particulière qui rend le labo si agréable. David, merci déjà de m'avoir fait confiance en début de thèse, malgré mes résultats de master assez peu encourageants, ensuite de m'avoir laissé le champ absolument libre et de m'avoir montré une confiance tout à fait aveugle, stratégie peut-être pas payante avec tout le monde mais qui m'a permis de m'épanouir sur les plans professionnel et personnel, d'avoir été là pour apporter les idées qui changent le cours d'un projet et d'avoir fait preuve d'un optimisme sans faille vis-à-vis de tous les résultats que nous avons pu t'amener. Merci enfin pour les échanges qui sortent du cadre professionnel, tes talents de narrateur hors-pair m'ont permis d'apprendre énormément de choses sur toutes sortes de sujets. Des ex-PDG de Renault au succès tardif de Stendhal, de l'univers de Balzac aux dîners de gala de Cambridge, des galeries d'art parisiennes aux magouilles à l'ESPCI, jusqu'à la solidité des couvertures des Pléiades pour tes randos dans les Alpes du Sud, ç'a été et ça restera toujours un plaisir de t'écouter raconter une de tes nombreuses anecdotes. Christophe, je ne peux que regretter le fait que nous n'ayons finalement que peu directement collaboré, mais je me souviendrais de nos réunions matinales avec Zhexin, des discussions autour de la dynamique des cavités liquides, des barbecues ou des raclettes chez toi et de tes jeux de mots intempestifs, lors des group meetings ou des discours de fin de thèse.

Cette thèse n'aurait pas été aussi heureuse si je n'avais pas été bien entouré en sortant du travail. J'ai la chance d'avoir une très belle et grande famille unie qui croit en moi, certains ont même fait le déplacement depuis des contrées lointaines pour venir me voir soutenir et je les remercie tous chaleureusement. J'ai ici une pensée émue pour mes grands-parents, en particulier pour Pépé qui, à deux mois près, ne m'aura pas vu docteur. Je ne remercierai

jamais assez mes parents, soutiens indéfectibles en toutes occasions, des plus prosaïques (perçage de murs, remplissage de frigos, livraisons de caleçons) aux plus importantes ; *il y a toujours deux personnes sur qui je peux compter, et je le sais.* Merci aussi à mon grand frère, à qui je dois énormément (et pas que de l'argent). J'ai également une belle famille aimante avec qui je peux presque parler de ce que je fais, merci Yves et Juliette pour l'attention que vous portez à mes travaux, pour le coup de main pour le pot, pour LaTeX, pour Moncourt, et surtout pour votre fille ! Merci ensuite à tous mes potes d'ici ou d'ailleurs qui ont été là pendant ces trois ans et le jour de la soutenance. Merci Carole et Flo, seuls survivants du bâtiment B, quand John rentre on se fait une soirée pâtes au thon/PES (Carole tu pourras nous regarder). Merci à la grande famille de Fénelon, j'en ai vu quelques-uns le jour J, et c'est vraiment une chance de vous avoir, toutes ces années plus tard. Pendant qu'on parle de Fénelon je souhaiterais remercier du fond du cœur mes professeurs de BCPST2, Martine, Bruno et Michel, je pense que mon goût pour les sciences est réellement né à votre contact, et votre confiance m'a permis d'en arriver là où j'en suis aujourd'hui. Merci ensuite à tous mes potes du Sankuno qui ont fait le déplacement pour la thèse ou le pot, et qui sont toujours chauds pour me casser la gueule les jours où je me sens trop costaud. On parle d'esprit sain dans un corps sain, moi je fais un sport de fou dans un club où je suis entouré de cinglés, mais ça me permet effectivement de me sentir plus équilibré (reste à savoir si c'est vrai). Viennent ensuite mes frangins, *mes soces, ceux qui partagent et partageaient mes trips, les roses et les moins roses*, qui sont de loin les pires galères et les meilleurs soutiens que j'aurais pu me trouver, les gars longue vie à nous. Je termine bien évidemment ce paragraphe et cette partie en remerciant celle auprès de qui j'ai la chance de m'endormir tous les soirs, celle qui me supporte depuis bientôt dix ans, et qui était donc là durant les moments difficiles des derniers mois, je parle bien sûr de ma PlayStation ! J'espère que tu me pardonneras cette mauvaise blague mon Amour, sans toi ma vie serait bien fade, et je ne serais assurément *qu'un coeur au bois dormant.*

Table des matières

Merci ! iii

Introduction xi

I Introduction au mouillage 1
- I.1 Mouillage, adhésion et angles de contact . . . 1
  - I.1.1 Energies interfaciales . . . 1
  - I.1.2 Loi de Young-Dupré - mouillage des substrats parfaits . . . 2
  - I.1.3 Hystérèse d'angle de contact et adhésion : solides imparfaits . . . 3
- I.2 Surfaces texturées hydrophobes . . . 6
  - I.2.1 Liquide au contact de l'intégralité du solide : modèle de Wenzel . . . 6
  - I.2.2 Liquide sur un composite solide/air : modèle de Cassie-Baxter . . . 7
  - I.2.3 De Cassie à Wenzel (et vice-versa) . . . 8
  - I.2.4 Propriétés des surfaces superhydrophobes . . . 9
- I.3 Produire des surfaces texturées hydrophobes . . . 13
  - I.3.1 Déposer des textures . . . 14
  - I.3.2 Dessiner des textures . . . 15

II Piliers mous 17
- II.1 Introduction : surfaces molles et mouillage . . . 17
  - II.1.1 Déformations de substrats dues à la ligne triple . . . 18
  - II.1.2 Modifications du mouillage : deux exemples . . . 19
- II.2 Fabrication de surfaces texturées molles . . . 21
  - II.2.1 Réplication de surfaces dures . . . 21
  - II.2.2 Nos surfaces molles . . . 22
- II.3 Caractérisation des répliques molles . . . 25
  - II.3.1 Mouillage des répliques molles . . . 25
  - II.3.2 Observations microscopiques . . . 27
- II.4 Microscopie optique et fluorescence . . . 31
  - II.4.1 Utilisation de solutions de protéines fluorescentes comme marqueurs du contact liquide solide . . . 31
  - II.4.2 Mesures d'hystérèse d'angle de contact locale . . . 34
- II.5 Conclusion . . . 36
  - II.5.1 Des piliers redressables ? . . . 36
  - II.5.2 Encore plus mou ? . . . 36

III Surfaces molles déformées **37**
III.1 Mollesse des matériaux : possibilité de déformation . . . 37
III.1.1 Déformations microscopiques . . . 37
III.1.2 Déformations macroscopiques . . . 38
III.2 Les surfaces superhydrophobes élastiques utilisées . . . 40
III.2.1 Production de surfaces texturées molles : choix du matériau . . . 40
III.2.2 Les surfaces répliquées . . . 42
III.2.3 Etirement des surfaces molles . . . 42
III.3 Evolution des propriétés de mouillage avec l'extension . . . 45
III.3.1 Modifications de l'état Cassie-Baxter sous extension . . . 45
III.3.2 Modifications de l'état Wenzel sous extension . . . 49
III.3.3 Conclusions et perspectives . . . 54

IV Le trampoline à gouttes **57**
IV.1 Introduction . . . 57
IV.2 Impacts de gouttes . . . 58
IV.2.1 Les impacts de gouttes : une phénoménologie très riche . . . 58
IV.2.2 Rebonds de gouttes sur surfaces non-mouillantes et temps caractéristiques de gouttes . . . 59
IV.2.3 Impacts et mollesse . . . 62
IV.3 Goutte et membrane : rencontre entre deux oscillateurs . . . 65
IV.3.1 Notre dispositif expérimental . . . 65
IV.3.2 Vibrations de membranes . . . 67
IV.4 Rebonds de gouttes sur trampolines . . . 68
IV.4.1 Réduction du temps de contact par les oscillations de membrane . . . 68
IV.4.2 Déflexions des membranes . . . 71
IV.5 Modélisation de l'interaction membrane / goutte . . . 71
IV.5.1 Temps de contact . . . 71
IV.5.2 Déflexion maximale . . . 76
IV.6 Conclusions et perspectives . . . 78

V Gouttes Frappées **81**
V.1 Introduction : des gouttes et des substrats mobiles . . . 81
V.1.1 Le mouvement peut empêcher la coalescence de gouttes avec un substrat 82
V.1.2 Des mouvements peuvent entraîner des changement de forme des gouttes 83
V.2 Notre expérience : . . . 84
V.2.1 Principe de l'expérience . . . 84
V.2.2 Réponse du pot et formes observées . . . 86
V.3 Etalement maximal de la goutte . . . 90
V.3.1 De combien s'étalent les gouttes ? . . . 90
V.3.2 Quand l'étalement maximal a-t-il lieu ? . . . 91
V.3.3 Le nombre de Weber : oui mais lequel ? . . . 92
V.4 Décollage et vol du bourrelet . . . 93
V.4.1 Tout le monde à bord ! . . . 93
V.4.2 Vol libre contre vol contraint . . . 95
V.5 Des dynamiques différentes pour les deux sous-unités . . . 97

V.5.1 Dynamique de rétraction du bourrelet 97
V.5.2 Démouillage du film 99
V.5.3 Des vases aux assiettes : diverses formes pour les gouttes frappées . . 102
V.6 Conclusions et perspectives. 105

VI Immersion superhydrophobe **107**
VI.1 Introduction 107
VI.2 Surfaces superhydrophobes immergées 108
VI.2.1 Entraînement d'un film d'air 108
VI.2.2 Physique du film d'air 110
VI.3 Immersion superhydrophobe à vitesse contrôlée 113
VI.3.1 Dispositif expérimental 113
VI.3.2 Après l'immersion 115
VI.4 Discussion 120
VI.4.1 Textures et entraînement de fluides 120
VI.4.2 Un entraînement visqueux comme un autre ? 121
VI.4.3 Influence de la viscosité du bain 125
VI.5 Conclusion : efficacité de l'entraînement d'air 126

Conclusion **129**

Bibliographie **130**

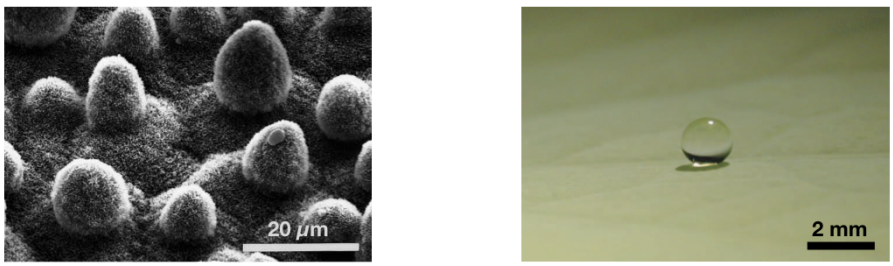
Introduction

On définit communément un liquide comme un corps prenant la forme du récipient dans lequel on le dépose. Cette définition est incomplète : elle ne décrit que les grands volumes. Aux petites échelles, les liquides forment des gouttes. Leur configuration dépend alors d'autres paramètres que la simple géométrie du substrat sur lequel on les dépose. Une longueur sépare ces deux comportements : c'est la longueur capillaire. Pour un élément liquide de taille caractéristique a, l'énergie de surface est d'ordre γa^2 (où γ est la tension de surface du liquide, sur laquelle nous reviendrons vite) et l'énergie gravitaire d'ordre $\rho g a^4$. Les deux énergies sont comparables lorsque $a \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$. Nous appelons cette longueur longueur capillaire κ^{-1}. Pour l'eau, κ^{-1} vaut $2,7$ mm. Les gouttes de rayon inférieur à κ^{-1} sont plutôt sphériques, les forces capillaires sont dominantes. Les gouttes plus grosses sont aplaties et prennent des formes de flaques. Sous cette taille critique, les effets de surface dominent. Ainsi, après une pluie, les gouttes subsistant sur une fenêtre sont de tailles diverses mais jamais beaucoup plus grosses que quelques millimètres, comme on peut le constater sur la photographie faisant l'objet de la figure .1.



Fig. .1 : Gouttes de pluie accrochées à une fenêtre après une pluie, quelque part dans Paris. Photographie tirée de http ://www.sieclebleu.org/essai/nddl.html et librement retouchée.

Cet exemple amène une autre remarque : les petites gouttes collent sur les solides. Dans de nombreux domaines, cette adhésion peut poser problème. Sur la photographie présentée sur la figure .1, on peut constater que les gouttes nuisent à la transparence de la vitre à laquelle elles sont accrochées. Des liquides restant trop longtemps au contact de substrats métalliques peuvent les oxyder et les corroder. De manière encore plus générale, la présence d'eau peut permettre la prolifération de micro-organismes, qui peuvent être indésirables dans de nombreux procédés industriels alimentaires par exemple. Dans ces différents cas,



(a) (b)

Fig. .2 : (*a*) Feuille de lotus observée au microscope électronique par Christoph Neinhuis et Wilhelm Barthlott. (*b*) Goutte d'eau millimétrique déposée sur une feuille de lotus. Photographie prise par Sébatsien Saint-Jean.

la limitation de l'adhésion et du contact entre l'eau et les solides est donc souhaitable. Les surfaces superhydrophobes, telles les feuilles de lotus, répondent à ces deux critères. Du fait de la présence de textures microscopiques hydrophobes, que l'on peut voir sur la figure .2(*a*), une couche d'air est maintenue entre le fond de la surface et l'eau. Le contact entre le liquide et le solide est conscrit au haut des piliers, et les gouttes posées sur de telles surfaces gardent une forme quasi-sphérique que l'on peut observer sur la figure .2(*b*). Elles sont de plus très mobiles.

Les propriétés de mouillage des surfaces superhydrophobes ont été largement décrites, caractérisées et reproduites au cours des deux dernières décennies. Dans un grand nombre des études traitant de ces sujets, les substrats sont complètement passifs, on s'intéresse à leurs caractéristiques intrinsèques. Les travaux que nous présentons dans ce manuscrit portent sur l'activation de substrats superhydrophobes. Nous entendons par ceci une modification contrôlée de leurs propriétés par un paramètre extérieur. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, ces travaux s'inscrivent dans un domaine déjà très riche.

Nous nous sommes inspirés de différents domaines plus ou moins proches du mouillage, et développé cinq projets distincts, qui se suivent néanmoins (hormis le dernier) de manière logique (et presque chronologique). Chacun des chapitres faisant l'objet d'un de ces projets commence donc par une introduction spécifique dans laquelle nous inscrivons l'étude dans un domaine plus large. Ce document s'articule donc comme suit. Les chapitres présentant les différents projets sont précédés d'une partie dans laquelle nous introduisons quelques concepts (dont certains déjà évoqués dans cette partie) nécessaires à la compréhension des phénomènes de mouillage au sens large, et en particulier de la superhydrophobie. Le deuxième chapitre est une étude de l'influence de la mollesse sur le mouillage d'un substrat texturé particulier. Dans les troisième et quatrième chapitres, nous nous intéressons à la possibilité de déformer des substrats superhydrophobes, et aux modifications de propriétés qui en découlent. Dans la cinquième partie, le paramètre de contrôle que nous étudions est le mouvement du substrat non-mouillant sur lequel reposent les gouttes, que nous déplaçons à grandes vitesse et accélération. Dans le sixième et dernier chapitre, nous nous intéressons à nouveau au déplacement d'un substrat superhydrophobe, mais dans le cas de la traversée d'une interface air/eau. Nous vous souhaitons une bonne lecture !

I – Introduction au mouillage

Sommaire

I.1 Mouillage, adhésion et angles de contact 1
I.1.1 Energies interfaciales 1
I.1.2 Loi de Young-Dupré - mouillage des substrats parfaits 1
I.1.3 Hystérèse d'angle de contact et adhésion : solides imparfaits 2
I.2 Surfaces texturées hydrophobes 5
I.2.1 Liquide au contact de l'intégralité du solide : modèle de Wenzel . . . 5
I.2.2 Liquide sur un composite solide/air : modèle de Cassie-Baxter 7
I.2.3 De Cassie à Wenzel (et vice-versa) 8
I.2.4 Propriétés des surfaces superhydrophobes 9
I.3 Produire des surfaces texturées hydrophobes 13
I.3.1 Déposer des textures 13
I.3.2 Dessiner des textures 14

I.1 Mouillage, adhésion et angles de contact

I.1.1 Energies interfaciales

Dans une phase condensée, liquide ou solide, il existe une certaine cohésion qui la rend plus ou moins ordonnée. Chaque atome ou molécule y est lié à un nombre donné de voisins qui lui sont similaires et avec qui les interactions sont stabilisatrices. Autrement formulé, chaque composant d'une phase voit son énergie abaissée en s'entourant d'un nombre donné de composants semblables à lui-même [1]. L'existence d'une interface entre deux phases implique la perte de voisins par rapport à l'état de plus basse énergie. Pour qu'un système diphasique minimise son énergie, il faut donc limiter au maximum la taille des interfaces, raison pour laquelle une goutte dans l'air prend une forme sphérique. Autre conséquence, l'augmentation de la surface d'une interface coûte de l'énergie : celle qu'il faut fournir pour sortir de leur état le plus stable (entourées du bon nombre de voisines) les molécules qui vont se placer au contact de la seconde phase.

Pour un couple de phases donné, il existe donc une énergie interfaciale, qui est l'énergie à fournir pour augmenter la surface de l'interface d'un mètre carré. Elle s'exprime en J/m^2 ou en N/m. Dans le cas d'un couple liquide/vapeur, on parle de tension de surface, qu'on note généralement γ. L'ordre de grandeur des tensions de surface liquide/vapeur est de 20

mN/m ; celle de l'eau vaut 72 mN/m du fait de la cohésion particulière des molécules, liées par des liaisons hydrogène. Pour les métaux en fusion la cohésion est encore plus forte et les tensions de surfaces valent plusieurs centaines de mN/m.

I.1.2 Loi de Young-Dupré - mouillage des substrats parfaits

Les situations deviennent encore plus intéressantes lorsqu'on étudie des interactions à trois phases. Les énergies interfaciales existant entre un liquide, un gaz et un solide fixent alors la forme que prend une goutte (un petit élément de liquide de taille caractéristique inférieure à la longueur capillaire), déposé sur un substrat solide (supposé homogène et lisse), dans une phase gazeuse. Au niveau de la ligne triple formée à la jonction de ces trois phases, le liquide prend à l'équilibre un angle θ_e compris entre 0 et 180°. Des énergies interfaciales découlent des forces tendant à réduire la surface des contacts entre les différentes phases. La tension interfaciale γ_{sv} entre la phase solide et la phase vapeur tire la goutte de manière à l'étaler et à intercaler la phase liquide entre les deux autres. De la même manière, les tensions interfaciales γ_{ls} (liquide-solide) et γ (solide-vapeur) tendent à réduire le contact entre le liquide et les phases solide et gazeuse (voir figure I.1).

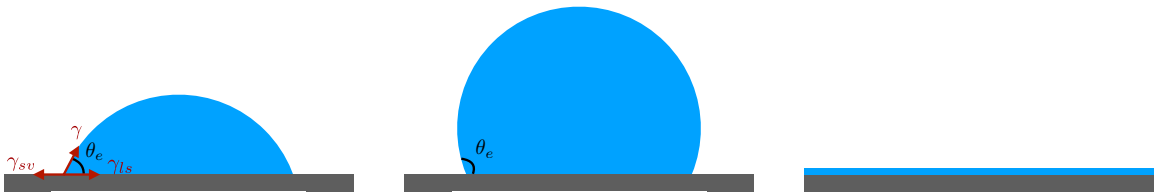


Fig. I.1 : (a) Equilibre des forces de surface au niveau d'une ligne triple. L'angle de contact θ est ici compris entre 0 et 90°, si le liquide est de l'eau la surface est hydrophile. (b) Avec de l'eau, si l'angle de contact est supérieur à 90°, la surface est dite hydrophobe. (c) Si l'angle de contact vaut 0°, la surface est mouillante pour le liquide considéré, qui va s'étaler jusqu'à former un film sur le substrat.

Le paramètre d'étalement $S = \gamma_{sv} - (\gamma_{ls} + \gamma)$ détermine si le liquide s'étale complètement sur le solide ou non. Si S est positif, le liquide mouille le solide. S'il est négatif, le liquide rencontre le solide avec un angle de contact fini θ_e, le mouillage est partiel. L'angle de contact va donc dépendre de la compétition entre les trois tensions interfaciales. Si on effectue un bilan de forces dans un plan vertical coupant la goutte en son centre, on obtient l'équilibre suivant :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{ls} + \gamma \cdot \cos\theta_e$$

On en déduit la loi de Young [2] :

$$\cos\theta_e = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma}$$

Cette relation peut être retrouvée différemment, en calculant le travail effectué par la ligne de contact lors d'un déplacement élémentaire dx. Le mouvement supprime une longueur dx d'interface solide/vapeur, et ajoute dx d'interface liquide/solide. Si le coin liquide est de taille négligeable par rapport à l'ensemble de la phase liquide, le déplacement ajoute ainsi

une longueur $dx \cdot \cos\theta_e$ d'interface liquide vapeur. Le travail linéique élémentaire δW vaut donc :

$$\delta W = (\gamma_{sv} - \gamma_{ls})dx - \gamma \cos\theta_e dx$$

Si le sytème est à l'équilibre, δW est nul, ce qui permet de retrouver la loi de Young.

Si le liquide est de l'eau, on dit que la surface est hydrophile si $\theta_e < 90^o$, hydrophobe si $\theta_e > 90^o$. L'eau a une tension de surface particulièrement élevée pour un liquide : 72 mN/m, mais sur une surface lisse son angle de contact ne dépasse jamais 120°. Pour observer des liquides présentant des angles supérieurs à 120° sur des substrats lisses, il faut utiliser des métaux en fusion. A température ambiante, on pourra par exemple utiliser du mercure ($\gamma = 485$ mN/m).

I.1.3 Hystérèse d'angle de contact et adhésion : solides imparfaits

a) Une infinité d'angles accessibles

Considérons à présent la situation simple d'une goutte d'eau en mouillage partiel sur un substrat solide, par exemple un wafer de silicium préalablement silanisé. On y injecte du liquide à débit constant grâce à une aiguille au contact avec le haut de la goutte. Celle-ci se gonfle dans un premier temps *à rayon de contact constant* : la ligne de contact ne bouge pas et l'angle augmente, jusqu'à atteindre une valeur critique θ_a de l'ordre de 115°. Lorsque cet angle dit angle d'avancée est atteint, la ligne de contact avance *à angle θ_a constant*.

Si on dégonfle la goutte, on observe une séquence similaire : la goutte réduit d'abord de volume sans que la ligne de contact ne se mette en mouvement jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne la valeur θ_r dite de reculée, proche de 80° dans l'exemple évoqué. Après cet instant, la ligne de contact se rétracte *à angle θ_r constant*. Ces deux expériences sont schématisées sur la figure I.2.

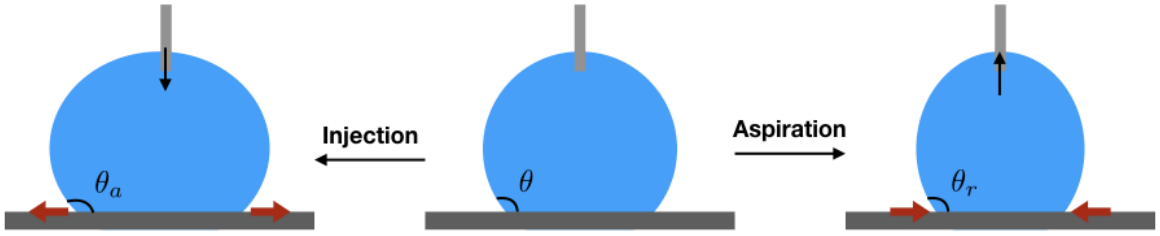


Fig. I.2 : Schéma d'une expérience de gonflement/dégonflement d'une goutte déposée sur un substrat hydrophobe. La goutte présentant un angle θ (milieu), on injecte (gauche) ou aspire (droite) du fluide. La ligne de contact se met en mouvement quand l'angle a atteint une valeur critique : θ_a à l'avancée, θ_r à la reculée.

La goutte peut donc prendre n'importe quel angle compris dans l'intervalle $[\theta_r; \theta_a]$, et non pas une seule valeur comme le prévoit la loi de Young. On appelle hystérèse d'angle de contact la différence $\theta_a - \theta_r$, ou parfois la différence $\cos\theta_r - \cos\theta_a$.

b) Adhésion liquide-solide

L'existence de cette hystérèse a une conséquence tout à fait cruciale : elle est à l'origine de l'adhésion entre les liquides et les solides. Aux petites échelles, les effets capillaires dominant, les liquides collent aux substrats. Par "petite échelle", nous entendons inférieure à la longueur capillaire.

Les petites gouttes adhèrent sur les solides. Posons une goutte d'eau de volume $\Omega_0 = 4,2\ \mu$L sur une plaque de plexiglas inclinée d'un angle α (ici 50°) : elle est immobile, comme le montre la figure I.3(a). Augmentons à présent son volume par incréments de Ω_0, la goutte reste immobile mais se dissymétrise en gonflant (I.3(b) − (c)) : l'angle en amont (respectivement en aval) de la goutte diminue (augmente). Au delà d'un certain volume (ici $6\Omega_0$), la goutte entre en mouvement : elle glisse le long de la pente du substrat. A ce moment les angles ne varient plus, ils valent respectivement θ_a et θ_r (voir figure I.3(d)).

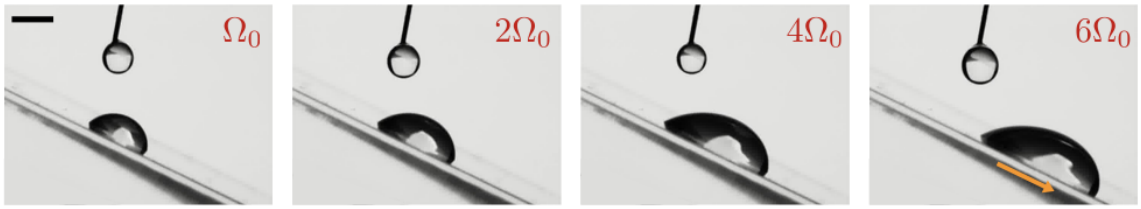


Fig. I.3 : Expérience de dévalement de goutte : on augmente progressivement le volume d'une goutte posée sur une plaque de plexiglas inclinée de 50°, ici par incréments de $\Omega_0 = 4,2\ \mu$L. La goutte reste accrochée au substrat tant que son volume est inférieur à $6\Omega_0$ ((a) − (c)). Au delà de ce volume critique, elle glisse (d), et les angles de contact en amont et en aval valent respectivement $\theta_r = 52 \pm 2°$ et $\theta_a = 72 \pm 2°$. La barre d'échelle représente 2 mm.

Furmidge a calculé le travail des forces au niveau de la ligne de contact en train de se déplacer d'une longueur dx [3]. Il a divisé la ligne de contact en deux parties : une partie A de périmètre l_A qui avance et où l'angle vaut θ_a, et une partie R de périmètre l_R qui recule avec un angle θ_r.

Le travail de la ligne de contact qui avance, dw_A peut s'écrire :

$$dw_A = (\gamma_{sv} - \gamma_{ls} - \gamma\cos\theta_a) l_A dx$$

Du côté qui recule, dw_R vaut :

$$dw_R = (-\gamma_{sv} + \gamma_{ls} + \gamma\cos\theta_r) l_R dx$$

Au moment où la goutte de volume Ω entre en mouvement, on peut effectuer un bilan de forces sur la goutte, qui projeté le long de la pente du solide devient :

$$-\rho\Omega g\sin\alpha + \frac{dw_A}{dx} + \frac{dw_R}{dx} = 0$$

Furmidge fait l'hypothèse que le contact de la goutte est un disque de rayon r, on a alors $l_A = l_R = \pi r$ et le bilan de forces ci-dessus permet d'aboutir à la relation suivante :

$$\rho\Omega g\sin\alpha = \gamma\pi r(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$$

A angle α fixé, la goutte dévale pour un volume Ω donné ; inversement à Ω fixé, la goutte commence à bouger pour un angle α critique (s'il existe). Dans ces deux cas, au début du mouvement la gravité est égale à la force d'adhésion, et la mesure de l'un ou l'autre des paramètres (connaissant le second) permet de mesurer la force d'adhésion. Dans l'exemple de la figure I.3, la goutte entre au mouvement au delà d'un volume égal à $6\Omega_0$, la plaque est inclinée d'un angle $\alpha = 50 \pm 1^o$. La projection de la gravité $6\Omega_0\rho g$ vaut donc $0,2$ mN. Les angles d'avancée et de reculée valent respectivement 72 ± 2 et 52 ± 2^o, le rayon de contact r est égal à $2,9$ mm, valeur pour laquelle la force d'adhésion $\gamma\pi r\Delta\cos\theta$ vaut également $0,2$ mN et est bien égale à la gravité.

L'adhésion liquide-solide est donc directement proportionnelle à l'hystérèse d'angle de contact $\Delta\cos\theta$. Cette différence de cosinus, comprise entre 0 et 2, est donc un paramètre sans dimension permettant de quantifier l'adhésion liquide-solide. Si elle vaut 0 l'adhésion est nulle, si elle vaut 2 l'adhésion est maximale.

c) Origine de l'hystérèse de l'angle de contact

La théorie de Young est établie pour des solides parfaits, lisses et homogènes chimiquement. Les substrats réels sont rugueux et peuvent être pollués chimiquement. Une ligne de contact passant sur une impureté physique ou chimique s'y accroche, elle doit ensuite se déformer pour passer. Pour une goutte en train d'avancer, il va falloir que la ligne "pousse" pour passer le défaut, l'angle augmente. A la reculée, il faut plutôt tirer sur la ligne de contact pour qu'elle s'extraie du défaut, d'où une diminution de l'angle (voir par exemple les schémas de la figure I.4).

Johnson et Dettre ont montré en 1964 qu'il est possible de changer l'hystérèse d'angle de contact sur un substrat donné en changeant sa rugosité de surface [5]. En faisant des recuits d'une surface très rugueuse en cire hydrophobe, ils l'ont rendue de plus en plus lisse, et mesuré les angles d'avancée et de reculée de gouttes d'eau à chaque étape. Leurs résultats font l'objet de la figure I.5.

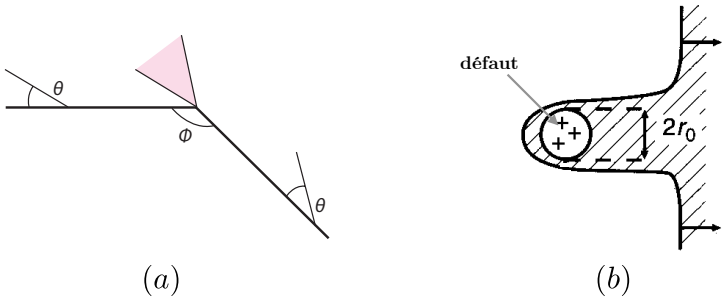


Fig. I.4 : Deux mécanismes d'accrochage de la ligne de contact. En (a) la ligne de contact rencontre une rupture de pente locale formant un angle Φ. Si l'angle de contact du liquide sur le solide est θ, au niveau de la rugosité l'angle peut prendre n'importe quelle valeur dans la zone rouge, entre θ et $\pi - \Phi + \theta$. Figure extraite de [4]. En (b) la partie grisée est le liquide, la ligne de contact s'accroche à un défaut de mouillage de petite taille $2r_0$ en reculant et doit donc s'étirer pour le passer. Figure extraite et adaptée de [1].

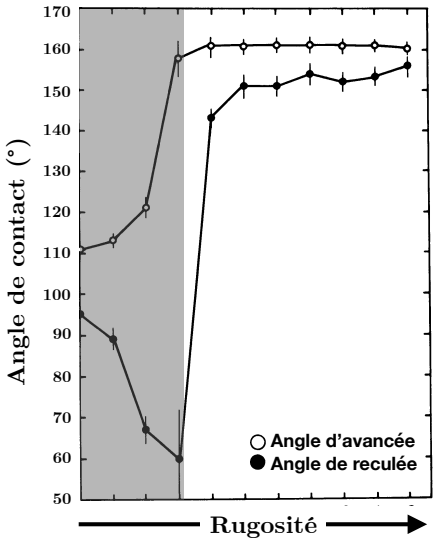


Fig. I.5 : Angles d'avancée et de reculée de gouttes d'eau, mesurés sur une même surface dont on fait varier la rugosité. Figure extraite et adaptée de [5].

L'écart entre les deux angles augmente avec la rugosité de surface : il passe d'une quinzaine de degrés pour la surface la plus lisse à plus d'une centaine de degrés pour une rugosité intermédiaire. Pour des surfaces plus rugueuses, l'hystérèse diminue brutalement jusqu'à atteindre une valeur proche de 10^o qui diminue légèrement à mesure que la rugosité augmente encore. L'effet de la rugosité sur l'hystérèse d'angle de contact n'est pas monotone. Nous allons à présent nous intéresser au lien entre rugosité de surface et propriétés de mouillage.

I.2 Surfaces texturées hydrophobes

I.2.1 Liquide au contact de l'intégralité du solide : modèle de Wenzel

Les travaux de Wenzel ont permis de formaliser l'influence de la rugosité d'un substrat sur ses propriétés de mouillage [6]. Le fait qu'une surface ne soit pas lisse à l'échelle microscopique implique que sa surface réelle est supérieure à celle que l'on mesure macroscopiquement. On peut mesurer cette dernière et quantifier l'augmentation de surface causée par la rugosité grâce au paramètre r (pour rugosité) :

$$r = \frac{\text{Surface réelle (micro)}}{\text{Surface apparente (macro)}}$$

Prenons un exemple : une surface présentant une rugosité très contrôlée, un réseau carré de pas d de piliers cylindriques de hauteur h et de rayon b. Sur une maille du réseau comprenant un pilier, de surface apparente d^2, la surface réelle est égale à $d^2 - \pi b^2$ (le fond de la surface) plus la surface de l'ensemble du pilier (murs et toit), $2\pi bh + \pi b^2$. La rugosité vaut finalement :

$$r = 1 + \frac{2\pi bh}{d^2}$$

Prenons une goutte épousant les textures d'une surface de rugosité r. Cette goutte est en état dit "Wenzel" ou "empalée dans les textures", et l'angle θ^* qui minimise son énergie de surface est différent de θ_e, l'angle d'équilibre sur le même substrat lisse. Reprenons les calculs du travail linéique effectué par la ligne de contact qui se déplace d'une distance dx. En avançant la ligne de contact remplace une longueur rdx d'interface solide-vapeur par une interface liquide-solide. Le déplacement entraîne également l'allongement de l'interface liquide-vapeur d'une distance $\cos\theta^* dx$. Le travail correspondant est donc :

$$\delta w = \gamma_{sv} r dx - \gamma_{ls} r dx - \gamma \cos\theta^* dx$$

Si le système est à l'équilibre, $\delta w = 0$ et on a donc :

$$\cos\theta^* = r\frac{\gamma_{sv} - \gamma_{ls}}{\gamma} = r\cos\theta_e$$

Comme on a $r \geq 1$, la formule de Wenzel prédit que la rugosité de surface amplifie les propriétés de mouillage. Si le substrat est hydrophile, $\cos\theta_e > 0$ et donc $\theta^* < \theta_e$: le solide texturé devient plus hydrophile. Dans le cas inverse, on attend $\theta^* > \theta_e$: le solide texturé devient plus hydrophobe.

L'augmentation du contact liquide-solide du fait de la rugosité a également une conséquence sur l'hystérèse d'angle de contact que l'on peut comprendre qualitativement. Comme nous l'avons discuté plus tôt, les défauts physiques créent des points d'accroche pour la ligne de contact, à l'avancée comme à la reculée. Cette dernière doit donc se déformer pour respecter localement la condition $\theta = \theta_e$, et ce d'autant plus que la rugosité est grande. On comprend intuitivement que l'hystérèse d'angle de contact dans l'état Wenzel est très grande. C'est ce que nous observons sur la partie grisée de la figure produite par Johnson et Dettre (I.5).

L'angle θ^* est nécessairement compris entre 0 et 180°, ce que ne prévoit pas la formule reliant θ^* à θ_e. Dans les faits, quand $\cos\theta^* \to 1$, le liquide mouille complètement les textures. Quand $\cos\theta^* \to -1$ la goutte passe dans un état différent de l'état Wenzel. C'est cet état que nous allons discuter à présent.

I.2.2 Liquide sur un composite solide/air : modèle de Cassie-Baxter

Pour un solide hydrophobe, lorsque r est très grand, la relation de Wenzel $\cos\theta^* = r\cos\theta_e$ ne tient plus car on observe que l'angle θ^* reste toujours inférieur à 180°. Plutôt que de coller aux textures, le liquide peut se mettre dans une autre conformation et rester posé sur le toit des rugosités, à la manière d'un fakir sur son tapis de clous. Il est alors dans l'état dit "Cassie-Baxter", "Cassie", ou "CB" [7]. La surface de contact liquide/solide est alors fortement diminuée car la goutte posée sur la partie haute des textures repose également sur les coussins d'air piégés entre le liquide et le fond de la surface. Un élément liquide en état Cassie présentant un contact de surface A avec un solide texturé est effectivement au contact du solide sur une fraction ϕA (où $0 < \phi < 1$) et en contact avec de l'air sur une surface $(1-\phi)A$. La fraction ϕ est le rapport de la surface du toit des rugosités sur la surface de l'ensemble du substrat (toits + fonds des textures), c'est la *fraction surfacique* ou encore la densité de textures.

Reprenons l'exemple utilisé en I.2.1. Sur une maille du réseau, la surface du haut d'une texture est la surface du toit, la surface totale est celle de la maille, et la fraction surfacique ϕ vaut donc :

$$\phi = \frac{\pi b^2}{d^2}$$

Considérons une goutte reposant en état Cassie sur un solide texturé de fraction surfacique ϕ et présentant un angle de contact θ^*. Effectuons (une dernière fois) le calcul du travail infinitésimal δw de la ligne de contact de cette goutte lors d'un petit déplacement dx. En avançant de dx, on supprime statistiquement une quantité ϕ d'interface solide-vapeur qu'on remplace par une interface liquide-solide. On crée également une quantité $1-\phi$ d'interface liquide-vapeur sous la goutte, et on allonge cette même interface d'une longueur $\cos\theta^* dx$. On peut donc calculer δw :

$$\delta w = \phi(\gamma_{sv} - \gamma_{ls})dx - \gamma(1-\phi)dx - \gamma\cos\theta^* dx$$

A l'équilibre δw est nul, on a donc :

$$\cos\theta^* = \phi\cos\theta_e - (1-\phi)$$

Le cosinus de l'angle θ^* est donc, dans l'état Cassie-Baxter, une moyenne du cosinus de l'angle que prend le liquide sur la phase solide (θ_e), pondéré par ϕ et de celui de l'angle que prend le liquide dans l'air (180°), pondéré par $1-\phi$. Quand ϕ est faible, de l'ordre de 10 %, l'angle de contact est donc proche de 180°, sans toutefois atteindre cette valeur.

Dans cet état, les angles de contact sont donc très élevés (de l'ordre de $150-160$°). Comme on limite fortement le contact liquide-solide, l'adhésion liquide-solide est réduite. L'état Cassie est celui reporté par Johnson et Dettre, sur la partie droite de leur courbe présentée sur la figure I.5.

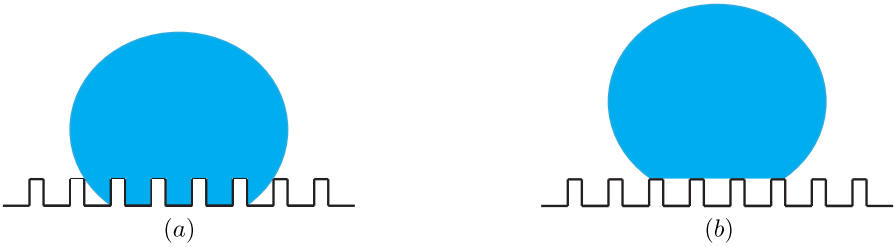


Fig. I.6 : Représentation schématique des deux état superhydrophobes : Wenzel (a) et Cassie (b).

I.2.3 De Cassie à Wenzel (et vice-versa)

Sur un substrat hydrophobe texturé, une goutte d'eau peut prendre deux configurations : posée sur le haut des textures (Cassie CB), ou "empalée" dans les textures en les épousant complètement (Wenzel W) (voir figure I.6). Selon la rugosité de surface r et la densité de textures ϕ, l'un ou l'autre de ces états peut être le plus stable. Calculons la différence d'énergie par unité de surface d'une goutte posée sur un substrat rugueux ΔE entre les deux états possibles :

$$\Delta E = E_{CB} - E_W$$

On a :

$$\Delta E = \phi(\gamma_{ls} - \gamma_{sv}) + (1-\phi)\gamma - r(\gamma_{sl} - \gamma_{sv})$$

On peut réécrire cette différence d'énergie sous la forme suivante :

$$\Delta E = \gamma(\cos\theta_W - \cos\theta_{CB})$$

où θ_W et θ_{CB} désignent les angles de contact calculés dans chacun des états. Si $\Delta E > 0$, l'état Wenzel est de plus basse énergie, donc plus stable que l'état Cassie : l'envahissement des textures par le liquide sera donc favorable énergétiquement. Ceci est observé quand $\theta_W > \theta_{CB}$. Inversement, l'état Cassie est le plus stable quand $\theta_{CB} > \theta_W$. En reprenant les valeurs des angles dans chaque état en fonction de l'angle θ_e calculé par Young, on trouve la valeur seuil de stabilité de l'état Cassie par rapport à l'état Wenzel : l'état "fakir" est stable dans le cas où $|\cos\theta| > \frac{1-\phi}{r-\phi}$. Cependant, même dans le cas où l'état Wenzel est plus stable que l'état Cassie, il peut être compliqué pour le liquide de pénétrer dans les anfractuosités créées par les textures. Il est donc possible d'observer des gouttes de liquide restant posées sur le haut des textures ; dans ce cas l'état Cassie est alors métastable. Une barrière d'énergie (correspondant à la déformation du liquide nécessaire à lui faire épouser les rugosités de surface) doit être franchie avant que la goutte passe en état Wenzel (voir par exemple [8]).

Les deux états Cassie et Wenzel sont tous deux dits superhydrophobes. Ils sont une conséquence de la texturation d'un matériau hydrophobe à l'échelle microscopique. Ils sont caractérisés par des angles de contact élevés, mais l'adhésion n'est pas du tout la même dans les deux cas. Dans l'état Wenzel, le contact liquide-solide, donc l'adhésion est amplifiée par les rugosités de surface. Dans l'état Cassie, l'effet des textures est inverse : elles circonscrivent l'interaction des deux phases au niveau des toits du rugosités. Parmi les deux états superhydrophobes, l'état Cassie est le plus intéressant d'un point de vue applicatif : les gouttes sont très mobiles, elles adhèrent peu et si elles arrivent avec de la vitesse, elles peuvent être réfléchies par la surface. Dans la partie suivante nous détaillons le mouillage statique et dynamique dans cette situation superhydrophobe.

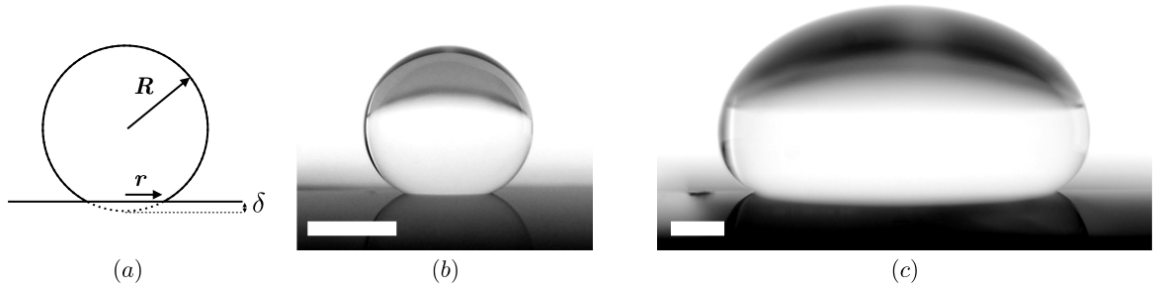
I.2.4 Propriétés des surfaces superhydrophobes

a) Propriétés de mouillage statique

a).1 Grands angles, petits rayons (de contact)

Les liquides présentent dans l'état Cassie des angles de contact élevés : environ 160°. La situation est donc proche du non-mouillage. Les petites gouttes d'eau, de taille caractéristique inférieure à la longueur capillaire, gardent une forme quasiment sphérique. Or, en mouillage nul une goutte de rayon R établit un contact circulaire de rayon r avec la surface. Comme décrit par Pomeau et Mahadevan [9], ce contact s'explique par la déformation de la goutte sous l'effet de son poids. Une goutte sphérique se déforme d'une longueur δ sous l'effet de la gravité (voir figures I.7(a) et (b)). On peut donc écrire l'équilibre $\rho g R^3 \sim \gamma\delta$. D'autre part, si $\delta \ll r \ll R$, on obtient géométriquement la relation $r^2 \simeq 2R\delta$, dont on déduit finalement $r \sim R^2\kappa$.

La hauteur des gouttes de plus grand volume sature à $2\kappa^{-1}$, le rayon de contact de la goutte devient alors proche du rayon maximal d'étalement de la flaque ainsi créée, comme le montre la figure I.7(c).



(a) (b) (c)

Fig. I.7 : (a) Schéma de petite goutte au contact d'une surface très peu mouillante. (b) et (c) Gouttes de volumes 4 et 200 μL déposées sur une surface superhydrophobe. Pour la petite goutte, le rayon équatorial de la goutte mesure 1 mm, le rayon de contact $0,5$ mm. Pour la seconde, ces rayons sont respectivement de $3,8$ et $3,1$ mm. Les angles de contact sont de 156 ± 3^{o}. Les barres d'échelle représentent 1 mm.

a).2 Une faible hystérèse d'angle de contact

Nous avons vu précédemment que l'adhésion liquide-solide est une conséquence de la présence de défauts physiques ou chimiques sur les surfaces. La ligne de contact s'y accroche et doit se déformer pour les dépasser. Joanny et De Gennes ont développé un modèle célèbre permettant de prédire l'hystérèse d'angle de contact quand les défauts sont dilués, indépendants et suffisamment forts pour que la ligne de contact s'y accroche [10].

En état Cassie, le contact liquide-solide est restreint aux toits des piliers, on s'attend à ce que l'hystérèse d'angle de contact soit très fortement réduite. La densité de piliers ϕ joue donc un rôle prépondérant dans la variation de ce paramètre. On peut donc imaginer qu'une fraction surfacique deux fois plus importante entraîne une adhésion deux fois plus grande. Mathilde Reyssat a travaillé sur des surfaces modèles et montré que la relation entre $\Delta \cos\theta$ et ϕ était légèrement modifiée du fait de la déformation de la ligne de contact entre les piliers voisins, même avec des surfaces très diluées [11]. La variation vérifiée expérimentalement est :

$$\Delta \cos\theta \sim \phi \ln(\frac{\pi}{\phi})$$

L'additivité des points d'accroche se retrouve dans la proportionnalité entre $\Delta \cos\theta$ et ϕ, le terme logarithmique correspond à la distortion de la ligne de contact, conséquence de son accrochage sur des piliers consécutifs. Le préfacteur trouvé expérimentalement est d'ordre 1, les $\Delta \cos\theta$ sont d'ordre $0,3-0,4$ (voir figure I.8). Aux faibles densités de piliers les distortions de ligne de contact sont très grandes, l'hystérèse croît très rapidement avec le paramètre ϕ, et de plus fortement qu'une simple variation linéaire. Pour les fortes densités de piliers, la variation de $\Delta \cos\theta$ avec ϕ devient moins marquée.

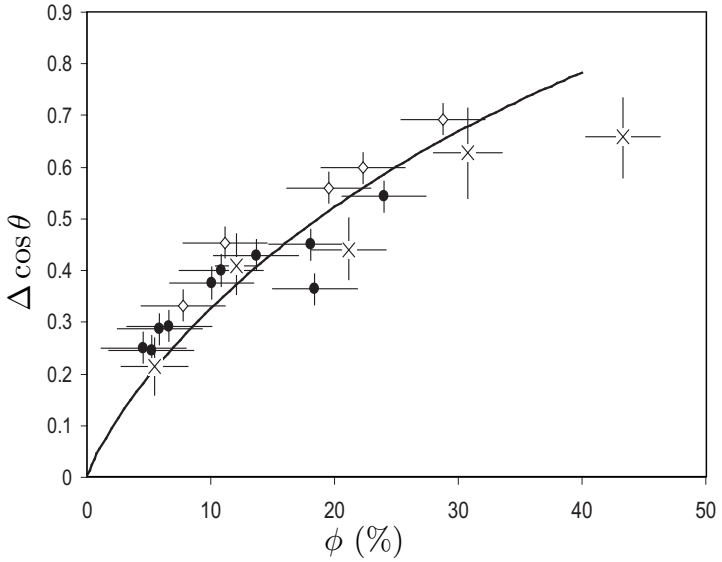


Fig. I.8 : Confrontation des mesures d'hystérèse d'angle de contact en fonction de la fraction surfacique (points) et du modèle de Reyssat *et al* (ligne continue). Le préfacteur vaut $0,95$. Figure extraite de [11].

Ce modèle, développé pour des réseaux isotropes de cylindres, a depuis été discuté et parfois adapté pour des réseaux anisotropes de textures [12], des lignes [13], ou encore pour des textures à deux hauteurs [14]. La densité surfacique reste dans tous ces cas le paramètre de contrôle de l'hystérèse d'angle de contact.

a).3 Angles microscopiques

Le développement des techniques de microscopie, en particulier au cours des dix dernières années, a permis d'observer les lignes de contact en mouvement à l'échelle des textures. En utilisant un microscope à balayage environnemental (avec lequel on peut réaliser des observations à pression ambiante, donc des observations de gouttes d'eau par exemple), il a été montré que l'angle de reculée microscopique mesuré sur chaque pilier est différent de l'angle macroscopique [14]. Les figures I.9(a) et (b) présentent des observations de lignes de contact sur des piliers de silicium plats ou présentant une deuxième rugosité de surface. Les angles microscopiques sont en fait très proches de ceux observés sur des surfaces planes présentant une chimie et une rugosité de surface identiques aux piliers. Ce résultat se vérifie tant que les piliers sont suffisamment dilués.

Plus étonnant, l'observation de l'avant de la goutte en microscopie confocale a permis de mettre en évidence que la ligne de contact ne sautait pas d'une texture à la suivante : le liquide s'accumule au dessus des piliers les plus en amont de la goutte jusqu'à toucher les suivants [15], comme le montre la figure I.9(c). On mesure usuellement des angles macroscopiques de l'ordre de $165 - 170^{\text{o}}$, mais l'angle microscopique peut en fait être supérieur à 180^{o}.

Pour les mesures d'adhésion, nous calculons néanmoins l'hystérèse d'angle de contact

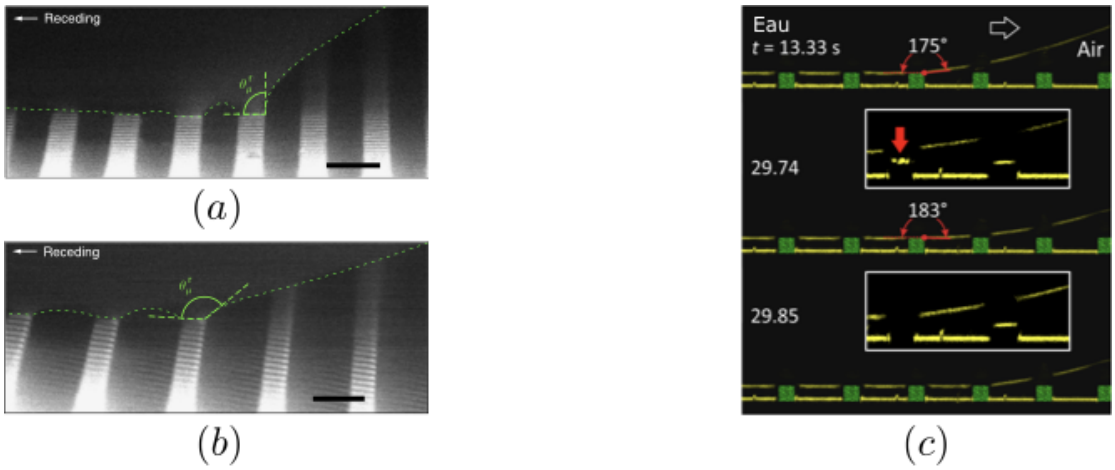


Fig. I.9 : (a) et (b) Observation en microscopie électronique à balayage environnemental de la ligne de contact à l'arrière d'une goutte d'eau juste avant son décrochage. En (a), le toit des piliers est plat, en (b) il présente une seconde rugosité de surface. Les angles microscopiques mesurés, respectivement 86 ± 5 et 140 ± 5^o sont très proches de ceux mesurés sur les substrats sans piliers : respectivement 90 ± 3 et 145 ± 3^o. La barre d'échelle représente 20 μm. Figure extraite de [14]. (c) Chronophotographie réalisée en microscopie confocale de l'avancée d'une goutte (jaune, trait fin) sur une surface texturée. Le liquide accroché à une texture se courbe (première ligne) jusqu'à toucher le pilier suivant. L'angle de contact mesuré est donc supérieur à 180^o ! Les piliers (verts) sont hauts et larges de 10 μm. Figure extraite de [15].

avec les angles macroscopiques. En état Cassie θ_r est proche de θ_a. La force d'adhésion est proportionnelle au produit de la longueur de la ligne de contact ($\sim r$ pour un contact circulaire) et de l'hystérèse d'angle de contact $\Delta \cos\theta$. Ces deux grandeurs sont faibles pour des petites gouttes en état Cassie. L'adhésion liquide-solide est donc fortement réduite dans cet état et les gouttes très mobiles.

b) Propriétés de mouillage dynamique : rebonds de gouttes

La grande mobilité de la ligne de contact des gouttes a une conséquence spectaculaire : une goutte impactant une surface superhydrophobe s'étale puis se rétracte [16]. Si l'inertie de l'impact est suffisante, la goutte peut rebondir, comme le montre la séquence d'images présentée en figure I.10. Cette propriété sera plus longuement discutée dans le chapitre IV.

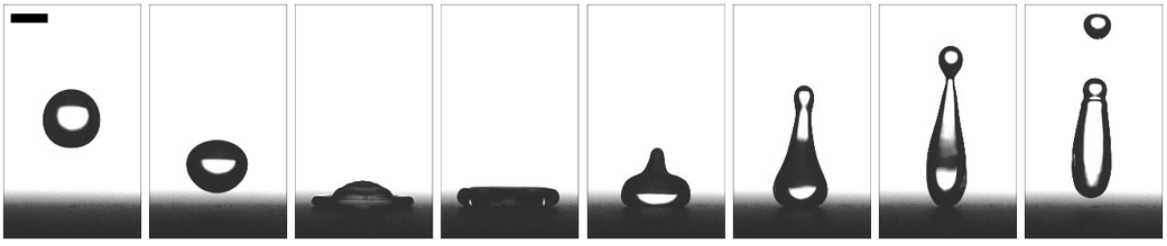


Fig. I.10 : Chronophotographie d'un rebond de goutte sur une surface superhydrophobe. La barre d'échelle représente 2 mm et les images sont séparées de 4 ms.

Réaliser un impact de gouttes est également une manière de franchir la barrière énergétique existant entre les états Cassie et Wenzel. Si la pression dynamique engendrée sous la goutte lors de sa collision avec la surface est suffisante, c'est-à-dire si la vitesse dépasse une valeur critique, le liquide peut toucher et envahir le fond des textures. Deux modèles ont été proposés pour caractériser la transition entre l'état fakir et l'état empalé lors d'un impact [17], [18] :

- le modèle développé par Mathilde Reyssat considère que la ligne de contact reste coincée au niveau des arêtes des piliers. Dans ce modèle, quand la pression dynamique sous la goutte est suffisante pour courber le liquide jusqu'au fond des surfaces, la transition Cassie-Wenzel a lieu. Le modèle prévoit donc une vitesse critique d'empalement dépendant de la hauteur et de l'espacement entre piliers ;
- dans le second modèle, proposé par Denis Bartolo, la ligne de contact descend le long des textures. Du fait de l'inertie de la goutte elle surpasse la force exercée par la ligne de contact sur chaque arête de piliers. La vitesse critique d'empalement dépend donc du nombre de piliers sous la goutte (donc de la densité de piliers), et du diamètre des piliers. De tels phénomènes d'empalement ont été observés en microscopie confocale [19].

Ces deux modèles ne sont pas nécessairement contradictoires, le premier semble valide pour les petites hauteurs, tandis que le second rend mieux compte des pressions de transition pour des piliers plus grands. Il semblerait que la ligne de contact commence par se courber sur une hauteur faible avant de glisser le long des textures.

Notons ici que d'autres méthodes existent pour déclencher la transition de l'état Cassie à Wenzel. Une possibilité est de presser une goutte entre deux substrats superhydrophobes, comme l'a fait Aurélie Lafuma [8]. Une autre option est de laisser une goutte s'évaporer sur une surface texturée [20]. La pression de Laplace augmentant avec la réduction du volume, le liquide peut finir par toucher le fond des textures.

Connaissant les ingrédients nécessaires à l'obtention de la superhydrophobie, plus particulièrement de l'état Cassie, il est maintenant possible de produire des surfaces synthétiques présentant des propriétés de mouillage similaires à celles des feuilles de lotus.

I.3 Produire des surfaces texturées hydrophobes

Pour obtenir une surface sur laquelle on peut déposer des gouttes en état Cassie, il faut une surface rugueuse, une fraction surfacique ϕ petite devant 1 (typiquement 10 %) et une basse énergie de surface. Il est facile de diminuer l'énergie d'une surface en laboratoire. La méthode la plus commune est de greffer des chaînes hydrophobes à la surface des substrats en utilisant des silanes.

Pour produire des substrats présentant des textures répondant à ces critères, dont la taille caractéristique va de la centaine de nanomètres à la cinquantaine de microns, de nombreuses techniques ont émergé lors des vingt dernières années. De manière rapide on peut les ranger dans deux catégories : on peut "dessiner" les textures sur les substrats, ou on peut les déposer. Nous décrirons essentiellement les techniques utilisées au cours des travaux présentés dans ce manuscrit.

I.3.1 Déposer des textures

Les premières surfaces superhydrophobes synthétiques ont été produites par Shibuichi et Onda [21], [22], de l'entreprise Kao, en déposant une cire hydrophobe fondue sur des lames de verre. A la solidification la cire utilisée, le dimère d'alkylketene (AKD) cristallise et présente des structures fractales à l'échelle du micromètre. Les auteurs ont montré que des gouttes d'eau présentent des angles de contact de 174° sur ces surfaces. Depuis, de nombreux autres objets ont été déposés sur des surfaces lisses pour les texturer : nanofibres polymères [23], particules d'argent rendues hydrophobes par traitement chimique [24], réseau polymère poreux obtenu par évaporation de solvant... La figure I.11 présente trois exemples de surfaces qu'on a texturées en y déposant des particules.

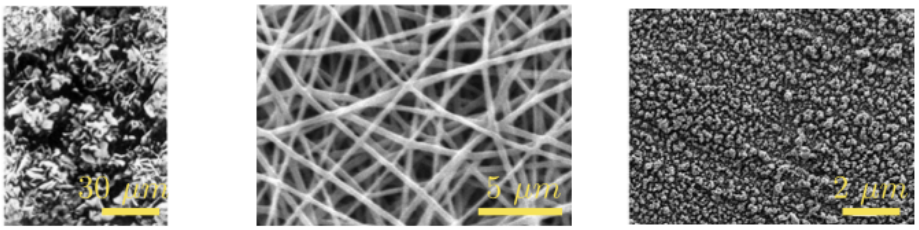


Fig. I.11 : Quelques exemples de surfaces texturées par dépôt de particules. (*a*) Extrait de [21], cristaux d'AKD ; (*b*) Extrait de [23], fibres de polymères déposées par *electro-spinning* ; (*c*) Extrait de [24], dépôts de nitrate d'argent sur une plaque de zinc.

Nous utilisons dans l'équipe deux solutions de nano-billes de silice sur lesquelles sont greffées de longues chaînes carbonées, ce qui les rend très hydrophobes :

— le *Glaco Mirror Coat Zero* est un produit japonais dont le solvant est l'isopropanol. Nous enduisons l'objet que nous voulons rendre non mouillant de Glaco, l'égouttons de manière à ne laisser qu'une mince couche de liquide et le mettons à l'étuve à $150-200°C$ pendant 20 à 30 minutes pour évaporer le solvant. Nous répétons l'opération une à deux fois. En procédant ainsi on obtient des textures hautes de 200 à 400 nm. Pour avoir des épaisseurs de textures contrôlées, Timothée Mouterde a tiré les substrats traités de bains de Glaco à vitesse constante [25]. La surface traitée garde son aspect originel mais si on y dépose des gouttes d'eau elles présentent des angles de contact compris entre 160 et 165°. L'hystérèse d'angle de contact $\Delta \cos\theta$ sur ces substrats est inférieure à $0,02$. Philippe Bourrianne a mesuré pendant sa thèse une fraction surfacique ϕ sur un wafer de silicium traité au Glaco, elle vaut $\simeq 0,5$ % [26]. Ce traitement marche sur tous les métaux que nous avons testés, un peu moins bien sur du verre (le dépôt a tendance à se décrocher), sur du papier, mais nous n'avons jamais réussi à rendre des plastiques superhydrophobes avec du Glaco ;

— plus simple d'utilisation, l'*UltraEverDry* est une solution de nanobilles hydrophobes dans de l'acétone. Le vendeur préconise de déposer une couche préparatrice sur la surface avant de la recouvrir avec la solution de nanobilles. En pratique nous avons remarqué que nous n'avions pas besoin de cette couche préparatrice, nous vaporisons

directement la solution d'UltraEverDry sur la surface. Le solvant s'évapore très rapidement (en deux à trois minutes) et nous pulvérisons la solution deux à trois fois. A la différence du Glaco, l'UltraEverDry modifie l'aspect de la surface, les verres en particulier perdent leur transparence. Les angles de contact et l'hystérèse d'angle de contact sont très proches de ceux qu'on obtient avec du Glaco. Le traitement est efficace sur quasiment tous les solides. Sur les substrats mous tels les élastomères siliconés (PDMS, PVS), on trouve cependant localement des défauts sur lesquels les gouttes s'accrochent.

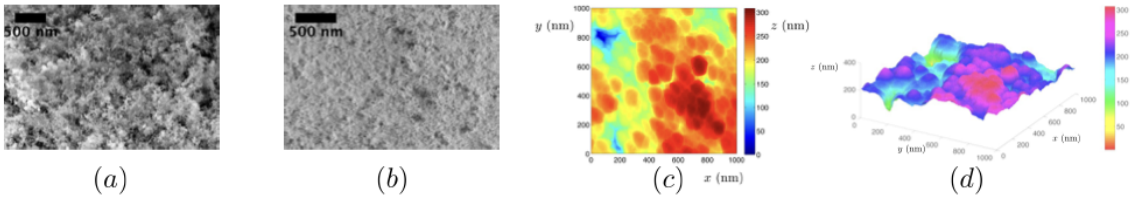


Fig. I.12 : (*a*) et (*b*) Observations au MEB d'une surface de laiton traitée à l'UltraEverDry et au Glaco. (*c*) et (*d*) Observations à l'AFM d'une surface traitée au Glaco. Image (*a*) : Anais Gauthier ; Images (*b*) à (*d*) : Philippe Bourrianne.

I.3.2 Dessiner des textures

L'autre manière de produire des surfaces texturées est de "dessiner" les textures dans un matériau. Les techniques classiques de lithographie ont ainsi été utilisées pour créer des surfaces modèles, avec des géométries de textures très bien définies [27], [28]. Le contrôle de l'espacement entre textures, de leur hauteur, mais aussi de leur forme a ainsi permis de mettre en évidence les paramètres contrôlant l'adhésion et la résistance des surfaces superhydrophobes à la transition Cassie-Wenzel. En dessinant des textures avec des géométries complexes et réentrantes, il est également possible de maintenir des liquides de basse énergie de surface en état Cassie (voir [29] par exemple).

Les techniques de photolithographie sont principalement utilisées pour produire des surfaces superhydrophobes avec des textures régulières [30]. Pour produire des motifs en photolithographie, on utilise des résines photosensibles que l'on réticule uniquement aux endroits où l'on souhaite obtenir des textures. Ce procédé nécessite l'utilisation de masques optiques pour bloquer les rayons lumineux, les motifs que l'on peut dessiner sont simples. Les masques fixent la limite basse de taille de textures : la lumière utilisée pour la réticulation des résines est dans le proche ultraviolet, on ne peut donc pas la faire passer dans des interstices trop proches de cette longueur d'onde. En pratique il est difficile de produire des textures plus fines qu'un micromètre. Pour la même raison, il est compliqué de produire des rugosités trop élancées (la diffraction rend le faisceau lumineux et donc la texture évasés), ou trop proches les unes des autres. Retenons qu'avec des masques optiques en chrome et des résines classiques (la plus utilisée à l'ESPCI est la résine SU-8), il est difficile de faire des surfaces présentant des textures plus fines que 1 ou 2 μm, espacées de moins de $\simeq 5$ μm, et avec des rapports d'aspect supérieurs à 2.

Récemment, des machines déposant de l'énergie lumineuse de manière très localisée grâce à un laser focalisé sont apparues sur le marché, permettant d'aller un peu plus loin que ces limites. La salle blanche de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes dispose d'un tel système de lithographie laser. Avec ce type de méthode, la tête du laser doit cependant se déplacer et dessiner chaque texture et l'on perd en temps de production ce que l'on gagne en précision de dessin. Pour dessiner des structures 3D complexes, on peut maintenant utiliser la même technique mais avec de la microscopie à deux photons, comme le propose l'entreprise.

Il est également possible de dessiner des textures en faisant pousser des nanotubes de carbone sur un substrat ou encore en les gravant chimiquement ou physiquement dans du silicium (voir par exemple [31] et [32]). Quelques exemples de surfaces texturées produites de l'une ou l'autre des manières décrites dans cette partie font l'objet de la figure I.13.

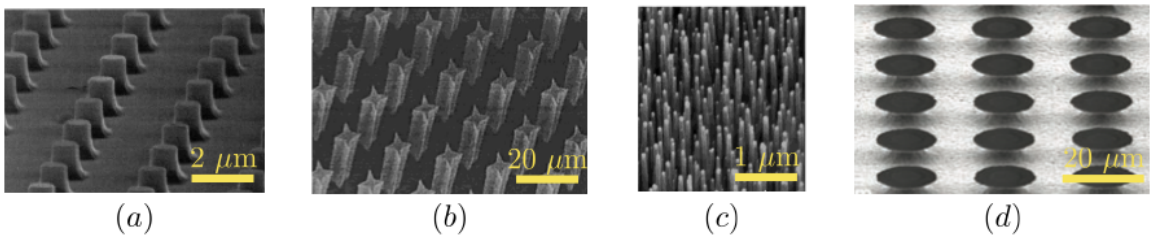


Fig. I.13 : Diverses textures micrométriques dessinées à même la surface d'origine. (*a*) et (*b*) Piliers cylindriques ou en forme de losanges, extraits de [27] et [28] ; (*c*) nanotubes de carbone que les auteurs font croître sur un wafer de silicium, image extraite de [31] ; (*d*) structures ré-entrantes gravées dans un substrat en silicium, image extraite de [29].

Au total, ces différentes techniques permettent de disposer d'un vaste répertoire de textures, permettant de travailler à la fois sur des surfaces modèles sur lesquelles on a accès à tous les paramètres, mais également sur des surfaces très efficaces en termes de superhydrophobie, plus faciles à acquérir mais souvent plus fragiles. Comme cela sera discuté dans les chapitres suivants, nous avons utilisé les deux types de techniques décrites ici.

II – Surfaces texturées molles

Ce projet a démarré durant mon stage de Master 2, sous la supervision bienveillante de Raphaële Thévenin. Comme ce sera souligné dans ce chapitre, beaucoup de personnes ont été impliquées de près ou de loin dans cette étude, je les en remercie. Mentions particulières pour un jeune élève de l'ESPCI, Majid Layachi, qui a passé un mois de ses vacances d'été 2014 pour aider sur ce projet, et Hugo Perrin qui m'a gentiment donné un cours sur l'élastocapillarité.

Sommaire

II.1 Introduction : surfaces molles et mouillage 17
II.1.1 Déformations de substrats dues à la ligne triple 18
II.1.2 Modifications du mouillage : deux exemples 19
II.2 Fabrication de surfaces texturées molles 21
II.2.1 Réplication de surfaces dures 21
II.2.2 Nos surfaces molles 22
II.3 Caractérisation des répliques molles 25
II.3.1 Mouillage des répliques molles 25
II.3.2 Observations microscopiques 27
II.4 Microscopie optique et fluorescence 31
II.4.1 Utilisation de solutions de protéines fluorescentes comme marqueurs du contact liquide solide 31
II.4.2 Mesures d'hystérèse d'angle de contact locale 34
II.5 Conclusion 36
II.5.1 Des piliers redressables ? 36
II.5.2 Encore plus mou ? 36

II.1 Introduction : surfaces molles et mouillage

Nous étudions dans cette partie l'influence de la mollesse d'un substrat superhydrophobe sur ses propriétés de mouillage. Deux substrats présentant des textures identiques mais de rigidités différentes présentent-ils les mêmes propriétés vis-à-vis de gouttes d'eau ? Pour répondre à cette question nous utilisons des surfaces supposées identiques, de mollesses variant sur un ordre de grandeur, et caractérisons leurs propriétés de mouillage statique et dynamique.

Nous présentons d'abord quelques exemples montrant que la mollesse est un candidat pertinent pour modifier les propriétés de mouillage de substrats.

II.1.1 Déformations de substrats dues à la ligne triple

a) Composante verticale de la tension de surface

Lorsque nous avons établi la loi de Young dans le chapitre précédent, nous avons effectué une projection horizontale des tensions interfaciales. Ceci nous permet d'obtenir la valeur théorique de l'angle de contact θ_e présenté par une goutte de liquide déposée sur un substrat parfait. Le calcul de Young néglige donc la composante verticale de la tension de surface du liquide $\gamma \sin\theta_e$. Or, au même titre que des défauts physiques ou chimiques sur les surfaces sont responsables de l'accrochage de la ligne de contact, la composante verticale de la tension de surface peut jouer un rôle. Les substrats mous peuvent être déformés par la ligne triple, ce que résument les schémas de la figure II.1. Nous définissons à présent ce que nous entendons par mou.

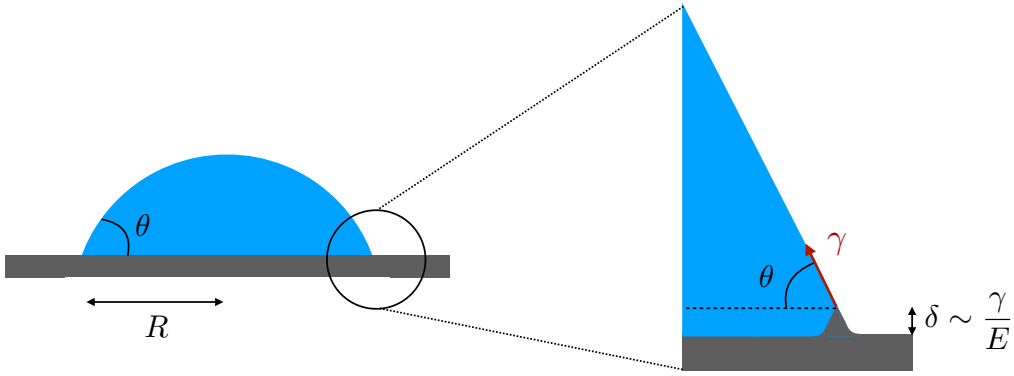


Fig. II.1 : Représentation schématique de la déformation créée par la ligne de contact sur un solide. A gauche la goutte est présentée de manière macroscopique : elle a la forme d'une calotte sphérique, d'angle θ et de rayon de contact R. En observant la ligne de contact de plus près (droite), on constate le solide peut être déformé par la composante verticale de la tension de surface.

b) Ordres de grandeur des déformations élastocapillaires

Pour un liquide de tension de surface γ déposé sur un matériau avec un angle de contact θ (donc non complètement mouillant), la force linéique exercée par la ligne de contact est $\gamma \sin\theta$. Un matériau de module de Young E sera donc déformé par la ligne triple sur une longueur δ. On peut donc (*via* la loi de Hooke) établir la relation suivante (voir par exemple [33]) :

$$\delta \sim \frac{\gamma}{E} \sin\theta \sim \frac{\gamma}{E}$$

Les tensions de surface étant de l'ordre de quelques dizaines de mN/m, les tailles de déformation élastocapillaire peuvent s'étaler sur plusieurs ordres de grandeurs, d'une taille sub-atomique (pour les matériaux durs), jusqu'à plusieurs dizaines de microns (pour les matériaux les plus mous), ce que résume le tableau II.1.

Pour la plupart des substrats, en particulier ceux utilisés en micro-fabrication, la taille des déformations causées par les lignes de contact est inférieure à 1 Å. Avec des substrats plus mous, des élastomères peu réticulés ou des gels, on observe des déformations assez

Matériau	E (Pa)	δ
Silicium, résine SU-8	$10^9 - 10^{10}$	$\sim 1 - 10$ pm
Elastomères mous	$10^5 - 10^6$	$\sim 10 - 100$ nm
Gels	$10^3 - 10^4$	$\sim 10 - 100$ μm

Tableau II.1 : Ordres de grandeur des déformations δ induites par une goutte de liquide de tension de surface $\gamma \sim 10^{-2} - 10^{-1}$ N/m sur différents matériaux de module de Young E.

importantes pour être vues aux rayons X, comme le montre la figure II.2, ou encore en microscopie confocale [33].

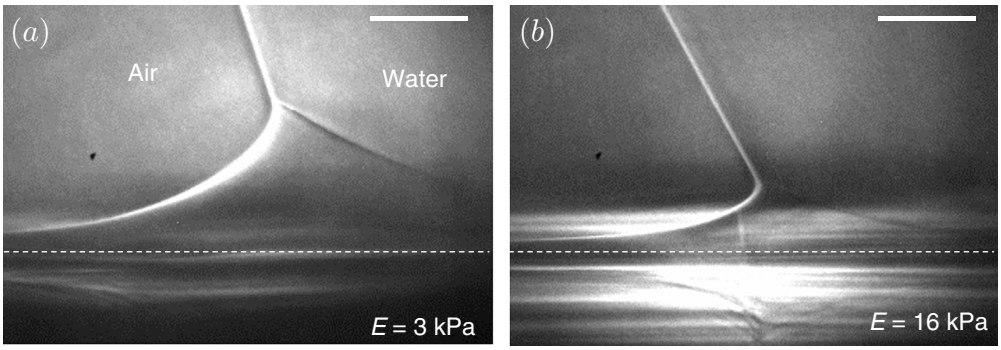


Fig. II.2 : Observations aux rayons X de la déformation élastique causée par une goutte d'eau sur un gel de silicone de module de Young 3 kPa (a) et 16 kPa (b). Les barres d'échelle représentent 5 μm. Figure tirée de [34].

La déformation du substrat par la ligne de contact se fait de manière très localisée, son extension latérale est également d'ordre δ. On observe la formation de cônes au niveau de la ligne triple. A cette échelle, la relation respectée n'est plus celle de Young, mais celle de Neumann, qui permet de décrire les angles présentés par des lentilles liquides sur un bain. Si la goutte a une taille caractéristique $R \gg \delta$, la relation de Young reste respectée à la plus grande des deux échelles. Ces résultats se vérifient pour des substrats d'épaisseur $h \gg \delta$; si $h < \delta$, la taille de la déformation sera h.

II.1.2 Modifications du mouillage : deux exemples

a) Autopropulsion de gouttes

Robert Style *et al.* ont montré que la déformation d'un substrat par des gouttes de glycérol peut permettre à ces dernières de se mettre spontanément en mouvement [35]. Les auteurs utilisent des substrats d'épaisseur variant périodiquement selon une ligne, d'un à une soixantaine de microns. La longueur d'onde de la variation de l'épaisseur est supérieure à une centaine de microns. Lorsque des gouttes de rayon inférieur à ~ 50 μm sont déposées sur ces substrats, elles sont asymétriques. La ligne de contact étire en effet le substrat sur une longueur différente selon qu'elle se trouve sur une zone épaisse ou fine ; comme les gouttes sont de taille comparable aux déformations, leurs angles sont modifiés par celles-ci.

La différence d'angles de part et d'autre de chaque goutte, conséquence des déformations élastocapillaires asymétriques, est suffisante pour faire bouger les gouttes vers les régions les plus épaisses, c'est-à-dire les plus molles. Cela permet, entre autres choses, de favoriser la condensation au niveau des régions les plus épaisses et de dessiner des motifs de gouttes. Deux exemples de condensation localisée grâce à cet effet font l'objet de la figure II.3.

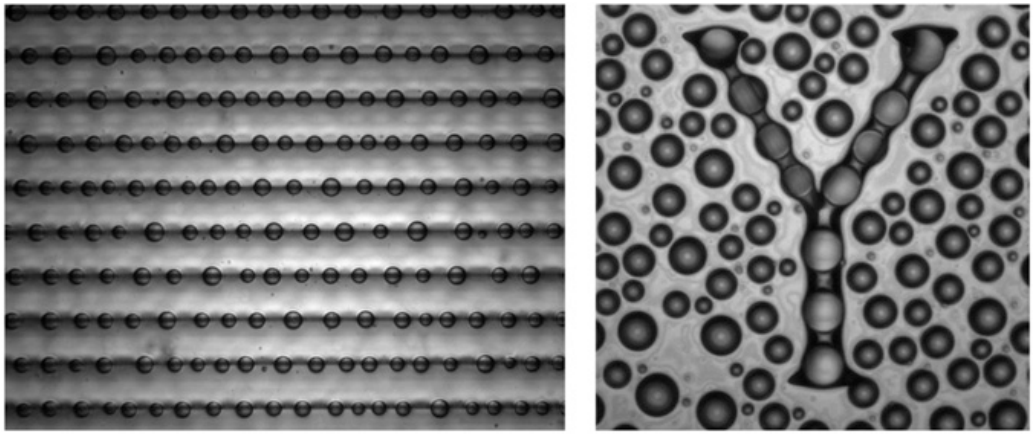


Fig. II.3 : Création de motifs de condensation en utilisant des solides mous localement plus épais. Les gouttes se propulsent après condensation vers les régions les plus épaisses. En (a), la distance entre lignes est de 170 μm, en (b) l'image fait 620 μm de côté. Figure extraite de [35].

b) Effet Cheerios inversé

Deux particules identiques flottant sur un bain d'eau s'attirent, même à grande distance. Elles créent des ménisques à la surface, la pente induite par l'une attire la seconde du fait de la gravité et vice-versa [36]. Karpitschka *et al.* ont montré que des déformations élastocapillaires peuvent entraîner une interaction semblable entre des gouttes posées sur des substrats mous [37]. Ils utilisent de l'éthylène glycol et un gel de PDMS de module d'Young $\simeq$ 300 Pa et d'épaisseur variable. Deux gouttes de rayon de contact 500 μm sont déposées sur un gel quasi millimétrique, espacées l'une de l'autre d'une distance de l'ordre de 50 μm. Le gel est placé à la verticale, perpendiculairement à l'axe sur lequel sont posées les deux gouttes, qui glissent le long du substrat tout en se rapprochant, jusqu'à coalescer. Avec des gels plus minces, d'épaisseur 40 μm, l'interaction peut devenir répulsive.

Les auteurs ont montré que l'interaction entre gouttes était due à la superposition des deux champs de déformation créés par les gouttes. Contrairement à l'effet Cheerios usuel, l'attraction (ou la répulsion) n'est pas une conséquence de la gravité mais des contraintes élastiques dans le matériau. Comme schématisé sur la figure II.4, le solide "tire" ou "pousse" sur la goutte pour revenir à une forme d'équilibre, ce qui ajoute une composante horizontale au mouvement vertical.

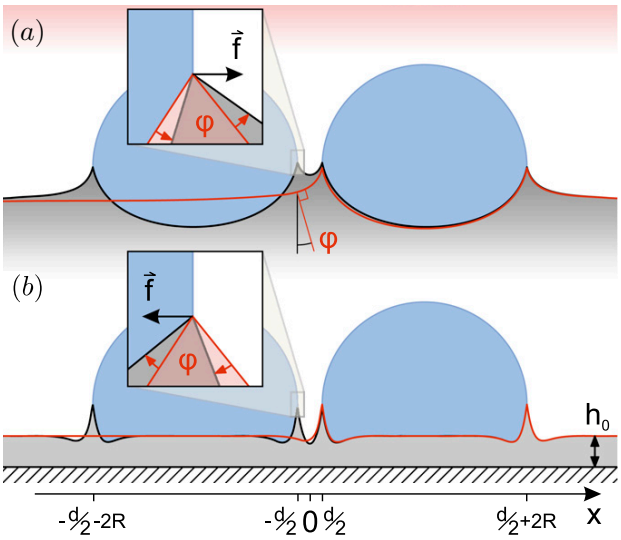


Fig. II.4 : Représentation schématique de l'interaction entre deux gouttes séparées d'une distance d. Les champs de déformation induits par les deux gouttes se superposent et modifient la relation de Neumann au niveau des lignes de contact. L'état de déformation d'équilibre pour une seule goutte est schématisé en rouge. De cette superposition de déformations naît une force entre les gouttes qui peut être attractive (a) ou répulsive (b) (si l'épaisseur du gel h_0 est petite devant γ/E et si les gouttes sont séparées d'une distance inférieure à h_0). Figure extraite et adaptée de [37].

La mollesse d'un substrat peut donc jouer un rôle dans ses propriétés de mouillage et être à l'origine de nouveaux effets intéressants. Nous avons donc souhaité étudier l'influence du module élastique de substrats texturés sur leurs propriétés de mouillage. Pour faire ceci nous avons utilisé des répliques d'une même surface, de différentes mollesses.

Dans les deux parties suivantes, nous décrivons la fabrication et la caractérisation des propriétés de mouillage des surfaces texturées molles qui font l'objet de ce chapitre. Dans une troisième partie nous discutons le mouillage des substrats mous et présentons une technique de marquage fluorescent que nous avons utilisée pour comprendre les propriétés inattendues observées. Dans une dernière partie, nous revenons sur les résultats établis dans ce chapitre et présentons deux pistes de suites à donner à ces travaux.

II.2 Fabrication de surfaces texturées molles

II.2.1 Réplication de surfaces dures

Nous obtenons nos surfaces molles par réticulation d'un élastomère mou dans un moule de Polydiméthylsiloxane (PDMS), dont on abaisse l'énergie de surface par traitement chimique. Pour ce faire, nous utilisons du tri-chloro-octyl-silane en phase gazeuse, ce qui permet de limiter l'adhésion entre le matériau et le moule de PDMS dans lequel il est coulé [38]. Le moule est le négatif d'une surface texturée mère, le contre-moule (que nous appelons surface fille) obtenu est donc en principe une réplique fidèle du substrat original. Nous versons l'élastomère non-réticulé et le faisons réticuler dans le moule.

Cette technique permet de fabriquer des surfaces texturées avec un certain nombre de

matériaux réticulables. Quelques conditions sur ces matériaux apparaissent cependant nécessaires. On ne peut bien sûr pas répliquer n'importe quel type de textures. En effet, on imagine aisément que des géométries complexes, par exemple réentrantes (on pense ici aux textures couvrant les surfaces superoléophobes), seront plus difficilement réplicables avec un moule. Il faut ensuite que le matériau utilisé pour la réplication n'adhère pas trop fortement avec le moule, ce qui est assuré par la silanisation du moule. Nous avons ainsi réussi à mouler du PDMS dans un moule de PDMS silanisé. La dernière condition, peut-être plus limitante, est que le matériau utilisé pour la surface fille soit suffisamment mouillant sur le PDMS silanisé pour entrer dans les puits du moule. La pénétration du liquide dans les textures est d'autant plus compliquée pour un fluide non complètement mouillant que les puits sont profonds et fins. Toutes les géométries de textures ne sont donc pas reproductibles, mais nous avons réussi à obtenir des répliques de surfaces couvertes de piliers de 2,5 μm de diamètre et de hauteur 10 μm avec du PDMS. Les puits ont alors un rapport d'aspect de 4, valeur déjà élevée pour des textures produites avec les résines classiquement utilisées en photolithographie.

Une dernière limitation majeure à la réplication vient du fait que les surfaces (mères et filles) sont régulièrement endommagées lors de leur extraction du moule. Pour extraire la surface du moule, il faut en effet vaincre l'adhésion résiduelle entre les deux parties. Les forces alors appliquées peuvent alors suffire à endommager les textures, *a fortiori* quand elles sont élancées, donc fragiles.

II.2.2 Nos surfaces molles

a) Une surface mère unique

Nous partons d'un unique modèle de surface mère en silicium présentant des piliers cylindriques de hauteur 10 μm et de diamètre $2,5$ μm disposés sur un réseau carré de pas 10 μm, soit une densité de piliers $\phi = 5\%$. Les piliers décorant cette surface ont un rapport d'aspect de 4, ce qui est relativement élevé. Un tel rapport d'aspect est d'ailleurs difficile à obtenir par des techniques classiques de photolithographie, la surface nous vient en fait de Mathilde Reyssat [39] qui l'avait fabriquée par Deep Reactive Ion Etching (DRIE) [32] au cours de ses travaux de thèse.

b) Des surfaces filles en PDMS Sylgard 184

A partir de la surface mère nous fabriquons des répliques de mollesses différentes. Nous utilisons du PDMS, un polymère très utilisé pour la microfabrication, ici le Sylgard 184. Ce matériau est en effet communément employé pour fabriquer des puces microfluidiques [40], du fait de sa transparence, de son inertie (le polymère est très peu réactif et ne conduit pas l'électricité) et de sa facilité d'utilisation notamment. Pour faire réticuler ce matériau, il suffit de mélanger un certain pourcentage massique d'agent réticulant (généralement 10 w%, tous les pourcentages seront donnés en masse) et de chaînes libres, de dégazer le mélange pour en chasser les bulles piégées et de chauffer à des températures modérées ($< 100^o$) plus d'une heure. Pour nous, ce polymère présente un avantage supplémentaire car il est possible d'en varier la mollesse en variant, au choix, la température et le temps de réticulation, ou le pourcentage de réticulant dans le mélange [41]. C'est ce dernier paramètre que nous changeons

en gardant la température (90°C) et le temps de réticulation (22-24 heures) constants. Nous utilisons des mélanges allant de 1/30 de réticulant dans 29/30 de monomère à 1/5 de réticulant dans 4/5 de monomère ; nous désignerons les mélanges par leur pourcentage massique en réticulant. Nous fabriquons des répliques de faible épaisseur ($\sim 0,5$ mm) en étalant les polymères non-réticulés sur les moules à l'aide d'un *spin-coater*, utilisé à vitesse de rotation modérée ($\omega < 2000$ rpm) pendant 30 secondes. Nous déposons les films de PDMS texturés obtenus après réticulation sur une lame de verre. Nous obtenons ainsi des échantillons plans et transparents, donc observables en microscopie optique. Sur des répliques moins réticulées que 1/30, nous ne parvenons pas à obtenir de gouttes en état Cassie.

Les modules élastiques des PDMS différemment réticulés sont mesurés par des tests de traction standards réalisés à l'Instron (voir figure II.5(a)). Les échantillons sont soumis à des déformations données, et la force nécessaire à tendre le matériau est mesurée. On obtient, connaissant la longueur L_0 de la bandelette et sa section, une courbe contrainte-déformation pour chaque matériau (dont un exemple fait l'objet de la figure II.5(b)). La pente initiale de cette courbe (dans le domaine linéaire de $\sigma(\varepsilon)$) représente le module de Young E du matériau. Nous obtenons ainsi la courbe présentée en (II.5(c)), présentant la variation du module de Young E des PDMS en fonction du pourcentage massique de réticulant dans le mélange de base.

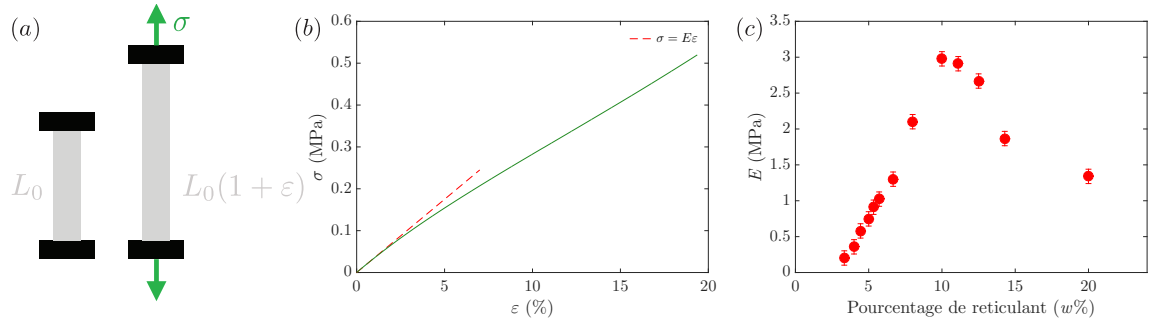


Fig. II.5 : (a) Schéma d'une expérience de traction : une éprouvette de longueur initiale L_0 (gris clair) accrochée à ses deux extrémités par des mâchoires (noir) est étirée d'un facteur $1 + \varepsilon$ sous l'action d'une contrainte σ. (b) Courbe contrainte-déformation obtenue pour une bandelette de PDMS à 10% de réticulant. Le module de Young mesuré ici vaut 3 MPa $\pm$ 50 kPa. (c) Module de Young E des échantillons de PDMS en fonction du pourcentage massique de réticulant. Les barres d'erreur ont été estimées à partir de la variabilité observée pour différents échantillons de même taux de réticulant.

Les résultats obtenus sont étonnants : le module élastique du PDMS ne suit pas une tendance monotone en fonction de la quantité de réticulant dans le mélange. La courbe présentant E en fonction du taux de réticulant présente un maximum pour 10 w% de réticulant, ratio qui est, rappelons-le, celui communément utilisé en microfabrication. En dessous de ce maximum E est une fonction croissante de la quantité de réticulant, ce qui est attendu : plus de points de réticulation conduisent à une maille du réseau polymère plus petite et donc à une plus grande rigidité. Au delà de 10 w% le module élastique chute si on ajoute du réticulant. Ceci peut avoir plusieurs origines. Une discussion avec Axel Buguin nous a menés à penser que les catalyseurs présents dans l'agent réticulant peuvent s'auto-dégrader s'ils

sont présents en trop grande quantité. Mon ami et collègue Nicolas Lavielle, spécialiste des gels de PDMS, évoque plutôt des mailles polymères tellement petites qu'elles en deviennent cassantes à très faible déformation, le réseau ainsi obtenu aurait donc une maille effective beaucoup plus grande et serait donc plus mou.

Nous pouvons finalement varier la mollesse des répliques de la surface mère sur plus d'un ordre de grandeur, avec des modules d'Young allant de $E = 200$ kPa pour les polymères les plus mous jusqu'à 3 MPa pour les plus durs. Pour rappel, les rugosités d'une surface obtenue en photolithographie classique sont faites en résine photo-réticulable (généralement de la résine SU-8), de module de Young de l'ordre de 2 GPa d'après les fabricants. Les polymères les plus mous sont encore trop durs pour observer des déformations significatives dues au dépôt d'une goutte ($\gamma/E \sim 300$ nm, petit devant les tailles caractéristiques des piliers). Nous verrons bientôt que nos variations de mollesse sont néanmoins suffisantes pour induire des différences de mouillage entre surfaces texturées.

Pour nous prémunir contre d'éventuelles différences de mouillage entre les différents PDMS, nous silanisons systématiquement les surfaces texturées obtenues, bien que les PDMS soient tous nativement hydrophobes. Nous nous assurons ainsi d'avoir une énergie de surface à peu près constante. Pour vérifier que des substrats lisses de PDMS différemment réticulés présentent des propriétés de mouillage similaires, nous mesurons les angles d'avancée et de reculée d'une goutte d'eau sur ces surfaces. Pour effectuer ces mesures nous filmons des gouttes s'écoulant très lentement sur les surfaces inclinées, et mesurons directement les angles sur les vidéos. Les angles mesurés sont présentés figure II.6. Les gouttes d'eau présentent des angles constants, quelle que soit la mollesse du PDMS, l'adhésion eau/PDMS silanisé n'est pas affectée par le degré de réticulation du polymère.

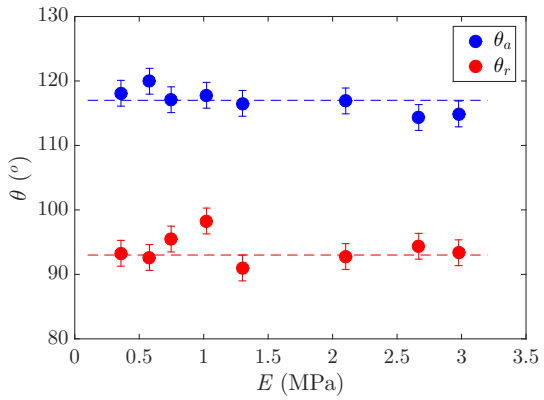


Fig. II.6 : Angles d'avancée et de reculée de gouttes d'eau sur des surfaces lisses de PDMS en fonction du module de Young E du matériau utilisé. Les barres d'erreur correspondent à l'imprécision de la mesure, les lignes pointillées servent ici de guide pour l'oeil.

II.3 Caractérisation des répliques molles

II.3.1 Mouillage des répliques molles

a) Propriétés de mouillage statique : hystérèse d'angle de contact

Les répliques de mollesse différentes obtenues, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés de mouillage. Sur toutes les répliques nous parvenons à poser des gouttes en état Cassie. Il faut cependant signaler que sur de nombreuses surfaces, cet état est relativement fragile : à certains endroits les gouttes s'empalnt en état Wenzel lors de leur dépôt. Cette tendance semble d'autant plus marquée que les surfaces étaient molles. Malgré ceci, pour toutes les surfaces nous réussissons à mesurer des angles d'avancée et de reculée de gouttes en en état Cassie sur des zones de l'ordre du cm^2. Pour mesurer les angles de contact nous fixons une goutte au bout d'une seringue immobile. Le substrat posé sur une platine de translation est mis en mouvement (voir figure II.7(a)). Le résultat est le même qu'en faisant une expérience de dévalement de goutte : il y a un mouvement relatif entre la goutte et le substrat. Ces mesures sont présentées figure II.7(b).

La figure II.7(b) nous apprend plusieurs choses. On peut premièrement constater que les angles d'avancée ne semblent pas varier avec la mollesse du substrat : quelle que soit le module de Young de la surface sur laquelle ils sont mesurés, ils valent entre 166 et 173° sans qu'on puisse identifier une tendance. Deuxièmement, les angles de reculée diminuent avec la dureté du substrat, d'environ 150° pour les substrats les plus durs, ils passent à 165° pour les plus mous. La troisième et dernière chose que nous notons sur cette courbe est la grande dispersion des mesures sur θ_r. Les barres d'erreur rendent à la fois compte de la dispersion des mesures d'une zone d'une surface à une autre et d'une surface à une autre de même mollesse. Cette dispersion est supérieure à l'erreur commise lors de la mesure d'angles, que

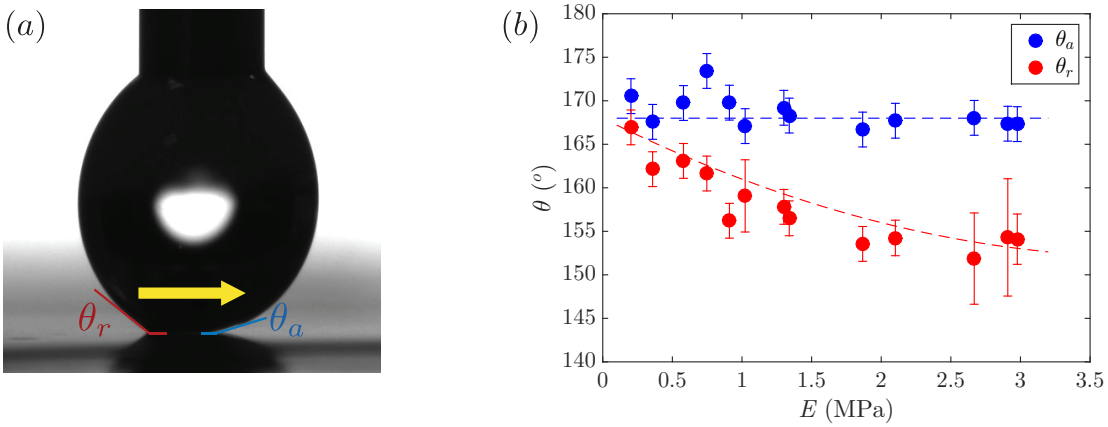


Fig. II.7 : (a) Goutte en mouvement sur une surface hydrophobe texturée. Les angles valent ici $\theta_a \simeq 170°$ et $\theta_r \simeq 150°$. (b) Angles d'avancée et de reculée de gouttes d'eau sur des surfaces texturées de PDMS en fonction du module de Young E du matériau. Les barres d'erreur correspondent à la dispersion des mesures, chaque point est une moyenne de 2 à 6 mesures. Les lignes pointillées servent ici de guide pour l'oeil.

nous estimons être de l'ordre de 2°. Ceci souligne le fait que pour deux surfaces de même module d'Young, voire même sur une même surface mais en des points différents, on peut avoir des écarts supérieurs à 5° sur la mesure de θ_r.

La tendance observée pour les angles θ_a et θ_r illustre un phénomène *a priori* contre-intuitif : l'hystérèse d'angle de contact augmente avec la dureté des répliques, les surfaces les plus molles sont donc celles sur lesquelles l'adhésion liquide-solide est la moins forte. Les substrats mous sont souvent associés à une adhésion solide-solide plus forte, peut-être du fait de l'augmentation de la surface de contact due aux déformations plus faciles (voir par exemple les travaux de Butt [42]). Cette impression se confirme en tout cas ici : les PDMS les moins réticulés sont beaucoup plus poisseux et s'accrochent plus facilement aux doigts, aux gants, aux pinces, etc..., que les plus durs. L'adhésion de l'eau sur les surfaces texturées en PDMS suit en revanche une tendance inverse, comme l'illustre la figure II.8, qui présente l'hystérèse d'angle de contact $\cos\theta_r - \cos\theta_a$ en fonction de la rigidité de la surface texturée sur laquelle elle est mesurée.

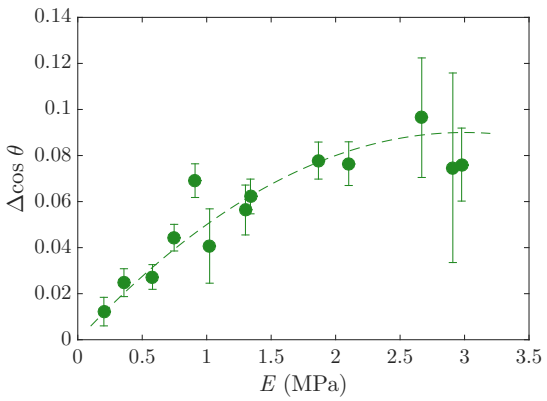


Fig. II.8 : Hystérèse d'angle de contact de l'eau sur des surfaces texturées de PDMS en fonction du module de Young E du matériau utilisé.

b) Propriétés de mouillage dynamique : résistance à l'empalement

Nous caractérisons ensuite la solidité des répliques vis-à-vis de la transition Cassie-Wenzel. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il existe plusieurs méthodes pour évaluer la résistance à l'empalement de surfaces texturées, nous avons décidé d'effectuer des expériences d'impacts de gouttes et mesuré les vitesses critiques d'empalement.

Les résultats obtenus (figure II.9) sont là encore très dispersés, nous constatons régulièrement que sur une même surface et à une vitesse fixée, une goutte impactée s'empale à un endroit et rebondit complètement quelques millimètres plus loin. Une très légère tendance semble apparaître, comme le souligne la ligne pointillée : les surfaces molles sont légèrement moins résistantes à l'empalement que les dures.

La caractérisation du mouillage statique et de la résistance à l'empalement de gouttes

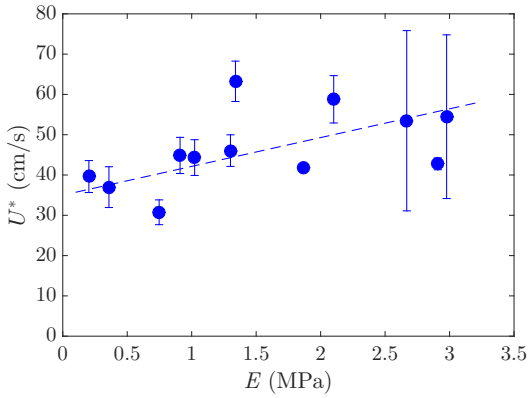


Fig. II.9 : Vitesse critique d'empalement U^* de gouttes de rayon $R = 1$ mm, en fonction du module de Young E des surfaces molles impactées. Les barres d'erreur indiquent la dispersion des mesures, la ligne pointillée sert de guide pour l'oeil.

des répliques molles montre donc plusieurs choses :

— les répliques texturées les plus molles présentent une hystérèse d'angle de contact plus faible que les plus dures. Ceci est dû à une augmentation de l'angle de reculée θ_r lorsque E diminue, l'angle d'avancée θ_a ne semble pas dépendre de la mollesse du substrat ;

— la dureté des répliques semble jouer sur la résistance à l'empalement : une surface plus dure résiste légèrement mieux à la transition Cassie-Wenzel qu'une plus molle,

— les résultats des mesures, statiques comme dynamiques, sont dispersés, et cette dispersion peut se constater à l'échelle d'un même échantillon.

Tout ceci, rappelons-le, avec des répliques de duretés différentes d'une même surface initiale. Ayant établi précédemment que les différents PDMS présentent tous des angles de contact à peu près constants, nous avons pensé que l'"effet dureté" observé trouvait son origine dans la forme des textures micrométriques recouvrant nos surfaces, que nous avons donc décidé d'observer de plus près.

II.3.2 Observations microscopiques

a) Microscopie électronique à balayage

Les images présentées dans cette section ont été prises par Armel Descamps-Mandine, anciennement ingénieur de recherches à l'ESPCI, maintenant parti vivre à Toulouse. Nous en profitons pour le remercier ici de son aide et du temps qu'il a passé avec nous pour imager nos diverses surfaces molles.

Pour étudier le plus précisément possible les structures décorant nos surfaces nous avons décidé de les regarder en microscopie électronique. La logistique nécessaire pour utiliser le MEB nous a poussés à limiter le nombre de surfaces observées ; nous nous sommes donc

cantonnés à imager des surfaces parmi les plus dures (réticulées à 1/10, $E = 3$ MPa) et parmi les plus molles (réticulées à 1/30, $E = 200$ kPa). Malgré le fait que le PDMS soit peu conducteur, nous avons réussi à obtenir des images de toutes les surfaces que nous avons souhaité observer sans métalliser la surface. Peut-être aurait-il été plus compliqué de le faire si les échantillons avaient été plus épais. Grâce à l'aide d'Armel nous n'avons rencontré aucun problème de ce point de vue.

a).1 Observations de surfaces dures

Nous imageons d'abord les surfaces les plus dures. La majorité des observations nous confirment la fidélité de notre technique de réplication pour les surfaces de module élastique $E = 3$ MPa. Comme présenté sur la figure II.10(a), à l'endroit où a été prise la photo, la surface observée arbore de fiers piliers cylindriques et est en tout point identique à l'original.

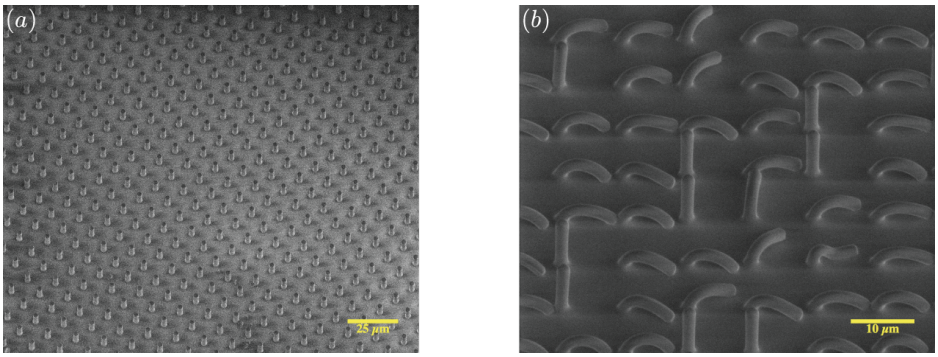


Fig. II.10 : (a) Observation au MEB d'une zone correctement répliquée d'une surface dure ($E = 3$ MPa). (b) Observation au MEB d'une zone accidentée, sur la même surface.

Cependant, ces surfaces ne sont pas toujours homogènes, ni en terme de mouillage comme cela a été discuté précédemment, ni parfois en terme de texturation. En effet, en se déplaçant sur un même substrat, il arrive que l'on trouve des zones présentant des morphologies complètement différentes (figure II.10(b)). Dans ces régions, de nombreux piliers sont couchés, et finalement peu de textures sont identiques à celles de la matrice originelle. Un détail surprenant, et important à notre sens, est que les piliers couchés le sont souvent dans le même sens, nous y reviendrons.

Nous nous sommes rendus compte *a posteriori* que ces zones étaient en fait déjà visibles à l'oeil nu : quand une grande majorité de piliers est droite, la zone observée présente une iridescence très nette du fait de la périodicité et du pas du réseau. Sur les répliques, certaines zones sont mates, cela correspond en fait à un nombre de piliers couchés suffisamment élevé pour que la lumière ne soit plus diffractée de la même manière.

a).2 Observations de surfaces molles

On peut tuer tout suspense en signalant dès à présent que la grande majorité des surfaces molles ne présentent pas d'iridescences. L'observation microscopique montre (voir figure II.11(a)) que sur les substrats mous, les piliers dressés ne sont absolument plus majoritaires,

quelles que soient les zones considérées. Quelques piliers droits parsèment la surface, mais la plupart sont absents et, chose étonnante, les textures debout ne présentent plus les mêmes formes que celles de la matrice. Sur la figure II.11(b), on peut voir que ces piliers ne présentent plus de bords marqués, ils ressemblent à des doigts dressés. Plus surprenant encore, ils ne font même plus 10 μm de haut comme attendu mais des tailles un peu plus faibles, sur l'image présentée en II.11(b) légèrement plus de 5 μm. Nous pouvons émettre différentes hypothèses pour expliquer la forme des piliers. Il est envisageable qu'une partie des textures soit arrachée à l'extraction du moule (nous reviendrons sur les forces adhésives). Il est également possible que la tension de surface solide/air devienne suffisamment importante à ces mollesses pour "éroder" les textures et effacer les petites longueurs d'ondes spatiales, comme l'a montré Paretkar [43].

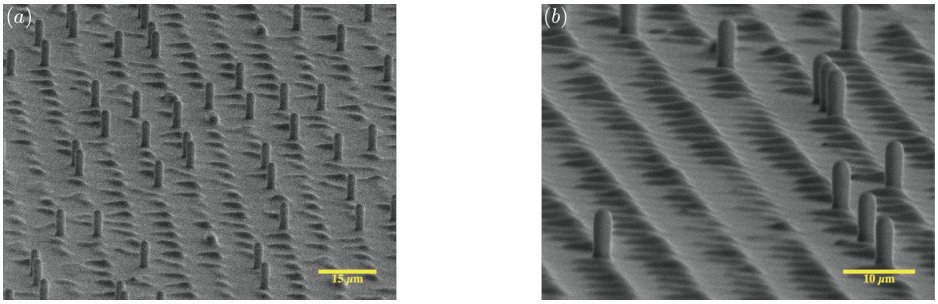


Fig. II.11 : (a) Observation au MEB d'une zone typique d'une surface parmi les plus molles ($E = 220$ kPa). (b) Sur la même surface, zoom sur les piliers et les textures couchées. Ici la surface est inclinée de 85°

.

Un autre détail apparaît à l'observation des surfaces molles : aux emplacements des textures couchées, on peut voir des textures qui ne ressemblent plus vraiment à des piliers. Les échelles ne sont pas du tout les mêmes que dans le cas des textures abîmées sur les substrats durs, les formes ne sont presque plus définies. Nous avons dû incliner l'échantillon observé quasiment à la verticale pour réussir à imager ces textures subsistantes.

Nous avons donc, avec les polymères les plus mous, atteint une limite dans la technique de réplication. Les surfaces les plus molles ne correspondent plus du tout à l'original à partir duquel elles ont été produites. Les variations observées sur le mouillage semblent cependant être continues, on ne saurait donc limiter les expériences réalisées à une dichotomie réplication réussie / réplication ratée. Les surfaces obtenues présentent d'ailleurs des propriétés intéressantes, ainsi que des géométries de textures inédites.

b) Des piliers couchés, pourquoi, comment, qu'est ce que ça change ?

b).1 Des forces d'adhésion très importantes à l'échelle des piliers

Pourquoi les textures couchées restent-elles dans cet état là. On peut imaginer que des piliers ayant leur rigidité propre se redressent d'eux-mêmes, à la condition que les déformations les ayant conduit à se coucher ne soient pas irréversibles. L'énergie de surface γ_{PDMS} vaut environ 20 mN/m [44]. En créant un contact de longueur caractéristique L, le système

gagne une énergie de l'ordre de $\gamma_{PDMS}L^2$. On peut donc estimer qu'une force d'adhésion F_{adh} exercée par la surface sur les piliers couchés existe et vaut $F_{adh} \sim \gamma_{PDMS}b$, avec $b = 2,5$ μm le diamètre des cylindres (on considère que les textures couchées sont en contact avec le substrat au niveau de leur tête, ce que semblent montrer les images MEB).

L'énergie nécessaire à fléchir une poutre de hauteur h et de rayon b sur sa hauteur est d'ordre $\frac{Eb^4}{h}$. On peut en déduire une force élastique $F_{el} \sim \frac{Eb^4}{h^2}$. Si on compare cette force avec F_{adh}, on constate que ces deux grandeurs, schématisées sur la figure II.12, sont comparables. Il est donc raisonnable de penser que les piliers flambés sont complètement accrochés au substrat et ne peuvent pas se relever du simple fait de leur élasticité. Ceci est d'autant plus vrai que rien ne nous indique que les textures couchées sont déformées de manière réversible, auquel cas on ne pourrait même pas effectuer de tels raisonnements.

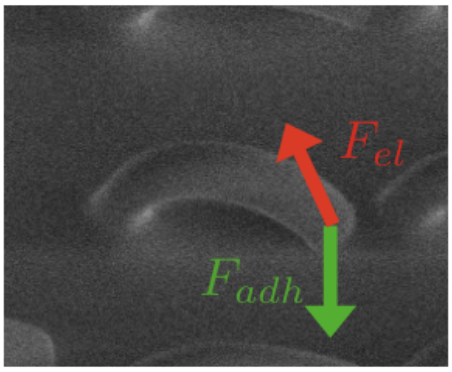


Fig. II.12 : Représentation schématique des forces en présence au niveau des piliers couchés. La force élastique est une force de rappel, elle tend à redresser le pilier, la force capillaire au contraire le maintient collé au substrat.

b).2 Des textures soumises à de très grandes contraintes

La raison pour laquelle les textures restent accrochées au substrat une fois couchées ne permet cependant pas d'expliquer ce qui les a déformées à ce point. Précisons tout de suite que pour toutes les mollesses considérées le poids des piliers est tout à fait insuffisant pour les faire flamber.

Les surfaces que nous observons au MEB présentent des zones très riches en défauts, alors qu'elles n'ont encore jamais été utilisées. L'hypothèse la plus probable est que les contraintes appliquées aux textures au moment de l'extraction des surfaces suffisent à déformer les piliers jusqu'à les coucher. Pour vaincre l'adhésion résiduelle entre le polymère coulé et les moules, il faut une force qui, aussi faible soit-elle, s'applique sur de toutes petites surfaces (de l'ordre du μm^2). Les contraintes que subissent les textures doivent donc être très importantes, et suffisent apparemment à les déformer, au point qu'elles sont ensuite couchées. Un fait appuie cette hypothèse : les textures couchées n'ont pas une orientation aléatoire, elles sont souvent couchées dans une même direction. Cette direction est selon nous celle dans laquelle la surface est principalement étirée lors de son extraction du moule.

Des solutions existent pour diminuer ces contraintes : on peut par exemple extraire les ré-

pliques de leurs moules dans un solvant (typiquement dans l'éthanol) [45], ce qui a pour effet de diminuer l'adhésion. Cependant, en faisant ceci avec des surfaces texturées, on s'expose à des problèmes induits par les lignes de contact qui, à l'évaporation des solvants, viennent déformer les textures et le plus souvent les agréger [46]. Pour éliminer les lignes de contact, il faudrait remplacer progressivement les solvants utilisés par une phase supercritique, ce que nous n'avons pas fait.

Nous nous sommes également posés la question de savoir si une goutte en état Cassie se déplaçant sur une surface molle pouvait plier les piliers ; nous ne pensons pas que cela arrive : l'angle de reculée local sur les piliers doit être le même que sur les surfaces lisses, proche de 90°. La force exercée par la ligne triple est donc essentiellement normale aux textures.

b).3 Que change la présence de défauts ?

Les observations au MEB permettent d'expliquer l'une des trois conclusions de la caractérisation du mouillage des surfaces molles : la variabilité des angles de contact et de la résistance à l'empalement. Pour une même surface on peut en effet avoir des zones très denses en défauts ainsi que des zones quasi-identiques au substrat original. Il n'est donc pas du tout étonnant de trouver des propriétés de mouillage très différentes pour des substrats de même mollesse. A ce stade cependant, beaucoup de questions restent ouvertes. Qu'est ce qui explique la décroissance de l'adhésion avec la mollesse des substrats ? Bien que l'on pressente que la quantité de défauts soit une fonction décroissante de la dureté des substrats, nous avons vu que les piliers intacts sur les surfaces les plus molles ne présentent plus d'arêtes franches et marquées, sur lesquelles une ligne de contact s'accroche [28]. De telles formes sont très susceptibles de diminuer l'hystérèse d'angle de contact. De plus, les piliers couchés peuvent potentiellement être touchés par une goutte posée, pourraient-ils constituer une sorte de texturation *secondaire* de la surface ?

Pour répondre à ces différentes questions nous avons effectué les expériences que nous présentons à présent.

II.4 Microscopie optique et fluorescence

Pour réaliser les expériences décrites dans cette partie, nous avons bénéficié de l'aide de Julien Heuvingh, Olivia du Roure et de leurs thésards de l'époque, Pierre Baüer et Jessica Planade. Je les remercie de m'avoir longuement laissé utiliser leur salle de manips ainsi que leurs microscopes, et de m'avoir formé à leur utilisation. Je remercie aussi Evan Spruijt pour son code pour détecter et compter les piliers. Enfin, l'utilisation des protéines fluorescentes est une brillante (c'est le cas de le dire !) idée de Philippe Bourrianne. Merci à lui !

II.4.1 Utilisation de solutions de protéines fluorescentes comme marqueurs du contact liquide solide

Nous souhaitons savoir si les piliers couchés jouent un rôle dans la superhydrophobie de nos répliques molles, tels des textures moins hautes que celles de la surface mère. Il nous

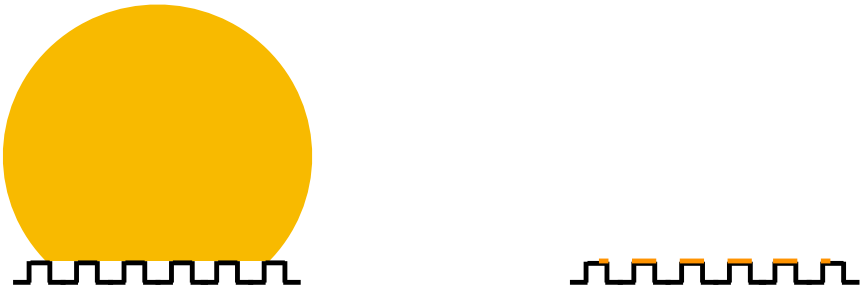


Fig. II.13 : Une goutte de solution concentrée de BSA fluorescente (jaune orangé) est déposée en état Cassie sur une surface texturée (gauche). Elle y reste pendant une minute, lorsqu'on enlève la goutte, une certaine quantité de protéines s'est adsorbée au niveau des contacts entre le liquide et le solide, laissant ainsi une empreinte fluorescente (droite).

faut donc parvenir à déterminer où s'établissent les contacts entre les gouttes en état Cassie et les surfaces en PDMS mou.

Nous utilisons une technique développée dans notre équipe par Philippe Bourrianne , qui consiste à utiliser non plus des gouttes d'eau mais des gouttes de solution de protéines fluorescentes. Nous avons repris un certain nombre des résultats qu'il a établis [26]. La protéine utilisée ici est l'albumine de sérum bovin (BSA) fluorescente. La protéine native (BSA) est en fait modifiée, une protéine fluorescente y est adjointe : la tétra-méthyl-Rhodamine. Cette protéine, excitée par la lumière verte, fluoresce dans le rouge. La BSA, comme la plupart des protéines, possède une structure très complexe, avec en particulier des domaines hydrophobes et des domaines hydrophiles. Une conséquence de cette coexistence de domaines est que la BSA en solution se place préférentiellement aux interfaces liquide/air. Au contact d'une surface, une partie des protéines aux interfaces s'adsorbe sur le solide. L'observation de la surface en microscopie à fluorescence permet de déterminer précisément les lieux de contact entre la goutte et le substrat (voir figure II.13).

Nous utilisons des solutions très concentrées en protéines : 1 g/L, et nous laissons les gouttes "fluos" une minute au contact des substrats pour obtenir une adsorption conséquente, comme l'a montré Philippe pendant sa thèse. Il y a un prix à payer à utiliser des solutions concentrées en protéines : une chute de tension de surface, qui passe de 72 mN/m pour l'eau pure à environ 50 mN/m pour nos solutions. Nous réussissons néanmoins à poser des gouttes de ces solutionsdans l'état Cassie sur des surfaces de toutes mollesses.

En microscopie optique, nous pouvons observer les surfaces en PDMS en lumière blanche et distinguer les piliers debout des piliers couchés, comme le montre l'image II.14(a). En passant en lumière verte, excitatrice de la rhodamine, et en filtrant toutes les longueurs d'onde autres que celles de la fluorescence de la rhodamine on peut révéler uniquement les points d'adsorption de protéines (II.14(b)).

Les observations sont sans appel : seuls les piliers debout présentent une fluorescence. En comparant les deux images prises au microscope en lumière blanche et en fluorescence, on constate que les piliers debout et les taches fluorescentes se superposent parfaitement. Il n'y a donc pas de contacts dans l'état Cassie entre les gouttes et les textures couchées, elles ne jouent aucun rôle dans l'adhésion des liquides.

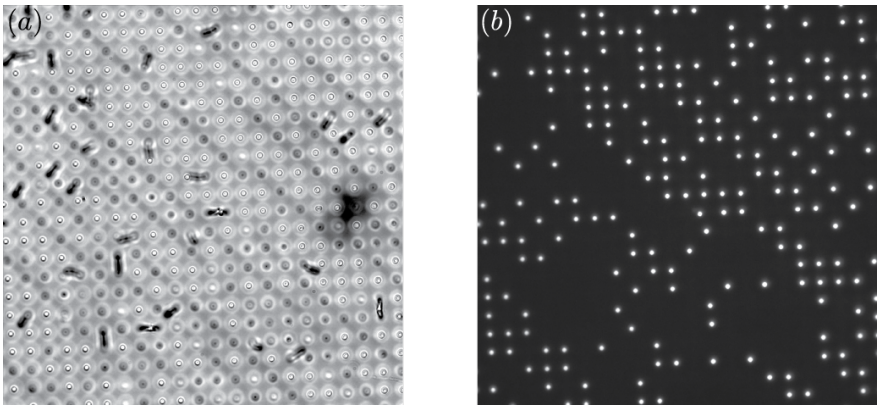


Fig. II.14 : (*a*) Observation d'une surface molle endommagée, exposée à la BSA Fluo, au microscope optique, éclairée en lumière blanche. Les points plus clairs et bien délimités sont les piliers debout. (*b*) En passant en lumière verte, avec des filtres pour ne sélectionner que le rouge de la fluorescence de la BSA rhodaminée, on ne voit plus que les endroits où la protéine est adsorbée. Ces points de contact correspondent exactement aux piliers dressés. Sur les deux images, l'échelle est la même : la distance entre deux piliers sur une même ligne est de 10 μm.

Les images en fluorescence nous permettent cependant d'aller plus loin et de déduire une fraction surfacique *effective*, c'est à dire une surface où le contact liquide-solide a effectivement lieu (par unité de surface). Pour être représentatifs, nous mesurons ϕ_{local} sur différentes régions de surfaces de différentes mollesses. On peut donc, en comparant la fraction surfacique de la surface initiale (5%) aux fractions surfaciques locales moyennes mesurées, accéder à la quantité de défauts par surface en fonction de E. Les résultats obtenus sont exposés figure II.15.

La figure II.15 montre un résultat intuitif : une surface plus molle présente plus de défauts qu'une surface dure. Moins le substrat est dur, plus les textures le décorant sont susceptibles d'être abimées, en particulier au moment de l'extraction du moule. Une grande partie des résultats précédemment établis trouve son explication ici. Plus il y a de défauts, plus les distances entre les piliers sont grandes, moins la surface est donc résistante à la transition Cassie-Wenzel. De plus, il suffit qu'un impact de goutte ait lieu dans une zone avec quelques défauts pour que l'empalement soit très facilité. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir des résultats très dispersés pour une dureté donnée.

De la même manière, plus il y a de défauts, moins les lignes de contact ont de points sur lesquels s'accrocher, donc plus l'hystérèse est faible.

Les observations au MEB des surfaces les plus molles laissent cependant penser que d'autres choses peuvent également entrer en jeu. Les piliers couchés sur les surfaces de 200 kPa ne ressemblent plus vraiment à des piliers, les piliers debout n'ont plus la forme des textures sur la surface mère. Ces derniers ne présentent plus de bords marqués, et nous avons pensé pendant un temps que ces formes pouvaient également être responsables des différences d'adhésion. Là encore, l'utilisation de la BSA fluorescente a permis d'apporter des éléments de réponse.

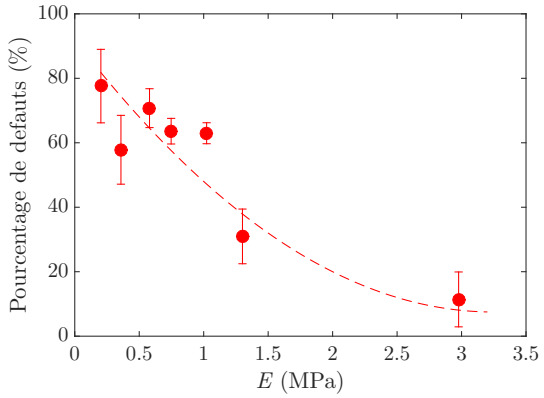


Fig. II.15 : Nombre de défauts moyen sur les surfaces molles en fonction de E. La ligne pointillée sert ici de guide pour l'oeil.

II.4.2 Mesures d'hystérèse d'angle de contact locale

L'utilisation de protéines fluorescentes a permis d'établir que les piliers couchés sur les répliques molles ne jouaient pas de rôle dans l'état Cassie. L'étape suivante a tout naturellement été de comparer les hystérèses d'angle de contact, que l'on peut mesurer localement, aux fractions surfaciques mesurées aux endroits correspondant. L'expérience, simple, consiste à déposer une goutte de solution de BSA de volume connu à un endroit d'une surface molle, de l'y laisser environ une minute, puis d'incliner la surface jusqu'à ce que la goutte dévale. La mesure de l'angle de mise en mouvement et du rayon de contact de la goutte sur la surface permet de remonter à l'hystérèse d'angle de contact, comme décrit dans le chapitre I et par Furmidge [3]. Une fois cette expérience réalisée, on peut observer la surface en microscopie à fluorescence. La zone où l'adsorption de protéines fluorescentes est la plus forte correspond à la zone où la goutte a passé le plus de temps, donc où a été effectuée la mesure d'adhésion. On peut par conséquent, sur une même surface, effectuer des mesures *locales* d'hystérèse d'angle de contact que l'on compare ensuite à la densité de piliers *locale* de la zone où la mesure a été effectuée. Cette expérience a été menée sur des surfaces de six mollesses différentes, et, pour une surface donnée, en deux à six endroits différents. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.16.

Lorsqu'on rapporte l'hystérèse d'angle de contact mesurée localement aux fractions surfaciques locales, plusieurs choses apparaissent :

— d'abord, malgré une certaine dispersion des données, une tendance globale apparaît : il y a bien un effet de la fraction surfacique locale sur l'hystérèse d'angle de contact, plus la densité de piliers locale est grande plus l'adhésion dans cette zone est grande. Pour une même mollesse, sur une même surface, on peut avoir des adhésions relativement différentes, et ceci est corrélé à de fortes différences de nombre de défauts ;

— ensuite, les données obtenues pour les différentes mollesses se regroupent correctement sur une courbe maîtresse unique. Ceci veut dire que deux surfaces de mollesses différentes peuvent localement présenter des hystérèses comparables, et, dans ce cas,

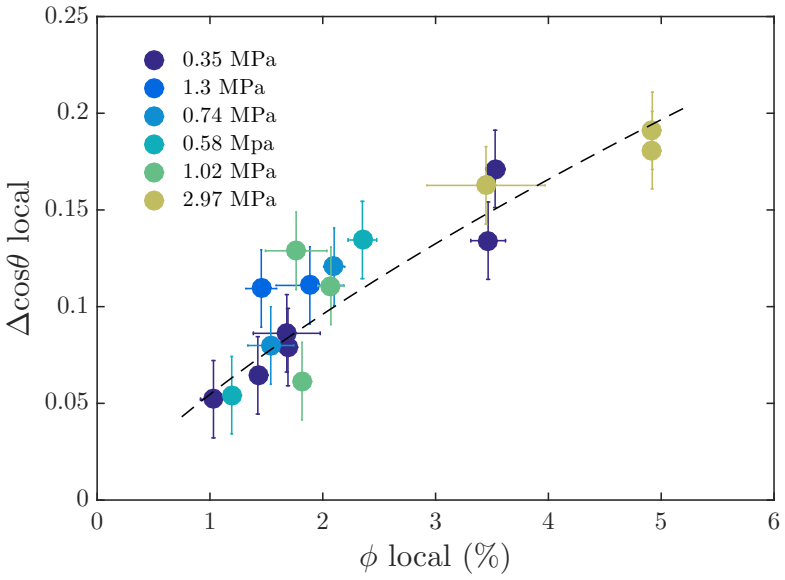


Fig. II.16 : Hystérèse d'angle de contact locale en fonction de la densité de piliers locale à l'endroit où la mesure d'adhésion a été effectuée, pour six mollesses différentes. La ligne pointillée représente le modèle proposé par [11] pour la variation de l'hystérèse d'angle de contact sur les surfaces texturées en fonction de la densité de piliers.

les zones dans lesquelles ces paramètres ont été mesurés présentent des nombres de défauts comparables et donc des fractions surfaciques apparentes comparables,

— pour finir, la ligne pointillée représente une variation de l'hystérèse de l'angle de contact sur surfaces texturées en fonction de la densité de piliers [11] dérivée du modèle établi par Joanny et De Gennes [10]. Cette variation de $\Delta\cos\theta$ en ϕ $\ln(\frac{\pi}{\phi})$ capture correctement les variations d'adhésion reportées, jusqu'au préfacteur, égal à celui du modèle : 0,95.

Ces trois remarques permettent de penser que les variations d'adhésion observées entre les différentes mollesses sont essentiellement dues à la quantité de défauts locale. Elles ne permettent néanmoins pas d'éliminer de manière certaine un "effet forme" des piliers qui jouerait de manière plus fine, et qu'on ne parviendrait de toute façon pas à déceler avec le niveau de précision de nos expériences. Cet effet de forme pourrait être caractérisé en utilisant par exemple un microscope électronique à balayage environnemental (voir par exemple [14]), couplé à des capteurs de force [47] pour observer simultanément les lignes de contact et mesurer les forces exercées par une goutte en mouvement sur des textures.

II.5 Conclusion

Les premiers résultats obtenus présentaient un résultat étonnant : l'eau accroche moins sur les répliques les plus molles que sur les plus rigides. De plus les propriétés de mouillage mesurées étaient très dispersées. L'utilisation de protéines fluorescentes a permis d'apporter une réponse partielle à la question posée initialement : pour les modules élastiques considérés, avec les géométries de textures utilisées, la mollesse du substrat ne joue pas de rôle majeur. Sans que l'on puisse tout à fait éliminer des effets cachés par les changements de densité de piliers, l'impression que nous avons est qu'une influence de la mollesse serait, dans notre cas, très légère et donc difficile à détecter. Partant de ce constat, on peut imaginer explorer certaines pistes.

II.5.1 Des piliers redressables ?

Une idée intéressante serait de tenter de redresser les piliers couchés. Nous avons, partant de l'hypothèse que les piliers étaient accrochés sur la surface, plongé la surface dans un bain d'éthanol pour tenter de relever les textures tombées. Cela n'a pas marché. Une autre piste, pas testée, semble néanmoins intéressante : faire gonfler le réseau de PDMS en le plongeant dans de l'huile silicone. On peut imaginer que les piliers, premiers au contact de l'huile et présentant une surface supérieure au reste de la surface gonflent d'abord [48] et, partant, se redressent.

Dans le cas où on parviendrait à relever des piliers couchés, on pourrait tout à fait tenter de coucher volontairement des piliers, de préférence de manière quantifiable (ce que Majid a également tenté de faire pendant son court stage). Dans la conjoncture parfaite où l'on arriverait à faire ces deux choses, on pourrait fabriquer à très peu de frais des surfaces à mouillage complètement modulable, qui auraient en plus la vertu d'être "réparables". Dans un contexte où une des limitations à l'utilisation des surfaces texturées à échelle industrielle est leur fragilité, ce serait une avancée particulièrement conséquente.

II.5.2 Encore plus mou ?

Avec les PDMS les plus mous que nous ayons utilisés, la taille des déformations induites par la ligne de contact est de l'ordre de la centaine de nanomètres. Que se passerait-il si on arrivait à obtenir un état Cassie sur des surfaces texturées de module de Young de l'ordre de la dizaine de kPa, sur lesquelles on pourrait attendre des déformations de tailles de l'ordre des piliers ? Seule certitude à ce stade, il ne serait pas possible de faire des piliers avec des rapports d'aspect aussi élevés que ceux utilisés dans cette partie [43]. Cependant, avec des piliers plus trapus, comme ceux utilisés dans le chapitre suivant, peut-être serait-ce possible. Rien ne dit que des textures aussi molles tiennent ou aient même une forme bien définie, et peut-être que la réplication *via* un moule ne marcherait pas non plus avec des matériaux plus mous. Malgré toutes ces inconnues, cette piste présente un intérêt certain puisqu'elle constituerait une jonction entre deux domaines qui ont connu une certaine effervescence au cours de la dernière décennie.

III – Surfaces molles déformées

Sommaire

III.1 Mollesse des matériaux : possibilité de déformation 37
III.1.1 Déformations microscopiques 37
III.1.2 Déformations macroscopiques 38
III.2 Les surfaces superhydrophobes élastiques utilisées 40
III.2.1 Production de surfaces texturées molles : choix du matériau 40
III.2.2 Les surfaces répliquées 42
III.2.3 Etirement des surfaces molles 42
III.3 Evolution des propriétés de mouillage avec l'extension 45
III.3.1 Modifications de l'état Cassie-Baxter sous extension 45
III.3.2 Modifications de l'état Wenzel sous extension 49
III.3.3 Conclusions et perspectives 55

III.1 Mollesse des matériaux : possibilité de déformation

III.1.1 Déformations microscopiques

Comme nous en avons discuté dans le chapitre II, jouer sur la mollesse de substrats texturés peut permettre de déformer les structures qui les recouvrent. Cela a été fait entre autres dans notre équipe par Raphaële Thévenin [49], qui a utilisé des surfaces à piliers composites : partiellement en élastomère et partiellement en cristaux liquides. La forme de ces textures est modifiée au-delà d'une certaine température, ce qui change les propriétés de mouillage des surfaces. On peut également penser utiliser des surfaces présentant des textures molles et orientables sous l'effet d'un champ magnétique (voir par exemple [50] et [51]). Un prérequis pour de tels projets est que les formes des textures soient modifiables, la mollesse est donc indispensable. Partant de cette idée, on pourrait imaginer décliner la formule en fabriquant des surfaces dans des matériaux mous activables sous l'effet d'un champ extérieur, électrique par exemple, mais également optique, en choisissant des réactifs sensibles à des longueurs d'ondes particulières.

Nous avons tenté de fabriquer de telles surfaces en utilisant un matériau magnétique développé dans l'équipe d'Olivia du Roure et Julien Heuvingh [52], mais nous sommes assez vite heurtés à des difficultés expérimentales. L'idée que nous avions était de créer des surfaces couvertes de piliers en PDMS avec une tête magnétique. Cependant, pour avoir des interactions magnétiques suffisamment fortes entre piliers, il faut que ceux-ci soient peu espacés.

Les textures ne doivent également minces et élancées, afin d'être susceptibles de flamber sous l'action des forces magnétiques. Toutes les dimensions à considérer, espacement entre piliers, diamètres des piliers et rapports d'aspect des piliers correspondent aux limites des techniques de lithographie classique. Si nous avons réussi à fabriquer des surfaces couvertes de telles textures en utilisant la machine de lithographie laser Dilase de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (grâce à l'aide précieuse de Guillaume Schelcher que je remercie pour les nombreuses heures passées à me former en salle blanche), nous n'avons finalement pas réussi à passer le cap de la réplication des surfaces avec des matériaux mixtes. Nous nous sommes heurtés à des problèmes évoqués dans la partie précédente : le matériau magnétique n'était pas très mouillant sur les moules en PDMS, il entrait donc difficilement dans les puits, et les quelques fois où nous avons réussi, l'étape de démoulage n'a jamais marché. Ce projet n'a donc pas dépassé le stade d'embryon.

III.1.2 Déformations macroscopiques

Une autre possibilité, peut-être plus naturelle, est de déformer directement les substrats texturés à une échelle macroscopique, à condition d'utiliser des objets suffisamment mous. On peut alors imaginer les déformer de différentes manières parmi lesquelles la courbure ou l'extension / compression.

a) Courbure de surfaces molles

a).1 Facilités et limites

En utilisant des polymères élastiques mous, de module de Young relativement faible (compris entre $0,1$ et quelques MPa) et de haute élongation à la rupture, on peut facilement obtenir des substrats suffisamment minces pour leur imposer aisément (du fait de leur faible module de flexion) des rayons de courbure de l'ordre de quelques millimètres sans les déformer de manière irréversible. Il existe de très nombreux matériaux correspondant à ces critères : Polyvinylsiloxane, Polydiméthylsiloxane, Polyuréthane, caoutchoucs naturels, pour ne citer que ceux-ci. Dans notre cas, il faut pouvoir texturer ces matériaux, ce qui ajoute une contrainte dont nous parlerons ensuite. Une autre restriction est que si le film initial est plan (donc de courbure de Gauss nulle), on ne pourra obtenir que des objets de courbure de Gauss nulle [53], essentiellement des objets cylindriques donc.

a).2 Changements de distances induits par courbure macroscopique sur une surface texturée

Dans le cas où l'on parvient à obtenir des objets minces dans des matériaux tels que ceux décrits ci-dessus, texturés à l'échelle de $\simeq 10\mu$m (taille typique des rugosités sur des surfaces superhydrophobes), on peut déformer les textures décorant un substrat en le courbant, comme Zhu *et al.* l'ont fait avec leur surface [51]. Comme les objets que nous manipulons sont macroscopiques (avec des épaisseurs de l'ordre du demi-mm, pour pouvoir les courber facilement), il est difficile de leur imposer des rayons de courbure élevés.

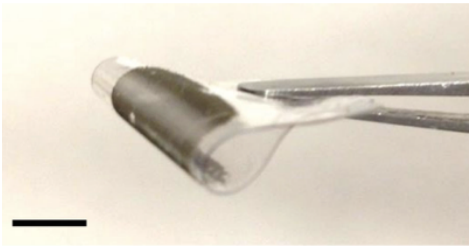


Fig. III.1 : Exemple de déformation imposable à une surface molle et mince. La zone noire est couverte de piliers magnétiques. Le substrat sur lequel ces piliers sont déposés est en PDMS. Barre d'échelle : 5 mm. Extrait de [51].

Prenons l'exemple présenté figure III.2 : une surface décorée de textures de hauteur h, séparés d'une distance d. Si on impose à cette surface une courbure $1/R$, on change les distances entre textures : la distance entre la base des piliers devient d', celle entre le toit des piliers d''. On a $d' = \theta R$, $d'' = \theta(R+h)$ et donc $d''/d' = \frac{R+h}{R}$. La séparation des échelles entre les courbures que l'on peut espérer appliquer (de l'ordre du mm^{-1}) et l'inverse de la taille des textures ($10 - 100\ \text{mm}^{-1}$) fait que le rapport $\frac{R+h}{R}$ vaut à peu près 1. Il sera donc très difficile de déformer des textures micrométriques de cette manière.

Bien entendu, en terme de mouillage, la courbure d'une surface texturée pourrait changer beaucoup de choses. Ces changements découleraient moins du fait d'un changement fondamental de la conformation des textures (qui, on l'a vu, serait très léger) que de la difficulté de poser une goutte en état Cassie sur une telle surface, très localement horizontale et peu adhésive. Les gouttes seraient donc peu susceptibles de rester à l'endroit où elles sont posées. Nous n'avons pas effectué de telles expériences.

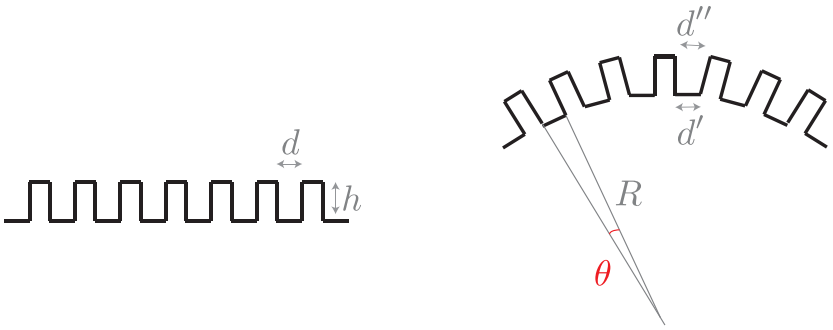


Fig. III.2 : Schéma de principe de la courbure d'une surface texturée. Les textures sont ici des piliers de hauteur h, séparés d'une distance d, et le rayon de courbure qu'on impose au substrat est R. L'angle θ est l'angle définissant l'arc de cercle de longueur d' : on a donc $\theta = d'/R = d''/(R+h)$.

b) Etirement de surfaces molles

Une autre manière de déformer des surfaces molles est de les étirer ou de les comprimer. La compression est bien entendu toujours plus compliquée à obtenir : des films minces flambent plutôt que de stocker de l'énergie élastique. Il faudrait donc utiliser des objets plus épais et imposer des contraintes élevées pour des compressions relativement faibles. En revanche, l'extension est facilement applicable sur des films texturés minces : Yao *et al.* [54] ont par exemple produit des surfaces texturées molles imprégnées d'un volume donné d'huile. En mettant ces surfaces en extension, ils parviennent à changer les distances entre piliers et donc à faire descendre le niveau d'huile infusée entre les textures. Par conséquent, selon que le substrat est étiré ou non, des gouttes posées sur les substrats sont en contact ou non avec l'huile infusée. Ils constatent une augmentation de l'adhésion du liquide d'un facteur cinq en étirant la surface. Plus près de nos thématiques, Zhang *et al.* [55] ont réussi à supprimer de manière réversible la superhydrophobie d'un film de polyamide en l'étirant, ce qui aplanit les textures hydrophobes. Lee *et al.* [56] ont montré qu'avec des surfaces superhydrophobes multi-échelles en PDMS, de fortes extensions n'entrainaient pas de pertes des propriétés de faible hystéresis et de rebonds de gouttes. Ils n'ont cependant pas caractérisé les différences de propriétés de mouillage induites par les extensions imposées.

C'est la question sur laquelle nous nous sommes penchés. On peut déjà émettre quelques hypothèses sur ce qui peut se passer lorsqu'on étire un film millimétrique couvert de textures micrométriques, selon que les textures se déforment avec l'extension ou non. En termes de mouillage, dans l'état Cassie par exemple, les conséquences ne sont pas les mêmes. Si, en augmentant d'un facteur x les longueurs sur une surface texturée on augmente la surface présentée par le haut des piliers dans les mêmes proportions, alors l'hystérèse d'angle de contact, principalement fonction de la densité de piliers [13], ne devrait pas varier significativement. Dans le cas contraire, les surfaces présenteront une adhésion modulable avec l'étirement qu'on leur impose.

Ce chapitre a pour but d'étudier l'influence de telles déformations sur des surfaces molles, texturées à l'échelle microscopique et hydrophobes, en terme de propriétés de mouillage, dans l'état Cassie comme dans l'état Wenzel.

III.2 Les surfaces superhydrophobes élastiques utilisées

III.2.1 Production de surfaces texturées molles : choix du matériau

Nos surfaces molles ont été obtenues de la même manière que dans le chapitre II : par moulage et réplication en polymère mou d'une surface produite en lithographie négative. La première contrainte est donc de partir d'un matériau non réticulé, pour le couler dans les puits d'un moule. Le matériau choisi doit également avoir un module élastique peu élevé et une élongation maximale importante, pour pouvoir tester les plus grandes déformations possibles. Nous avons commencé nos expériences avec du PDMS légèrement sous-réticulé, de module de Young ~ 1 MPa. Nous avons rencontré un certain nombre de problèmes au cours de ces travaux préliminaires. Le matériau est un peu raide pour être étiré de manière conséquente (étirements de l'ordre de 100%) et il n'est pas rare de casser l'échantillon, ou tout simplement de ne pas réussir à le tenir de manière efficace. Une fois l'échantillon cassé,

le reproduire prend un temps non négligeable : faire le mélange, le dégazer, le faire réticuler deux heures à 70°C... Une discussion salvatrice avec Hadrien Bense, maître ès flexibilité des polymères mous et flexibilité tout court, nous a conduits à utiliser des Polyvinylsiloxanes (PVS). Les PVS produits par Zhermack sont utilisés par les dentistes pour effectuer des moulages. Ils sont très faciles d'utilisation : on fait un mélange 1 : 1 (en masse) de chaînes libres et d'agent réticulant ; la réticulation se fait en moins de 20 minutes à l'air libre. Il en existe plusieurs sortes, qu'on distingue par leurs couleurs, et qui ont des modules de Young différents (allant de 250 kPa à un peu plus d'un MPa), ainsi que des quantités différentes de chaînes libres dans le réseau polymère. Ces chaînes libres permettent d'ailleurs de faire de très jolies expériences [57], dont une image et un schéma de principe sont présentés figure III.3. Les auteurs de ces travaux utilisent des matériaux composites réalisés avec deux PVS différents, les chaînes libres diffusent du matériau le moins réticulé vers le plus réticulé, provoquant des gonflements différentiels et permettant de passer spontanément de formes planes (à courbure de Gauss nulle) à des selles à cheval par exemple (à courbure de Gauss non nulle).

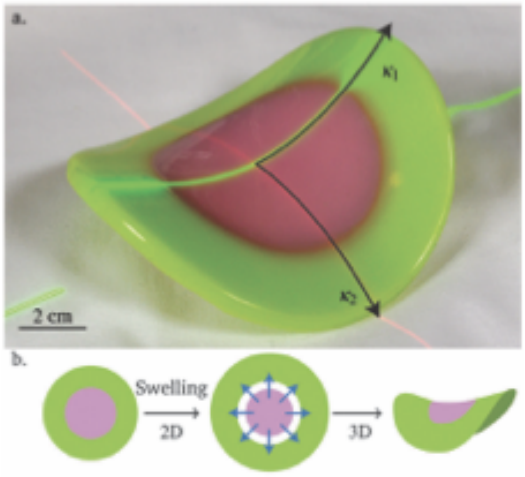


Fig. III.3 : Exemple d'utilisation du PVS : un disque de PVS rose (riche en chaînes polymères libres) est circonscrit par un anneau de PVS vert (pauvre en chaînes libres). Le disque composite ainsi obtenu est initialement plan. Après quelques heures, des chaînes libres ont migré du disque interne (qui va donc se contracter) vers l'anneau, qui va donc gonfler. La croissance différentielle entre le coeur et la périphérie de l'objet fait apparaître une courbure de Gauss $\kappa_1\kappa_2 \neq 0$. Extrait de [57].

Nous avons utilisé deux types de PVS : le rose (Elite double 8) que l'on appellera "mou" ($E = 250$ kPa) et le violet (Elite double 16), "dur" par opposition au précédent ($E = 550$ kPa). La plupart des expériences ont néanmoins été effectuées avec le mou. En comparaison avec le PDMS, la production de surfaces texturées est six fois plus rapide, tout en permettant des étirements beaucoup plus forts. En outre, le PVS est légèrement hydrophobe : des gouttes d'eau posées sur une telle surface lisse présentent des angles d'avancée $\theta_a = 104 \pm 4^o$ et de reculée $\theta_r = 76 \pm 3^o$.

III.2.2 Les surfaces répliquées

Toutes nos expériences ont été faites sur des répliques d'une surface unique, produite en lithographie [30] par Daniel Beilharz, voisin de bureau et grand expérimentateur (à la coinche méridienne en particulier). Cette surface, dont des images sont présentées sur la figure III.4, est décorée de piliers cylindriques, de hauteur $h = 18.0 \pm 1$ μm, de diamètre $d = 17.0 \pm 0.5$ μm, et séparés d'une distance bord à bord $p = 23 \pm 1$ μm. La fraction surfacique ϕ_0 est de 14%. Ces différentes tailles caractéristiques sont comparables à celles des textures décorant une feuille de lotus [58]. Les piliers ayant des rapports d'aspect proches de 1, ils sont solides et non sujets aux déformations décrites dans le chapitre II. Des gouttes d'eau déposées sur les surfaces obtenues présentent sans traitement des angles d'avancée $\theta_a = 162 \pm 1^o$ et de reculée $\theta_r = 144 \pm 1^o$, valeurs typiques de l'état Cassie.

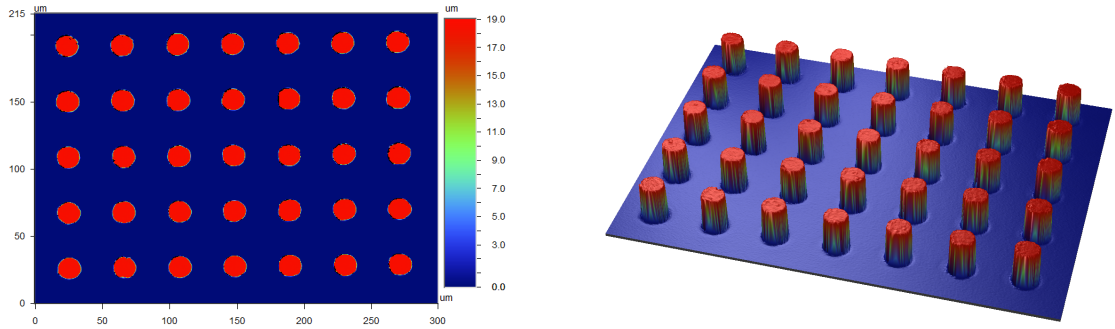


Fig. III.4 : Observations au profilomètre optique des surfaces texturées modèles pour les surfaces superhydrophobes molles. Gauche : Vue du dessus. Droite : Vue de 3/4. Images : Daniel Beilharz.

III.2.3 Etirement des surfaces molles

a) Traction 1D et 2D

Nous avons produit des surfaces molles de la taille d'un wafer, que nous découpons avant de les mettre sous tension. Pour étendre les échantillons ainsi obtenus, il suffit de coincer une extrémité entre deux mâchoires, de tirer sur l'autre extrémité avant de la coincer à son tour de la même manière. Pour contrôler plus précisément cette extension, nous avons contrôlé la position des extrémités des échantillons avec des vis micrométriques. Nous avons testé des extensions uniaxiale et biaxiale (voir figure III.5). La forme des échantillons dépend du type de contrainte que nous appliquons. Pour l'extension 1D, nous utilisons des bandelettes de PVS texturé accrochées aux deux extrémités, de dimensions typiques 2×5 cm^2 ; en 2D des carrés de 5×5 cm^2, auxquels nous retirons les quatre coins.

b) Caractérisation de l'extension

b).1 Caractérisation microscopique

Pour étudier les conséquences de l'étirement sur les textures recouvrant les surfaces molles, nous avons observé nos surfaces au MEB dans l'état non-étiré ainsi que sous différentes extensions. Pour réaliser ces expériences, il n'est pas possible d'utiliser les vis micrométriques,

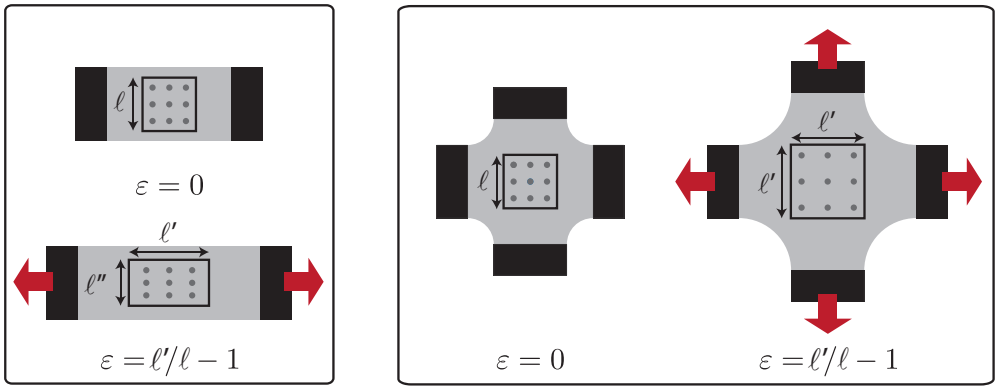
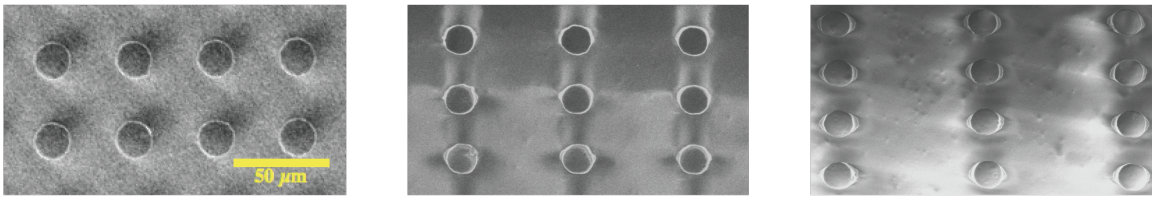


Fig. III.5 : Schémas de principe d'expériences d'extension de surfaces molles (gris clair) décorées de textures (gris foncé). Les substrats sont accrochés à leurs extrémités par des mâchoires (noir) et soumis à une extension uniaxiale (gauche) ou biaxiale (gauche). Quand une extension ε est appliquée, la distance l augmente dans la direction de la contrainte d'un facteur $1 + \varepsilon$ et devient l'.

qui n'entrent pas dans la chambre du microscope. Nous avons donc utilisé une petite plaque métallique adaptée au MEB sur laquelle nous avons placé des mâchoires. Nous imposons un état donné d'extension avant d'introduire l'échantillon dans la chambre afin de l'observer. Nous avons ainsi pu comparer l'échantillon dans différents états d'extension. Les réseaux de piliers obtenus sont visualisés sur les figures III.6(a), (b) et (c).

Ces images montrent que l'extension macroscopique a des conséquences à l'échelle microscopique. Dans la direction de l'étirement, la distance séparant les piliers augmente avec l'extension ; dans la direction perpendiculaire, elle diminue du fait de l'effet Poisson. Les piliers, eux, ne semblent pas être fortement affectés par les contraintes : leur base est légèrement étendue sur une longueur très inférieure à leur hauteur mais leur toit ne change ni de forme ni de dimensions, comme le montrent les images sur les figures III.7(a), (b) et (c). *L'extension change donc les distances entre textures sans modifier la surface du haut des piliers.*

Sans extension, pour un élément de surface donnée S_0, un substrat texturé de densité de piliers ϕ_0 présente un nombre de piliers $\phi_0 S_0$. Si le substrat est étendu, l'élément de surface



(a) (b) (c)

Fig. III.6 : Observations MEB de surfaces superhydrophobes molles sans extension (a), sous une extension uniaxiale modérée ($\varepsilon = 54\%$) (b) ou forte ($\varepsilon = 102\%$) (c).

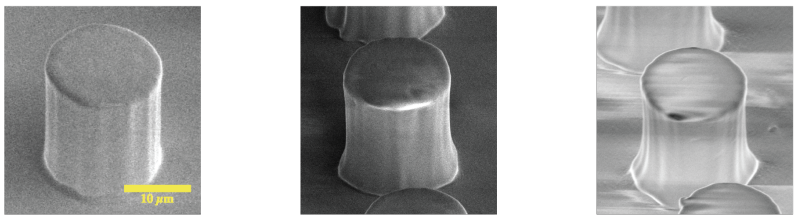


Fig. III.7 : Détails de piliers décorant des surfaces superhydrophobes molles sans extension (a), sous une extension uniaxiale modérée ($\varepsilon = 54\%$) (b), et forte ($\varepsilon = 102\%$) (c).

considéré est passé de S_0 à $S > S_0$ mais toujours avec $\phi_0 S_0$ piliers. La densité de piliers a donc diminué, elle vaut donc à présent $\phi_0 \frac{S_0}{S}$. *L'extension des substrats entraîne une dilution des piliers.*

Pour caractériser les déformations, nous définissons trois paramètres : l'élongation ε dans la direction de l'extension, l'élongation $\varepsilon_\perp$ dans la direction perpendiculaire à l'extension, et l'augmentation relative de surface Σ. Partant d'un carré de côté l, en traction 1D, dans la direction de l'extension l devient $l' > l$, dans la direction perpendiculaire l devient $l'' < l$. On a donc $\varepsilon = l'/l - 1$, $\varepsilon_\perp = l''/l - 1$ et $\Sigma = l'l''/l^2 - 1 = (1+\varepsilon)(1+\varepsilon_\perp) - 1$ (voir figure III.5). On en déduit la fraction surfacique en fonction du niveau d'extension : $\phi = \phi_0/(1+\Sigma)$. Les valeurs de ε correspondant aux différentes visualisations sous MEB ont été déduites de mesures directes de distances sur ces images.

b).2 Caractérisation macroscopique

On peut également mesurer la déformation au niveau macroscopique, en marquant les substrats afin de définir une distance de référence l et en mesurant cette distance au cours de l'extension. Dans les expériences qui seront présentées (autres que les observations MEB), c'est cette méthode qui a été utilisée. Pour chaque expérience, nous avons dessiné des carrés sur la surface non contrainte, et mesuré la longueur de leurs côtés en traction 1D. Pour la traction 2D, c'est l'aire des carrés qui est mesurée à chaque étape de l'extension. En divisant l'aire des carrés dans chaque niveau d'extension par celle du carré initial, nous obtenons Σ, qui nous permet de calculer $\varepsilon = \varepsilon_\perp$ dans ce cas. Les carrés initiaux gardent globalement leur forme au cours de l'extension, ce qui souligne le caractère isotrope de la traction 2D.

Dans les tableaux III.1 et III.2, des mesures effectuées pour différents niveaux de tractions 1D et 2D sont reportées.

b).3 Quelle extension pour quel résultat ?

Les variations des différents paramètres mesurés et de la fraction surfacique montrent plusieurs choses :

Extension	0 (%)	1 (%)	2 (%)	3 (%)
ε	0	67	96	153
$\varepsilon_\perp$	0	-16	-23	-33
Σ	0	40	50	70
$\phi = \phi_0/(1+\Sigma)$	14.0	10.0	9.3	8.2

Tableau III.1 : Variations géométriques obtenues par traction 1D sur des surfaces texturées molles de PVS.

Extension	0 (%)	1 (%)	2 (%)	3 (%)
ε	0	24	41	57
Σ	0	55	99	146
$\phi = \phi_0/(1+\Sigma)$	14.0	9	7	5.7

Tableau III.2 : Variations géométriques obtenues par traction 2D sur des surfaces texturées molles de PVS.

— On peut obtenir des élongations de l'ordre de 150%. Les échantillons se cassent quand on insiste, mais on peut facilement multiplier les longueurs par deux en extension 1D. Ces variations de longueur ne se retrouvent cependant pas en surface, du fait de l'effet Poisson ;

— en traction 2D et en appliquant des extensions plus faibles, on arrive à augmenter la surface de manière beaucoup plus conséquente, chaque déformation étant à élever au carré. Nous n'avons cependant pas réussi à augmenter la surface des substrats texturés d'un facteur supérieur à $2,5$, les échantillons finissant alors par casser,

— en terme de mouillage, selon le paramètre que l'on veut faire varier, il peut être plus intéressant de modifier une distance entre piliers ou la densité de piliers. Dans le premier cas, par exemple si on considère la résistance d'une surface superhydrophobe à la transition Cassie-Wenzel, la traction 1D sera plus efficace. Dans le second cas, si on s'intéresse plutôt à l'hystérèse d'angle de contact, nous préférerons utiliser l'extension 2D.

III.3 Evolution des propriétés de mouillage avec l'extension

III.3.1 Modifications de l'état Cassie-Baxter sous extension

a) Hystérèse d'angle de contact

Nous avons directement mesuré l'hystérèse d'angle de contact en fonction de l'étirement imposé sur nos surfaces. Comme indiqué précédemment, pour obtenir des variations importantes de densité de piliers, l'extension 2D est plus indiquée. L'expérience conduite est la suivante : sur une surface texturée en PVS, sans extension, on dépose une goutte de volume 40 μL, à l'intérieur d'un carré dessiné au feutre noir sur la surface, photographié du dessus (pour les mesures de surface). La goutte est également photographiée de côté, ce qui per-

met de mesurer le rayon de contact liquide/solide. On incline progressivement la surface, jusqu'à ce que la goutte se mette en mouvement, pour un angle $\alpha^* \simeq 7^o$. Comme décrit par Furmidge [3] ainsi que dans le chapitre I, la mesure de l'angle critique de dévalement α^* permet de remonter directement à l'hystérèse d'angle de contact si on connaît le rayon du contact de la goutte et son volume. La surface est ensuite replacée à l'horizontale, et l'expérience reproduite dans un état d'extension donné. Ce processus est répété pour différents états d'extensions Σ répartis entre 0 et 146%. Chaque mesure est reproduite 4 à 6 fois ce qui nous permet d'accéder à une valeur moyenne de l'hystérèse d'angle de contact pour cette extension, ainsi qu'à une valeur de la variabilité inter-expériences. Les variations d'hystérèse d'angle de contact en fonction de l'extension (caractérisée par la variation relative de surface) sont présentées sur la figure III.8(a).

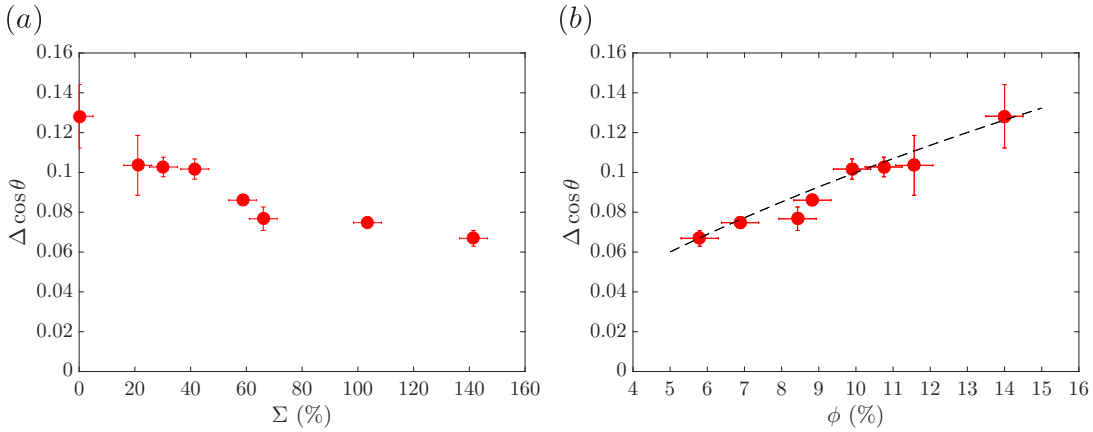


Fig. III.8 : (a) : Hystérèse d'angle de contact $\Delta\cos\theta$ dans l'état Cassie sur surface molle superhydrophobe, en fonction de la variation surfacique Σ obtenue par extension 2D. (b) : Mêmes données présentées en fonction de la densité de piliers ϕ. La ligne pointillée présente la fonction $\Delta\cos\theta = 0.3\phi\ln(\pi/\phi)$ discutée dans le texte.

L'hystérèse d'angle de contact diminue régulièrement avec l'extension ; elle est globalement divisée par 2 lorsque la surface est étirée d'un facteur $2,5$. Le rayon de contact varie peu avec l'extension de la surface. Dans l'état de plus forte extension ($\Sigma = 146\%$), les gouttes de 40 μL se mettent en mouvement pour des angles $\alpha^* = 3,4 \pm 0,2^o$. Nous attribuons ces variations à la dilution des défauts sous les gouttes due à l'extension. Les résultats précédents peuvent d'ailleurs être présentés en fonction de la fraction surfacique ϕ calculée à partir de Σ, ce qui est fait figure III.8(b). Cette courbe doit être lue de droite à gauche : l'extension fait baisser ϕ : les faibles extensions correspondent aux fortes densités de piliers. On retrouve une variation attendue : moins la surface présente de défauts, moins l'hystérèse d'angle de contact est élevée. Sur la même figure la ligne pointillée représente la variation $\Delta\cos\theta \sim \phi\ln(\pi/\phi)$ dérivée du modèle classique de Joanny & de Gennes [10] pour des défauts ponctuels [11]. Cette courbe capture de manière très satisfaisante les variations mesurées expérimentalement. Il faut cependant signaler que le préfacteur permettant de mettre en adéquation données et modèle est ici de $0,3$, sensiblement inférieur à celui prévu théoriquement : $0,95$. Nous attribuons cette différence à la présence de nombreuses chaînes

libres dans le polymère utilisé, qui peuvent lubrifier le contact et faire baisser la tension de surface du liquide en contact avec les surfaces [59]. Dans les différentes expériences réalisées, les gouttes étaient exposées aux surfaces pendant un temps très comparable. Nous ne pensons donc pas que les variations relatives d'hystérèse d'angle de contact aient été polluées par cet effet.

L'effet décrit est répétable et réversible. Pour nous en assurer, nous avons imposé six étapes consécutives d'extension modérée ($\Sigma = 33\%$) et de relaxation ($\Sigma = 0\%$) à un substrat texturé mou, et mesuré l'hystérèse d'angle de contact à chaque étape de ce cycle. Les résultats font l'objet de la figure III.9(a) : l'adhésion liquide-solide est tout à fait stable pour les deux extensions testées. Nous avons arrêté cette expérience au bout de six extensions mais elle aurait pu être poursuivie. Un dernier point relatif à cet effet est qu'il ne dépend pas du matériau utilisé : avec le PVS dur, qui n'a pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques que le mou (angles de contact de l'eau différents, degré de réticulation et module de Young plus élevés, quantité de chaînes libres dans le réseau inférieure), un effet similaire est obtenu. Comme présenté sur la figure III.9(b), l'hystérèse d'angle de contact peut être divisée par un facteur $\simeq 2$ pour des variations surfaciques relatives de l'ordre de 100%.

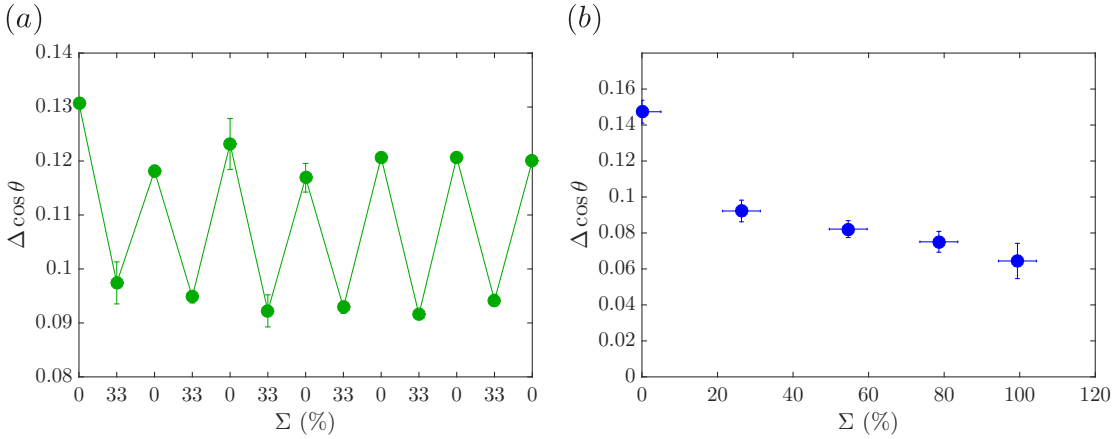


Fig. III.9 : (a) : Variations de $\Delta \cos\theta$ au cours de cycles d'extension/relaxation, au cours desquels on impose alternativement des extensions 2D $\Sigma = 33\%$ et $\Sigma = 0\%$. (b) : Variations de $\Delta \cos\theta$ en fonction de Σ (variée par extension 2D) sur surface molle superhydrophobe d'un matériau différent : le PVS dur.

L'état Cassie, déjà de faible hystérèse, peut donc être amélioré en utilisant des substrats mous texturés que l'on étire. On peut ainsi diluer les piliers recouvrant les surfaces et espacer les points sur lesquels la ligne de contact s'accroche. Cet effet joue cependant également sur l'autre propriété importante de l'état Cassie : le rebond de gouttes.

b) Rebonds de gouttes et résistance à la transition Cassie-Wenzel

Comme discuté dans le chapitre I, l'état Cassie est le plus souvent métastable [4]. L'état Wenzel, où une goutte est empalée dans les textures, est alors l'état de plus basse énergie.

Avant que la goutte atteigne le fond des textures, le système doit franchir une barrière énergétique correspondant à la surpression nécessaire à déformer l'interface liquide-air jusqu'à atteindre le plancher des piliers. Nous l'avons vu, deux modèles qui reposent sur des mécanismes de transition différents discutent de cette surpression. Pour un réseau de piliers de hauteur h séparés d'une distance l : l'un propose une surpression en $\gamma h/l^2$ [17], l'autre en γ/l [18], selon que l'on considère que la ligne de contact se courbe ou glisse le long des piliers. Dans les deux cas, un réseau de textures resserrées sera plus difficilement pénétré par une goutte qu'un réseau plus lâche. Sans entrer dans le détail de la transition, il apparaît que nos expériences, dans lesquelles on change significativement la distance entre les piliers sans varier leur hauteur doivent avoir une influence sur la résistance des substrats étudiés à la transition Cassie-Wenzel.

Nous effectuons ainsi des expériences d'impact de gouttes de volume contrôlé ($\Omega = 4,2$ μL, $R = 1$ mm) et faisons varier la vitesse d'impact U afin de déterminer U^*, la vitesse critique d'empalement au dessus de laquelle le rebond n'est pas complet car le liquide s'empale partiellement dans les textures. Les vitesses U sont variées en changeant la hauteur de chute de la goutte et les impacts sont filmés à la caméra rapide. Nous avons ainsi mesuré U^* pour différentes extensions biaxiales, comme le montre la figure III.10.

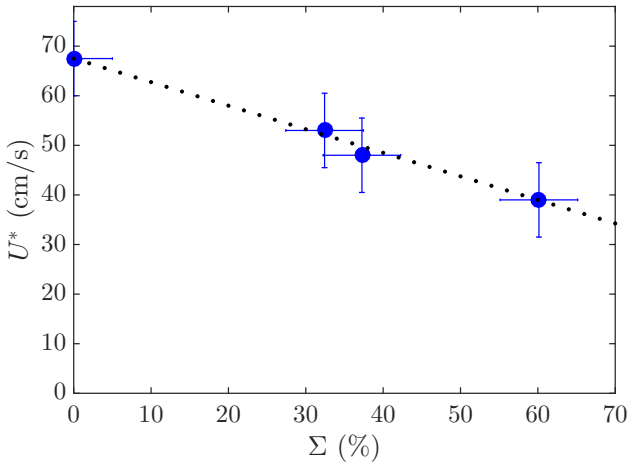


Fig. III.10 : Vitesse critique U^* au-delà de laquelle des gouttes impactées s'empalent dans les textures, en fonction de l'extension surfacique Σ. La ligne pointillée est un guide pour l'oeil.

La vitesse critique d'empalement diminue significativement avec l'étirement : pour une variation surfacique relative de 60%, U^* diminue presque de moitié. La ligne pointillée est un guide pour l'oeil, qui sert à souligner la tendance décroissante mise en évidence. Ceci est en accord avec l'idée que l'on se fait du phénomène : en étirant la surface, on augmente la distance entre les piliers ; le réseau de piliers devenant plus lâche, il est donc moins résistant à la transition Cassie-Wenzel.

Il faut cependant tempérer ces résultats qui s'étendent sur des gammes d'extension et de vitesses très restreintes. Les mesures s'arrêtent tôt car il est compliqué d'obtenir des vitesses d'impact très inférieures à 40 cm/s, qui correspondent à des hauteurs de chute inférieures à 1 cm. Nous préconisons donc, pour obtenir des variations plus marquées et plus précises, de refaire ces expériences sur une surface présentant un réseau de piliers moins espacés et de hauteur plus importante. De cette manière, on pourrait obtenir le même type de courbe en partant d'une vitesse critique d'empalement à extension nulle plus grande, et ainsi d'explorer une gamme de Σ plus large qu'ici.

Cette caractérisation nous a permis de déterminer les régimes de vitesse dans lesquels obtenir des gouttes empalées, ce qui nous a été très utile pour la suite de l'étude, présentée maintenant.

III.3.2 Modifications de l'état Wenzel sous extension

a) Etat Wenzel et adhésion

L'état Wenzel est un des deux états observables sur une surface superhydrophobe, celui où l'eau a pénétré dans les textures du substrat. Comme le matériau est hydrophobe, le liquide ayant pénétré ne s'étale pas : il reste coincé, fortement accroché par les textures. Ce régime d'accrochage fort a pour conséquence que l'avancée ou la reculée du liquide va avoir un coût énergétique élevé, ce qui se traduit par une forte hystérèse d'angle de contact. Pour un matériau hydrophobe plan, il n'est pas rare d'observer un angle d'avancée compris entre 100 et 110° et un angle de reculée autour de 90° (le PDMS silanisé présente par exemple des angles θ_a et θ_r valant respectivement $\simeq 115°$ et $\simeq 95°$, le PVS le plus mou $\simeq 105°$ et légèrement moins de 80°). Dans l'état Cassie sur nos surfaces, nous avons vu que $\theta_a - \theta_r$ valait une quinzaine de degrés dans l'état non-étiré, et moins en mettant les surfaces en tension. Dans l'état Wenzel en revanche, il n'est pas rare d'observer des angles d'avancée supérieurs à 150° et des angles de reculée très faibles [60], voire nuls. Sur nos surfaces, sans extension, nous avons mesuré des angles dans l'état Wenzel $\theta_a = 160 \pm 5°$ et $\theta_r = 40 \pm 5°$. Les mesures sont moins précises que précédemment car nous avons dû utiliser ici la méthode de gonflement / dégonflement d'une goutte pour mesurer les angles, du fait de l'adhésion élevée. L'état Wenzel est donc en général un état non-souhaitable, car hautement hystérétique et ne permettant pas de rebonds de gouttes.

b) De l'intérêt de Wenzel dans notre cas

La possibilité de déformer les substrats texturés mous offre une possibilité très intéressante d'exploitation de l'état Wenzel. En effet, la forte adhésion dans cet état (qui correspond à une grande gamme d'angles accessibles pour une goutte empalée sans que la ligne de contact se décroche) permet de *transmettre directement les déformations du substrat à la goutte*. L'idée est la suivante : si on étend (ou comprime) une surface superhydrophobe molle sur laquelle une goutte est empalée, la ligne de contact, fortement accrochée, va suivre la déformation ; la goutte changera donc de forme. Ceci sera réversible tant que la ligne de contact n'est pas décrochée par des déformations trop grandes.

Expérimentalement, nous forçons des gouttes de volume contrôlé ($\Omega = 20$ μL) à entrer dans l'état Wenzel sur nos surfaces, en les faisant impacter à des vitesses suffisamment (donc supérieures à tout U^* mesuré). Comme nous cherchons les plus grandes déformations possibles, la plupart des expériences sont réalisées en extension 1D (on peut cependant les reproduire en 2D, comme nous le verrons). Les substrats sont soit non-étendus soit pré-étendus, pour les expériences de compression. Après ceci, nous étendons (comprimons) régulièrement la surface et photographions la goutte de profil, dans le plan de la déformation imposée, pour chaque état d'extension (de compression) ε. Nous mesurons les rayons $r(\varepsilon)$ et angles de contact $\theta(\varepsilon)$ correspondant à chaque déformation. Nous photographions également les gouttes du dessus pour montrer le caractère dissymétrique de la déformation imposée à la goutte.

b).1 Expériences de traction

Une goutte empalée dans les textures de nos surfaces présente un angle de contact initial θ_0 et un rayon de contact r_0. Ces deux paramètres sont mesurés pour chaque goutte sur des photographies telles que celle présentée sur la figure III.11(a). On a ici $\theta_0 \simeq 140^o$ et $r_0 = 1,25$ mm. Lorsque la surface est étirée, l'angle de contact diminue et le rayon augmente, et l'aspect de la goutte change de manière très marquée, comme le montre la figure III.11(b).

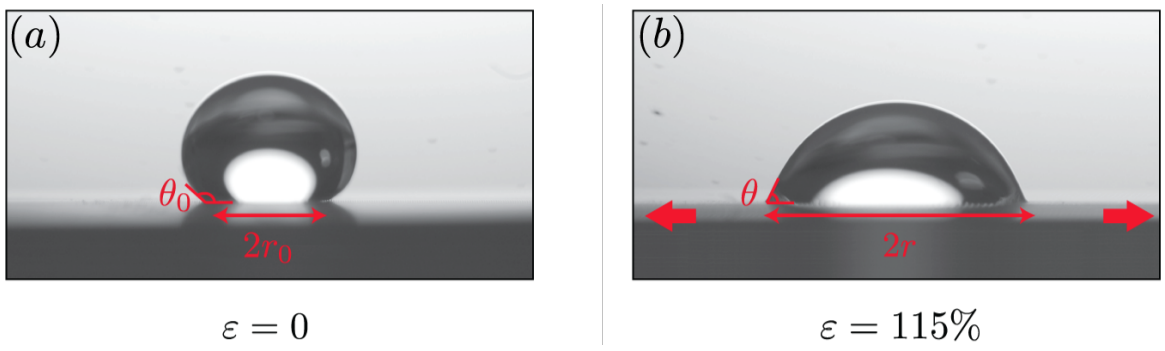


Fig. III.11 : (a) Goutte d'eau ($\Omega = 20\mu$L) en état Wenzel sur une surface texturée molle. Son rayon et son angle de contact sont notés r_0 et θ_0. (b) Même goutte sur le même substrat avec une extension $\varepsilon = 115\%$.

Les figures III.12(a) et (b) montrent l'évolution des paramètres θ et r en fonction de l'extension ε lorsque la surface considérée subit un cycle d'extension (points bleus) / relaxation (points rouges). La gamme d'extension explorée va ici de 0 à 130%. Le rayon de contact de la goutte est normalisé par sa valeur initiale r_0.

Si la ligne de contact ne se décroche pas et suit la déformation, on attend une relation affine entre r et ϵ. Sur la figure III.12(a), la ligne pointillée représente la variation attendue : $r = r_0(1 + \varepsilon)$. Toutes les mesures expérimentales se retrouvent sur cette droite, sur les phases d'extension et de relaxation, ce qui confirme que la ligne de contact ne se décroche pas. Connaissant la variation $r(\varepsilon)$ et le volume de la goutte déposée, on peut calculer l'angle correspondant à chaque extension. Du fait de la conservation du volume, les gouttes forment

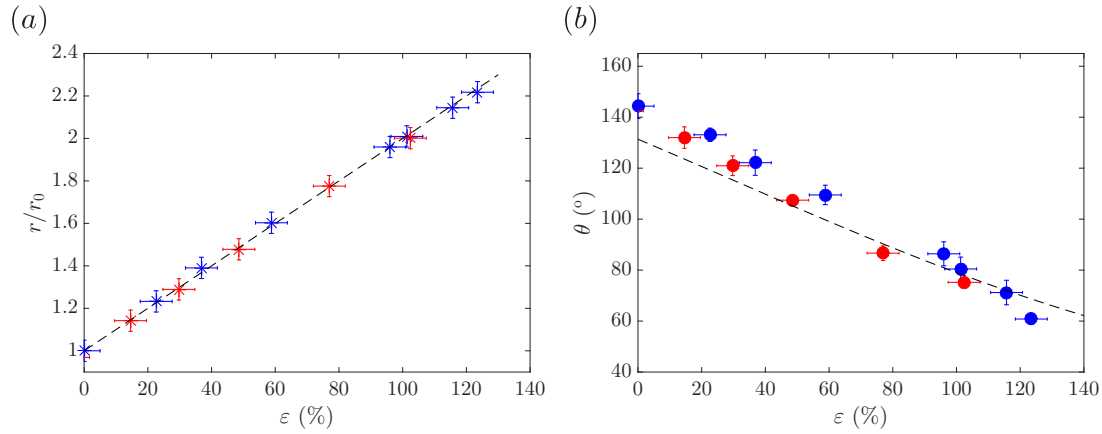


Fig. III.12 : (a) et (b) Variations du rayon de contact normalisé r/r_0 et de l'angle de contact θ au cours d'un cycle d'extension (points rouges) et de relaxation (points bleus), en fonction de l'extension ε. Sur la figure (a), la ligne pointillée est un ajustement de pente 1, $r/r_0 = 1 + \varepsilon$; sur (b), la ligne pointillée représente l'angle calculé d'une calotte sphérique de volume constant et de rayon $r = r_0(1 + \varepsilon)$.

sur les photographies des portions de disques de surface constante. Nous calculons l'angle qui permet de vérifier cette condition, connaissant le rayon de chaque calotte sphérique créée par l'extension ε (voir figure III.13). La courbe pointillée sur la figure III.12(b) correspond au résultat de ce calcul, et suit de manière satisfaisante les variations observées.

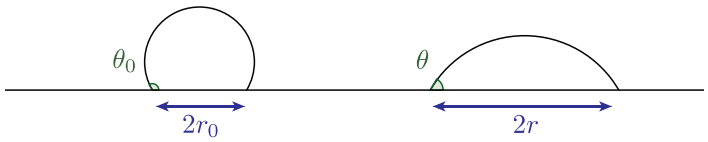


Fig. III.13 : Deux coupes de calottes sphériques de même surface : pour ces deux objets on a $r^2[\frac{\theta}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\tan\theta}] =$ *constante*. Connaissant θ_0, r_0 et r, on déduit θ. Figure réalisée par Joachim Delannoy que nous remercions pour son aide avec le logiciel Géogebra.

Cette expérience est reproduite en traction biaxiale : les figures III.14(a) et (b) montrent les variations de r et de θ constatées pour cette expérience. Les résultats sont présentés en fonction de Σ ; les gammes d'angle et de rayon explorées sont plus restreintes. Les résultats restent néanmoins similaires aux précédents, avec une relation affine entre r/r_0 et $\Sigma/2 \simeq \varepsilon$ et les angles calculés cette fois en considérant une conservation du volume suivent à peu près les variations d'angle observées. L'écart entre le calcul et la valeur mesurée est supérieur à celui constaté pour l'extension 1D. Ceci s'explique selon nous par des problèmes géométriques : en traction biaxiale, les gouttes déformées prennent des formes plus anguleuses, moins proches de calottes sphériques, ce dont ne rend pas compte le calcul de l'angle que nous faisons. Pour garder une forme de calotte sphérique au cours de cette expérience, il faudrait appliquer une traction complètement isotrope.

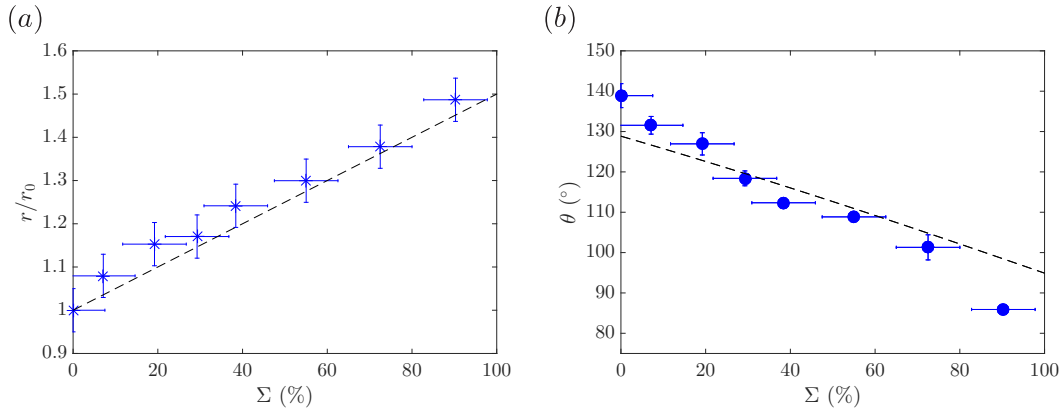


Fig. III.14 : Evolution du rayon de contact normalisé r/r_0, (a) et de l'angle de contact θ, (b) pour une goutte de 20 μL empalée sur une surface texturée molle soumise à une extension biaxiale Σ. Les lignes pointillées représentent sur (a) la droite de pente 1/2 $r/r_0 = 1 + \Sigma/2$ et sur (b) l'angle calculé pour une calotte sphérique de rayon $r_0(1 + \Sigma/2)$.

L'explication des variations observées expérimentalement se trouve selon nous dans la gamme d'angles explorables par une goutte en état Wenzel sans que la ligne de contact décroche, $\theta(\varepsilon)$ restant supérieur à l'angle de reculée θ_r mesuré sans extension. Nous nous attendons à ce que cette valeur d'angle augmente légèrement avec l'extension du fait de la dilution des textures ; mais expérimentalement nous avons constaté que la ligne de contact ne reculait pas, même pour des angles descendant jusqu'à 60°. Si on effectue le même type d'expérience pour le même matériau, en posant des gouttes de même volume sur un substrat texturé mais cette fois-ci dans l'état Cassie ou sur le PVS mou sans textures (deux états de mouillage dans lesquels l'hystérèse d'angle de contact est moins grande), les résultats obtenus, présentés sur les figures III.15(a) et (b), sont bien différents.

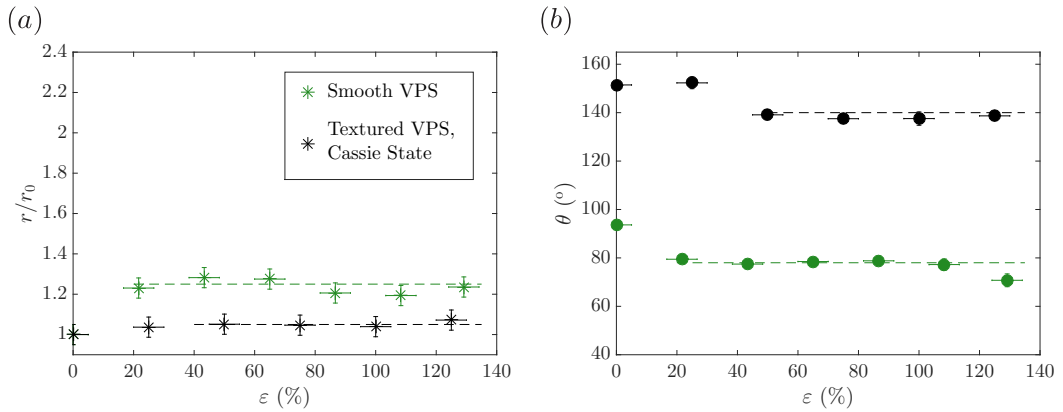
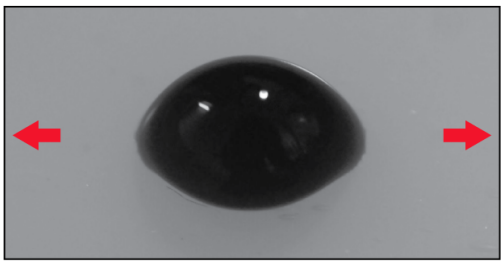


Fig. III.15 : Variations du rayon de contact normalisé r/r_0 (a) et de l'angle de contact (b) en fonction de l'extension uniaxiale ε pour une goutte d'eau de 20μL déposée sur une surface de PVS lisse (points verts) ou texturée et dans l'état Cassie (points noirs). Les lignes pointillées soulignent la stagnation de la forme observable quand $\theta(\varepsilon)$ atteint θ_r.

Pour des états moins hystérétiques, les gouttes se déforment de la même manière dans

une bien moindre mesure que ce que nous avons constaté dans l'état Wenzel. Le rayon et l'angle de contact varient (respectivement augmentent et diminuent) jusqu'à ce que l'angle de contact atteigne l'angle de reculée. A cette valeur, toute extension supplémentaire conduit à un décrochement de la ligne de contact et on observe une saturation de ces deux grandeurs : la goutte a donc un rayon et un angle de contact à peu près constants.

Il faut souligner que les gouttes se dissymétrisent (voir figure III.16) au cours des expériences. Comme le montre l'image suivante, les gouttes empalées "tirées" (en particulier en traction uniaxiale) présentent des formes assez peu courantes : elles sont ovales, du fait de l'extension dans la direction de la traction appliquée et de la compression (du fait de l'effet Poisson) dans la direction perpendiculaire à la traction.



$\varepsilon = 90\%$

Fig. III.16 : Vue du dessus d'une goutte de 20 μL empalée sur une surface texturée subissant une extension uniaxiale $\varepsilon = 90\%$. La goutte est colorée au bleu de méthylène pour les besoins de la photo.

Il peut même arriver que cette compression entraîne une avancée de la ligne de contact dans la direction perpendiculaire à la traction. Quand de tels événements ont lieu, une goutte étendue puis relâchée n'aura plus une forme symétrique et circulaire mais elle sera étendue dans la direction perpendiculaire à celle de la traction imposée (car la ligne de contact aura avancé dans cette direction). On peut étudier ces phénomènes de manière plus contrôlée en comprimant les surfaces plutôt qu'en les étirant.

b).2 Expériences de compression

Comme nous l'avons déjà évoqué au début de cette partie, comprimer des objets minces sans les faire flamber est difficilement réalisable. Avec nos surfaces fines et molles, ça l'est encore plus. Il est cependant possible d'empaler une goutte sur un substrat pré-étendu, en le relâchant, on impose une compression à la goutte. Nous avons réalisé cette expérience : une goutte de 30 μL d'un rayon de contact initial de $1,6 \pm 0,05$ mm et d'un angle de 150 ± 4^o est empalée sur un substrat fortement étendu. Ici l'angle initial est sensiblement supérieur à ceux que nous avons constatés dans les expériences précédentes. Nous attribuons cet écart à la différence de conditions d'empalement des gouttes : le substrat étendu ne présente pas le même réseau de textures que dans les expériences présentées dans la partie précédente. Le substrat étant progressivement relâché, on impose un ε négatif car on prend l'état de référence lorsque la surface est étendu. Les résultats obtenus font l'objet des figures III.17(a)

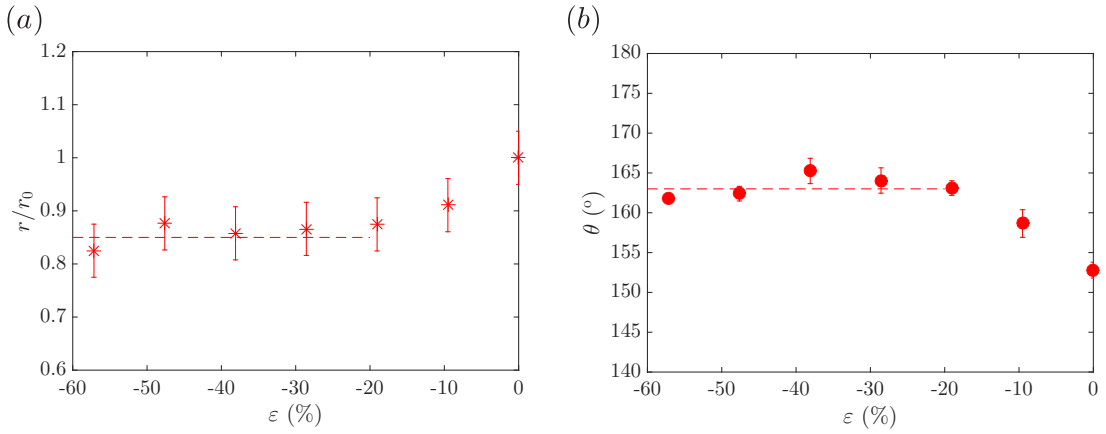


Fig. III.17 : Variations du rayon de contact normalisé r/r_0 (a) et de l'angle de contact (b) en fonction de la déformation uniaxiale ε pour une goutte de 30μL déposée sur une surface de PVS préétirée et progressivement relâchée. L'état initial est noté $\varepsilon = 0$. Le relâchement est donc de ce point de vue une compression et $\varepsilon < 0$. Les lignes pointillées soulignent la stagnation de la forme observable quand $\theta(\varepsilon)$ atteint θ_a.

et (b), qui doivent être lues de droite à gauche, de l'état étendu vers les états relâchés.

Les courbes rappellent celles que nous avons vues dans le cas des études de rayon et d'angle de contact dans l'état Cassie et sur substrat lisse, lues à l'envers. Le rayon et l'angle de contact varient (respectivement diminue et augmente cette fois-ci) puis saturent assez vite, lorsque l'angle atteint une valeur supérieure à 160°. Dans ce cas la saturation correspond au moment où $\theta(\varepsilon)$ atteint θ_a. Si on impose une déformation plus forte, la ligne de contact avance, la goutte garde un angle et un rayon de contact constants. Les courbes obtenues dans ce cas de figure sont moins impressionnantes que précédemment. Les angles de contact de départ étant déjà proches de θ_a, la forme de la goutte varie peu avant de saturer. Cependant, des résultats d'expériences du même type ont déjà été présentés précédemment avec des résultats plus frappants : il s'agit des points rouges sur les figures III.12(a) et (b). Ces résultats correspondent à la compression de gouttes, hors de la gamme entraînant un décrochement de la ligne de contact, donc de variation d'angle et de rayon bien plus grande.

Ces expériences montrent donc que l'état Wenzel peut être mis à profit avec les surfaces texturées molles : on modifie alors de manière très significative et réversible la forme de gouttes empalées tant que les angles imposés ne sortent pas de la gamme $[\theta_r, \theta_a]$. Dans notre cas cette gamme est large de plus de 100° et elle pourrait même être élargie avec des angles de reculée plus bas, en jouant sur la géométrie des textures. A notre connaissance, l'unique autre moyen d'obtenir des variations aussi importantes de formes de gouttes sur des solides est l'électro-mouillage [61].

III.3.3 Conclusions et perspectives

Les deux états superhydrophobes peuvent donc être modifiés en utilisant des surfaces texturées suffisamment molles pour pouvoir les déformer.

Dans l'état Cassie, étirer les surfaces permet de diminuer l'hystérèse d'angle de contact et la résistance à la transition vers l'état Wenzel. En contraignant les surfaces, on améliore donc une des propriétés intéressantes de l'état "fakir" tout en en dégradant une autre. Il est envisageable de tirer parti de cette double variation. On pourrait par exemple, pour une application dans le domaine textile (toiles de tente, vêtements techniques, ...), imaginer utiliser le matériau dans l'état "dense" sous une pluie, pour empêcher les gouttes de pénétrer dans les textures. Une fois le mauvais temps passé, on pourrait se débarrasser des gouttes accrochées au matériau en l'étirant.

Les propriétés évoquées ont été étudiées dans une gamme relativement restreinte ; les variations, pour importantes qu'elles soient, restent cantonnées à certains domaines. La densité de piliers ϕ a été variée entre 5 et 14% et la résistance à l'empalement a été testée pour de faibles variations des distances entre piliers (la plus grande déformation utilisée dans ces expériences particulières est $\Sigma = 60\%$, elle correspond à une augmentation des distances de l'ordre de 30%). De plus, les propriétés superhydrophobes ont été caractérisées dans un petit nombre d'états d'extensions, choisis de manière arbitraire. Il est tout à fait imaginable de reprendre ces travaux de manière plus systématique, en testant les propriétés de mouillage tous les 1, 2 ou 5% d'extension par exemple. Cela permettrait de tracer des courbes quasi-continues des variations de $\Delta \cos\theta$ en fonction de ϕ ou de U^* en fonction de la distance entre les textures, sans en changer la hauteur.

Dans l'état Wenzel, la forte adhésion des liquides permet de modifier de manière très significative la forme des gouttes en déformant le substrat sur lequel elles sont empalées. Une application de l'électro-mouillage est de fabriquer, grâce à des gouttes de liquides dont on change la géométrie, des lentilles à distance focale variable (voir par exemple [62]). En choisissant un matériau mou transparent de même indice optique que l'eau et des tailles de textures judicieuses, il est tout à fait envisageable de reproduire ce type de résultats. Du fait des différences de formes induites, on peut également fortement changer le taux d'évaporation de gouttes : une goutte quasi sphérique disparaît beaucoup moins vite qu'une autre, de même volume, avec un angle de contact et une hauteur plus faibles.

Une piste, non explorée au cours de cette étude, serait de s'intéresser à l'influence de l'asymétrie du réseau de textures. L'extension uniaxiale permet très facilement de diminuer l'isotropie du réseau. Dans l'état Cassie, on attend peu de modifications de l'hystérèse d'angle de contact du fait de l'anisotropie, jusqu'à un certain degré [63]. On pourrait étudier à (relativement) peu de frais cette limite. Une autre possibilité serait d'utiliser des surfaces non plus couvertes de piliers mais de lignes, présentant intrinsèquement une hystérèse d'angle de contact anisotrope [13]. Dans l'état Wenzel, nous ne savons pas vraiment ce que change l'isotropie ou non du réseau de textures. Nous avons cependant constaté expérimentalement que les angles de contact d'une goutte empalée étaient différents sur un réseau dense et isotrope et sur un réseau légèrement moins dense et très anisotrope. Là encore, une étude plus systématique pourrait apporter certains éléments de réponse. Il serait aussi potentiellement intéressant de tenter d'étirer des surfaces molles aux textures plus complexes, ou au contraire plus simples que celles étudiées ici. Un substrat couvert de cônes micrométriques par exemple pourrait être modifié de façon très différente des surfaces à piliers : les cônes se

déformeraient peut-être sur toute leur hauteur et verraient leur angle au sommet changer. A l'autre extrémité de la facilité de conception, on pourrait tenter de créer des matériaux lisses se ridant sous compression, formant ainsi des textures à des échelles suffisamment petites pour obtenir des états superhydrophobes. De fines couches de polymère dur coulées sur des substrats mous se rident dès que le matériau composite est mis sous compression [64]. En choisissant les bonnes épaisseurs de polymère dur, les bons contrastes de modules de Young entre les deux couches et les bonnes compressions, peut-être pourrait-on obtenir des substrats présentant des rides avec des longueurs d'onde et des amplitudes inférieures à $0,1$ mm, sur lesquelles on pourrait disposer des gouttes en état Cassie.

Une dernière piste, que nous avons essayé (sans succès) d'explorer serait d'utiliser les matériaux mous superhydrophobes pour tenter des transitions de l'état Wenzel vers l'état Cassie. Il a été récemment montré qu'un critère sur la rugosité r, la fraction surfacique ϕ présentée par la surface et l'angle de reculée θ_r du liquide utilisé sur le substrat lisse déterminait l'état superhydrophobe le plus stable [65]. Ici nous pouvons varier r et ϕ en modifiant les distances entre piliers si bien qu'on pourrait imaginer avoir une surface étirée pour laquelle l'état Wenzel est le plus stable et relâchée avec un état Cassie plus stable. Les travaux de Yanshen [65] montrent que l'état Cassie est le plus stable si on arrive à avoir des surfaces pour lesquelles on a $\frac{1-\phi}{r-\phi} < -\cos\theta_r$. Les angles de reculée les plus grands que l'on peut obtenir avec l'eau sur des matériaux lisses sont proches de 100^o. Ce critère est dont très restrictif et en l'état, nos surfaces ne nous permettent pas d'obtenir de tels résultats.

Nous avons également essayé de forcer la transition de Wenzel vers Cassie en utilisant l'élasticité du matériau de manière dynamique. Nous avons posé une goutte dans l'état Wenzel sur un substrat fortement étiré, que nous avons très rapidement relâché. Comme le montre la séquence d'images présentée ci-dessous (figure III.18), cela ne suffit pas à décrocher le liquide, qui reste partiellement accroché aux textures. Le détail de cette dernière expérience reste à comprendre.

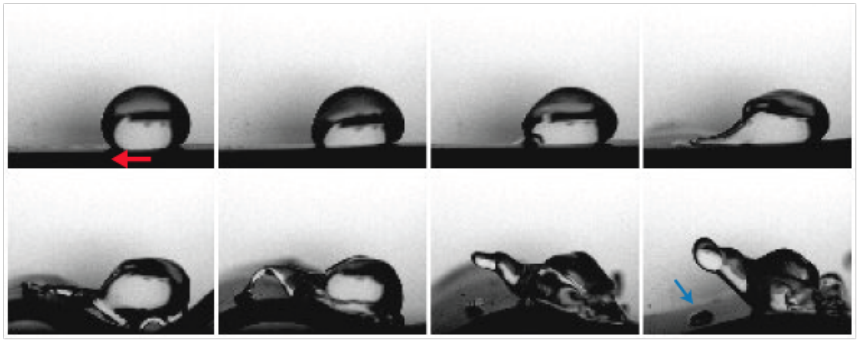


Fig. III.18 : Captures choisies du film d'une goutte empalée sur un substrat texturé élastique fortement étendu et rapidement relâché. Le relâchement s'accompagne d'un mouvement très rapide vers la gauche (flèche rouge), mais une partie du liquide reste empalée dans les textures (flèche bleue). L'ensemble de la séquence dure environ 25 ms.

IV – Le trampoline à gouttes

Nous présentons dans ce chapitre des travaux réalisés en collaboration avec Pierre Chantelot, éternel "jeune" de l'équipe, suite à son idée de transformer mes surfaces écartelées en terrains de jeu pour gouttes rebondissantes. Passionné de la recherche, qui s'énerve lorsque les expériences ne marchent pas quand elles le doivent, Pierre est de ceux qui ont déjà trop de résultats en fin de première année de thèse. Son "opiniâtreté" et son inventivité n'ont pas été de trop pour que nous menions ce projet jusqu'au point où nous le décrivons à présent.

Sommaire

IV.1 Introduction 59
IV.2 Impacts de gouttes 60
IV.2.1 Les impacts de gouttes : une phénoménologie très riche 60
IV.2.2 Rebonds de gouttes sur surfaces non-mouillantes et temps caractéristiques de gouttes 61
IV.2.3 Impacts et mollesse 64
IV.3 Une goutte et une membrane : rencontre entre deux oscillateurs 67
IV.3.1 Notre dispositif expérimental 67
IV.3.2 Vibrations de membranes 69
IV.4 Rebonds de gouttes sur trampolines 70
IV.4.1 Réduction du temps de contact par les oscillations de membrane . . 70
IV.4.2 Déflexions des membranes 73
IV.5 Modélisation de l'interaction membrane / goutte 73
IV.5.1 Temps de contact 73
IV.5.2 Déflexion maximale 78
IV.6 Conclusions et perspectives 80

IV.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'étirer des surfaces superhydrophobes molles modifiee leurs propriétés de mouillage et d'adhésion. En tendant ces substrats, on peut également en faire des objets vibrants et les faire interagir avec des liquides. Si le substrat mou est léger, cela demande très peu d'énergie de le faire osciller, et des impacts de gouttes peuvent suffire pour déclencher la vibration des surfaces superhydrophobes. En fonction de la durée des oscillations du substrat et du temps de contact des gouttes, les impacts peuvent être profondément modifiés. C'est ce phénomène que nous étudions dans ce chapitre, dans lequel nous présentons un dispositif expérimental que nous avons développé et caractérisé :

le trampoline à gouttes. Nous verrons qu'une oscillation des membranes d'une amplitude suffisante provoque le décrochement du liquide, qui ne se fait donc *via* la rétraction du liquide. Nous observons ainsi des rebonds de gouttes à des temps inférieurs aux temps naturels des gouttes. Nos travaux portent principalement sur ce point : le temps que met une goutte à décoller après un impact sur une membrane superhydrophobe tendue.

Nous commençons ce chapitre par une description de la physique des impacts d'eau, en particulier sur des surfaces superhydrophobes, afin de donner quelques repères utiles sur les rebonds "classiques" de gouttes et de présenter différentes solutions existantes pour les modifier. Les deux parties suivantes sont des présentations du dispositif et des résultats expérimentaux. Nous proposons ensuite une modélisation de notre expérience. Dans la dernière partie nous revenons sur nos résultats expérimentaux, et proposons des pistes ouvertes par nos travaux.

IV.2 Impacts de gouttes

IV.2.1 Les impacts de gouttes : une phénoménologie très riche

Imaginons une expérience de laboratoire très simple : la reproduction de la chute d'une goutte de pluie sur une surface quelconque, situation on ne peut plus banale pour ceux qui vivent au nord de Valence. Derrière l'assertion "l'expérience est simple" se cachent énormément de présupposés. Il faut bien entendu définir le liquide et le substrat utilisés : quelles sont leurs propriétés physiques, quelle est leur affinité, affinité qui dépend bien entendu de la troisième phase en présence. Précisons donc : une goutte de pluie a une vitesse terminale de l'ordre de quelques m/s, nous sommes habitués à la voir tomber sur des verres de fenêtres. Ces verres présentent quand ils sont sales une rugosité de surface de l'ordre de quelques microns, et ils ont une affinité relativement faible vis-à-vis l'eau de pluie (il est rare que les verres soient complètement hydrophiles, sauf quelques minutes après les avoir nettoyés). Dans ce cas très général, les gouttes impactent, s'étalent, se fragmentent parfois et prennent des formes assez mal définies. Simplifions donc. Prenons cette fois une goutte d'eau pure, de rayon millimétrique et faisons lui rencontrer un solide lisse à l'échelle nanométrique (typiquement un wafer de silicium ou de verre correctement nettoyé), de mouillage quelconque, à une vitesse de l'ordre de $0,5$ m/ s, dans une pièce peu poussiéreuse (pas dans la soute, donc). Le résultat observé est très surprenant : comme l'a montré Jolet de Ruiter [66], la goutte rebondit plusieurs fois sur le substrat avant de s'étaler. L'explication de ce phénomène se trouve dans la présence d'un film d'air coincé par la goutte lorsqu'elle approche de la surface [67]. Dans le cas où la vitesse d'impact n'est pas trop élevée ce film est épais d'environ 1 μm. Si les rugosités de surface sont plus petites que l'épaisseur du film d'air, la goutte n'entre pas en contact avec le solide mais s'étale sur le film et y rebondit avant qu'il ait draîné, comme le montre la figure IV.1.

Sur des substrats très lisses, le rebond ne s'observe que dans des régimes de basses vitesses d'impact. A des vitesses plus élevées, le film d'air n'est pas assez épais pour soutenir le liquide et un contact s'établit avec le solide. Cet air peut jouer un rôle dans des régimes de grandes vitesses en favorisant le *splash*, comme l'ont montré les travaux de Xu et Nagel [68]. L'expérience, simple en apparence, est donc plus compliquée qu'il n'y paraît, en particulier du fait de la présence de la phase gazeuse qu'on pourrait naïvement négliger.

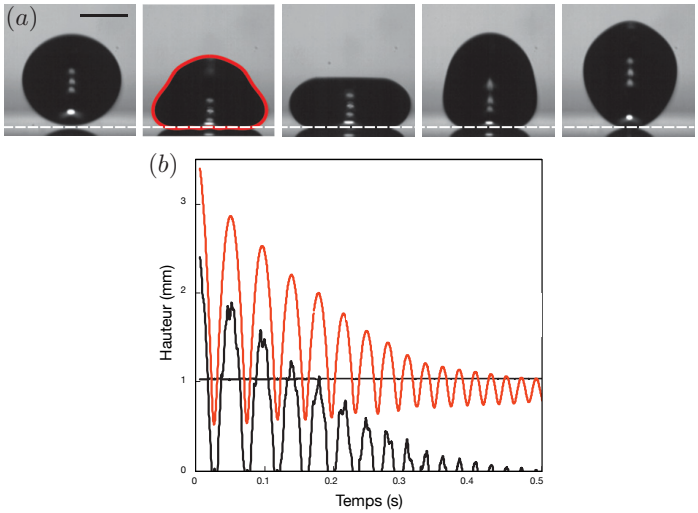


Fig. IV.1 : (a) : Rebond de goutte sur un film d'air, l'impact se fait à vitesse $V = 0,22$ m/s, la ligne pointillée indique la position du substrat et la barre d'échelle fait 1 mm. (b) : Position du centre de masse d'une goutte pendant de nombreux impacts sur film d'air (trait rouge) et épaisseur minimale du film d'air correspondant (noir). A partir de $\simeq 500$ ms, la goutte ne décolle plus du substrat mais ne coalesce pas avant 800 ms. Figure extraite et adaptée de [66].

IV.2.2 Rebonds de gouttes sur surfaces non-mouillantes et temps caractéristiques de gouttes

a) Cas des gouttes d'eau sur surfaces superhydrophobes (rigides)

Pour observer des rebonds de gouttes à des vitesses plus importantes, ou sur des substrats qui ne sont pas lisses à l'échelle nanomètriques, il faut être dans une situation de non-mouillage.

Comme nous en avons discuté dans le chapitre I, les surfaces superhydrophobes ont en effet la propriété de repousser les gouttes lors d'un impact. Ici pas de film d'air piégé transitoirement par le liquide, il est dans les textures, et les gouttes s'étalent sur un composite d'air et de solide tant qu'elles restent dans l'état Cassie.

Pour des vitesses V supérieures à quelques cm/s, une goutte sphérique de rayon R se déforme et s'ovalise sous l'effet de son inertie au moment de l'impact. Ce processus dynamique se fait en un temps τ_{max} , jusqu'à une extension maximale qui résulte d'un équilibre entre l'inertie du fluide et sa tension de surface. La goutte se rétracte ensuite du fait de la tension de surface jusqu'à revenir à un rayon proche de son rayon initial à un temps que nous appelons τ_j. Le mouvement horizontal ne s'arrête néanmoins pas à ce moment : on assiste alors à la collision de la goutte sur elle-même. Ceci fait apparaître une singularité, qui se traduit macroscopiquement par l'apparition d'un jet [18]. Le mouvement du fluide, horizontal durant les phases d'étalement et de rétraction se réoriente verticalement et provoque ainsi un mouvement global ascendant de la goutte jusqu'à ce qu'elle se décolle de la surface au temps τ_0, le temps pendant lequel la goutte a été au contact du substrat (qu'on appelle temps de contact). On observe donc une redistribution de l'impulsion, d'abord de la direction verticale à l'horizontale du fait de l'inertie de la goutte, puis d'horizontale à verticale du fait de la

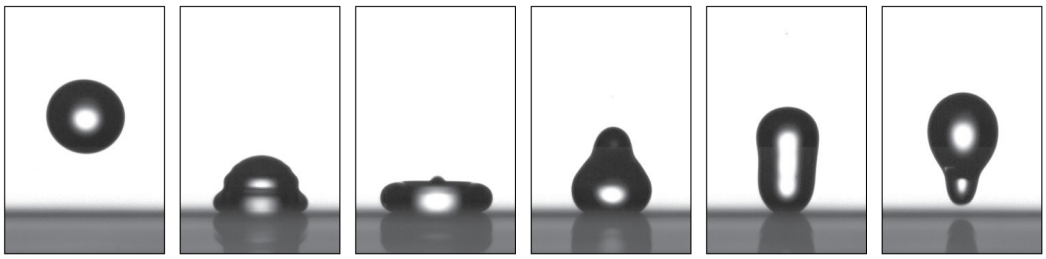


Fig. IV.2 : Etapes successives du rebond d'une goutte de rayon 1 mm, filmé à la caméra rapide. Tous les temps sont définis par rapport au moment où le contact entre la goutte et le substrat s'établit.

tension de surface. L'ensemble du processus se déroule en un temps de l'ordre de quelques millisecondes à quelques dizaines de millisecondes, en fonction de la taille des gouttes. Un exemple de rebond ainsi que les temps évoqués dans cette description sont présentés sur la figure IV.2.

Une chose étonnante est à noter sur ces temps : ils ne dépendent plus de la vitesse de chute lorsque celle-ci dépasse une valeur seuil de quelques dizaines de cm/s [69], comme le montrent les figures IV.3(a) et (c). Les rebonds de gouttes sont des processus impliquant inertie et tension de surface. Le nombre sans dimension décrivant ces phénomènes est donc le nombre de Weber $We = \frac{\rho V^2 R}{\gamma}$ (où ρ et γ sont la densité et la tension de surface du liquide) qui compare ces deux forces. Les temps d'impact τ sont proportionnels à un temps caractéristique de l'expérience et au nombre de Weber élevé à une certaine puissance. Le temps le plus simple que l'on puisse écrire est R/V, on a donc : $\tau \sim \frac{R}{V} We^{\alpha}$. Or si les temps

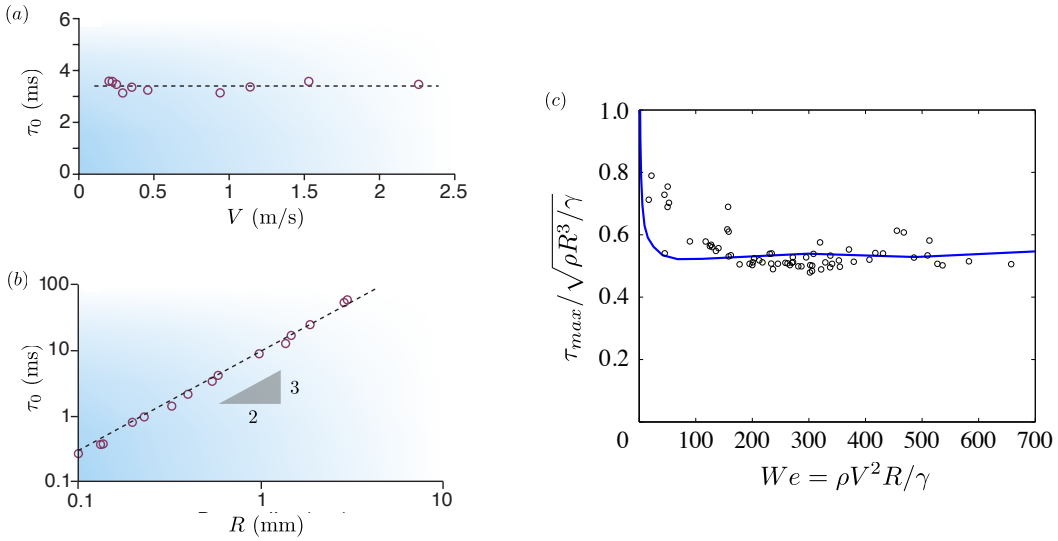


Fig. IV.3 : (a) et (b) Temps de contact de gouttes sur surfaces superhydrophobes en fonction de la vitesse pour un rayon de goutte donné, et du rayon des gouttes (extraits de [16]). (c) Temps d'étalement maximal τ_{max} normalisé par le temps inertio-capillaire $\sqrt{\rho R^3/\gamma}$ en fonction du nombre de Weber, pour des impacts en état Leidenfrost (voir partie suivante, extrait de [69]).

d'impact τ ne dépendent pas de la vitesse d'impact, α vaut nécessairement 1/2, et on trouve l'échelle suivante pour les différents temps d'impact $\tau \sim \sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$. Le test de ces dépendances fait l'objet des figures IV.3(b) et (c). Au-delà d'une certaine vitesse, on a bien τ_0 et τ_{max} les temps de contact et d'étalement maximal qui varient comme $R^{3/2}$, le rayon des gouttes étant le seul paramètre varié dans les études citées. Ceci implique qu'il existe une unique échelle de temps pour les rebonds de gouttes, et que les temps τ_0, τ_{max} et τ_j sont proportionnels les uns aux autres. Expérimentalement, on trouve ainsi, sur les surfaces superhydrophobes : $\tau_0 \approx 2\tau_j \approx 4\tau_{max} = 2,6\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$.

On peut retrouver cette dépendance, en équilibrant l'inertie à l'impact et les forces capillaires, et en définissant l'unique échelle de temps τ qui ne dépend pas de la vitesse. L'équilibre des forces inertielles et capillaires s'écrit :

$$\rho \frac{\mathrm{d}\, V}{\mathrm{d}t} = -\nabla P$$

P est la pression dans la goutte. En loi d'échelle, en prenant la taille caractéristique du problème égale à R et l'unique temps caractéristique τ, on a :

$$\rho \, \frac{1}{\tau} \cdot \frac{R}{\tau} \sim \frac{1}{R} \cdot \frac{\gamma}{R}$$

Le temps τ, qui est un temps inertio-capillaire, varie donc comme $\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$, une quantité indépendante de la vitesse d'impact V.

Notons que les temps caractéristiques d'impacts sont tous proportionnels à la période T d'une vibration de goutte dans le vide. Cette période est nécessairement fonction de la tension de surface et de la densité du fluide, ainsi que du rayon de la goutte, de sorte qu'on peut écrire $T \sim \rho^\alpha \gamma^\beta R^\epsilon$. Par analyse dimensionnelle, on trouve les exposants α, β et ϵ et la variation suivante : $T \sim \frac{\rho^{1/2} R^{3/2}}{\gamma^{1/2}}$.

La période T, calculée par Rayleigh vaut exactement $\sqrt{\frac{3\pi\rho\Omega}{8\gamma}}$, où Ω est le volume de la goutte [70]. En remplaçant Ω par $4/3\pi R^3$, on trouve que la période d'oscillation vaut $\frac{\pi}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}} \sim 2,2\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$, proche de la valeur mesurée expérimentalement pour le temps de contact : $2,6\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$. L'écart entre la valeur théorique du préfacteur et cette dernière peut être causée par la présence du substrat, ignoré par Rayleigh dont le calcul de la fréquence est fait pour une goutte non contrainte géométriquement. Cette grandeur correspond d'ailleurs à l'inverse de la pulsation d'un système masse-ressort de masse $\sim \rho R^3$ et de raideur $\sim \gamma$, ce qui suggère de modéliser les gouttes à l'impact par un système masse-ressort [71], [72].

b) Cas strictement non-mouillant

En utilisant des surfaces superhydrophobes, on limite le mouillage. On peut aller jusqu'à le supprimer. En déposant des gouttes de liquide volatile sur des plaques très chaudes on observe que leur évaporation commence avant qu'elles n'entrent en contact avec le solide [73]. Elles lévitent alors sur un coussin de leur propre vapeur, et le mouillage est nul. Comme l'a montré Pascale Aussillous, il est également possible d'enrober des liquides de petites particules hydrophobes de tailles allant de 1 à 100 μm, on obtient alors des *liquid marbles*

ou billes liquides [74]. Si la quantité de particules est suffisante pour que toute la surface de la goutte soit couverte, celle-ci n'entre pas en contact avec le substrat sur lequel on la dépose. On peut ainsi faire flotter des gouttes enrobées sur des bains liquides sans coalescer. Notons cependant que les billes d'eau ont une tension de surface légèrement inférieure à celle de l'eau, comme montré dans [75].

Dans ces deux situations, les objets se comportent à l'impact comme des gouttes sur des surfaces superhydrophobes : elles s'étalent avant de se rétracter et de décoller de la surface en un temps qui ne dépend pas de la vitesse (voir [72] pour les gouttes en état Leidenfrost et la figure IV.4 pour les billes liquides). Connaissant les propriétés des objets non-mouillants, on définit leur fréquence propre comme vu précédemment $f_d = \sqrt{\frac{8\gamma}{3\pi\rho\Omega}}$.

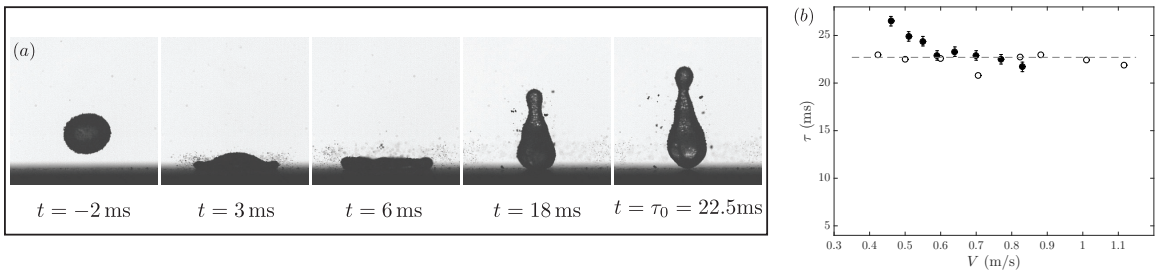


Fig. IV.4 : (a) : Différentes étapes du rebond d'une bille liquide de rayon $R_0 = 1,8$ mm. La goutte se décroche de la surface en un temps τ_0. (b) : Temps de contact de gouttes enrobées (points pleins) et de gouttes d'eau distillée (points creux) de rayon $R = 1,8$ mm en fonction de la vitesse d'impact. Les temps de contact des deux objets sont très proches, celui des gouttes ne dépend pas de la vitesse, celui des billes liquides semble décroître légèrement jusqu'à atteindre un plateau à une vitesse proche de $0,6$ m/s. Pour des vitesses supérieures à $0,8$ m/s les billes liquides se désintègrent à l'impact et on ne peut plus définir de temps de contact.

c) Limites au rebond de gouttes

Les rebonds de gouttes sur des substrats non mouillants n'ont lieu que dans certains régimes de vitesse, quel que soit le cas envisagé. Sur des surfaces superhydrophobes présentant des textures micrométriques, une limite au rebond est la transition Cassie-Wenzel, une goutte empalée ne rebondissant pas. Si la vitesse d'empalement est trop haute pour être atteinte expérimentalement, les gouttes peuvent également ne pas rebondir, se fragmenter et splasher, le rebond n'est donc *a minima* pas intégral. C'est ce que nous observons également pour les billes liquides pour des impacts sur substrats rigides à vitesse supérieure à $\simeq 80$ cm/s : les *marbles* se fragmentent et on ne peut plus définir de temps de contact. Pour les impacts en Leidenfrost, le film de vapeur peut être partiellement ou complètement percé par la goutte, entraînant une ébullition locale ou totale [76].

IV.2.3 Impacts et mollesse

a) Force exercée à l'impact

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la déformation macroscopique de surfaces texturées entraîne des modifications de ses propriétés de mouillage statique et dy-

namique. Nous avons également évoqué l'éventualité de fabriquer des surfaces suffisamment molles pour que le dépôt d'une goutte sur celles-ci suffise à provoquer des déformations significatives à l'échelle des textures ou à celle de la surface.

A l'impact, la force exercée par la goutte sur le substrat est bien plus importante que celle exercée par la ligne de contact. Il a été montré que celle-ci était environ 1000 fois supérieure au poids de la goutte [77]. Sur des surfaces flexibles, telles que des ailes d'insectes ou des feuilles, une goutte de pluie peut donc engendrer des déformations [78]. Comme le montre la figure IV.5 l'impact d'une goutte millimétrique de liquide cinq fois plus dense que l'eau sur une lamelle de plexiglas (qu'on peut voir comme un modèle de feuille) entraîne une déflexion supérieure à la taille de la goutte. Les forces nécessaires pour obtenir ces déflexions millimétriques sont de l'ordre de quelques centaines de mN.

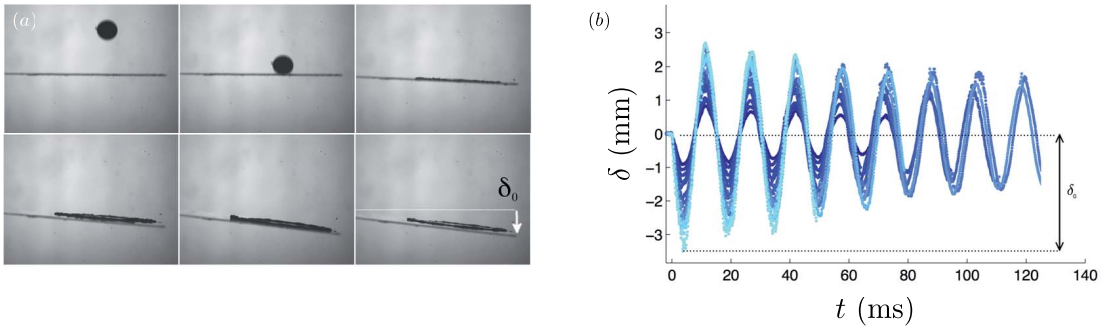


Fig. IV.5 : (a) : Extraits du film d'une goutte de Galinstan $R = 1,25$ mm, impactant une lamelle de plexiglas à $V = 4$ m/s ; la lamelle se défléchit d'une hauteur $\delta(t)$. Les images sont séparées d'une milliseconde. Des exemples d'évolution de déflexion au cours du temps sont présentés en (b), pour une même goutte impactant la même lamelle à plusieurs vitesses comprises entre $1,3$ et $4,9$ m/s, les bleus les plus clairs correspondent aux vitesses les plus élevées. Cette figure est extraite et adaptée de [77].

b) Modifications des impacts par la déformabilité

Ces déflexions peuvent avoir des conséquences non-négligeables sur les propriétés de mouillage dynamique. Howland *et al* ont mis en évidence que la vitesse critique de splash augmentait en diminuant le module de Young de gels de silicone (voir [79] et figure IV.6). Les auteurs ont montré que la déformation du substrat changeait la répartition de la pression dans le bas de la goutte et réduisait l'éjection d'un feuillet liquide, signature du splash. La déformabilité du substrat sous l'effet de l'impact vient dans ce cas de la mollesse du substrat. Ce résultat est à rapprocher de celui mis en évidence avec un système différent, une membrane polymère très mince, plus ou moins tendue [80]. On constate que sur une membrane peu tendue, donc sujette à de grandes déflexions, la vitesse critique de splash est augmentée, et ce d'autant plus que la membrane est détendue.

Grâce aux solutions de nanobilles telles que le Glaco ou l'UltraEverDry, il est à présent possible de traiter des membranes polymères de manière à les rendre superhydrophobes. En utilisant de tels substrats flexibles, on peut obtenir des propriétés de mouillage dynamique différentes de celles qu'on observe sur des substrats rigides. Là encore, la déformabilité sous l'effet d'un impact de gouttes joue un rôle crucial. En utilisant des systèmes relativement

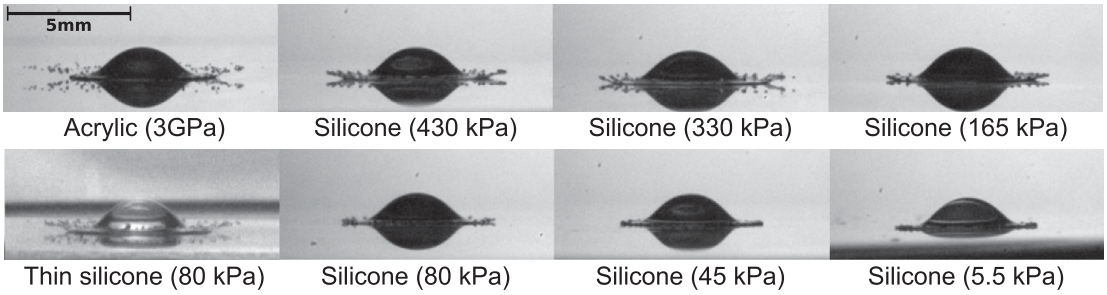


Fig. IV.6 : Gouttes d'éthanol de rayon initial $R_0 = 0,88$ mm et de vitesse $V = 2,6$ m/s impactant sur des gels de différentes mollesses. Le splash est de moins en moins marqué lorsque la mollesse de la surface augmente, jusqu'à être supprimé pour les gels de modules de Young ≤ 80 kPa. Les deux images de gauche de la ligne du bas montrent que la déflexion du substrat est une condition nécessaire à la suppression du splash : à gauche le gel de silicone a une épaisseur de 3 μm et ne peut se déformer, la goutte splashe ; sur le même matériau épais de 10 mm (droite) la goutte ne se fragmente pas. Figure extraite de [79].

simples comme des membranes de film alimentaire (traitées de manière à être superhydrophobes), il est possible de diminuer l'énergie impliquée dans l'impact [81]. Les membranes jouent alors un rôle passif : elles stockent sous forme de déformation une partie de l'énergie cinétique apportée par la goutte. Cet effet se traduit à l'échelle macroscopique par une augmentation de la résistance de la surface à l'empalement et par une diminution de l'étalement maximal de la goutte à l'impact (voir figure IV.7).

Les substrats déformables jouent également un rôle actif lors d'impacts de goutte. L'énergie élastique stockée dans des films superhydrophobes peut dans certains cas être restituée à la goutte, provoquant ainsi son décrochage [82]. On observe alors des rebonds de gouttes différents de ceux décrits sur les surfaces superhydrophobes rigides : ce n'est plus la rétraction de la goutte qui la fait décoller mais l'oscillation de la membrane. Deux point intéressants émergent de ces études. Premièrement, des objets ne décollant habituellement pas des surfaces sur lesquelles ils impactent (par exemple des gouttes de liquide en surfusion sur des surfaces superhydrophobes) peuvent ainsi être repoussés par la surface flexible [83]. Deuxièmement, le temps de contact des gouttes peut être réduit, du fait de l'interaction avec la membrane. Ce second effet a été particulièrement recherché ces dernières années pour réduire les échanges (chimiques [84], ou de chaleur [85]) entre gouttes et surface qu'elles impactent. Diverses solutions ont été proposées, et, pour une goutte de taille donnée, le temps de contact peut être divisé par un facteur allant jusqu'à 4 [86].

Grâce à des substrats flexibles, les rebonds classiquement observés sont modifiés et la loi d'échelle en $\sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$ n'a plus de raison d'être respectée. Il a été montré que le temps de contact peut-être divisé par un facteur deux sur les substrats déformables. Ceci peut paraître curieux dans la mesure où l'oscillation des membranes donne accès à des gammes de temps très larges, allant du dixième de millisecondes à plusieurs secondes, en fonction de leur géométrie et de la tension qu'on leur applique.

Dans ce chapitre nous tentons de caractériser l'interaction, mal comprise pour le moment, qui a lieu lors d'un impact entre une goutte et une membrane suffisamment souple pour être défléchie par l'impact. La question centrale que nous avons suivie au cours de cette étude

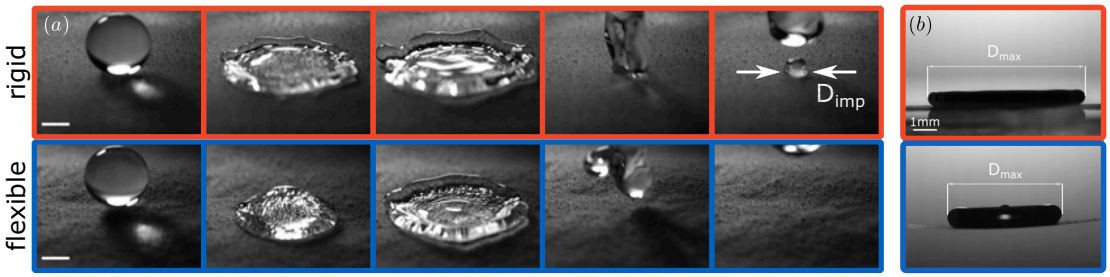


Fig. IV.7 : (a) et (b) Comparaisons d'impacts de gouttes d'eau de rayons respectifs $R = 1,17$ et $1,45$ mm et nombres de Weber 50 et $45,6$ sur des surfaces rigides (ligne du haut) et flexibles (bas). La résistance à la transition Cassie-Wenzel est comparée en (a) : pour un même nombre de Weber, la goutte s'empale sur le substrat rigide, pas sur celui qui peut se déformer. La figure (b) montre l'étalement maximal de gouttes sur les deux mêmes substrats : sur le substrat flexible la goutte s'étale significativement moins que sur le substrat rigide. Figure extraite et adaptée de [81].

est la quantification de la réduction du temps de contact, mais nous avons pu observer de nombreux autres phénomènes que nous évoquerons également.

IV.3 Goutte et membrane : rencontre entre deux oscillateurs

IV.3.1 Notre dispositif expérimental

Nous réalisons des impacts de gouttes sur des membranes superhydrophobes tendues de manière à ce qu'elles soient défléchies par les gouttes, et qu'on puisse observer un rappel élastique provoquant le décrochement de ces dernières avant leur rétraction. Bien que l'inspiration de nos expériences vienne des surfaces étirées présentées au chapitre précédent, nous n'avons pu les réutiliser pour les travaux décrits ici à cause de leur faible résistance à la transition Cassie-Wenzel.

Notre montage expérimental, inspiré de [87], est composé d'une membrane circulaire de PDMS d'épaisseur 20 μm (achetée chez Silex Silicones LTD) encastrée sur tout son périmètre entre deux disques de plexiglas. Comme schématisé sur la figure IV.8(a), cette membrane est posée sur un support circulaire très fin de diamètre a, inférieur au sien, que nous couvrons de talc pour diminuer la friction. La tension de la membrane est contrôlée en accrochant des masses sur les disques de plexiglas. Pour visualiser la déflexion, nous projetons une nappe laser en incidence rasante sur la face inférieure des membranes. Le déplacement horizontal de la nappe est directement proportionnel à la déflexion et les impacts sont filmés de côté et les déflexions de dessous. Les films sont faits avec deux caméras rapides.

Nous filmons les déflexions à 5000 images par seconde. Ceci nous permet de suivre la déplacement de la nappe laser et obtenir ainsi la position de la membrane en fonction du temps. Après calibration, nous suivons la nappe laser le long d'une ligne qui lui est perpendiculaire, à l'endroit où la déflexion est maximale, en réalisant une détection subpixellaire de son profil (voir [88], annexe C), ce qui nous permet de mesurer des déflexions avec une précision de l'ordre de 200 μm.

Les vues de côté de l'expérience sont rétroéclairées et nous filmons les impacts à 10000 images par seconde, avec des résolutions spatiales de l'ordre de 30 à 40 pixels par millimètre.

Pour éviter tout problème lié à l'adhésion, nous rendons les membranes superhydrophobes en y pulvérisant deux à trois couches d'UltraEverDry et utilisons des billes liquides plutôt que de simples gouttes d'eau. Les particules que nous utilisons sont des spores de lycopodes silanisées, héritage des travaux de thèse de Pascale Aussillous. La combinaison des texturations du solide et du liquide empêche efficacement le contact entre l'eau et son substrat flexible. Par abus de langage, nous appellerons souvent "gouttes" les *liquid marbles* que nous avons utilisées. Nous avons utilisé des billes liquides de deux rayons différents : 1 et 1, 8 mm. Avec la tension de surface mesurée par [75], nous calculons la fréquence de Rayleigh de nos gouttes : 106 Hz pour celle de plus petit rayon et 44 pour la seconde. Le peu d'adhésion liquide-solide existant entre les surfaces couvertes d'UltraEverDry et l'eau suffit à limiter le décrochement des gouttes et donc la diminution du temps de contact. Des traitements superhydrophobes plus efficaces ont été utilisés avec succès sur des membranes polymères [81], [83]. Les auteurs de ces études ne mettent cependant pas leurs surfaces sous extension et ne s'exposent pas à une dégradation de la résistance de leurs surfaces à l'impact décrite dans le chapitre III.

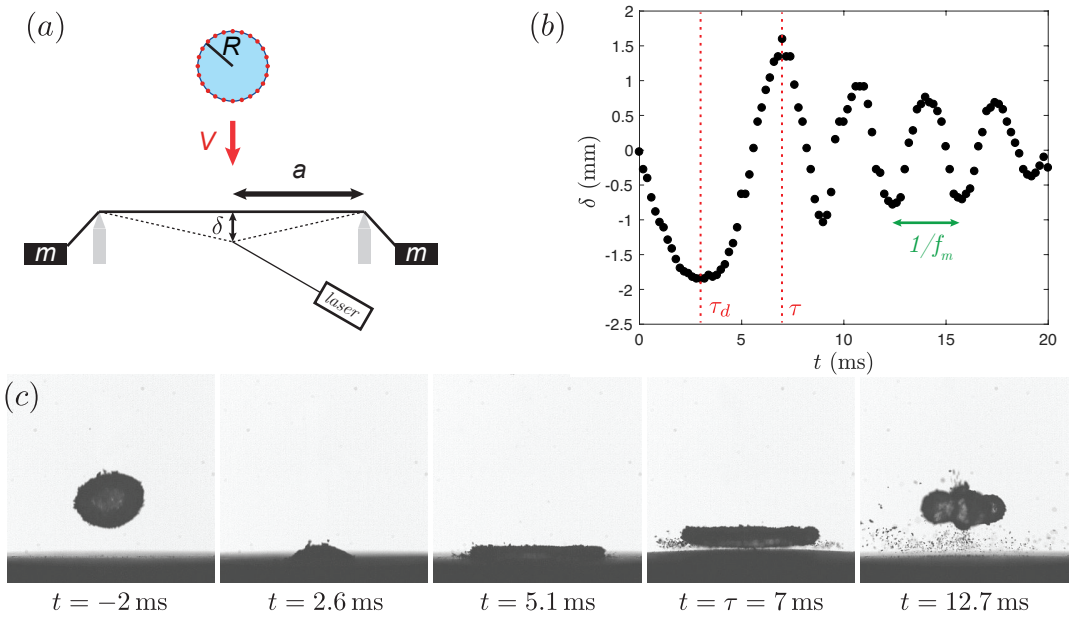


Fig. IV.8 : (*a*) Schéma de l'expérience : une goutte enrobée de rayon R impacte à vitesse V une membrane circulaire de rayon a tendue par une masse m. L'impact entraîne une déflexion δ de la membrane que l'on visualise grâce à une nappe laser projetée sur la face inférieure de la membrane. (*b*) Déflexion de la membrane déclenchée par l'impact de goutte présenté en (*c*), en fonction du temps. La membrane se défléchit en un temps τ_d et remonte jusqu'à une hauteur maximale en un temps τ, ce qui décroche la goutte bien avant son temps de contact naturel τ_0. (*c*) Impact d'une goutte ($R = 1,8$ mm, $V = 1$ m/s) sur une membrane flexible de fréquence d'oscillation libre $f_m = 290$ Hz.

Les figures IV.8 (*b*) et (*c*) montrent un rebond de bille liquide sur une membrane tendue et la déflexion qui en résulte. A l'impact de la goutte, la membrane se déforme d'une quantité δ qui atteint une valeur maximale δ_{max} en un temps que nous appelons τ_d. Puis la membrane remonte et atteint sa hauteur maximale à un temps τ qui correspond également au moment

où la bille liquide se décroche. A ce moment, la goutte ne s'est pas rétractée. On observe donc un décrochement de la goutte à plat, en un temps τ très inférieur au temps de contact τ_0 sur surface rigide (qui vaut pour cette goutte $22,5 \pm 1$ ms). Une fois que la goutte se décroche, la membrane continue à osciller à sa fréquence fondamentale f_m que nous mesurons en faisant une transformation de Fourier du signal de déflexion après décollage de la goutte. Après l'impact, nous parlerons d'oscillations "libres" des trampolines. Notons dès à présent que la demi-période d'oscillation avec la goutte $\tau - \tau_d$ est plus longue que la demi-période libre $2/f_m$.

Il faut souligner quelques différences entre notre montage expérimental et ceux proposés par la concurrence. Nous avons choisi une géométrie circulaire pour nos trampolines, de manière à limiter les problèmes dus au centrage des gouttes sur les membranes. Des expériences préliminaires d'impacts sur des bandes de PDMS nous ont en effet montré que les vibrations dans la direction perpendiculaire à la tension rendent très difficile le contrôle des impacts. L'utilisation de billes liquides permet également de changer de manière conséquente la tension dans la membrane sans rencontrer de problèmes d'adhésion qui pourraient apparaître du fait des effets décrits dans le chapitre précédent. Enfin, comme discuté précédemment, notre étude s'est focalisée sur la réduction du temps de contact de la goutte, en explorant les gammes de temps accessibles grâce aux trampolines.

IV.3.2 Vibrations de membranes

Nous modélisons nos films de PDMS par des membranes 2D sous tension. La tension appliquée T est variée en changeant le rayon a du trampoline ou la masse m utilisée pour le tendre car on a $T = \frac{mg}{2\pi a}$. Un tel système oscille périodiquement après avoir été défléchi, avec pour fréquence fondamentale d'oscillation :

$$f_m^{th} = \frac{\chi_{01}}{2\pi a}\sqrt{\frac{T}{\mu}}$$

où χ_{01} est le premier zéro de la fonction de Bessel de première espèce et μ est la densité surfacique du PDMS, telle que $\mu = \rho_{PDMS} \cdot h$ ($h = 20$ μm est l'épaisseur du film utilisé). Nous avons utilisé plusieurs diamètres de trampoline et plusieurs masses afin de varier les fréquences d'oscillation. Ces différentes caractéristiques sont reportées dans le tableau IV.1, ainsi que les fréquences d'oscillation théoriques et mesurées f_m.

La comparaison des fréquences mesurées et théoriques montre un accord convenable, que l'on constate sur la figure IV.9. Pour les masses faibles (inférieures à 10 g) on obtient bien $f_m = f_m^{th}$; pour les masses plus élevées on observe plutôt $f_m \simeq 0,75 f_m^{th}$. Nous pensons que cette différence, lorsque la membrane est plus tendue, peut avoir deux causes. Plus de chargement sur la membrane peut conduire à plus de friction sur les bords du trampoline, la tension effective serait donc inférieure à celle que nous souhaitons imposer. L'autre explication peut venir du fait que nous n'avons pas pris en compte l'extension élastique des films de PDMS, ce qui conduit également à une tension effective plus faible.

a (mm)	m (g)	f_m (Hz)	f_m^{th} (Hz)
7.5	3.41	302	309
7.5	12.23	444	586
10	3.41	210	201
10	12.23	290	379
17.5	13.5	128	172
25	4.68	60	59
25	13.5	75	101
25	29.2	96.8	148

Tableau IV.1 : Caractéristiques des huit membranes utilisées au cours de cette étude : rayon du trampoline a, masse m utilisée pour le tendre, fréquence fondamentale des oscillations libres, mesurée ou théorique (f_m ou f_m^{th}).

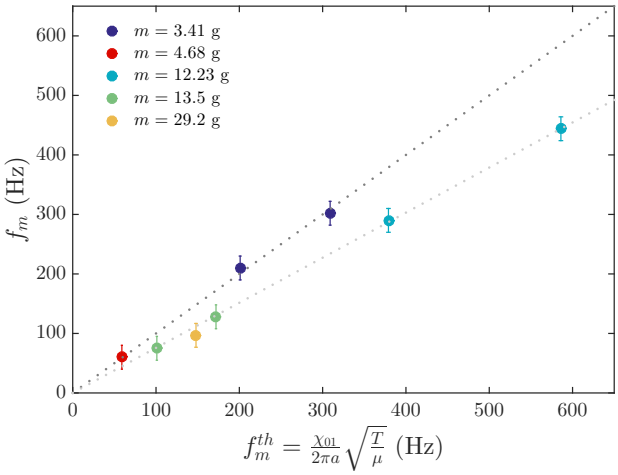


Fig. IV.9 : Comparaison des fréquences de membrane mesurées et des fréquences théoriques. Les points correspondant à des membranes tendues par des masses faibles se placent sur une droite de pente 1 (ligne pointillée noire). Pour les fréquences des membranes tendues par des masses plus importantes, les points se placent sur une droite de pente inférieure $(0,76)$.

IV.4 Rebonds de gouttes sur trampolines

IV.4.1 Réduction du temps de contact par les oscillations de membrane

Nous avons observé expérimentalement que la première oscillation des membranes après l'impact réduit le temps de contact des gouttes, et provoque le décrochement de ces dernières à différents moments de leur étalement. Nous allons voir dans cette partie que la réduction du temps de contact dépend de la membrane utilisée, mais également de la goutte impactante.

a) Effet de la fréquence de la membrane

De manière attendue, la fréquence des membranes utilisée pour le trampoline joue un rôle conséquent sur le temps de contact des objets impactants. En utilisant des membranes de

plus en plus rapides, on peut graduellement diminuer le temps de contact jusqu'à atteindre une réduction maximale de l'ordre de 70% (par rapport au temps de contact τ_0) pour des vitesses supérieures à $0,5$ m/s. La figure IV.10(a) montre les temps de contact mesurés pour des impacts de gouttes de taille unique $R_0 = 1,8$ mm et de temps de contact $\tau_0 = 22,5 \pm 1$ ms sur des membranes de fréquences propres 60, 97 et 290 Hz, pour des vitesses allant de $0,5$ m/s à $1,5$ m/s.

Plusieurs choses sont à noter ici. Premièrement, pour des vitesses d'impact inférieures à $0,5-0,6$ m/s, nous n'observons pas de réduction du temps de contact de la bille liquide (non montré sur la figure). Pour que la goutte se décroche de la manière présentée sur la figure IV.8, il faut que l'oscillation de la membrane ait une amplitude suffisante. Nous discuterons par la suite de la relation entre les déflexions des membranes et les vitesses d'impact, mais il parait logique que ces deux grandeurs soient corrélées positivement. Il existe donc une vitesse minimale d'impact pour que l'amplitude de l'oscillation permette de décrocher la goutte. Deuxièmement on observe un léger effet de la vitesse : le temps de contact semble être, en dessous de $\simeq 0,8$ m/s une fonction légèrement décroissante de la vitesse avant d'atteindre un plateau au delà de cette valeur. Cet effet peut rappeler celui déjà observé sur les substrats rigides [89]. Sur des substrats superhydrophobes rigides, en dessous de vitesses d'impact $\simeq 0,4$ m/s, les gouttes d'eau se comportent comme des ressorts non-linéaires. Avec des billes liquides sur substrat plan, on observe un effet qui semble similaire jusqu'à des vitesses légèrement plus importantes : $\simeq 0,6$ m/s (voir figure IV.4). Troisièmement, la réduction du temps de contact ne semble pas du tout être un effet linéaire : le temps de contact est réduit d'une quantité semblable, $3-5$ ms en passant d'une membrane de fréquence 60 Hz à une autre de fréquence 97 Hz et en passant de 97 à une valeur trois fois supérieure, 290 Hz. Il faut d'ailleurs noter qu'avec des trampolines encore plus rapides, les temps de contact observés ne sont plus significativement différents des plus bas présentés ici. Quatrième et dernier point, l'intégrité des billes liquides est maintenue jusqu'à des vitesses supérieures à ce que nous avons observé sur substrat rigide. Nous rapprochons cet effet de ce qui a été observé pour les impacts de gouttes d'eau sur des substrats mous : la violence de l'impact est fortement atténuée par la déflexion du substrat, ce qui peut diminuer le splash,

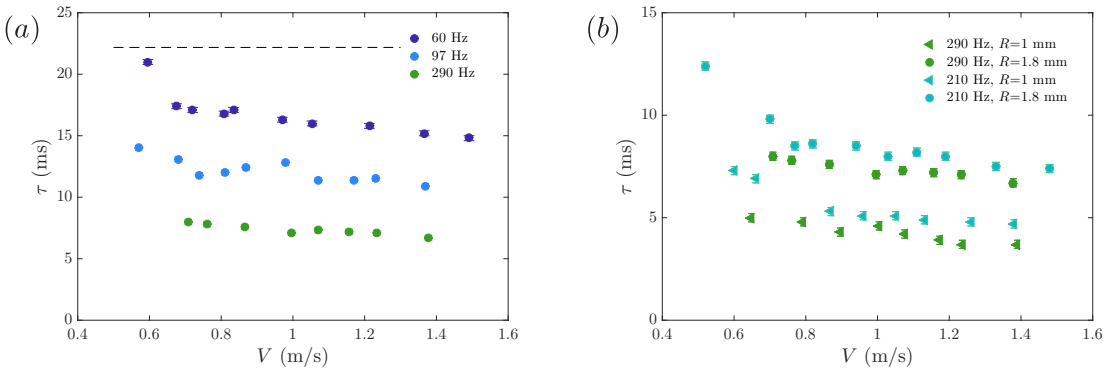


Fig. IV.10 : Temps de contacts de billes liquides τ sur des trampolines, en fonction de la vitesse d'impact V. En (a), des gouttes de taille unique $R_0 = 1,8$ mm impactent des membranes de trois fréquences libres différentes, la ligne pointillée indique le temps de contact "naturel" de cette bille liquide $22,5 \pm 1$ ms. En (b), des gouttes de deux tailles $R_0 = 1$ et $1,8$ mm, impactent deux membranes.

l'étalement maximal, et dans notre cas diminuer la tendance des gouttes à se désagréger à l'impact.

b) Influence de la goutte

Sur nos différentes membranes nous avons réalisé des impacts de deux gouttes de tailles différentes, de rayons $R_0 = 1$ et $1,8$ mm, de temps de contact initiaux τ_0 $10 \pm 0,4$ et $22,5 \pm 1$ ms, comme le montre la figure IV.10(b). Les temps de contact obtenus pour les deux gouttes sont différents sur une même membrane, les petites gouttes rebondissent toujours plus rapidement que les grosses. Les observations que nous avons faites précédemment restent valables, on observe toujours une décroissance du temps de contact avec la vitesse pour les faibles vitesses, et une saturation de la réduction du temps de contact aux hautes fréquences de membranes (non montré sur cette figure).

c) Moteur du décrochement

Comme nous l'avons montré précédemment, le moment où nous visualisons la séparation entre la bille liquide et le trampoline correspond à la fin de la montée de la membrane. Nous pensons que pour que le décollage de la goutte ait lieu il faut que la décélération de la membrane atteigne une valeur telle que que la goutte continue sa course "toute seule". Au premier ordre on peut penser que la membrane doit décélérer de g pour observer le décrochement, mais nos signaux de déflexion ne nous permettent pas de calculer l'accélération de la membrane pour vérifier cette hypothèse.

A l'impact la membrane se défléchit jusqu'à atteindre une valeur minimale que l'on appelle δ_{max}, atteinte au temps τ_d, et remonte en un temps $\tau - \tau_d$ jusqu'à une hauteur maximale. Cette première oscillation de la membrane est curieuse, car elle n'est pas tout à fait symétrique. Si elle correspondait à une oscillation sinusoïdale classique, le temps τ_d correspondrait à un quart de la période d'oscillation, et le temps τ à trois quarts de période, on devrait donc avoir $\tau = 3\tau_d$. Etonnamment on observe expérimentalement une relation linéaire plus faible entre ces deux temps, comme le montre la figure IV.11(a) : $\tau \simeq 2,2\tau_d$.

Ceci peut indiquer plusieurs choses. Le temps τ_d peut être surestimé, on voit en effet sur les figures IV.8(b) et IV.11(b) que le pic de déflexion à δ_{max} est large de plus d'une milliseconde, et nous mesurons τ_d en son centre, peut-être faudrait-il le prendre dès le moment où la déflexion est la plus basse. On peut également penser que la mesure de τ, faite sur les films au moment où on observe le décrochement de la goutte -et non sur les signaux de déflexion- conduit à une légère erreur sur la mesure de ce temps. On a donc une erreur de l'ordre de $0,5$ milliseconde sur la mesure de τ_d et de $0,2$ ms (deux images dans le film d'impact) sur la mesure de τ. Si nous avons effectivement surestimé τ_d et sous-estimé τ par nos méthodes de mesure, la relation obtenue est plus proche de celle qui est attendue.

Malgré ces limites, il semble clair que le temps de contact des gouttes est lié à l'oscillation forcée de la membrane. On peut définir une fréquence pour cette oscillation $f \sim \frac{1}{\tau} \sim \frac{1}{\tau_d}$. Pour comprendre le temps de contact des gouttes sur nos membranes, il nous faut donc caractériser cette fréquence f.

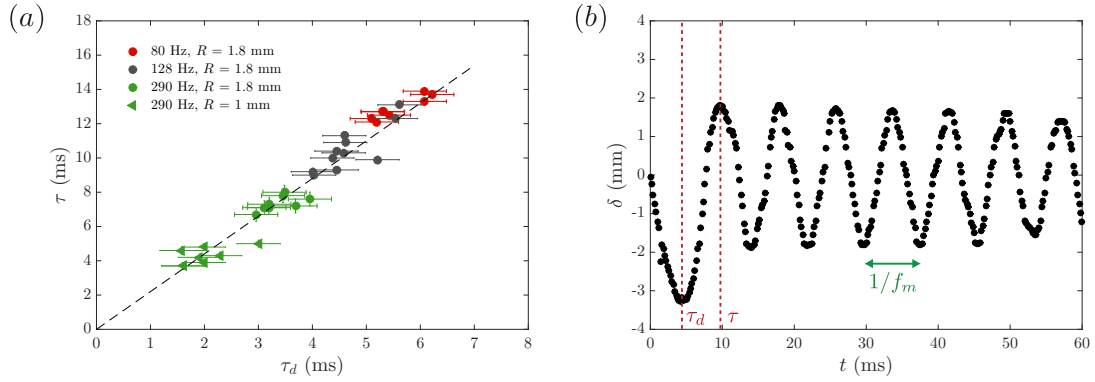


Fig. IV.11 : (a) : Temps de contact τ de gouttes, mesurés sur des membranes de fréquences différentes, en fonction du temps de déflexion maximale des membranes, pour plusieurs vitesses. La ligne pointillée est un fit linéaire de pente $2,2$. (b) : Déflexion d'une membrane de fréquence libre $f_m = 128$ Hz après impact d'une goutte de rayon $R_0 = 1,8$ mm à vitesse $V = 1,2$ m/s.

IV.4.2 Déflexions des membranes

Notre montage expérimental permet également d'effectuer des mesures de déflexion, d'une précision de l'ordre de la centaine de micromètres. Pour la plupart des impacts nous pouvons mesurer des déflexions maximales, si elles dépassent $\simeq 300\mu$m. La figure IV.12 montre les déflexions maximales mesurées pour trois membranes différentes avec une ou deux tailles de gouttes et à des vitesses allant de $0,5$ à $1,5$ m/s. On observe une relation linéaire entre les déflexions maximales mesurées et les vitesses des impacts. Ce résultat est attendu, du moment où le temps caractéristique des membranes ($\sim \tau \sim 5 - 10$ ms) est supérieur à la durée de l'impact ($\simeq 2R/V \sim 1$ ms) [77]. Pour une même membrane, les plus petites gouttes entraînent des déflexions plus faibles.

IV.5 Modélisation de l'interaction membrane / goutte

IV.5.1 Temps de contact

a) Modèle #1 : un oscillateur plus lourd

Le rebond des billes liquides sur membrane superhydrophobe tendue est dû à l'oscillation forcée de la membrane après l'impact. Nous avons constaté expérimentalement que cette dernière est plus lente que les oscillations libres. La fréquence des battements forcés dépend à la fois de la tension dans la membrane et de la goutte impactante.

Nous modélisons la membrane par un oscillateur simple : une masse m_m et un ressort de tension k. Lorsque la goutte est au contact du film le système a une masse différente : $m_m + m_d$, où m_d est la masse de la goutte. La fréquence d'oscillation f de ce système est donc différente de celle de l'oscillateur libre f_m : elle vaut $\sqrt{\frac{k}{m_m+m_d}} = f_m\sqrt{\frac{1}{1+m_d/m_m}}$. La fréquence f de cet oscillateur est donc inférieure à celle de l'oscillateur libre f_m.

Si le temps de contact de la goutte est déterminé strictement par le premier battement de la membrane, il doit être proportionnel à $1/f$; le rapport τf ne doit donc plus dépendre ni

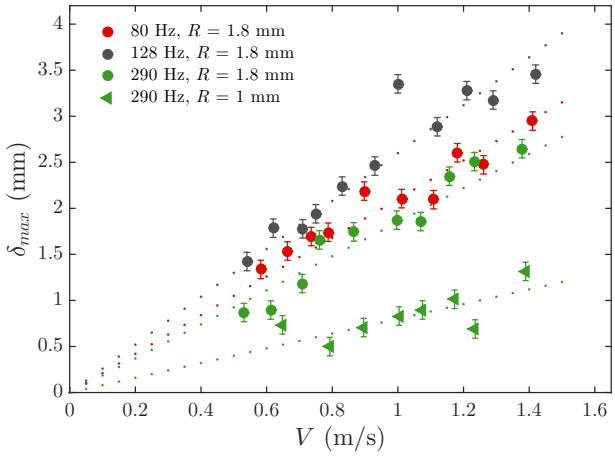


Fig. IV.12 : Déflexions maximales de différentes membranes impactées par des gouttes de un ou deux rayons différents, en fonction de la vitesse d'impact. Les lignes pointillées sont des régressions linéaires.

de la membrane ni de la goutte utilisées. Le produit des temps de contact et des fréquences f est présenté sur la figure IV.13(a) en fonction des vitesses d'impact.

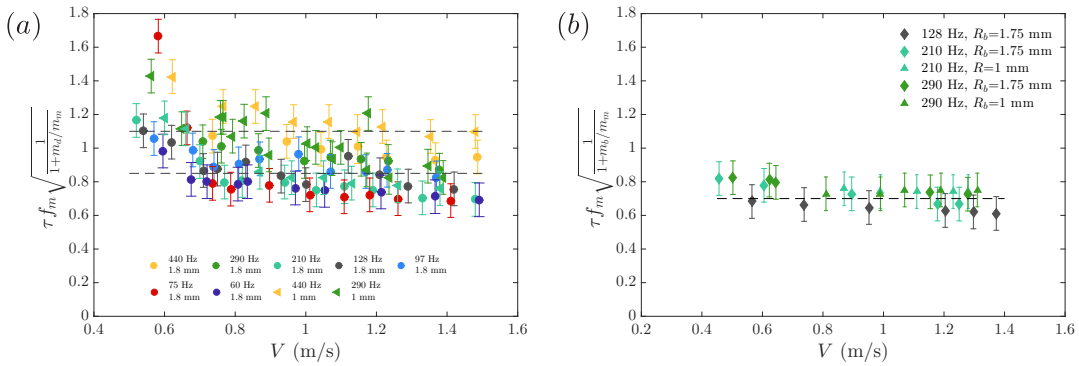


Fig. IV.13 : Temps de contact d'objets impactants (respectivement des gouttes (a) de masse m_d et des billes (b) de masses m_b) multipliés par la fréquence de la membrane corrigée du fait de la masse supplémentaire, en fonction de la vitesse d'impact V, pour différentes tailles de billes, de gouttes et fréquences de membranes. Sur (b), la ligne pointillée illustre l'indépendance du produit considéré vis-à-vis des différents paramètres : vitesse d'impact, fréquence de membrane et taille de bille.

Pour une goutte donnée, ce produit semble relativement constant : les données se regroupent plutôt correctement autour d'une valeur de $0,85 \pm 0,05$ pour les gouttes de rayon $1,8$ mm et de $1,1 \pm 0,05$ pour les gouttes de rayon 1 mm, comme le soulignent les lignes pointillées.

Ce résultat indique qu'il existe toujours un effet de la taille de la goutte. Ce modèle semble prendre en compte l'effet de la tension dans la membrane, mais non celui de la taille des gouttes. L'"effet goutte" n'est donc pas uniquement un effet de masse ajoutée au

système oscillant. Pour l'expliquer, nous pouvons penser à la différence d'étendue spatiale de l'impacteur, auquel cas nous devrions retrouver un effet de taille en réalisant des expériences avec des billes solides. Nous avons donc effectué des impacts de billes de polypropylène de densité $0,97$ et de rayons 1 et $1,75$ mm sur trois trampolines de fréquences f_m différentes. Les masses des billes m_b sont très proches des masses m_d des deux gouttes utilisées. Pour les deux tailles de billes nous avons mesuré les déflexions maximales à l'impact ainsi que les temps de rebond.

Les variations du produit des temps de contact mesurés pour ces objets et de la fréquence f (correspondant à l'ajout de masse à l'oscillateur) en fonction de la vitesse d'impact font l'objet de la figure IV.13(b). Nous n'observons cette fois-ci pas de différences entre les différentes séries de données, ni du fait des membranes, ni de la taille des billes. Les points se regroupent très correctement autour d'une valeur proche de $0,7$ et on n'observe pas d'effet de la vitesse. Ceci indique que les différences de temps de rebonds observées en fonction de la taille des gouttes ne sont pas non plus dues à l'étendue spatiale des impacteurs. Ceci confirme également que la décroissance observée avec la vitesse des impacts pour les gouttes est bien due à un effet propre au liquide.

Nous connaissons également à présent la fréquence à laquelle le trampoline oscille lorsque l'objet qui impacte est rigide : c'est la fréquence d'oscillation libre de la membrane f_m multipliée par le facteur $\sqrt{\frac{1}{1+m_b/m_m}}$. Nous appelons cette fréquence corrigée f_b pour "billes". Pour comprendre l'"effet gouttes", nous développons un modèle différent, que nous présentons à présent.

b) Modèle #2 : système masse-ressort double

Les résultats précédents montrent que les gouttes impactant sur les membranes modifient les fréquences d'oscillation de ces dernières. Ces perturbations ne sont pas simplement dues à l'ajout de masse dans le système oscillant et sont différentes si l'objet impactant est rigide. Nous avons donc émis l'hypothèse que l'oscillation des gouttes joue un rôle dans le forçage de la membrane.

Une goutte peut être modélisée par un système masse-ressort. En reprenant la modélisation de la membrane présentée dans la partie précédente, l'impact devient donc une association de deux systèmes masse-ressort en série comme le montrent les figures IV.14 (a) et (b), de fréquences respectives f_d pour la goutte et f_m pour la membrane. Pour la fréquence f_d de la goutte de rayon R_0 nous prenons la fréquence de Rayleigh : $f_d = \sqrt{\frac{8\gamma}{3\pi m_d}}$. Nous appelons γ la tension de surface des billes liquides (qui vaut 55 mN/m).

Si on modélise la goutte par un ressort, on a :

$$2\pi f_d = \sqrt{\frac{k_d}{m_d}}$$

La raideur de goutte vaut donc :

$$k_d = \frac{32\pi\gamma}{3}$$

Cette raideur est du même ordre de grandeur que celles qu'on calcule pour les membranes

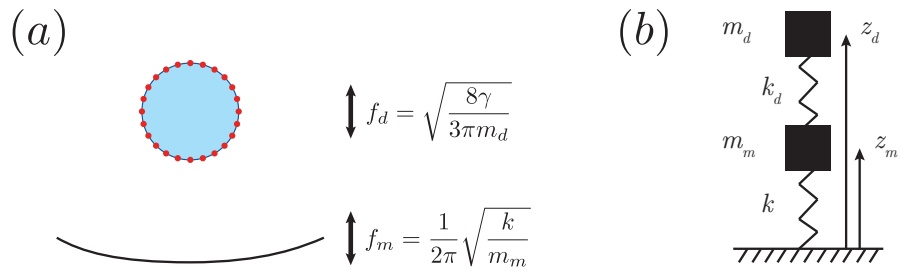


Fig. IV.14 : Modélisation de l'interaction entre la goutte et la membrane : deux oscillateurs de fréquences propres f_d et f_m entrant en contact, présentés en (a), sont approchés par deux systèmes masse-ressort de raideurs k_d et k et de masses m_d et m_m en série. Le système modèle fait l'objet de (b).

en écrivant :

$$f_m = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_m}{m_m}}$$

Ce modèle est donc compatible avec le fait qu'on observe à la fois une déflexion de la membrane et un écrasement de la goutte.

Ecrivons le principe fondamental de la dynamique pour les deux ressorts, on appelle z_d et z_m les positions respectives de la goutte et de la membrane (sans les longueurs à vide des deux ressorts) :

$$\begin{cases} m_d \frac{d^2 z_d}{dt^2} &= -k_d(z_d - z_m) \\ m_m \frac{d^2 z_m}{dt^2} &= -z_m k_m + k_d(z_d - z_m) \end{cases}$$

En isolant chacune des variables, on obtient l'équation différentielle de degré 4 suivante qui décrit la position de la membrane z_m (on obtient la même pour z_d) :

$$\frac{d^4 z_m}{dt^4} + \frac{k_d}{m_m}(1 + \frac{m_m}{m_d} + \frac{k_m}{k_d})\frac{d^2 z_m}{dt^2} + \frac{k_m k_d}{m_d m_m} z_m = 0 \qquad \text{(IV.1)}$$

On peut étudier deux limites de cette équation, celle du cas de la goutte infiniment raide (qui se comporte alors comme une bille), ou celle du substrat infiniment rigide, qui revient alors au cas d'un impact sur un substrat classique.

Dans la limite où $k_d \to \infty$, l'équation précédente peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\frac{d^2 z_m}{dt^2} = -\frac{k_m}{m_m + m_d} z_m$$

On tombe sur l'équation d'un système masse-ressort unique, de raideur k_m et de masse $m_d + m_m$, qui correspond au modèle testé dans la partie précédente et qui se vérifie correctement en utilisant des billes plutôt que des gouttes. On peut également retrouver ce résultat en prenant la limite équivalente $k_m \to 0$.

Si on prend la limite extrême opposée dans l'équation en z_d, un substrat rigide de raideur $k_m \to \infty$, l'équation devient :

$$\frac{d^2 z_d}{dt^2} = -\frac{k_d}{m_d} z_d$$

Cette équation est celle de l'oscillateur "goutte" seul, le temps de battement est donc proportionnel à $1/f_d$, ce qui correspond au cas observé lorsque la goutte rebondit sur un substrat qui ne se défléchit pas.

L'équation IV.1 fait apparaître deux temps caractéristiques : le facteur devant la dérivée seconde de z_m est une pulsation au carré, on l'appelle $(\omega_1)^2$. Le facteur devant le terme non dérivé est une pulsation à la puissance 4, on l'appelle $(\omega_2)^4$. On peut réécrire l'équation sous la forme suivante :

$$\frac{d^4 z_m}{dt^4} + (\omega_1)^2 \frac{d^2 z_m}{dt^2} + (\omega_2)^4 z_m = 0$$

Ces pulsations s'écrivent comme des combinaisons des pulsations des deux oscillateurs. Le facteur $(\omega_1)^2$ peut s'écrire sous la forme :

$$(\omega_1)^2 = \omega_m^2 + \omega_d^2 + \frac{k_d}{m_m}$$

On retrouve la somme des pulsations des deux oscillateurs au carré et d'un terme croisé.

Le facteur devant le terme non dérivé, $(\omega_2)^4$, est le produit des pulsations des deux oscillateurs élevées au carré :

$$(\omega_2)^4 = (\omega_d \omega_m)^2$$

La fréquence correspondant à la pulsation ω_2 est la moyenne géométrique des fréquences des deux oscillateurs.

On constate que ω_2 est beaucoup plus basse que ω_1 : $\omega_2 \sim 600$ rad.s^{-1} $<$ $\omega_1 \sim 5000$ rad.s^{-1} (pour s'en convaincre on peut par exemple calculer $\frac{(\omega_1)^2}{(\omega_2)^2}$). Les oscillations à la pulsation la plus basse, de plus basse énergie seront *a priori* celles de plus grande amplitude dans l'expérience. On peut donc penser que le temps caractéristique $1/\omega_2$ est en première approximation celui de l'oscillation forcée de la membrane, qui contrôle le décrochement des gouttes. La figure IV.15 présente tous les temps de contact obtenus avec les deux gouttes et toutes les membranes utilisées, normalisés par la fréquence $\omega_2/2\pi$ $(= \sqrt{f_d f_m})$.

Le produit du temps de contact par la fréquence basse donnée par l'équation IV.1 est proche de 1, pour toutes les expériences réalisées. Si un léger effet de la vitesse, déjà décrit précédemment et non pris en compte dans notre modèle est encore observable, il ne semble plus y avoir d'effet de la taille de la goutte, ni de la fréquence de la membrane ; tous les points sont regroupés de manière convaincante. Ceci indique que l'échelle de temps que donne le modèle, $(\frac{m_m m_d}{k_m k_d})^{1/4}$, est l'échelle de temps permettant de comprendre le temps de contact dans l'étude des rebonds de gouttes sur substrats superhydrophobes élastiques. Le produit $\tau\omega_1$ ne rassemble pas les données (non montré ici).

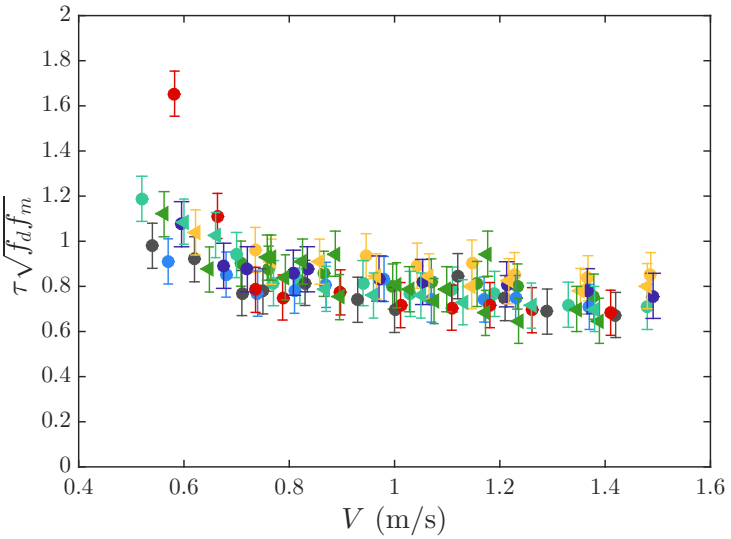


Fig. IV.15 : Temps de contacts de gouttes de deux tailles différentes (ronds : $R_0 = 1,8$ mm, triangles : $R_0 = 1$ mm) sur des membranes de fréquences différentes (chaque couleur représente une fréquence de membrane, se référer à la légende de la figure IV.13(b)), multipliés par la fréquence $\omega_2/2\pi = \sqrt{f_d f_m}$, en fonction de la vitesse d'impact.

IV.5.2 Déflexion maximale

Connaissant les fréquences de battement des membranes, nous utilisons le modèle développé par [77] pour prédire les déflexions maximales de lamelles fines impactées par des gouttes de tailles et de densités différentes.

Nous faisons le bilan de quantité de mouvement suivant : au temps initial, juste avant l'impact, la goutte de masse m_d a une vitesse V, la membrane est immobile, la quantité de mouvement du système est $m_d V$; au temps final , lorsque la déflexion est maximale, le système de masse $m_m + m_d$ est en mouvement à une vitesse $\sim \delta_{max} f$. f est la fréquence du système, déterminée dans les parties précédentes ($f = \sqrt{f_d f_m}$ pour les gouttes, $f_b = f_m\sqrt{\frac{1}{1+m_b/m_m}}$ pour les billes). En écrivant la conservation de la quantité de mouvement, on trouve la variation suivante : $\delta_{max} f(1 + \frac{m_m}{m_b}) \sim V$, testée et faisant l'objet de la figure IV.16, pour des gouttes (a) et des billes (b).

L'utilisation de ce modèle permet de regrouper correctement les données obtenues pour les différentes membranes et tailles de gouttes sur une droite unique, de pentes inférieures à 1. Le fait que ces pentes soient inférieures à 1 est rassurant : une partie de l'énergie cinétique est transformée en énergie de déflexion et une autre en énergie de surface, dissipée en partie pendant l'étalement. Le bilan de quantité de mouvement que nous avons utilisé permet donc de prédire de manière convenable la déflexion maximale. Ceci apporte également une confirmation supplémentaire, bien qu'indirecte, de la validité des fréquences que nous avons dérivées des modèles développés plus tôt.

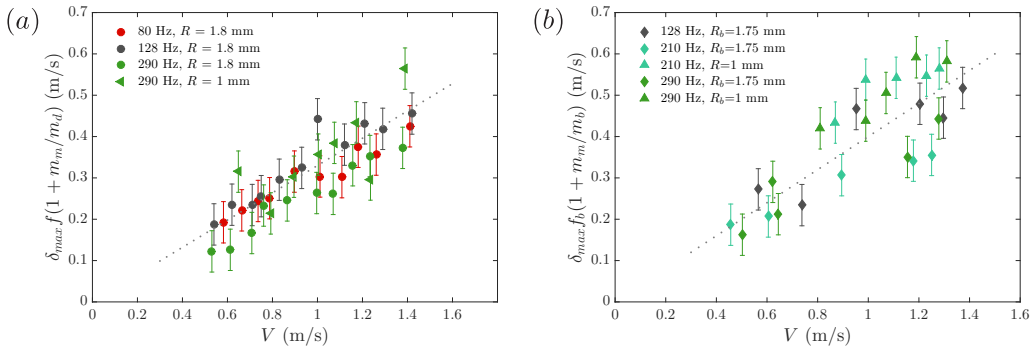


Fig. IV.16 : Déflexions maximales de différentes membranes à l'impact de gouttes (a) et de billes (b) de différentes tailles, corrigées par le facteur $f_{(b)}(1 + m_m/m_{b,d})$ en fonction de la vitesse. Les lignes pointillées sont des droites passant par l'origine, de pentes respectives $0,33 \pm 0,03$ et $0,4 \pm 0,1$.

Il faut également signaler que les déflexions maximales provoquées par les gouttes (IV.16(a)) semblent mieux expliquées par le modèle que celles provoquées par les billes (IV.16(b)), qui se regroupent plus péniblement sur une droite maîtresse. Nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses pour l'expliquer. Les déflexions déclenchées par les billes sont différentes de celles obtenues en faisant des impacts de gouttes (voir IV.17 (a) et (b)). Les signaux de déflexion des billes révèlent la présence de modes de fréquences différentes superposés au mode de fréquence f_m, à la différence de ce que nous observons avec les gouttes où ces modes deviennent importants aux vitesses d'impact les plus élevées (voir IV.17(b)). Une autre différence réside dans la différence d'amplitude de l'oscillation post-impact. Dans le cas des gouttes, l'oscillation est beaucoup plus conséquente après le décollage de la goutte que dans celui des billes.

Nous nous attendons à observer des modes d'ordre supérieur à l'unique fréquence que nous avons sélectionnée dans nos modélisations. L'impact est une excitation ponctuelle et de forte amplitude qu'on peut assimiler, pour simplifier, à un Dirac. La chose étonnante est donc de n'observer clairement qu'une fréquence d'oscillation lors des impacts de gouttes. Ceci pourrait indiquer que les gouttes jouent un rôle de filtre passe-bas et entraînent une sélection des oscillations les plus lentes. On peut également imaginer que les billes, restant ponctuelles (à la différence des gouttes qui s'étalent et qui ont donc une étendue spatiale supérieure et variant au cours du temps), constituent de "meilleurs Diracs", et excitent de fait plus de fréquences différentes. Les figures IV.17(a) et (b) peuvent donner une idée de la raison pour laquelle les déflexions des billes sont moins bien capturées par le modèle utilisé dans cette partie. Pour des vitesses d'impact proches, on a des déflexions très proches pour les gouttes, pour les billes un second pic vient s'ajouter et modifier significativement la valeur de δ_{max}. Nous ne prenons pas du tout en compte les effets non-linéaires que nous observons ici et qui peuvent changer la valeur de la déflexion maximale.

La valeur de l'amplitude des oscillations post-impact donne une indication sur les échanges d'énergie ayant lieu entre les impacteurs et les membranes. Lorsque les billes ont quitté les trampolines ces derniers oscillent avec une plus petite amplitude que dans le cas des gouttes. Ceci indique que les membranes restituent plus d'énergie aux billes qu'aux gouttes, pour une quantité d'énergie fournie à l'impact et des déflexions comparables. Cette observation est

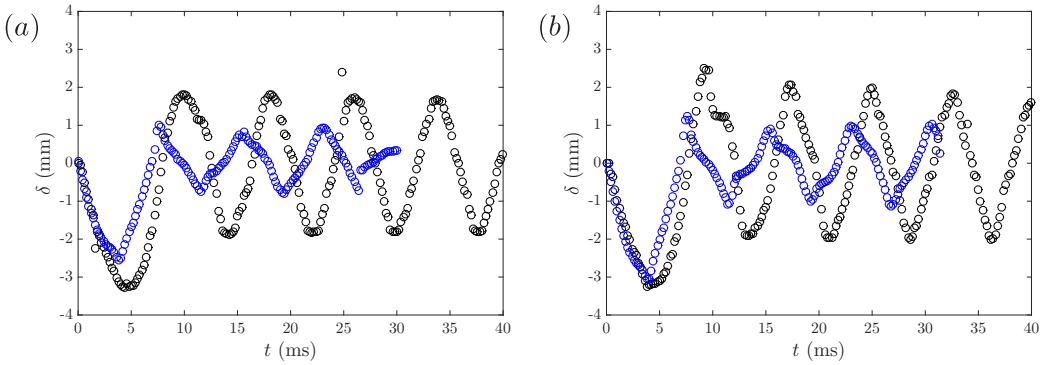


Fig. IV.17 : Comparaison des déflexions d'une membrane de fréquence $f_m = 128$ Hz provoquées par des impacts de billes (points bleus) et de gouttes (points noirs), à vitesse $V = 1,2$ (a) et $1,3$ m/s (b), en fonction du temps.

d'autant plus surprenante qu'une partie de l'énergie cinétique est dissipée par la goutte au cours de son étalement. Le fait que les *marbles* puissent osciller à des fréquences voisines de celles des trampolines semble réduire l'échange d'énergie entre ces deux entités.

IV.6 Conclusions et perspectives

Notre étude nous a permis de comprendre et de prévoir le temps de contact de gouttes de tailles différentes impactant sur des membranes de différentes fréquences de résonance, ainsi que les déflexions provoquées par ces impacts. Nous avons constaté que le temps de contact peut être réduit de manière conséquente ; les trampolines peuvent repousser les billes liquides de rayon $1,8$ mm en un temps valant moins de 30% de τ_0, mesuré sur des substrats rigides. On pourrait sûrement aller encore plus loin en tendant encore plus des membranes plus fines. L'autre propriété intéressante de notre dispositif est que pour les mêmes gouttes, nous pouvons choisir continûment le temps de contact entre $\tau_0 = 22,5 \pm 1$ ms et le temps minimal mesuré, $\simeq 6$ ms, en changeant simplement la tension dans la membrane. Les autres systèmes proposés pour réduire le système sont souvent plus binaires, et permettent de choisir deux temps de contact en fonction de la vitesse d'impact : τ_0 et le temps minimal.

De nombreuses questions restent cependant complètement ouvertes. La quantité d'énergie rendue par la membrane à l'objet impactant lorsqu'elle effectue son retour élastique semble dépendre de la capacité à osciller de ce dernier. Il serait sans doute intéressant d'explorer de manière plus systématique l'espace des fréquences des gouttes et des membranes de manière à comprendre et caractériser ce phénomène. Une idée serait par exemple de changer de manière continue la viscosité des gouttes et d'étudier le coefficient de restitution du rebond de ces objets (que l'on définit comme le rapport des normes des vitesses de décollage sur les vitesses d'impact), et les comparer à ceux observés sur des surfaces rigides. Quelques essais avec des gouttes de glycérol enrobées (de viscosité 1 Pa.s), montrent que les trampolines permettent de faire rebondir des objets visqueux de manière très efficace. Ces rebonds ont des coefficients de restitution proches de 1 sur les membranes tendues alors que sur substrat rigide on n'observe pas de rebond (coefficient de restitution nul). Deux chronophotographies

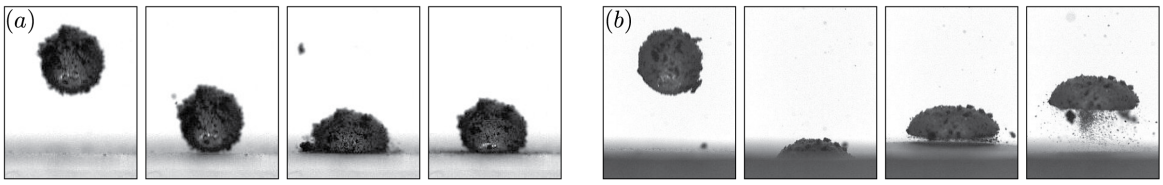


Fig. IV.18 : (*a*) et (*b*) Impacts de gouttes de glycérol enrobées millimétriques sur un substrat rigide et sur une membrane superhydrophobe tendue.

d'impacts de tels objets sur trampoline sans (*a*) et avec déflexion (*b*) font l'objet de la figure VI.14.

La question de la condition de décrochement de la goutte reste également en suspens, comme nous l'avons souligné au début de ce chapitre. Pour y répondre il faudrait trouver une méthode pour suivre la position de la membrane d'une manière beaucoup plus précise que l'utilisation d'une nappe laser. Nous avons essayé d'utiliser un déflectomètre ayant une très bonne résolution spatiale ~ 20 μm et de fréquence d'acquisition 5 kHz mais la transparence des membranes pose un certain nombre de problèmes que nous n'avons pas réussi à contourner. Répondre à cette question ouvrirait la porte à la prédiction de la tension maximale que l'on peut appliquer pour accélérer les membranes en conservant l'effet que nous décrivons ici. Ceci permettrait d'obtenir une courbe du temps de contact en fonction de la tension dans la membrane non monotone : décroissante à mesure que la membrane s'accélère en se défléchissant suffisamment pour décrocher les gouttes jusqu'à une valeur inconnue, puis remontant brusquement à τ_0 lorsque la déflexion n'entraîne plus un rappel élastique suffisant à les faire décoller.

On peut également réfléchir à ce que l'on observerait à l'autre extrémité de cette courbe imaginaire. Les membranes que nous avons utilisées ont des fréquences propres supérieures à celles des gouttes ; avec des membranes moins tendues (donc de fréquences inférieures), de nouveaux phénomènes pourraient apparaître. A tension nulle, il est raisonnable d'envisager qu'on pourrait aller jusqu'à supprimer le rebond des gouttes. Sans aller jusqu'à cette extrémité, nous avons utilisé des trampolines beaucoup plus grands (de diamètres 5 et 10 cm). Sur ces membranes lentes nous avons observé des rebonds de gouttes classiques, se faisant en des temps τ_0. L'étalement des gouttes ne diffère pas significativement de celui observé sur surface rigide. Le signal de déflexion obtenu fait cependant apparaître quelque chose de très intéressant, comme le montre la figure IV.19(*a*) : suite au premier pic de déformation à τ_d, un second pic est visible. Ce pic correspond au moment où la goutte "pousse" sur le substrat sur lequel elle repose pour décoller, peu de temps après celui que nous avons appelé τ_j au début de ce chapitre et la membrane joue alors le rôle de capteur de forces. Nous n'avons bien entendu pas observé ce pic dans les expériences présentées dans ce chapitre : les gouttes étaient décrochées avant de s'être rétractées. Cet effet de la rétraction des gouttes est à rapprocher de celui observé dans les expériences d'impact de gouttes sur des grilles superhydrophobes [90]. Dans leur étude, les auteurs décrivent une première expulsion de liquide à travers certaines grilles au moment de l'impact, et une seconde lorsque la goutte finit de se rétracter, ce que présente la figure IV.19(*b*). Un effet similaire a également été observé et caractérisé par Timothée Mouterde [25], autre brillant ancien doctorant dans notre équipe,

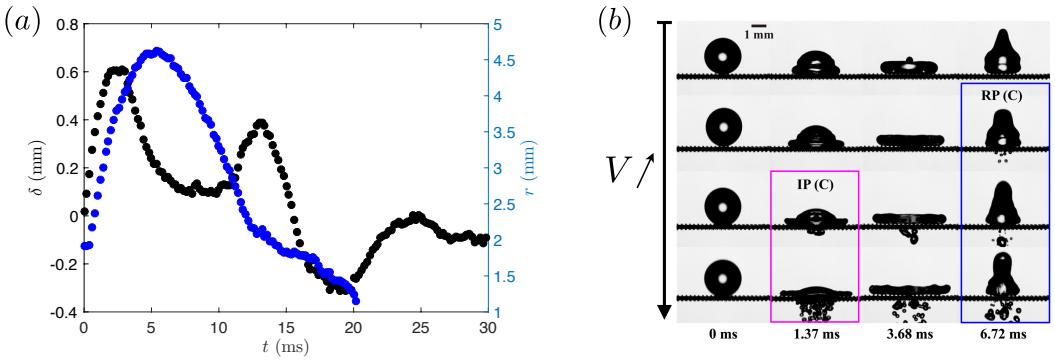


Fig. IV.19 : (*a*) : Points noirs (axe de gauche) : déflexion d'un trampoline lent entraînée par un impact de goutte de rayon $1,8$ mm, dont le rayon au cours de l'impact est reporté par les points bleus (axe de droite). On observe un premier pic de déflexion, dû à l'impact, et un second lorsque la goutte se rétracte et revient à un rayon proche de son rayon initial. Un effet similaire est observé par [90], dont est extrait (*b*) : lors d'impacts sur une grille superhydrophobe, au delà d'un certain étalement, du liquide est expulsé à travers la grille au moment de la rétraction de la goutte (régime RP, carré bleu), du fait de la "poussée" de la goutte sur le substrat.

dans un autre contexte, celui de la coalescence de gouttes sur substrat superhydrophobe, qui peut dans certains cas entraîner leur décrochement. Timothée a mesuré les forces apparaissant sous deux gouttes en train de coalescer avec des MEMs et montré (entre autres choses) que le décollage des gouttes était d'autant plus efficace que les deux gouttes avaient des tailles comparables. Lors d'une coalescence, la goutte unique formée se rétracte et pousse sur le substrat sur lequel elle repose, ce que Timothée a observé et modélisé. A partir des mesures des déflexions des trampolines, il est envisageable de parvenir à mesurer des forces, à la rétraction des gouttes après un impact, ou lors d'un événement de coalescence.

L'interaction décrite dans ce chapitre est complexe : elle dépend à la fois de la goutte et du substrat sur lequel elle s'étale. On pourrait la décomposer en deux parties : une déflexion qui est l'action de la goutte sur la membrane, et une ascension, action de la membrane sur la goutte, qui modifie profondément l'impact. Dans le cas des trampolines à gouttes, ces deux actions ne peuvent être disjointes car la fréquence d'oscillation forcée du substrat découle de l'interaction des deux oscillateurs. Dans le chapitre suivant nous décorrélons les deux actions en effectuant des montées de gouttes sur substrats superhydrophobes rigides, à vitesse et accélération contrôlées.

V – Gouttes Frappées

Ce chapitre présente des travaux effectués à six mains, celles de Lucie Domino, brillante doctorante dans une équipe voisine au PMMH (ou à l'institut Langevin, on s'y perd un peu), celles de Pierre Chantelot, qu'on ne présente plus à présent, et les miennes. On pourrait presque compter également celles d'Antonin Eddi qui, bien que feignant une implication mineure, a grandement fait avancer notre compréhension des phénomènes observés et la structuration de nos travaux.

Sommaire

V.1 Introduction : des gouttes et des substrats mobiles 83
V.1.1 Le mouvement peut empêcher la coalescence de gouttes avec un substrat 84
V.1.2 Des mouvements peuvent entraîner des changement de forme des gouttes 85
V.2 Notre expérience : 86
V.2.1 Principe de l'expérience 86
V.2.2 Réponse du pot et formes observées 88
V.3 Etalement maximal de la goutte 92
V.3.1 De combien s'étalent les gouttes ? 92
V.3.2 Quand l'étalement maximal a-t-il lieu ? 93
V.3.3 Le nombre de Weber : oui mais lequel ? 94
V.4 Décollage et vol du bourrelet 95
V.4.1 Tout le monde à bord ! 95
V.4.2 Vol libre contre vol contraint 97
V.5 Des dynamiques différentes pour les deux sous-unités 99
V.5.1 Dynamique de rétraction du bourrelet 99
V.5.2 Démouillage du film 102
V.5.3 Des vases aux assiettes : diverses formes pour les gouttes frappées . 104
V.6 Conclusions et perspectives. 107

V.1 Introduction : des gouttes et des substrats mobiles

Ces travaux ont démarré en parallèle de ceux présentés dans le chapitre précédent. Avant de comprendre comment contrôler le temps de contact d'une goutte rebondissant sur une membrane flexible non mouillante, Pierre et moi nous sommes demandés quels étaient les

paramètres contrôlant le décrochement d'une goutte par un mouvement vertical. Nous avions dans l'idée de nous orienter vers un système modèle permettant d'effectuer un mouvement similaire à celui de la membrane du trampoline lorsqu'elle décroche une goutte, une montée brusque, d'amplitude, de vitesse et d'accélération contrôlées. Nous nous sommes adressés à Lucie, pour qui l'utilisation de pots vibrants n'a pas de secrets. L'idée de départ était donc d'observer des gouttes d'eau, posées sur un substrat superhydrophobe horizontal effectuant une montée brève, à vitesse et accélération importantes, afin de déterminer les conditions nécessaires à un décrochement par un mouvement vertical. L'expérience peut être perçue comme l'inverse d'un impact, dont nous avons discuté dans le chapitre précédent. Dans les deux cas une goutte quasi-sphérique subit une forte variation de quantité de mouvement au contact d'un substrat du fait de la différence de leurs vitesses relatives U, qui peut être celle de la goutte (dans le cas de l'impact) ou du substrat (dans l'expérience dont nous discutons). Deux différences majeures au moins doivent néanmoins être soulignées. Dans le cas des impacts, l'impulsion est apportée par la goutte, dans notre expérience par le solide. De plus nous souhaitons mettre un substrat immobile en mouvement, ce qui ne peut se faire instantanément ; lors d'un impact la vitesse verticale du liquide passe très rapidement de sa valeur maximale à 0 au contact du solide. Le mouvement vertical d'une goutte de rayon $R = 1$ mm chutant à 1 m/s met $\frac{2R}{U} = 2$ millisecondes à être complètement stoppé. Dans notre expérience les substrats ont un mouvement vertical qui dure de $\simeq 1$ à une quinzaine de millisecondes.

A notre connaissance, cette question n'a pas été posée en l'état, bien que l'on puisse inscrire les travaux présentés à présent dans une série d'études relativement récentes. L'objet de cette partie n'est pas de faire une liste exhaustive des travaux impliquant des substrats mobiles et des gouttes, mais de montrer quelques exemples illustrant la richesse des phénomènes que l'on peut observer lorsqu'on met en présence ces deux ingrédients.

V.1.1 Le mouvement peut empêcher la coalescence de gouttes avec un substrat

Une goutte posée dans un ressaut hydraulique ne coalesce pas avec le liquide [91]. La très grande vitesse du fluide conduit à l'entraînement d'une couche limite d'air, qui empêche les gouttes posées d'entrer au contact du liquide. Ce phénomène a été reproduit sur des surfaces solides en mouvement dans différentes équipes, dont la notre, par Anaïs Gauthier [92], exceptionnelle ancienne qui a caractérisé (parmi tant d'autres choses) la lévitation de gouttes mouillantes ou non sur un plateau en mouvement. A des vitesses comprises entre 1 et 10 m/s, le substrat entraîne des films d'air de l'ordre de la dizaine de microns, suffisants pour faire léviter des gouttes millimétriques.

Les travaux d'Yves Couder et Emmanuel Fort [93] ont montré qu'il était également possible de renouveler le film d'air sous une goutte d'huile reposant sur un bain du même liquide en mettant ce dernier en vibration à des fréquences de l'ordre de la centaine de Hz, empêchant ainsi la coalescence de la goutte dans le bain (voir figure V.1). Pour observer ce phénomène il faut que l'accélération du bain soit suffisante pour que les gouttes décollent (donc supérieure à l'accélération de la gravité g) et que le temps entre l'atterrissage et le décollage des gouttes soit inférieur au temps que prend le film d'air à drainer. Ces conditions donnent une relation entre l'accélération minimale, la fréquence de vibration et la taille de gouttes à utiliser pour les faire rebondir sur un bain. La coalescence peut ainsi être

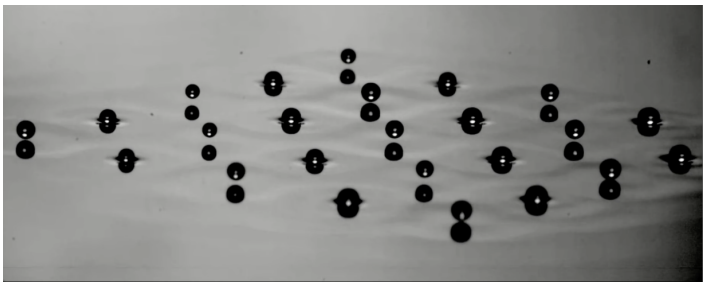


Fig. V.1 : Cristal de gouttes d'huile rebondissant en opposition de phase sur un bain d'huile. Sur l'image on peut ainsi voir des gouttes ayant complètement rebondi, hors du bain, et d'autres en train de rebondir, partiellement immergées mais sans établir de contact avec le bain. Extrait de [96] et http ://dualwalkers.com/crystals.html.

complètement empêchée, du moins pendant plus d'une semaine. Ces résultats ont depuis été reproduits avec des liquides de viscosités différentes dans le bain et dans la goutte, ou encore en remplaçant le bain par un film de savon [94], et ces travaux ont donné naissance à une nouvelle école de physique des liquides. Il a en effet été montré que dans certaines gammes de fréquences les gouttes pouvaient interagir avec les ondes qu'elles créaient, ce qui a été vu comme une illustration à l'échelle macroscopique de la dualité onde-particule. Des expériences de diffraction ou encore d'effet tunnel ont ainsi été reproduites avec des systèmes semblables (voir par exemple [95]).

V.1.2 Des mouvements peuvent entraîner des changement de forme des gouttes

a) Des déplacements des lignes de contact à l'autopropulsion de gouttes

Lorsque le contact entre les gouttes et le substrat est établi, la vibration de ce dernier permet de moduler la forme que prend le liquide. Il a ainsi été montré qu'en faisant vibrer une plaque hydrophobe sur laquelle une goutte est posée, on peut mettre en mouvement ou non les lignes de contact [97], en fonction de l'amplitude de l'oscillation, aboutissant dans certains cas à une modulation périodique de la forme du liquide. Sur des substrats lisses cet effet a été utilisé pour faire monter des pentes à des gouttes en se plaçant dans certaines gammes de fréquences et d'amplitudes d'oscillation [98], en profitant de l'asymétrie d'angles de contact créée par la pente. Sur des substrats texturés hydrophobes plans, à gradients de densité de piliers (donc à gradient d'hystérèse d'angle de contact), des gouttes vibrées se déplacent pour les mêmes raisons vers les zones de plus haute adhésion [99]. Il faut également signaler qu'avec des substrats superhydrophobes homogènes plans, la sollicitation périodique de grosses gouttes à leur fréquence propre conduit à l'apparition de formes inhabituelles, avec des lobes dont le nombre correspond au mode de vibration sélectionné et donc à la fréquence excitatrice (voir [100] dont est extraite la figure V.2 par exemple).

b) Etalement et décrochement de gouttes par un mouvement vertical

Plus proche de l'expérience que nous envisageons, Clanet *et al.* [101] ont posé des gouttes sur des substrats non-mouillants montés sur des ressorts comprimés et rapidement relâchés, mettant ainsi l'ensemble en mouvement vertical à accélération constante. Le but de ces tra-

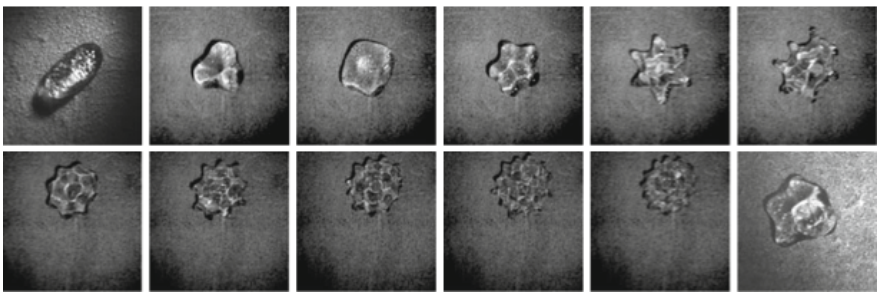


Fig. V.2 : Gouttes d'eau de volume $\Omega = 500$ μL sur un substrat superhydrophobe vibré. Les gouttes montrées sur les images présentent 2 à 13 lobes, en fonction de la fréquence d'excitation. La goutte présentée sur la figure en bas à droite présente plusieurs modes superposés, d'où sa forme. Extrait de [100].

vaux était d'étudier l'étalement maximal d'une goutte en fonction de l'accélération imposée au substrat afin de comparer les variations observées aux résultats obtenus lors d'impacts de gouttes sur substrat superhydrophobe. Boreyko *et al.* [102] ont également montré qu'un brusque mouvement vertical de faible amplitude permettait d'étaler légèrement des gouttes empalées sur des feuilles de lotus et de coupler la décélération du substrat avec la rétraction de ces dernières afin de les faire repasser dans l'état Cassie. Très récemment Raufaste *et al.* [103] ont utilisé des petites catapultes superhydrophobes et montré qu'il était possible d'obtenir de la "superpropulsion" de gouttes et de billes élastiques. Grâce à un couplage fin du temps caractéristique de leur dispositif et de celui des gouttes, les auteurs ont montré que celles-ci pouvaient rebondir plus haut que des objets rigides propulsés par le même mouvement. Ces trois expériences diffèrent des nôtres d'au moins deux points de vue : nous utilisons, en fonction des cas, soit des déplacements soit des accélérations supérieures à celles reportées dans ces études.

L'interaction entre un substrat en mouvement et une goutte n'est donc pas une thématique nouvelle. De nombreuses situations ont été étudiées, avec des substrats liquides ou solides, ces derniers pouvant être partiellement mouillants ou superhydrophobes, et avec des mouvements horizontaux et verticaux, périodiques ou non. L'expérience que nous réalisons est cependant différente de celles présentées jusqu'à présent.

V.2 Notre expérience :

V.2.1 Principe de l'expérience

Nous mettons en mouvement un substrat superhydrophobe sur lequel est déposée une goutte.

Notre substrat est un disque d'aluminium d'épaisseur centimétrique et de diamètre de quelques centimètres. Nous le traitons en pulvérisant deux à trois couches d'UltraEverDry, de manière à avoir un dépôt relativement homogène de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Toute la surface présente donc une adhésion liquide-solide très faible. Nous nous assurons de la planéité de cette plaque et y déposons des gouttes de rayon R_0. R_0 est choisi parmi les quatre valeurs suivantes : $R_0 = 1,\ 1,15,\ 1,55$ et $1,8$ mm.

Le substrat est relié mécaniquement à un pot vibrant de modèle 4808, fabriqué par Bruel & Kjaer. Le pot est contrôlé par un générateur de basses fréquences, dont le signal est amplifié avant d'être transmis. Les signaux électriques générés sont des "bursts" sinusoïdaux, des demi-périodes montantes dont nous changeons la fréquence et l'amplitude. Le mouvement de la plaque est une montée brusque, dont l'amplitude, la vitesse et l'accélération sont contrôlés par le voltage et la fréquence imposés par le GBF. La plupart des fréquences que nous utilisons sont comprises entre 70 et 600 Hz, et nous explorons la majorité de la gamme de voltages accessible avec l'amplification maximale. Nous filmons l'expérience à la caméra rapide à 10000 images par seconde. Sur chaque vidéo nous pouvons donc enregistrer la position $z(t)$ de la plaque et en déduire la vitesse $u(t)$ et l'accélération de la plaque $a(t)$. En pratique, pour pouvoir dériver ne serait-ce qu'une fois le signal de position de la plaque, nous avons dû effectuer une détection de celle-ci à l'échelle sub-pixellaire (voir [88], annexe C). Pour avoir les mesures de vitesse et d'accélération les plus précises possibles nous avons répété toutes les mesures de position de plaques sans gouttes en ne filmant qu'une fine bande verticale large de 32 pixels contenant l'intégralité du déplacement. Ceci nous a permis de filmer jusqu'à 48000 images par seconde avec une résolution de 45 pixels par mm. Nous avons moyenné la position de la plaque sur toute la largeur des images et calculé pour chaque montée la vitesse et l'accélération instantanée de la plaque. Malgré ceci la mesure de l'accélération, issue d'une double dérivation d'un signal numérique, donne des résultats bruités et de précision limitée. Un exemple de mouvement de plaque que nous avons utilisé pour nos expériences ainsi que les signaux de vitesse et d'accélération correspondants sont présentés figure V.3. Plutôt que de nous référer aux voltages et aux fréquences imposés par le GBF, nous décrivons les montées de plaques par quatre grandeurs : la hauteur maximale atteinte par la plaque Z, sa vitesse et son accélération maximales U et A et le temps correspondant au point d'inflexion de $z(t)$ τ_U, auquel la vitesse est maximale et l'accélération nulle.

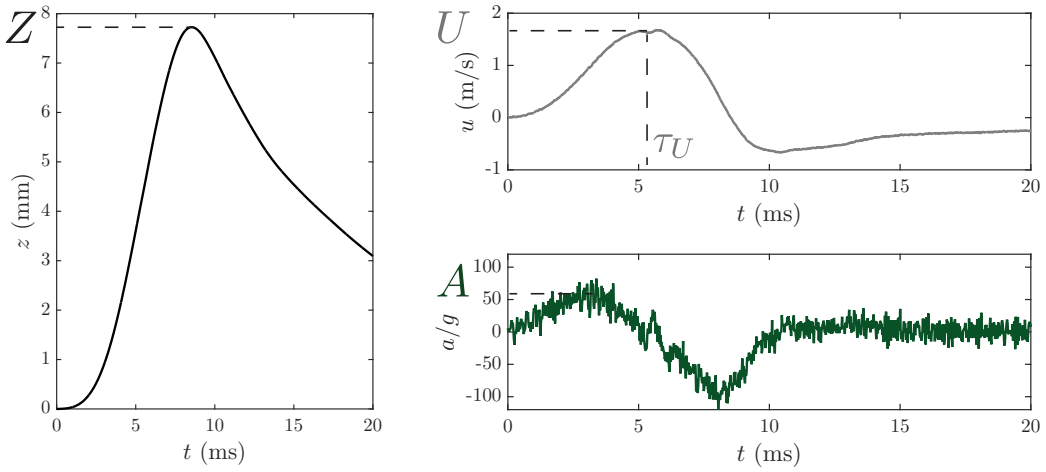


Fig. V.3 : (a) Position $z(t)$ du substrat mis en mouvement par le pot vibrant. Le signal d'entrée est ici une portion de sinus de fréquence 100 Hz et d'amplitude 5 V. Le substrat monte de $7,9$ mm en une dizaine de millisecondes. Du signal de position $z(t)$, on déduit la vitesse du substrat $u(t)$ et son accélération $a(t)$, présentés respectivement en (b) et (c). La vitesse maximale correspondant au mouvement ainsi imposé est de $1,7 \pm 0,05$ m/s, elle est atteinte au temps $\tau_U = 5,3 \pm 0,2$ ms. Le signal d'accélération $a(t)$, ici normalisé par l'accélération de la gravité g est bruité, on peut estimer l'accélération maximale A, ici $60 \pm 6g$.

Les signaux que nous imposons au pot correspondent à des montées de la plaque de durées de l'ordre de 1 à 10 ms, au cours desquelles la plaque atteint des vitesses de l'ordre du m/s. Les accélérations les plus basses que nous mesurons valent plus d'une dizaine de fois l'accélération de la gravité, les plus hautes légèrement moins de $100g$.

V.2.2 Réponse du pot et formes observées

Avec ces mouvements, les gouttes se décrochent toutes au delà d'une certaine accélération, mais de différentes manières. Il faut souligner que le pot vibrant ne nous permet pas d'obtenir n'importe quel signal dans le diagramme de phase représentant Z, U et A. Ceci conditionne les formes que prennent les gouttes. A basse fréquence, la réponse du pot est limitée en déplacement, sa course ne peut pas excéder 12 mm. A fréquence intermédiaire le mouvement est limité en vitesse (qui ne peut dépasser $\sim$ 2 m/s) et à haute fréquence l'accélération maximale (de l'ordre de $90g$) que l'on peut obtenir contraint l'expérience. Le signal de déplacement imposé étant partiellement sinusoïdal, à une fréquence donnée ω on a en théorie une relation très simple entre l'accélération maximale, la vitesse maximale et le déplacement maximal : $A = \omega U = \omega^2 Z$. Avec les mesures de A et de U, nous avons constaté que la relation reliant ces deux grandeurs était globalement respectée, sauf dans les régimes dans lesquels le pot sature (voir figure V.4). Les écarts aux droites théoriques peuvent avoir deux origines : l'incertitude relative à la mesure de l'accélération, qui est un signal numérique

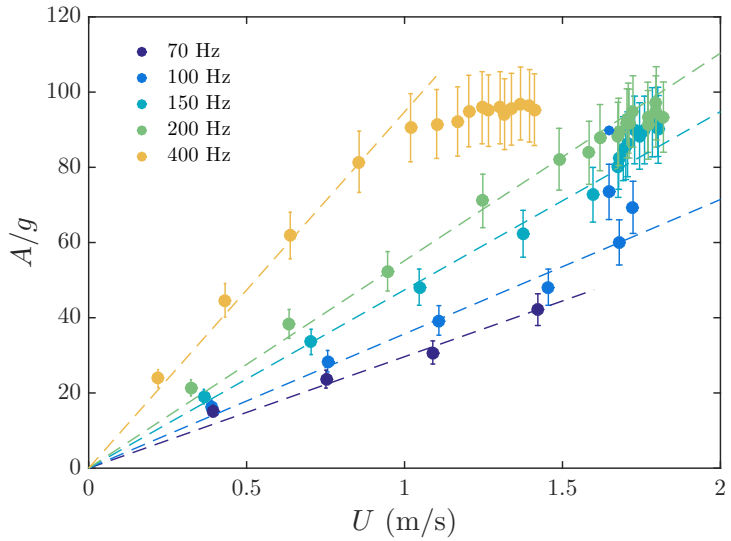


Fig. V.4 : Réponse du pot vibrant aux signaux imposés : accélérations maximales Γ mesurées pour des signaux de diffèerntes fréquences, en fonction des vitesses maximales U mesurées. Les lignes pointillées sont des droites passant par l'origine, dont les pentes croissent avec les fréquences, soulignant ainsi la relation $A = \omega U$. A basse fréquence, ni les accélérations ni les vitesses atteintes n'approchent les limites du pot vibrant, l'appareil arrive en bout de course. A plus haute fréquence, la saturation du pot se fait en vitesse ; à 400 Hz en accélération.

dérivé deux fois donc nécessairement imprécis ; et la réponse insuffisante du pot vibrant qui fonctionne moins bien en régime impulsionnel qu'en régime oscillant permanent.

La fréquence du signal électronique utilisé impose le temps de montée. En fonction du rapport entre ce temps et les temps caractéristiques de gouttes (pour plus de détails sur ce point, se reporter à la première partie du chapitre IV), les gouttes réagissent différemment. Les formes de gouttes observées nous permettent donc de délimiter des plages de fréquences, qui ne sont pas absolues. Celles-ci dépendent de la taille des gouttes (donc de leur temps caractéristique $\tau \sim \sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}}$) : une montée lente pour une petite goutte ne l'est pas nécessairement pour une plus grosse, de temps caractéristique plus grand.

a) Cas n° 1, hautes fréquences

Aux hautes fréquences, la relation $A = Z\omega^2$ et l'accélération maximale que le pot peut développer montre que le déplacement de la plaque va être très limité. Pour des fréquences supérieures à 400 Hz, avec les plus grosses gouttes utilisées (de rayon $1,8$ mm), le mouvement de la plaque déclenche un léger étalement de la goutte ainsi qu'un léger soulèvement de la partie la plus externe de la goutte. La figure V.5 montre cette goutte sur une plaque dont le signal d'entrée est de 1000 Hz. On observe des ondes capillaires d'amplitude suffisante pour déformer et étaler la goutte se propageant à sa surface ainsi qu'un léger décollement de sa partie extérieure, la goutte se décroche après sa rétraction mais les formes sont légèrement différentes de celles que l'on observe lors d'impacts de gouttes. La goutte se décroche de la surface au bout de 22 ms, temps très proche de son temps de contact.

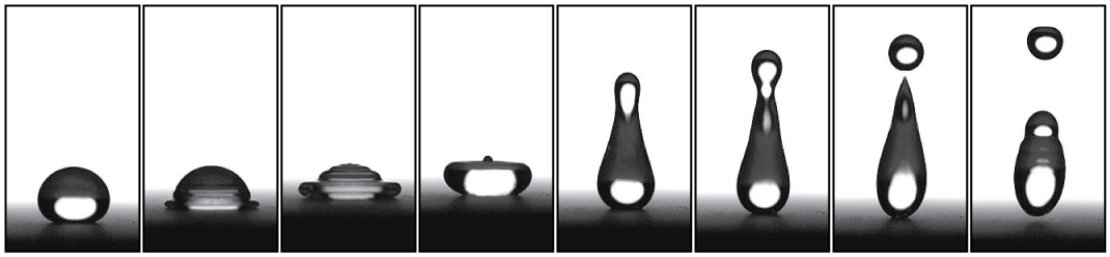


Fig. V.5 : Extraits choisis du film d'une goutte de rayon $R_0 = 1,8$ mm frappée rapidement ($\omega = 1000$ Hz). La goutte décolle au bout de 22 ms. Mis à part le léger décollement de l'extérieur de la goutte que l'on peut remarquer sur la quatrième image en partant de la gauche, les formes ne sont pas sans rappeler celles rencontrées dans des expériences d'impacts de gouttes.

b) Cas n° 2, basses fréquences

A basse fréquence (inférieure à 70 Hz pour la goutte de rayon $1,8$ mm) le pot n'atteint ses limites ni en accélération ni en vitesse, mais en déplacement. Si la montée se fait en un temps supérieur au temps de contact de la goutte posée sur la plaque, celle-ci s'étale puis se rétracte avant de décoller comme sur une plaque superhydrophobe. Un décollage de petite goutte ($R_0 = 1$ mm) sur une plaque guidée par un signal de fréquence 70 Hz fait l'objet de la figure V.6.

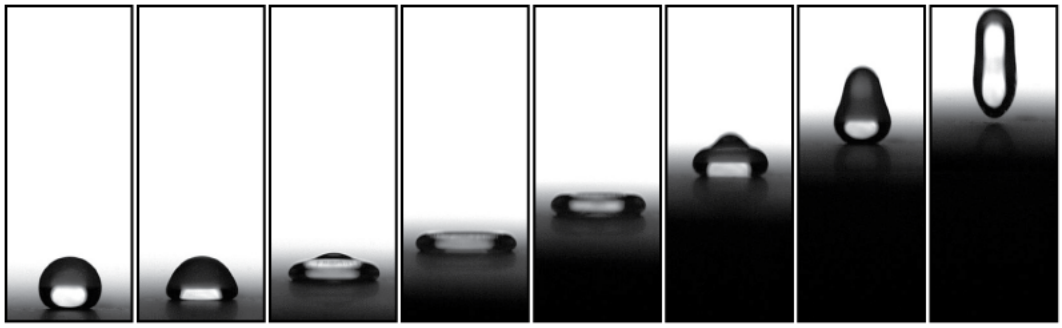


Fig. V.6 : Chronophotographie présentant une goutte de rayon $R_0 = 1$ mm frappée trop lentement ($\omega = 70$ Hz) pour que les formes de vase apparaissent. Les images présentées sont toutes séparées de $1,2$ ms. La goutte décolle $9,3$ ms après le début du mouvement, après s'être étalée et rétractée, de la même manière que lors d'un impact. Ce temps est le même que le temps de contact de cette goutte impactant une surface superhydrophobe.

c) Les vases liquides

Entre ces deux cas limites, lorsque le déplacement du pot n'est pas limité au point de ne pouvoir atteindre une valeur minimale (de l'ordre du rayon des gouttes), et qu'il se fait en un temps inférieur au temps de contact des gouttes, celles-ci prennent des formes transitoires étonnantes, et à notre connaissance jamais décrites. Un exemple de transformation d'une goutte sphérique en "vase liquide" par un déplacement du substrat sur lequel elle repose (présenté sur la figure V.7(a)) fait l'objet des figures V.7(b) et (c). La figure (b) montre une

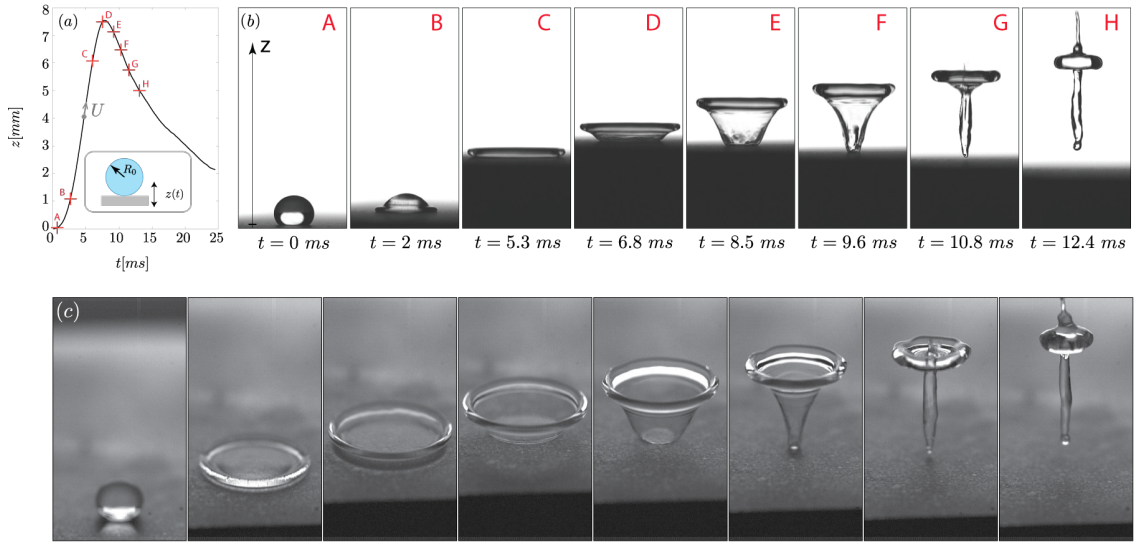


Fig. V.7 : Une goutte de rayon $R_0 = 1,8$ mm est posée sur un substrat superhydrophobe effectuant le mouvement décrit dans la figure V.3. L'expérience est schématisée et le mouvement de la plaque est rappelé en (a). Les lettres A à H correspondent aux temps des extraits de la vidéo prise à la caméra rapide, présentés en (b), qui montrent l'évolution de la forme de la goutte.(c) Même goutte subissant la même montée que précédemment, filmée de 3/4.

vue de côté de la goutte au cours du mouvement, la figure (c) montre une vue de 3/4 qui permet d'accéder à la répartition du liquide dans les vases. La description de ces objets et de leur dynamique est l'objet de ce chapitre.

Durant les premiers instants du mouvement de la plaque, des temps A à C sur la figure V.7(b), la goutte de rayon initial R_0 s'étale, rappelant le début d'un impact sur une surface hydrophobe ou superhydrophobe. La figure V.7(c) montre que la répartition du fluide dans la goutte est qualitativement similaire à celle que l'on observe pendant un impact. Le liquide se concentre en effet à la périphérie de l'objet étalé, formant un bourrelet, tandis que dans la partie centrale ne subsiste qu'un film mince. A un instant donné, au temps que nous appelons τ_d, et qui dépend de la fréquence utilisée (sur le film à l'instant C), le bourrelet décolle de la plaque et se sépare de cette dernière. Ceci n'entraîne pas directement la totalité du liquide : le film reste partiellement accroché au substrat, tandis que la distance entre ce dernier et le bourrelet augmente. A partir du décollage, le film se rétracte (instants D à F) et ce indépendamment de ce qu'il advient de la partie supérieure qui peut dans certains cas continuer à s'étaler, et dans d'autres se rétracter aussi. Le bourrelet peut donc atteindre son extension maximale lorsqu'il est encore au contact du solide ou dans les airs. La rétraction de la partie basse se termine avant celle de la partie dans les airs, ce qui fait naître les formes coniques observées. Le décrochement total de l'objet se termine généralement par un épisode brutal ($G-H$). Quand le liquide au contact du solide s'est suffisamment rétracté, cela entraîne un contact entre les films reliant les deux parties, qui se propage très rapidement vers le haut de la structure. Ceci fait apparaître un jet tel que ceux qu'on peut par exemple observer à la rétraction d'une goutte impactant une surface superhydrophobe [18]. L'angle entre le film et le solide ne semble pas varier beaucoup au cours de l'expérience, il vaut environ 160°, proche de l'angle de reculée de l'eau sur une surface recouverte d'UltraEverDry.

Pour décrire les vases liquides, nous schématisons ces objets et définissons plusieurs longueurs caractéristiques. Sur la figure V.8(a), nous présentons une représentation schématique

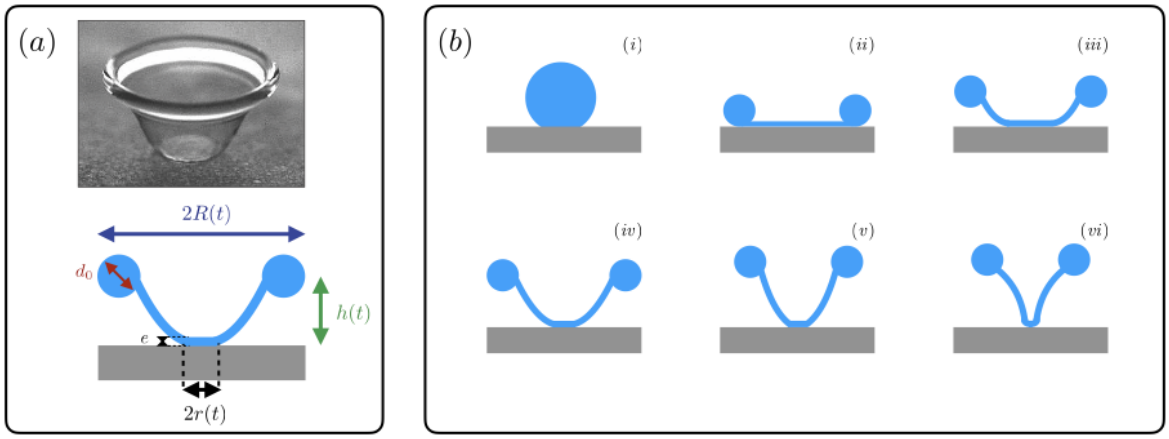


Fig. V.8 : (a) : Vue de 3/4 d'un vase liquide et représentation schématique de cet objet en coupe. Nous définissons ici les longueurs que nous étudierons pour décrire la goutte au cours de son évolution : $R(t)$ le grand rayon du tore, $d_0/2$ son petit rayon, $h(t)$ sa hauteur, $r(t)$ le rayon de contact entre le film d'épaisseur e et le substrat. En (b) nous représentons de manière schématique le déroulement de l'apparition de ces formes transitoires.

d'un vase en coupe. Nous décrivons cet objet comme suit : un tore liquide de grand rayon $R(t)$ et de petit rayon $d_0/2$, situé à une hauteur $h(t)$ du substrat. Ce bourrelet est lié à un film d'épaisseur e dont une partie, un disque de rayon $r(t)$, est en contact avec le solide. Le petit rayon du tore $d_0/2$ ne semble pas varier de manière très importante au cours du temps, ce n'est donc pas une variable ici. Nous mesurons d_0, ainsi que h, R et r au cours du temps. Ceci nous permet d'estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur e.

Pour commencer nous pouvons estimer la répartition de masse dans l'objet à partir des vues de 3/4. La goutte de rayon initial $R_0 = 1,8$ mm a un volume $\Omega_g = 24,4$ μL. Sur la figure V.7(c), nous estimons que le tore à son extension maximale a un grand rayon $R_{max} \simeq 4$ mm et un petit rayon $d_0/2 \simeq 0,5$ mm. Le volume du tore est donc $\Omega_t = 2\pi^2 R_{max} d_0^2/4$, soit environ 20μL. Il reste donc environ 1/5 du volume de la goutte dans le film, $\simeq 5\mu$L. Ceci nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de l'épaisseur du film e, bien qu'il soit difficile d'avoir accès à la surface complète du film, qui dépend de l'angle que fait le vase avec le substrat. Nous pouvons cependant calculer une limite haute : le film a une surface légèrement supérieure à celle du disque de rayon R. Une estimation haute de l'épaisseur du film est donc de l'ordre de $\frac{\Omega - \Omega_t}{\pi R_{max}^2} \simeq 100$ μm.

Nous avons schématisé sur la figure V.8(b) la transformation de la goutte en vase liquide. Le mouvement de la plaque commence par étaler la goutte, sphérique en (i), en concentrant le volume dans un bourrelet périphérique, en (ii). Au temps que nous appelons τ_d, le bourrelet se décroche de la plaque, entre (ii) et (iii), c'est la phase de décollage. A partir de ce moment, de l'étape (iii) à l'étape (vi), le film et le bourrelet vont évoluer avec des dynamiques différentes qui rendront l'objet de plus en plus cônique. Le film se rétracte plus rapidement que le bourrelet et les vases disparaissent juste après (vi), lorsque le rayon de contact du film tend vers 0. On assiste alors à un pincement de la cavité liquide créée par le bas, créant un jet qui vient en quelque sorte casser le vase et qui marque la fin de notre étude.

La suite du chapitre se déroulera en suivant l'ordre décrit à présent. Nous étudierons dans un premier temps l'étalement maximal de la goutte et les facteurs entrant en jeu dans son établissement. Dans un deuxième temps nous nous pencherons sur la dynamique verticale des vases liquides, en l'occurence à celle de l'encolure des vases : le bourrelet. Nous finirons ce chapitre par l'étude des dynamiques horizontales respectives du bourrelet et du film et de leur impact sur les formes observées.

V.3 Etalement maximal de la goutte

Sur les vidéos nous mesurons le rayon du bourrelet $R(t)$. Ce rayon croît jusqu'à une valeur maximale R_{max} puis décroît ensuite. On peut se poser un certain nombre de questions sur la dynamique de cet étalement, qui doit en partie au moins être liée à celle de la plaque. Nous avons tenté de répondre à deux questions : de combien la goutte s'étale, et à quel moment a lieu l'étalement maximal de la goutte ?

V.3.1 De combien s'étalent les gouttes ?

On s'intéresse aux paramètres contrôlant l'étalement. Pour une même goutte, le tracé de R_{max} en fonction de la vitesse maximale U regroupe correctement les points. Comme

$A = \omega U$ et que nous utilisons des signaux électriques de différentes fréquences, l'accélération ne regroupe pas les rayons maximaux d'étalement (non montré ici). Dans l'étude des impacts de goutte, on adimensionnalise généralement R_{max} par le rayon initial de la goutte étudiée R_0 et la vitesse est présentée sous la forme du nombre de Weber, qui compare les forces inertielles à la tension superficielle. Ce nombre est défini par le rapport $\frac{\rho V^2 L}{\gamma}$ où ρ est la densité du liquide, V est la vitesse de l'écoulement qu'on prend ici égal à U, L une longueur caractéristique de l'écoulement, qui est ici R et γ la tension de surface de l'eau. L'utilisation de ces grandeurs adimensionnées et le passage en échelle logarithmique regroupent les points obtenus pour quatre différentes gouttes et fait apparaître une pente assez nette, très proche de $0,25$ (V.9(a)). Cette variation du rayon maximal du bourrelet en nombre de Weber à la puissance $1/4$ correspond à un modèle classique d'étalement développé dans le cadre des impacts sur des surfaces superhydrophobes [101]. On peut donc penser que la phase d'étalement suit dans le cas de nos vases liquides la même loi que lors d'un impact, et qu'elle ne dépend pas du fait que l'impulsion soit apportée par la goutte (lors d'un impact) ou par le substrat (lorsqu'on frappe la goutte). Ceci est un résultat intéressant dans la mesure où la vitesse n'est pas du tout appliquée de la même façon sur la goutte : ici la goutte reçoit une quantité de mouvement qui croît jusqu'à une valeur maximale avant de diminuer, alors qu'à l'impact c'est plutôt l'inverse qui se produit, la vitesse est maximale tout au début et ne peut que décroître du moment où la goutte est entrée au contact de la plaque.

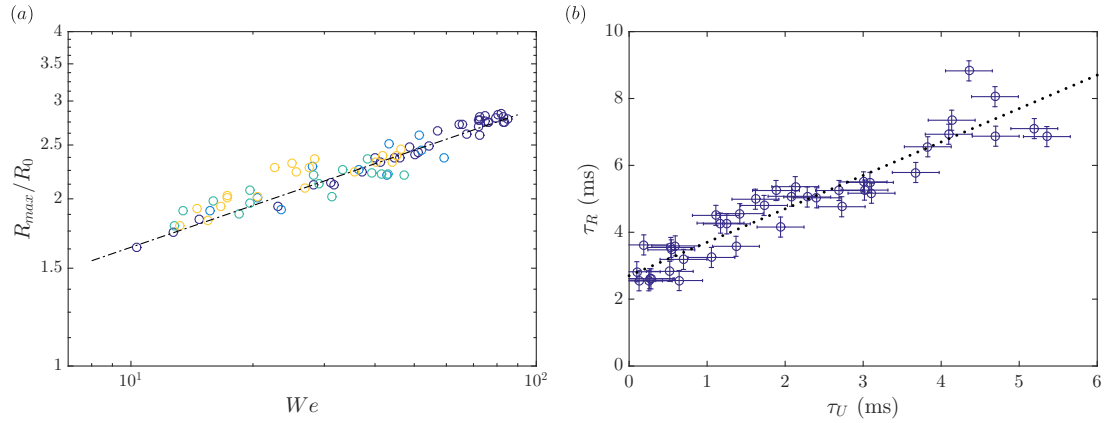


Fig. V.9 : (a) : Etalement maximal des bourrelets R_{max}/R_0 en fonction du nombre de Weber $We = \rho U^2 R_0/\gamma$ pour des gouttes de quatre tailles différentes. Les couleurs des points correspondent, en allant du plus clair au plus foncé, à des gouttes de rayon $R_0 = 1$ mm à $1,8$ mm. La ligne pointillée représente une variation en $We^{1/4}$, avec un préfacteur égal à $0,92$. (b) : Temps d'étalement maximal τ_R en fonction du temps de vitesse maximale τ_U pour une goutte de rayon $R_0 = 1,8$ mm subissant différentes montées de plaques. La ligne pointillée sert ici de guide pour l'oeil, elle souligne la tendance croissante qui apparaît à la vue des données. Les barres d'erreur représentent l'incertitude de la mesure des deux temps, que nous estimons être de ± 3 images dans un film, donc de $\pm 0,3$ ms.

V.3.2 Quand l'étalement maximal a-t-il lieu ?

L'étalement maximal peut avoir lieu alors que le bourrelet a décollé ou lorsqu'il est encore au contact de la plaque pour que nous observions des vases. Pour un impact de gouttes le temps auquel le rayon maximal est observé, comme le temps de contact, ne dépend pas de

la vitesse. Ici le problème est légèrement différent car la plaque accélère jusqu'au temps τ_U, qui dépend du pot vibrant et non de la goutte. Si on compare le temps d'étalement maximal τ_R au temps τ_U pour une goutte donnée frappée par différentes montées de plaques (figure V.9(b)), on constate que ces deux grandeurs ne sont effectivement pas indépendantes : le temps τ_R est toujours supérieur au temps τ_U et semble augmenter avec ce dernier. Puisque nous avons établi que c'était la vitesse maximale de la plaque qui fixait l'étalement maximal du bourrelet, il semble logique que le temps d'étalement maximal vienne après le temps auquel la vitesse maximale est atteinte. L'inertie du fluide entraîne selon nous un étalement après que la vitesse maximale soit passée, jusqu'à ce que la tension de surface stoppe ce phénomène. Nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec les plus grosses gouttes, avec les autres nous avons exploré des gammes de temps plus restreintes mais la tendance semble se confirmer (non montré ici). La différence entre les temps τ_R et τ_U semble diminuer avec la taille des gouttes mais la précision de nos mesures de temps est insuffisante pour en tirer une conclusion. Pour les montées plus lentes, la relation affine que l'on observe n'est bien entendu plus respectée, mais dans ces cas nous n'observons pas les vases liquides (voir partie V.2.2.b)), les mesures ne sont donc pas montrées ici.

V.3.3 Le nombre de Weber : oui mais lequel ?

Le modèle qui donne la variation $R_{max}/R_0 \sim We^{1/4}$ se base sur l'hypothèse suivante : lors d'un impact à vitesse U_0, la goutte de rayon R subit une accélération de l'ordre de U_0^2/R. Elle change alors de forme sous l'effet de cette accélération et devient une flaque de rayon R_{max} et de hauteur $\kappa^{-1*} = (\frac{\gamma}{\rho U_0^2/R})^{1/2}$. En écrivant la conservation du volume $R_0^3 \sim \kappa^{-1*} R_{max}^2$, on obtient facilement la relation $R_{max} \sim R_0(\frac{\rho U_0^2 R}{\gamma})^{1/4}$.

Nous l'avons déjà évoqué, ce modèle a été testé en utilisant des ascenseurs montés sur ressorts, maintenant une accélération constante A pendant suffisamment longtemps pour que l'étalement complet d'une goutte ait lieu. Dans ce cas la loi d'échelle semble se vérifier, l'accélération a prendre en compte n'est pas le carré de la vitesse divisé par le rayon de la goutte mais celle imposée par l'ascension, mesurable et contrôlée. La loi d'échelle vérifiée est donc $R_{max}/R_0 \sim (\frac{\rho A R_0^2}{\gamma})^{1/4}$. Si dans notre expérience on construit un nombre de Weber de la même manière, à partir de l'accélération maximale A, elle-même globalement linéaire en vitesse U, on aboutit à une variation de R_{max} en $U^{1/4}$, qui n'est pas en accord avec les données expérimentales.

Ce constat nous éloigne légèrement de la description de nos vases liquides, mais illustre le fait que l'étalement maximal d'une goutte à l'impact est un problème encore ouvert, et ceci malgré le fait qu'un modèle soit plus fréquemment invoqué que d'autres. Un certain nombre de variations différentes ont d'ailleurs été proposées et aucune ne fait encore un consensus absolu (voir par exemple [104], ou plus récemment [105]).
Toujours est-il que nos vases liquides ont une encolure dont la largeur maximale semble être contrôlée par la vitesse du mouvement et qui est atteinte à un temps qui semble également contrôlé par le mouvement. L'étalement maximal dans notre expérience semble suivre la même loi d'échelle que celle observée lors d'impacts de gouttes, il peut avoir lieu pendant ou après le décollage, que nous allons étudier à présent.

V.4 Décollage et vol du bourrelet

V.4.1 Tout le monde à bord !

a) Pourquoi cette forme ?

Une des premières questions que l'on peut se poser en observant les vases liquides est pourquoi le bourrelet décolle-t-il, ou plutôt pourquoi est-il le seul à décoller, permettant l'apparition de ces formes ? Au vu des accélérations et des décélérations observées dans les expériences, il paraît tout à fait logique que les gouttes décollent. Le fait que la goutte ne décolle pas d'un bloc est plus étonnant. Notre interprétation est que le décollage différentiel est dû à la répartition de masse dans la goutte étalée. La majorité du liquide étant concentrée à la périphérie, lorsque l'ensemble subit un changement de vitesse important, la quantité de mouvement transmise n'est donc pas du tout homogène dans la goutte. Supposons à présent que des forces ne dépendant pas de la masse s'appliquent à l'ensemble de la goutte, bourrelet et film. Une telle force existe : l'adhésion liquide-solide, qui aussi faible soit-elle sur les surfaces superhydrophobes, semble suffire à jouer un rôle central ici. L'importance relative de l'effet de la décélération de la plaque vis-à-vis de cette force ne sera pas du tout la même pour les deux parties de la goutte et pourrait donc expliquer pourquoi la périphérie de la goutte décolle avant le film. L'hypothèse sous-jacente à ce raisonnement est que le décollage du bourrelet est inertiel, ce que nous allons tenter de montrer au cours de cette partie.

b) Heure prévue de décollage ?

Nous avons déjà évoqué à plusieurs reprises le temps τ_d, sans avoir établi quels étaient les paramètres le contrôlant. Nous décrivons ici la manière que nous avons choisie pour le mesurer.

Sur chaque film nous avons détecté tous les contours de la goutte, qui nous donnent accès à $R(t)$, qui est la demi-largeur maximale détectée et $r(t)$, qui est la demi-largeur détectée au contact de la plaque. Comme le montre la figure V.10(a), le rayon R est avant le début du mouvement de la plaque à peu près égal à R_0, les gouttes ayant un rayon inférieur à la

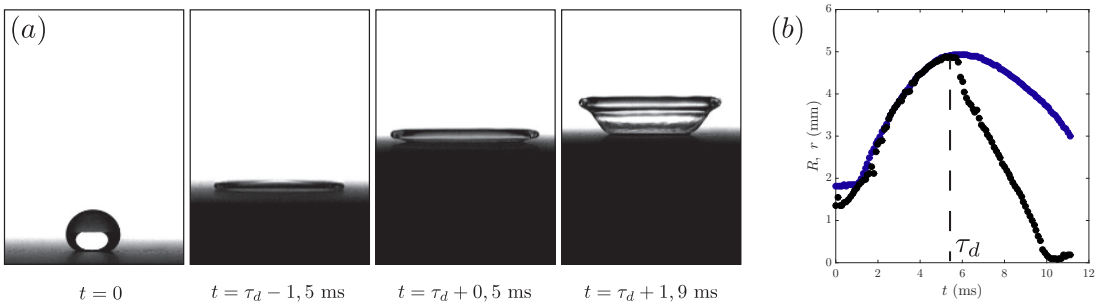


Fig. V.10 : (a) Instants choisis extraits du film d'une goutte de rayon $R_0 = 1,8$ mm frappée. La plaque atteint une vitesse maximale de $1,75$ m/s au temps $\tau_U = 4 \pm 0,2$ ms. Les images présentées sont prises de part et d'autre du décollage qui se fait au temps τ_d, que l'on mesure en suivant les rayons du tore (points bleus) et du contact liquide-solide (points noirs) présentés en (b). Ici on mesure par la méthode décrite ci-dessus $\tau_d = 5,2 \pm 0,2$ ms.

longueur capillaire. r est à ce moment le rayon de contact d'une goutte de taille inférieure à la longueur capillaire posée sur un substrat non-mouillant, il est donc inférieur à R_0. Lorsque le mouvement commence, la goutte s'étale d'abord par le bas, r augmente, jusqu'à atteindre R_0. A partir de ce moment, le rayon de contact et le rayon maximal du bourrelet vont être très proches et se suivre car la goutte est écrasée contre le substrat. A τ_d, le bourrelet se sépare de la plaque, on voit donc très clairement r et R se séparer. Comme mentionné précédemment, cette séparation peut se faire avant le moment où l'étalement maximal a eu lieu, comme c'est le cas sur la figure V.10, ou en même temps. Dans ces deux cas la séparation entre r et R est nette et permet donc de mesurer précisément τ_d.

Si on suppose que le décollage du bourrelet est inertiel, le temps de décollage doit être très proche du temps auquel la vitesse maximale est atteinte, que nous avons appelé τ_U. Nous mesurons ce temps-ci sur les profils de vitesse que nous avons obtenu pour chaque mouvement de plaque. En traçant τ_d, mesuré pour des gouttes de deux tailles différentes ($R_0 = 1$ et $1,8$ mm) et pour une vingtaine de montées différentes en fonction de τ_U on obtient une relation affine, comme le montre la figure V.11(a). La ligne pointillée est une droite de pente 1, qui montre qu'une expression de la forme $\tau_d = \tau_U + b$, avec b une constante qui vaut $\simeq 1$ ms, est très convaincante. L'offset b est selon nous le temps nécessaire à la plaque pour passer d'une accélération nulle à τ_U à une accélération égale à $-g$, nécessaire à faire décoller un objet. Si la plaque a une accélération nulle et se déplace à la vitesse maximale U les gouttes n'ont pas de raison de décoller.

On peut voir une preuve indirecte de ce que nous avançons dans le fait qu'à haut τ_d les points expérimentaux sont légèrement supérieurs à l'ajustement affine. Ces points correspondent à des signaux lents et moins piqués qu'à bas τ_d, qui décélèrent donc moins vite. Il est raisonnable de penser que pour ces montées, le temps nécessaire pour passer d'une accélération nulle à une accélération égale à $-g$ est légèrement plus long. Dans ces cas-ci le décollage du bourrelet est concomitant à son étalement maximal.

Nos signaux d'accélération ne sont pas assez précis pour mesurer une variation de 10 m/s^2. Pour vérifier que l'offset b n'est pas un effet propre à la goutte, nous propulsons des billes de polypropylène de la même manière que les gouttes. Les billes ont un diamètre de $3,5$ mm et une densité de $0,95$, donc une masse proche de celle de nos grosses gouttes d'eau de diamètre $3,6$ mm. Un exemple de décollage de bille à côté d'une goutte est montré figure

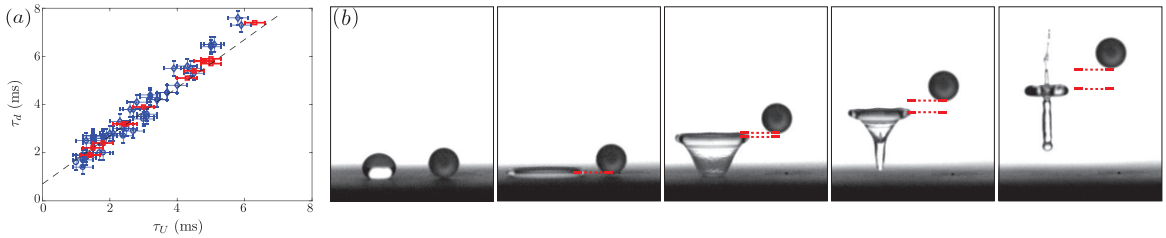


Fig. V.11 : (a) Temps de décollages τ_d de gouttes de deux rayons différents ($R_0 = 1$ et $R_0 = 1,8$ mm, points bleus) et d'une bille de polypropylène (points rouges) en fonction du temps τ_U auquel la vitesse maximale du substrat est atteinte. (b) Comparaison des décollages et des vols d'une goutte de rayon $1,8$ mm et de masse $m_g = 24$ mg et d'une bille de polypropylène de masse $m_b = 20,8$ mg. Les traits pointillés rouges montrent les hauteurs respectives du centre du bourrelet formé par la goutte étalée et du bas de la bille.

V.11(b). Pour chaque frappe nous avons mesuré les deux temps τ_d et τ_U, et ajouté les valeurs obtenues sur la figure V.11(a) (points rouges). Ces mesures sont en très bon accord avec celles des gouttes, ce qui confirme que le temps b n'a pas une origine propre aux gouttes. Sur le film montré figure V.11(b), on voit d'ailleurs sur la deuxième image en partant de la gauche le bourrelet commencer à se décrocher du substrat à un instant très proche de celui auquel la bille décolle.

L'observation du film des vols d'une goutte et d'une bille montre un autre détail intéressant : le bourrelet décolle au même moment que la bille mais est très rapidement distancé par cette dernière, il n'est donc pas en vol libre. C'est ce dont nous allons discuter à présent.

V.4.2 Vol libre contre vol contraint

a) Trajectoires d'objets frappés

La différence de hauteur de vol observée entre la bille et le bourrelet de la goutte peut être évaluée de façon quantitative : sur la vidéo précédente les hauteurs des deux objets sont mesurées au cours du temps, permettant ainsi d'obtenir leurs trajectoires respectives. On mesure la hauteur du centre du bourrelet et la position du centre de masse de la bille. La goutte décolle alors qu'elle est complètement au contact de la plaque, pour comparer les deux trajectoires on retranche donc le rayon de la bille à sa hauteur, pour avoir la même hauteur de départ pour les deux objets. Pour la goutte on arrête de mesurer la hauteur au moment où les jets apparaissent. A ce moment là il devient difficile de repérer le centre de masse de l'objet et la dynamique de l'objet va être fortement changée par les jets. Pour les billes on peut suivre la trajectoire beaucoup plus longtemps, jusqu'à leur sortie du champ de visualisation.

Cette courbe montre que les deux objets décollent avec la même vitesse initiale, qui est celle donnée par la plaque, mais le bourrelet ralentit beaucoup plus tôt que la bille, de fait

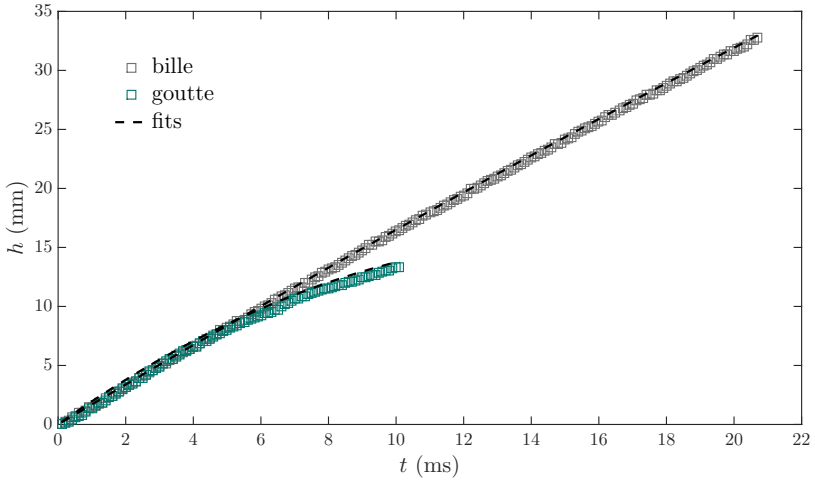


Fig. V.12 : Comparaison des trajectoires verticales de l'extrémité basse de la bille (points gris) et du centre du bourrelet (points vert canard). Les signaux sont extraits de la vidéo présentée dans la figure précédente V.11(b).

sa phase ballistique est terminée quelques millisecondes après le décollage tandis que la bille semble être encore dedans après plus de 20 ms. La goutte est fortement retenue.

b) Bilan de forces sur les objets volants

Pour comprendre la différence entre le vol d'une bille et le vol des cols de nos vases liquides on peut se pencher sur les forces en jeu dans le vol de ces objets. Pendant leur vol, le bourrelet et les billes sont soumises à leur poids et à une force aérodynamique que nous appelons F_D. Le bourrelet est également tenu par un film liquide, qui exerce une force F_γ. Nous allons à présent évaluer les ordres de grandeur de ces différentes forces :

— les deux objets sont soumis à la gravité et ont une masse qui est sensiblement la même : $m_b = 20,8$ mg, $m_g = 24$ mg pour le bourrelet car la majorité de la masse est contenue dans le bourrelet. Le poids des deux objets est donc très comparable, de l'ordre de 200 μN. Cette force n'est de toute façon pas censée intervenir dans la trajectoire des deux objets ;

— les deux objets sont également soumis à une force aérodynamique, bien qu'ils n'aient pas exactement la même forme et donc la même surface. Le nombre de Reynolds de l'écoulement d'air autour des objets est de l'ordre de quelques dizaines, en prenant une taille caractéristique égale au rayon des objets $R \sim 1$ mm. La traînée s'écrit donc sous la forme $F_D = \frac{1}{2}\rho_{air}U^2S$ avec $\rho_{air} = 1,225$ kg/m^3 la masse volumique de l'air, S la surface de l'objet dans l'écoulement et U la vitesse de l'écoulement, de l'ordre de $1,5$ m/s au maximum. On peut raisonnablement considérer que la surface de la bille comme celle du bourrelet dans les airs est de l'ordre de πR^2. On a donc $F_D \sim 10$ μN pour les deux objets, ce qui ne contribue donc pas pour grand chose ni pour la bille ni pour la goutte, on peut donc négliger cette force,

— la vraie différence entre la bille et l'encolure du vase est évidemment que ce dernier est relié à la surface par un film liquide. Si on isole en pensée le bourrelet, on peut le schématiser par un anneau tiré par un film. On peut aller plus loin dans la schématisation et considérer que le film applique sur cet anneau liquide la force qu'il appliquerait sur un solide. Cette force s'écrit $F_\gamma = 2\gamma P$ où P est le périmètre de contact film/anneau. Le facteur 2 prend en compte les deux interfaces, à l'intérieur et à l'extérieur du vase. Le périmètre P vaut ici $\simeq 2\pi R_{max} \simeq 5\pi R_0$ donc de l'ordre de 30 mm. La force F_γ est donc de l'ordre de 4 mN, très largement supérieure aux autres forces en présence. Seule compte cependant dans l'étude du vol du bourrelet la composante verticale de cette force, et le vase a une forme cônique avec un angle qui varie au cours du temps, le film n'est donc jamais vertical. Au moment du décollage, le film est quasiment horizontal ; en fin de vol, le film présente un angle de $\simeq 50^o$. On peut donc grossièrement estimer l'angle moyen à $\theta_m \simeq 25^o$. Seule la projection verticale de F_γ est alors à prendre en compte : $F_\gamma \cdot \sin\theta_m$, soit une force de l'ordre de $1,5$ mN.

Le bourrelet ne peut donc pas effectuer un vol libre, et pour cause, il a un fil (ou plutôt un film) accroché à la patte. On peut à présent vérifier si la trajectoire du bourrelet observée est en accord avec une telle valeur de force.

c) Estimation de la force exercée par le film sur le bourrelet par l'étude de la trajectoire

Nous avons précédemment émis l'hypothèse que la force exercée par le film peut être approchée par une force moyenne constante dans le temps. Dans ce cas la trajectoire du bourrelet doit être une parabole. Nous ne pouvons bien entendu pas vérifier ceci jusqu'à la fin du vol car d'autres phénomènes entrent ensuite en jeu et viennent modifier la trajectoire du bourrelet. Nous pouvons néanmoins faire un fit d'ordre deux sur les parties de trajectoire que nous avons, afin de confronter la valeur de force correspondante à celle que nous avons estimée dans la partie précédente. Les fits que nous obtenons sont présentés sur la figure V.12 : ce sont les lignes pointillées qui accompagnent les points correspondant aux mesures expérimentales. D'après l'analyse faite dans la partie précédente nous avons pour la bille :

$$z(t) = -\frac{gt^2}{2} + Ut$$

Et pour le bourrelet :

$$z(t) = -(\frac{F_\gamma}{m_g} + g)\frac{t^2}{2} + Ut$$

Les termes d'ordre 2 de nos ajustements permettent donc d'obtenir une estimation de la force exercée par le film sur le bourrelet. Pour les billes nous obtenons un coefficient pour le terme d'ordre 2 de $5,4$ m/s^2, soit une mesure de l'accélération de la gravité de cette manière de $10,8$ m/s^2. Pour le bourrelet nous obtenons une valeur de $64,8$ m/s^2, qu'il faut également multiplier par deux pour trouver une estimation de $\frac{F_\gamma}{m_g} + g$. En retranchant g et en multipliant la valeur obtenue par la masse de la goutte (24 mg), on aboutit à la force apparente mesurée, qui vaut $1,3$ mN, en accord convenable avec l'estimation effectuée dans la partie précédente.

V.5 Des dynamiques différentes pour les deux sous-unités

Les formes de vases observées apparaissent du fait que le bourrelet décolle alors qu'une partie du liquide sous forme de film reste accrochée au substrat d'une part et au bourrelet de l'autre. C'est une condition nécessaire mais pas suffisante. L'autre condition pour obtenir ces formes coniques est que le film se rétracte plus vite que le bourrelet. Ceci arrive même si le décollage se fait au moment où l'étalement maximal a lieu. La raison pour laquelle ceci arrive est que les deux sous-unités ne se rétractent pas pour les mêmes raisons, ce dont nous allons discuter à présent.

V.5.1 Dynamique de rétraction du bourrelet

Nous avons déjà discuté de l'étalement maximal du bourrelet. Nous allons ici plutôt discuter de la fermeture du bourrelet, qui se termine quand ce dernier retrouve une taille proche du rayon initial de la goutte.

Dans le cas d'un impact de gouttes, la rétraction du bourrelet est liée à la rétraction du contact liquide-solide, qui se fait à vitesse constante. La rétraction du film et celle du bourrelet sont étroitement liées : les deux sont en effet dans le même plan. Dans le cas de nos vases, le contact et le bourrelet sont dans des plans parallèles. Comme nous l'avons décrit

dans la partie précédente, l'influence du substrat sur le bourrelet est alors transmise par le film. Nous avons discuté de la composante verticale de cette influence, nous allons nous intéresser ici à sa composante horizontale.

a) Une rétraction à accélération constante

Le suivi des rayons du bourrelet et du contact liquide, présenté par exemple figure V.10, montre que ces deux grandeurs ont des évolutions différentes. La figure V.13(a) montre un rayon de bourrelet à partir du moment où celui-ci atteint son extension maximale. Sa fermeture présente une dynamique relativement lente, pouvant indiquer un phénomène où l'inertie joue un rôle important. On peut d'ailleurs approcher cette dynamique par un polynôme de la forme $R(t) = R_{max} - \Gamma t^2/2$ sur un intervalle de temps allant de l'étalement maximal jusqu'au moment où les jets viennent perturber la dynamique des tores, comme le montre la ligne pointillée rouge sur la figure V.13(a). On mesure ainsi des accélérations de fermetures de tores Γ, allant de $\simeq 50$ à $\simeq 400$ m/s^2, en fonction de la taille des gouttes considérées et de leur étalement maximal.

b) Modélisation

La fermeture à accélération constante peut indiquer une force motrice et une masse constantes. Nous avons discuté précédemment du fait que le vol du bourrelet était limité par la composante verticale de la force exercée par le film sur ce dernier, que nous avions approchée par une force constante. En faisant la même hypothèse ici, nous avons une force motrice de la fermeture du tore de la forme $F_\gamma \sim 2\gamma \cdot 2\pi R_{max}$, dont nous ne discutons pas

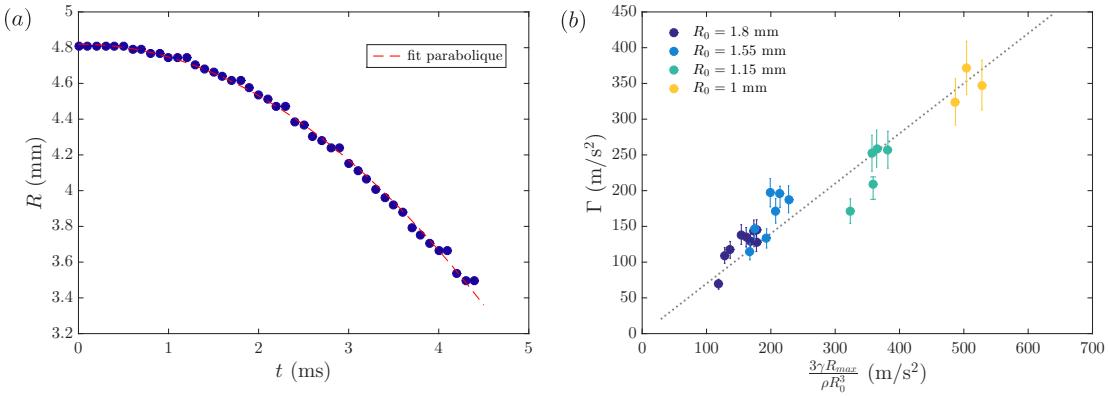


Fig. V.13 : (a) Rayon du bourrelet (points bleus) d'une goutte en forme de vase en train de se refermer. On définit l'origine du temps lorsque le rayon est maximal. En pratique celui-ci reste proche de sa valeur maximale pendant un intervalle de temps non négligeable, on prend donc le milieu de cet intervalle. On peut faire passer un polynôme de la forme $R(t) = R_{max} - \Gamma t^2/2$ par les points expérimentaux (ligne pointillée rouge), jusqu'au moment où le bourrelet est perturbé par les jets, ce qu'on relève sur les vidéos correspondantes. (b) Accélérations de la fermeture des bourrelets mesurées en fonction des accélérations théoriques, pour quatre tailles de gouttes de rayons R_0 différents. La ligne pointillée est une droite de coefficient directeur $0,7$ soulignant le bon accord entre les données expérimentales et le modèle proposé dans cette partie.

pour le moment de la dépendance angulaire. Si la fermeture du tore se fait à accélération constante Γ, on peut écrire le principe fondamental de la dynamique :

$$M_T \cdot \Gamma \sim \gamma \cdot 4\pi R_{max}$$

Où M_T est la masse du tore, proche de la masse de la goutte car nous avons considéré que le fluide était majoritairement réparti dans le bourrelet. On a donc $M_T \sim 4/3\pi\rho R_0^3$ et qui varie peu pour une goutte de rayon initial R_0. On peut donc écrire :

$$\Gamma \sim \frac{3\gamma R_{max}}{\rho R_0^3}$$

La figure V.13(b) présente la confrontation des accélérations mesurées aux accélérations prédites ici. La ligne pointillée est une droite de pente d'ordre unité ($0,7$ précisément) servant ici à souligner le bon accord entre les prédictions et les mesures.

Il est logique que les accélérations mesurées soient inférieures à celles prédites. Nous avons en effet surestimé la force motrice en ne prenant pas en compte la projection sur l'axe horizontal. La rétraction se déroule quand l'angle entre le film et le bourrelet est élevé, on peut l'estimer sur les vidéos à légèrement plus de 45°. La force motrice est donc à diviser par un facteur proche de deux, ce qui rapproche les accélérations mesurées et celles prédites par le bilan de forces que nous avons écrit, sans changer pour autant la relation de proportionnalité qui les relie. Un autre effet n'est cependant pas à négliger : nous avons fait l'hypothèse que toute la masse de la goutte se retrouvait dans la bourrelet. En disant ceci, on surestime son inertie et sous-estime donc l'accélération de sa fermeture. Le rapport des volumes du tore et du film est supérieur à 2 mais rarement supérieur à la dizaine. Ceci réduit cette fois-ci les accélérations calculées par le modèle mais pointe une de ses limites. Si on ne peut pas considérer que tout le volume de la goutte est contenu dans le tore liquide nous avons besoin d'une hypothèse peut-être plus forte, que nous n'avons en tout cas pas vérifiée : la masse du bourrelet doit représenter une fraction à peu près constante de celle de la goutte, indépendamment du volume initial de celle-ci et de son étalement.

De manière intéressante nous observons donc que la fermeture du col de nos vases se fait à accélération constante. Or la rétraction du diamètre intérieur d'un tore liquide se fait également à accélération constante [106]. Pour établir ceci, les auteurs ont émis l'hypothèse que l'écoulement correspondant à la fermeture de l'anneau liquide était un écoulement potentiel, dont le moteur est la différence de pression de Laplace entre l'intérieur et l'extérieur du tore. Ceci leur a permis d'aboutir après quelques hypothèses à une équation proche de celle de Rayleigh-Plesset. Cette équation peut être intégrée et donne également une variation du rayon intérieur du tore $L(t) = L_0 - \Gamma t^2/2$ où L_0 est le rayon initial du tore (dans notre cas $\simeq R_{max}$. Dans leur modèle l'accélération Γ est égale à $2\gamma/\rho L_0 d_0$ où d_0 est le rayon méridien initial du tore. Les accélérations ainsi calculées, en prenant $L_0 = R_{max}$ et $a_0 \simeq 0,5$ mm, sont sensiblement inférieures à celles que nous observons, ce qui souligne le rôle joué par le film dans la fermeture de la partie supérieure de nos objets.

V.5.2 Démouillage du film

a) Une rétraction à vitesse constante

Une chose remarquable était visible sur la figure V.10, sans que nous ne nous attardions dessus : le film semble se rétracter à vitesse constante. Comme le montre la figure V.14, ce

phénomène semble observable quand le décollage a lieu très tôt par rapport à l'étalement et quand il advient en même temps que l'étalement maximal. Il est intéressant de noter que la distance entre le bourrelet et la plaque varie de manière tout à fait non homogène pendant que le démouillage a lieu. Au moment du décollage la plaque monte moins rapidement que le bourrelet, puis elle s'arrête et parfois entame même sa redescente pendant que le film se rétracte. Malgré ceci, on trouve une dynamique linéaire pendant un certain temps et on définit sur cet intervalle une vitesse de démouillage constante v.

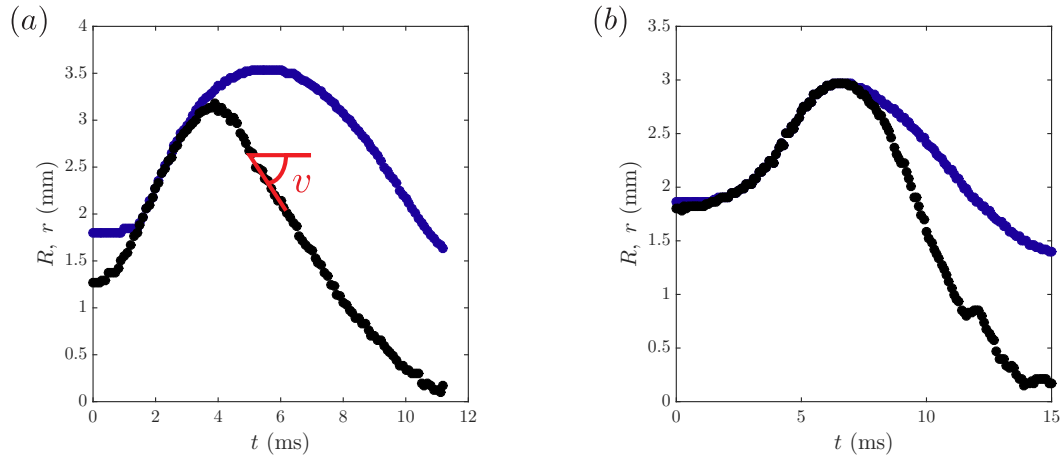


Fig. V.14 : Rayons de contact (points noirs) et du bourrelet (points bleus) pour deux vases différents. En (a), le décollage du bourrelet a lieu avant l'étalement maximal du bourrelet, en (b) il a lieu en même temps. Dans les deux cas la rétraction du rayon de contact semble se faire à vitesse constante v pendant un temps conséquent. On mesure cette vitesse en faisant un fit linéaire sur les signaux, sur l'intervalle de temps où celle-ci se maintient.

b) Le démouillage à vitesse constante : une situation courante

Il existe plusieurs cas dans lesquels un film liquide non-mouillant étalé sur un substrat va se rétracter à vitesse constante. C'est par exemple le cas du démouillage dans le régime visqueux [107]. Dans notre cas, les vitesses de rétraction v sont de l'ordre du m/s, les objets que l'on considère sont millimétriques, le démouillage est inertiel. Si on perce un film liquide non-visqueux de tension de surface γ et d'épaisseur e posé sur un substrat non-mouillant, on va voir un bourrelet apparaître en périphérie du trou circulaire de rayon $R(t)$ formé. Dans ce régime le démouillage se fait également à vitesse constante [108]. En écrivant l'équation du mouvement pour le bourrelet de front de démouillage de masse $M(t)$ on a :

$$\frac{d[M(t)v]}{dt} = v\frac{dM}{dt} = F_C$$

Où F_C est la force capillaire jouant sur la périphérie du contact liquide solide de rayon $R(t)$, qui vaut donc $2\pi\gamma R(t)[1-\cos\theta_R]$. En régime permanent, on a $\frac{dR}{dt} = cte = v$. L'équation du mouvement devient :

$$2\pi\rho R(t)ev^2 = 2\pi\gamma R(t)[1-\cos\theta_R]$$

Donc :

$$v = \sqrt{\frac{\gamma[1 - \cos\,\theta_{\mathrm{R}}]}{\rho e}}$$

C'est la vitesse de Taylor-Culick, qui décrit également l'ouverture des films de savon [109], avec une force motrice légèrement différente. Bartolo *et. al* [110] ont montré que la rétraction de la ligne de contact d'une goutte impactant une surface hydrophobe suivait cette loi. N'ayant pas accès à l'épaisseur e du film liquide, ils ont écrit une conservation du volume en écrivant que la goutte de volume $4/3\pi R_0^3$ se répartissait en un cylindre de volume $2\pi R_{max}^2 e$. Ils trouvent alors une vitesse de rétraction directement proportionnelle au rayon maximal d'étalement de leurs gouttes impactées R_{max}.

c) Où est le bourrelet ?

Il peut paraître étonnant d'observer un démouillage sans que la présence d'un bourrelet soit avérée. En effet la vitesse constante dans la loi de Taylor-Culick est due à l'augmentation de masse du bourrelet, qui voit ainsi son énergie cinétique augmenter en récupérant de l'énergie de surface. Ici le seul bourrelet visible est le tore liquide, très loin du front de démouillage. En revanche, il n'existe pas vraiment de conditions sur la forme que doit prendre le bourrelet, ni sur la répartition du liquide dans celui-ci. On peut donc considérer que toute la partie du liquide qui n'est pas en contact avec le solide constitue un bourrelet, qui augmente en masse dès que le contact liquide-solide se réduit, bien que le liquide se répartisse de manière telle qu'on n'observe pas de bourrelet. Le schéma proposé figure V.15 résume cette idée.

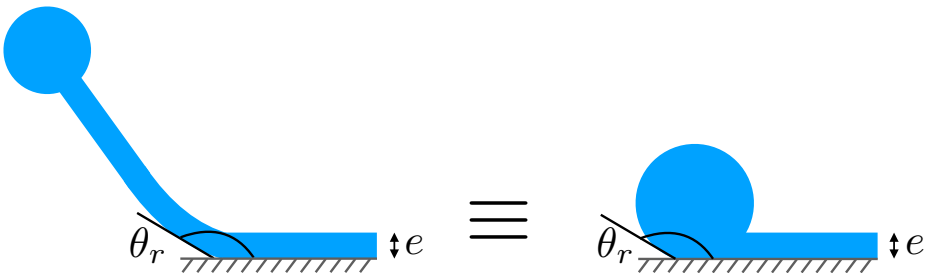


Fig. V.15 : Interprétation schématique du démouillage observé : tout le liquide en l'air constitue le bourrelet. On retrouve alors une situation qui correspond à celle décrite dans le cadre classique du démouillage inertio-capillaire : un film d'épaisseur e de liquide présentant un angle de reculée θ_r sur le solide sur lequel il repose va démouiller à vitesse constante, en formant un bourrelet qui va grandir à mesure que la rétraction du liquide a lieu.

En représentant nos objets de cette façon, on pointe une des différences fondamentales de nos objets par rapport à des gouttes qui s'étalent à plat. Dans le cas d'un impact, la ligne de contact ne peut se rétracter qu'après que l'étalement ait pris fin. A ce moment on a un bourrelet visible et l'épaisseur du film va dépendre de l'étalement maximal. Dans notre cas on forme dès le décollage de la partie extérieure un objet (un "superbourrelet" ?). La masse de ce "bourrelet" peut changer sans être influencée par l'augmentation de taille du tore liquide. L'épaisseur du film qui peut ainsi démouiller sans être perturbé par l'étalement est dans ce cas fixée non plus seulement par l'inertie du fluide qui s'étale mais également

par le moment où le décollage a lieu. Une autre différence notable est qu'on peut dans le cas des vases observer une vitesse de démouillage constante pendant un temps plus grand que dans celui des impacts. Dans ce second cas, on peut observer ce phénomène pendant un temps qui correspond au trajet de la ligne de contact de R_{max} à à peu près R_0, ensuite le bourrelet reforme la goutte. Avec les gouttes frappées, le démouillage a lieu du moment où le bourrelet décolle jusqu'à quelques instants avant celui où le rayon de contact s'annule.

d) Vitesses de rétraction v

Pour chacune de nos expériences nous avons mesuré v. Nous trouvons pour toutes nos gouttes des vitesses v comprises entre $0,45$ et $1,1$ m/s. Si on considère que nous observons ici un démouillage inertio-capillaire, on a :

$$e = \frac{\gamma}{\rho v^2(1-\cos\theta_r)}$$

En prenant $\theta_r = 165^o$, on aboutit à des épaisseurs de film comprises entre 30 et 200 μm, tout à fait en accord avec les estimations faites auparavant.

Le démouillage du film, dans le cas où on observe des vases, se fait à vitesse constante et plus rapidement que la fermeture du bourrelet dont nous pensons qu'elle se fait à accélération constante du fait de la traction exercée par le film. Le fait que le film reste accroché au substrat pendant un temps non-négligeable par rapport aux autres phénomènes en jeu, le vol et la fermeture du bourrelet induit que le lien entre les deux sous-unités se fait avec un angle relativement important. Ceci amène une dimension verticale au problème, et la création d'une cavité liquide. Connaissant les ingrédients pour contrôler les dynamiques des deux sous-unités, on peut jouer sur les formes des gouttes frappées.

V.5.3 Des vases aux assiettes : diverses formes pour les gouttes frappées

a) Elimination de l'adhésion

Une de nos hypothèses centrales est que l'adhésion de l'eau sur la surface, aussi faible soit-elle, suffit à retenir le film. La vitesse de démouillage, constante, fait que le temps de rétraction du film est de l'ordre du temps durant lequel le bourrelet est en l'air et non rétracté, on voit donc apparaître les formes de vase. On peut difficilement jouer sur la dynamique du tore, mais on peut changer la vitesse de rétraction du film v. Si on pouvait fortement augmenter cette vitesse, on pourrait éliminer ces formes, et faire décoller des gouttes complètement étalées. Cependant avec l'UltraEverDry l'adhésion est déjà très faible, nous ne connaissons pas de moyen de la diminuer encore en maintenant un contact liquide-solide. Il est cependant possible de créer des gouttes reposant indirectement sur le substrat sans le toucher. Sur la figure V.16 nous montrons des extraits de films de gouttes frappées dans deux de ces états. Sur la figure V.16(a), la goutte est enrobée de spores de lycopodes silanisées, particules micrométriques et superhydrophobes qui en se plaçant à la surface de la goutte empêchent le contact direct entre celle-ci et le substrat sur lequel elle est posée [111]. Sur la figure V.16(b), la goutte est une goutte d'un mélange eau/éthanol sur une plaque portée à $\simeq 300^o$. Elle repose donc sur un coussin de sa propre vapeur, en état Leidenfrost [73].

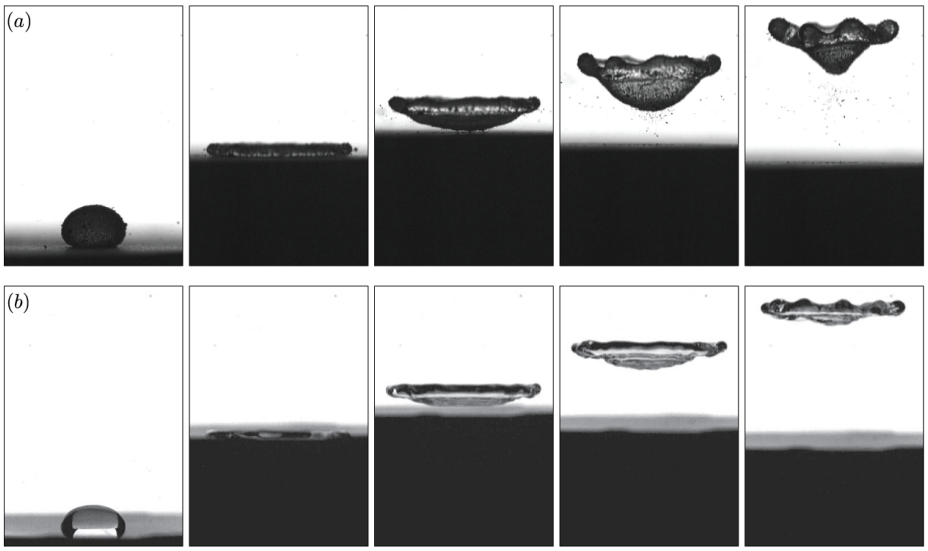


Fig. V.16 : Extraits choisis de films de gouttes non-adhésives millimétriques frappées par un substrat : en (a) la goutte d'eau est recouverte par des spores de lycopodes hydrophobes, en (b) la goutte de mélange eau/éthanol est dans l'état Leidenfrost, elle repose donc sur un coussin de sa propre vapeur. Sur chaque ligne, les images de gauche montrent les gouttes dans leur état initial, à partir de la deuxième les images sont séparées de 2 ms.

Dans les deux cas il n'y a pas de démouillage car il n'y a pas de contact liquide-solide, et on observe en effet que les gouttes décollent complètement à plat. On peut voir ceci comme des expériences où la vitesse de rétraction du film v tend vers l'infini. De manière surprenante, on observe que dans le cas des billes liquides la goutte, plate au décollage, s'incurve après le décollage. Nous pensons que ceci est dû à l'écoulement d'air qui a lieu sous la goutte étalée et qui, du fait de la faible distance entre la goutte et le substrat crée une force de lubrification suffisante pour défléchir le film central. Sur les images on aperçoit d'ailleurs quelques spores de lycopode, l'étude de leurs trajectoires montre qu'elles sont très rapidement attirées sous la goutte lors de son décrochement. Dans le cas des gouttes en Leidenfrost cet effet ne s'observe pas, la distance entre la goutte et la plaque xest fixée par l'épaisseur du film de vapeur et est donc plus importante, ce qui atténue cette force. De plus la vapeur s'écoule du centre de la goutte vers sa périphérie, réduisant encore la vitesse du flux d'air pénétrant sous cette dernière.

b) Augmentation de l'adhésion : fermeture de la cavité

On peut également ralentir le démouillage du film, en prenant un substrat avec un angle de reculée plus faible que la plaque traitée à l'UltraEverDry. Nous avons choisi une surface à piliers superhydrophobe mais présentant une forte fraction surfacique, l'angle de reculée vaut dans ce cas-ci $\simeq 145^o$, ainsi qu'une lame de verre silanisée, sur laquelle l'angle de reculée vaut $\simeq 90^o$. Lorsqu'on fait subir à des gouttes posées sur ces surfaces la même montée : $U = 1,7$ m/s, $\tau_d = 5,3 \pm 0,2$ ms, les formes observées sont très différentes de celles que nous avons décrites jusqu'à présent. Sur la figure V.17 sont présentées des chronophotographies des films de ces expériences.

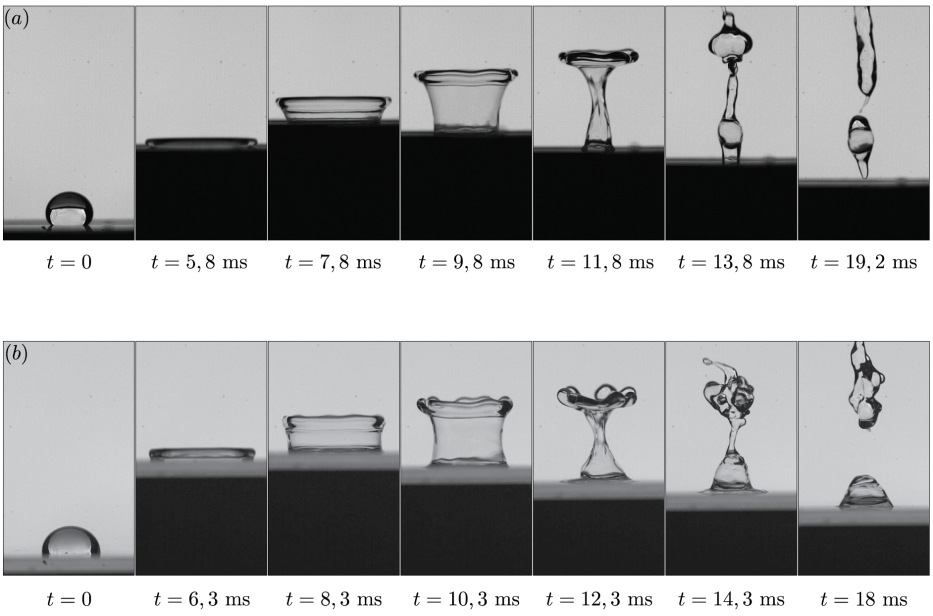


Fig. V.17 : Gouttes millimétriques frappées par un substrat superhydrophobe à hystérèse modérée (*a*) ou hydrophobe (*b*). Dans les deux cas la cavité se pince à mi-hauteur en un temps d'environ 12 ms.

Lorsque la ligne de contact est ralentie par une adhésion plus forte (dans le cas du verre silanisé elle est même bloquée) la cavité se pince à un endroit différent de ce que nous avons observé auparavant. Dans le cas des vases, la fermeture de la cavité avait lieu quand le démouillage du film arrivait à sa fin donc à la pointe du cône ainsi formé. Avec les substrats moins hydrophobes, nous n'observons plus de formes de cônes et la cavité se ferme, plus tard que dans le cas des vases, et à un endroit différent : à peu près à la moitié de sa hauteur. Dans ce cas le temps de fermeture de la cavité est inférieur au temps de démouillage, la dynamique de l'objet est donc fixée par la cavité, chose que nous n'avons pas étudiée. Il est cependant intéressant de noter que pour une même vitesse de montée, si la ligne de contact est suffisamment ralentie pour que la fermeture de l'objet ne se fasse pas pas à son extrémité inférieure, alors les fermetures se font à des temps comparables. Il pourrait être intéressant de tenter de décrire la dynamique de l'ensemble de la cavité, comme cela a été fait dans [112] pour des cavités créées par des billes dans des bains. Les auteurs ont montré que ces objets pouvaient avoir des dynamiques différentes en fonction de la vitesse de pénétration des billes dans l'eau en particulier et, dans certains cas, les cavités créées se pincent en leur milieu, comme nous l'avons observé ici. On pourrait d'ailleurs penser utiliser dans notre cas un formalisme proche du leur : leurs cavités sont décrites par une équation de Bernouilli et le moteur de la fermeture est la pression hydrostatique. Nous pourrions également écrire Bernouilli à toute hauteur de la cavité, le moteur de la fermeture serait le gradient de pression découlant de la différence de courbure de part et d'autre du vase liquide.

V.6 Conclusions et perspectives.

Nous avons donc tenté de décrire les beaux objets que nous avons observés de manière un peu accidentelle. Revenons sur les principales étapes de leur formation et sur leur évolution :

- les objets se forment avant tout car la partie externe des gouttes se décroche. Ce décrochement est dû aux mouvements de substrats que nous avons choisis d'effectuer : un mouvement présentant une forte accélération suivie d'une forte décélération, d'amplitude et de vitesse suffisantes pour écraser la goutte sur toute sa hauteur. Le décrochement est inertiel, il se fait donc au moment où le substrat montant décélère de plus que la gravité. Il faut également qu'il existe une force permettant de retenir le film sur la surface, dans notre cas c'est l'adhésion liquide-solide qui joue ce rôle, malgré le fait qu'elle soit très faible,
- la goutte sur le substrat s'écrase durant la montée : son étalement maximal semble suivre les mêmes lois que celles utilisées pour décrire les impacts de gouttes. Le temps d'étalement maximal est néanmoins lié au temps auquel la vitesse maximale est atteinte, contrairement au cas des gouttes où ce temps semble dépendre uniquement des gouttes. Si le substrat décélère suffisamment lentement l'étalement maximal peut donc avoir lieu avant le décollage, en revanche si la décélération est rapide, il aura lieu après le décollage, c'est ce que nous observons la plupart du temps ;
- pour observer les formes coniques, il faut enfin que les parties au contact ou non du solide se rétractent à des vitesses différentes. C'est le cas ici car le film et le bourrelet se rétractent avec des dynamiques différentes. Le bourrelet se rétracte à accélération constante, du fait de la traction exercée par le film qui le relie à la partie du liquide au contact du solide. Ce film retient d'ailleurs très fortement la montée du bourrelet. Le contact liquide-solide se rétracte à vitesse constante, notre hypothèse est que nous observons à cet endroit un démouillage inertio-capillaire ;
- on peut jouer avec les formes des gouttes après les avoir "frappées", en changeant le mouillage on peut changer la vitesse de rétraction du film créant ainsi des objets différents de ceux que nous avons décrit dans ce chapitre.

La description de ces objets nous a amenés à discuter de nombreuses choses, à évoquer des pistes que nous n'avons pas suivies ou encore à faire des hypothèses que nous n'avons pu vérifier, nous allons revenir sur quelques idées qui seraient selon nous bienvenues dans la continuité de cette étude.

On pourrait penser à jouer de manière un peu plus précise avec les dynamiques des deux sous-unités que nous avons artificiellement séparées, à savoir le film et le bourrelet. En changeant le mouillage de manière plus continue, on pourrait changer le temps que met la partie inférieure à se rétracter complètement, de manière systématique et peut-être observer ainsi des formes non décrites ici. On pourrait tout du moins ainsi changer une des conditions fixant la forme des cavités liquides, ce qui pourrait être très intéressant et utile si on tente de décrire leur forme de manière plus complète. En faisant ceci on changerait également de manière plus continue l'angle formé entre le film et le bourrelet. Nous avons déjà observé, sans le montrer ici, que la diminution de l'angle de contact entraînait une rétention plus forte

du bourrelet lors de sa montée, ce que nous pensons être une conséquence de la verticalité plus marquée du film. En changeant cet angle, on change également la force qui entraîne la rétraction du bourrelet, il serait donc intéressant d'étudier là encore de manière plus contrôlée et systématique sa fermeture lorsque l'angle entre le film et le tore est plus élevé, en particulier lorsqu'il approche 90^o.

L'étude de l'étalement maximal a également amené une discussion intéressante : dans notre cas il semble que la vitesse maximale soit le paramètre contrôlant l'étalement, dans d'autres études il a été avancé que c'était l'accélération. Il semble donc pertinent de comparer des étalements sur des substrats montant avec des dynamiques différentes : vitesse constante contre accélération constante. Les pots vibrants ne sont pas les appareils les mieux indiqués pour effectuer ce genre d'expériences, mais sur des moteurs avec des courses importantes cela paraît être une question intéressante. Des montées à vitesse constante permettraient également de confirmer que l'écart constaté entre le temps de décollage des gouttes et le temps d'accélération nulle de la plaque vient bien de la nécessité de décélérer de $-g$ pour la plaque.

Une question reste également complètement ouverte, bien que ce soit la première posée dans ce chapitre : comment fait-on pour décrocher une goutte sur un substrat superhydrophobe ou non avec un mouvement vertical ? Avec les substrats couverts d'UltraEverDry, la question serait plutôt comment fait-on pour ne pas les décrocher, car avec quasiment tous les mouvements utilisés nous avons réussi à décrocher les gouttes. Ceci demanderait d'explorer de manière plus poussée et précise l'espace à trois dimensions déplacement/ vitesse / accélération du substrat, auquel on pourrait encore ajouter une dimension en changeant les angles de contact du liquide sur le substrat, comme cela a été fait sur des surfaces hydrophobes [113].

VI – Immersion superhydrophobe

Ce chapitre présente des résultats obtenus en grande partie par Adrien Mathis lors de son stage de 3^{eme} année de l'ESPCI. Très autonome et imaginatif, Adrien a facilement surmonté les nombreuses difficultés expérimentales et pris en charge le traitement d'images (désolé Adrien tu ne m'as toujours pas converti à Python). Plus tard avec Joachim "el Torito" Delannoy, jeune doctorant toujours volontaire pour aider ses aïeuls, nous avons amélioré le dispositif expérimental et longuement discuté de la physique de notre expérience.

Sommaire

VI.1 Introduction 109
VI.2 Surfaces superhydrophobes immergées 110
VI.2.1 Entraînement d'un film d'air 110
VI.2.2 Physique du film d'air 112
VI.3 Immersion superhydrophobe à vitesse contrôlée 115
VI.3.1 Dispositif expérimental 115
VI.3.2 Après l'immersion 118
VI.4 Discussion 122
VI.4.1 Textures et entraînement de fluides 122
VI.4.2 Un entraînement visqueux comme un autre ? 124
VI.4.3 Influence de la viscosité du bain 127
VI.5 Conclusion : efficacité de l'entraînement d'air 128

VI.1 Introduction

Nous avons jusqu'ici étudié les surfaces non-mouillantes dans l'air et leurs interactions avec de petits volumes d'eau. Ici, la phase liquide devient majoritaire et nous nous intéressons à la superhydrophobie immergée, ce qui se produit à la traversée d'une interface air/eau par un matériau superhydrophobe.

Nous commençons par une rapide présentation des propriétés sub-aquatiques des surfaces superhydrophobes et des applications potentielles de leur utilisation dans cette situation. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental que nous avons imaginé pour déterminer la quantité d'air entraînée par une surface non-mouillante profilée lors de son immersion. Dans une troisième et dernière partie nous discutons les résultats obtenus.

VI.2 Surfaces superhydrophobes immergées

VI.2.1 Entraînement d'un film d'air

a) Aérophilie des surfaces superhydrophobes

L'eau présente sur une surface superhydrophobe des angles de contact très élevés. L'angle complémentaire, celui de l'air sur de tels matériaux immergés est donc très faible. La condition de non-mouillage est de manière réciproque une condition de "mouillage" total par l'air, ces surfaces sont aérophiles. Lorsqu'on immerge un solide superhydrophobe dans un bain d'eau, il se couvre d'un film argenté. C'est un film d'air, piégé entre la surface et le liquide. Dans le cas où l'eau n'envahit pas les textures couvrant cette dernière, le liquide est en état Cassie sur la surface et il reste dans cet état tant que les conditions de pression ne sont pas trop contraignantes. On observe ces films sur des animaux ou des végétaux immergés ; ils peuvent généralement se maintenir pendant quelques jours. La figure VI.1 montre deux surfaces superhydrophobes immergées, l'une rencontrée dans la nature, sur les élytres d'un insecte aquatique, et l'autre produite en laboratoire.

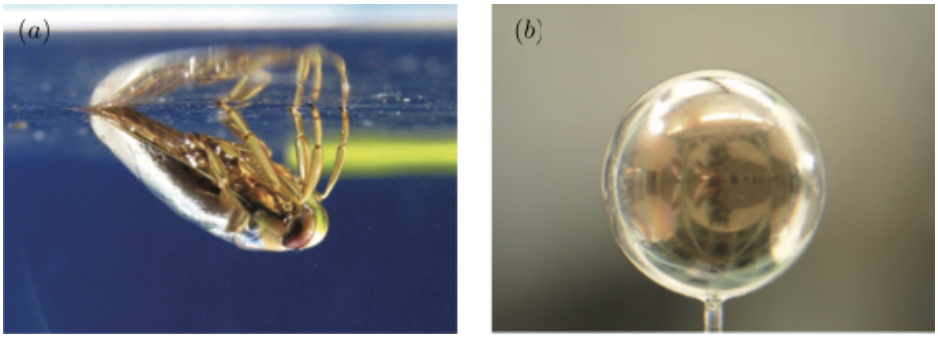


Fig. VI.1 : (*a*) Photographie de *Notonecta Glauca* immergée. Les élytres de cet insecte aquatique sont couvertes de textures micrométriques hydrophobes. La notonecte mesure quelques millimètres. Image extraite de [114]. (*b*) Photographie d'une sphère centimétrique d'acier traitée au Glaco et immergée dans de l'eau pure. Image extraite de [115].

Le maintien d'une couche d'air entre liquide et solide crée une situation plutôt rare, les surfaces mouillantes à l'air ne sont pas courantes. De la même manière que leur superhydrophobie permet aux feuilles de lotus d'évacuer efficacement l'eau de pluie, certains êtres vivants tirent parti de la superhydrophobie de leur corps en utilisant le film d'air pour respirer sous l'eau.

b) Un exemple d'utilisation du film d'air : la respiration plastronique

La présence d'air accroché à leur corps permet à certains animaux de constituer un réservoir d'oxygène dans lequel ils puisent pour vivre en partie sous l'eau. Cette manière de tirer parti d'un plastron d'air a été mise en évidence il y a un siècle par Ege [116] et il a fallu attendre le milieu du 20^{e} siècle pour que les mécanismes respiratoires impliqués soient compris et décrits (voir par exemple [117] et [118]).

Deux extrêmes existent. Pour certains animaux la réserve d'air entraînée sous l'eau est suffisamment importante pour former une bulle compressible qui joue le rôle de scaphandre.

L'araignée argyronète (*Argyroneta aquatica*) photographiée en VI.2 va même plus loin en construisant un nid sous l'eau, sous la forme d'une grande bulle d'air qu'elle amène depuis la surface par petits volumes fixés à son abdomen. Une très belle étude menée par la génération de doctorants antérieure à la mienne [49] a montré que la superhydrophobie de l'abdomen de l'araignée est un ingrédient indispensable à l'entraînement de tels volumes d'air. Ces travaux ont également montré que l'argyronète traverse la surface de l'eau à une vitesse optimisée pour pincer une cavité d'air de taille maximale, sans que le volume de la bulle ne se décroche du fait de la poussée d'Archimède. Il a été montré sur des systèmes modèles que les échanges gazeux entre la bulle construite par l'araignée et l'eau peuvent permettre de maintenir des taux d'O_2 constants [119]. Le diazote de la bulle se dissout cependant progressivement dans l'eau, ce qui conduit à une diminution de son volume et oblige l'argyronète à renouveler sans cesse sa bulle.



Fig. VI.2 : Extraits choisis du film d'une argyronète venant chercher de l'air à la surface. De gauche à droite, l'araignée remonte à la surface, se retourne, émerge son abdomen puis refranchit rapidement l'interface eau/air. Avant l'entraînement, son abdomen est uniquement couvert d'un plastron d'air. Après, une bulle de volume comparable à l'abdomen y est accrochée. Ces images sont extraites de https ://www.youtube.com/watch ?v=JqyhhSzv4Hs.

A l'immersion, d'autres êtres vivants s'entourent d'un film d'air incompressible, de l'épaisseur des textures hydrophobes qui couvrent leurs corps (pour les animaux) ou leurs feuilles (pour les végétaux). C'est le cas par exemple du dytique et de la notonecte (figure VI.1(a)). On parle de respiration plastronique lorsque cette réserve est utilisée pour respirer sous l'eau. Le volume du plastron est dans ce cas fixé par la taille des textures superhydrophobes. Ce paramètre, couplé à la consommation d'O_2 des animaux ou végétaux considérés va fixer la fréquence à laquelle le plastron doit être renouvelé, donc le temps maximal de plongée. Pour qu'un insecte reste le plus longtemps possible, voire éternellement, sous l'eau, il faut que la surface du plastron soit la plus importante possible pour favoriser les échanges gazeux entre l'eau et celui-ci. Le volume d'air autour du corps de l'insecte détermine également la profondeur de nage de ces animaux, la pression à l'intérieur du plastron devant être égale à la pression à la profondeur à laquelle ils se trouvent [120].

Ces phénomènes ont fait naître des stratégies très intéressantes dans le règne animal. Ainsi, la notonecte (*Notonecta Glauca*) utilise, en fonction de la pression partielle en O_2 dans son plastron, le dioxygène pour le consommer directement, ou pour le stocker *via* l'hémoglobine [121]. Ceci lui permet de contrôler dynamiquement le volume de sa réserve d'air et de maintenir une profondeur de plongée constante.

Outre le rôle de branchie physique, les plastrons peuvent être utiles d'autres manières.

La circonscription du contact liquide solide permet de limiter les échanges entre les deux phases, qu'ils soient chimiques ou thermiques. La superhydrophobie des plumes de certains oiseaux leur confère des propriétés d'isolation thermique qui permet aux animaux de contrôler efficacement leur température corporelle. Lors d'une contamination des textures couvrant les plumes par une phase huileuse, lors d'une marée noire par exemple, ces propriétés sont endommagées et les oiseaux doivent dépenser une quantité d'énergie plus importante pour leur régulation thermique [122]. Cette énergie leur fait ensuite défaut au moment de chercher de la nourriture, ils meurent généralement de faim et d'épuisement.

VI.2.2 Physique du film d'air

a) Réduction des forces de traînée

La présence d'air entre le corps solide et la phase liquide change également les écoulements à proximité de l'interface, certains phénomènes physiques peuvent être modifiés de ce fait.

Un film d'air change, par exemple, la condition aux limites de l'écoulement au contact des élytres superhydrophobes des notonectes, qui n'est plus une condition de strict non-glissement [114]. Sur des systèmes modèles, il a été montré que l'air piégé dans les textures de surfaces superhydrophobes introduit une longueur de glissement qui peut aller dans certains cas jusqu'à la centaine de microns [123]. Ce glissement entraîne des réductions de traînée importantes, de l'ordre de 20% dans des canaux microfluidiques [124] et pouvant atteindre près de 80% dans des écoulements turbulents [125]. La taille du plastron joue un rôle important, celui-ci devant être grand pour permettre des recirculations dans la phase gazeuse. Mais s'il devient trop gros la taille de l'objet immergé s'accroit également, ce qui peut augmenter la traînée [126]. La réduction des forces de traînée par la présence d'un film d'air n'est d'ailleurs pas toujours significative, d'autres études rapportent des effets très limités, voire nuls (voir par exemple la revue critique de Lee [127]). Une des raisons évoquées pour expliquer ceci est la présence de surfactants dans la phase liquide [128]. Ces molécules s'accumulent en effet au niveau des points de stagnation et créent un écoulement Marangoni dans la direction opposée, réduisant ainsi fortement le glissement à l'interface air/eau.

Dans le cas évoqué ici, la physique n'est pas fondamentalement différente de celle hors de l'eau, la réduction de la traînée hydrodynamique est une conséquence directe de la réduction du contact liquide-solide. L'inversion des phases liquide et solide et l'aérophilie des surfaces non-mouillantes permet également d'observer des phénomènes -classiques- de mouillage dans une situation inédite : l'air devient la phase mouillante. Il est donc possible de reproduire des expériences courantes, mais où les phases en présence sont inversées.

b) Des phénomènes de mouillage modifiés du fait de l'inversion des phases

b).1 Etalements de gouttes / bulles

Parmi les expériences de mouillage, la plus basique à laquelle on peut penser est celle de l'étalement d'un petit élément de liquide mouillant sur un solide. Une goutte sphérique d'un tel liquide s'étale progressivement sur un substrat jusqu'à devenir un film. Entre ces deux états, elle prend la forme d'une calotte sphérique de rayon $r(t)$, de hauteur $h(t)$ et formant un angle macroscopique $\theta(t)$ avec le substrat. Le processus est très lent : une goutte de volume $\Omega = 1,5$ μL d'huile silicone de viscosité 10 mPa.s déposée sur un wafer atteint un

rayon de contact de 4 mm au bout de deux heures. Le nombre de Reynolds de l'écoulement correspondant est très inférieur à l'unité, du fait de la viscosité du fluide et des faibles échelles de tailles. La vitesse V de l'écoulement est celle de l'étalement, elle peut s'écrire r/t. La dynamique d'étalement change au cours de l'étalement :

— Aux faibles étalements (tant que le rayon de la goutte est inférieur à la longueur capillaire du liquide qui s'étale), la force motrice de l'écoulement est la pression capillaire dans la goutte, la friction visqueuse a lieu essentiellement dans le coin au niveau de la ligne triple. En équilibrant ces deux forces, on accède à la dynamique de l'étalement (en loi d'échelle) :

$$\eta \cdot \frac{V}{\theta} \cdot r \sim \frac{P}{r} \cdot \Omega$$

En réécrivant la vitesse r/t, l'angle macroscopique r/h, la pression capillaire $\gamma h/r^2$ (h/r^2 est la courbure principale de la goutte) et en tenant compte de la conservation du volume ($\Omega \sim hr^2 = cste$, on aboutit à la dynamique d'étalement décrite par Tanner [129] :

$$r \sim t^{1/10}$$

— Aux plus grands rayons, la pression dans la goutte est gravitaire, la dissipation se fait dans le volume de la goutte. On peut donc se placer dans le cadre de la lubrification et écrire l'équation de Navier-Stokes sous la forme suivante :

$$\eta \cdot \frac{V}{h^2} \sim \frac{\rho g h}{r}$$

En réécrivant la vitesse et en utilisant la conservation du volume de la goutte, on trouve la loi de Huppert [130] :

$$r \sim t^{1/8}$$

Dans le cas où les phases liquide et gazeuse sont inversées, une bulle d'air s'étale sur une surface aérophile jusqu'à devenir un film de la même manière qu'une goutte sur un substrat. Le temps d'étalement est cependant de l'ordre de 10 millisecondes [131]. On peut mesurer des vitesses V d'étalement de l'ordre du m/s, et les nombres de Reynolds de ces écoulements sont de l'ordre de 1000. Du fait de la faible viscosité de l'air, la friction visqueuse dans la goutte devient négligeable dans ces expériences ; la dynamique d'étalement est donc très différente de celles observées par Tanner et Huppert. Le rayon r de la goutte présente trois dynamiques distinctes : on observe d'abord un régime linéaire $r \sim t$, puis un régime où le rayon évolue comme $t^{1/3}$, et à la fin de l'étalement une dynamique plus rapide apparaît : r évolue comme $t^{1/2}$.

— La première phase linéaire correspond au démouillage du film d'eau piégé entre la bulle et la surface. Ce démouillage est inertiel et les vitesses sont proches de celles prévues par Taylor-Culick ;
— Une fois que ce démouillage est terminé, le moteur de l'écoulement est la pression dans la bulle, qui peut être capillaire ou gravitaire comme dans les cas précédents, mais cette fois-ci c'est l'inertie de la phase liquide qui s'oppose à l'étalement. On peut retrouver les dynamiques observées en équilibrant la pression dans la bulle (qui s'écrit comme dans le cas liquide sur solide) et la pression dynamique exercée par le

fluide sur la bulle. Cette dernière s'écrit $\rho_{eau}V^2$. En prenant à nouveau en compte la conservation du volume de la bulle $\Omega \sim r^2 h = cste$, on obtient $r \sim t^{1/3}$ quand la pression est capillaire,

— Quand le rayon de contact dépasse la longueur capillaire, la pression devient gravitaire, et en l'équilibrant avec la pression dynamique exercée par le fluide, on trouve la variation $r \sim t^{1/2}$.

Le passage de l'étalement d'eau dans l'air à l'étalement d'air dans l'eau modifie les forces qui s'opposent à l'étalement du fait des contrastes de viscosité et de densité des deux fluides.

b).2 Migration de gouttes / de bulles

Un autre exemple de phénomène de mouillage que l'on peut reproduire avec des bulles d'air sur des surfaces aérophiles est la migration spontanée de gouttes de liquides mouillants sur des fibres coniques, observée et décrite par Elise Lorenceau [132]. Un exemple d'un tel mouvement est montré figure VI.3.

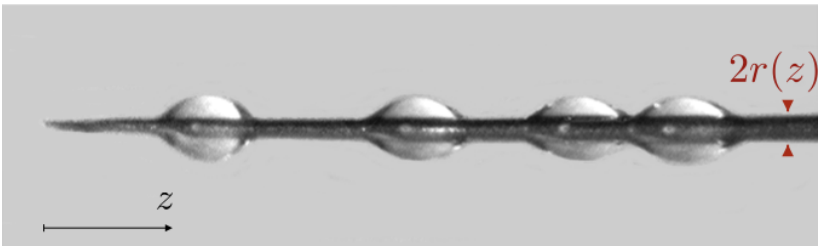


Fig. VI.3 : Photographies superposées d'une goutte millimétrique d'huile silicone se déplaçant spontanément sur un cône, dans la direction opposée à la pointe. Chaque photographie est espacée de la précédente de 1,6 seconde. Image extraite et adaptée de [132].

Sur des fibres coniques, des gouttes de liquide mouillant migrent spontanément dans la direction opposée à la pointe, celle des z croissants en utilisant l'axe défini figure VI.3. Pour des petites gouttes de volume Ω, sur un cône de demi-angle α (tel qu'à toute hauteur z, on a $\alpha = \frac{r(z)}{z}$, avec $r(z)$ le rayon du cône à la hauteur z) il existe un gradient de pression capillaire qui s'écrit (à Ω fixé) à toute hauteur z :

$$\left.\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}z}\right|_{\Omega} = -\frac{\gamma}{r^2(z)}\alpha$$

Ceci est vrai tant que le rayon de la goutte est petit devant le rayon $r(z)$. Par conséquent la pression est plus importante dans le liquide proche de la pointe, il existe une force capillaire poussant les gouttes dans la direction opposée à la pointe.

Un phénomène similaire est observé avec des bulles d'air sur des cônes superhydrophobes [133]. La dynamique change cependant radicalement selon qu'on considère le mouvement d'une goutte de liquide ou celui d'une bulle d'air. Pour des gouttes d'huile silicone de faible viscosité ($\sim 1 - 100$ mPa.s) les vitesses de migration décroissent à mesure que le liquide progresse sur le cône, elles sont de l'ordre de 0,1 à 10 mm/s. Pour des bulles d'air, des vitesses de déplacement constantes de l'ordre de la dizaine de cm/s ont été rapportées. Là encore les différences de dynamique trouvent leur origine dans les forces résistives. Avec les

huiles silicones, la dissipation se fait dans les coins liquides et/ou dans le volume de la goutte. Dans les bulles d'air cette dissipation visqueuse est très limitée, et c'est la force de traînée hydrodynamique qui est évoquée pour expliquer le déplacement à vitesse constante et l'ordre de grandeur de cette dernière.

L'aérophilie des surfaces superhydrophobes permet de reproduire des expériences de mouillage avec de l'air. Dans certains cas les dynamiques des phénomènes observés peuvent être modifiées du fait de l'inversion des phases. Dans l'esprit des comparaisons des expériences classiques reproduites avec l'air comme phase mouillante, nous nous sommes intéressés à la quantité d'air emportée par un corps superhydrophobe traversant une interface. Une réponse partielle à cette question est apportée par l'étude de Raphaële Thévenin et Guillaume Dupeux : un corps globalement sphérique entraîne un volume d'air comparable au sien en pinçant une cavité lors de son immersion. Si on s'intéresse aux insectes possédant des organes superhydrophobes, les notonectes ou les dytiques ont une forme profilée, entraînent-ils plus d'air que celui contenu dans les textures les couvrant ? Hormis l'intérêt strictement fondamental, cette question présente de nombreuses implications pratiques, en rapport avec les propriétés des surfaces non-mouillantes immergées (isolation thermique, réduction des forces de traînée et bien entendu respiration sub-aquatique).

Dans ce chapitre nous exposons un modèle expérimental d'immersion d'un corps superhydrophobe profilé (donc sans entraînement de cavité). Ces expériences permettent d'apporter des éléments de réponse sur les quantités d'air entraînées lors de ces immersions ainsi que sur les paramètres physiques contrôlant ces entraînements.

VI.3 Immersion superhydrophobe à vitesse contrôlée

VI.3.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser ce montage nous nous sommes inspirés de celui utilisé par Raphaële Thévenin et Guillaume Dupeux dans leur étude de l'argyronète. Nous l'avons légèrement modifié grâce à l'équipe de l'atelier : Amaury Fourgeaud, Tahar Amori et Olivier Brouard, qui nous ont aidés en fabriquant une cuve étanche et les cônes que nous avons utilisés. Nous profitons de la description de ce dispositif pour les remercier pour leur aide.

a) L'air entraîné par les textures, et rien d'autre

Le but de notre expérience est d'entraîner un volume d'air sous l'eau avec un objet superhydrophobe. Un des paramètres naturels dans ce type de manipulation est la vitesse de traversée de l'interface. L'utilisation d'objets non-mouillants implique l'apparition et l'entraînement de cavités d'air [134]. Ce cas revient alors à l'entraînement d'une bulle par l'argyronète et à l'étude menée par Raphaële Thévenin et Guillaume Dupeux. Les volumes entraînés sont dans ce cas de l'ordre de ceux des objets traversant l'interface. Pour éviter ce type de phénomènes, nous faisons traverser l'interface eau-air à un cône superhydrophobe sans aspérités, avec la pointe dirigée vers le haut. La ligne de contact ne s'accroche pas sur cet objet, et on n'observe pas de pincement de cavités à la fin de son immersion car la pointe du cône est quasiment ponctuelle.

Le cône que nous utilisons est en laiton, de longueur 6 cm et de demi angle $\alpha = 5^{\circ}$. Pour le rendre superhydrophobe nous le couvrons de Glaco et le mettons à l'étuve entre 150 et 200°C pendant 20 à 30 minutes, trois fois de suite. Le revêtement ainsi obtenu est relativement uniforme en terme de mouillage : nous n'observons pas de points sur lesquels le liquide s'accroche. La superhydrophobie est également suffisamment solide pour réaliser une demi-journée d'expériences ($\simeq$ 10 immersions) sans observer de dégradation du traitement. Nous immergeons ces objets dans de l'eau distillée.

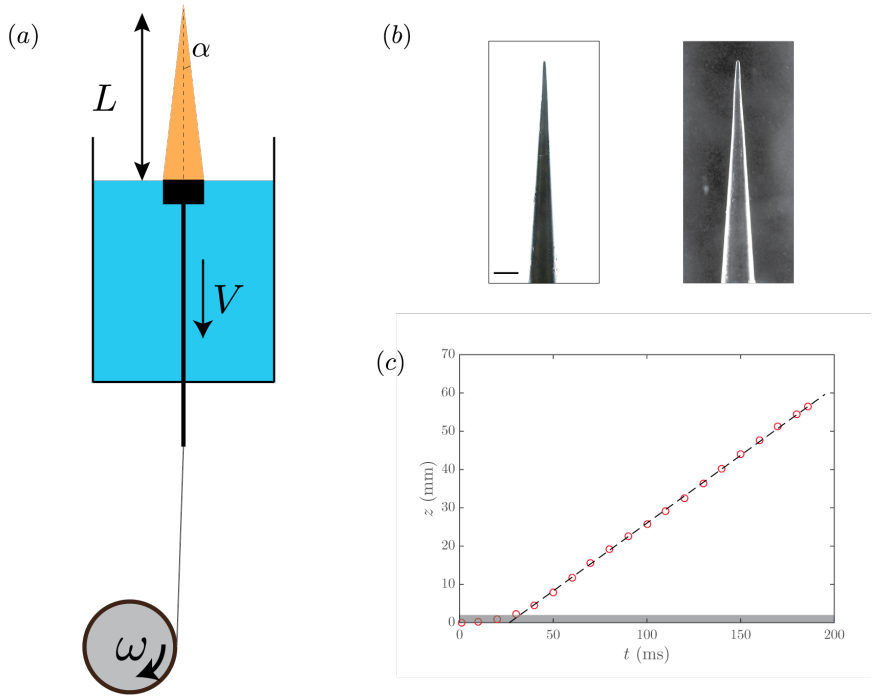


Fig. VI.4 : (a) Représentation schématique du montage expérimental. (b) Photographies du cône après immersion avec un rétroéclairage classique (gauche) et un rétroéclairage avec un cache entre la source de lumière et l'objet photographié (droite). (c) Position du bas du cône en fonction du temps pour un entraînement à vitesse $V = 35$ cm/s, l'axe des z est défini vers le bas et l'origine à partir de la position initiale de l'objet.

b) Entraînement à vitesse constante

Nos cônes sont fabriqués au tour, à partir de cylindres métalliques. A leur base nous laissons une portion cylindrique longue d'environ un centimètre. Nous vissons une tige métallique dans la base, traversant la cuve rectangulaire remplie d'eau distillée dans laquelle nous réalisons les expériences. La tige peut coulisser, l'étanchéité est assurée par des joints toriques. Nous relions le bas de la tige à un moteur à courant continu *via* un fil de couture, qui joue un rôle sacrificiel si le dispositif se bloque en bout de course. En changeant la tension imposée au moteur, nous entraînons le cône à des vitesses terminales comprises entre 5 mm/s et 2 m/s. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure VI.4(a).

La base de l'objet est légèrement immergée, pour éviter d'entraîner de l'air sous la partie

plane. Seule la partie conique de l'objet est superhydrophobe. La partie cylindrique, couverte de scotch noir, sert de repère visuel pour mesurer les vitesses à la caméra rapide. Nous laissons une longueur de quelques centimètres de fil afin qu'il s'enroule autour du mandrin et que le moteur ait atteint sa vitesse de rotation terminale avant de commencer à tirer sur la tige. Le couple nécessaire à commencer l'entraînement de la tige et du cône aux vitesses désirées provoque un ralentissement temporaire du moteur. L'entraînement commence à vitesse nulle et met quelques millisecondes à atteindre une vitesse constante. La portion conique traverse ainsi l'interface lorsque la vitesse terminale de déplacement est atteinte. Nous n'entraînons donc d'air que sur la partie conique de nos objets, dont nous connaissons précisément la surface. Un exemple de signal de déplacement du cône en fonction du temps fait l'objet de la figure VI.4(c). La bande grisée montre la zone non-superhydrophobe sur laquelle (i) la vitesse n'est pas constante et (ii) aucun air n'est entraîné.

Nous filmons l'immersion à la caméra rapide, à différentes cadences entre 500 et 5000 images par seconde, en fonction de la vitesse à laquelle se déplace l'objet. Ces vidéos servent à mesurer la vitesse, et également à contrôler que la ligne de contact ne s'accroche pas sur le solide pendant l'immersion. Pour ces vidéos nous utilisons une dalle LED, positionnée à l'arrière de l'objet, nous avons ainsi suffisamment de lumière pour filmer à toutes les cadences.

Après l'immersion nous photographions la pointe du cône avec un appareil numérique et un objectif macroscopique, ce qui nous permet d'avoir des résolutions de l'ordre de 70 pixels par mm sur les 4 centimètres supérieurs du cône. Pour visualiser la pointe nous utilisons un rétroéclairage spécial imaginé par Quentin Magdelaine, passé trop brièvement parmi nous : nous plaçons un cache opaque légèrement plus large que l'objet entre la source de lumière et ce dernier. La dalle LED utilisée pour l'éclairage est beaucoup plus large que le cache, le cône est donc toujours éclairé par des rayons lumineux qui viennent, au plus près, des bords du cache. Ceci fait ressortir les contours du cône, très lumineux, sur un fond très sombre, puisque le capteur de l'appareil photo ne reçoit que les rayons réfléchis par l'objet lumineux. Une comparaison de photographies du cône superhydrophobe immergé rétroéclairé de façon classique et de celle que nous venons de décrire fait l'objet de la figure VI.4(b). Le cône est recouvert d'un film d'air, très brillant, qui améliore encore le contraste de l'image.

VI.3.2 Après l'immersion

a) Apparition d'une bulle à la pointe du cône

Rappelons d'abord que du fait du traitement superhydrophobe sur le cône, celui-ci est toujours couvert d'un film d'air suite à son immersion. Pour des vitesses d'entraînement supérieures à quelques centimètres par seconde, quelques secondes après l'immersion nous voyons cependant apparaître une boursouflure à proximité de la pointe du cône. En quelques dizaines de seconde, cette boursouflure gonfle et devient une bulle, qui se rapproche d'autant plus de la pointe du cône que la vitesse d'entraînement est grande. La bulle semble ensuite garder un volume constant.

Les angles de contact que présente cette bulle sur le film d'air indique qu'elle est en mouillage total, elle n'est pas coincée par un quelconque défaut aux endroits où nous les observons. De légères secousses sur le cône nous montrent que la bulle peut bouger, mais revient à son emplacement initial. Elle est donc à une position d'équilibre. Pour comprendre

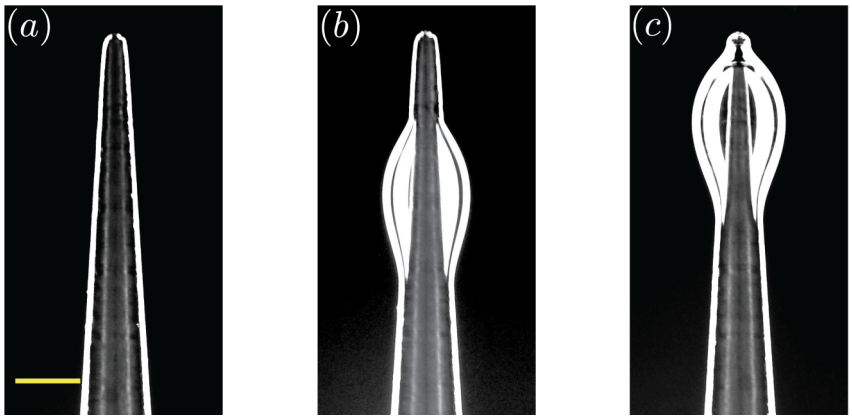


Fig. VI.5 : Photographies de la pointe du cône superhydrophobe quelques instants (a), 30 secondes (b) et 3 minutes (c) après une immersion à vitesse $V = 1,6$ m/s. La barre d'échelle représente 1 mm.

cet équilibre nous devons nous intéresser aux forces appliquées à une bulle accrochée sur un cône superhydrophobe :

- la bulle est mouillante sur l'air coincé dans les textures, elle rejoint le film avec un angle nul, il n'y a donc pas d'hystérèse d'angle de contact ;
- pour un volume d'air Ω, de densité négligeable devant celle de l'eau, la poussée d'Archimède Π, de valeur $\rho_{eau} g \Omega$ pousse la goutte vers le haut,
- les bulles de volume Ω que nous observons ont toutes des formes de manchon sur les cônes superhydrophobes. Elles sont donc soumises à un gradient de pression capillaire qui s'écrit $-\frac{\gamma}{r(z)^2}\alpha$, où α est le demi-angle au sommet du cône, et $r(z)$ son rayon à l'altitude z (que nous mesurons depuis la pointe). Il existe donc une force capillaire égale au produit du gradient de pression et du volume de la bulle : $F_\gamma = -\frac{\gamma}{r(z)^2}\alpha \cdot \Omega$ qui pousse la bulle dans la direction opposée à la pointe.

La bulle coincée près de la pointe est donc l'exact analogue des gouttes de liquide mouillant à l'équilibre sur des fibres coniques décrites par Elise Lorenceau [132]. Comme dans son cas, les forces capillaire et gravitaire sont égales à une position $r(z)$, donc à une position z uniques, données par l'égalité des deux forces. La bulle est donc à l'équilibre lorsque le rapport des deux forces vaut 1, donc lorsque :

$$\frac{F_\gamma}{\Pi} = \frac{\kappa^{-2}}{r(z)^2}\alpha = 1$$

Les bulles que nous voyons apparaître se placent à une distance légèrement inférieure à 1 cm de la pointe, le rayon vaut à cet endroit environ un millimètre, le rapport des deux forces est donc très proche de 1.

Il est important de noter que le raisonnement resterait vrai si les bulles prenaient des formes hémi-sphériques, le gradient de pression dû aux forces capillaires s'écrirait alors $\frac{\gamma}{(r(z)+R_0)^2}\alpha$, où R_0 est le rayon sphérique de la bulle.

b) Mesure du volume des bulles

A partir des photographies de bulles, nous mesurons leur volume, à condition qu'elles soient axisymétriques. Pour nous en assurer nous prenons plusieurs images de la bulle, en tournant la tige, donc le cône autour de son axe et comparons les images. Pour mesurer le volume de la bulle nous soustrayons deux images du cône avec et sans bulle. Nous obtenons ainsi des profils de bulle dont nous pouvons mesurer l'épaisseur $a(z)$. On peut ensuite calculer le volume d'air correspondant. La méthode de mesure du volume des bulles est résumée figure VI.6. Nous mesurons ainsi des volumes Ω compris entre 1 et 15 μL.

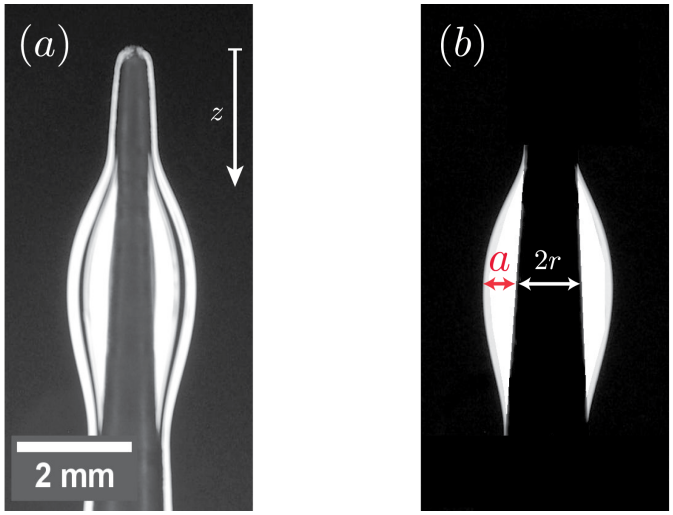


Fig. VI.6 : Etapes successives du volume de la bulle photographiée en (a). On soustrait à cette première photographie une image du cône sans bulle, et on binarise l'image obtenue, on obtient l'image (b). A partir des coordonnées du profil $r(z)$ et $a(z)$, nous calculons le volume de la bulle.

c) Dynamique des bulles

Nous avons constaté visuellement que les bulles commencent à apparaitre quelques secondes après l'immersion. Elles gonflent ensuite jusqu'à atteindre un volume qui semble varier beaucoup plus lentement au bout d'un temps de l'ordre de 5 minutes, et qui paraît stable à l'échelle de la vingtaine de minutes. Pour nous assurer de ceci nous avons suivi le volume de la bulle au cours du temps pour deux expériences d'immersions faites à des vitesses différentes 35 et 45 cm/s, lors de deux séries d'expériences différentes. Lors des deux expériences, l'eau dans laquelle nous avons réalisé les expériences a été changée, les conditions de température ne sont pas nécessairement les mêmes, nous n'avons pas contrôlé ce paramètre. L'évolution des volumes des deux bulles apparaissant après les immersions au cours du temps fait l'objet des figures VI.7(a) et (b).

Le suivi des volumes des bulles au cours du temps montre qu'elles suivent deux dynamiques qui semblent se faire à deux échelles de temps différentes. A temps courts, entre 0 et 10 minutes le volume des deux bulles augmente très rapidement jusqu'à une valeur limite qui semble ensuite rester stable pendant un temps relativement long (de l'ordre de 30 minutes).

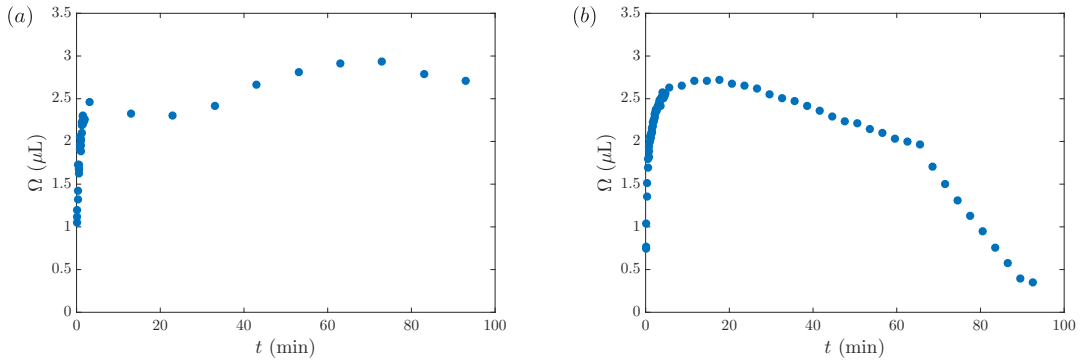


Fig. VI.7 : Evolution du volume de la bulle apparaissant à la pointe du cône superhydrophobe après une immersion à 35 (a) et 45 (b) cm/s en fonction du temps.

Les bulles suivent ensuite des dynamiques beaucoup plus lentes, qui ne sont d'ailleurs pas semblables pour les deux expériences.

Notre interprétation de ces évolutions est la suivante : lors de l'immersion des objets superhydrophobes, un certain volume d'air est entraîné autour du cône. Comme l'entraînement se fait à vitesse constante nous considérons que ce volume se répartit uniformément, sous la forme d'un film d'épaisseur constante e. Ce film n'est pas stable, les forces qui le retiennent sont très faibles (*cf* bilan des forces en VI.3.2a)). Il draine donc du fait de la poussée d'Archimède, et son volume va se concentrer dans la bulle que nous observons. Une fois que le film s'est vidé dans la bulle, il reste un plastron sur le cône : c'est l'air piégé dans les textures superhydrophobes. Un schéma de ce processus de drainage est proposé figure VI.8. Le temps que met la bulle à atteindre son volume maximal correspond donc selon nous au temps que met le film à drainer.

On peut estimer, en ordre de grandeur, le temps de drainage. Le film d'air a une épaisseur e de l'ordre de 5 μm, il draine sous l'effet de la poussée d'Archimède sur la longueur du cône $L \sim 10$ cm. Le temps de drainage τ observé est de l'ordre de la minute, on peut donc calculer une vitesse caractéristique pour ce phénomène, $v = L/\tau$, de l'ordre du mm/s. Le nombre de Reynolds vaut donc 10^{-3}, en prenant la viscosité dynamique de l'air égale à 10^{-5} m^2/s.

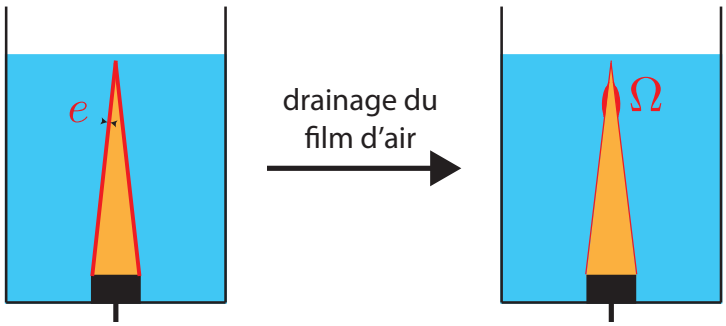


Fig. VI.8 : Schéma de principe du drainage du film d'air d'épaisseur e, le volume qui y est contenu se retrouve dans la bulle de volume Ω. De la mesure de Ω on a donc accès à e.

L'équation de Navier-Stokes en régime permanent s'écrit donc :

$$\eta_{air}\Delta v = \pi$$

π est la poussée d'Archimède volumique (on néglige la pression hydrostatique dans le film d'air) ; cette force s'écrit $\rho_{eau}g$. En ordre de grandeur, cette équation devient :

$$\eta_{air}\frac{L}{\tau \cdot e^2} \sim \rho_{eau}g$$

On trouve donc $\tau \sim \frac{\eta_{air}L}{\rho_{eau}g\cdot e^2}$, de l'ordre de 10 secondes. C'est en ordre de grandeur le temps prédit par la loi de Jeffreys [135]. Ce temps est plus court que ceux que nous observons expérimentalement, mais il faut remarquer qu'il varie comme e^{-2}. Ceci implique que lorsque le film aura drainé de moitié, il faudra à l'air restant un temps 4 fois plus long pour drainer à son tour, et la bulle n'aura atteint que la moitié de son volume "final", que l'on mesure au bout de cinq à dix minutes. Si on veut à présent que 99% du volume de la bulle ait drainé, le temps théorique est de 10^5 secondes, environ trois heures. Le drainage dans des surfaces texturées est cependant différent de celui que nous avons considéré, la loi d'échelle peut être changée du fait de la présence des textures [136]. Le fluide piégé dans ces dernières introduit du glissement et accélère le drainage. Nous mesurons les volumes des bulles 10 minutes environ après l'immersion. Nous considérons que ce temps est suffisant pour que l'air ait majoritairement transité du film dans la bulle, ce que semble confirmer l'arrêt de l'augmentation du volume de la bulle après quelques minutes.

Les dynamiques plus lentes que nous observons ensuite sont selon nous celles des échanges de gaz entre la bulle et l'eau, qui sont régies par des paramètres que nous ne contrôlons pas, la quantité de gaz dissout dans l'eau en particulier, mais également la température de la salle dans laquelle nous faisons les expériences. L'échelle de temps de ces échanges semble être largement supérieure au temps où nous réalisons la mesure du volume de la bulle, comme en attestent les plateaux que présentent les courbes $\Omega(t)$ entre 10 et 30 minutes.

d) Variation d'épaisseur du film d'air en fonction de la vitesse d'entraînement

On admet les hypothèses précédentes, à savoir (i) que le cône entraîne en traversant l'interface eau/air un film d'air d'épaisseur constante, et (ii) que celui-ci se vide complètement dans la bulle en quelques minutes. La mesure du volume Ω de la bulle est alors une mesure directe et élégante de l'épaisseur e du film d'air.

Quelques instants après l'entraînement, on a un cône de rayon $R+e$ et de hauteur $L+e$, donc de volume $V' = \frac{1}{3}\pi(R+e)^2(L+e)$. Si le film a complètement drainé dans la bulle on a $\Omega = V' - V = \frac{\pi}{3}R^2e(1+\frac{2L}{R})$ (en négligeant les termes d'ordre supérieur à e). On peut remarquer que le volume de la bulle est directement proportionnel à l'épaisseur du film. Le préfacteur dépend uniquement des caractéristiques géométriques des cônes, il vaut environ 10^{-3} m^2 (avec $R = 5$ mm et $L = 6$ cm). Si on divise le volume typique que l'on mesure pour les bulles (~ 1 μL) par ce préfacteur, on aboutit à une épaisseur typique de film de quelques μm.

La figure VI.9 présente les variations d'épaisseurs mesurées e en fonction de la vitesse d'entraînement V en échelle logarithmique. Pour des vitesses variant de 1 cm/s à légèrement

plus de 2 m/s, nous mesurons des épaisseurs d'air entrainé allant de 800 nm à 15 μm. De plus e semble suivre une loi d'échelle de type $e \sim V^n$ avec $n = 0,6 \pm 0,05$. La ligne pointillée est un ajustement de pente $0,6$.

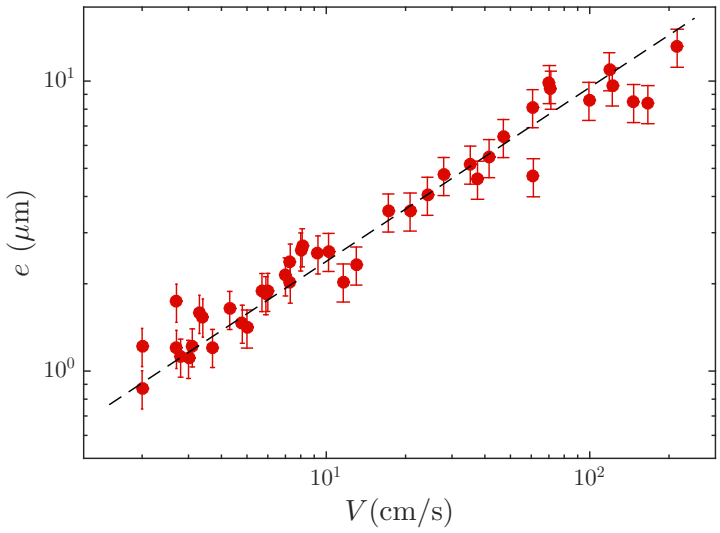


Fig. VI.9 : Epaisseur du film d'air mesurée e en fonction de la vitesse d'entraînement du cône superhydrophobe V. La ligne pointillée noire montre un ajustement de la forme $e \sim V^{0.6}$.

VI.4 Discussion

VI.4.1 Textures et entraînement de fluides

L'expérience menée dans cette partie est en fait une expérience d'entraînement de fluide. Le fluide entraîné (de l'air) est mouillant sur le substrat. La présence de textures est absolument nécessaire à l'entraînement d'air dans les gammes de vitesses explorées. Nous avons réalisé les mêmes expériences avec un objet hydrophobe non texturé, la ligne de contact est légèrement déformée par le mouvement de l'objet mais l'air n'est pas entraîné si le substrat est lisse. Avec un substrat présentant des rugosités de l'ordre de quelques centaines de microns la ligne de contact peut ponctuellement rester accrochée. La descente de l'objet peut alors provoquer le piégeage d'un film d'air instable, qui démouille en quelques dizaines de millisecondes.

Dans le cas superhydrophobe, la configuration est complètement différente : une couche d'air est piégée dans les textures. Le contact liquide solide est donc limité au haut des textures déposées sur l'objet entraîné. La très faible densité surfacique de défauts obtenue en déposant du Glaco annule donc quasiment le contact entre les phases liquide et solide. On peut donc considérer qu'on est dans un cas complètement mouillant, car les entraînements effectués sont des entraînements d'air sur un composite d'air à $\simeq 99,9\%$ et de solide à $\simeq 0,01\%$. Des expériences d'entrainement de fluides visqueux mouillants ont montré que les lois classiques

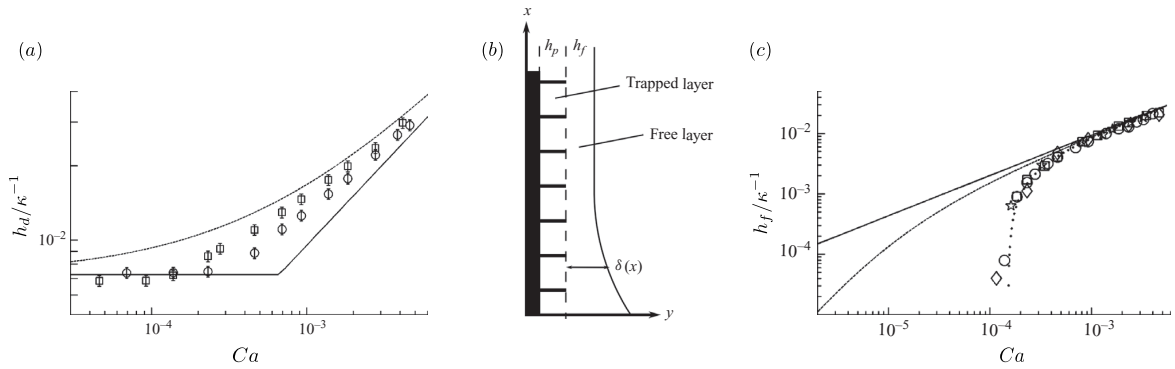


Fig. VI.10 : (a) Epaisseur h_d (adimensionnée par la longueur capillaire) du film d'huile silicone entraîné par une surface décorée de piliers de hauteur $h_p \simeq 10\ \mu$m en fonction du nombre capillaire. Les ronds (respectivement les carrés) correspondent aux épaisseurs entraînées par des surfaces présentant une faible (respectivement une forte) densité de piliers. La ligne pleine représente la plus grande des valeurs h_p et de l'épaisseur prédite par la loi de Landau-Levich, la ligne pointillée représente la limite dans laquelle h_d serait égale à la somme de h_p et de l'épaisseur prédite par Landau-Levich. (b) Modélisation de l'entraînement par une surface texturée : $h_d = h_p + h_f$. (c) Mêmes données que (a), mais cette fois-ci ce sont les variations de h_f qui sont présentées en fonction du nombre capillaire. Les trois figures sont extraites de [137].

d'entraînement peuvent être retrouvées avec des substrats texturés, à condition que les épaisseurs entraînées soient supérieures à la hauteur des textures [137], comme le montre la figure VI.10.

Dans l'expérience discutée les textures ont des hauteurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, et les plus petits volumes de bulles que nous mesurons correspondent à des épaisseurs entrainées quasiment micrométriques. Nous considérons donc que les textures permettent de rendre le substrat mouillant à l'air, sans interférer avec les phénomènes d'entraînement, sauf peut-être pour les plus petites épaisseurs entraînées. Nous nous attendons donc à retrouver des lois d'entraînement classiques, hormis aux basses vitesses d'immersion.

VI.4.2 Un entraînement visqueux comme un autre ?

La loi de puissance obtenue, avec un exposant compris proche de $0,6$, fait penser à un entraînement de type Landau-Levich-Derjaguin (LLD) [138], [139]. Il est rare d'effectuer des entraînements visqueux à des vitesses de l'ordre du m/s mais le paramètre à prendre en compte est le nombre capillaire $\eta V/\gamma$, qui permet de comparer les forces capillaires aux forces visqueuses. Le fluide entraîné est dans notre cas de l'air et sa faible viscosité ($\eta_{air} = 2 \cdot 10^{-5}$ Pa.s) nous place dans la gamme de nombres capillaires correspondant aux descriptions de LLD : $Ca < 10^{-3}$. Il est donc possible de considérer nos expériences d'immersion comme des entraînements de Landau-Levich en miroir, où on inverse les phases liquide et gazeuse, tel que représenté sur la figure VI.11.

a) Entraînements visqueux : modèles de Landau-Levich-Derjaguin

L'objet superhydrophobe forme un ménisque de taille κ^{-1} lorsqu'il est partiellement immergé. Lorsque le substrat est en mouvement, le ménisque est très légèrement déformé et

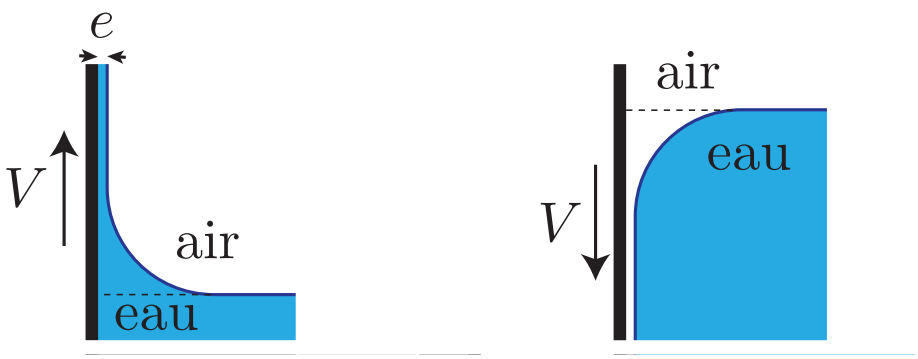


Fig. VI.11 : Représentation schématique de deux expériences. A gauche, un entraînement "classique" d'un film d'eau d'épaisseur e dans l'air sur une plaque hydrophile se déplaçant à vitesse V. A droite, l'expérience inverse, faisant l'objet de cette étude, d'entraînement d'air dans l'eau, sur un substrat aérophile.

forme un ménisque dynamique de longueur l ($l \ll \kappa^{-1}$). Un schéma du ménisque déformé fait l'objet de la figure VI.12.

La vitesse dans le ménisque dynamique est de l'ordre de la vitesse de la plaque, l'épaisseur du ménisque est de l'ordre de l'épaisseur du film. La courbure passe de κ à 0 sur la longueur l. On peut donc écrire l'équation de Navier-Stokes en loi d'échelle dans ce ménisque dynamique, qui équilibre les forces volumiques visqueuse et capillaire :

$$\frac{\eta_{air} V}{e^2} \sim \frac{\gamma \kappa}{l}$$

On trouve ensuite une condition entre e et l en raccordant les pressions dans les deux ménisques, donc leurs deux courbures. Le ménisque dynamique est presque plat, on l'approche donc par la dérivée seconde de son profil, en ordre de grandeur e/l^2. L'égalité des courbures s'écrit donc :

$$\frac{e}{l^2} \sim \kappa$$

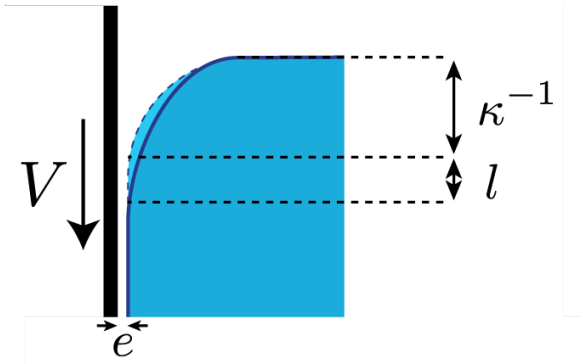


Fig. VI.12 : Le ménisque statique (plus clair) de longueur κ^{-1} est allongé par le mouvement de la plaque d'une longueur $l \ll \kappa^{-1}$, et se raccorde au film entraîné, d'épaisseur e.

En réinjectant la variation déduite de cette expression $l \sim \sqrt{\kappa^{-1} e}$ dans la précédente, on obtient la variation classique :

$$e \sim \kappa^{-1} Ca^{2/3}$$

Le calcul précis permet d'accéder au préfacteur qui vaut $0,94$.

Le problème est ici inversé : la poussée d'Archimède joue un rôle symétrique de la gravité dans le cas "classique". La condition de validité de la loi de LLD reste cependant la même : les forces capillaires l'emportent sur la poussée d'Archimède tant que

$$\frac{\gamma\kappa}{l} \gg \rho_{eau} g$$

Dans ce régime on peut toujours écrire la relation $l \sim \kappa^{-1} \cdot Ca^{1/3}$, on a alors :

$$\frac{\gamma\kappa}{\kappa^{-1} \cdot Ca^{1/3}} \gg \rho_{eau} g$$

Ce qui revient à la condition $Ca < 10^{-3}$, avec le nombre capillaire pris dans l'air : $Ca = \frac{\eta_{air} V}{\gamma}$.

b) Confrontation des données expérimentales au modèle

Nous confrontons les données expérimentales à la loi de LLD sur la figure VI.13. Celle-ci présente les épaisseurs mesurées en fonction du nombre capillaire des entraînements en échelle logarithmique, avec un ajustement de pente 2/3 et de préfacteur 2.54 mm ($\simeq 0.94\kappa^{-1}$).

L'ajustement capture de manière très convenable les variations d'épaisseur en fonction du nombre capillaire, en particulier pour les vitesses basses et intermédiaires. Aux hautes

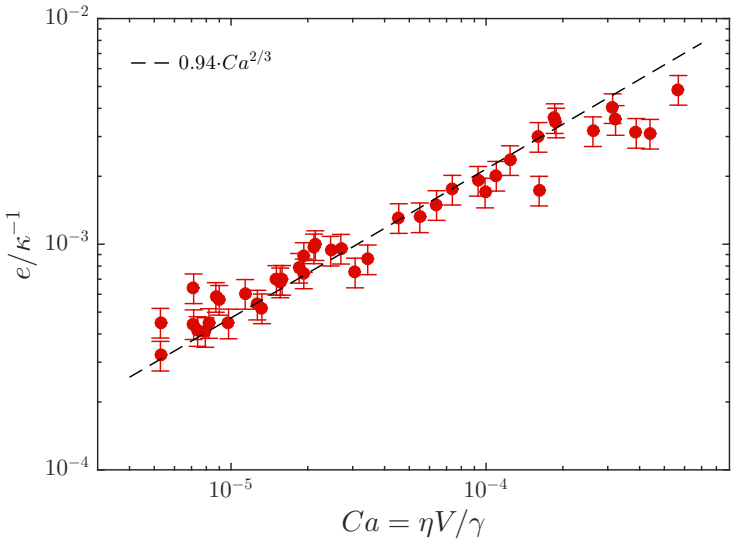


Fig. VI.13 : Epaisseur du film entraîné, adimensionnée par la longueur capillaire, en fonction de la vitesse d'entraînement adimensionnée (qui est le nombre capillaire), en échelle logarithmique. La ligne pointillée représente la variation prévue par la loi de Landau-Levich.

vitesses les épaisseurs mesurées sont légèrement inférieures à celles prévues par le modèle de LLD. Il peut paraître étonnant de capturer les variations d'épaisseur de film avec le même préfacteur que dans le cas de l'entraînement de liquide. Si les ingrédients physiques sont les mêmes (ce qui implique qu'on attend bien une variation $e \sim Ca^{2/3}$), la condition au contact de la couche d'air et du bain liquide est proche du non-glissement du fait du contraste de viscosités des phases, alors que dans le LLD classique, la condition est une condition de glissement pur. On pourrait donc attendre un préfacteur plus faible que $0,94$.

Dans la zone des basses vitesses l'incertitude sur les mesures de volume de bulles est la plus grande, et certaines épaisseurs mesurées sont supérieures aux valeurs prévues par le modèle. Nous interprétons cet écart au modèle soit comme une limite expérimentale soit comme un léger effet des textures. Nous avons discuté dans la partie VI.4.1 la proximité des tailles de textures et des plus faibles épaisseurs de film mesurées. Il est donc possible qu'aux nombres capillaires inférieurs à 10^{-5} l'influence des textures à la surface du cône ne soit pas tout à fait négligeable et conduise à un léger surentraînement d'air.

Aux hauts nombres capillaires, la mesure de la vitesse devient moins précise car nous atteignons les limites de notre mécanisme d'entraînement. On peut également penser qu'aux nombres capillaires où l'écart au modèle commence à être significatif ($\sim 10^{-4}$) la poussée d'Archimède n'est plus tout à fait négligeable. En utilisant un préfacteur différent, on peut tout à fait faire passer un ajustement de pente 1/2 par une partie importante des points, et en particulier ceux à haut nombre capillaire.

Il faudrait donc élargir la gamme de nombres capillaires explorée, de part et d'autre de nos expériences, pour consolider la pente 2/3.

Les vitesses les plus basses que nous ayons utilisées sont de l'ordre du centimètre par seconde, il est donc tout à fait possible expérimentalement de les réduire. Le problème se situe plutôt dans les épaisseurs d'air entraînées à ces nombres capillaires, qui deviendraient comparables à la hauteur des textures. Notons qu'avec la variation $e = 0.94\kappa^{-1} \cdot Ca^{2/3}$, l'entraînement d'un film d'air de 300 nm (à peu près l'épaisseur des textures déposées avec du Glaco) se fait à $4,6$ mm/s. En immergeant nos cônes à des vitesses inférieures au cm/s, nous nous attendons à un entraînement d'une épaisseur constante d'air, de la hauteur des textures. Nous avons d'ailleurs réalisé des immersions à des vitesses de quelques mm/s, sans observer de bulles. Peut-être est-ce également dû au drainage qui devient selon le modèle de Jeffreys infiniment long pour les petites épaisseurs de film. Or nous ne pouvons attendre trop longtemps après l'immersion car si une bulle apparaissait en un temps plus long qu'une dizaine de minutes son volume serait très susceptible d'être perturbé par les échanges gazeux avec l'eau. Il est également envisageable qu'aux plus faibles nombres capillaires les bulles deviennent tout simplement trop petites pour être observées avec un simple appareil photo. Une conséquence de ce dont nous discutons ici est que la taille des textures hydrophobes fixe la vitesse minimale d'entraînement d'air. Une immersion à une vitesse telle que l'épaisseur prévue par la loi de LLD est inférieure à la hauteur h_p des textures conduira selon l'étude de Jacopo [137] à un entraînement d'un film d'épaisseur h_p. Nous n'avons pas vérifié cette hypothèse.

Du côté des hautes vitesses, on peut imaginer aller un peu plus loin, mais il sera difficile d'atteindre des vitesses supérieures à $\simeq 5$ m/s. Ceci ne nous permettrait pas d'élargir fortement la gamme des nombres capillaires explorée dans nos expériences. Une idée serait

d'augmenter la viscosité du fluide entraîné. Avec une huile silicone très peu visqueuse (de l'ordre de 10^{-3} Pa.s, on obtiendrait des nombres capillaires de l'ordre de 10^{-3} à des vitesses tout à fait accessibles avec notre dispositif, de l'ordre du centimètre par seconde. Le drainage serait beaucoup plus long car la poussée d'Archimède serait beaucoup plus faible, car $\rho_{eau} - \rho_{huile} \simeq 40$ kg/m^3. L'huile ne se dissolvant pas dans l'eau, nous pourrions néanmoins attendre la fin du drainage sans craindre que les échanges entre le bain et le liquide entraîné faussent les mesures. Ceci permettrait également de confirmer la validité de nos mesures d'épaisseur avec un fluide différent de l'air.

VI.4.3 Influence de la viscosité du bain

Des expériences d'entraînement d'air précédant nos travaux ont montré que les épaisseurs entraînées dépendent faiblement de la viscosité du bain [140]. Il faut noter que cette étude porte sur des expériences de démouillage dynamique sur des substrats de très basse énergie de surface. La ligne de contact joue donc un rôle très important, et la vitesse critique d'entraînement observée par Marchand *et al.* dépend également de la viscosité du bain. Dans notre cas le fluide entraîné est mouillant et serait toujours présent, car piégé dans les textures, quelle que soit la vitesse de plongée du cône. La ligne de contact liquide/air/solide n'a donc pas à démouiller car elle est quasiment inexistante, réduite au contact entre le haut des textures superhydrophobes et le bain, sur une surface extrêmement réduite.

Nous avons néanmoins changé la viscosité du bain entre 1 et 300 mPa.s en utilisant des mélanges eau/glycérol. Ces mélanges ont des tensions de surface et des densités légèrement inférieures (respectivement supérieures) à celle de l'eau, leurs valeurs sont tirées de [141]. Les épaisseurs mesurées pour les entrainements d'air dans les bains de différentes viscosités

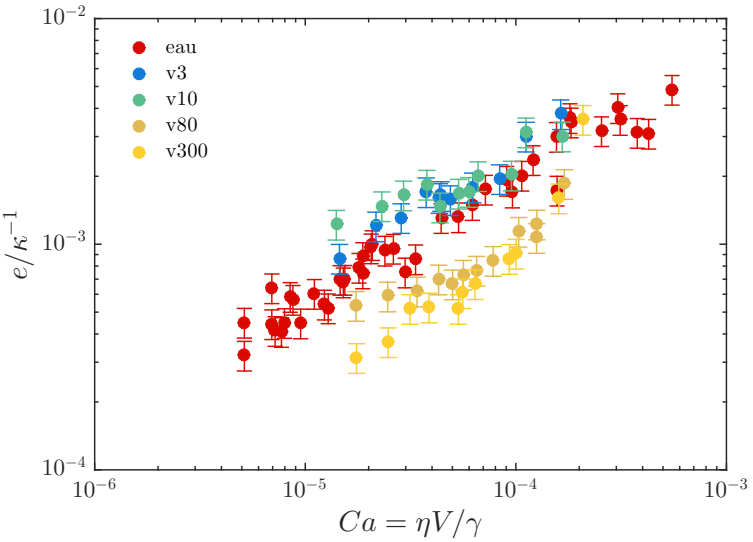


Fig. VI.14 : Epaisseurs d'air adimensionnées par la longueur capillaire en fonction du nombre capillaire pour cinq liquides différents : de l'eau et quatre mélanges eau/glycérol de viscosités dynamiques 3, 10, 80 et 300 mPa.s.

en fonction des nombres capillaires font l'objet de la figure VI.14.

La viscosité du bain ne semble pas avoir une influence significative sur les épaisseurs entrainées pour les faibles viscosités, 3 et 10 mPa.s : les épaisseurs mesurées sont très proches de celles obtenues avec l'eau. Pour les viscosités supérieures les épaisseurs mesurées sont sensiblement inférieures (d'un facteur 3 à 4) à celles que nous mesurons en utilisant un bain d'eau. L'épaisseur entraînée est toujours une fonction croissante du nombre capillaire mais nous n'avons pas exploré une gamme suffisante de vitesses pour établir si les deux grandeurs sont liées par une loi d'échelle.

Il peut paraître étonnant que la viscosité du bain joue un rôle ici. Nous pouvons cependant imaginer que la condition à la limite film/bain passe progressivement d'un glissement partiel aux faibles viscosités de liquide à un non-glissement total. Ceci semble confirmé par le fait que les épaisseurs entraînées s'échelonnent avec la viscosité. Un calcul complet du préfacteur pourrait amener un élément de réponse à ces questions.

VI.5 Conclusion : efficacité de l'entraînement d'air

Un corps superhydrophobe entraîne une épaisseur d'air lorsqu'il est immergé. Malgré le fait que l'air soit un fluide très peu visqueux, l'entraînement suit la loi classique établie pour des fluides visqueux tant qu'on reste dans sa gamme d'application, à savoir un nombre capillaire dans l'écoulement $Ca \ll 10^{-3}$. La viscosité du bain dans lequel se fait l'immersion semble cependant jouer un rôle non-prédit par la théorie utilisée ici. D'autres expériences seraient donc bienvenues, en particulier des répétitions de celles qui ont été effectuées ici avec des objets avec des géométries différentes, qui pourraient permettre de guider la phase gazeuse vers un point d'accumulation.

Nous avons vérifié qu'il était possible d'entraîner des épaisseurs d'air supérieures à la taille des textures couvrant le substrat, dans notre cas quelques centaines de nanomètres (bien que nous n'ayons pas fait varier ce dernier paramètre). Les vitesses d'immersion correspondantes sont de quelques millimètres par seconde. En dessous de cette vitesse les surfaces sont toujours couvertes d'un plastron et nous nous attendons à ce que l'épaisseur entraînée soit proche de la hauteur des textures. Cette longueur fixe donc la vitesse minimale d'entraînement d'air. Les poils hydrophobes couvrant l'abdomen de l'argyronète ou les élytres des notonectes sont longs de plusieurs microns. Il est peu probable que ces animaux entraînent un film d'air plus épais que ces textures, les vitesses d'immersion correspondantes sont de l'ordre d'un mètre par seconde, difficilement accessibles pour des animaux centimétriques qui devraient développer des accélérations de l'ordre de $10g$.

Comparons à présent les volumes d'air entraînés respectivement par une notonecte profilée et une argyronète sphérique. La notonecte est longue d'une longueur $L \sim 1$ cm et a une dimension transverse $r \sim 1$ mm. Le corps de l'argyronète a un rayon $R \sim 3$ mm, les deux animaux ont donc des volumes comparables. En admettant que ces deux insectes parviennent à se placer dans un régime optimal d'entraînement, la notonecte entraîne une épaisseur $e \sim 10$ μm, soit un volume Ω_n d'ordre $rLe = 0,1$ mm^3. L'argyronète entraîne une cavité sphérique de volume Ω_a proche du sien, d'ordre de grandeur $R^3 \simeq 300 \cdot \Omega_n$.

Si on impose une masse équivalente pour les deux animaux et qu'on veut des volumes d'air entraînés égaux on obtient le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} r^2 L \sim R^3 \\ \\ rLe \sim R^3 \end{cases}$$

Ce qui impose nécessairement $r \sim e$. Pour maximiser le volume d'air entraîné la stratégie de l'argyronète est donc toujours la meilleure. Hors de ces contraintes on pourrait imaginer des systèmes différents pour entraîner de grandes quantités d'air. Une roue superhydrophobe tournant, au niveau d'une interface air/eau, à quelques mètres par seconde à sa périphérie entraînerait en continu un film d'air épais de quelques dizaines de micromètres. On pourrait imaginer un système de récolte quelque part dans l'eau pour accumuler ainsi de grands volumes d'air sous l'eau.

Conclusion

Au cours de nos travaux de thèse, nous avons étudié différents exemples d'activation de matériaux superhydrophobes. Nous avons ainsi identifié plusieurs manières de modifier les propriétés de mouillage de surfaces texturées.

Les paramètres sur lesquels nous avons joués sont la mollesse, la possibilité de déformer des substrats superhydrophobes et leur mouvement.

Nous avons d'abord tenté de changer le module élastique d'une surface texturée, sans changer les rugosités de surface. Notre but était de tester l'influence de la mollesse des piliers couvrant un substrat superhydrophobe sur ses propriétés de mouillage. Des limitations expérimentales nous ont empêché d'isoler ce seul paramètre : les changements de mollesse s'accompagnent dans ce cas d'une dégradation des textures. Cette étude nous a amenés à utiliser différentes techniques de microscopie optique et électronique. Malgré le fait que l'étude soit incomplète, notre conclusion est que dans le domaine de modules élastiques que nous avons exploré, la mollesse ne semble pas jouer un rôle prépondérant. Le facteur semblant jouer de manière plus importante est la densité de textures, comme le décrit la littérature pour les surfaces rigides. Cette étude est présentée dans le deuxième chapitre.

Nous avons à nouveau utilisé des surfaces texturées molles, mais dans le but de les déformer. En leur imposant une extension, nous avons changé les distances entre textures. Dans l'état Cassie, nous avons ainsi montré qu'il est possible de diminuer de manière réversible et continue l'hystérèse d'angle de contact de moitié avec les surfaces que nous utilisons. Cette baisse de l'adhésion s'accompagne également d'une moindre résistance à l'empalement de gouttes, du fait également de la dilution des piliers. Cette expérience permet enfin de tirer un avantage de l'état Wenzel. La très grande hystérèse d'angle de contact, caractéristique de l'empalement, permet de transmettre la déformation du substrat au liquide piégé dans les textures. Il est ainsi possible d'augmenter le rayon de contact d'une goutte d'un facteur supérieur à deux, et de choisir les angles de contact dans une gamme large de plus de 90°. Là encore, cette activation des propriétés de mouillage est une conséquence des déformations élastiques imposées aux substrats, elle est donc contrôlable et réversible. Ces travaux font l'objet du troisième chapitre.

Nous avons ensuite montré, dans le quatrième chapitre, qu'il était possible de modifier le temps de contact de gouttes impactant des surfaces non-mouillantes non plus molles, mais flexibles. Les rebonds de gouttes sont, dans notre expérience, contrôlés par l'oscillation de la membrane, dont nous contrôlons la période en tendant de manière contrôlée le dispositif que nous avons appelé "trampoline à gouttes". Le temps de contact des gouttes frappant la membrane élastique dépend également de leur taille et de leur capacité à se déformer. Nous

avons modélisé l'interaction entre les objets oscillants que sont les gouttes et les trampolines, l'échelle de temps que nous en tirons rend compte des temps de contact mesurés expérimentalement. Nous avons montré que deux cas limites d'utilisation de ce modèle permettait également de capturer les comportements des deux objets pris séparément. Nous avons également mesuré et caractérisé les déflexions de membranes. L'utilisation du trampoline dans la gamme de vitesses que nous avons étudiée permet de changer continument le temps de contact d'une goutte entre sa valeur sur substrat rigide jusqu'à moins de 30% de celle-ci.

Dans l'expérience du trampoline, nous contrôlons un paramètre de mouillage, le temps de contact de gouttes, en changeant la tension dans les membranes utilisées. Le décrochement du liquide est une conséquence de la remontée du trampoline suite à sa déflexion causée par l'impact de gouttes. Nous avons caractérisé le temps et l'amplitude de ce mouvement, mais celui-ci reste une conséquence de l'inertie de la goutte. Pour cette raison, nous avons souhaité imposer des mouvements contrôlés à des substrats superhydrophobes sur lesquels reposent des gouttes. Nous avons donc utilisé un pot vibrant en régime impulsionnel pour contrôler plus précisément la position des surfaces et observé de très belles formes de gouttes que nous avons décrites. La phase d'accélération des solides entraîne un étalement du liquide, comparable à celui observé lors d'impacts de gouttes. Lorsque le substrat est décéléré, la goutte est séparée en deux parties, la première décollant tandis que la seconde reste accrochée pendant un temps plus long. Du fait de l'étalement, les deux sous-parties de la gouttes suivent des dynamiques différentes que nous avons caractérisées. Une conséquence de l'existence de ces deux dynamiques distinctes est la formation d'une cavité liquide dont nous pouvons modifier la forme en jouant sur le mouillage du liquide sur le substrat en mouvement. Cette expérience fait l'objet du cinquième chapitre.

Nous avons enfin réutilisé le déplacement de surfaces superhydrophobes pour entraîner de l'air sous l'eau. Notre dernier chapitre traite de la quantité d'air immergée lorsqu'un substrat texturé traverse une interface air/eau. L'expérience que nous avons utilisée nous a permis d'accéder au volume total d'air entraîné, qui correspond initialement à un film accroché aux parois du substrat. Du volume nous avons déduit l'épaisseur du film, et nous avons montré que cette épaisseur est contrôlée par la vitesse d'entraînement. La loi reliant ces deux grandeurs semble proche la loi de Landau-Levich-Derjaguin, qui décrit l'entraînement de fluides visqueux mouillants sur des plaques en mouvement. Nous avons effectué des entraînements d'air à des vitesses de l'ordre du mètre par seconde, mais ces expériences correspondent toujours à un régime dominé par les effets visqueux, du fait de la faible viscosité du fluide entraîné.

Nous avons apporté un certain nombre de réponses aux questions que nous avons posées, d'autres restent plus ouvertes. Dans les parties finales des différents chapitres nous avons référencé quelques pistes de recherches qui pourraient s'inscrire dans la continuité des travaux que nous avons effectués, ou qui permettraient d'approcher différemment les problèmes étudiés.

Bibliographie

[1] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, M. Fermigier & C. . . Clanet ; *Gouttes, bulles, perles et ondes* (Belin Paris) (2002). 1, 5

[2] T. Young ; «An essay on the cohesion of fluids» ; Philosophical Transactions of the Royal Society of London **95**, p. 65–87 0261–0523 (1805). 2

[3] C. Furmidge ; «Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention» ; Journal of colloid science **17**, p. 309–324 4, 34, 46

[4] D. Quéré ; «Wetting and roughness» ; Annu. Rev. Mater. Res. **38**, p. 71–99 5, 47

[5] R. H. Dettre & R. E. Johnson ; *Contact Angle Hysteresis* ; tome 43 ; p. 136–144 (American Chemical Society) (1964). 5, 6

[6] R. N. Wenzel ; «Resistance of solid surfaces to wetting by water» ; Industrial and Engineering Chemistry **28**, p. 988–994 0019–7866 (1936). 6

[7] A. Cassie & S. Baxter ; «Wettability of porous surfaces» ; Transactions of the Faraday Society **40**, p. 546–551 (1944). 7

[8] A. Lafuma & D. Quéré ; «Superhydrophobic states» ; Nature materials **2**, p. 457–460 9, 13

[9] L. Mahadevan & Y. Pomeau ; «Rolling droplets» ; Physics of fluids **11**, p. 2449 (1999). 9

[10] J. F. Joanny & P. G. de Gennes ; «A model for contact angle hysteresis» ; The Journal of Chemical Physics **81**, p. 552–562 (1984). 10, 35, 46

[11] M. Reyssat & D. Quéré ; «Contact Angle Hysteresis Generated by Strong Dilute Defects» ; The Journal of Physical Chemistry B **113**, p. 3906–3909 10, 11, 35, 46

[12] M. Rivetti, J. Teisseire & E. Barthel ; «Surface Fraction Dependence of Contact Angles Induced by Kinks in the $$Triple Line» ; Physical Review Letters **115**, p. 016 101– (2015). 11

[13] W. Choi, A. Tuteja, J. M. Mabry, R. E. Cohen & G. H. McKinley ; «A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces» ; Journal of colloid and interface science **339**, p. 208–216 11, 40, 55

[14] A. T. Paxson & K. K. Varanasi ; «Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces» ; Nature communications **4**, p. 1492 (2013). 11, 12, 35

[15] F. Schellenberger, N. Encinas, D. Vollmer & H.-J. Butt ; «How Water Advances on Superhydrophobic Surfaces» ; Physical Review Letters **116**, p. 096 101– (2016). 11, 12

[16] D. Richard, C. Clanet & D. Quéré ; «Contact time of a bouncing drop» ; Nature **417**, p. 811 (2002). 12, 60

[17] M. Reyssat, A. Pépin, F. Marty, Y. Chen & D. Quéré ; «Bouncing transitions on microtextured materials» ; EPL (Europhysics Letters) **74**, p. 306 (2006). 13, 48

[18] D. Bartolo, C. Josserand & D. Bonn ; «Singular jets and bubbles in drop impact» ; Physical review letters **96**, p. 124 501 13, 48, 59, 89

[19] P. Papadopoulos, L. Mammen, X. Deng, D. Vollmer & H.-J. Butt ; «How superhydrophobicity breaks down» ; Proceedings of the National Academy of Sciences **110**, p. 3254–3258 13

[20] G. McHale, S. Aqil, N. Shirtcliffe, M. Newton & H. Y. Erbil ; «Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface» ; Langmuir **21**, p. 11 053–11 060 13

[21] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh & K. Tsujii ; «Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure» ; The Journal of Physical Chemistry **100**, p. 19 512–19 517 14

[22] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh & K. Tsujii ; «Super-water-repellent fractal surfaces» ; Langmuir **12**, p. 2125–2127 14

[23] A. Singh, L. Steely & H. R. Allcock ; «Poly [bis (2, 2, 2-trifluoroethoxy) phosphazene] superhydrophobic nanofibers» ; Langmuir **21**, p. 11 604–11 607 14

[24] I. A. Larmour, S. E. Bell & G. C. Saunders ; «Remarkably simple fabrication of superhydrophobic surfaces using electroless galvanic deposition» ; Angewandte Chemie **119**, p. 1740–1742 14

[25] T. Mouterde ; *Matériaux multifonctions : antipluie, antibuée, antireflets* ; Thèse de doctorat ; Ecole Polytechnique (2017). 14, 79

[26] P. Bourrianne ; *Non-mouillant et température* ; Thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie (2016). 14, 32

[27] J. Bico, C. Marzolin & D. Quéré ; «Pearl drops» ; EPL (Europhysics Letters) **47**, p. 220 0295–5075 (1999). 15, 16

[28] D. Öner & T. J. McCarthy ; «Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability» ; Langmuir **16**, p. 7777–7782 (2000). 15, 16, 31

[29] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley & R. E. Cohen ; «Designing Superoleophobic Surfaces» ; Science **318**, p. 1618–1622 (2007). 15, 16

[30] J. M. Shaw, J. D. Gelorme, N. C. LaBianca, W. E. Conley & S. J. Holmes ; «Negative photoresists for optical lithography» ; IBM Journal of Research and Development **41**, p. 81–94 (1997). 15, 42

[31] K. K. Lau, J. Bico, K. B. Teo, M. Chhowalla, G. A. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley & K. K. Gleason ; «Superhydrophobic carbon nanotube forests» ; Nano letters **3**, p. 1701–1705 (2003). 16

[32] F. Marty, L. Rousseau, B. Saadany, B. Mercier, O. Français, Y. Mita & T. Bourouina ; «Advanced etching of silicon based on deep reactive ion etching for silicon high aspect ratio microstructures and three-dimensional micro- and nanostructures» ; Microelectronics Journal **36**, p. 673–677 (2005). 16, 22

[33] R. W. Style, A. Jagota, C.-Y. Hui & E. R. Dufresne ; «Elastocapillarity : Surface Tension and the Mechanics of Soft Solids» ; Annual Review of Condensed Matter Physics **8**, p. 99–118 (2017). 18, 19

[34] S. J. Park, B. M. Weon, J. San Lee, J. Lee, J. Kim & J. H. Je ; «Visualization of asymmetric wetting ridges on soft solids with X-ray microscopy» ; Nature communications **5** (2014). 19

[35] R. W. Style, Y. Che, S. J. Park, B. M. Weon, J. H. Je, C. Hyland, G. K. German, M. P. Power, L. A. Wilen & J. S. Wettlaufer ; «Patterning droplets with durotaxis» ; Proceedings of the National Academy of Sciences **110**, p. 12 541–12 544 19, 20

[36] D. Vella & L. Mahadevan ; «The "cheerios effect"» ; American journal of physics **73**, p. 817–825 20

[37] S. Karpitschka, A. Pandey, L. A. Lubbers, J. H. Weijs, L. Botto, S. Das, B. Andreotti & J. H. Snoeijer ; «Liquid drops attract or repel by the inverted Cheerios effect» ; Proceedings of the National Academy of Sciences **113**, p. 7403–7407 20, 21

[38] E. P. Plueddemann ; *Chemistry of Silane Coupling Agents* ; p. 31–54 (Springer US, Boston, MA) (1991). 21

[39] M. Callies-Reyssat ; *Splendeur et misère de l'effet lotus* ; Thèse de doctorat ; université Paris 7-Denis Diderot PARIS VI (2007). 22

[40] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller & G. M. Whitesides ; «Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)» ; Analytical Chemistry **70**, p. 4974–4984 (1998). 22

[41] D. Fuard, T. Tzvetkova-Chevolleau, S. Decossas, P. Tracqui & P. Schiavone ; «Optimization of poly-di-methyl-siloxane (PDMS) substrates for studying cellular adhesion and motility» ; Microelectronic Engineering **85**, p. 1289–1293 (2008). 22

[42] H.-J. Butt, W. J. P. Barnes, A. del Campo, M. Kappl & F. Schonfeld ; «Capillary forces between soft, elastic spheres» ; Soft Matter **6**, p. 5930–5936 (2010). 26

[43] D. Paretkar, X. Xu, C.-Y. Hui & A. Jagota ; «Flattening of a patterned compliant solid by surface stress» ; Soft Matter **10**, p. 4084–4090 (2014). 29, 36

[44] M. K. Chaudhury, M K & G. Whitesides ; «Correlation Between Surface Free Energy and Surface Constitution» ; Science **255**, p. 1230 (1992). 29

[45] L. Aoun, P. Weiss, A. Laborde, B. Ducommun, V. Lobjois & C. Vieu ; «Microdevice arrays of high aspect ratio poly(dimethylsiloxane) pillars for the investigation of multicellular tumour spheroid mechanical properties» ; Lab on a Chip **14**, p. 2344–2353 (2014). 31

[46] D. Chandra, S. Yang, A. A. Soshinsky & R. J. Gambogi ; «Biomimetic Ultrathin Whitening by Capillary-Force-Induced Random Clustering of Hydrogel Micropillar Arrays» ; ACS Applied Materials & Interfaces **1**, p. 1698–1704 (2009). 31

[47] N. Thanh-Vinh, H. Takahashi, K. Matsumoto & I. Shimoyama ; «Two-axis MEMS-based Force Sensor for Measuring the Interaction Forces during the Sliding of a Droplet on a Micropillar Array» ; Sensors and Actuators A : Physical 35

[48] T. Tanaka, S.-T. Sun, Y. Hirokawa, S. Katayama, J. Kucera, Y. Hirose & T. Amiya ; «Mechanical instability of gels at the phase transition» ; Nature **325**, p. 796–798 (1987). 36

[49] R. Thévenin ; *Superhydrophobie active* ; Thèse de doctorat ; Ecole Polytechnique (2014). 37, 109

[50] D.-M. Drotlef, P. Blümler, P. Papadopoulos & A. del Campo ; «Magnetically Actuated Micropatterns for Switchable Wettability» ; ACS Applied Materials & Interfaces **6**, p. 8702–8707 (2014). 37

[51] Y. Zhu, D. S. Antao, R. Xiao & E. N. Wang ; «Real-Time Manipulation with Magnetically Tunable Structures» ; Advanced Materials **26**, p. 6442–6446 (2014). 37, 38, 39

[52] J. W. Tavacoli, P. Bauer, M. Fermigier, D. Bartolo, J. Heuvingh & O. du Roure ; «The fabrication and directed self-assembly of micron-sized superparamagnetic non-spherical particles» ; Soft Matter **9**, p. 9103–9110 (2013). 37

[53] B. Audoly & Y. Pomeau ; *Elasticity and Geometry : from hair curls to the non-linear response of shells* (Oxford) (2010). 38

[54] X. Yao, Y. Hu, A. Grinthal, T.-S. Wong, L. Mahadevan & J. Aizenberg ; «Adaptive fluid-infused porous films with tunable transparency and wettability» ; Nat Mater **12**, p. 529–534 (2013). 40

[55] J. Zhang, X. Lu, W. Huang & Y. Han ; «Reversible Superhydrophobicity to Superhydrophilicity Transition by Extending and Unloading an Elastic Polyamide Film» ; Macromolecular Rapid Communications **26**, p. 477–480 (2005). 40

[56] W.-K. Lee, W.-B. Jung, S. R. Nagel & T. W. Odom ; «Stretchable Superhydrophobicity from Monolithic, Three-Dimensional Hierarchical Wrinkles» ; Nano Letters **16**, p. 3774–3779 (2016). 40

[57] M. Pezzulla, S. A. Shillig, P. Nardinocchi & D. P. Holmes ; «Morphing of geometric composites via residual swelling» ; Soft Matter **11**, p. 5812–5820 (2015). 41

[58] W. Barthlott & C. Neinhuis ; «Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces» ; Planta **202**, p. 1–8 42

[59] A. Hourlier-Fargette, A. Antkowiak, A. Chateauminois & S. Neukirch ; «Role of uncrosslinked chains in droplets dynamics on silicone elastomers» ; Soft Matter **13**, p. 3484–3491 (2017). 47

[60] A. Lafuma & D. Quéré ; «Superhydrophobic states» ; Nature materials **2**, p. 457–460 49

[61] F. Mugele & J.-C. Baret ; «Electrowetting : from basics to applications» ; Journal of Physics : Condensed Matter **17**, p. R705 (2005). 54

[62] B. Berge & J. Peseux ; «Variable focal lens controlled by an external voltage : An application of electrowetting» ; The European Physical Journal E **3**, p. 159–163 (2000). 55

[63] A. Gauthier, M. Rivetti, J. Teisseire & E. Barthel ; «Role of Kinks in the Dynamics of Contact Lines Receding on Superhydrophobic Surfaces» ; Physical Review Letters **110**, p. 046 101– (2013). 55

[64] E. Cerda & L. Mahadevan ; «Geometry and Physics of Wrinkling» ; Physical Review Letters **90**, p. 074 302– (2003). 56

[65] Y. Li, D. Quéré, C. Lv & Q. Zheng ; «Monostable superrepellent materials» ; Proceedings of the National Academy of Sciences **114**, p. 3387–3392 (2017). 56

[66] J. de Ruiter, R. Lagraauw, D. van den Ende & F. Mugele ; «Wettability-independent bouncing on flat surfaces mediated by thin air films» ; Nat Phys **advance online publication**, p. – (2014). 58, 59

[67] J. M. Kolinski, S. M. Rubinstein, S. Mandre, M. P. Brenner, D. A. Weitz & L. Mahadevan ; «Skating on a Film of Air : Drops Impacting on a Surface» ; Physical Review Letters **108**, p. 074 503– (2012). 58

[68] L. Xu, W. W. Zhang & S. R. Nagel ; «Drop Splashing on a Dry Smooth Surface» ; Physical Review Letters **94**, p. 184 505– (2005). 58

[69] H. Lastakowski, F. Boyer, A. L. Biance, C. Pirat & C. Ybert ; «Bridging local to global dynamics of drop impact onto solid substrates» ; Journal of Fluid Mechanics **747**, p. 103–118 (2014). 60

[70] L. Rayleigh ; *On the capillary phenomena of jets* ; tome 29 (1879). 61

[71] K. Okumura, F. Chevy, D. Richard, D. Quéré & C. Clanet ; «Water spring : A model for bouncing drops» ; EPL (Europhysics Letters) **62**, p. 237 (2003). 61

[72] A. Biance, F. Chevy, C. Clanet, G. Lagubeau & D. Quéré ; «On the elasticity of an inertial liquid shock» ; Journal of Fluid Mechanics **554**, p. 47–66 (2006). 61, 62

[73] J. G. Leidenfrost ; «On the fixation of water in diverse fire» ; Int. J. Heat Mass Transfer **9**, p. 1153–1166 (1756). 61, 102

[74] P. Aussillous & D. Quéré ; «Properties of liquid marbles» ; Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Science **462**, p. 973–999 62

[75] C. Planchette, E. Lorenceau & A.-L. Biance ; «Surface wave on a particle raft» ; Soft Matter **8**, p. 2444–2451 (2012). 62, 66

[76] M. Shirota, M. A. J. van Limbeek, C. Sun, A. Prosperetti & D. Lohse ; «Dynamic Leidenfrost Effect : Relevant Time and Length Scales» ; Physical Review Letters **116**, p. 064 501– (2016). 62

[77] D. Soto, A. B. De Lariviere, X. Boutillon, C. Clanet & D. Quere ; «The force of impacting rain» ; Soft Matter **10**, p. 4929–4934 (2014). 63, 71, 76

[78] S. Gart, J. E. Mates, C. M. Megaridis & S. Jung ; «Droplet Impacting a Cantilever : A Leaf-Raindrop System» ; Physical Review Applied **3**, p. 044 019– (2015). 63

[79] C. J. Howland, A. Antkowiak, J. R. Castrejón-Pita, S. D. Howison, J. M. Oliver, R. W. Style & A. A. Castrejón-Pita ; «It's Harder to Splash on Soft Solids» ; Physical Review Letters **117**, p. 184 502– (2016). 63, 64

[80] R. E. Pepper, L. Courbin & H. A. Stone ; «Splashing on elastic membranes : The importance of early-time dynamics» ; Physics of Fluids **20**, p. 082 103 (2008). 63

[81] T. Vasileiou, J. Gerber, J. Prautzsch, T. M. Schutzius & D. Poulikakos ; «Superhydrophobicity enhancement through substrate flexibility» ; Proceedings of the National Academy of Sciences **113**, p. 13 307–13 312 (2016). 64, 65, 66

[82] P. B. Weisensee, J. Tian, N. Miljkovic & W. P. King ; «Water droplet impact on elastic superhydrophobic surfaces» ; Scientific Reports **6**, p. 30 328 EP – (2016). 64

[83] T. Vasileiou, T. M. Schutzius & D. Poulikakos ; «Imparting Icephobicity with Substrate Flexibility» ; Langmuir **33**, p. 6708–6718 (2017). 64, 66

[84] M. Song, J. Ju, S. Luo, Y. Han, Z. Dong, Y. Wang, Z. Gu, L. Zhang, R. Hao & L. Jiang ; «Controlling liquid splash on superhydrophobic surfaces by a vesicle surfactant» ; Science Advances **3** (2017). 64

[85] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J. A. Taylor, T. Krupenkin & J. Aizenberg ; «Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets» ; ACS Nano **4**, p. 7699–7707 (2010). 64

[86] Y. Liu, L. Moevius, X. Xu, T. Qian, J. M. Yeomans & Z. Wang ; «Pancake bouncing on superhydrophobic surfaces» ; Nature physics **10**, p. 515–519 (2014). 64

[87] L. Courbin, A. Marchand, A. Vaziri, A. Ajdari & H. A. Stone ; «Impact Dynamics for Elastic Membranes» ; Physical Review Letters **97**, p. 244 301– (2006). 65

[88] A. Marchand ; *Mouillage statique et dynamique : Influences géométriques aux échelles moléculaires* ; Thèse de doctorat ; Université Paris VII : Paris Diderot (2011). 65, 85

[89] F. Chevy, A. Chepelianskii, D. Quéré & E. Raphaël ; «Liquid Hertz contact : Softness of weakly deformed drops on non-wetting substrates» ; EPL (Europhysics Letters) **100**, p. 54 002 (2012). 69

[90] S. Ryu, P. Sen, Y. Nam & C. Lee ; «Water Penetration through a Superhydrophobic Mesh During a Drop Impact» ; Physical Review Letters **118**, p. 014 501– (2017). 79, 80

[91] K. R. Sreenivas, P. K. De & J. H. Arakeri ; «Levitation of a drop over a film flow» ; Journal of Fluid Mechanics **380**, p. 297–307 (1999). 82

[92] A. Gauthier ; *Hydrophobie dynamique et Dynamiques hydrophobes* ; Thèse de doctorat ; Ecole Polytechnique (2015). 82

[93] Y. Couder, E. Fort, C. Gautier & A. Boudaoud ; «From bouncing to floating : Noncoalescence of drops on a fluid bath» ; Physical review letters **94**, p. 177 801 (2005). 82

[94] T. Gilet & J. W. M. Bush ; «The fluid trampoline : droplets bouncing on a soap film» ; Journal of Fluid Mechanics **625**, p. 167–203 (2009). 83

[95] Y. Couder & E. Fort ; «Single-Particle Diffraction and Interference at a Macroscopic Scale» ; Physical Review Letters **97**, p. 154 101– (2006). 83

[96] A. Eddi, A. Boudaoud & Y. Couder ; «Oscillating instability in bouncing droplet crystals» ; EPL (Europhysics Letters) **94**, p. 20 004 (2011). 83

[97] X. Noblin, A. Buguin & F. Brochard-Wyart ; «Vibrated sessile drops : Transition between pinned and mobile contact line oscillations» ; The European Physical Journal E **14**, p. 395–404 (2004). 83

[98] P. Brunet, J. Eggers & R. D. Deegan ; «Vibration-Induced Climbing of Drops» ; Physical Review Letters **99**, p. 144 501– (2007). 83

[99] M. Reyssat, F. Pardo & D. Quéré ; «Drops onto gradients of texture» ; EPL (Europhysics Letters) **87**, p. 36 003 (2009). 83

[100] P. Brunet & J. H. Snoeijer ; «Star-drops formed by periodic excitation and on an air cushion–A short review» ; The European Physical Journal-Special Topics **192**, p. 207–226 (2011). 83, 84

[101] C. Clanet, C. Béguin, D. Richard & D. Quéré ; «Maximal deformation of an impacting drop» ; Journal of Fluid Mechanics **517**, p. 199–208 (2004). 83, 91

[102] J. B. Boreyko & C.-H. Chen ; «Restoring Superhydrophobicity of Lotus Leaves with Vibration-Induced Dewetting» ; Physical Review Letters **103**, p. 174 502– (2009). 84

[103] C. Raufaste, G. R. Chagas, T. Darmanin, C. Claudet, F. Guittard & F. Celestini ; «Superpropulsion of Droplets and Soft Elastic Solids» ; Physical Review Letters **119**, p. 108 001– (2017). 84

[104] E. Villermaux & B. Bossa ; «Drop fragmentation on impact» ; Journal of Fluid Mechanics **668**, p. 412–435 (2011). 92

[105] S. Wildeman, C. W. Visser, C. Sun & D. Lohse ; «On the spreading of impacting drops» ; Journal of Fluid Mechanics **805**, p. 636–655 (2016). 92

[106] B. Darbois Texier, K. Piroird, D. Quéré & C. Clanet ; «Inertial collapse of liquid rings» ; Journal of Fluid Mechanics **717** (2013). 99

[107] C. Redon, F. Brochard-Wyart & F. Rondelez ; «Dynamics of dewetting» ; Physical Review Letters **66**, p. 715–718 (1991). 100

[108] A. Buguin, L. Vovelle & F. Brochard-Wyart ; «Shocks in Inertial Dewetting» ; Physical Review Letters **83**, p. 1183–1186 (1999). 100

[109] F. E. C. Culick ; «Comments on a Ruptured Soap Film» ; Journal of Applied Physics **31**, p. 1128–1129 (1960). 101

[110] D. Bartolo, C. Josserand & D. Bonn ; «Retraction dynamics of aqueous drops upon impact on non-wetting surfaces» ; Journal of Fluid Mechanics **545**, p. 329–338 (2005). 101

[111] P. Aussillous & D. Quéré ; «Liquid marbles» ; Nature **411**, p. 924–927 102

[112] V. Duclaux, F. Caillé, C. Duez, C. Ybert, L. Bocquet & C. Clanet ; «Dynamics of transient cavities» ; Journal of Fluid Mechanics **591**, p. 1–19 (2007). 104

[113] Y.-S. Shin & H.-C. Lim ; «Shape oscillation and detachment conditions for a droplet on a vibrating flat surface» ; The European Physical Journal E **37**, p. 74 (2014). 106

[114] P. Ditsche-Kuru, E. S. Schneider, J.-E. Melskotte, M. Brede, A. Leder & W. Barthlott ; «Superhydrophobic surfaces of the water bug Notonecta glauca : a model for friction reduction and air retention» ; Beilstein Journal of Nanotechnology **2**, p. 137–144 (2011). 108, 110

[115] I. Vakarelski, N. Patankar, J. Marston, D. Chan & S. Thoroddsen ; «Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces» ; Nature **489**, p. 274–277 108

[116] R. Ege ; «On the respiratory function of the air stores carried by some aquatic insects (Corixidae, Dytiscidae and Notonecta)» ; Z. allg. Physiol **17**, p. 81–125 (1915). 108

[117] W. H. Thorpe & D. Crisp ; «Studies on plastron respiration : I. The biology of Aphelocheirus [Hemiptera, Aphelocheiridae (Naucoridae)] and the mechanism of plastron retention» ; Journal of Experimental Biology **24**, p. 227–269 108

[118] W. Thorpe & D. Crisp ; «Studies on plastron respiration : II. The respiratory efficiency of the plastron in Aphelocheirus» ; Journal of Experimental Biology **24**, p. 270–303 0022–0949 (1947). 108

[119] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, M. I. Newton, C. C. Perry & F. B. Pyatt ; «Plastron properties of a superhydrophobic surface» ; Applied Physics Letters **89**, p. 104 106 (2006). 109

[120] M. R. FLYNN & J. W. M. BUSH ; «Underwater breathing : the mechanics of plastron respiration» ; Journal of Fluid Mechanics **608**, p. 275–296 (2008). 109

[121] P. G. D. Matthews & R. S. Seymour ; «Diving insects boost their buoyancy bubbles» ; Nature **441**, p. 171–171 (2006). 109

[122] J. Genzer & A. Marmur ; «Biological and Synthetic Self-Cleaning Surfaces» ; MRS Bulletin **33**, p. 742–746 (2008). 110

[123] C. Lee, C.-H. Choi & C.-J. C. Kim ; «Structured Surfaces for a Giant Liquid Slip» ; Physical Review Letters **101**, p. 064 501– (2008). 110

[124] J. Ou, B. Perot & J. P. Rothstein ; «Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces» ; Physics of Fluids **16**, p. 4635–4643 (2004). 110

[125] H. Hu, J. Wen, L. Bao, L. Jia, D. Song, B. Song, G. Pan, M. Scaraggi, D. Dini, Q. Xue & F. Zhou ; «Significant and stable drag reduction with air rings confined by alternated superhydrophobic and hydrophilic strips» ; Science Advances **3** (2017). 110

[126] G. McHale, M. Flynn & M. Newton ; «Plastron induced drag reduction and increased slip on a superhydrophobic sphere» ; Soft Matter **7**, p. 10 100–10 107 (2011). 110

[127] C. Lee, C.-H. Choi & C.-J. Kim ; «Superhydrophobic drag reduction in laminar flows : a critical review» ; Experiments in Fluids **57**, p. 176 (2016). 110

[128] F. J. Peaudecerf, J. R. Landel, R. E. Goldstein & P. Luzzatto-Fegiz ; «Traces of surfactants can severely limit the drag reduction of superhydrophobic surfaces» ; Proceedings of the National Academy of Sciences **114** (2017). 110

[129] L. H. Tanner ; «The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces» ; Journal of Physics D : Applied Physics **12**, p. 1473 (1979). 111

[130] H. E. Huppert ; «The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface» ; Journal of Fluid Mechanics **121**, p. 43–58 (1982). 111

[131] H. de Maleprade, C. Clanet & D. Quéré ; «Spreading of Bubbles after Contacting the Lower Side of an Aerophilic Slide Immersed in Water» ; Physical Review Letters **117**, p. 094 501– (2016). 111

[132] E. Lorenceau ; *Interfaces en grandes déformations : oscillations, impacts, singularités* ; Thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie (2003). 112, 116

[133] C. Yu, M. Cao, Z. Dong, J. Wang, K. Li & L. Jiang ; «Spontaneous and Directional Transportation of Gas Bubbles on Superhydrophobic Cones» ; Advanced Functional Materials p. n/a–n/a (2016). 112

[134] C. Duez, C. Ybert, C. Clanet & L. Bocquet ; «Making a splash with water repellency» ; Nature physics **3**, p. 180–183 113

[135] H. Jeffreys ; *The draining of a vertical plate* ; tome 26 (Cambridge University Press) (1930). 119

[136] J. Seiwert, M. Maleki, C. Clanet & D. Quéré ; «Drainage on a rough surface» ; EPL (Europhysics Letters) **94**, p. 16 002 119

[137] J. Seiwert, C. Clanet & D. Quéré ; «Coating of a textured solid» ; Journal of Fluid Mechanics **669**, p. 55–63 121, 124

[138] B. Levich & L. Landau ; «Dragging of liquid by a plate» ; Acta Physiochim **17**, p. 17 :42 (1942). 121

[139] B. Derjaguin ; *Thickness of liquid layer adhering to walls of vessels on their emptying and the theory of photo-and motion-picture film coating* ; tome 39 (1943). 121

[140] A. Marchand, T. S. Chan, J. H. Snoeijer & B. Andreotti ; «Air Entrainment by Contact Lines of a Solid Plate Plunged into a Viscous Fluid» ; Physical Review Letters **108**, p. 204 501– (2012). 125

[141] K. Takamura, H. Fischer & N. R. Morrow ; «Physical properties of aqueous glycerol solutions» ; Journal of Petroleum Science and Engineering **98-99**, p. 50–60 (2012). 125

Résumé

Nous nous intéressons dans ces travaux de thèse à l'activation de matériaux superhydrophobes, c'est à dire dont on change les propriétés par un paramètre extérieur.

En fabricant des matériaux texturés mous, nous montrons qu'il est possible de modifier de manière contrôlée et réversible les propriétés de mouillage statiques et dynamiques des surfaces superhydrophobes (faible adhésion de l'eau, rebonds de gouttes). La mollesse permet de d'activer les substrats en les étirant, ou en les défléchissant par des impacts de gouttes.

Nous mettons également en mouvement des substrats très faiblement mouillés par l'eau. Lorsqu'une goutte est déposée sur une telle surface fortement accélérée, le liquide prend une forme inattendue que nous décrivons et caractérisons.

Nous montrons enfin qu'un corps superhydrophobe profilé franchissant une interface eau-air entraîne un film d'air d'épaisseur supérieure à la taille des textures le décorant.

Mots Clés

Superhydrophobie, mouillage, élastocapillarité, matériaux activables, entraînement d'air

Abstract

We are interested in active superhydrophobic materials, whose wetting properties can be tuned with an external parameter.

We fabricate soft textured materials and show that the static and dynamic wetting properties of the superhydrophobic materials (such as low liquid-solid adhesion and water-repellency) can be modified either by stretching the substrates or by deflecting them with droplets.

We also put into motion superhydrophobic substrates.
When deposited on a strongly accelerated non-wetting surface, droplets take unusual and beautiful shapes that we describe and characterize.

We finally show that a superhydrophobic streamlined body drags a layer of air when crossing a water/air interface. The thickness of this layer is higher than the height of hydrophobic textures.

Keywords

Superhydrophobicity, wetting, elastocapillarity, smart materials, air entrainment