C. R. Acad. Sci. Paris, t. 306, Série II, p. 751-754, 1988

Physique des surfaces et des interfaces/*Surface and Interphase Physics*

Étalement de gouttes sur une surface bigarrée

Elie Raphaël

Résumé — Nous analysons le comportement d'un ruban liquide déposé sur la frontière entre deux supports solides différents. Sous l'action de forces d'Young non compensées, le liquide est mis en mouvement. Suivant la valeur θ_0 de l'angle de contact initial, différents comportements sont attendus.

Spreading of droplets on a patchy surface

Abstract — *We discuss the behavior of a liquid strip, straddling between two different solids. Due to uncompensated Young forces, the liquid is put in motion. According to the value θ_0 of the initial contact angle, various types of behaviours are expected.*

I. Introduction. — L'hystérésis de l'angle de contact, en régime de mouillage partiel, est souvent attribuée à l'hétérogénéité chimique de la surface solide [1]. Nous nous intéressons ici à un problème un peu analogue : une goutte est déposée sur la frontière (rectiligne) entre deux supports solides différents. La situation que l'on observe expérimentalement [2] est illustrée sur la figure 1. Dans ce qui suit, nous allons considérer une géométrie plus simple : un ruban de liquide est déposé sur la frontière entre les deux supports et s'étale sous l'action de forces de Young non compensées (sec. II). L'instabilité éventuelle due à des déformations péristaltiques du ruban [3] (et analogue à l'instabilité de Rayleigh des cylindres fluides) sera discutée dans la section III.

II. Dynamique de l'étalement. — Soient θ_{1e} et θ_{2e} les angles de contact thermodynamiques correspondant aux solides (1) et (2) respectivement. Nous supposons ces angles non nuls et par convention nous prendrons θ_{1e} inférieur à θ_{2e}. Les objets auxquels nous nous intéressons sont suffisamment petits pour que la gravité puisse être négligée. La région centrale de la goutte étant épaisse, la pression s'y égalise vite [4] : la courbure est donc constante et la goutte admet pour section un arc de cercle qui fait, à l'instant t, un angle θ avec le plan solide (*fig.* 2). Soit L_1 (resp. L_2) la ligne triple air/liquide/solide (1) [resp. solide (2)] et x_1 (resp. x_2) son abcisse. Lorsque tous les angles sont petits, la vitesse $V_1 = dx_1/dt$ de L_1 est de la forme :

$$V_1 = V^* \theta (\theta^2 - \theta_{1e}^2) \tag{1 a}$$

où $V^* = k(\gamma/\eta)$, η étant la viscosité du liquide et k une constante numérique. L'équation (1 *a*) est obtenue en égalant deux formes de la source d'entropie (par unité de longueur) $T\dot{S} = \gamma(\cos\theta_{1e} - \cos\theta) V_1 = k^{-1}\eta(V_1^2/\theta)$. La première forme est le travail de la force d'Young non compensée [5] et la deuxième décrit la dissipation due à la viscosité dans un coin macroscopique d'angle $\theta (\theta << 1)$.

De même la vitesse V_2 de la ligne L_2 est de la forme

$$V_2 = V^* \theta (\theta_{2e}^2 - \theta^2) \tag{1 b}$$

Par convention, on dira que la ligne $L_i (i = 1, 2)$ *avance* si sa vitesse V_i est positive et qu'elle *recule* si sa vitesse est négative. Soient θ_0, x_1^0 et x_2^0 les valeurs initiales ($x_2^0 < 0 < x_1^0$).

La conservation du volume liquide impose

$$(x_1 - x_2)^2 \theta = 4 l_0^2 \theta_0 \tag{1 c}$$

Note présentée par Pierre-Gilles de Gennes.

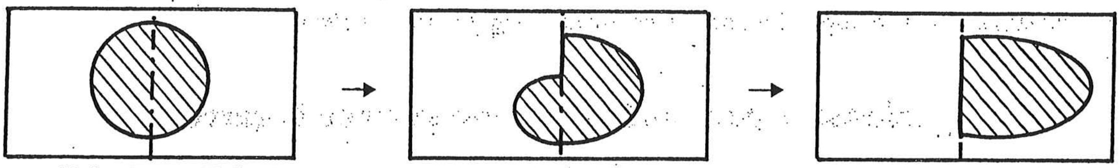

Fig. 1. — Évolution d'une goutte déposée sur la frontière entre deux solides différents. Le liquide se déplace vers le côté pour lequel il a le plus d'affinité (observations C. Casagrande).

Fig. 1. — Evolution of a droplet laying on the boundary between to different solids. The liquid moves toward the side for which it has more affinity (observations C. Casagrande).

où $l_0=(x_1^0-x_2^0)/2$. On trouve alors, à partir de (1 *a*), (1 *b*) et (1 *c*)

$$\frac{d\theta}{dt}=-\frac{2\mathrm{V}^*}{l_0\,\theta_0^{1/2}}\theta^{5/2}(\theta^2-\tilde{\theta}^2) \tag{2}$$

où l'angle $\tilde{\theta}$ est défini par $\tilde{\theta}=\sqrt{(\theta_{1e}^2+\theta_{2e}^2)/2}$.

Nous allons commencer par décrire le comportement du ruban avant que la ligne de contact L_2 ne rencontre la frontière entre les deux supports solides. Cette première étape correspond à $t<\mathrm{T}$ où le temps T est défini par

$$\int_0^{\mathrm{T}} dt\,\theta(t)\,[\theta_{2e}^2-\theta^2(t)]=\frac{|x_2^0|}{\mathrm{V}^*} \tag{3}$$

Soit θ_T l'angle de contact à l'instant $t=\mathrm{T}$:

$$\int_{\theta_0}^{\theta_T} d\theta\,\frac{(\theta_{2e}^2-\theta^2)}{\theta^{3/2}(\tilde{\theta}^2-\theta^2)}=\frac{2|x_2^0|}{l_0\,\theta_0^{1/2}}.$$

Le mouvement du ruban va dépendre de la valeur de l'angle de contact initial θ_0.

1. $\theta_{1e}<\theta_0<\theta_{2e}$. — (*a*) Dans le cas particulier où θ_0 est égal à $\tilde{\theta}$, l'angle de contact reste constant au cours du temps, le ruban se propageant sans se déformer à la vitesse

$$\tilde{\mathrm{V}}=\mathrm{V}^*\left(\frac{\theta_{2e}^2+\theta_{1e}^2}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{\theta_{2e}^2-\theta_{1e}^2}{2}\right) \tag{4}$$

Le temps T vaut alors $|x_2^0|/\tilde{\mathrm{V}}$.

(*b*) Supposons $\theta_0>\tilde{\theta}$. La ligne de contact L_1 avance alors plus vite que la ligne de contact L_2 et l'angle θ décroît continuellement de la valeur θ_0 à la valeur θ_T, en prenant des valeurs strictement supérieures à $\tilde{\theta}$.

(*c*) Par contre, dans le cas où $\theta_0<\tilde{\theta}$, la ligne de contact L_1 avance moins vite que la ligne de contact L_2 et l'angle θ croît continuellement de la valeur θ_0 à la valeur θ_T en prenant des valeurs strictement inférieures à $\tilde{\theta}$.

La fonction $t=t(\theta)$ peut être calculée explicitement en intégrant l'équation différentielle (2). Cependant, la forme obtenue se prête mal à l'inversion. Afin de simplifier, nous allons nous placer dans le cas

$$\theta_0=\tilde{\theta}(1+\alpha),\qquad |\alpha|<<1 \tag{5}$$

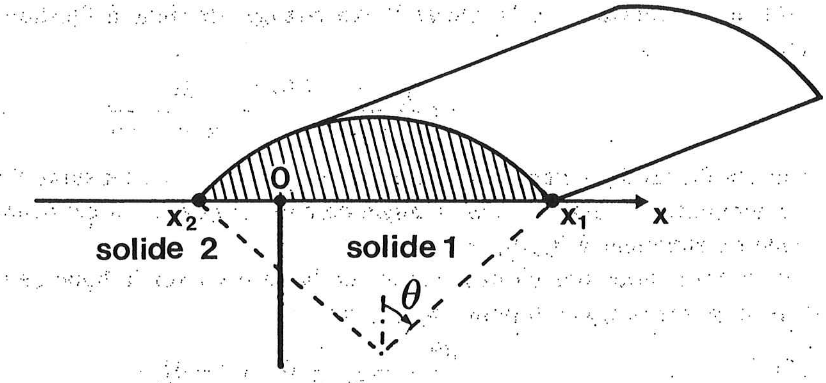

Fig. 2. — Ruban de liquide à cheval entre deux solides différents.

Fig. 2. — Liquid strip straddling between two different solids.

On trouve alors à partir de (1 *c*), (2) et (3) :

$$\frac{\theta(t)-\tilde{\theta}}{\tilde{\theta}}=\alpha e^{-4(V_*/l_0)\tilde{\theta}^3 t} \tag{6}$$

$$\frac{l(t)-l_0}{l_0}=\frac{\alpha}{2}\{1-e^{-4(V_*/l_0)\tilde{\theta}^3 t}\} \tag{7}$$

$$T=\frac{l_0}{\tilde{V}}\left\{1-\frac{\alpha}{4}\frac{\theta_{2e}^2-3\tilde{\theta}^2}{\tilde{\theta}^2}(1-e^{-4(V_*/\tilde{V})\tilde{\theta}^3})\right\} \tag{8}$$

où $\tilde{V}$ est définie par (4). On en déduit :

$$\frac{\theta_T-\tilde{\theta}}{\tilde{\theta}}=\alpha e^{4[1-(\theta_{2e}/\tilde{\theta})^2]^{-1}} \tag{9}$$

$$\frac{l(T)-l_0}{l_0}=\frac{\alpha}{2}\{1-e^{4[1-(\theta_{2e}/\tilde{\theta})^2]^{-1}}\} \tag{10}$$

Remarquons que, d'après (8), l'expression $T(\alpha)-T(\alpha=0)$ a même signe que α.

2. $\theta_{1e}<\theta_{2e}<\theta_0$. — La ligne L_2 commence alors par reculer tandis que L_1 avance ($V_1>|V_2|$). Lorsque t atteint la valeur

$$T_2=\left(\frac{l_0\theta_0^{1/2}}{2V^*}\right)\int_{\theta_{2e}}^{\theta_0}\frac{d\alpha}{\alpha^{5/2}(\alpha^2-\tilde{\theta}^2)} \tag{11}$$

l'angle de contact θ prend la valeur θ_{2e} et la vitesse V_2 change de signe. Pour $t>T_2$, les deux lignes L_1 et L_2 avancent ($V_1>V_2>0$) et le mouvement se poursuit jusqu'au temps T où L_2 rencontre la frontière entre les deux solides. L'angle de contact θ_T que fait à cet instant le ruban avec le solide est compris entre $\tilde{\theta}$ et θ_{2e}.

3. $\theta_0<\theta_{1e}<\theta_{2e}$. — La ligne L_1 commence alors par reculer tandis que L_2 avance ($V_2>|V_1|$). Soient I et J :

$$I\equiv 2|x_2^0|\,l_0^{-1}\,\theta_0^{-1/2} \tag{12}$$

$$J\equiv\int_{\theta_0}^{\theta_{1e}} d\beta\,\beta^{-3/2}\frac{(\theta_{2e}^2-\beta^2)}{(\tilde{\theta}^2-\beta^2)} \tag{13}$$

(*a*) Si $I<J$, le mouvement se poursuit ainsi jusqu'à l'instant T où la ligne L_2 rencontre la frontière entre les deux solides. L'angle de contact que fait à cet instant le ruban avec le solide est inférieur à θ_{1e}.

(*b*) Si par contre $I>J$, la vitesse V_1 va changer de signe à l'instant T_1 (inférieur à T) défini par

$$T_1=\left(\frac{l_0\,\theta_0^{1/2}}{2\,V^*}\right)\int_{\theta_0}^{\theta_{1e}}\frac{d\alpha}{\alpha^{5/2}(\bar{\theta}^2-\alpha^2)} \tag{14}$$

Pour $t>T_1$, les deux lignes avancent ($V_2>V_1>0$) jusqu'à l'instant T où L_2 rencontre la frontière entre les deux solides. L'angle de contact que fait à cet instant le ruban avec le solide est supérieur à θ_{1e} ($\theta_{1e}<\theta_T<\bar{\theta}$).

Pour $t>T$, nous postulons l'ancrage de la ligne L_2 sur la ligne de séparation entre les deux supports (i. e. $x_2=0$ pour $t>T$). Alors :

$$\frac{d\theta}{dt}=-\frac{V^*}{\theta_0^{1/2}\,l_0}\theta^{5/2}(\theta^2-\theta_{1e}^2) \tag{15}$$

$$\frac{dx_1}{dt}=V^*\,\theta_{1e}^3\left(\frac{x_{1F}}{x_1}\right)^2\left[\left(\frac{x_{1F}}{x_1}\right)^4-1\right] \tag{16}$$

où

$$x_{1F}\equiv 2\,l_0\,(\theta_0/\theta_{1e})^{1/2} \tag{17}$$

L'angle de contact tend vers θ_{1e} et la loi d'approche (aux temps élevés) vers cet angle est exponentielle, avec une constante de temps $\tau=x_{1F}/4\,\theta_{1e}^2\,V^*$. La largeur x_1 du ruban tend aussi exponentiellement vers la valeur x_{1F} avec la constante de temps τ.

III. Discussion. — 1. Il est possible d'étaler un ruban liquide sur la région frontière par plusieurs méthodes :

(*a*) avec un liquide assez visqueux, en tirant un long fil et en le déposant sur la surface (d'où un θ_0 assez grand).

(*b*) avec un liquide peu visqueux, en traçant un trait large avec une plume d'écolier (suffisamment douce pour ne pas endommager les surfaces).

2. Le problème de l'instabilité des rubans reste sérieux. Une évaluation du temps de montée des modes instables [6] conduit à une valeur qui est typiquement du même ordre que les temps mis en jeu dans la section II. Tout en se déplaçant le ruban va donc avoir tendance à se fragmenter en gouttelettes. La compétition entre ces deux phénomènes devrait pouvoir être mise en évidence expérimentalement. On peut cependant s'affranchir des instabilités en considérant une petite goutte étalée sur la jonction entre les deux parties d'une fibre bigarrée. En effet, si : $\theta L\leq b\leq L$ (b étant le rayon de la fibre, L l'extension de la goutte et θ l'angle de contact) l'analyse de la section II peut être appliquée sans modification et il n'y a pas d'instabilités.

3. L'hystérésis des angles de contact n'a pas été considérée ici. Sa prise en compte modifierait toute notre analyse.

Nous avons bénéficié de discussions très stimulantes sur ces questions avec P.-G. de Gennes et F. Brochard.

Note reçue le 29 janvier 1988, acceptée le 2 février 1988.

Références bibliographiques

[1] L. Penn et B. Miller, *J. of colloid and Interface Science*, 78, 1980, p. 238-241.
[2] C. Casagrande, Communication privée.
[3] K. Sekimoto, R. Oguma et K. Kawasaki, *Annals of Physics*, 176, 1987, p. 359-392.
[4] P.-G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 298, série II, 1984, p. 111-115.
[5] P.-G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, 57, 1985, p. 827-862.
[6] P.-G. de Gennes, Communication privée.

Laboratoire de la Matière condensée, U.A. n° 792, Collège de France, 75231 Paris Cedex 05.