



HAL
open science

Hydrodynamic coating of a fiber

D Quere, Alain de Ryck

► **To cite this version:**

D Quere, Alain de Ryck. Hydrodynamic coating of a fiber. *Annales De Physique*, 1998, 23 (1, SI), pp.1+. 10.1051/anphys:199801001. hal-01652392

HAL Id: hal-01652392

<https://hal.science/hal-01652392v1>

Submitted on 8 Nov 2019

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.

Sommaire

Le mouillage dynamique des fibres

D. Quéré et A. de Ryck

Introduction générale	3
<hr/>	
1 La loi de Landau	5
1. Le mouillage statique : généralités	5
2. Le mouillage dynamique	11
3. Expériences	23
<hr/>	
2 Le régime sec	33
1. Coin de liquide en mouvement	33
2. Modèles	34
3. Expériences	38
<hr/>	
3 Tirages à grande vitesse	43
1. Le régime visco-inertiel	43
2. Le régime de couche limite	57
3. Le régime d'expulsion	65
4. Bilan	68

4	Fabrication de films savonneux	71
	1. Tensioactifs et mouillage dynamique :	
	généralités	71
	2. Expériences	78
	3. Discussion	88
	4. Épuisement du tensioactif	102
	5. Entraînement par un solide pollué	109

5	Liquides composites :	
	solutions de polymère et émulsions	115
	1. Introduction	115
	2. Solutions de polymère hydrosoluble	115
	3. Émulsions	125

	Conclusion générale	131
--	----------------------------	------------

	Annexes	135
--	----------------	------------

A	Fabrication d'un film sur une plaque	137
----------	---	------------

B	Abandon du raccord asymptotique :	
	une méthode alternative	141

	Références	145
--	-------------------	------------

Le mouillage dynamique des fibres

D. Quéré¹ et A. de Ryck²

Sur un chaland accablé de linge mouillé d'où s'exhalait une vapeur pesante, un homme mal rasé fumait une pipe. Appuyé contre la barre, il avait l'air méditatif et solennel ; à ses genoux, un gamin crasseux tirait une corde de l'eau huileuse.

Louis-René des Forêts

Résumé

Nous décrivons le dépôt de liquide sur un solide (le plus souvent une fibre) qui advient quand on tire ce solide d'un bain.

1. *Si le retrait se fait lentement hors d'un liquide pur et visqueux*, les données expérimentales suivent la loi de Landau : le dépôt résulte d'un compromis entre forces visqueuses et forces capillaires. *Pour des retraits plus rapides*, on observe que l'épaisseur du dépôt diverge, pour une vitesse de l'ordre du mètre par seconde. Nous montrons comment l'inertie du fluide engendre un tel effet. *Plus vite encore*, l'épaisseur décroît lentement avec la vitesse, le solide ne parvenant à entraîner avec lui que la couche limite visqueuse qu'il a mis en mouvement.

2. *Pour des liquides complexes*, des effets de surface sont observés dans le régime basse vitesse : *hors d'une solution de tensioactifs*, les films sont plus épais que ce que prévoit la loi de Landau, d'un facteur 2 environ. Nous montrons que l'épaississement est déterminé par l'écoulement Marangoni dû à la présence des tensioactifs ; *hors d'une émulsion*, le film peut être enrichi en huile, ce que l'on peut interpréter à l'aide d'un modèle de capture ; *hors d'une solution de polymère*, on observe un fort gonflement du film dès que la solution est semi-diluée, à cause de l'effet des contraintes normales (effet Weissenberg).

1. Collège de France, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, 11 place Marcelin-Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

2. École Nationale Supérieure des Techniques Industrielles des Mines d'Albi-Carmaux, route de Teillet, 81013 Albi CT Cedex 09, France

Le problème étudié a donc deux familles de solution : (i) à basse vitesse, le dépôt résulte d'un compromis entre viscosité et capillarité, si bien qu'il est sensible à la présence dans le bain d'hétérogénéités (tensioactifs, gouttes d'huile) ; (ii) à plus grande vitesse, l'inertie doit être prise en compte et l'épaisseur du film est alors liée aux propriétés de volume du liquide (densité et viscosité).

Abstract

Hydrodynamic Coating of a Fiber

We discuss how a solid (especially a fiber) is coated when drawn out of a bath of liquid.

1. *For slow withdrawals out of pure viscous liquids*, the data are found to be fitted by the famous Landau law: then, the coating results from a balance between viscosity and capillarity. *For quicker withdrawals*, the thickness of the entrained film suddenly diverges, at a velocity on order 1 m/s. Inertia is shown to be responsible for this effect. *At still higher velocities*, the thickness decreases with the velocity because the solid can only entrain the viscous boundary layer.

2. *For complex fluids*, surface effects are found in the low velocity regime: *out of a surfactant solution*, films are thicker than predicted by Landau, by a factor of order 2. The thickening factor is shown to be fixed by the Marangoni flow due to the presence of surfactants; *out of an emulsion*, the film can be enriched with oil, which can be understood by a simple model of capture; *out of a polymer solution*, a strong swelling of the film is observed if normal stresses are present.

Hence, the problem has two families of solution: (i) at low velocity, the thickness of the layer is fixed by a balance between viscous and surface forces and thus is sensitive to the presence of surfactants, or other heterogeneities; (ii) at high velocity, inertia must be considered and the film thickness is fixed by the bulk properties of the liquid (density and viscosity). In these regimes, it is not affected by the presence of surfactants in the bath.

Introduction générale

Le *dépôt dynamique de liquide sur un solide* est une opération banale dans la vie courante (ruissellements, peinture) comme dans la pratique industrielle (lubrification, encrage des rouleaux d'imprimerie, dépôt d'émulsion photosensible sur les films photographiques). Dans cette étude, qui résume cinq années de recherches sur ce thème, nous nous restreignons principalement au cas où *le solide est une fibre* de rayon inférieur au millimètre. C'est là une commodité expérimentale (objet sans arête, gravité négligeable, existence d'un paramètre de contrôle qui est le rayon du fil) en même temps qu'un souci pratique : juste après leur extrusion, les fibres (qu'elles soient de verre ou de polymère) sont *ensimées*, c'est-à-dire lubrifiées à très grande vitesse (généralement plusieurs dizaines de mètres par seconde) par une solution aqueuse. Ce procédé donne de la cohésion aux mèches et permet dans une large mesure d'éviter la casse des fils dans les opérations ultérieures (comme le bobinage) en supprimant les contacts solide/solide. La lubrification peut être aussi l'occasion d'amener sur la fibre des composés spécifiques, comme des promoteurs d'adhésion pour les fibres destinées à être incorporées dans des matériaux composites. Dans le monde textile, cette opération est souvent réalisée indépendamment de la première et à plus faible vitesse (typiquement 1 mètre par seconde) : on parle alors d'*encollage*. Dans tous les cas, il s'agit de maîtriser la quantité de liquide que la fibre emmène avec elle : c'est la question à laquelle nous tentons de répondre dans ce travail.

Une première réponse a été proposée en 1942 par Landau, Levich et Derjaguin, qui ont calculé l'épaisseur du dépôt en fonction des principaux paramètres du problème (la vitesse de tirage, le rayon de la fibre, la viscosité et la tension superficielle du liquide). Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à préciser la validité de la théorie de Landau : le chapitre 1, consacré aux faibles vitesses de dépôt, présente en grand détail cette théorie ainsi que des résultats expérimentaux en bon accord avec elle. Les trois chapitres suivants permettent de classifier les différentes anomalies révélées par l'expérience. Le chapitre 2 examine le cas des dépôts rapides, pour lesquels l'inertie du fluide entre en jeu. Trois effets différents sont décrits et discutés. Au chapitre 3, nous nous intéressons au cas (important en pratique) où le bain est une eau savonneuse ; là aussi, des effets originaux ont été observés, en particulier un épaissement du film dû au pouvoir qu'a alors la surface libre de tracter de la matière. Le chapitre 4, enfin, présente quelques

résultats préliminaires sur le dépôt de liquides plus complexes : des solutions de polymères d'une part, et des émulsions d'autre part.

Il nous est particulièrement agréable de remercier tous ceux qui ont contribué à ce travail : Pascal Chartier et Éric Dallies (Saint-Gobain Recherche), qui en sont à l'origine ; Élisabeth Archer, Derek Teaney, Olivier Ou Ramdane, Frédéric Restagno, Stéphane Le Roux et Anne-Sophie Huguet pour leurs contributions aux expériences ; Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard, Jean-Marc di Meglio, Alexander Koulago, Victor Shkadov, Hsueh-Chia Chang, Manuel Velarde et Jean-Philippe Bouchaud pour d'innombrables discussions et leurs encouragements constants.

1. Le mouillage statique : généralités

1.1. La tension de surface [1–3]

Le coût d'une interface

Considérons deux phases en équilibre, un liquide et sa vapeur par exemple, séparées par une interface d'aire A . Les molécules du liquide en volume sont entourées de leurs semblables alors que celles voisines de l'interface, qui voient un environnement moins favorable, sont dans un état d'énergie plus élevé : l'interface porte une énergie E positive et proportionnelle au nombre de molécules à la surface, donc à l'aire A , qui s'écrit :

$$E = \gamma A.$$

La tension de surface γ est l'énergie par unité de surface de l'interface. Son origine microscopique permet de la comprendre comme une énergie de cohésion V que divise une surface moléculaire : pour des interactions faibles ($V \sim kT$, l'énergie thermique), et une distance intermoléculaire a de quelques Å, on obtient : $\gamma \sim kT/a^2 \sim 20 \text{ mJ/m}^2$, qui est bien la tension typique d'une huile. Un liquide de plus forte cohésion aura une tension plus élevée : toujours à 20 °C et dans la même unité, les tensions de l'eau et du mercure valent 72,8 et 486,5.

Une tension de surface est aussi, comme son nom l'annonce, *une force* par unité de longueur qui s'exprime en N/m plutôt qu'en J/m^2 , ou en dyn/cm, l'unité CGS ($1 \text{ dyn/cm} = 10^{-3} \text{ N/m}$). Une expérience classique (Fig. 1) permet de comprendre la tension comme force.

Une lame de savon est tendue sur un cadre dont l'un des côtés, de longueur L , est mobile. Pour le déplacer d'une quantité dx , il faut fournir une énergie dE liée à l'augmentation de surface des deux faces : $dE = 2\gamma(Ldx)$. Cette énergie élémentaire est le travail de la force qui s'exerce sur le côté mobile : cette force vaut donc $F = 2\gamma L$. On en déduit que γ est la force par unité de longueur qui s'applique sur le contour de l'interface : dans le plan tangent à l'interface, elle est orientée perpendiculairement à son contour. On doit appliquer une force opposée, s'il l'on veut maintenir fixe la partie mobile du cadre.



Figure 1. Film de savon suspendu sur un cadre solide dont un côté, de longueur L , est mobile. La force F est la force qu'il faut appliquer sur ce côté pour le maintenir fixe.
 [Soap film on a rigid frame with a mobile side (length L). A force F must be applied to maintain this side at rest.]

La loi de Laplace

La traversée d'une interface *courbe* (sous tension) s'accompagne d'un saut de pression. Pour le montrer, écrivons l'équilibre mécanique d'une gouttelette sphérique de rayon R (Fig. 2).

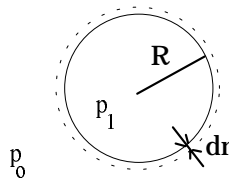


Figure 2. Gouttelette liquide, de rayon R et de pression interne p_1 , placée dans une atmosphère où règne la pression p_0 .
 [Liquid droplet (radius R and internal pressure p_1) in the air (pressure p_0).]

L'augmentation du rayon de la goutte d'une longueur élémentaire dr implique un accroissement de la surface, et donc une énergie superficielle dE valant :

$$dE = 8\pi R dr \gamma.$$

Cette énergie élémentaire est le travail de la force de tension, qui vaut donc $8\pi R \gamma$. L'équilibre de la goutte s'écrit en égalant les forces de pression p_1 et p_0 à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte et la force de tension. En notant Δp le saut de pression à la traversée de l'interface ($\Delta p = p_1 - p_0$), on en déduit *la loi de Laplace* :

$$\Delta p = 2\gamma/R. \tag{1.1}$$

La surpression dans une goutte d'eau de $100 \mu\text{m}$ de rayon vaut $1,5 \text{ kPa}$, la pression sous 15 cm d'eau. Pour une surface quelconque, l'équation de Laplace se généralise ainsi :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1.2}$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbures principaux au point de l'interface

considéré. Si l'interface est axisymétrique, R_1 et R_2 s'explicitent. On a :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{-r_{zz}}{(1+r_z^2)^{3/2}} \text{ et } \frac{1}{R_2} = \frac{1}{r(1+r_z^2)^{1/2}} \quad (1.3)$$

où z est l'axe de symétrie, $r(z)$ l'équation de l'interface et les indices des dérivées par rapport à z .

1.2. Le mouillage [1, 2, 4]

Beaucoup de situations impliquent trois phases qui sont souvent un liquide, un solide et une vapeur. Trois tensions interfaciales sont alors en jeu, notées γ_{SV} , γ_{SL} , et γ_{LV} (on posera $\gamma_{LV} = \gamma$), les indices désignant le solide, le liquide et la vapeur. *Le mouillage* est l'une de ces situations : on pose une goutte sur un solide et on veut prévoir comment cette goutte s'étalera. Le paramètre que l'on construit compare l'énergie de surface du solide sec (γ_{SV}) à celles du solide mouillé par un film macroscopique ($\gamma_{SL} + \gamma$). Cette quantité est *le paramètre d'étalement*, noté S :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma.$$

Si le paramètre d'étalement S est positif, la goutte s'étale complètement : *le mouillage est total*. C'est le cas de l'eau sur un verre très propre ou des huiles minérales sur des métaux. Si S est négatif, la goutte *ne mouille que partiellement* le solide : elle le rejoint avec un *angle de contact* non nul, noté θ_e (Fig. 3). Si en outre elle est assez petite pour que la gravité puisse être négligée, elle forme une calotte sphérique.

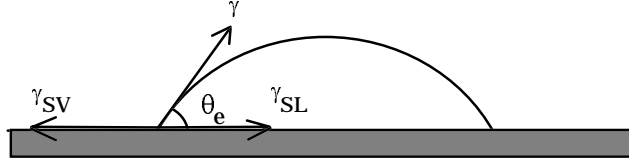


Figure 3. Gouttelette liquide placée sur un solide qu'elle ne mouille que partiellement. L'angle d'équilibre θ_e au voisinage de la ligne de contact est fonction des trois tensions de surface γ , γ_{SV} et γ_{SL} en présence.

[Liquid droplet on a solid in partial wetting: the equilibrium angle θ_e close to the contact line is a function of the three interfacial tensions γ , γ_{SV} and γ_{SL} .]

L'angle de contact θ_e est donné par l'équilibre des forces capillaires qui agissent sur la ligne de contact. En projetant sur le solide, on obtient la *relation de Young* :

$$\cos \theta_e = 1 + \frac{S}{\gamma} \quad (1.4)$$

où le cosinus de l'angle de contact n'est défini que si le paramètre d'étalement est négatif. Dans le cas contraire ($S \geq 0$), l'angle est nul.

On peut aussi projeter les forces capillaires perpendiculairement au solide. La résultante verticale des trois forces capillaires tire sur le solide, à l'endroit de la ligne de contact. Le solide est donc pincé, à cet endroit, sur une épaisseur d'ordre γ/E où E est le module de Young du solide (typiquement 1 Å, pour un solide dur [5]).

Pour un solide, un liquide et une vapeur donnés, la relation de Young définit l'angle de contact de manière univoque. Pourtant, on constate souvent que l'angle est mal défini : la valeur mesurée dépend de la manière dont l'interface étudiée a été obtenue. Si c'est par avancée du front de liquide (c'est le cas pour une goutte posée sur un solide), on observe un *angle d'avancée* θ_a ; si la mesure est faite après que le front de liquide a reculé, c'est un *angle de recul* θ_r que l'on obtient, avec :

$$\theta_r \leq \theta_e \leq \theta_a. \quad (1.5)$$

D'une manière générale, l'angle peut prendre toutes les valeurs comprises entre θ_r et θ_a . Cette *hystérèse de l'angle de contact* est due principalement aux défauts de la surface solide (rugosité, hétérogénéités chimiques de surface). Sa description est l'objet de nombreuses études, à la fois théoriques [6] et expérimentales [7].

1.3. Deux ménisques ascensionnels

Les principes que nous venons d'énoncer permettent de comprendre quelques phénomènes familiers comme les *ménisques ascensionnels*. Quand une interface liquide/vapeur rencontre une paroi solide, un ménisque se forme au voisinage de la ligne triple (là où coexistent le solide, le liquide et la vapeur). Nous nous intéressons à la forme et à la hauteur de ce ménisque pour deux solides : une paroi verticale plane (Fig. 4) et une fibre (Fig. 5).

Ménisque le long d'une paroi plane [1]

La condition de raccord de l'interface libre avec le solide impose une déformation de la surface. En tout point de l'interface, les pressions de Laplace et hydrostatique s'équilibrent :

$$p_0 + \gamma/R = p_0 - \Delta\rho g z \quad (1.6)$$

où $\Delta\rho$ est la différence de densité entre le liquide et la phase qui le surmonte, g l'accélération de la pesanteur et R le rayon de courbure (négatif ici). Cette équation fait apparaître la longueur caractéristique du problème. Notée κ^{-1} , la *longueur capillaire* s'écrit :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}. \quad (1.7)$$

κ^{-1} vaut 2,7 mm pour l'eau et 1,5 mm pour une huile silicone et fixe l'échelle des phénomènes capillaires : une goutte plus petite que κ^{-1} sera la calotte sphérique

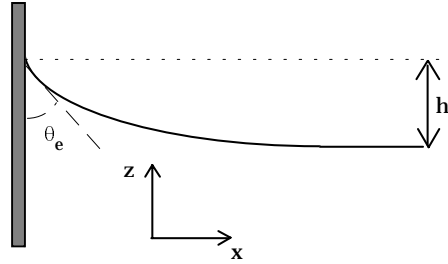


Figure 4. Ménisque liquide le long d'un plan vertical : à cause de la condition de Young (le liquide rejoint le solide avec un angle θ_e), le liquide s'élève au-dessus de son niveau de référence d'une hauteur $h(\theta_e)$.

[Liquid meniscus along a vertical plate. Because of the Young condition (the liquid surface must meet the solid with an angle θ_e), the liquid close to the contact line is above the reservoir (for $\theta_e < 90^\circ$). The height of the meniscus is named h .]

de la figure 3, tandis qu'une très grosse goutte s'aplatit en *flaque*, à cause de la gravité.

Si l'on y explicite le rayon de courbure, l'équation (1.6) se réécrit :

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} = \kappa^2 z.$$

Une intégration, effectuée avec pour condition $z = z' = 0$ en $x = +\infty$, donne :

$$\frac{1}{\sqrt{1+z'^2}} = 1 - \frac{1}{2}\kappa^2 z^2.$$

Or le raccord à la paroi se fait avec l'angle de Young ; on alors : $z' = -\cotg \theta_e$, d'où l'on tire la hauteur h du ménisque :

$$h = \sqrt{2}\kappa^{-1}\sqrt{1 - \sin \theta_e}. \quad (1.8)$$

Si le mouillage est total, le ménisque monte jusqu'à :

$$h = \sqrt{2}\kappa^{-1}. \quad (1.9)$$

Pour de l'eau sur du verre propre, h vaut 4 mm. La courbure C en haut du ménisque se déduit de l'équation (1.6), en faisant $z = h$. Toujours dans le cas du mouillage total, on obtient :

$$C = -\sqrt{2}\kappa. \quad (1.10)$$

Ménisque sur une fibre [8]

Considérons à présent une fibre (rayon b) partiellement immergée dans un liquide (Fig. 5). Si b est très petit devant la longueur capillaire, on pourra négliger la gravité.

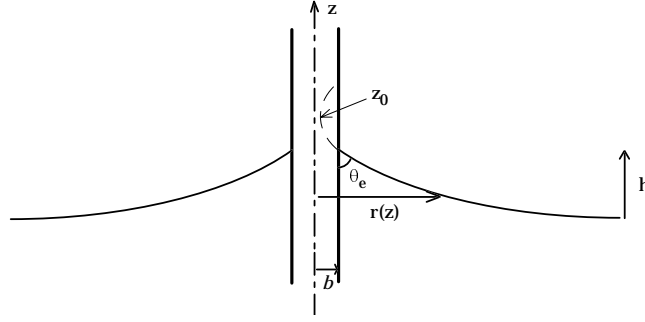


Figure 5. Ménisque liquide le long d'une fibre de rayon b . Par rapport au cas du plan (Fig. 4), l'altitude h du ménisque est modifiée par l'existence d'une courbure perpendiculaire au plan de la figure.

[Liquid meniscus along a fiber. If compared with the plate case (Fig. 4), the height is modified because of the existence of a curvature perpendicular to the figure plane.]

Le ménisque est alors une surface de courbure nulle :

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0. \quad (1.11)$$

Sa hauteur n'est alors plus fixée par κ^{-1} , mais par b , nouvelle longueur du problème. L'équation (1.11) peut s'intégrer, à l'aide de l'équation (1.3) : le ménisque est une chaînette axisymétrique :

$$r = b \cos \theta_e \operatorname{ch} \left(\frac{z - z_0}{b \cos \theta_e} \right) \quad (1.12)$$

où z_0 est la position du sommet du ménisque, définie sur la figure 5. Ce profil ne peut plus comme précédemment être raccordé à un réservoir plan : en l'absence de gravité, l'altitude z n'est pas limitée. Il est naturel de restreindre l'extension radiale du ménisque à la longueur capillaire, qui fixe l'échelle où la gravité de nouveau intervient. On obtient alors une bonne approximation de la hauteur du ménisque qui s'écrit, dans le cas mouillant ($\theta_e = 0$) :

$$h \sim b \operatorname{argch} \left(\frac{\kappa^{-1}}{b} \right) \sim b \ln \frac{2\kappa^{-1}}{b}. \quad (1.13)$$

Le ménisque s'élève donc de quelques fois le rayon. Pour $\kappa^{-1} \sim 1 \text{ mm}$ et $b \sim 10 \mu\text{m}$, on trouve : $h \sim 50 \mu\text{m}$. Par une méthode de raccord asymptotique, James a proposé une expression analytique de la hauteur du ménisque [9]. Dans la limite $b \ll \kappa^{-1}$, pour θ_e plus petit que $\pi/2$ et en notant c la constante d'Euler ($c = 0,577$), h s'écrit :

$$h \cong b \cos \theta_e \left[\ln \left(\frac{4\kappa^{-1}}{b(1 + \sin \theta_e)} \right) - c \right].$$

2. Le mouillage dynamique

Dans ce deuxième paragraphe, nous rappelons les équations de l'hydrodynamique des films minces. Puis, nous résumons la théorie de Landau du mouillage dynamique. Nous discutons les limites de ce modèle, et l'étendons au cas des fibres et de la vidange d'un capillaire. D'autres géométries de dépôt sont répertoriées dans la revue de Ruschak [10].

2.1. Hydrodynamique pour le mouillage

Équations générales [11]

Nous considérons une lame liquide d'épaisseur $h(x)$ s'écoulant sur un solide plan de cote $y = 0$ (Fig. 6). Le liquide est newtonien, de viscosité η , de tension de surface γ et de masse volumique ρ . Autour du liquide se trouve une phase vapeur à la pression p_0 et de viscosité négligeable. Nous cherchons à déterminer le champ de vitesse \mathbf{v} au sein du fluide.

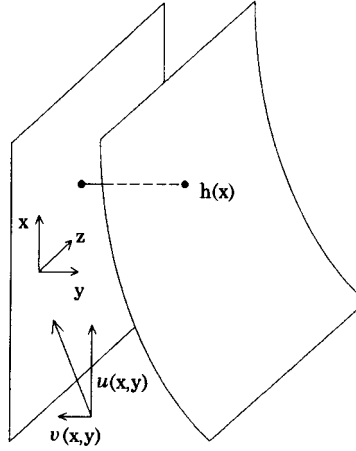


Figure 6. *Lame liquide d'épaisseur $h(x)$ s'écoulant le long du plan solide $y = 0$. Les vitesses selon les directions x et y sont notées u et v .*
 [Liquid film (thickness h) flowing on a solid plane of equation $y = 0$. The fluid velocities along x and y are noted u and v .]

Les équations de conservation de la quantité de mouvement et de la masse s'écrivent :

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} \mathbf{v} \right) = \mathbf{f} - \mathbf{grad} p + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (1.14a)$$

$$\text{div} \mathbf{v} = 0 \quad (1.14b)$$

où \mathbf{f} est une force extérieure par unité de volume (la gravité, par exemple)

et p la pression. L'équation (1.14a) est l'équation de Navier-Stokes. En coordonnées cartésiennes, en appelant u et ν les composantes de la vitesse selon x et y , et en considérant comme seule force la gravité, elle s'écrit :

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \nu \frac{\partial u}{\partial y} \right) = -\rho g - \frac{\partial p}{\partial x} + \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (1.15a)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \nu}{\partial t} + u \frac{\partial \nu}{\partial x} + \nu \frac{\partial \nu}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \eta \left(\frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \nu}{\partial y^2} \right) \quad (1.15b)$$

à laquelle il faut adjoindre l'équation (1.14b) :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \nu}{\partial y} = 0 \quad (1.16)$$

Approximation de lubrification

Supposons en outre le film mince (d'épaisseur h négligeable devant la longueur caractéristique L le long de l'écoulement). Si U et V sont les ordres de grandeurs des composantes longitudinale et transversale de la vitesse, l'équation (1.16) s'écrit aux dimensions :

$$\frac{U}{L} \sim \frac{V}{h}.$$

On a donc : $V \ll U$ et au premier ordre en (h/L) , la vitesse transversale peut être négligée. Si en outre le nombre de Reynolds (qui compare le terme inertiel au terme visqueux dans l'équation de Navier-Stokes) est petit devant 1, l'équation (1.15) devient :

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{\partial p}{\partial x} + \rho g, \quad (1.17a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0. \quad (1.17b)$$

La pression est donc uniforme dans l'épaisseur du film et elle est fixée par la loi de Laplace (Éq. (1.2)). Or, au même ordre en (h/L) , la courbure de l'interface (Éq. (1.3a)) se réduit à $-h_{xx}$, où chaque indice indique une dérivation par rapport à x . La pression dans le film, si elle ne comporte que la contribution de Laplace, s'écrit donc :

$$p = p_0 - \gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}. \quad (1.18)$$

2.2. Dépôt sur une plaque tirée d'un liquide mouillant

Équation du ménisque dynamique [12]

Les paramètres qui fixent l'efficacité du dépôt dynamique de liquide ont été identifiés dans l'article pionnier de Goucher et Ward [13]. Si le solide est tiré lentement du bain de liquide, le film qu'il entraîne est mince (en effet, il n'existerait pas en

l'absence d'entraînement, si nous oublions l'existence possible d'un film microscopique de mouillage). Ce sont donc les interfaces qui jouent les rôles primordiaux :

- (i) *l'interface solide/liquide*, car la condition aux limites qui lui est associée provoque le dépôt : à cause de sa *viscosité*, le liquide près du solide va à la vitesse du solide, et donc part avec lui ;
- (ii) *l'interface liquide/vapeur*, qui est déformée par le mouvement du solide, ce à quoi la *tension superficielle* du liquide s'oppose.

Les forces visqueuse et capillaire jouent donc des rôles antagonistes. Le nombre qui compare ces forces (écrites par unité de longueur) s'appelle le *nombre capillaire*, noté Ca :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma} . \quad (1.19)$$

Dans la limite des petits nombres capillaires, Landau, Levich et Derjaguin ont proposé une solution analytique (en raccourci, *loi de Landau*) au problème du mouillage dynamique [14, 15]. Leur raisonnement se fonde sur la figure 7.

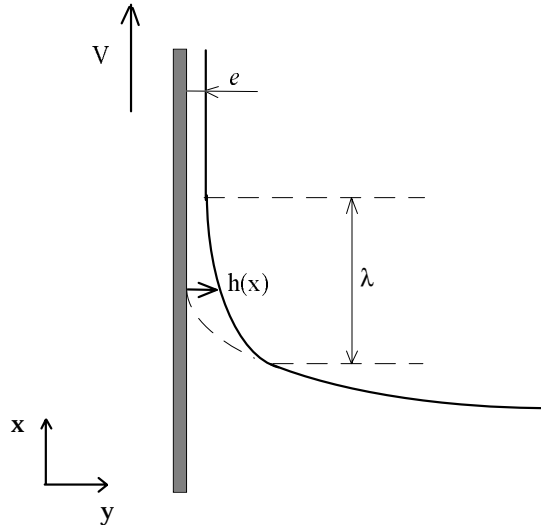


Figure 7. *Plaque tirée à vitesse V d'un bain de liquide : e désigne l'épaisseur du film que la plaque entraîne, ℓ la longueur du ménisque dynamique (zone de raccord entre le film entraîné et le ménisque statique) et h son épaisseur. En pointillés, on a figuré la position du ménisque statique en l'absence de mouvement ($V = 0$).*

[Solid plate drawn out of a liquid bath; e is the thickness of the film entrained by the plate, ℓ the length of the dynamic meniscus (zone of transition between the static meniscus and the film) and h its thickness. The position of the static meniscus when there is no movement ($V = 0$) is drawn in dotted line.]

Trois régions s'y distinguent : en bas, un morceau du ménisque statique non perturbé par les écoulements ; en haut, le film, d'épaisseur constante (inconnue) $h = e$; entre les deux, une zone de raccord, ou *ménisque dynamique*, où le film se forme. On suppose son épaisseur (d'ordre e) petite devant son extension ℓ . L'interface y est peu courbée et le mouvement du liquide pratiquement vertical. L'équation de Navier-Stokes se réduit à l'équation (1.17), et s'écrit, à l'aide de l'équation (1.18) :

$$\eta u_{yy} = -\gamma h_{xxx} + \rho g \quad (1.20)$$

où u est la composante de la vitesse parallèle à la plaque et $h(x)$ la position de l'interface libre. Cette équation s'intègre en considérant le non-glissement à la paroi solide ($u(y=0) = V$) et l'absence de contrainte visqueuse à la surface libre ($u_y(y=h) = 0$). On obtient un profil de vitesse parabolique :

$$u = \frac{-\gamma h_{xxx} + \rho g}{\eta} \left(\frac{y^2}{2} - yh \right) + V. \quad (1.21)$$

Le flux de liquide vaut donc (par unité de largeur de la plaque) :

$$Q = \int_0^h u dy = hV + \frac{h^3}{3\eta} (\gamma h_{xxx} - \rho g). \quad (1.22)$$

En régime stationnaire, le flux est constant et vaut (on fait $h = e$ dans l'Éq. (1.22)) :

$$Q = eV - \frac{\rho g e^3}{3\eta}. \quad (1.23)$$

Le profil du ménisque dynamique obéit donc à une équation différentielle du troisième ordre (Éq. (1.22)), qui comporte une inconnue : le flux (ou l'épaisseur, liée au flux par l'Éq. (1.23)). Le raccord du ménisque dynamique avec le film fournit trois conditions :

$$\text{pour } x \rightarrow +\infty, \text{ on a : } h \rightarrow e, h' \rightarrow 0 \text{ et } h'' \rightarrow 0. \quad (1.24)$$

La quatrième condition, nécessaire pour déterminer Q (et donc e), s'obtient au raccord entre les ménisques statique et dynamique : à cet endroit, les pressions s'équilibrent et donc les courbures sont égales. Or l'épaisseur h^* où le raccord se fait est inconnue. La technique de raccord asymptotique proposée par Landau, Levich et Derjaguin permet de contourner cette difficulté. On écrit simplement :

$$\left(\frac{d^2 h}{dx^2} \right)_{h \rightarrow \infty}^{dyn} = \left(\frac{d^2 h}{dx^2} \right)_{h \rightarrow 0}^{statique}. \quad (1.25)$$

Au signe près, la deuxième de ces limites est la courbure en haut du ménisque statique. Donnée par l'équation (1.10), elle vaut $\sqrt{2}\kappa$. Le calcul s'achève donc par

l'étude de la courbure du ménisque dynamique à grande épaisseur afin de déterminer la première limite dans l'équation (1.25). Il faut intégrer l'équation (1.22). On commence par effectuer le changement de variables :

$$h = eY \text{ et } x = e Ca^{-1/3} X. \quad (1.26)$$

Compte tenu de l'équation (1.23), l'équation (1.22) devient :

$$Y''' = 3 \frac{1-Y}{Y^3} + \frac{e^2 \kappa^2}{Ca} \frac{Y^3 - 1}{Y^3}. \quad (1.27)$$

La loi de Landau

Si le film est mince ($e^2 \kappa^2 \ll Ca$), on peut négliger dans l'équation (1.27) le terme de gravité. On obtient ainsi une équation différentielle indépendante de tout paramètre :

$$Y''' = 3 \frac{1-Y}{Y^3} \quad (1.28)$$

assortie des conditions définies par l'équation (1.24) (pour $X \rightarrow \infty$, on a : $Y \rightarrow 1$, $Y' \rightarrow 0$ et $Y'' \rightarrow 0$).

La dernière étape consiste à intégrer numériquement une fois l'équation (1.28). On peut ainsi tracer la variation de Y'' avec Y , comme sur la figure 8.

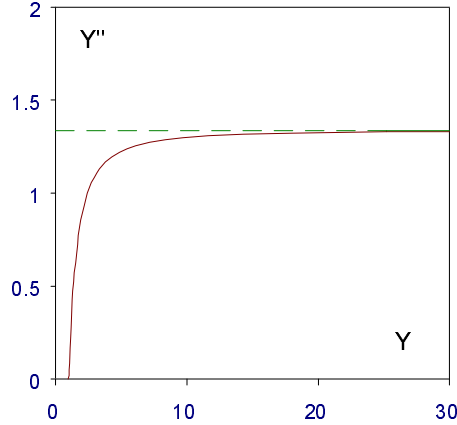


Figure 8. Intégration numérique de l'équation (1.28) : la dérivée seconde (adimensionnée) du profil du ménisque dynamique est portée en fonction de son épaisseur (elle aussi adimensionnée).

[Numerical integration of equation (1.28). The (normalized) second derivative of the profile of the dynamic meniscus is plotted versus its (normalized) thickness.]

Pour Y grand, Y'' tend rapidement vers une limite, qui est la valeur recherchée. On trouve :

$$\left(\frac{d^2 Y}{dX^2} \right)_{Y \rightarrow \infty}^{dyn} = 1,34 \quad (1.29)$$

ce qui s'écrit, en réintroduisant h et x :

$$\left(\frac{d^2 h}{dx^2}\right)_{h \rightarrow \infty}^{dyn} = 1,34 \frac{Ca^{2/3}}{e}.$$

En rassemblant ce résultat avec l'équation (1.25), nous obtenons la *loi de Landau* qui exprime l'épaisseur du dépôt en fonction des différents paramètres :

$$e = 0,94 \kappa^{-1} Ca^{2/3}. \quad (1.30)$$

Pour parvenir à ce résultat, le drainage par gravité a été négligé dans l'équation (1.27). En utilisant l'équation (1.30), on trouve que cette approximation est justifiée si :

$$Ca^{1/3} \ll 1.$$

En pratique, l'équation (1.30) n'est donc susceptible d'être vérifiée qu'à très petit nombre capillaire ($Ca < 10^{-3}$). Dans la limite inverse des grands nombres capillaires, on attend que ce soit la gravité qui limite l'épaisseur du film (loi de Derjaguin, exprimée plus bas).

Longueur du ménisque dynamique

Près du film plat, on peut linéariser l'équation (1.29). En posant $Y = 1 + \varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$), on obtient :

$$\varepsilon''' = -3\varepsilon \quad (1.31)$$

dont la solution (acceptable) est : $\varepsilon = \exp(-3^{1/3} X)$. Le ménisque dynamique se raccorde au film plan avec un profil exponentiel :

$$h(x) = e \left(1 + \exp\left(-\frac{x}{\ell}\right)\right)$$

avec pour longueur caractéristique :

$$\ell \approx 0,92 \kappa^{-1} Ca^{1/3}. \quad (1.32)$$

Dans la limite $Ca^{1/3} \ll 1$, on a bien : $e \ll \ell \ll \kappa^{-1}$: le ménisque dynamique est petit devant le ménisque statique, mais grand devant l'épaisseur du film (ce qui justifie l'usage de l'approximation de lubrification).

Validité du raccord asymptotique

On peut s'interroger sur la validité de l'audacieux raccord asymptotique (Éq. (1.25)) qui fonde la loi de Landau. Nous avons déterminé numériquement l'épaisseur inconnue h^* où se fait le raccord en égalant en ce point la dérivée troisième du profil de chaque ménisque. On peut alors calculer la valeur $(Y'')^*$ de la courbure à cet

endroit, et en déduire l'épaisseur du dépôt grâce au raccord (non-asymptotique) des courbures des deux ménisques :

$$e = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y'')^* \kappa^{-1} Ca^{2/3}.$$

La figure 9 compare la solution numérique de la solution analytique de Landau. On a porté le rapport de la première sur la seconde (noté α) en fonction du nombre capillaire, dans un intervalle où la solution de Landau est censée être valable ($Ca < 10^{-3}$).

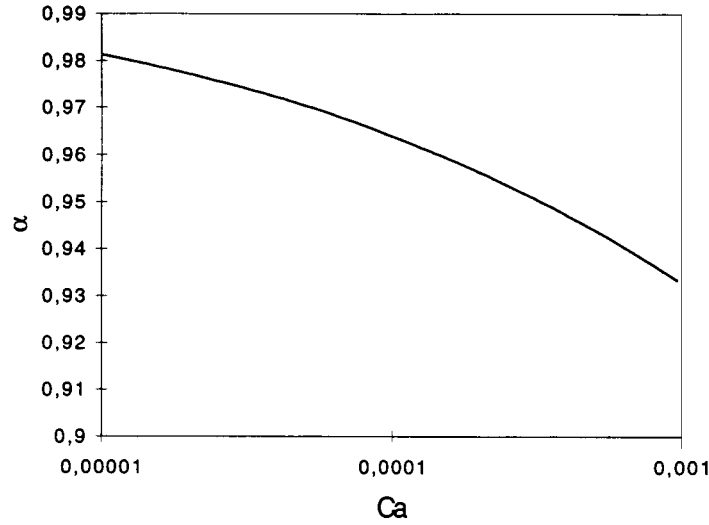


Figure 9. Comparaison entre la solution numérique du problème de Landau (notée e) et l'équation (1.30) (notée e_L) : le rapport $\alpha = e/e_L$ est porté en fonction du nombre capillaire.

[Comparison between the numerical and the analytical (Eq. (1.30)) solution of the Landau problem. Their ratio is plotted versus the capillary number.]

L'accord entre les deux méthodes est remarquable, puisque les deux valeurs ne diffèrent que de quelques %. La méthode asymptotique surestime logiquement l'épaisseur du film (puisque l'on surévalue la courbure), et son usage apparaît (tout aussi logiquement) d'autant plus fondé que le nombre capillaire est petit. Le succès de la méthode asymptotique est dû à la rapidité avec laquelle la courbure converge quand l'épaisseur augmente : on constate bien sur la figure 8 que prendre comme valeur au raccord quelques fois l'épaisseur (Y d'ordre 10) ou l'infini n'induit pas de grande différence sur la courbure. En revanche, nous discuterons plus loin (en particulier dans l'annexe A) le cas épineux des grands nombres capillaires : l'équation (1.27) montre que la dérivée de la courbure ne tend plus vers 0 quand l'épaisseur augmente, si bien que le raccord asymptotique doit être abandonné.

La loi de Derjaguin

Quand on se rapproche de $Ca = 1$, à la fois l'épaisseur et la longueur du ménisque dynamique deviennent de l'ordre de la longueur capillaire (Éqs. (1.30, 1.32)) : le ménisque dynamique envahit le ménisque statique, si bien que les effets liés à la courbure deviennent négligeables devant la gravité. L'épaisseur ne doit alors plus dépendre de la tension de surface.

Derjaguin a donc proposé de chercher une loi de puissance pour l'épaisseur ($e \sim \kappa^{-1}Ca^n$) indépendante de γ : ceci impose $n = 1/2$. Levich [12] indique que Derjaguin a en outre évalué la constante dans cette loi (elle vaut 1). L'épaisseur en régime de gravité ($Ca > 1$) s'écrit donc :

$$e = \kappa^{-1}\sqrt{Ca}. \quad (1.33)$$

Nous discutons en annexe comment le passage se fait du régime capillaire (loi de Landau) au régime de gravité (loi de Derjaguin).

Un pur régime de Derjaguin est toutefois peu plausible : dans la limite des grands nombres capillaires, il sera en général nécessaire de considérer l'inertie du fluide. En supposant que l'épaisseur suit la loi de Landau (Éq. (1.30)), le nombre de Reynolds construit à partir de l'épaisseur ($Re = \rho e V / \eta$) s'écrit :

$$Re = \frac{Ca^{5/3}}{\Lambda}$$

où Λ est un nombre qui ne dépend que des caractéristiques du liquide :

$$\Lambda = \eta^2 \sqrt{\frac{g}{\rho\gamma^3}}.$$

Le nombre capillaire à partir duquel on a $Re = 1$ s'écrit : $Ca^* = \Lambda^{3/5}$. Il vaut 0,07 pour une huile silicone de 20 cP et 100 fois moins pour l'eau. Les vitesses correspondantes sont faibles : 7 cm/s pour l'huile et 5 cm/s pour l'eau. Le régime gravitationnel sera donc très souvent perturbé par l'inertie, dont les effets sur l'épaisseur du film sont étudiés au chapitre 2.

Drainage des films

Une fois fabriqué, le film n'est plus soumis qu'à la gravité. Jeffreys a calculé comment il se draine [16]. La paroi solide étant immobile, et en orientant l'axe des x vers le bas, le flux de liquide dans le film (Éq. (1.24)) s'écrit :

$$Q = \frac{\rho g h^3}{3\eta}$$

où h est l'épaisseur du film, qui dépend maintenant à la fois du temps t et de la position x : le film, qui n'est pas alimenté, s'amincit par le haut. La conservation de la matière impose :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x} = -\frac{\rho g}{\eta} h^2 \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Une solution de cette équation est l'épaisseur constante initiale $h = e$: le bas du film est une zone plate. En haut, le film s'amincit et Jeffreys a proposé de rechercher une solution en loi de puissance : $h = Ax^\alpha t^\beta$. On trouve ainsi, en fixant l'origine des x en haut du film :

$$h(x,t) = \sqrt{\frac{\eta x}{\rho g t}}. \quad (1.34)$$

Le film d'épaisseur initiale e se drainant par gravité adopte donc le profil schématisé sur la figure 10 : parabolique en haut, plan ensuite.

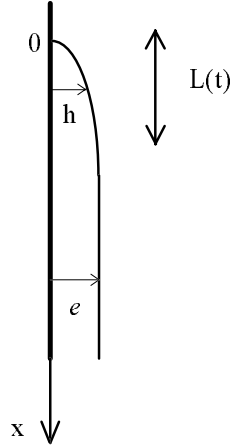


Figure 10. Film se drainant par gravité le long d'une plaque : e est l'épaisseur initiale du film et O son sommet. L désigne la longueur (qui croît avec le temps) sur laquelle le film liquide est aminci et h le profil du film dans cette zone.

[Film flowing because of gravity on a vertical plate; e is the initial film thickness and O the position of the top. L is the length of the thinned zone close to O , and h the film profile in this zone.]

L'égalité $h = e$ dans l'équation (1.34) donne l'extension L de la zone amincie. Elle progresse linéairement avec le temps :

$$L(t) = \frac{\rho g}{\eta} e^2 t. \quad (1.35)$$

Or, dans le problème de Landau (plaque verticale), le film se draine aussitôt qu'il est fabriqué. Il se draine par le haut et la zone amincie progresse à la vitesse v déduite l'équation (1.35) :

$$v = \frac{\rho g e^2}{\eta}.$$

À faible vitesse ($Ca \ll 1$), l'épaisseur est donnée par la loi de Landau (Éq. (1.30)) et la zone amincie progresse moins vite que le film ne se fabrique (on a : $v = Ca^{1/3} V$) : le film est presque tout entier plat. Dans le régime gravitationnel en revanche

($Ca \gg 1$) où l'épaisseur est donnée par l'équation (1.33), la zone amincie progresse exactement à la vitesse de fabrication du film ($v = V$), qui est donc entièrement parabolique (Fig. 11). Le film n'a donc l'épaisseur de Derjaguin e_D (Éq. (1.33)) que juste à la sortie du réservoir.

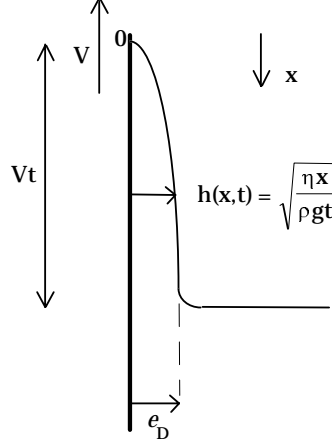


Figure 11. Fabrication d'un film liquide à grand nombre capillaire (en supposant l'inertie négligeable) : le film est partout aminci (son profil parabolique est donné par l'Éq. (1.34)) et ne possède l'épaisseur de Derjaguin e_D (Éq. (1.33)) qu'à la sortie du bain.
 [Drawing a plate at large Ca (and neglecting inertia) : the film is thinned everywhere, with a parabolic profile (Eq. (1.34)). Its thickness is given by the Derjaguin equation (1.33) only at the point where it comes out of the bath.]

2.3. Mouillage d'un fil

Loi d'entraînement

Nous nous demandons à présent comment les résultats établis jusqu'ici se transposent au cas d'un fil tiré d'un bain de liquide mouillant (Fig. 12). Si le rayon du fil est petit devant la longueur capillaire, la gravité est négligeable, et l'épaisseur du film résulte d'un compromis entre entraînement visqueux et rappel capillaire (c'est cette situation de gravité négligeable qui permet de représenter la fibre à l'horizontale sur la Fig. 12).

La pression qui règne dans le ménisque statique est la pression atmosphérique p_0 (voir l'Éq. (1.11)). En revanche, la pression de Laplace dans le film vaut $p_0 + \gamma/(b + e)$. Le ménisque dynamique (longueur ℓ) est donc le siège d'un gradient de pression qui s'écrit (pour $e \ll b$) :

$$\nabla p \sim \gamma/\ell b. \quad (1.36)$$

Ce gradient provoque un écoulement régi à faible vitesse par la loi de Poiseuille :

$$\eta V \sim e^2 \gamma / \ell b. \quad (1.37)$$

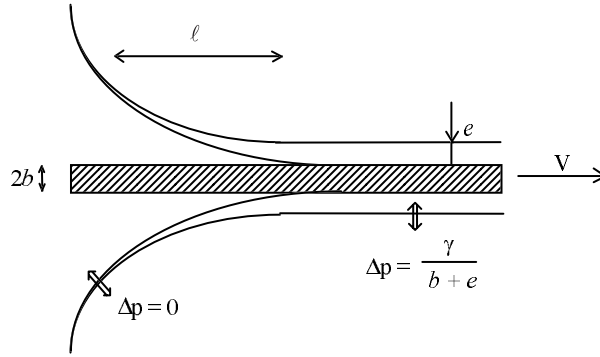


Figure 12. Tirage d'une fibre (rayon b) hors d'un bain de liquide mouillant. Le trait fin indique la position du ménisque en l'absence de mouvement ($V = 0$). Quand on la tire, la fibre emporte un film d'épaisseur e . On a également indiqué les valeurs des surpressions de Laplace Δp dans le film et dans le réservoir.

[Drawing a fiber (radius b) out of a bath of a wetting liquid. The thin line gives the position of the meniscus in the absence of movement ($V = 0$). As it is drawn, the fiber is coated with a film (thickness e). The values of the Laplace pressures Δp inside the film and the reservoir have also been indicated.]

On estime enfin la longueur ℓ en raccordant le ménisque statique, de courbure nulle, au ménisque dynamique dont la courbure comporte deux termes de signe contraire : l'un lié à la courbure de la fibre, l'autre à la dérivée seconde du profil. Toujours aux dimensions, ce raccord s'écrit :

$$\frac{\gamma}{b} - \frac{\gamma e}{\ell^2} \sim 0. \quad (1.38)$$

En combinant les deux dernières équations, on obtient :

$$\ell \sim b Ca^{1/3} \quad (1.39a)$$

et

$$e \sim b Ca^{2/3}. \quad (1.39b)$$

C'est la loi de Landau, avec pour norme le rayon de la fibre. En effet, seule la courbure du ménisque statique change, en valeur absolue, de $\sqrt{2}\kappa$ pour une plaque à $1/b$ pour un fil. En remplaçant la longueur capillaire dans l'équation (1.30) par $\sqrt{2}b$, on déduit immédiatement la loi d'entraînement pour une fibre :

$$e = 1,34 b Ca^{2/3}. \quad (1.40)$$

Quand le rayon du fil augmente, on passe continûment de l'équation (1.40) à l'équation (1.30), la transition se faisant autour de $b = \kappa^{-1}$ [17].

Vidange d'un tube

La loi (1.40) prédit aussi l'épaisseur du film laissé par une goutte se déplaçant dans un capillaire de rayon b (Fig. 13), toujours dans la limite des faibles épaisseurs. Elle porte alors le nom de *loi de Bretherton* [18].

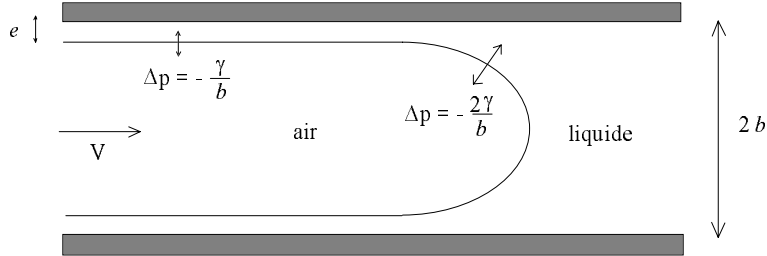


Figure 13. Dépôt d'un film liquide dans un capillaire (de rayon intérieur b), obtenu en déplaçant un liquide mouillant par une bulle semi-infinie d'air. On a indiqué les valeurs des surpressions de Laplace dans le film et dans le réservoir (en supposant $e \ll b$).

[Deposition of a liquid film inside a capillary tube (of inner radius b), obtained when moving a semi-infinite bubble of air in a tube initially full of liquid. The values of the Laplace pressures Δp inside the film and the reservoir have been indicated (supposing $e \ll b$).]

Divergence et convergence capillaire

Quand le nombre capillaire augmente en se rapprochant de l'unité, l'épaisseur n'est plus négligeable devant le rayon. White et Tallmadge ont les premiers proposé de remplacer b par $(b + e)$ dans les équations (1.36–1.38), si bien que l'équation de Landau devient [17] :

$$e = \frac{1,34 b Ca^{2/3}}{1 - 1,34 Ca^{2/3}}. \quad (1.41)$$

Cette expression diverge pour $Ca = 1,34^{-3/2} \cong 0,64$. À grande épaisseur, la surpression dans le film s'estompe et plus rien (dans ce modèle) ne s'oppose à l'entraînement du réservoir entier par la fibre. En pratique, certains facteurs risquent de limiter la divergence. L'épaisseur du film par exemple ne peut excéder l'ouverture R du réservoir d'où l'on tire la fibre. La gravité devra également être prise en compte dès que $(b + e)$ est du même ordre que la longueur capillaire κ^{-1} .

Dans le cas de la vidange d'un tube (Fig. 13), il convient (au premier ordre) de remplacer le rayon b par $(b - e)$ si bien que l'épaisseur du film tend vers une fraction du rayon du tube, à grand nombre capillaire. Ce régime de *convergence capillaire* a été étudié expérimentalement par Taylor [19] et a fait l'objet d'un traitement théorique par Reinelt et Saffman [20].

3. Expériences

Après une revue des expériences de mouillage dynamique menées sur les fibres et dans les capillaires, nous présentons notre montage expérimental ainsi qu'une première série de résultats nous permettant de préciser les conditions de validité de la loi de Landau.

3.1. Revue

Le premier travail date de 1922. Goucher et Ward [21], deux ingénieurs de la General Electric, comparent l'enduction d'une plaque et d'une fibre. L'expérience consiste à tirer le solide hors d'un bain de cire d'abeille fondue puis à le peser, une fois la cire solidifiée. Ils identifient les paramètres du problème et proposent comme loi expérimentale, dans le cas des fils :

$$e = 4,8bCa.$$

En 1966, White et Tallmadge [17] mesurent par pesée ou à partir de photographies la quantité de liquide entraînée par un fil (rayon de 140 μm ou plus) ou un petit cylindre (millimétrique). Les fils sont enduits de glycérine ou d'huile (de moteur ou minérale) à des nombres capillaires proches de l'unité ($0,03 < Ca < 1$). Sur cet intervalle, leurs résultats avec les fils minces s'accordent assez bien avec la loi (1.41).

En 1973, Carroll et Lucassen [22] étudient l'entraînement d'huile par une fibre en Téflon. L'épaisseur est déterminée en dissolvant le film dans une autre huile et en titrant le mélange par gravimétrie. La loi qu'ils proposent, sur un petit intervalle en nombre capillaire, s'écrit :

$$\frac{e}{e+b} = A\sqrt{Ca}.$$

Ils s'intéressent ensuite à l'influence des tensioactifs sur l'épaisseur du film entraîné. Ils relèvent que la constante A est multipliée par un facteur 2,5 quand des tensioactifs sont présents en solution (effet d'épaississement).

En 1989 enfin, nous avons étudié l'entraînement d'alcane par un fil polymère [23]. L'épaisseur est mesurée après dissolution du film et titrage par chromatographie en phase gazeuse. La sensibilité de la méthode permet d'explorer le domaine des très faibles nombres capillaires ($Ca < 10^{-5}$) : la fibre entraîne alors un film microscopique, si bien que l'on ne peut plus négliger l'effet des forces de van der Waals, dont l'action, dans ce cas, est d'épaissir le film. L'épaisseur finalement adoptée par ce dernier résulte d'un compromis entre forces de van der Waals et capillaire. À plus grande vitesse ($2 \times 10^{-4} < Ca < 4 \times 10^{-3}$), l'épaisseur croît comme $Ca^{2/3}$, mais le coefficient mesuré est supérieur de 30 % à sa valeur théorique.

Si l'on compare l'ensemble de ces résultats (sauf les points à très faible Ca) à l'équation (1.41) (Fig. 14), on observe que l'allure générale est bonne, mais que les

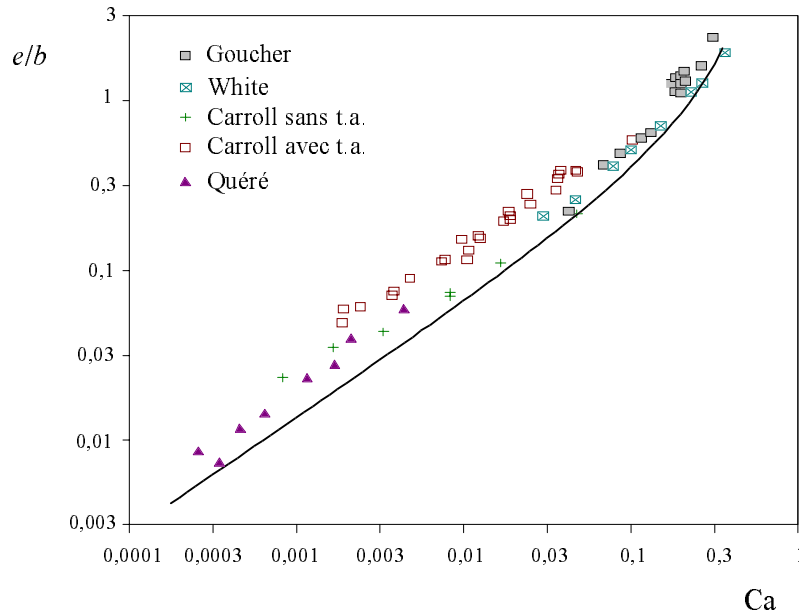


Figure 14. *Entraînement de liquide par un fil : relevé des principaux travaux expérimentaux. L'épaisseur du film (normée par le rayon du fil) est portée en fonction du nombre capillaire, en coordonnées logarithmiques. La courbe en trait plein figure l'équation (1.41).*

[Entrainment of liquid by a fiber: summary of the principal experimental results. The film thickness (divided by the fiber radius) is plotted versus the capillary number, in a log-log scale. The curve in full line is equation (1.41).]

épaisseurs mesurées sont systématiquement plus grandes que prévu, d'un facteur allant jusqu'à 2,5.

La situation est un peu différente dans le cas des capillaires, comme le montre la figure 15, où les données expérimentales sont comparées à la loi de Bretherton (Éq. (1.40)).

Dans l'intervalle $10^{-4} < Ca < 10^{-2}$, théorie et expériences sont en bon accord. En revanche, des écarts apparaissent à faible nombre capillaire ($Ca < 10^{-4}$) pour les expériences de Bretherton [18], de Marchessault et Mason [24] et de Chen [25]. Notons que les expériences menées par Taylor [19] dans la limite où Ca se rapproche de 1 ne sont pas reportées sur la figure 15. L'effet du confinement devient alors sensible et l'épaisseur tend vers une fraction du rayon du tube.

Il est frappant de constater que les déviations apparaissent là où la théorie devrait donner les meilleurs résultats (pour $Ca \ll 1$). Pour en rendre compte, Bretherton a invoqué les forces de van der Waals, dont nous avons mentionné plus haut qu'elles pouvaient avoir un effet épaississant sur le film ; en fait, dans ces expériences où l'épaisseur du film, supérieure au micron, est plus grande que leur portée, elles sont négligeables. La rugosité de surface peut également intervenir,

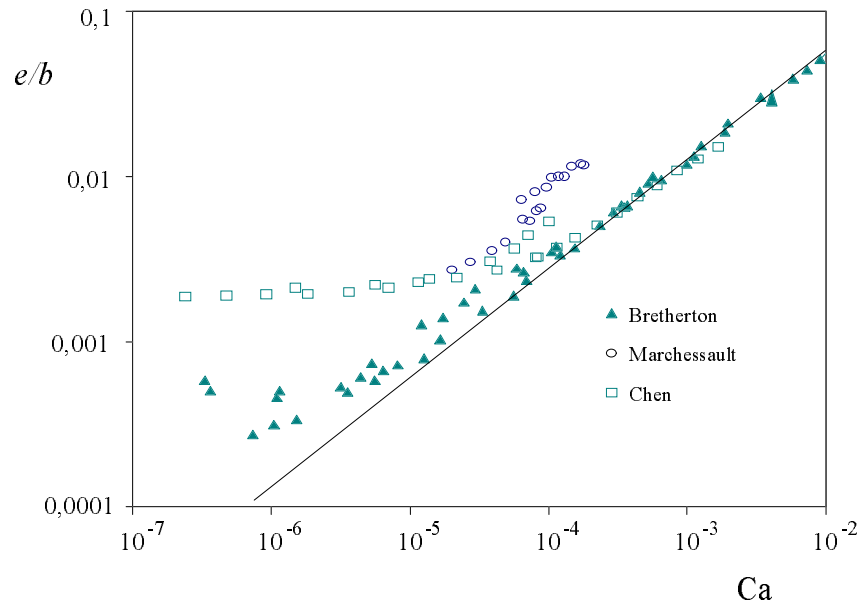


Figure 15. Dépôt de liquide dans un tube capillaire : relevé des principaux travaux expérimentaux. L'épaisseur du film (normée par le rayon intérieur du tube) est portée en fonction du nombre capillaire, en coordonnées logarithmiques. La courbe en trait plein figure l'équation (1.40).

[Deposition of a liquid film inside a capillary tube: summary of the principal experimental results. The film thickness (divided by the capillary radius) is plotted versus the capillary number, in a log-log scale. The curve in full line is equation (1.40).]

en piégeant le liquide. Dans les expériences de Chen, la présence de cannelures dans le capillaire explique bien le comportement à faible Ca : l'épaisseur mesurée est alors égale à la rugosité du capillaire [25]. Mais la rugosité ne permet pas d'expliquer les anomalies de Bretherton, qui dépendent du liquide utilisé. Au chapitre 4, nous discuterons en détail le rôle joué par les tensioactifs, principale cause des déviations constatées sur les figures 14 et 15.

3.2. Principe de l'expérience

La matière première

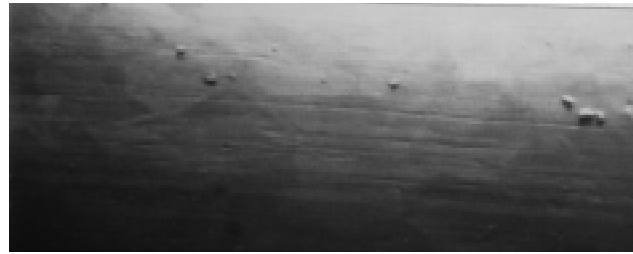
Nous avons donc mis au point une expérience de mouillage dynamique de fibres, en tentant d'éviter au mieux deux des écueils relevés, qui sont la rugosité du support solide et la présence de contaminants.

Pour le liquide, nous avons choisi des huiles silicones (série 47 V de Rhône-Poulenc), mouillantes et peu contaminables à cause de leur faible tension de surface ($\gamma \sim 20$ dyn/cm). Toutes leurs caractéristiques, mesurées au laboratoire, sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques des différentes huiles silicones utilisées dans les expériences de retraits lents. Ces huiles appartiennent à la série 47Vn, où n désigne leur viscosité cinématique ν , exprimée en centistokes. On a également indiqué les valeurs de la viscosité dynamique η , de la masse volumique ρ et de la tension superficielle γ .

[Characteristics of the different silicone oils used in the slow withdrawal series of experiments. These oils belongs to the so-called 47Vn family, where n is the kinematic viscosity ν , expressed in centistokes. The values of the dynamic viscosity η , density ρ and surface tension γ have also been reported.]

	47V20	47V100	47V300	47V500	47V12500
η (cP)	19	96	291	485	12250
ρ (g/cm ³)	0,95	0,96	0,97	0,97	0,98
ν (cSt)	20	100	300	500	12500
γ (dyn/cm)	20,6	20,9	21,1	21,1	21,1



10 microns

Figure 16. Cliché de microscopie électronique de la surface du fil de nickel principalement utilisé dans les expériences. Le principal défaut constaté est l'existence de cannelures, d'une profondeur de 0,5 μm .

[Photograph of the surface of the nickel wire often used in the experiments (obtained by electronic microscopy). The main defect is the presence of several grooves (of typical depth 0.5 μm).]

Les fibres utilisées sont des fils de nickel (rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ et $88,5 \mu\text{m}$), et dans certains cas de molybdène ($b = 12,5 \mu\text{m}$) ou de tungstène ($b = 50 \mu\text{m}$ et $12,5 \mu\text{m}$) (provenance Johnson-Matthey). Une observation au microscope électronique à balayage (Fig. 16) révèle une faible densité de défauts, essentiellement des cannelures de profondeur inférieure à 0,5 μm .

Le dispositif expérimental

Pour mesurer l'épaisseur des films, nous avons imaginé le montage schématisé sur la figure 17.

Le réservoir est un tube en Téflon de longueur L ($L = 1,5 \text{ cm}$) et de rayon R ($R = 2 \text{ mm}$), disposé à l'horizontale et suspendu à une balance. Le liquide y reste

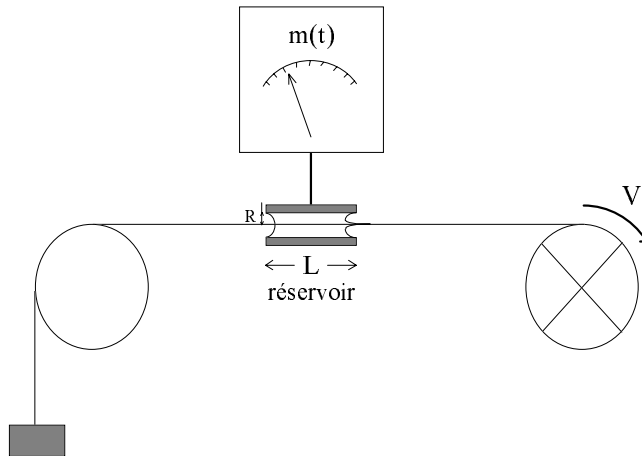


Figure 17. Dispositif expérimental : un fil traverse à vitesse V un réservoir de liquide, qui est pesé au cours du temps.
 [Experimental set-up: a fiber passes at a speed V through a liquid reservoir, whose mass is recorded versus time.]

piégé car R est de l'ordre de la longueur capillaire. Le fil, maintenu en tension par un contrepoids, traverse ce tube. Il est entraîné à la vitesse souhaitée (de 0,1 mm/s à 5 m/s) par un moteur continu muni d'un tachymètre. Dans le même temps, on mesure la masse du réservoir de liquide en fonction du temps.

La mesure

La figure 18 montre un enregistrement de la masse m du réservoir en fonction du temps t , pour une goutte d'huile silicone 47V20 traversée à 3 cm/s par un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$.

Dès que la fibre est mise en mouvement (point A), la masse décroît linéairement avec le temps. Au point B, on arrête l'expérience. De la pente $\Delta m/\Delta t$ de la décroissance, on déduit l'épaisseur e (constante) du film emporté par la fibre. On a en effet :

$$e^2 + 2eb = -\frac{1}{\pi\rho V} \frac{\Delta m}{\Delta t}. \quad (1.42)$$

Sur l'exemple de la figure 18, on déduit de cette façon : $e = 8,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

La sensibilité du capteur de la balance est $\Delta m = 0,1 \text{ mg}$. L'épaisseur minimale mesurable dépend du rayon de la fibre et de la longueur de fibre qui a défilé. Pour 1 mètre de fil de $50 \mu\text{m}$ de rayon tiré d'un bain d'eau, elle vaut $0,3 \mu\text{m}$. La plus petite épaisseur que nous ayons été amené à mesurer est $0,2 \mu\text{m}$, supérieure à la portée des forces de van der Waals dont l'effet sera donc négligeable dans toutes nos expériences. L'évaporation peut également limiter la sensibilité de l'expérience.

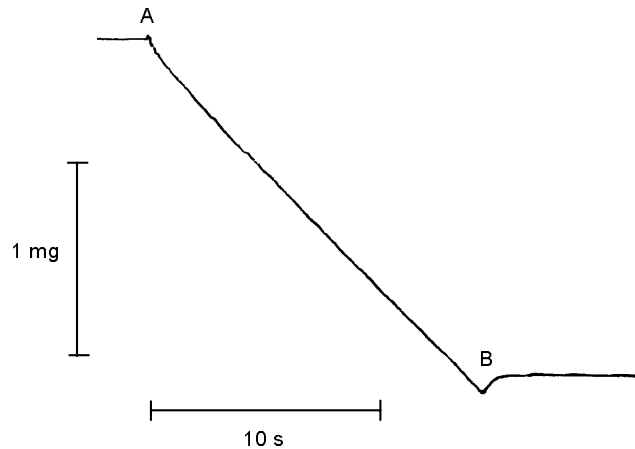


Figure 18. Courbe typique délivrée par le dispositif schématisé sur la figure 17 : la masse du réservoir est portée en fonction du temps. L'expérience est faite avec une huile silicone 47V20 traversée à 3 cm/s par un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$. Entre le point A et le point B, la fibre défile et emporte du liquide avec elle, si bien que la masse du réservoir décroît. La linéarité de cette décroissance indique que l'épaisseur du film liquide est constante en fonction du temps.

[A typical recording obtained with the set-up drawn in Figure 17. The mass of the bath is plotted versus time. The experiment is done with a silicone oil 47V20 from which a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) is drawn at $V = 3 \text{ cm/s}$. Between A and B, the wire is moved, so that it entrains a film of constant thickness: it is observed that the reservoir mass decreases linearly with time.]

Pour l'eau (ou tout autre liquide volatil), les mesures ont été faites en atmosphère saturée (on dispose pour cela une boîte autour du tube-réservoir), afin que la perte de masse par évaporation reste inférieure à la perte de masse par entraînement et qu'elle demeure stable pendant la durée de l'expérience.

3.3. Premiers résultats

Le régime visco-capillaire [26, 27]

La figure 19 rassemble les résultats obtenus la série d'huiles silicones répertoriée dans la tableau 1. Le fil est en nickel et son rayon b vaut $63,5 \mu\text{m}$, sauf pour un point (celui à plus grand nombre capillaire), obtenu avec un fil de tungstène de rayon $b = 12,5 \mu\text{m}$. Les vitesses de tirage sont comprises entre $150 \mu\text{m/s}$ et 5 cm/s . Les résultats sont très reproductibles comme en témoignent les barres d'erreur placées sur la figure, sauf à petit nombre capillaire où l'on atteint la limite de sensibilité de l'expérience.

La ligne continue est l'équation (1.41). L'accord entre théorie et expérience est donc excellent, quelque soit l'huile employée. C'est le résultat central de ce chapitre : pour un système modèle (retraits lents, fibres lisses, huiles mouillantes

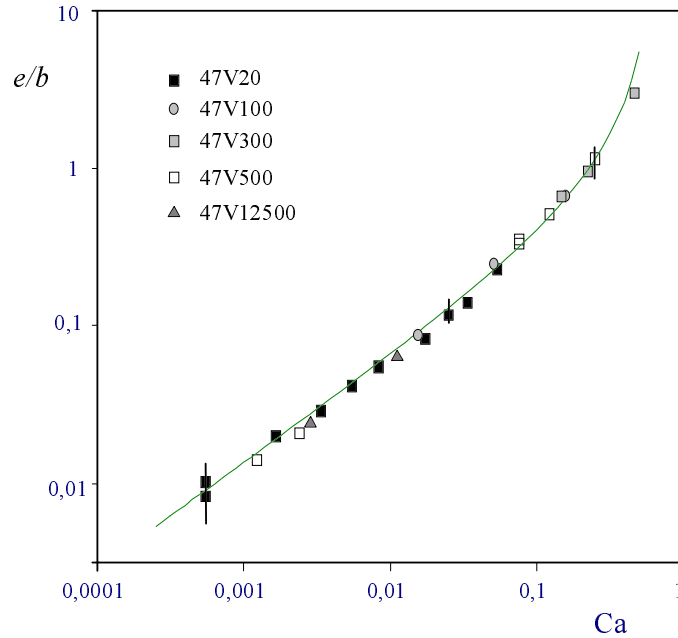


Figure 19. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en diagramme logarithmique. Les expériences sont faites pour différentes huiles silicones (dont les propriétés sont rassemblées dans Tab. 1), et avec un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ (sauf pour le dernier point, obtenu avec un fil de molybdène de rayon $b = 12,5 \mu\text{m}$). La ligne en trait continu est l'équation (1.41).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. The experiments are done for several silicone oils (see Tab. 1), and for a nickel wire of radius $b = 63.5 \mu\text{m}$ (except for the higher point, obtained with a molybdenum wire of radius $b = 12.5 \mu\text{m}$). The curve in full line is equation (1.41).]

et peu contaminables), la loi de Landau ajuste l'expérience, sur trois ordres de grandeur en nombre capillaire. L'épaisseur résultant d'un compromis entre entraînement visqueux et rappel capillaire, nous appelons ce régime *visco-capillaire*. L'accord subsiste dans la zone de divergence, car l'épaisseur entraînée reste petite devant la longueur capillaire et le rayon R du réservoir. C'est pour satisfaire cette condition que le point à plus grand nombre capillaire a été obtenu avec un fil plus fin ($b = 12,5 \mu\text{m}$).

Une remarque de détail

La surface libre du réservoir a une courbure qui dépend de l'angle de contact du liquide sur le Téflon (voir Fig. 20) : pour un liquide mouillant, elle est égale à $-2/R$.

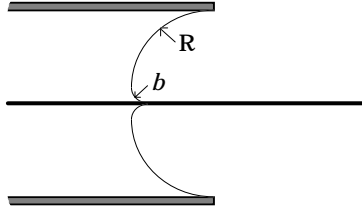


Figure 20. Gros plan sur la sortie du réservoir : pour un liquide mouillant, le ménisque est un hémisphère de rayon R , sauf au voisinage du fil (dont on suppose le rayon très petit devant R).

[Zoom on the exit of the bath: for a wetting liquid, the reservoir meniscus has an hemispherical shape of radius R , except close to the fiber (of radius much smaller than R , itself supposed smaller than the capillary length).]

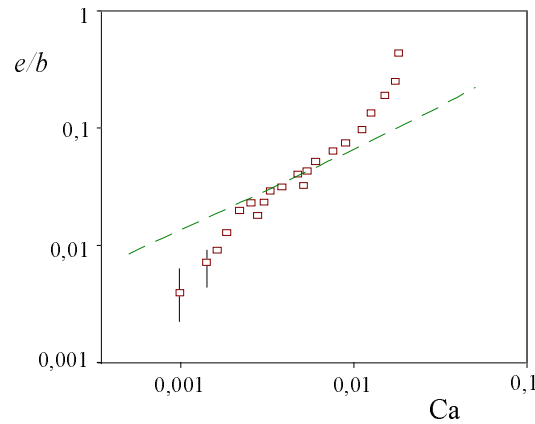


Figure 21. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en diagramme logarithmique. Les expériences sont faites avec de l'eau pure et le même fil de nickel que ci-dessus (Fig. 19). La ligne en pointillés est l'équation (1.41).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. The experiments are done with pure water and the same nickel wire as above (Fig. 19). The curve in dotted line is equation (1.41).]

Les équations (1.36–1.38) se corrigent en remplaçant γ/b par $\gamma/b + 2\gamma/R$, et l'épaisseur e devient, au premier ordre en b/R :

$$e = e_L \left(1 - \frac{2b}{R} \right) \quad (1.43)$$

où e_L est l'épaisseur de Landau (Éq. (1.41)). La correction est au maximum de 6 % en considérant la fibre la plus utilisée ($b = 63,5 \mu\text{m}$). Nous nous sommes affranchis de cet effet en surremplissant le réservoir de façon à éliminer le ménisque (ancrage à 90° du bord de la goutte à la sortie du tube en Téflon).

L'eau, un liquide déviant

La plupart des liquides d'ensimage utilisés industriellement sont des solutions aqueuses et nous avons donc entrepris une seconde série d'expériences avec l'eau. Pour comparer les résultats à ceux obtenus avec les huiles silicones, il faut travailler à des vitesses bien supérieures, à cause de la faible viscosité de l'eau ($\eta = 1$ cP) et de sa tension de surface élevée ($\gamma = 72,8$ dyn/cm). Les expériences, réalisées avec le même fil de nickel, sont faites à des vitesses allant de 7 à 130 cm/s. Les résultats sont présentés sur la figure 21 et comparés à la loi de Landau.

De façon surprenante, les données expérimentales suivent une courbe en S : à grande comme à petite épaisseur, on constate des déviations vis-à-vis de la loi de Landau qui peuvent atteindre un ordre de grandeur. Seul un minuscule intervalle en nombres capillaires (la vitesse est alors comprise entre 20 cm/s et 60 cm/s) semble conforme aux prévisions.

On relève donc deux anomalies successives. À faible nombre capillaire, le fil entraîne *moins de liquide que prévu* : le chapitre 2 est consacré à l'analyse de ce phénomène ; au-delà de $Ca = 0,01$, au contraire, l'épaisseur du dépôt *augmente brusquement* : nous interprétons au chapitre 3 ce comportement.

1. Coin de liquide en mouvement

Un liquide qui glisse sur un solide laisse derrière lui, parfois, ce solide sec. C'est le cas, par exemple, pour une goutte d'eau roulant sur une feuille de nénuphar ou sur la plume d'un canard. Cette observation contredit de manière flagrante la théorie de Landau qui prévoit qu'un film est toujours abandonné par un liquide en mouvement sur un solide. Nous nous intéressons ici aux situations où ce *régime sec* apparaît. Après un résumé des modèles qui le décrivent, nous présentons une série d'expériences où les conditions d'apparition du film sont étudiées. Nous concluons en interprétant la première anomalie à la loi de Landau constatée sur la figure 21.

Le régime sec apparaît quand le liquide *ne mouille que partiellement* le solide tiré du bain. Représentons ce qui se passe pour une plaque extraite à vitesse V d'un liquide qui, au repos, la rejoint avec un angle de Young θ_e (Fig. 22).

Le coin liquide est distordu par le mouvement de la plaque sur une longueur ℓ . Il rejoint le solide avec un angle dynamique $\theta(V)$ qui décroît à partir de sa valeur d'équilibre θ_e quand la vitesse augmente. Nous cherchons à établir la relation qui lie angle dynamique et vitesse.

La force f_γ nécessaire pour mouvoir la ligne de contact s'écrit, par unité de ligne :

$$f_\gamma = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma \cos \theta$$

soit (grâce à l'équation de Young (1.4))

$$f_\gamma = \gamma(\cos \theta - \cos \theta_e). \quad (2.1)$$

C'est la façon d'écrire la dissipation de cette force qui différencie les modèles proposés pour évaluer la loi $\theta(V)$. Nous restreindrons notre présentation aux deux modèles de Blake [28] et de Gennes [29], tout en soulignant que la question des lignes de contact en mouvement a fait l'objet de travaux nombreux (et souvent contradictoires) ; à titre de complément, on pourra par exemple consulter les articles récents de Robbins [30] et Dussan [31].

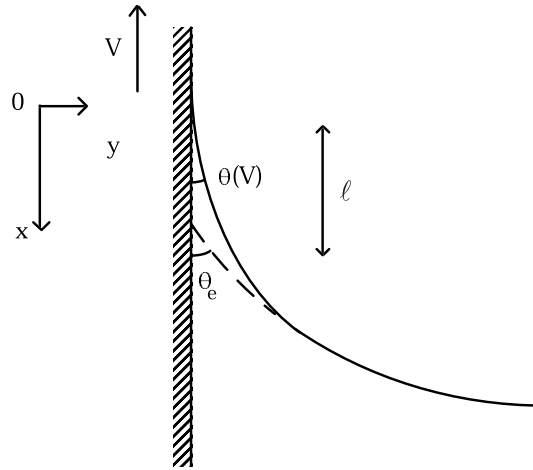


Figure 22. Tirage d'une plaque (à vitesse V) d'un bain de liquide partiellement mouillant (à l'arrêt, le liquide rejoint le solide avec un angle θ_e). À faible vitesse, le liquide fait avec le solide un angle $\theta(V)$ ($\theta < \theta_e$), si bien que le solide sort sec. Il peut être important en pratique de connaître la vitesse V_m , au-delà de laquelle on force un film à suivre le solide.

[Withdrawal of a plate (at speed V) out of a bath of partially wetting liquid (for $V = 0$, the liquid makes with the solid a contact angle θ_e). At low velocity, the liquid meets the solid with an angle $\theta(V)$ ($\theta < \theta_e$), so that the solid comes out dry. Above a threshold in velocity V_m , a liquid film is entrained.]

2. Modèles

2.1. Approche moléculaire

L'idée de base, due à Yarnold et Mason [32], consiste à décrire ce qui se passe au voisinage de la ligne de contact par des processus d'adsorption et de désorption activés thermiquement. Les molécules voisines de la ligne de contact peuvent sauter du liquide à la surface du solide (à une fréquence K_+), ou inversement (fréquence K_-). À l'équilibre (coin au repos), ces deux fréquences sont égales, et leur valeur commune notée K_0 .

Les sauts se font sur des sites, dont on note n le nombre par unité de surface et λ la distance moyenne (on les suppose distribués de façon isotrope, si bien que l'on a : $n \sim 1/\lambda^2$). La ligne avance quand on applique la force f_γ , ce qui modifie les barrières énergétiques associées aux sauts moléculaires [28] : le travail de la force (écrit par unité de déplacement de l'unité de longueur de ligne) se partage, par site, en $f_\gamma/2n$ utilisé pour abaisser la barrière des sauts dans la direction du mouvement et en $f_\gamma/2n$ pour augmenter celle dans la direction antagoniste.

La fréquence des sauts vaut donc :

$$K_{\pm} = K_0 \exp\left(\pm \frac{f_{\gamma} \lambda^2}{2kT}\right).$$

La relation entre vitesse ($V = (K_+ - K_-)\lambda$) et angle s'en déduit aisément :

$$V(\theta) = \frac{1}{2} \lambda K_0 \operatorname{sh}\left(\frac{f_{\gamma}(\theta) \lambda^2}{2kT}\right) \quad (2.2)$$

où la vitesse qui norme V est petite (pour $K_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $\lambda = 1 \text{ nm}$, $\lambda K_0 = 10 \text{ } \mu\text{m/s}$).

La fonction $V(\theta)$ s'annule bien en $\theta = \theta_e$ et est linéaire au voisinage de l'équilibre ($V \sim \theta - \theta_e$). À grande vitesse, l'argument du sinus hyperbolique est grand, si bien que $\cos\theta$ est linéaire en $\ln V$. Ce point est en accord avec de nombreuses données expérimentales [28], ce qui permet de déduire les valeurs de λ et de K_0 .

L'équation (2.2) n'admet pas de solution en angle pour toutes les vitesses : la fonction $\theta(V)$ décroît quand la vitesse augmente, jusqu'à atteindre 0 pour une vitesse V_m donnée par l'expression :

$$V_m = 2K_0 \lambda \operatorname{sh}\left(\frac{\gamma(1 - \cos\theta_e) \lambda^2}{2kT}\right). \quad (2.3a)$$

Blake appelle V_m la *vitesse maximale de démouillage*. Si V est plus grand que V_m , l'équation (2.2) n'a pas de solution : un film est entraîné. L'angle (dynamique) nul apparaît comme la limite à partir de laquelle le régime sec disparaît. En pratique, pour $K_0 = 10^4 \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 1 \text{ nm}$ et $\theta_e = 60^\circ$, V_m vaut 2 mm/s. Remarquons enfin que si l'angle d'équilibre est petit, l'équation (2.3a) devient :

$$V_m = K_0 \lambda \left(\frac{\gamma \lambda^2}{2kT}\right) \theta_e^2. \quad (2.3b)$$

2.2. Approche hydrodynamique

Dans le modèle de de Gennes [29] (ainsi que dans les approches de Cox [33] et de Voinov [34]), le travail de la force capillaire est dissipé par viscosité. Si les angles sont petits, la force capillaire (Éq. (2.1)) se développe en :

$$f_{\gamma} \sim \frac{\gamma}{2} (\theta_e^2 - \theta^2). \quad (2.4)$$

La force de friction visqueuse f_{η} , également considérée par unité de longueur, s'écrit :

$$f_{\eta} = \int \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) dx.$$

Le profil de vitesse se calcule dans l'approximation de lubrification, avec les conditions $u(0) = V$ et $u_y(h(x)) = 0$, où $h(x)$ est le profil du coin (Fig. 22). À partir

de l'équation (1.21) et en écrivant que le flux total de liquide est nul (il n'y a pas de film entraîné), on trouve :

$$u(y) = \frac{1}{2}V \left[3 \left(\frac{y - h(x)}{h(x)} \right)^2 - 1 \right].$$

Près de la ligne de contact où le profil s'écrit : $h(x) \sim \theta x$, la force de friction vaut :

$$f_\eta = \frac{3\eta V}{\theta} \int \frac{dx}{x}. \quad (2.5)$$

L'intégrale divergente dans l'équation (2.5) s'évalue au prix de deux coupures :

- (i) l'extension ℓ du ménisque dynamique défini sur la figure 22, d'une part, qui est au plus la hauteur du ménisque statique, de l'ordre de la longueur capillaire κ^{-1} pour une plaque et de son rayon b pour une fibre ;
- (ii) une longueur moléculaire, d'autre part (on note a la taille d'une molécule) ; cette seconde coupure revient à supposer un glissement du liquide à la paroi, sur une distance d'ordre a .

On pose $\mu = \ln(\kappa a)$ pour une plaque (ou $\ln(b/a)$ pour un fil). Sa dépendance logarithmique permet de traiter μ comme une constante qui vaut en pratique environ 10. Dans ces conditions, une bonne approximation de la force visqueuse est :

$$f_\eta = 3\mu \frac{\eta V}{\theta}. \quad (2.6)$$

L'équilibre des forces capillaire et visqueuse (Éqs. (2.4, 2.6)) donne une relation entre l'angle dynamique θ et le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{1}{6\mu} \theta (\theta_e^2 - \theta^2). \quad (2.7)$$

L'équation (2.7), à laquelle on adjoint la condition $\theta = \theta_e$ pour $V = 0$, permet de représenter l'angle dynamique en fonction du nombre capillaire : c'est la figure 23 tracée pour $\mu = 10$ et $\theta_e = 30^\circ$.

On constate que l'angle décroît quand le nombre capillaire augmente, de sa valeur d'équilibre *jusqu'à une valeur non-nulle* (contrairement à ce que prévoit l'Éq. (2.3a)), qui est $\theta_e/\sqrt{3}$. La vitesse maximale pour laquelle l'équation (2.7) admet une solution vaut donc :

$$V_m = \frac{1}{9\sqrt{3}\mu} \frac{\gamma}{\eta} \theta_e^3 \quad (2.8)$$

qui, toujours pour $\theta_e \sim 30^\circ$ et pour une solution aqueuse est de l'ordre du centimètre par seconde.

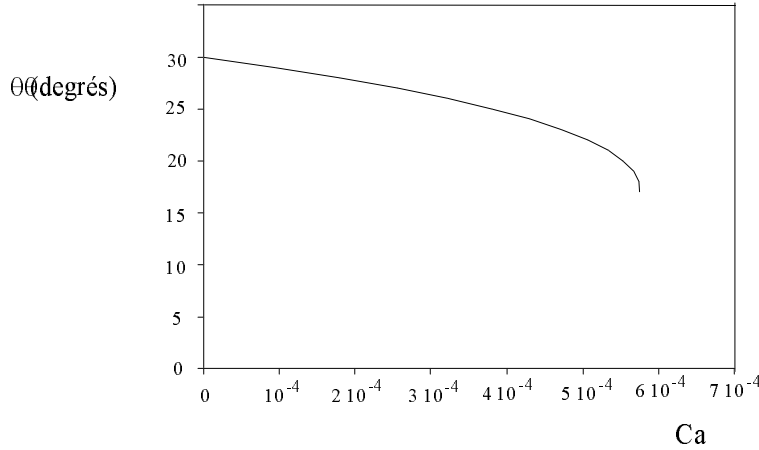


Figure 23. Relation entre l'angle dynamique θ et le nombre capillaire, selon l'équation (2.7). Pour ce tracé, on a choisi : $\mu = 10$ et $\theta_e = 30^\circ$.
 [Relation between the dynamic angle θ and the capillary number (Eq. (2.7), with $\mu = 10$ and $\theta_e = 30^\circ$.)]

Si V est inférieur à V_m , l'équation (2.7) a une solution : le solide sort sec, comme sur la figure 22. Dans le cas contraire, le coin de liquide n'est pas capable de résister à la dissipation visqueuse. Un film est entraîné, si bien tout se passe comme si le solide était mouillant. On attend *a priori* que l'épaisseur du film soit dès lors donnée par la loi de Landau (ou une de ses variantes). L'épaisseur du dépôt devrait donc, en régime sec, présenter une discontinuité autour de la vitesse seuil d'entraînement d'un film V_m .

2.3. Bilan [35, 36]

Dans une synthèse des deux modèles, de Gennes [35] remarque qu'au total, la puissance dissipée dans le coin de liquide est la somme d'un terme moléculaire (Éq. (2.2)) et d'un terme visqueux (Éq. (2.6)), si bien qu'elle peut se mettre sous la forme :

$$fV = \frac{1}{\theta} 3\mu\eta V^2 + \frac{4kT}{\lambda^3 K_0} V^2$$

où l'équation (2.2) est linéarisée à faible force. Pour un liquide visqueux (rendant comparable les préfacteurs des deux termes), on attend que le régime des faibles vitesses (qui implique des angles petits) rende, à cause du terme en $1/\theta$, la dissipation visqueuse dominante. L'approche hydrodynamique sera donc préférée dans les cas d'angle statique petit et d'angle dynamique plus petit encore (cas de la Fig. 22), et si l'on s'intéresse aux conditions d'apparition du film. En revanche, l'approche moléculaire est pertinente pour les problèmes où vitesses et angles sont grands : ce qui se passe, par exemple, quand à l'inverse *on plonge un solide dans un bain de liquide*. Dans ce cas, l'angle de contact dynamique $\theta(V)$ est plus grand que

l'angle d'équilibre θ_e et il augmente avec la vitesse. Une question intéressante est alors la détermination de la vitesse critique au-delà de laquelle de l'air s'engouffre dans le bain avec le solide [37].

Notons enfin que dans les deux modèles, l'ouverture θ du coin de liquide est calculée en fonction de la vitesse de la ligne de contact (Éqs. (2.2, 2.6)) : θ décroît avec V , de sa valeur d'équilibre θ_e à 0 dans l'approche moléculaire, et de θ_e à $\theta_e/\sqrt{3}$ dans le modèle hydrodynamique. Le seuil d'entraînement d'un film (noté V_m) est également calculé : c'est une fonction rapidement croissante de θ_e , mais différemment selon le modèle invoqué : pour θ_e petit, les équations (2.3b, 2.8) prévoient respectivement une croissance de V_m en θ_e^2 et en θ_e^3 . Les données expérimentales disponibles ne permettent malheureusement pas de trancher entre ces différents comportements, à cause de leur grande dispersion à petit angle et à faible vitesse. En outre, la confrontation théorie/expérience est rendue difficile à cause de l'existence, en général, d'une hystérèse de l'angle de contact (on a supposé, dans les modèles, une surface idéale et un angle d'équilibre univoque).

3. Expériences

3.1. Seuil d'entraînement

Une série d'expériences pour mesurer la vitesse seuil d'entraînement a été faite par Petrov et Sedev [38]. Elles consistent à tirer des solides plans ou cylindriques d'un bain de liquide non mouillant, et à mesurer V_m , la vitesse critique d'entraînement d'un film. Les auteurs montrent que V_m dépend de la viscosité de la solution et de sa force ionique mais pas de la géométrie du solide. Les déviations qu'ils constatent entre leurs données et l'équation (2.3) les incitent à rechercher un ajustement avec une théorie tenant compte également de la dissipation visqueuse. L'accord alors est satisfaisant, les paramètres ajustables (au nombre de 3) prenant des valeurs plausibles.

L'angle dynamique θ dans le régime sec est également mesuré, en fonction de la vitesse V du solide. Au-dessus de la vitesse seuil, le régime transitoire de croissance du film est étudié : la hauteur du film L , mesurée en fonction du temps t , augmente linéairement avec t . Si $t = 0$ désigne le moment où l'expérience commence, les auteurs trouvent : $L(t) = (V - V^*)t$, où V^* est bien de l'ordre de V_m . En revanche, l'épaisseur du film, dans ce même régime, n'est pas mesurée.

3.2. Vidange de tubes non-mouillants

Nous avons réalisé une expérience complémentaire, où une goutte de liquide est poussée par une légère surpression d'air dans un long tube (transparent) en Téflon [39]. L'épaisseur du film est déduite du raccourcissement de la goutte, photographiée au début et à la fin de son voyage. Les liquides utilisés sont des alcanes longs, non mouillants pour le Téflon, y compris à la reculée. Pour un liquide donné, différentes vitesses sont testées.

Nos conclusions se résument en quatre points :

1. Comme dans l'expérience de Petrov et Sedev, nous avons accès à V_m , vitesse seuil de dépôt d'un film. De l'ordre du millimètre au centimètre par seconde, V_m est très sensible à l'angle statique de reculée : V_m augmente comme le cube de cet angle, ce qui nous a conduit à proposer une loi phénoménologique inspirée de l'équation (2.8), où l'angle de Young, non défini dans nos expériences, est remplacé par l'angle de reculée θ_r (défini dans l'Éq. (1.5)).
2. La transition, quand le liquide est non volatil, apparaît bien comme une brusque discontinuité de l'épaisseur autour du seuil. En revanche, elle s'adoucit pour les alcanes plus légers. Une expérience faite avec des mélanges d'alcanes suggère qu'une partie des molécules est transférée *via* la phase vapeur.
3. Au-delà de la vitesse seuil, l'épaisseur du film augmente avec la vitesse V , comme $V^{2/3}$. On rejoint bien la loi de Landau (Éq. (1.41)) : à partir du moment où un film est déposé, tout se passe comme si le liquide était mouillant. Bien sûr, le film que l'on a ainsi forcé est instable : il démouille rapidement. La vitesse de démouillage est de l'ordre de V_m , mais (logiquement) légèrement inférieure à celle-ci.
4. Sous la vitesse seuil, nous avons recherché la présence d'un éventuel film microscopique en envoyant derrière la goutte d'alcane une goutte "balai" constituée d'un solvant de l'alcane. Récupérée, cette dernière est dosée par chromatographie en phase vapeur. Nous avons ainsi montré que la goutte, dans le régime sec, abandonne en fait un film microscopique de quelques nanomètres d'épaisseur. L'épaisseur de ce film augmente à une dizaine de nanomètres peu avant la transition macroscopique de mouillage forcé.

3.3. Fils sortant secs

Revenons sur la première anomalie constatée quand on sort un fil de nickel d'un bain d'eau pure (Fig. 21). Pour comprendre les résultats à faible nombre capillaire (films plus minces que prévu, en-dessous de 20 cm/s), nous avons mesuré les angles de contact d'avancée et de reculée entre l'eau et le fil de nickel à l'aide du montage présenté sur la figure 24.

La force capillaire qui s'exerce sur le fil vaut :

$$f(\theta) = 2\pi b\gamma \cos \theta.$$

En levant le plateau à une vitesse d'une dizaine de microns par seconde (quasi-statique), on mesure $f(\theta_a)$, et en le redescendant $f(\theta_r)$. La figure 25 est l'enregistrement de la force capillaire (divisée par $2\pi b\gamma$) s'exerçant sur le fil plongé puis retiré de l'eau. L'opération est répétée trois fois. On en déduit des angles d'avancée et de reculée valant : $\theta_a = 73 \pm 3^\circ$ et $\theta_r = 30 \pm 5^\circ$. Le mouillage du nickel par l'eau n'est donc que partiel, probablement à cause d'une oxydation de surface.

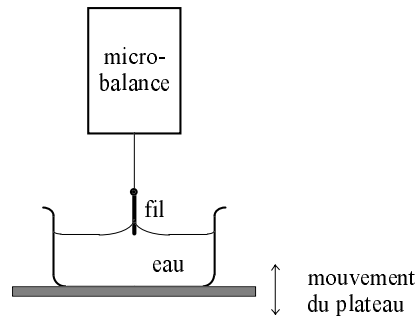


Figure 24. Dispositif expérimental pour mesurer les angles d'avancée et de reculée sur un fil : on mesure la force qui s'exerce sur le fil tandis qu'on le rentre ou qu'on le sort d'un bain de liquide à très petite vitesse.
 [Experimental set-up for measuring the advancing and receding contact angles on a fiber. The force acting on the fiber is recorded as it is plunged or drawn out a liquid bath at a very low velocity.]

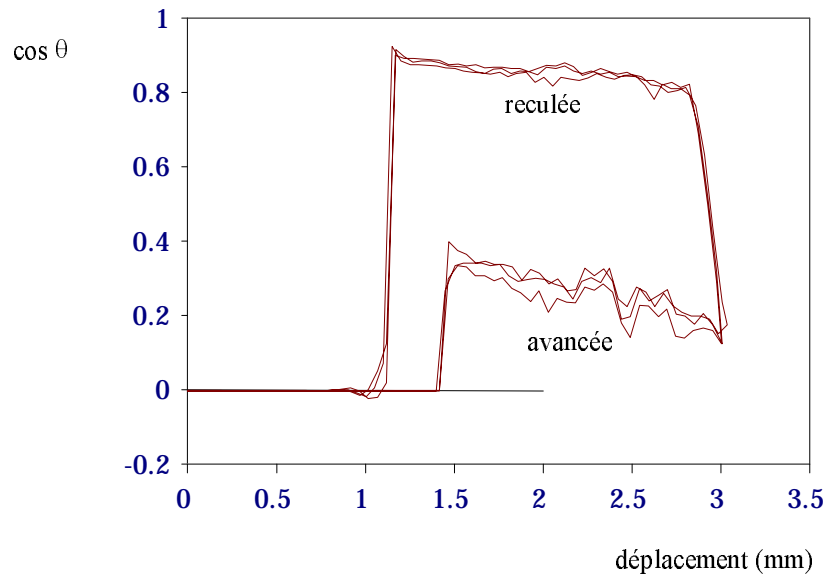


Figure 25. Résultat des mesures pour un fil de nickel ($b = 63,5 \mu\text{m}$) en contact avec de l'eau pure ($\gamma = 72 \text{ mN/m}$). La force est portée en fonction du déplacement, et les cosinus des angles d'avancée et de reculée mesurés à l'endroit du contact (la poussée d'Archimède, alors, est nulle).
 [Results of the experiment described in Figure 24 for a nickel wire ($b = 63,5 \mu\text{m}$) and pure water ($\gamma = 72 \text{ mN/m}$). The force is plotted versus the displacement of the fiber, and the advancing and receding contact angles are measured at the moment when the fiber touches the liquid surface.]

Nous interprétons donc le comportement à faible nombre capillaire sur la figure 21 comme une transition entre les régimes sec et mouillé. Le seuil de transition donné par l'équation (2.8) (utilisée, à nouveau, avec l'angle statique de reculée) vaut, pour $\theta_r = 30^\circ$, $Ca_m \approx 6 \times 10^{-4}$. Cette valeur est proche, en effet, de celle à partir de laquelle on commence à entraîner un film.

Le retrait d'un fil de tungstène ($b = 50 \mu\text{m}$) du même bain d'eau confirme cette interprétation. Le tungstène est mouillé par l'eau à la reculée (la mesure donne : $\theta_r = 0^\circ$), et l'anomalie constatée à faible Ca avec le nickel disparaît (Fig. 26).

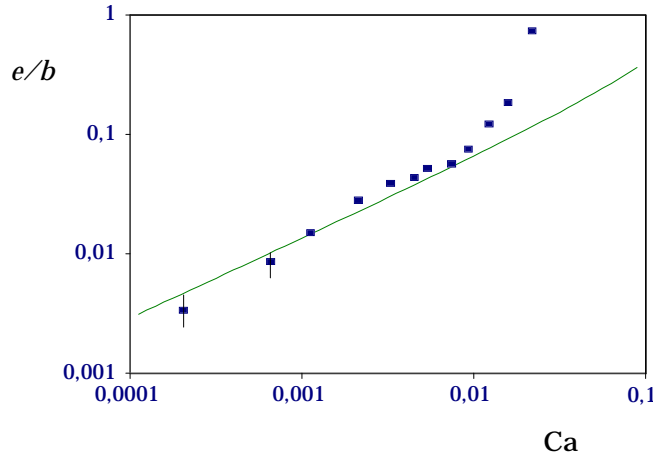


Figure 26. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en diagramme logarithmique. Les expériences sont faites pour un fil de tungstène de rayon $b = 50 \mu\text{m}$ tiré d'un bain d'eau pure. Pour ce système, l'angle statique de reculée est nul et on constate que le régime sec disparaît quand on compare avec la figure 21. La ligne en trait continu est l'équation (1.41).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. The experiments are done for a tungsten wire ($b = 50 \mu\text{m}$) drawn out of pure water. For this system, the static receding angle is zero, and logically the dry regime disappears (if compared with Fig. 21). The curve in full line is equation (1.41).]

En revanche, la déviation qui a lieu à grande vitesse (à partir de $Ca \sim 0,01$, soit pour $V > 70 \text{ cm/s}$) est à nouveau observée dans cette expérience. Comme sur la figure 21, l'épaisseur croît rapidement avec le nombre capillaire. Pourtant, ni l'allure de cette croissance, ni surtout sa localisation en nombre capillaire n'évoquent la divergence capillaire rencontrée dans le régime de Landau (Éq. (1.41) et Fig. 19). Cet effet, non relevé par les précédents auteurs, mérite donc une étude spécifique. C'est l'objet du chapitre suivant.

Tirages à grande vitesse

1. Le régime visco-inertiel

1.1. Expériences [40, 41]

L'effet

Rappelons l'observation sur laquelle se concluent les chapitres précédents (Figs. 21 et 26): sur la figure 27, nous isolons l'anomalie à grande vitesse constatée sur la figure 21.

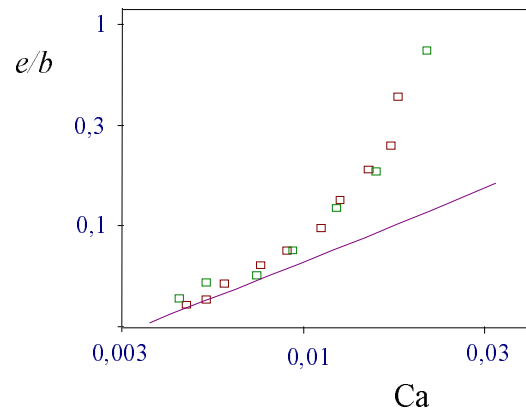


Figure 27. Zoom de la figure 21: épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en diagramme logarithmique. Les expériences sont faites avec de l'eau pure et un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$. La ligne en trait plein est la loi de Landau ((1.40) ou (1.41)).

[Zoom of Figure 21: film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. The experiments are done for a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) drawn out of pure water. The curve in full line is the Landau law ((1.40) or (1.41)).]

On le voit : pour un fil tiré d'un bain d'eau pure, l'épaisseur du film croît très fortement avec la vitesse, quand le nombre capillaire dépasse 0,01. L'allure de la courbe évoque une loi de divergence, mais il ne s'agit pas de la divergence capillaire qui se produit lorsque le nombre capillaire approche l'unité et dont l'allure est beaucoup plus molle (Éq. (1.41) et Fig. 19).

Pour s'assurer du caractère général de l'effet, nous avons réitéré l'expérience avec une huile silicone légère, l'hexaméthylidisiloxane (de formule $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_3$). Sa tension vaut 15,9 dyn/cm, sa viscosité 0,48 cP et sa densité 0,76. Cette huile est très volatile : nous avons mesuré la perte de masse par évaporation hors du réservoir, qui vaut $-69 \mu\text{g/s}$ à 22 °C. La figure 28 présente l'épaisseur du film d'huile entraîné par le fil de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ en fonction du nombre capillaire.

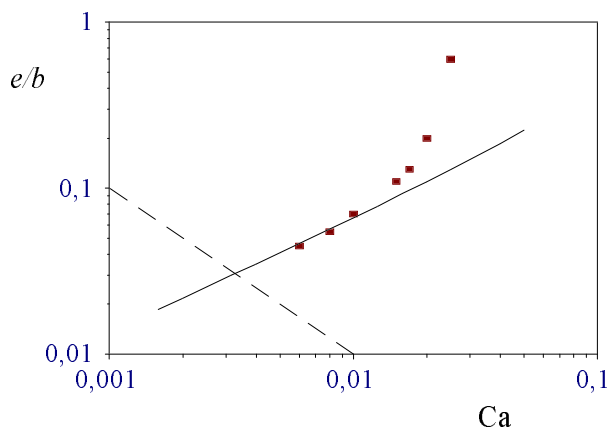


Figure 28. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en diagramme logarithmique. Les expériences sont faites avec un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ tiré d'un bain d'hexaméthylidisiloxane (la plus légère des huiles silicones). La ligne en trait continu est la loi de Landau ((1.40) ou (1.41)).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. The experiments are done for a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) drawn out of hexamethylidisiloxane (the lightest silicone oil). The curve in full line is the Landau law ((1.40) or (1.41)).]

Les données sont comparées à la loi de Landau (Éq. (1.40) ou (1.41)), tracée en trait plein, et des tirets délimitent la région au-dessous de laquelle l'évaporation est dominante. Comme pour l'eau, on observe une divergence de l'épaisseur à partir de $Ca \cong 0,01$, ce qui correspond ici à $V \cong 30 \text{ cm/s}$.

Interprétation

Alors que la figure 27 (ou 28) explore la même plage de nombres capillaires que la figure 19, le comportement observé est très différent. Le nombre capillaire ne suffit donc pas à lui seul pour décrire toutes les expériences. Or la déviation est

liée à des vitesses de tirage élevées : les vitesses sur la figure 19 sont d'au plus 5 cm/s tandis que le régime divergent apparaît autour de 70 cm/s (Fig. 27) et de 30 cm/s (Fig. 29). Il est donc naturel de suspecter l'inertie du fluide d'être à l'origine de cette anomalie.

Raisonnons aux dimensions. L'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$-\rho \frac{V^2}{\ell} = -\frac{\gamma}{b\ell} + \eta \frac{V}{e^2} \quad (3.1)$$

où ℓ est l'extension du ménisque dynamique. Les signes du gradient de pression et du terme de viscosité sont opposés, comme nous l'avons souligné au premier chapitre (Éq. (1.37)). Quant au terme convectif, il est négatif car l'effet de l'inertie (qui projette le liquide hors du réservoir) est antagoniste de celui de la pression de Laplace (qui ramène le liquide dans le bain).

L'équation (3.1) se reformule en:

$$\eta V \sim \frac{e^2}{\ell} \left(\frac{\gamma}{b} - \rho V^2 \right)$$

où l'on reconnaît la loi de Poiseuille (1.37), écrite avec une pression effective $p = \gamma/b - \rho V^2$.

La longueur ℓ du ménisque dynamique est également modifiée (ce point est omis par erreur dans la Réf. [40]). En appliquant la loi de Bernoulli, le raccord de pression entre les ménisques statique et dynamique s'écrit, toujours aux dimensions et dans la limite $e \ll b$:

$$\frac{\gamma}{b} - \frac{\gamma e}{\ell^2} \sim \rho V^2. \quad (3.2)$$

En rassemblant les équations (3.1, 3.2), on obtient une loi dimensionnelle pour l'épaisseur :

$$e \sim b \frac{Ca^{2/3}}{1 - W} \quad (3.3)$$

avec

$$W = \frac{\rho V^2 b}{\gamma}. \quad (3.4)$$

W est le *nombre de Weber*, qui compare l'énergie cinétique par unité de volume du fluide, d'ordre ρV^2 , à la pression de Laplace, d'ordre γ/b (si $e \ll b$; sinon il faut remplacer b par $(b + e)$ dans la définition de W et au numérateur dans l'Éq. (3.3)).

À basse vitesse, l'inertie est négligeable ($W \ll 1$), et l'équation (3.4) se réduit à la loi de Landau. À mesure que W augmente, l'épaisseur s'écarte de cette loi, pour diverger quand il atteint l'unité. Dans le même temps, le ménisque dynamique s'étire ; des équations (3.2, 3.3), on déduit :

$$\ell \sim \frac{b Ca^{1/3}}{1 - W}.$$

La vitesse V^* pour laquelle la divergence se produit s'obtient en faisant $W = 1$.
On trouve ainsi :

$$V^* \sim \left(\frac{\gamma}{\rho b} \right)^{1/2}. \quad (3.5)$$

V^* est en pratique de l'ordre du mètre par seconde.

On peut finalement tracer en fonction de la vitesse l'épaisseur donnée par l'équation (3.3), en prenant pour le liquide : $\gamma = 50$ dyn/cm, $\eta = 1$ cP et $\rho = 1$ g/cm³ et pour la fibre : $b = 65$ μ m. C'est la figure 29, qui reproduit bien l'allure du comportement observé expérimentalement.

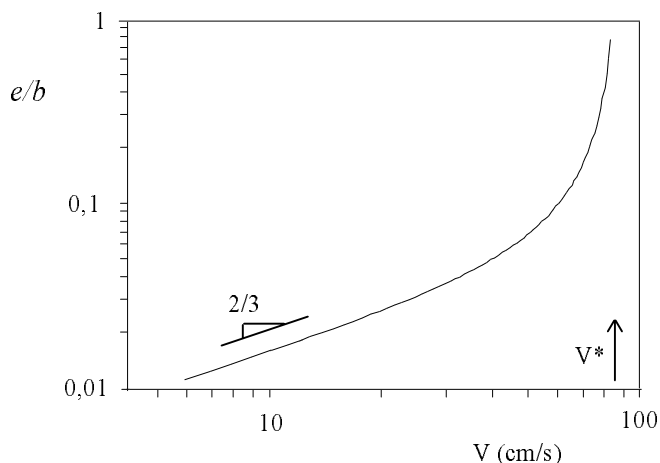


Figure 29. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction de la vitesse de tirage, déduite de l'équation (3.3). On a pris pour cette représentation : $\gamma = 50$ dyn/cm, $\eta = 1$ cP, $\rho = 1$ g/cm³ et $b = 65$ μ m. En coordonnées logarithmiques, le comportement est linéaire (pente 2/3) à basse vitesse; puis, l'épaisseur diverge pour une vitesse finie, notée V^* .

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the withdrawal velocity, deduced from equation (3.3) (with $\gamma = 50$ dyn/cm, $\eta = 1$ cP, $\rho = 1$ g/cm³ and $b = 65$ μ m). In a log-log plot, the behaviour is linear (slope 2/3) at small velocity; then, the film thickness diverges for a finite velocity noted V^* .]

Test en rayon

Un moyen simple de tester la validité du modèle présenté ci-dessus consiste à faire varier le rayon du fil. Sur la figure 30, on a porté les résultats d'expériences faites deux fils de diamètre différent tirés d'un bain d'eau pure.

On quitte le régime de Landau (courbe en trait plein) d'autant plus tard que la fibre est fine : pour $V^* = 1,6$ m/s avec $b = 12,5$ μ m au lieu de $V^* = 70$ cm/s avec $b = 63,5$ μ m. Ce décalage est bien de l'ordre de celui prédit par l'équation (3.5) ($V^* \sim 1/\sqrt{b}$).

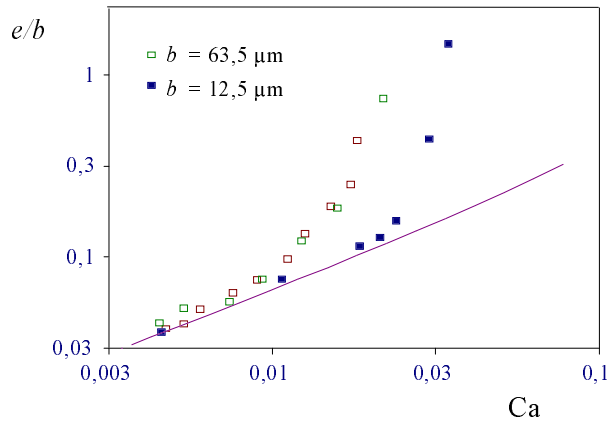


Figure 30. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en diagramme logarithmique. Les expériences sont faites avec un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ (carrés ouverts) et un fil de tungstène de rayon $b = 12,5 \mu\text{m}$ (carrés fermés), tous deux tirés d'un bain d'eau pure. La ligne en trait continu est la loi de Landau ((1.40) ou (1.41)).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. The experiments are done for a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$, white squares) and a tungsten wire ($b = 12.5 \mu\text{m}$, black squares) drawn out of pure water. The full line is the Landau law ((1.40) or (1.41)).]

On peut aussi tester directement l'équation (3.3) : sur la figure 31 : l'épaisseur de Landau (Éq. (1.40)) divisée par la valeur mesurée (données de la Fig. 30) est tracée en coordonnées normales en fonction du nombre de Weber.

Cette représentation, qui permet de tester la forme de la divergence, est en bon accord qualitatif avec l'équation (3.3) : les données s'alignent sur une droite décroissante, qui coupe l'axe des nombres de Weber pour une valeur d'ordre unité.

Conclusion

Nous avons montré qu'un fil tiré d'un liquide peu visqueux entraîne, au-delà d'un seuil en vitesse, une quantité de liquide très supérieure à ce que prévoit la loi de Landau. Nous avons interprété ce phénomène comme un effet de l'inertie du fluide, qui tend bien à le projeter hors du bain. Nous appelons ce régime particulier *visco-inertiel*.

L'épaisseur (normée par le rayon du fil) n'est alors plus fonction du seul nombre capillaire, mais également d'un second nombre sans dimension, le nombre de Weber, défini par l'équation (3.4). Une approche dimensionnelle nous a permis d'établir l'allure de la fonction (Éq. (3.3)). En dépit de la rudesse de notre analyse, l'équation (3.3) rend compte de manière satisfaisante des expériences. En particulier, la valeur de la vitesse pour laquelle l'épaisseur du film diverge est bien décrite.

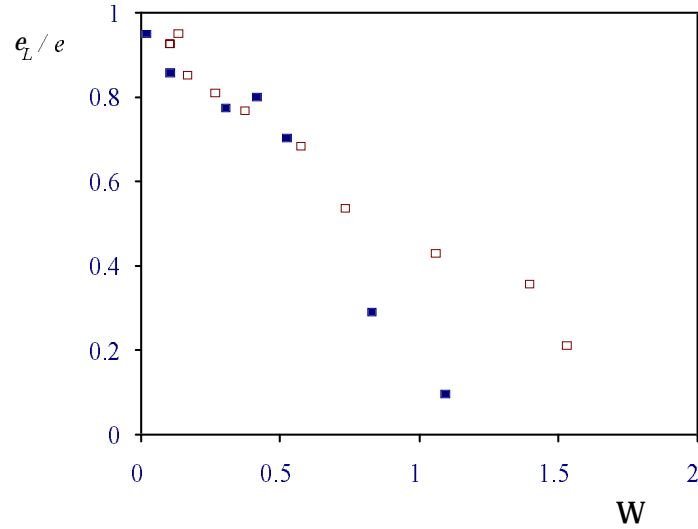


Figure 31. Données de la figure 30, tracées dans une représentation qui permet de les comparer à l'équation (3.3) : en ordonnées, on a porté le rapport de l'épaisseur de Landau sur l'épaisseur mesurée et en abscisses le nombre de Weber (défini par l'Éq. (3.4)).
 [Data of Figure (3.4), in a plot which allows us to compare them with equation (3.3): the ratio of the Landau thickness on the measured one is plotted as a function of the Weber number (defined in Eq. (3.4)).]

Pour observer un pur régime visco-inertiel, il faut que la divergence se produise avant la divergence capillaire (Éq. (1.41)), c'est-à-dire pour un nombre capillaire inférieur à 1. La condition $W = 1$ jointe à l'inégalité $Ca < 1$ donne :

$$\frac{\eta^2}{\rho\gamma} < b. \quad (3.6)$$

Pour un fil donné, le régime visco-inertiel concernera donc des liquides de faible viscosité. Pour l'eau, la longueur $\eta^2/\rho g$ vaut 14 nm, si bien que l'inégalité (3.6) est toujours largement vérifiée. En revanche, pour des huiles silicones visqueuses, ce n'est plus le cas. Pour celle de 100 cSt par exemple (utilisée sur la Fig. 19 pour approcher $Ca = 1$), $\eta^2/\rho g$ vaut 500 μm alors que le rayon du fil utilisé ne vaut que 63 μm . Il était donc logique de ne pas observer la divergence visco-inertielle avec ces huiles.

Notons enfin qu'une condition favorable au gonflement du film dans nos expériences est le peu d'influence de la gravité. Tant que l'épaisseur du film reste petite devant la longueur capillaire, on peut la négliger. Dans le cas du retrait vertical d'un fil, ou si l'on s'intéresse à la sortie d'une plaque, on attend que la gravité émousse la loi de divergence.

1.2. Théorie

Nous cherchons à présent à être plus quantitatif en tentant d'étendre le calcul de Landau aux régimes de grande vitesse. Avant de présenter notre approche, nous résumons les travaux antérieurs sur le même thème. Tous concernent la géométrie de la plaque.

Tirage d'une plaque à grande vitesse : revue

Soroka et Tallmadge [42,43] ont incorporé dans l'équation de Navier-Stokes (1.15) le terme inertiel à son ordre le plus bas. Elle s'écrit alors :

$$\rho V \frac{\partial u}{\partial x} = \gamma \frac{d^3 h}{dx^3} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \rho g.$$

Ils en tirent (sans préciser comment) une expression analytique approchée pour l'épaisseur, qui montre que l'épaisseur de Derjaguin e_D (Éq. (1.33)) n'est jamais atteinte, pas même asymptotiquement : l'épaisseur du film tend vers : $e = 0,82 e_D$. C'est un résultat étrange : l'inertie amincirait les films, en contradiction avec nos résultats (expérimentaux et théoriques). Aucune explication physique n'est d'ailleurs avancée pour comprendre cet effet.

Spiers *et al.* [44] ont remarqué que l'équilibre de la surface à *grand nombre capillaire* s'écrit :

$$p = p_0 - \gamma \frac{d^2 h}{dx^2} - 2\eta \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{y=h}.$$

Toutefois, leur théorie ne prend pas en compte l'inertie, si bien qu'elle ne s'applique qu'exceptionnellement : il faut avoir à la fois $Ca \gtrsim 1$ et $Re \ll 1$, ce qui ne peut être réalisé qu'avec un liquide très visqueux, et sur une courte plage de vitesses.

Le modèle le plus important est celui proposé en 1975 par Esmail et Hummel [45], où sont pris en compte à la fois les termes inertiels et le caractère bidimensionnel des écoulements. Grâce à une méthode sur laquelle nous revenons plus loin, ils obtiennent une équation différentielle pour le profil du ménisque dynamique qui s'écrit, dans les notations de Landau (Éqs. (1.26)) :

$$\begin{aligned} Y''' = & 3 \frac{1-Y}{Y^3} + \frac{e^2 \kappa^2}{Ca} \frac{Y^3 - 1}{Y^3} + \frac{1}{5} Re Ca^{1/3} \left(Y^2 - \frac{2}{3} \left(3 - \frac{e^2 \kappa^2}{Ca} \right)^2 \right) \frac{Y'}{Y^3} \\ & + Ca^{2/3} \left(\frac{3}{2} \left(3 - \frac{e^2 \kappa^2}{Ca} \right) Y - Y^2 \right) \frac{Y''}{Y^3} - 3Ca^{2/3} \left(3 - \frac{e^2 \kappa^2}{Ca} \right) \frac{(Y')^2}{Y^3}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Les premiers termes sont l'équation de Landau avec gravité (1.27). Le suivant incorpore l'effet de l'inertie (Re désigne le nombre de Reynolds construit avec pour longueur caractéristique l'épaisseur du film). Les deux derniers reflètent le caractère bidimensionnel de l'écoulement.

Esmail et Hummel ont intégré numériquement l'équation (3.7). Leurs résultats, qui font l'objet de la figure 32, sont tracés pour différents liquides (courbes numérotées de 1 à 5, qui correspondent à des liquides de plus en plus visqueux). Ils sont comparés aux lois de Landau ($e = e_L$, Éq. (1.30)), de White et Tallmadge ($e = e_{WT}$, le plus simple passage de la loi de Landau à celle de Derjaguin, Éq. (A.3), en annexe) et de Derjaguin ($e = e_D$, Éq. (1.33)), implicite dans la représentation (où c'est e/e_D qui est porté en ordonnées).

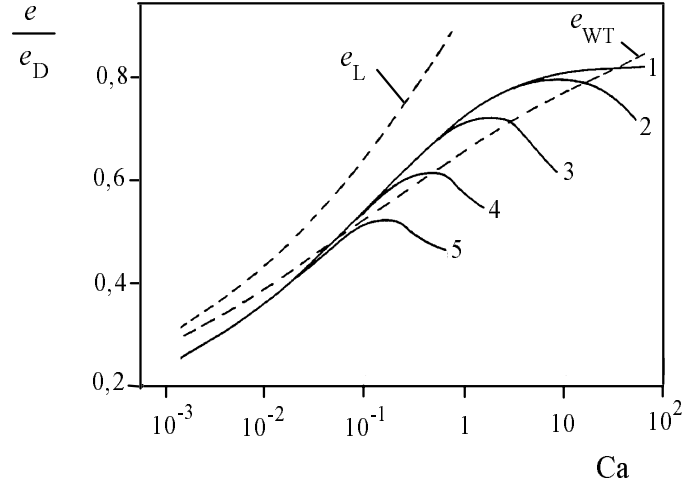


Figure 32. En trait plein, résultat de l'intégration numérique de l'équation (3.7), inspirée de [45]. L'épaisseur calculée divisée par l'épaisseur de Derjaguin e_D (Éq. (1.33)) est portée en fonction du nombre capillaire, en coordonnées semi-logarithmiques. Les courbes correspondent à différentes valeurs du nombre $\alpha = \gamma(\rho/g\eta^2)^{1/3}$, caractéristique du fluide (γ , ρ et η sont la tension superficielle, la densité et la viscosité du fluide, et g l'accélération de la pesanteur). 1) $\alpha = 0$; 2) $\alpha = 0,06$; 3) $\alpha = 0,8$; 4) $\alpha = 5$; 5) $\alpha = 18,2$. En pointillés sont représentées les lois de Landau ($e = e_L$, Éq. (1.30)) et de White et Tallmadge ($e = e_{WT}$, Éq. (A.3) en annexe).

[In full line, result of the numerical integration of equation (3.7) [45]. The calculated thickness divided by the Derjaguin one (Eq. (1.33)) is plotted versus the capillary number, in log-normal scale. The parameter $\alpha = \gamma(\rho/g\eta^2)^{1/3}$ characterizes the fluid (γ , ρ and η are the surface tension, the density and the viscosity of the fluid and g the gravity acceleration). 1) $\alpha = 0$; 2) $\alpha = 0.06$; 3) $\alpha = 0.8$; 4) $\alpha = 5$; 5) $\alpha = 18.2$. The Landau law ($e = e_L$, Eq. (1.30)) and the White and Tallmadge equation ($e = e_{WT}$, Eq. (A.3), see the appendix) are drawn in dotted line.]

On constate selon ces courbes, que pour un liquide donné, on s'écarte légèrement de la loi de Landau au-delà d'un nombre capillaire seuil, *mais par défaut*, ce qui est en contradiction avec nos expériences. Le comportement reste proche de la loi de White et Tallmadge, ce qui indique le rôle important joué par la gravité (voir l'annexe A). On conçoit que la gravité, négligeable dans le cas des fibres, s'oppose à une augmentation de l'épaisseur du film, pour une plaque verticale. Mais cette analyse est insuffisante : en intégrant l'équation (3.7) numériquement, nous avons

retrouvé la courbe d'Esmail et Hummel jusqu'au point où ils arrêtent leur graphe et montré qu'au-delà en nombre capillaire, on observe l'amorce d'une divergence – l'amorce seulement, la divergence étant en effet émoussée par la gravité [46].

Nous montrons maintenant comment nous avons adapté le calcul d'Esmail et Hummel au retrait rapide d'une fibre [26, 47].

Équation différentielle du profil du film

En se plaçant en coordonnées cartésiennes (on suppose $e < b$), et en négligeant les termes d'ordre $(e/\ell)^2$, l'équation de Navier-Stokes s'écrit :

$$\eta u_{yy} = p_x + \rho(uu_x + \nu u_y) \quad (3.8)$$

où u et ν sont les composantes de la vitesse parallèle et perpendiculaire à la fibre. Au même ordre, le gradient de pression se réduit à $p_x = -\gamma h_{xxx}$: seule la pression de Laplace est prise en compte et l'interface est supposée faiblement courbée.

Pour résoudre l'équation (3.8), deux méthodes sont envisageables : un traitement en perturbation (décrit dans [26]) et le calcul avec pression effective proposé par Esmail et Hummel [45]. Dans ce dernier, on suppose que l'écoulement dans le ménisque dynamique *conserve un profil de vitesse parabolique* même en présence d'inertie, mais que la pression effective, notée $A(x)$, qui le provoque est inconnue :

$$u = A(x) \left(\frac{y^2}{2} - yh(x) \right) + V. \quad (3.9)$$

u satisfait les conditions habituelles $u(0) = V$ et $u_y(h) = 0$. La conservation du flux lie $A(x)$ au profil du ménisque dynamique $h(x)$, à e et à V :

$$Q = eV = \int_0^h u dy = hV - A(x) \frac{h^3}{3}. \quad (3.10)$$

On peut donc éliminer $A(x)$ dans l'équation (3.9), qui devient :

$$u = 3 \frac{h-e}{h^3} \left(\frac{y^2}{2} - yh \right) V + V. \quad (3.11)$$

Pour obtenir l'équation différentielle du ménisque dynamique, il faut faire disparaître la variable y dans l'équation de Navier-Stokes (3.8), ce à quoi l'on parvient en faisant une moyenne selon y . On obtient :

$$\eta \frac{1}{h} \left(-u_y(y=0) \right) = -\gamma h_{xxx} + \rho \frac{1}{h} \int_0^h (uu_x + \nu u_y) dy. \quad (3.12)$$

L'intégrale dans l'équation (3.12) se calcule *via* l'incompressibilité du fluide ($u_x + \nu_y = 0$) et sachant que $\nu(h) = h_x(x)u(h)$. On a :

$$\int_0^h (uu_x + \nu u_y) dy = \frac{d}{dx} \left(\int_0^h u^2 dy \right). \quad (3.13)$$

Connaissant l'expression (3.11) de u , l'équation (3.12) se résout en une équation différentielle pour le ménisque dynamique :

$$3\eta \frac{h-e}{h^3} V = -\gamma h_{xxx} + \frac{1}{5} \rho V^2 \frac{h_x}{h^3} (h^2 - 6e^2). \quad (3.14)$$

Avec le changement de variables habituel (Éqs. (1.26)), elle se réécrit :

$$Y''' = 3 \frac{1-Y}{Y^3} + \frac{1}{5} Re Ca^{1/3} \{Y^2 - 6\} \frac{Y'}{Y^3} \quad (3.15)$$

où Re est le nombre de Reynolds construit avec pour longueur caractéristique l'épaisseur du film ($Re = \rho e V / \eta$). C'est bien là une forme qui généralise l'équation de Landau (1.28) et simplifie celle d'Esmail et Hummel (3.7) en l'absence de gravité et à faible nombre capillaire.

Le problème du raccord

La suite du calcul, et sa principale difficulté, consiste à raccorder les ménisques dynamique et statique : au raccord, les pressions sont égales, et donc les dérivées secondes des profils également. C'est la condition de Landau, qui s'écrit :

$$\left. \frac{d^2 h}{dx^2} \right|_{h \rightarrow \infty} = \frac{Ca^{2/3}}{e} Y'' \Big|_{Y \rightarrow \infty} \cong \left. \frac{d^2 h}{dx^2} \right|_{h \rightarrow e}^{statique}. \quad (3.16)$$

La courbure du ménisque statique au raccord s'évalue facilement. En effet, ce dernier a une courbure totale nulle et dans la limite où $h \rightarrow e$, la courbure hors du plan vaut $1/(b+e)$. On a, par conséquent :

$$\left. \frac{d^2 h}{dx^2} \right|_{h \rightarrow e}^{statique} = \frac{1}{b+e}. \quad (3.17)$$

Il reste à évaluer la courbure du ménisque dynamique. La figure 33 donne le résultat de l'intégration numérique de l'équation (3.15) pour différentes valeurs du paramètre C ($C = 1/5 Re Ca^{1/3}$).

La courbe $C = 0$ correspond au problème de Landau (Fig. 9). Mais dès que C est non nul, on constate que la courbure du ménisque dynamique diverge lentement (divergence logarithmique) avec l'épaisseur : le raccord asymptotique doit donc être abandonné. (D'autres problèmes apparaissent pour C grand, comme des oscillations au-delà de $C = 20$).

Plusieurs stratégies sont possibles pour poursuivre le calcul. Dans la référence [48], nous avons recherché numériquement l'épaisseur (inconnue) où le raccord se fait, puis en avons déduit l'épaisseur. Cette méthode s'avère très sensible aux conditions de calcul et donne des résultats dont l'accord avec les données n'est que qualitatif. C'est pourquoi nous avons également développé un calcul qui permet de s'affranchir de l'intégration numérique et aboutit à une formule analytique donnant l'épaisseur en fonction de la vitesse.

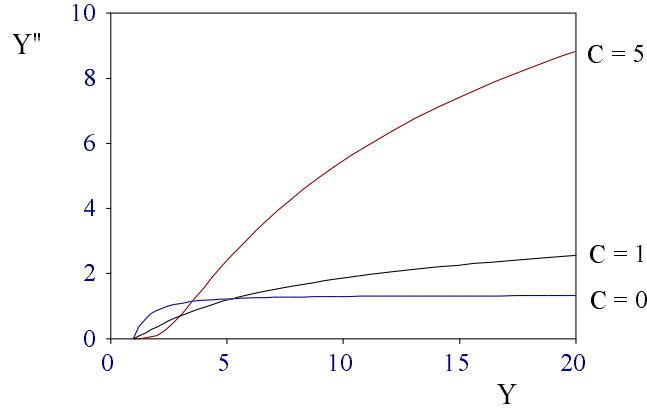


Figure 33. Intégration numérique de l'équation (3.15) : la courbure du ménisque dynamique (adimensionnée) est tracée en fonction de son épaisseur (adimensionnée), pour trois valeurs du paramètre C (défini dans le texte), qui mesure l'importance des effets inertiels.

[Numerical integration of equation (3.15): the (dimensionless) curvature of the meniscus is drawn as a function of its (dimensionless) thickness, for three different values of the parameter C (defined in the text), which takes into account the importance of inertia.]

Le point de départ est l'équation (3.15). Intégrée une fois, elle s'écrit :

$$Y'' = \int_X^{+\infty} 3 \frac{Y-1}{Y^3} dX' + \frac{1}{5} Re Ca^{1/3} \left(\ln Y + \frac{3}{Y^2} - 3 \right). \quad (3.18)$$

Dans la limite de Landau ($C = 0$ sur la Fig. 33), Y'' tend vers 1,34 quand Y tend vers l'infini (Éq. (3.29)). Quand le nombre de Reynolds n'est plus négligeable, l'intégrale dans l'équation (3.18) devient petite devant le second terme pour Y grand. Notre approximation consiste à écrire :

$$Y''|_{Y \rightarrow \infty} \cong 1,34 + \frac{1}{5} Re Ca^{1/3} (\ln Y|_{Y \rightarrow \infty} - 3). \quad (3.19)$$

Cette expression diverge logarithmiquement avec Y (qui est l'épaisseur h du ménisque divisée par e), comme le montrait la figure 33. Or le profil $h(x)$ est limité par la géométrie de l'écoulement. Dans nos expériences par exemple, il ne peut excéder le rayon R du réservoir d'où l'on extrait la fibre. Il est donc naturel de bloquer la divergence en $h = R$ soit $Y = R/e$.

En rassemblant les équations (3.16, 3.19), on obtient une loi qui généralise l'équation de Landau et qui a bien l'allure dimensionnelle de l'équation (3.3) :

$$e = \frac{1,34(b+e)Ca^{2/3}}{1 - \beta(e)W} \quad (3.20a)$$

avec

$$W = \frac{\rho V^2(b+e)}{\gamma} \quad (3.20b)$$

et

$$\beta(e) = \frac{1}{5} \left(\ln \frac{R}{e} - 3 \right). \quad (3.20c)$$

Comme nous l'avons vu plus haut, le nombre W qui découle du calcul s'interprète comme le nombre de Weber, qui compare les pressions dynamique ρV^2 et capillaire $\gamma/(b+e)$.

La dépendance de l'épaisseur du film avec la vitesse, implicitement donnée par l'équation (3.20), est complexe. On peut la décomposer en plusieurs régimes :

- 1) *Régime visco-capillaire.* Pour $W \ll 1$, l'équation (3.20a) est la loi de Landau (Éq. (1.41)).
- 2) *Divergence.* Quand W augmente, l'épaisseur se met à croître plus vite que $Ca^{2/3}$ ($e \sim V^{8/3}$), puis diverge quand $\beta(e)W$ tend vers 1. En pratique, la divergence se produit à vitesse finie car $\beta(e)$ varie logarithmiquement avec l'épaisseur et peut en première approximation être remplacé par une constante de l'ordre de l'unité : on retrouve le critère approché ($W = 1$) déduit de l'équation (3.3).
- 3) *Saturation.* La divergence a lieu tant que e reste petit devant $R/\exp(3)$, valeur qui annule $\beta(e)$. Quand la vitesse (et donc W) augmente, $\beta(e)$ tend vers zéro si bien que la solution devient constante. Elle ne dépend plus que de l'ouverture du tube :

$$e = R/\exp(3). \quad (3.21)$$

Toutefois, la valeur de saturation donnée par l'expression (3.21) est très approximative. Les hypothèses faites ne sont plus vérifiées : à grande vitesse, il n'y a plus de ménisque statique et l'épaisseur e excède b si bien que les coordonnées cartésiennes peuvent devenir inadaptées. La formule dimensionnelle (3.3) ne pouvait conduire à une saturation car le raisonnement ignorait le détail du profil du ménisque dynamique, si bien que la divergence logarithmique de la courbure n'était pas prise en compte.

Comparaison avec les expériences

La solution de l'équation implicite (3.20) se calcule par itération. Nous l'avons fait pour deux fibres ($b = 63,5 \mu\text{m}$ et $b = 12,5 \mu\text{m}$) et deux liquides pour lesquels nous disposons de données expérimentales :

- (i) pour l'eau (Figs. 34a et 34b) ;
- (ii) pour l'huile silicone légère (correspondant aux résultats de la Fig. 28) (Figs. 35a et 35b).

En pointillés est figurée la loi de Landau (1.41). Dans tous les cas, l'équation (3.20), tracée en trait plein, décrit de manière satisfaisante les résultats : le seuil à partir duquel on s'écarte de la loi de Landau est bien prévu, ainsi que l'allure de la divergence.

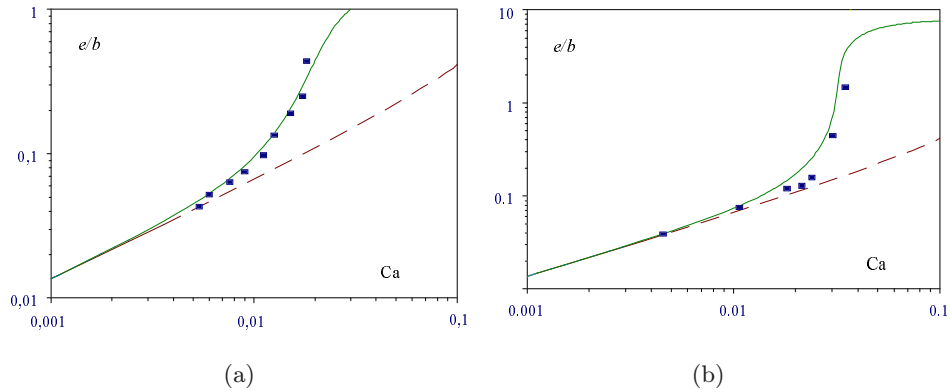


Figure 34. Comparaison de l'équation (3.20) (en trait plein) avec les données obtenues avec l'eau pure. a) $b = 63,5 \mu\text{m}$; b) $b = 12,5 \mu\text{m}$. La ligne en pointillés est la loi de Landau (1.41).

[Comparison of equation (3.20) (in full line) with the data obtained with pure water. a) $b = 63,5 \mu\text{m}$; b) $b = 12,5 \mu\text{m}$. The dotted line is the Landau law (1.41).]

1.3. Saturation de la divergence [26]

Les expériences ne s'arrêtent pas au régime de divergence. En augmentant encore la vitesse, on constate que la divergence cesse, et que l'épaisseur semble saturer à une valeur e_{sat} proche de celle donnée par l'équation (3.21). En particulier, e_{sat} est proportionnel à R : pour $R = 2 \text{ mm}$, on trouve $e_{sat} = 50 \pm 5 \mu\text{m}$ et pour $R = 3 \text{ mm}$, $e_{sat} = 70 \pm 10 \mu\text{m}$ (pour un fil de $63,5 \mu\text{m}$ de rayon tiré d'un bain d'eau pure et pour $L = 1,4 \text{ cm}$).

La réalité est plus complexe : la valeur à saturation e_{sat} dépend également de la longueur L du réservoir (Fig. 36)). Pour un même rayon de tube ($R = 2 \text{ mm}$),

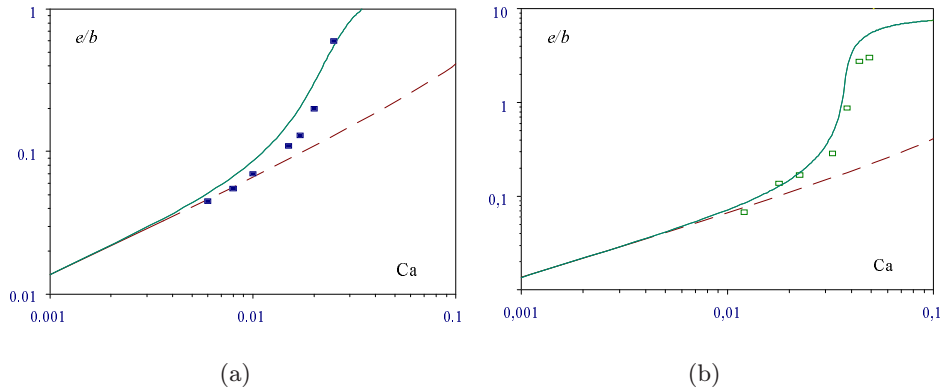


Figure 35. Comparaison de l'équation (3.20) (en trait plein) avec les données obtenues avec l'hexaméthylsiloxane. a) $b = 63,5 \mu\text{m}$; b) $b = 12,5 \mu\text{m}$. La ligne en pointillés est la loi de Landau (1.41).

[Comparison of equation (3.20) (in full line) with the data obtained with hexamethyldisiloxane. a) $b = 63,5 \mu\text{m}$; b) $b = 12,5 \mu\text{m}$. The dotted line is the Landau law (1.41).]

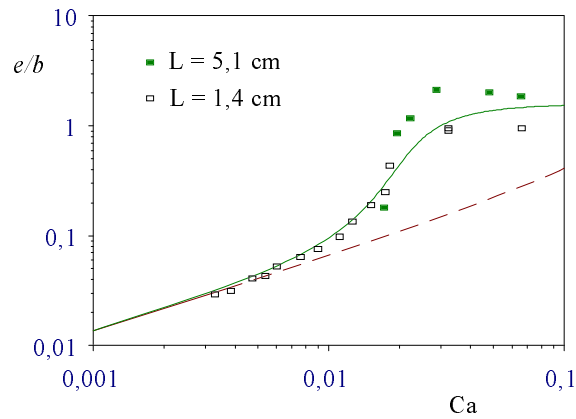


Figure 36. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, pour un fil de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ tiré d'un bain d'eau pure, pour deux longueurs de réservoir différentes : $L = 5,1 \text{ cm}$ (carrés fermés) et $L = 1,4 \text{ cm}$ (carrés ouverts). Le régime de divergence est le même mais le comportement au-delà de V^* est fonction de L . La ligne en trait continu est l'équation (3.20) et celle en pointillés l'équation (1.41).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, for a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) drawn out of pure water, for two different reservoir lengths: $L = 5.1 \text{ cm}$ (black squares) and $L = 1.4 \text{ cm}$ (white squares). The full line is equation (3.20) and the dotted one the Landau law (1.41).]

l'épaisseur maximale mesurée augmente avec L : on a $e_{sat} = 50 \pm 5 \mu\text{m}$ pour $L = 1,4 \text{ cm}$ et $e_{sat} = 120 \pm 10 \mu\text{m}$ pour $L = 5,1 \text{ cm}$.

Il apparaît donc nécessaire de se décrire plus précisément les régimes de vitesse qui sont au-delà de V^* , la vitesse de divergence : c'est l'objet du paragraphe suivant.

2. Le régime de couche limite

Dans le modèle visco-inertiel, on suppose que le liquide arrive en sortie de bain à vitesse V . On voit là la limite de ce modèle : il s'agit d'établir comment un solide en mouvement communique de la vitesse au fluide qui l'entourne. Nous résumons la célèbre théorie de Prandtl (1904) sur la couche limite visqueuse, puis l'appliquons au problème du mouillage dynamique.

2.1. La couche limite visqueuse [49]

Dans un réservoir immobile, on ébranle une paroi solide à la vitesse V . À cause de sa viscosité, le fluide alentour est mis en mouvement (Fig. 37).

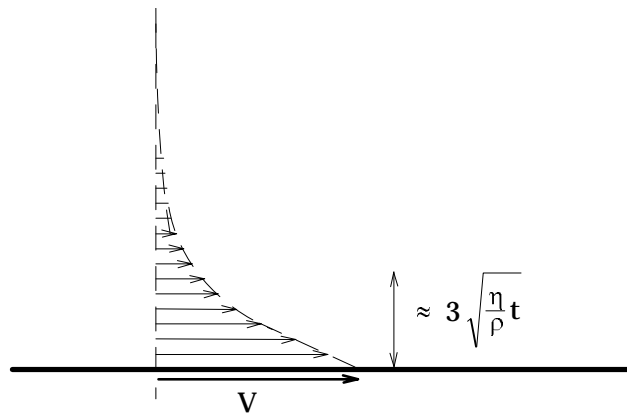


Figure 37. À $t = 0$, on met en mouvement une plaque solide dans un liquide. Celui-ci est ébranlé par la plaque sur une épaisseur appelée couche limite visqueuse qui augmente comme la racine du temps.

[At $t = 0$, a solid is moved in a bath of liquid. The region close to the solid which is put in motion is called the viscous boundary layer. Its thickness increases as the square root of t .]

L'équation de Navier-Stokes *instationnaire* s'écrit aux dimensions :

$$\rho \frac{V}{t} \sim \eta \frac{V}{\delta^2}$$

où δ est l'épaisseur de liquide mise en mouvement par le solide, ou *couche limite*

visqueuse. On en déduit immédiatement sa valeur :

$$\delta \sim \sqrt{\nu t} \quad (3.22)$$

où ν est la viscosité cinématique du liquide ($\nu = \eta/\rho$). Prandtl a montré plus précisément qu'à une distance à la paroi supérieure à $3\sqrt{\nu t}$, la vitesse rejoint exponentiellement zéro. Quant au flux Q de liquide entraîné, il vaut par unité de largeur de la plaque : $Q = 1,7V\delta$ [49].

Revenons au problème d'une fibre traversant un réservoir. Son passage développe une couche limite dont l'épaisseur est donnée par l'équation (3.22). En sortie de bain, on a $t = L/V$ (L est la longueur du réservoir, voir la Fig. 38). L'épaisseur de la couche limite est alors :

$$\delta \sim \sqrt{\frac{\eta L}{\rho V}}. \quad (3.23)$$

Pour $V = 1$ m/s et un réservoir d'eau de 1 cm de long, on trouve environ $100 \mu\text{m}$.

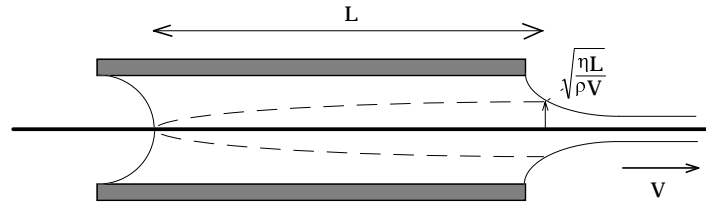


Figure 38. Sortie à vitesse V d'un solide hors d'un réservoir de longueur L . On compare l'épaisseur de la couche limite visqueuse (qui est contenue dans le paraboloïde en pointillés) en sortie de réservoir et l'épaisseur du film entraîné.

[Withdrawal at a velocity V of a solid out of a reservoir of finite length L . The thickness of the viscous boundary layer (in dotted line) is compared with the film thickness, at the exit of the bath.]

On s'attend donc à deux cas de figure :

1. À faible vitesse, la couche limite englobe le ménisque dynamique, dont l'épaisseur est d'ordre e . Cette condition, satisfaite sur la figure 38, s'écrit :

$$\sqrt{\frac{\eta L}{\rho V}} > e \quad (3.24)$$

où e est l'épaisseur donnée par une des lois établies jusqu'ici. Les raisonnements tenus pour décrire les régimes de Landau et visco-inertiel, qui supposent que le liquide arrive dans le ménisque dynamique à une vitesse

d'ordre V , sont alors justifiés. Il est aisé de vérifier que la condition (3.24) est satisfaite dans toutes les expériences présentées jusqu'ici (sauf pour les mesures "à saturation" de la Fig. 37).

2. À grande vitesse, en revanche, la condition (3.24) cesse d'être remplie. En outre, un tirage très rapide nous place dans un régime purement inertiel ($W \gg 1$) : il n'y a plus de rappel capillaire. Alors seule part avec le solide la couche de liquide que celui-ci a pu mettre en mouvement. On attend donc comme loi d'entraînement :

$$e = \alpha \sqrt{\frac{\eta L}{\rho V}} \quad (3.25)$$

où α est un coefficient numérique. Deux expériences nous ont permis de mettre en évidence ce régime de couche limite.

2.2. Vidange du réservoir

Principe

L'expérience consiste à laisser le réservoir se vider (Fig. 39). À cause de l'emport de liquide, la longueur L du bain diminue au cours du temps. Si c'est bien la couche limite qui fixe l'épaisseur du film (Éq. (3.25)), alors ce dernier doit s'amincir avec le temps, comme $\sqrt{L(t)}$.

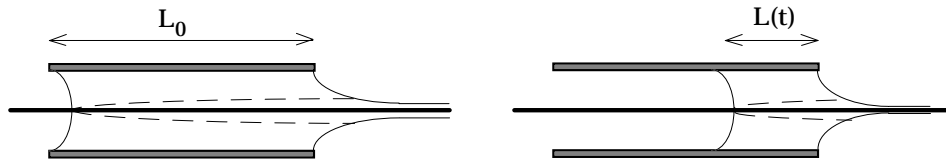


Figure 39. Vidange d'un réservoir non ré-alimenté : le solide emportant du liquide, le réservoir (de longueur initiale L_0) se vide avec le temps. Le temps qu'y passe un morceau de fibre diminue si bien que la couche limite visqueuse en sortie de bain est de plus en plus mince.

[Emptying a reservoir: the solid entrains some liquid, so that the reservoir (of initial length L_0) empties as time goes on. Thus, the time spent by a piece of fiber in the reservoir is smaller and smaller, and the viscous boundary layer at the exit thinner and thinner.]

Expérience

Le capteur pèse le réservoir en continu et permet donc de suivre la variation de l'épaisseur du film au fur et à mesure que la goutte se vide. La figure 40 montre la décroissance de la masse m du réservoir avec le temps, pour un fil de Nylon

($b = 110 \mu\text{m}$) tiré à $V = 160 \text{ cm/s}$ d'un réservoir d'eau de longueur initiale $L_0 = 5,1 \text{ cm}$: pour ces paramètres, l'inégalité (3.24) ne doit plus être vérifiée. L'expérience commence en A et dure jusqu'à vider totalement la goutte (point B).

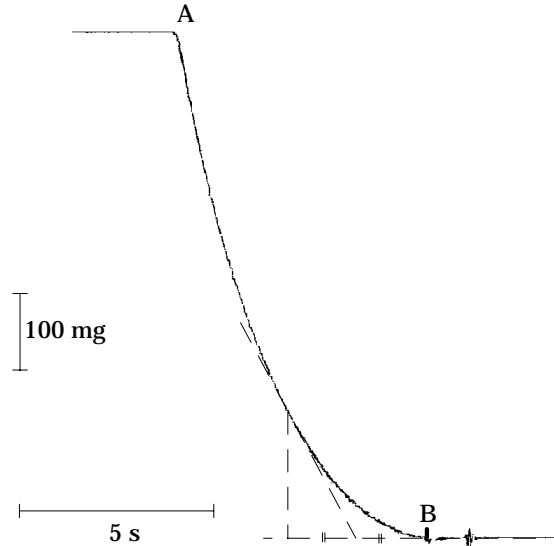


Figure 40. Masse du réservoir en fonction du temps, pour un fil de Nylon ($b = 110 \mu\text{m}$) tiré à $V = 160 \text{ cm/s}$ d'un réservoir d'eau de longueur initiale $L_0 = 5,1 \text{ cm}$. On tire le fil à partir du point A ; en B, le réservoir est vide. Au voisinage de ce point, la construction dite de la tangente indique que la courbe est parabolique.

[Mass of the reservoir versus time, for a Nylon fiber ($b = 110 \mu\text{m}$) drawn at $V = 160 \text{ cm/s}$ out of a reservoir of pure water of initial length $L_0 = 5.1 \text{ cm}$. The fiber is drawn from A. In B, the reservoir is empty. Close to this point, the classical construction of the tangent shows that the curve is parabolic.]

Commentaires

La goutte se vide en quelques secondes et il faut s'assurer de la capacité du capteur à suivre une variation aussi rapide. Nous avons donc caractérisé la vidange d'une autre manière, en visualisant directement le réservoir (transparent) par vidéo. Les résultats concordent, ce qui prouve que l'on est pas limité par le temps de réponse du capteur de force.

La courbe $m(t)$ ressemble à une parabole. Or ce type de courbe était jusqu'à présent une droite (voir Fig. 18). Le film entraîné n'a donc plus une épaisseur constante au cours du temps mais il est de plus en plus mince à mesure que la goutte raccourcit. Cette observation prouve bien qu'on entraîne alors une couche limite visqueuse. En effet, on a : $dL/dt \sim -e$ (pour $e \ll b$) ; si l'on suppose

en outre que l'équation (3.25) est satisfaite ($e \sim \sqrt{L}$), on tire : $L \sim t^2$. La construction élémentaire dite de la tangente confirme que le bas de la figure 40 (là où $e \ll b$) est bien une parabole : la tangente en un point donné intercepte l'axe des abscisses à la distance moitié.

Ajustons à présent l'ensemble du relevé expérimental par la courbe calculée en supposant que le film entraîné est la couche limite en sortie de réservoir, dont l'épaisseur est donnée par l'équation (3.25). La perte de masse du réservoir à cause du film s'écrit :

$$\frac{dm}{dt} = -\rho\pi(e^2 + 2eb)V. \quad (3.26)$$

Du fait de sa faible énergie de surface, le Téflon n'est mouillé que partiellement par l'eau, si bien que l'eau ne laisse pas de film sur ses parois en quittant le tube. La masse m du réservoir est donc directement liée à sa longueur L :

$$m(t) = \pi R^2 \rho L(t). \quad (3.27)$$

En rassemblant les équations (3.25–3.27), on obtient une équation pour l'évolution de la longueur L de la goutte :

$$-\frac{dL}{dt}R^2 = \frac{\alpha^2\eta}{\rho}L + 2\alpha b\sqrt{\frac{\eta V}{\rho}\sqrt{L}}. \quad (3.28)$$

Si l'on pose $\tau = \frac{2\rho}{\eta} \left(\frac{R}{\alpha}\right)^2$ et $\zeta = 2 + \sqrt{\frac{\eta\alpha^2 L}{\rho V b^2}}$, l'équation (3.28) se simplifie en :

$$\frac{d\zeta}{dt} = -\frac{\zeta}{\tau}.$$

La variation de la longueur de la goutte avec le temps s'en déduit :

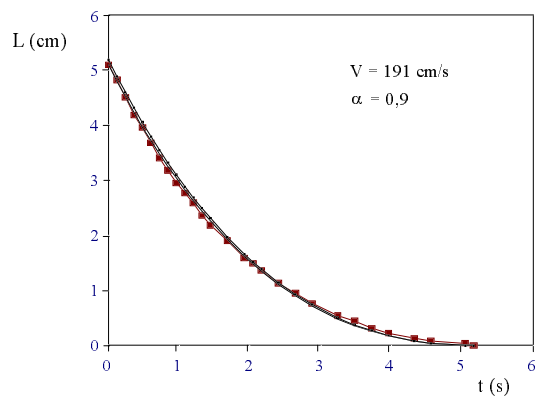
$$L(t) = \frac{4\rho V b^2}{\eta\alpha^2} \left[\exp\left(\frac{\eta\alpha^2}{2\rho R^2}t\right) - 1 \right]^2 \quad (3.29)$$

où l'on a choisi comme "origine des temps" l'instant où la goutte est vide ($L(0) = 0$). Aux temps courts, un développement permet de retrouver la variation parabolique de la longueur avec le temps :

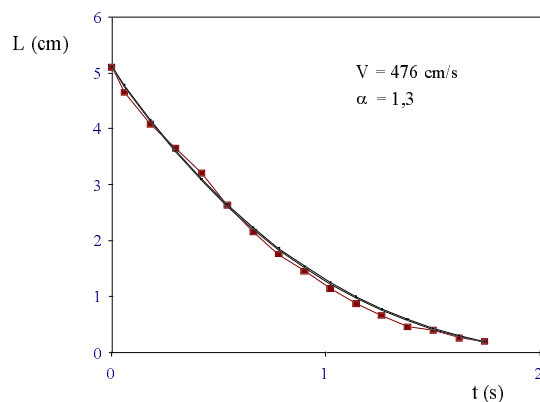
$$L(t) = \frac{\alpha^2\eta V b^2}{\rho R^4}t^2.$$

Avec ce choix d'origine des temps, une source d'erreur dans l'ajustement vient de l'imprécision sur la mesure de ce moment. Si on la fixe au début de l'expérience (ce qui modifie l'Éq. (3.29)), l'incertitude vient du régime transitoire d'accélération du fil. Cette double procédure permet d'estimer l'erreur sur α , le coefficient déduit de l'ajustement.

Les figures 41a et 41b sont deux exemples d'ajustement de courbes expérimentales avec l'équation (3.29). Les données sont tirées d'une série d'expériences similaires à celle de la figure 40, avec des vitesses de défilement comprises entre 160 cm/s et 476 cm/s.



(a)



(b)

Figure 41. Ajustement des données expérimentales (carrés pleins) par l'équation (3.29). Les expériences correspondent au tirage d'un fil de Nylon ($b = 110 \mu\text{m}$) tiré d'un réservoir d'eau ($L_0 = 5,1$ cm) à a) $V = 191$ cm/s ; b) $V = 476$ cm/s. L'ajustement fournit une valeur pour le coefficient α , indiquée dans chaque cas.

[Fit of the data (black squares) with equation (3.29). The experiments are done by drawing a Nylon fiber ($b = 110 \mu\text{m}$) out of a reservoir of pure water ($L_0 = 5.1$ cm) at a) $V = 191$ cm/s; b) $V = 476$ cm/s. The fit provides a value for the adjustable parameter α .]

L'accord est satisfaisant, ce qui montre que le film entraîné a bien une épaisseur proportionnelle à celle de la couche limite. Le coefficient de proportionnalité α est proche de l'unité. De 8 ajustements semblables à ceux de la figure 41, on tire la variation de α avec la vitesse : α augmente avec V dans le régime de transition, puis plafonne à une valeur de $1,3 \pm 0,1$ (Fig. 42). Cette valeur est proche de 1,7, nombre attendu pour une plaque [49].

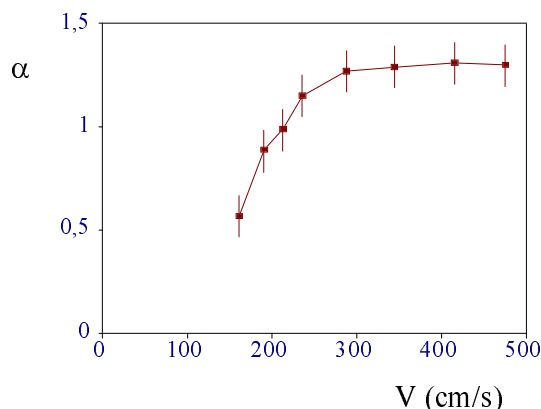


Figure 42. Variation de α , déduit d'ajustements semblables à ceux de la figure 41, avec la vitesse V de tirage (expériences faites avec un fil de Nylon de rayon $b = 110 \mu\text{m}$ tiré d'un réservoir d'eau pure). À grande vitesse, α est indépendant de V , ce qui définit le régime de couche limite (Éq. (3.25)).

[Variation of α , deduced from fits similar to the one presented in Figure 41, with the withdrawal velocity V (experiments are done by drawing a Nylon fiber ($b = 110 \mu\text{m}$) out of a reservoir of pure water). At high speed, α becomes independent of V , which defines the regime of viscous boundary layer (Eq. (3.25)).]

2.3. Épaisseur en fonction de la vitesse

Pour mettre en évidence le régime de couche limite, on peut aussi établir point par point la courbe $e(V)$. Comme le réservoir se vide, la mesure de l'épaisseur se fait en construisant la tangente à la courbe $m(t)$ pour une longueur L donnée. La figure 43 présente les résultats pour deux longueurs : $L = 3,4 \text{ cm}$ (carrés vides) et $L = 5,1 \text{ cm}$ (carrés pleins). Il s'agit toujours du défilement d'une fibre de Nylon hors d'un bain d'eau pure, pour des vitesses allant de 85 cm/s à 476 cm/s (de manière à incorporer le régime visco-inertiel).

La figure 43 confirme l'équation (3.25), tracée en trait plein sur la figure avec $\alpha = 1,1$, dans le régime des grandes vitesses. Elle permet en outre de récapituler les comportements successifs :

1. Dans la région I (pas de données avec cette fibre, mais ce régime visco-capillaire est amplement commenté au chapitre 1), l'épaisseur e suit la loi de Landau (Éq. (1.40) ou (1.41)).

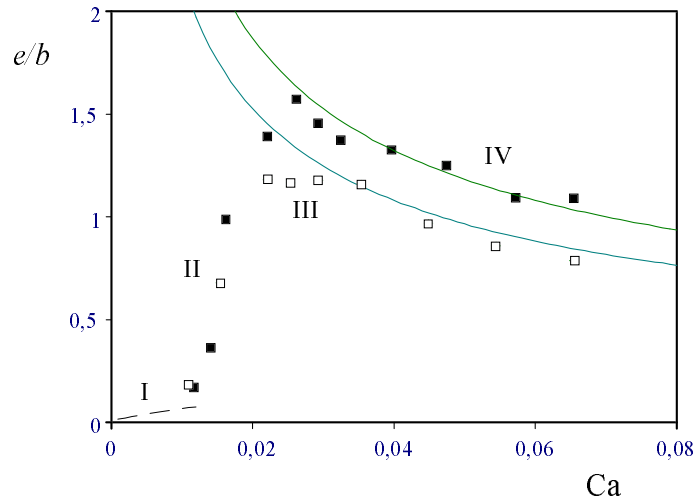


Figure 43. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire. Les expériences sont faites avec un fil de Nylon de rayon $b = 110 \mu\text{m}$ tiré d'un bain d'eau pure, pour deux longueurs de réservoir : $L = 3,4 \text{ cm}$ (carrés vides) et $L = 5,1 \text{ cm}$ (carrés pleins). Les lignes décroissantes en trait plein sont l'équation (3.25) tracée pour ces deux valeurs du paramètre L (et avec $\alpha = 1,1$). Les 4 numéros romains désignent successivement le régime de Landau, la divergence visco-inertielle, une zone de transition et le régime de couche limite.

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, for a Nylon fiber ($b = 110 \mu\text{m}$) drawn out of pure water, for two different reservoir lengths: $L = 5.1 \text{ cm}$ (black squares) and $L = 1.4 \text{ cm}$ (white squares). The full lines are equation (3.25) (drawn for $\alpha = 1.1$). The roman numbers show the four different regimes described: the Landau law, the inertial divergence, a transition zone and the boundary layer regime.]

2. La région II est le lieu de la divergence (ou régime visco-inertiel) décrite au paragraphe 1 de ce chapitre (Éq. (3.20)).
3. La région III est une zone de transition entre le régime visco-inertiel et celui de couche limite, qui peut contenir la saturation liée à l'ouverture finie du réservoir décrite plus haut (Éq. (3.21)). Dans cette région, une description en terme de couche limite est imparfaite, puisqu'elle conduit à une dépendance du coefficient α avec la vitesse (partie croissante sur la Fig. 42).
4. Enfin (région IV), on observe une lente décroissance (en $1/\sqrt{V}$) de l'épaisseur avec la vitesse : c'est le régime de couche limite. L'ajustement avec l'équation (3.25) donne $\alpha = 1,1$, au lieu de 1,3 plus haut, mais avec une incertitude plus grande, la méthode impliquant une mesure peu précise de pente sur les courbes $m(t)$. Nous avons étendu récemment (1997) la validité de ce régime jusqu'à des vitesses de l'ordre de 30 m/s (au lieu de 5 m/s sur la Fig. 43), grâce à une série d'expériences réalisées sur une filière pilote de Vetrotex.

À très grande vitesse, la quantité de liquide qu'entraîne un solide lors de son retrait d'un bain de liquide est donc limitée par le temps que le solide passe dans le réservoir : le film est d'autant plus mince que la vitesse est grande ($e \sim V^{-1/2}$). Le cas particulier des très longs réservoirs pour lesquels la couche limite visqueuse doit avoir le temps de se développer même à grande vitesse fait l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

3. Le régime d'expulsion

Pour tenter d'explorer la zone de transition entre les régimes visco-inertiel et de couche limite, nous avons allongé le réservoir : la couche limite étant rendue plus épaisse, on peut espérer un long régime de saturation au-delà de la divergence. Cette idée (naïve) a conduit à un tout autre résultat.

3.1. Description

L'expérience est réalisée selon le protocole habituel, avec un fil de nickel de $88,5 \mu\text{m}$ de rayon et un réservoir en Téflon rempli d'eau ($R = 2 \text{ mm}$). Sa longueur L est de 30 cm : il est donc 10 fois plus grand que jusqu'ici. À basse vitesse ($V \ll V^*$ où V^* est la vitesse de divergence visco-inertielle donnée par l'Éq. (3.5) ou (3.20)), le fil entraîne un film de Landau, comme prévu. En revanche, on rencontre un phénomène nouveau au-delà d'un seuil en vitesse (de 50 cm/s dans cette expérience, inférieur donc à V^*) : le ménisque en sortie du réservoir cède et des gouttes sont régulièrement expulsées, comme en témoigne l'enregistrement en marches d'escalier de la masse du réservoir en fonction du temps (Fig. 44). Cette courbe est établie à $V = 54 \text{ cm/s}$.

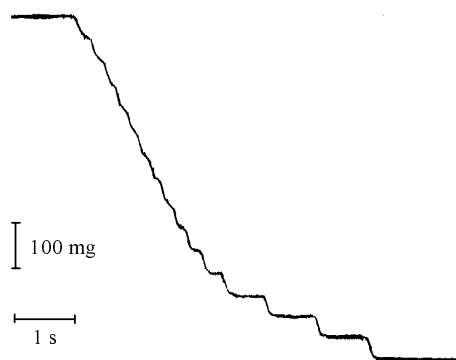


Figure 44. Masse du réservoir en fonction du temps, pour un fil de nickel ($b = 88,5 \mu\text{m}$) tiré à $V = 54 \text{ cm/s}$ d'un réservoir d'eau de longueur initiale $L_0 = 30 \text{ cm}$. Chaque marche sur la courbe correspond à l'expulsion d'une gouttelette.

[Mass of the reservoir versus time, for a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) drawn at $V = 54 \text{ cm/s}$ out of a reservoir of pure water of initial length $L_0 = 30 \text{ cm}$. Each step on the curve corresponds to the expulsion of a droplet.]

La hauteur d'une marche donne le rayon r de la goutte expulsée : on trouve $r \sim 2,2$ mm, donc de l'ordre de R , le rayon du tube. Entre deux marches, la masse n'est pas constante : un film est emporté par la fibre. Nous avons vérifié que son épaisseur est donnée par la loi de Landau (Éq. (1.41)), ce qui est logique à cette vitesse ($V = 54$ cm/s $< V^*$). Déduire de la figure 44 une courbe $e(V)$ est délicat, puisque le liquide sort du réservoir alternativement en goutte et en film. La figure 45 donne néanmoins une "épaisseur effective" e correspondant au flux $\Delta m/\Delta t$ (e est alors la solution de l'équation $-\Delta m/\Delta t = \pi\rho V(e^2 + 2eb)$).

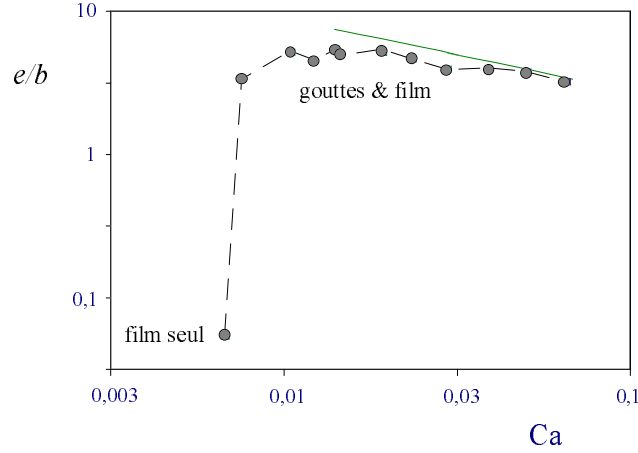


Figure 45. Épaisseur moyenne du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, en coordonnées logarithmiques. Les expériences sont faites avec un fil de nickel ($b = 88,5$ μm) tiré d'un réservoir d'eau de longueur initiale $L_0 = 30$ cm. La droite en trait plein est l'équation (3.25).

[Average film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, in a log-log scale. Experiments consist of drawing a nickel wire ($b = 88.5$ μm) out of a reservoir of pure water of initial length $L_0 = 30$ cm. The full line is equation (3.25).]

Le saut à basse vitesse correspond à l'apparition du régime d'expulsion. La courbe en trait plein est l'équation (3.25) (tracée pour les paramètres de l'expérience) : à grande vitesse, on se rapproche donc asymptotiquement du régime de couche limite.

3.2. Interprétation

Comment comprendre ce régime d'expulsion ? La force capillaire f_γ qui ancre une goutte dans le réservoir s'écrit :

$$f_\gamma \sim \gamma R. \quad (3.30)$$

Le fluide ébranlé par la fibre exerce sur le ménisque une force f_η , produit d'une pression dynamique, d'ordre ρV^2 , par la surface sur laquelle elle s'applique, d'ordre δ^2 , où δ est l'épaisseur de la couche limite (en effet, pour L grand, on a : $\delta \gg b$).

Ceci donne :

$$f_\eta \sim \rho V^2 \delta^2. \quad (3.31)$$

Lorsque f_η excède f_γ , le ménisque se retourne (tel un parapluie dans le vent) et une goutte est expulsée. L'intervalle de temps entre deux expulsions permet le renouvellement de la couche limite : il vaut donc L/V , et décroît sur la figure 44, le réservoir se raccourcissant avec le temps. L'égalité des deux forces f_η (où δ est donné par l'Éq. (3.25)) et f_γ donne le seuil d'apparition du régime d'expulsion :

$$L Ca \sim R. \quad (3.32)$$

Pour $R = 2$ mm et $L = 30$ cm, on trouve un seuil en nombre capillaire de 0,007, proche de la valeur expérimentale lue sur la figure 45.

3.3. Seuil en longueur

Pour une vitesse et un rayon de tube donnés, on n'observe pas de gouttes tant que la longueur L du tube est inférieure à L^* , longueur critique d'apparition du régime d'expulsion donnée par l'équation (3.32) ($L^* = R/Ca$). Si l'on laisse un très long réservoir se vider, des gouttes sont expulsées tant que sa longueur L est supérieure à L^* . Pour $L < L^*$, l'expulsion cesse : cette longueur critique est donc très facile à mesurer. Nous avons reporté sur la figure 46 sa valeur en fonction de la vitesse pour deux liquides différents (l'eau et l'hexaméthylsiloxane) et pour un tube de rayon $R = 2$ mm.

Les deux droites sont l'équation (3.32) pour l'eau et pour l'huile silicone. L'accord avec l'expérience est satisfaisant, en dépit de la simplicité de l'approche dimensionnelle.

On peut comprendre à présent en quoi l'idée d'allonger le réservoir pour étudier le régime de saturation était naïve. En effet, la divergence visco-inertielle a lieu pour :

$$V^* \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho b}}.$$

On cherchait à avoir une couche limite pleinement développée (soit $\delta > R$), tout en étant au-delà de la divergence ($V > V^*$). Ensemble, ces deux conditions donnent une inégalité sur la longueur du réservoir :

$$L \gtrsim \frac{R^2}{\eta} \left(\frac{\rho\gamma}{b} \right)^{1/2}.$$

D'autre part, la stabilité du ménisque extérieur du réservoir s'écrit, quand on lui adjoint la condition $V > V^*$:

$$L \lesssim \frac{R}{\eta} (\rho\gamma b)^{1/2}.$$

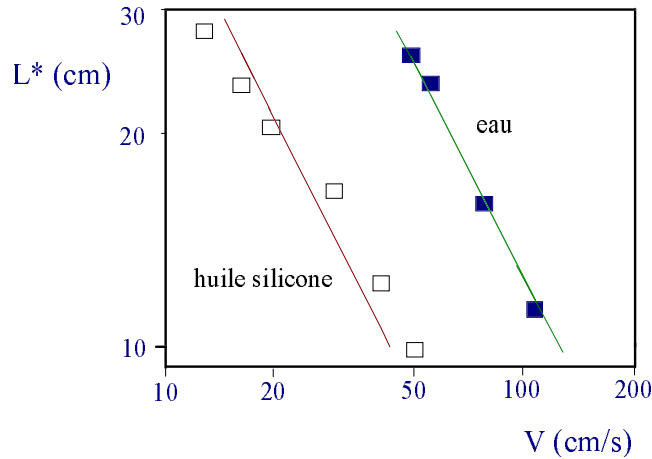


Figure 46. Longueur critique du réservoir L^* au-dessus de laquelle, à vitesse donnée, il y a expulsion, en fonction de la vitesse de tirage. Les expériences sont réalisées avec un réservoir de rayon $R = 2$ mm pour deux liquides : de l'eau (carrés pleins) et de l'hexaméthylsiloxane (carrés vides). Les droites en trait plein figurent l'équation (3.32) tracée pour ces deux liquides.

[Critical length L^* versus the velocity V , measured for water (black squares) and for hexamethylsiloxane (white squares). The continuous lines correspond to equation (3.32).]

Ces deux inégalités ne sont satisfaites ensemble que si l'on a : $R \lesssim b$!

Au-delà de la divergence et si la couche-limite a assez de temps pour se développer pleinement (longs réservoirs), on observera donc nécessairement le régime d'expulsion de gouttes. Si à l'inverse, la couche limite est peu développée, la pression cinétique n'est pas assez forte pour arracher le ménisque extérieur : c'est le régime de couche limite précédemment étudié.

En pratique, on cherchera en général à éviter le régime d'expulsion : les gouttes sont nuisibles pour l'application d'un dépôt régulier et bien contrôlé. Dans l'ensimage par exemple, où le rapport R/L vaut environ 0,1, des expulsions risquent de se produire si la vitesse de dépôt dépasse quelques mètres par seconde.

4. Bilan

La quantité de fluide (peu visqueux) qu'un fil entraîne en sortant d'un bain *diverge* au moment où le nombre de Weber associé à l'écoulement atteint l'unité (Éqs. (3.3, 3.20)), ce qui correspond souvent à des vitesses de l'ordre du mètre par seconde. Puis la divergence plafonne, à cause des limitations géométriques inhérentes à l'expérience (ouverture et longueur finies du réservoir). À très grande vitesse en particulier, seule la couche limite visqueuse est emmenée par la fibre. Dans ce régime, le temps que le solide passe au contact du bain détermine l'épaisseur du dépôt, qui croît avec la longueur du réservoir mais *décroît* avec la vitesse (Éq. (3.25)).

Dans le cas enfin où le tirage se fait rapidement hors d'un réservoir de grande longueur, l'impact du fluide en sortie de bain est capable de retourner le ménisque et d'*expulser* des gouttes.

Les régimes de vitesse élevée sont ceux que l'on rencontre en général dans la pratique industrielle. L'ensimage des fibres de verre en sortie de four, par exemple, se fait à des vitesses voisines de 100 km/h. Les mèches de fibres sont pressées sur un rouleau dont la surface, constamment réalimentée, est couverte d'un film de lubrifiant, en général une émulsion aqueuse (Fig. 47).



Figure 47. Ensimage de fibres de verre : les fibres sont lubrifiées et rassemblées en mèches sur un rouleau couvert de liquide.

[Lubrication of glass fibers: the fibers are wetted by passing them at high speed on a roll coated with a liquid.]

On distingue sur la photographie 3 mèches de 12 filaments ($b = 5 \mu\text{m}$) chacune, qui défilent à 10 m/s du haut vers le bas. La pellicule liquide sur le rouleau forme un réservoir très court (de l'ordre du millimètre) mais constamment alimenté. La couche limite a donc peu de temps pour se développer et c'est elle qui fixe la quantité de liquide déposé sur les fils. Les mesures faites sur des installations pilote à Saint-Gobain Recherche et à Vetrotex sont en accord avec le modèle de couche limite – modèle finalement très simple compte tenu de la multitude de paramètres qu'engendre ce type de procédé (liquides et géométrie complexes).

Fabrication de films savonneux

1. Tensioactifs et mouillage dynamique : généralités

1.1. Tensioactifs en solution dans l'eau

L'effet tensioactif

Une molécule de tensioactif, un savon par exemple, est constituée d'une tête hydrophile et d'une chaîne carbonée hydrophobe. Mise dans l'eau, elle se place préférentiellement à l'interface eau-air (Fig. 48) : en exposant sa partie hydrophobe à l'air, elle adopte une configuration de moindre énergie qu'en volume.

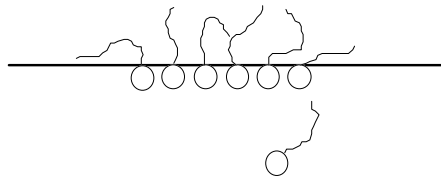


Figure 48. Tensioactifs au voisinage d'une interface eau-air : à cause de leur double affinité (tête hydrophile et queue lipophile), les molécules tendent à se placer à la surface plutôt qu'en volume.

[Surfactants close to a water-air interface: because of their amphiphilic behaviour, the molecules tend to go to the surface rather than in the bulk.]

À cause de l'affinité de la molécule pour l'interface, l'énergie de surface γ de la solution est inférieure à celle du solvant pur : une telle substance est donc *tensioactive*. L'abaissement de tension de surface ($\gamma_{eau} - \gamma$) est la *pression de surface* Π engendrée par la présence des tensioactifs à l'interface.

La relation de Gibbs

On place n molécules tensioactives dans un volume V d'eau, dont la frontière avec l'air a une surface A . Si c est la concentration en volume du soluté loin de la surface, on a : $n = cV + \Gamma A$, où l'*excès de surface* Γ décrit l'*adsorption*

(ou éventuellement la *déplétion*) de la molécule à l'interface liquide-air (on suppose que c'est la seule interface où va la molécule).

Le tensioactif se répartit entre volume et surface de façon à ce que le potentiel chimique soit partout égal. À température et à volume constants, le travail à fournir pour déplacer le soluté du volume à la surface s'écrit :

$$Ad\gamma = -\Gamma Ad\mu$$

où μ est le potentiel chimique du soluté. Pour de faibles concentrations, on considère que la solution est idéale :

$$\mu = \mu_0(T) + kT \ln c.$$

En rassemblant ces deux équations, on obtient la *relation de Gibbs* :

$$\Gamma = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right). \quad (4.1)$$

Cette équation montre comment la tension interfaciale varie en fonction de l'excès de surface. S'il y a adsorption ($\Gamma > 0$), on trouve bien qu'elle décroît avec la concentration ($d\gamma/dc < 0$).

Concentration micellaire critique

Au-dessus d'une certaine concentration, appelée *concentration micellaire critique* (et notée *cmc*), les molécules s'agrègent en volume sous forme de micelles (agrégats de quelques dizaines de molécules dont le cœur est constitué par les parties hydrophobes), souvent sphériques. La tension de surface ne varie alors pratiquement plus avec la concentration en tensioactif. D'autres types d'agrégats peuvent exister, comme les micelles cylindriques et les bicouches, planes ou refermées en vésicules. Les micelles sphériques sont les seuls agrégats que nous rencontrerons dans ce travail.

1.2. Mouillage dynamique en présence de tensioactifs

L'effet d'épaississement

Il n'existe qu'un nombre très réduit d'expériences de retrait de solides hors d'un bain contenant des tensioactifs, en dépit de l'importance pratique du problème. On compte d'abord les cas de contamination fortuite : les déviations vis-à-vis de la loi de Landau (Figs. 14 et 15) ont été souvent interprétées comme liées à une contamination de la surface [52], mais sans renseignement sur la nature ou la concentration du tensioactif censément présent.

La seule expérience, à notre connaissance, où un ajout intentionnel de tensioactifs est testé est celle de Carroll et Lucassen [22], réalisée avec des fibres. Ils ont constaté que le film est *plus épais qu'en l'absence de tensioactifs*, d'un facteur

constant en fonction de la vitesse, de l'ordre de 2,5 (Fig. 14). L'étude ne porte que sur un tensioactif, à une seule concentration.

On dispose en revanche de plusieurs articles théoriques sur le sujet [53–56]. L'analyse repose sur l'idée que l'écoulement peut induire des gradients de tension de surface dans le ménisque dynamique. Or, si la tension superficielle n'est pas homogène, la surface se retrouve cisailée (Fig. 49) : les zones de faible énergie de surface tendent à recouvrir celles de haute énergie.

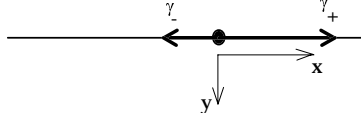


Figure 49. Interface où la tension de surface n'est pas constante : un point de la surface est soumis à une force nette, qui tend à le déplacer, des zones de faibles tensions de surface (notées γ_-) vers celles de fortes tensions de surface (notées γ_+). Du liquide sous-jacent est entraîné dans cette opération.

[Interface with a non-constant interfacial tension: a point of surface is subjected to a force which tends to move it from the region of low surface tension (γ_-) to the one of high surface tension (γ_+). Some liquid below the surface is entrained in this process.]

En l'absence d'autres forces de surface, ce cisaillement induit un écoulement dans le fluide (*effet Marangoni*). Le gradient de tension est équilibré par la contrainte visqueuse à la surface :

$$\gamma_x = \eta u_y|_{surface}. \quad (4.2)$$

De tels gradients sont susceptibles d'apparaître quand on retire un solide d'une solution savonneuse : la surface est étirée dans le ménisque dynamique où la concentration de surface Γ n'est plus forcément constante (Fig. 50). La zone concentrée (le réservoir) s'écoule vers la région appauvrie (le film), si bien que *le film est épaissi*, par rapport au cas où le réservoir contient un liquide pur.

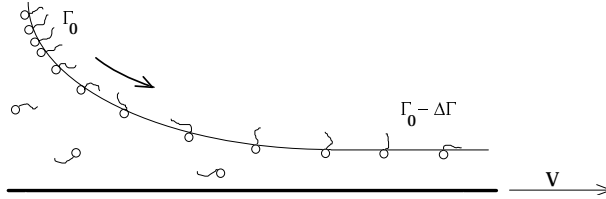


Figure 50. Retrait d'un solide hors d'un bain contenant des tensioactifs : le mouvement provoque un gradient de concentration de surface en tensioactifs (on note $\Delta\Gamma$ la différence de concentration de surface entre le réservoir et le film), responsable d'un écoulement supplémentaire (indiqué par la flèche) dont l'effet est d'épaissir le film, par rapport au cas d'un liquide pur.

[Withdrawal of a solid out of a bath of liquid which contains surfactants: the motion provokes a gradient of surface concentration for the surfactant ($\Delta\Gamma$ is the difference in surface concentration between the reservoir and the film). This gradient causes a Marangoni flow (indicated by the arrow), whose effect is to thicken the film if compared with a pure liquid.]

Un cas limite simple : l'épaississement maximal

On peut ajouter que cet effet est borné, la vitesse en surface de l'écoulement Marangoni ne pouvant excéder V , la vitesse du solide. Une limite simple, proposée par Carroll et Lucassen [22], consiste à écrire qu'à cause de la présence du tensioactif, la surface libre du ménisque dynamique part *à la même vitesse* que la fibre. La surface de la solution se comporte comme un mur *rigide*. Cette condition est en général utilisée pour décrire la fabrication des films de savon, où les deux interfaces sont tapissées de tensioactifs.

À partir de l'équation (1.20) assortie des deux conditions $u(0) = u(h) = V$, le profil de vitesse se calcule aisément. On trouve :

$$u = V + \frac{\nabla p}{2\eta}y(y - h). \quad (4.3)$$

L'intégration sur une tranche d'épaisseur h donne le flux Q (par unité de largeur du solide) :

$$Q = eV = hV - \nabla p \frac{h^3}{12\eta}. \quad (4.4)$$

On trouve ainsi la même équation qu'en supposant la surface libre (Éq. (1.22)), mais à condition de remplacer V par $4V$.

Dans leur modèle, Carroll et Lucassen supposent (arbitrairement) la longueur ℓ du ménisque dynamique *indépendante de la vitesse*, et d'ordre b , le rayon de la fibre. Comme cela les conduit (Éq. (1.37)) à proposer comme loi pour l'épaisseur : $e \sim b Ca^{1/2}$, ils en déduisent que l'épaississement maximal vaut $4^{1/2}$, donc 2.

En fait, la longueur ℓ dépend de la vitesse (Éq. (1.39a)) et le remplacement de V par $4V$ dans la loi de Landau donne pour épaisseur maximale :

$$e = 4^{2/3}e_L \quad (4.5)$$

où e_L désigne l'épaisseur de Landau ($e_L = 1,34bCa^{2/3}$). *Le facteur maximal d'épaississement vaut donc $4^{2/3}$, soit environ 2,5.*

Gradient de tension de surface dans le ménisque dynamique

Il reste un dernier problème : le nombre capillaire, qui fixe l'épaisseur de Landau dans l'équation (4.5), est affecté par la présence des tensioactifs, essentiellement à cause de la forte diminution de la tension de surface qu'ils engendrent. Nous avons raisonné jusqu'ici avec la valeur à l'équilibre, mais comme la figure 50 le rappelle, la tension de surface dans le ménisque est supérieure à cette dernière : nous nous demandons quelle est sa valeur.

L'équation (4.2), condition à la surface libre en présence de tensioactifs, s'écrit aux dimensions :

$$\frac{\eta V}{e} \sim \frac{\Delta\gamma}{\ell} \quad (4.6)$$

où e et ℓ sont l'épaisseur et la longueur du ménisque dynamique, qui suivent les lois d'échelle habituelles (Éq. (1.39) : $e \sim bCa^{2/3}$ et $\ell \sim bCa^{1/3}$). On en déduit la variation de tension de surface le long du ménisque dynamique :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \sim Ca^{2/3} \quad (4.7)$$

À petit nombre capillaire, la différence de tension de surface $\Delta\gamma$ entre le réservoir et le film est négligeable : un faible écart suffit à engendrer un fort effet d'épaississement. Nous serons toujours dans ce cas, où prendre la tension de surface à l'équilibre pour calculer le nombre capillaire est une bonne approximation.

À l'inverse, il existe une limite *en nombre capillaire* à l'effet d'épaississement. En effet, la quantité $\Delta\gamma$ est bornée, par une valeur elle-même d'ordre γ , si bien que l'équation (4.7) ne peut être satisfaite que si le nombre capillaire reste inférieur à une valeur d'ordre 1. Au-delà, la force visqueuse balaie les tensioactifs en surface, qui se retrouve nettoyée de son contaminant : on doit alors retomber sur une loi de liquide pur, écrite avec la tension de surface de l'eau.

1.3. Deux modèles numériques

La difficulté, si l'on veut décrire plus complètement le problème du mouillage dynamique avec tensioactifs, est d'incorporer le transport des tensioactifs (convection, adsorption et diffusion) dans le modèle hydrodynamique de Landau. Seules des méthodes numériques ont permis jusqu'ici de réaliser ce couplage : nous présentons brièvement deux modèles récents.

Tensioactifs insolubles

Park a étudié le problème d'une plaque retirée d'un bain couvert de *tensioactifs insolubles*, à la concentration de surface Γ [54]. En régime stationnaire, convection et diffusion (de surface) s'équilibrent, ce qui s'écrit :

$$\frac{d\Gamma u_s}{dx} = D_s \frac{d^2\Gamma}{dx^2}$$

où u_s est la vitesse de surface, D_s est la constante de diffusion de surface et x la direction du mouvement. Pour une faible variation de la concentration de surface, les calculs aboutissent à une équation différentielle du profil du ménisque dynamique :

$$Y''' = 3 \frac{1-Y}{Y^3} \left\{ 1 + \frac{3AY}{4+AY} \right\} \quad (4.8)$$

où les notations sont celles de la théorie de Landau (Chap. 1) avec :

$$A = \frac{M\gamma e}{D_s\eta}$$

où M est le nombre de Marangoni, qui exprime comment la tension de surface γ varie avec l'excès de surface Γ :

$$M = -\frac{\Gamma}{\gamma} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\Gamma} \right)_\Gamma. \quad (4.9)$$

Le facteur entre accolades dans l'équation (4.8) passe de 1 à 4 quand A varie de 0 à l'infini : l'épaississement, dans le même temps, augmente de 1 à $4^{2/3}$. On voit par exemple que A varie comme $1/D_s$: la diffusion de surface contribue à diminuer l'épaississement puisqu'elle estompe le gradient de surface. En pratique, le nombre A sera souvent très grand devant 1 : en prenant $M \sim 1$, $e \sim 10 \mu\text{m}$, $\gamma \sim 30 \text{ dyn/cm}$, $\eta \sim 1 \text{ cP}$ et $D_s \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, on obtient $A \sim 10^6$.

L'équation (4.8) est établie en supposant que la concentration superficielle en tensioactifs Γ varie faiblement, ce qui n'est plus le cas quand la vitesse de la plaque devient grande ($Ca^{2/3} > M$). L'épaississement alors disparaît comme le montre la figure 51, tirée de l'étude de Park [54], et résultat d'une intégration numérique : l'épaisseur, normée par la longueur capillaire, est portée en fonction du nombre capillaire avec $\eta = 1 \text{ cP}$, $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$ et $D_s = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et comparée à la loi de Landau (Éq. (1.30)) et à sa variante épaissie du facteur $4^{2/3}$.

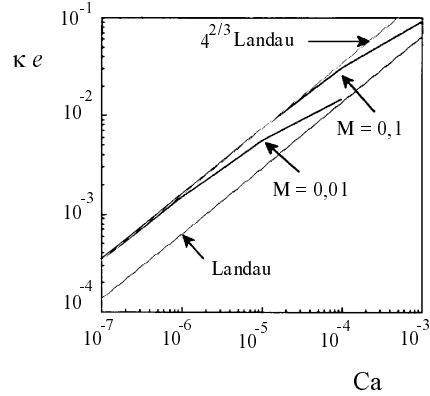


Figure 51. Épaisseur du film (normée par la longueur capillaire) en fonction du nombre capillaire, déduite d'une intégration de l'équation (4.8), avec $\eta = 1 \text{ cP}$, $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$ et $D_s = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Le résultat est comparé à la loi de Landau (Éq. (1.30)) et à sa variante épaissie du facteur $4^{2/3}$ (Éq. (4.5)). Cette courbe, établie pour des tensioactifs insolubles, est inspirée de [54].

[Film thickness (normalized by the capillary length) versus the capillary number, from an integration of equation (4.8) (with $\eta = 1 \text{ cP}$, $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$ et $D_s = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$). The result is compared with the Landau law (Eq. (1.30)) and with its parallel thickened with a factor $4^{2/3}$ (Eq. (4.5)). This curve is drawn from [54] and corresponds to the case of insoluble surfactants.]

L'étude de Park se limite *a priori* au cas des tensioactifs insolubles, et peut paraître éloigné de la plupart des problèmes pratiques. Il est toutefois possible que, bien que présent en solution, le tensioactif puisse être considéré comme insoluble. En effet, écrivons la conservation du flux de tensioactifs (la diffusion est négligée) :

$$\Gamma u_s + ceV = \Gamma_f V + c_f eV$$

où l'indice f se réfère au film. Posons $\mu = \Gamma_f/c$ (μ est donc une longueur). Si l'épaisseur du film entraîné vérifie $e \ll \mu$, cette expression se réduit à :

$$\Gamma u_s \approx \Gamma_f V \tag{4.10}$$

qui exprime la conservation du flux pour des tensioactifs insolubles. Pour le SDS à la *cmc* ($c = 8$ mM) et une concentration de surface d'une molécule par 50 \AA^2 , on a $\mu \sim 0,4 \text{ }\mu\text{m}$, donc le plus souvent inférieur à e . En revanche, pour un tensioactif fluoré de *cmc* de l'ordre de 1 mM, μ vaut $10 \text{ }\mu\text{m}$ si bien que l'équation (4.10) est satisfaite.

Tensioactifs solubles

Ratulowski et Chang ont posé le problème dans toute sa généralité et discuté les contributions relatives de la diffusion en volume, de l'adsorption et de la convection [56]. En couplant le transport du tensioactif au modèle hydrodynamique de Landau, ils ont pu résoudre numériquement un certain nombre de cas-limites.

La figure 52, par exemple, donne les résultats pour le modèle *convective-equilibrium* (important en pratique) où la diffusion du tensioactif est négligeable et l'adsorption instantanée. Les courbes ont été calculées en supposant le nombre de Marangoni égal à l'unité. L'épaisseur du film normée par le rayon est portée en fonction de Ca , pour différentes valeurs du paramètre K défini par $K = \Gamma/cb$. La courbe correspondant à K infini est la courbe d'épaississement maximum, décalée de la loi de Landau ($K = 0$) du facteur $4^{2/3}$. La légère courbure qui apparaît à grand Ca provient de la géométrie des tubes capillaires pour laquelle le modèle est établi. L'épaisseur alors devient sensible au confinement, et tend vers une fraction du rayon du tube.

Le résultat important est l'existence de transitions entre les deux régimes (pur et épaissi) en fonction du nombre capillaire et du nombre K , qui compare des concentrations de surface et de volume. À K donné, on passe du régime épaissi au régime de Landau, autour d'un nombre capillaire qui augmente avec K . La transition est molle, puisque l'on peut la décrire par une loi proche de $Ca^{1/2}$ (courbe en pointillés sur la Fig. 52) : elle a lieu sur deux ordres de grandeur en Ca . Aucune explication physique n'est d'ailleurs donnée dans l'article, pour aider à comprendre cette transition, qui a lieu à des nombres capillaires très inférieurs à 1, si K n'est pas trop grand (c'est en général le cas : pour $\Gamma = 1 \text{ mol}/50 \text{ \AA}^2$, $c = 10 \text{ mM}$ et $b = 50 \text{ }\mu\text{m}$, on a : $K \sim 10^{-2}$).

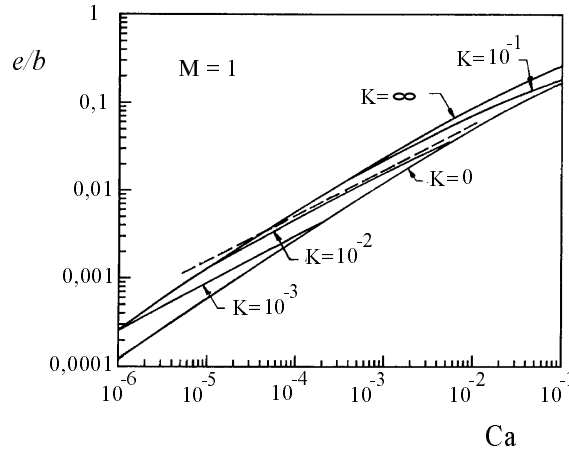


Figure 52. Épaisseur du film (normée par le rayon du tube capillaire où il est formé) en fonction du nombre capillaire, pour le modèle *convective-equilibrium* de Ratulowski et Chang (diffusion du tensioactif négligeable et adsorption instantanée) [56]. La courbe, obtenue par intégration numérique, est établie pour $M = 1$ et différentes valeurs du paramètre $K = \Gamma/cb$. Le résultat est comparé à la loi de Landau ($K = 0$), à sa variante épaissie du facteur $4^{2/3}$ ($K = \infty$) et à la loi empirique $e = b Ca^{1/2}$ (en pointillés). [Film thickness (normalized by the radius of the tube where it is made) versus the capillary number, in the convective-equilibrium model of Ratulowski and Chang [56]. The curve is obtained by a numerical integration for $M = 1$ and different values of the parameter $K = \Gamma/cb$. The result is compared with the Landau law (Eq. (1.30) or $K = 0$), with its parallel thickened with a factor $4^{2/3}$ (Eq. (4.5) or $K = \infty$) and with the empirical law $e = b Ca^{1/2}$ (in dotted line).]

2. Expériences

Plusieurs séries d'expériences nous ont permis d'évaluer l'effet des tensioactifs sur l'épaisseur du film entraîné par un fil tiré d'un bain. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats liés à l'utilisation de tensioactifs ioniques (de *cmc* plutôt élevée, supérieure à 1 mM) ou solubles (éthanol). Le cas des tensioactifs à très faible *cmc* (non-ioniques ou à chaîne fluorée) induit un artefact discuté au paragraphe 4.

2.1. Expériences avec un tensioactif anionique, le SDS

Le premier tensioactif utilisé est anionique. Il s'agit du dodécyl sulfate de sodium ou SDS, de formule (quand il est dissocié) $C_{12}H_{25}-O-SO_3^-Na^+$. Il est soluble dans l'eau, avec une *cmc* de 8 mM (soit 2,4 g/l). Au-delà de la *cmc*, la tension de surface se stabilise à une valeur de 37 dyn/cm.

L'effet d'épaississement [27]

La figure 53 présente les résultats pour un fil de nickel ($b = 88,5 \mu\text{m}$) tiré d'une solution de SDS à 9 fois la concentration micellaire critique. L'épaisseur normée e/b est portée en fonction du nombre capillaire Ca .

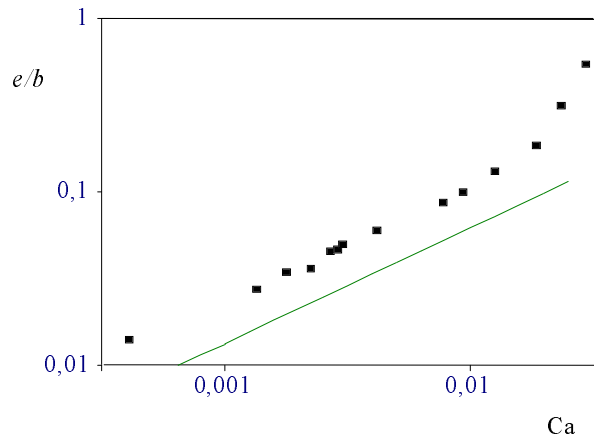


Figure 53. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire. Les expériences sont faites avec un fil de nickel de rayon $b = 88,5 \mu\text{m}$ tiré d'un bain d'eau savonneuse (solution de SDS à $c = 72 \text{ mM}$, soit 9 fois la cmc). La droite en trait plein est la loi de Landau (Éq. (1.40)).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number. The experiments are done for a nickel wire ($b = 88,5 \mu\text{m}$) drawn out of a soapy water (a solution of SDS at the concentration $c = 72 \text{ mM}$, i.e. 9 times the cmc). The curve in full line is the Landau law (1.40).]

Deux comportements se succèdent. À faible vitesse ($Ca < 0,02$), le régime est épaissi par rapport à la loi de Landau, d'un facteur $\alpha = 1,8 \pm 0,1$. Dans l'intervalle de vitesses exploré, α ne dépend pas de la vitesse. Puis, pour $Ca > 0,02$, on observe l'amorce de la divergence visco-inertielle discutée au chapitre 3. L'expérience faite à une concentration de 1 cmc conduit à une courbe très proche.

Valeur de la tension de surface [57]

Le premier effet (tautologique) de la présence des tensioactifs est de diminuer la tension de surface de l'eau. Si l'on veut comparer les données à la loi de Landau, il faut calculer le nombre capillaire avec une tension de surface tenant compte de la présence du savon. Dans la figure 53, comme dans les figures qui suivront, nous avons pris la valeur à l'équilibre (ici par exemple, 37 dyn/cm).

Or nous avons vu que l'effet d'épaississement est lié à l'existence d'un gradient de concentration de surface en tensioactifs dans le ménisque dynamique (voir la Fig. 50). La tension de surface γ est donc comprise entre sa valeur à l'équilibre et celle de l'eau pure. Ceci peut être une importante source d'erreur

pour l'interprétation : augmenter la tension de surface d'un facteur (constant) égal à 2, par exemple, revient à décaler l'axe des abscisses du même facteur, et donc à modifier notablement l'épaissement déduit d'une telle courbe.

Nous avons établi que la tension de surface devrait peu varier par rapport à sa valeur d'équilibre (Éq. (4.7)). Il nous a cependant paru nécessaire de nous assurer de ce point, par une mesure *in situ* à la sortie du ménisque dynamique. Pour cela, nous avons utilisé la divergence visco-inertielle. L'épaisseur du film diverge quand l'énergie cinétique (par unité de volume) du fluide est égale à la surpression de Laplace considérée là où le film se forme : en présence de tensioactifs, l'endroit justement où la tension de surface est la plus forte. De la vitesse V^* pour laquelle la divergence a lieu (Éq. (3.5)), on peut donc déduire la valeur de γ à cet endroit.

Sur la figure 54, on a reporté les données de la figure 53 (points blancs) en fonction, non plus du nombre capillaire, mais *de la vitesse*. On les compare aux données obtenues avec la même fibre tirée d'un réservoir d'eau pure (points noirs).

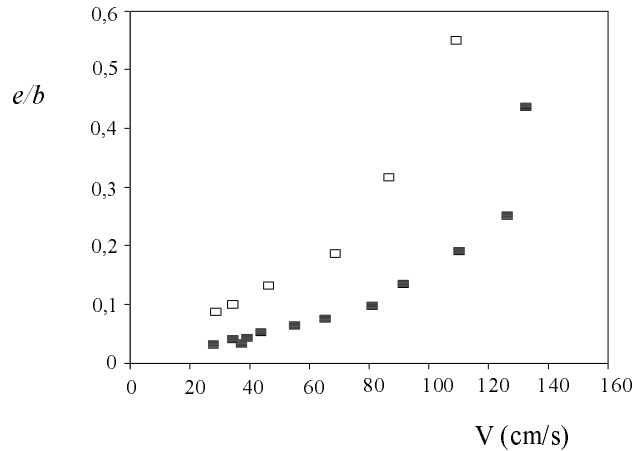


Figure 54. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction de la vitesse de retrait. Les données de la figure 53 (carrés blancs) sont comparées à celles obtenues en tirant la même fibre d'un bain d'eau pure (carrés noirs). La vitesse pour laquelle l'épaisseur diverge est clairement différente.

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the withdrawal velocity. The data of Figure 53 (empty squares) are compared with other ones obtained by drawing the same wire out of pure water (full squares). The velocity for which the thickness diverges is clearly different.]

On remarque sur la figure 54 que la vitesse V^* pour laquelle l'épaisseur diverge est clairement différenciée selon la nature de la solution : autour de 80 cm/s pour la solution de SDS, et de 120 cm/s pour l'eau. Ce décalage est en accord avec la loi proposée pour V^* ($V^* \sim \gamma^{1/2}$, Éq. (3.5)), à condition de prendre pour la solution de SDS la tension de surface à l'équilibre ($\gamma = 37$ dyn/cm). Dans toutes nos expériences, les vitesses de retrait seront petites par rapport à V^* : on s'attend donc *a fortiori* à ce que cette approximation soit justifiée.

Ainsi, l'expérience confirme l'équation (4.7) : à faible nombre capillaire, l'écart de tension de surface nécessaire pour engendrer un effet d'épaississement est négligeable devant la tension de surface elle-même. Il est donc justifié de prendre la valeur de la tension de surface à l'équilibre pour calculer le nombre capillaire.

Épaississement en fonction de la concentration [27]

L'effet d'épaississement est lié à la présence des tensioactifs. Il n'existe pas, en particulier, pour l'eau pure. Nous nous sommes demandés comment il évolue en fonction de la quantité de tensioactifs en solution.

Aux concentrations où nous avons travaillé, les courbes expérimentales sont des parallèles à la loi de Landau, d'où l'on déduit un épaississement α constant en fonction du nombre capillaire (rappelons que l'épaississement est le rapport de l'épaisseur mesurée sur celle de Landau $e_L = 1,34 b Ca^{2/3}$). Sur la figure 55, α est porté en fonction de la concentration en SDS c normée par la concentration micellaire critique. Pour chaque solution, tension de surface (à l'équilibre) et viscosité ont été mesurées, afin de calculer e_L .

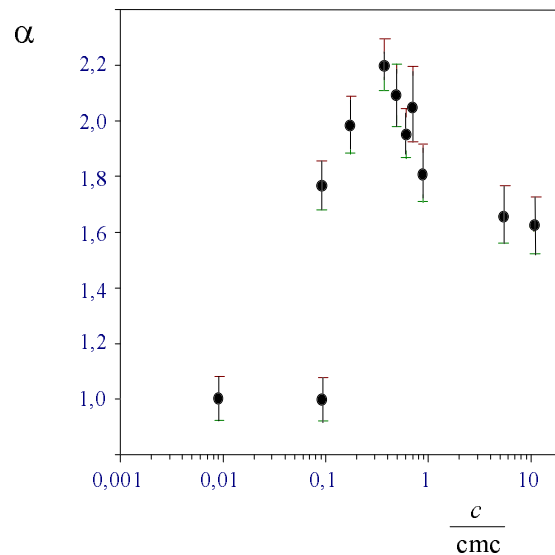


Figure 55. Épaississement α (rapport de l'épaisseur du film sur celle de Landau) en fonction de la concentration c en SDS (divisée par la concentration micellaire critique). Toutes les expériences sont réalisées dans le domaine de nombre capillaire défini par la figure 53 avec un fil de nickel de rayon $b = 88,5 \mu m$.

[Thickening factor α (ratio of the film thickness on the Landau thickness) as a function of the SDS concentration (divided by the cmc , the critical micellar concentration). The experiments are done within the interval in capillary number defined in figure 53 with a nickel wire ($b = 88.5 \mu m$).]

Trois régions apparaissent sur la figure 55 :

1. À très faible concentration ($c < 0,1 \text{ cmc}$), il n'y a pas d'épaississement : l'épaisseur suit la loi de Landau. Des traces de contaminant ne suffisent donc pas à engendrer un effet Marangoni, contrairement à ce qui est allégué pour les capillaires [54, 56]. Une différence importante entre ces deux géométries est l'existence, au sommet de la bulle d'air semi-infinie qui chasse le liquide dans le tube capillaire, d'un point d'accumulation où le tensioactif se concentre (Fig. 56). On peut comprendre ainsi que dans une géométrie confinée, de simples traces suffisent à provoquer un épaississement du film, au contraire des fibres ou des plaques, géométries ouvertes.

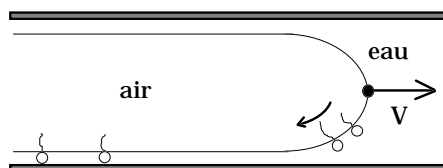


Figure 56. Film déposé par une goutte d'eau savonneuse chassée par une bulle semi-infinie d'air, dans un tube capillaire. Le sommet de la bulle est un point d'accumulation pour le tensioactif.

[Film deposited by a slug of soapy water pushed by air, inside a capillary tube.]

Ajoutons que dans le cas d'une bulle d'air *de longueur finie*, le tensioactif s'accumule aussi à l'arrière de la bulle, ce qui engendre une traction de surface opposée au mouvement. L'épaississement dépend alors de la longueur de la bulle [58]. L'étude détaillée de ce problème a été entreprise par Park [53].

2. Pour une concentration de l'ordre de $0,1 \text{ cmc}$, l'épaississement apparaît de façon abrupte. Puis il croît jusqu'à son maximum, atteint pour $c \approx 3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($0,4 \text{ cmc}$) : à cette concentration, la courbe $\gamma(c)$ du SDS présente un point d'inflexion [59] ; la dérivée $d\gamma/dc$ est maximale et c'est donc pour cette concentration que l'on peut attendre le gradient de tension de surface le plus fort. L'épaississement mesuré vaut $2,2 \pm 0,1$ et reste inférieur à sa plus grande valeur admissible, qui est $4^{2/3}$ (soit 2,52).
3. Puis, l'épaississement décroît lentement avec la concentration, tout en perdurant au-delà de la cmc . On s'attendrait pourtant à ce que le tensioactif en excès vienne, par le volume, uniformiser la concentration de surface dans le ménisque dynamique. Nous avons donc été amenés à penser que le tensioactif n'a pas le temps de s'adsorber à la surface, pendant le (court) moment qu'il passe dans le ménisque dynamique.

Épaississement en fonction du rayon [26, 57]

Pour tester le rôle joué par l'adsorption, nous avons fait varier le rayon b de la fibre. La longueur du ménisque dynamique étant proportionnelle à b (Éq. (1.39a)),

le temps de transit des tensioactifs dans cette zone l'est aussi : plus la fibre est fine, moins le tensioactif n'a de temps pour s'adsorber et donc plus l'effet d'épaississement doit être fort.

La figure 57 confirme cette hypothèse. L'épaisseur du film en fonction du nombre capillaire est mesurée pour un fil de molybdène de $12,5 \mu\text{m}$ de rayon tiré de la même solution de SDS que précédemment. Les données sont comparées avec la loi de Landau et avec sa parallèle, épaissie du facteur $4^{2/3}$: les points se retrouvent très près de cette dernière. Au lieu de 1,8 pour le fil de $88,5 \mu\text{m}$ (Fig. 53), l'épaississement vaut $\alpha = 2,4 \pm 0,1$.

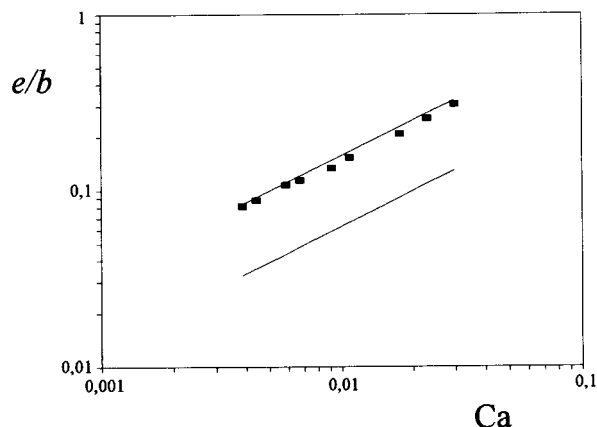


Figure 57. Même expérience que la figure 53, au rayon du fil près : il vaut ici $12,5 \mu\text{m}$. Les données sont comparées à la loi de Landau (en bas) et à sa variante épaissie du facteur $4^{2/3}$ (en haut).

[Same experiment as in Figure 53 for a different wire radius ($b = 12.5 \mu\text{m}$). The data are compared with the Landau law (Eq. (1.30)) and with its parallel thickened with a factor $4^{2/3}$ (Eq. (4.5)).]

À partir de la même solution, nous avons effectué toute une série d'expériences pour différents rayons de fils, allant de $12,5 \mu\text{m}$ à $250 \mu\text{m}$. Pour chaque fibre, l'épaisseur est mesurée en fonction du nombre capillaire, pour au moins 8 vitesses différentes, dans l'intervalle $10^{-3} < Ca < 10^{-2}$. Dans tous les cas, des parallèles à la loi de Landau ont été obtenues, et donc un épaississement α constant en fonction du nombre capillaire. Sur la figure 58, on a porté la valeur de cet épaississement en fonction du rayon des fibres. Pour la même série de fils, nous avons vérifié que l'expérience faite avec un liquide pur (une huile silicone) conduit bien à un épaississement indépendant du rayon : on trouve alors $\alpha = 1$, conformément à la loi de Landau.

On constate que l'épaississement décroît lentement en fonction du rayon. L'expérience confirme donc que l'adsorption joue un rôle dans le processus d'épaississement : plus le fil est épais, plus le temps dont le tensioactif dispose pour s'adsorber à l'interface est grand et moins la traction de matière par l'interface libre est efficace.

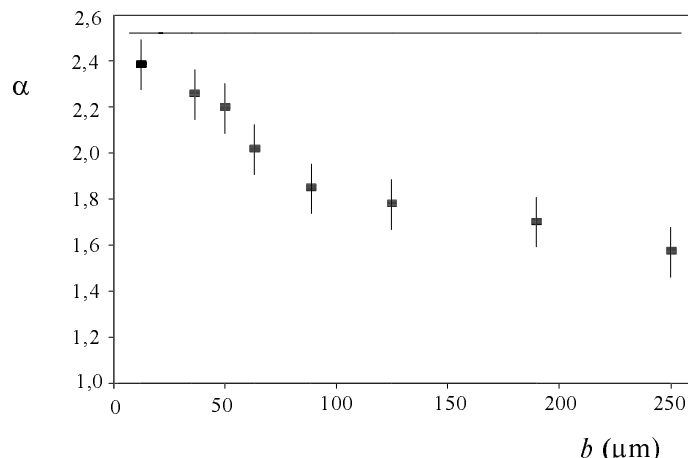


Figure 58. Épaissement α en fonction du rayon b des fibres. Les expériences sont réalisées dans l'intervalle de nombre capillaire $10^{-3} < Ca < 10^{-2}$ avec une solution de SDS $c = 72$ mM. On a également porté la valeur de l'épaissement maximal $\alpha = 4^{2/3}$. [Thickening factor α as a function of the wire radius b . The experiments are done within the interval in capillary number $10^{-3} < Ca < 10^{-2}$, and with a solution of SDS $c = 72$ mM. The maximum thickening factor $\alpha = 4^{2/3}$ is indicated.]

2.2. Expériences avec un tensioactif soluble, l'éthanol

Nous nous sommes demandés ce qui se passe dans la limite opposée du point de vue de la nature du tensioactif, en réalisant le même type d'expériences avec de l'éthanol, tensioactif très petit et totalement soluble dans l'eau. Nous avons travaillé avec des solutions dans l'eau de rapports volumétriques 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 et 10/90. Pour chaque solution, tension de surface et viscosité ont été mesurées (la variation de la viscosité en fonction de la proportion d'alcool est une fonction non-monotone, qui passe par un maximum pour une solution proche d'un mélange 50/50). Le domaine exploré en nombre capillaire est le même que précédemment.

Le résultat obtenu pour toutes ces solutions est remarquablement simple : on n'observe jamais d'épaissement ($\alpha = 1$). On peut le comprendre qualitativement : la molécule d'éthanol est petite, d'une mobilité comparable à celle de l'eau, si bien que l'équilibre entre la surface et le volume est toujours réalisé. En outre, la concentration est de 30 à 300 fois plus forte que dans le cas du SDS à 9 *cmc* (10 % d'alcool dans l'eau correspondent à une concentration 2 M) : il est logique que le nombre ajouté à la mobilité et à la solubilité de la molécule fassent disparaître l'effet.

Incidemment, ce résultat montre que l'évaporation dans le ménisque dynamique est insuffisante pour provoquer un effet Marangoni. Sinon, la concentration en alcool (plus volatil que l'eau) y serait plus faible que dans le réservoir, et donc la tension de surface à cet endroit plus forte : un écoulement en résulterait, du réservoir vers le film, engendrant également un épaisseur du film.

2.3. Expériences avec une famille de tensioactifs cationiques, les n-TAB [60]

Dans cette troisième série d'expériences, et afin d'étudier l'influence de la concentration sur une large gamme, nous avons choisi *une famille de tensioactifs cationiques* où la longueur de la chaîne carbonée passe de $n = 16$ à $n = 10$, ce qui conduit à une variation importante de leur solubilité dans l'eau. Puisqu'un effet existe avec le SDS mais disparaît avec l'alcool, raccourcir la chaîne hydrophobe du tensioactif devrait permettre, *a priori*, de passer d'un comportement à l'autre. Toute la série est faite avec un fil de nickel de rayon $b = 88,5 \mu\text{m}$.

Le HTAB ($n = 16$) et le TTAB ($n = 14$)

Nous avons commencé par le plus long, le HTAB (bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium), de formule : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$. Sa concentration micellaire critique vaut 1 mM, et la tension de surface au-delà environ 35 dyn/cm. L'épaisseur du film tiré d'une solution de HTAB a été déterminée pour quatre concentrations : 1, 2, 10 et 30 *cmc*. La solution à 30 *cmc* est obtenue en solubilisant le tensioactif à chaud. La tension de surface et la viscosité sont mesurées à chaque fois, afin de calculer le nombre capillaire. Le comportement sous la *cmc* n'a pas été étudié : il concerne des solutions très peu concentrées, pour lesquelles le tensioactif s'épuise avec le temps. Les quatre courbes obtenues sont très proches les unes des autres [60]. La figure 59 montre par exemple celle qui correspond à la concentration micellaire critique ($c = 1 \text{ mM}$).

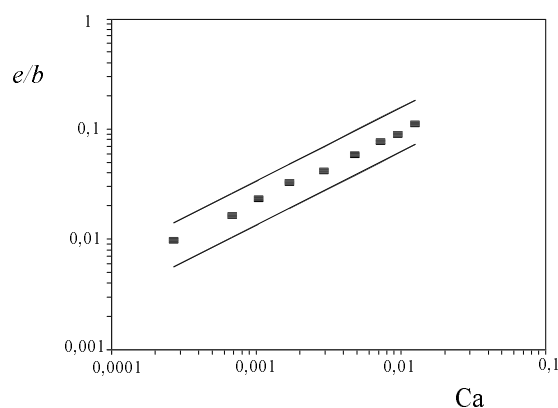


Figure 59. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, pour un fil de nickel de rayon $b = 88,5 \mu\text{m}$ tiré d'une solution de HTAB $c = 1 \text{ mM}$, soit la *cmc*. Les droites en trait plein est la loi de Landau (Éq. (1.40)) et sa variante épaissie de $4^{2/3}$.

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, for a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) drawn out of a solution of HTAB (at $c = 1 \text{ mM}$, i.e. the *cmc*). The curves in full line are the Landau law (1.40) and its parallel thickened by a factor $4^{2/3}$ (Eq. (4.5)).]

Cette courbe ressemble à celles obtenues avec le SDS (par exemple Fig. 53) : l'épaississement est indépendant du nombre capillaire, et vaut $1,6 \pm 0,1$.

L'étude s'est poursuivie avec le TTAB (bromure de tétradécyl triméthyl ammonium). Avec 14 carbones sur la chaîne carbonée, la molécule est plus soluble dans l'eau : sa *cmc* vaut 3,5 mM. Les mesures, faites pour une solution à 5 *cmc* ($c = 17,5$ mM, $\gamma = 37$ dyn/cm) montrent, comme précédemment, un épaississement constant $\alpha = 1,7 \pm 0,1$.

Le DTAB ($n = 12$) et le dTAB ($n = 10$)

Deux carbones de moins, et c'est le DTAB (bromure de dodécyl triméthyl ammonium), plus soluble encore : sa *cmc* vaut 15 mM. La première solution étudiée est à la concentration de 5 *cmc*, donc 75 mM ($\gamma = 37,8$ dyn/cm). Les résultats sont reportés sur la figure 60.

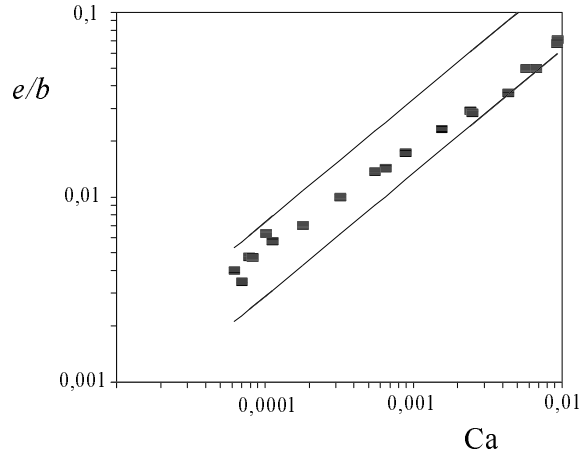


Figure 60. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, pour un fil de nickel de rayon $b = 88,5 \mu\text{m}$ tiré d'une solution de DTAB $c = 75$ mM, soit 5 fois la *cmc*. Les droites en trait plein est la loi de Landau (Éq. (1.40)) et sa variante épaissie de $4^{2/3}$.

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, for a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) drawn out of a solution of DTAB (at $c = 75$ mM, i.e. 5 times the *cmc*). The curves in full line are the Landau law (1.40) and its parallel thickened by a factor $4^{2/3}$ (Eq. (4.5)).]

Le comportement est alors différent. Il se caractérise par le passage d'un épaississement constant ($e = \alpha e_L$, avec $\alpha \sim 1,8$) à un régime proche de celui de Landau ($\alpha \sim 1$) quand le nombre capillaire croît. La transition est assez molle (elle se fait sur deux ordres de grandeur en Ca), et peut être décrite empiriquement par une loi en $Ca^{1/2}$. Nous avons mesuré la tension de surface *in situ* par la méthode décrite plus haut (Fig. 54) : dans tout l'intervalle de vitesses de la figure 60, elle reste proche de sa valeur d'équilibre. Il ne s'agit donc pas d'un effet (décevant)

de tension de surface dynamique, ce que l'équation (4.7) laissait présager : on n'attend pas d'effet significatif sur la tension de surface avant $Ca = 1$.

Si l'on diminue la concentration en DTAB, on retrouve le régime d'épaississement constant. Le même tensioactif, utilisé à 1 *cmc* (soit 15 mM), conduit à : $\alpha = 1,8 \pm 0,1$. Si, au contraire, on augmente la concentration, on se rapproche du régime de Landau, sauf peut-être à basse vitesse où l'épaississement semble croître : la figure 61 montre les données correspondant à une concentration de 25 *cmc* (375 mM).

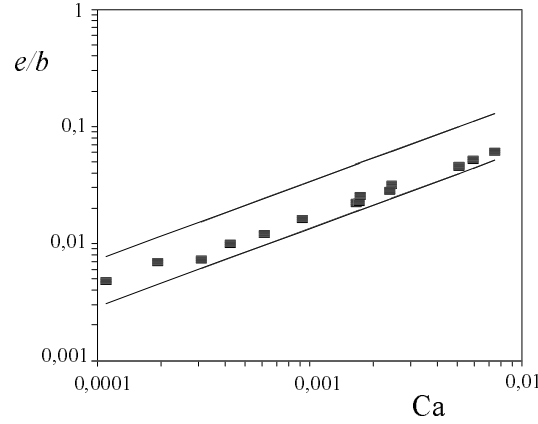


Figure 61. Épaisseur du film (normé par le rayon du fil) en fonction du nombre capillaire, pour un fil de nickel de rayon $b = 88,5 \mu\text{m}$ tiré d'une solution de DTAB $c = 375 \text{ mM}$, soit 25 fois la *cmc*. Les droites en trait plein est la loi de Landau (Éq. (1.40)) et sa variante épaissie de $4^{2/3}$.

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, for a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) drawn out of a solution of DTAB (at $c = 375 \text{ mM}$, i.e. 25 times the *cmc*). The curves in full line are the Landau law (1.40) and its parallel thickened by a factor $4^{2/3}$ (Eq. (4.5)).]

L'utilisation du dTAB (bromure de décyl triméthyl ammonium, *cmc* de 66 mM) permet de confirmer cette classification en fonction de la concentration : comme pour le DTAB, trois familles de courbes ont été observées :

- 1) à faible concentration ($c = 1,3 \text{ mM}$), l'épaississement est constant (de l'ordre de 1,6),
- 2) à concentration intermédiaire ($c = 66 \text{ mM}$), l'épaississement décroît quand le nombre capillaire croît, comme pour le DTAB 75 mM (Fig. 60). L'allure de la courbe obtenue est alors très semblable (transition molle pouvant être décrite par une loi en $Ca^{1/2}$),
- 3) à forte concentration enfin ($c = 330 \text{ mM}$), le comportement est très proche de la loi de Landau (sauf, comme sur la Fig. 61, à très petit nombre capillaire) : on trouve $\alpha = 1,15$. Un excès de tensioactif rapproche logiquement l'épaississement de sa valeur minimale ($\alpha = 1$).

3. Discussion

Les expériences permettent de classifier les lois pour l'épaisseur du film entraîné en trois familles qui s'organisent en fonction de la concentration absolue en tensioactif.

- 1) À faible concentration (moins de 100 mM), l'épaississement est constant dans l'intervalle exploré en nombre capillaire. Pour la fibre principalement utilisée ($b = 88,5 \mu\text{m}$), il est de l'ordre de 1,7 et dépend du rayon du fil (Fig. 58) qui conditionne le temps dont dispose le tensioactif pour s'adsorber à l'interface libre : plus le fil est mince, plus l'épaississement est grand. Il reste néanmoins borné par sa valeur maximale admissible, qui est $4^{2/3}$.
- 2) À concentration intermédiaire (environ 100 mM), on passe du régime épaissi à un régime proche de celui de Landau quand le nombre capillaire croît. L'allure de cette transition ressemble à celle prévue par Ratulowski et Chang (Fig. 52). En revanche, l'accord quantitatif est mauvais : le paramètre K vaut environ 10^{-4} dans nos expériences alors que la valeur déduite en comparant nos données et la figure 52 donne K voisin de 10^{-2} .
- 3) À forte concentration (0,4 M et au-delà), on se rapproche du régime de Landau. Idéalement, le nombre des tensioactifs devient suffisant pour effacer tout gradient dans le ménisque dynamique : tout se passe comme si le liquide était pur, avec pour tension de surface celle engendrée par la présence des tensioactifs.

On observe donc, en fonction de la concentration et de la vitesse, des transitions entre des régimes épaissis ou non. Pendant le temps que le tensioactif passe dans le ménisque dynamique, deux phénomènes peuvent s'opposer à l'installation du gradient de tension de surface responsable de l'épaississement : la diffusion du tensioactif et son adsorption à partir du volume. Nous proposons d'évaluer les temps caractéristiques de ces différents phénomènes.

3.1. Temps caractéristiques

Temps de transit

Le temps de transit τ que le tensioactif passe dans le ménisque dynamique (de longueur ℓ) vaut simplement ℓ/V . Grâce à l'équation (1.39a) ($\ell \sim b Ca^{1/3}$), τ s'écrit :

$$\tau \sim \frac{\eta b}{\gamma} \frac{1}{Ca^{2/3}}. \quad (4.11)$$

Pour une fibre de $100 \mu\text{m}$ et un nombre capillaire entre 10^{-3} à 10^{-2} (ce qui correspond à une vitesse allant de 3 à 30 cm/s), τ sera compris entre 0,3 ms et 0,1 ms.

Temps de diffusion

Notons D et D_s les coefficients de diffusion du tensioactif en volume et en surface. D et D_s sont du même ordre de grandeur et compris usuellement entre 10^{-6} cm²/s et 10^{-5} cm²/s. On peut comparer le temps de transit τ aux temps caractéristiques τ_e , τ_ℓ et τ_s liés à la diffusion en volume (perpendiculairement et parallèlement au mouvement) et en surface : $\tau_e \sim e^2/D$, $\tau_\ell \sim \ell^2/D$ et $\tau_s \sim \ell^2/D_s \sim \tau_\ell$.

Dans la limite des faibles nombres capillaires (où l'on a : $\ell \gg e$), τ_ℓ est grand devant τ_e . τ_ℓ sera d'ailleurs en général le temps le plus long : il est également grand devant τ si l'on a :

$$Ca \gg Pe^{-3} \quad (4.12)$$

où Pe est le *nombre de Péclet* :

$$Pe = \frac{bV}{D}. \quad (4.13)$$

Pour des vitesses allant du mm/s à quelques dizaines de cm/s et des fibres de quelques dizaines de microns de rayon, le nombre de Péclet vaut de 10^2 à 10^5 . La condition (4.12) sera toujours très largement satisfaite. Si elle ne l'était pas, alors le tensioactif colmaterait efficacement par diffusion le gradient de tension de surface, et l'effet d'épaississement disparaîtrait : on suivrait alors une loi de Landau, écrite pour l'eau savonneuse. Pratiquement, on voit que ceci ne peut arriver que pour des nombres capillaires inférieurs à 10^{-6} , valeur très inférieure à ce que nous avons exploré ; pour la même raison, ce retour à la loi de Landau à faible vitesse n'apparaît pas dans les simulations de la figure 52.

En revanche la comparaison du temps de diffusion τ_e et du temps de transit est moins nette. En effet, τ_e sera inférieur à τ si l'on a :

$$Ca \ll Pe^{-1}. \quad (4.14)$$

Cette condition, aux nombres capillaires où nous avons travaillé, peut ou ne pas être satisfaite. La figure 62, établie pour des valeurs standard des différents paramètres, permet de récapituler la hiérarchie de ces trois temps caractéristiques.

Temps d'adsorption [57]

Il faut enfin considérer l'adsorption du tensioactif à l'interface, à partir du volume. Nous supposons le flux d'adsorption linéaire en écart d'excès de surface et proportionnel à c , la concentration de volume [55] :

$$j = kc \left[1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right]. \quad (4.15)$$

Γ_0 désigne l'excès de surface à l'équilibre ; k se mesure en cm/s et est appelé *vitesse intrinsèque d'adsorption*. Estimé, en première approche, comme une taille

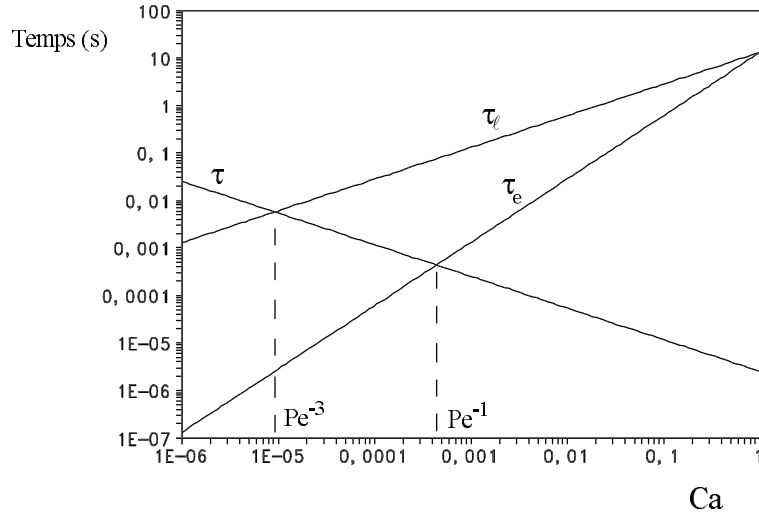


Figure 62. Comparaison des différents temps caractéristiques liés au transport du tensioactif : τ est le temps de transit dans le ménisque dynamique (donné par l'Éq. (4.11)), τ_{\parallel} et τ_{\perp} sont les temps de diffusion parallèlement et perpendiculairement au mouvement. Les temps sont calculés en prenant $\eta = 1$ cP, $\gamma = 30$ dyn/cm, $D = 10^{-5}$ cm²/s et $b = 50$ μ m. Le nombre de Péclet Pe est défini par l'équation (4.13).

[Comparison between different characteristic times involved in the surfactant transport : τ is the convection time in the dynamic meniscus (given by Eq. (4.11)), τ_{\parallel} and τ_{\perp} are the diffusion times parallel and perpendicular to the motion. The times are evaluated by taking $\eta = 1$ cP, $\gamma = 30$ dyn/cm, $D = 10^{-5}$ cm²/s and $b = 50$ μ m. The Peclet number Pe is defined in equation (4.13).]

moléculaire a divisée par un temps de diffusion sur cette même taille, k s'écrit : $k \sim D/a$, et vaut typiquement, ainsi défini, 10 cm/s.

Le nombre de Marangoni précise comment la tension de surface γ varie avec l'excès de surface Γ :

$$M = -\frac{\Gamma}{\gamma} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \right)_{\Gamma}.$$

Pour de faibles gradients (justifiés dans nos problèmes par l'Éq. (4.7)), on aura donc, en valeur absolue :

$$\frac{\Delta \Gamma}{\Gamma} = \frac{\Delta \gamma}{\gamma} \frac{1}{M}. \quad (4.16)$$

Une (rude) approximation pour M , le nombre de Marangoni, consiste à écrire la loi des gaz parfaits à deux dimensions :

$$(\gamma_{eau} - \gamma) = kT\Gamma$$

qui donne, d'après la définition de M écrite ci-dessus :

$$M = \frac{(\gamma_{eau} - \gamma)}{\gamma}. \quad (4.17)$$

M passe donc de 0 à une valeur d'ordre 1, quand la concentration augmente de 0 à la concentration micellaire critique. Au-delà, où tension et concentration de surface sont constantes, c'est une forme indéterminée.

Le *temps caractéristique d'adsorption* τ_{ad} déduit de l'équation (4.15) s'écrit : $\tau_{ad} = \Gamma_0/j$. Les équations (4.7, 4.15, 4.16) permettent d'en obtenir une écriture dimensionnelle :

$$\tau_{ad} \sim \frac{M\Gamma_0}{kc} \frac{1}{Ca^{2/3}}. \quad (4.18)$$

L'excès de surface à l'équilibre, la concentration en volume et le nombre capillaire sont faciles à évaluer, pour une expérience donnée. On en déduit, à la *cmc* et pour un nombre capillaire de l'ordre de 10^{-3} , que τ_{ad} vaut une fraction de milliseconde.

L'équation (4.17) est le résultat central de cette discussion. Non seulement les ordres de grandeur obtenus pour le temps de transit et le temps d'adsorption s'avèrent comparables (une fraction de milliseconde), mais de façon remarquable (et inattendue), τ_{ad} *décroît avec la vitesse, et de la même manière que τ* (Éq. (4.7)) : le rapport de ces deux temps est donc *indépendant de V* . Il s'écrit :

$$\frac{\tau_{ad}}{\tau} \sim \frac{\lambda}{b} \quad (4.19a)$$

où la longueur λ ne dépend que du liquide :

$$\lambda = \frac{M\Gamma_0\gamma}{kc\eta}. \quad (4.19b)$$

Numériquement, en prenant $M = 1$, $\Gamma_0 = 1 \text{ mol}/50 \text{ \AA}^2$, $c = 10 \text{ mM}$, $\gamma = 35 \text{ dyn/cm}$, $\eta = 1 \text{ cP}$ et $k = 10 \text{ cm/s}$, on obtient $\lambda = 100 \text{ }\mu\text{m}$, donc de l'ordre du rayon b . Dans nos expériences où la concentration c varie de trois ordres de grandeur et le rayon b d'un facteur 20, on s'attend à rencontrer tous les cas de figure pour le rapport γ_{ad}/τ .

Nous sommes à présent en mesure de comprendre qualitativement un certain nombre d'observations expérimentales.

1. La concentration et le rayon fixent le rapport τ_{ad}/τ . Si sa valeur est d'ordre 1 (ou plus), seule une partie des tensioactifs a le temps de s'adsorber si bien que l'on attend un effet Marangoni. Dans ces régimes, on comprend que l'épaississement soit *indépendant de la vitesse* (Figs. 53, 57, 59 et 61). Cette propriété nous avait d'abord semblé surprenante : on pourrait penser qu'à basse vitesse, le tensioactif ayant du temps pour s'adsorber pendant son séjour dans le ménisque dynamique (Éq. (4.11)), l'épaississement devrait disparaître. En fait, les basses vitesses induisent de faibles différences de tension de surface entre l'entrée et la sortie du ménisque dynamique (Éq. (4.7)) et donc une adsorption lente (Éq. (4.15)).

2. En revanche, pour une solution donnée (c'est-à-dire à λ fixé), plus la fibre est fine, plus le temps d'adsorption est grand et donc l'épaississement important. Ceci correspond à l'effet relevé sur la figure 58. On attend donc que l'épaississement α (sans dimension) soit une fonction du seul rapport λ/b défini par l'équation (4.19).
3. À rayon donné, on attend, de la même manière, que le rapport du temps d'adsorption sur le temps de convection décroisse avec la concentration en tensioactif au-delà de la *cmc* (λ varie en $1/c$). Qualitativement, c'est bien ce que l'on observe : aller vers les fortes concentrations fait bien décroître l'épaississement (Fig. 55 et expériences avec les *n*-TAB).
4. En revanche, fixer le rayon et la solution devrait déterminer l'épaississement. C'est en général vrai, sauf dans les expériences à grande concentration qui montrent une transition d'un régime épaissi vers un régime de Landau *en fonction du nombre capillaire* (Fig. 60). Même si elle permet de rendre compte de la plupart des effets observés, la comparaison de τ_{ad} avec τ ne suffit donc pas à expliquer tous les résultats expérimentaux.

Nous proposons dans un premier temps d'approfondir l'étude des régimes d'épaississement constant : nous développons un modèle quantitatif pour prédire ce qui fixe la valeur de l'épaississement α . Puis nous nous intéresserons à la transition dynamique observée avec les solutions à concentration "intermédiaire".

3.2. Le régime d'épaississement constant [61]

Présentation

Deux lois simples conduisent *a priori* à un comportement en $Ca^{2/3}$ pour l'épaisseur : la loi de Landau, et sa variante épaissie du facteur $4^{2/3}$. Dans le calcul, seule la condition écrite à l'interface liquide-air, qui s'écrit dans le premier cas :

$$\eta \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{y=h(x)} = 0 \quad (4.20)$$

et dans le second :

$$u|_{y=h(x)} = V. \quad (4.21)$$

Ces deux conditions conduisent à la même équation différentielle pour le ménisque dynamique, à un coefficient près :

$$eV = hV + \frac{\gamma}{3\beta\eta} h_{xxx} h^3 \quad (4.22)$$

où β vaut 1 pour une interface libre (Éq. (4.20)) ou 4 si la vitesse de surface est égale à V (Éq. (4.21)). La suite du raisonnement de Landau, décrit au chapitre 1,

permet de déduire l'épaisseur e :

$$e = 1,34\beta^{2/3}b Ca^{2/3}. \quad (4.23)$$

Nous postulons qu'une loi d'épaississement constant et *intermédiaire* entre 1 et $4^{2/3}$ ne peut être obtenue que si le profil du ménisque dynamique satisfait à l'équation différentielle (4.22), où β à présent est une constante inconnue, comprise entre 1 et 4. Alors, l'épaississement α auquel cette équation conduit s'écrira :

$$\alpha = \beta^{2/3}.$$

Prise en compte de la cinétique d'adsorption

Le point de départ naturel est le calcul du profil de vitesse dans le ménisque dynamique, fait dans l'approximation de lubrification et avec comme condition à la surface libre, l'équation (4.2) :

$$\eta \left. \frac{\partial u}{\partial y} \right|_{h(x)} = \left. \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right|_{h(x)}.$$

On trouve ainsi :

$$u(y) = -\frac{\gamma}{\eta} h_{xxx} \left(\frac{y^2}{2} - yh \right) + \frac{\partial \gamma}{\partial x} \frac{y}{\eta} + V. \quad (4.24)$$

Il est utile d'exprimer ce profil en fonction de la vitesse de surface u_s , calculée à partir de l'équation (4.24) ($u_s = u(h)$). En éliminant ensuite le gradient de tension, on obtient :

$$u(y) = -\frac{\gamma}{2\eta} h_{xxx} (y^2 - yh) + (u_s - V) \frac{y}{h} + V. \quad (4.25)$$

On exprime enfin la constance du flux. En utilisant l'équation (4.25), on trouve :

$$eV = \frac{h}{2}(u_s + V) + \frac{\gamma}{12\eta} h_{xxx} h^3. \quad (4.26)$$

Il ne reste plus qu'à comparer cette expression avec celle postulée plus haut (Éq. (4.22)). On en tire une relation entre la vitesse de surface et le coefficient β :

$$u_s = V \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{h-e}{h} \right) (4-\beta) \right]. \quad (4.27)$$

Raisonnons à présent aux dimensions. L'équation (4.24) s'écrit :

$$\eta V \approx \frac{\gamma e^3}{\ell^3} + \frac{\Delta \gamma e}{\ell}. \quad (4.28)$$

On introduit alors leurs lois d'échelle pour e et ℓ , l'épaisseur et la longueur du ménisque dynamique, en y faisant figurer le coefficient β ; ℓ étant la moyenne

géométrique de e et de b (Éq. (1.38)), les lois de puissance en β ne sont pas les mêmes pour e et ℓ . On a, à partir des équations (4.23, 1.38) :

$$\begin{aligned} e &\sim \beta^{2/3} b C a^{2/3}, \\ \ell &\sim \beta^{1/3} b C a^{1/3}. \end{aligned}$$

L'équation (4.28) s'écrit alors :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} \approx \frac{\beta - 1}{\beta^{1/3}} C a^{2/3} \quad (4.29)$$

qui est l'équation (4.7) agrémentée d'une dépendance en β . Si $\beta = 1$ par exemple, on retrouve que l'épaississement disparaît s'il n'y a pas de gradient pour l'engendrer. En outre, β croît avec $\Delta\gamma$: plus le gradient est fort, plus l'épaississement est important.

Il faut enfin tenir compte de l'adsorption du tensioactif. Le transport du tensioactif résulte d'un équilibre entre convection et adsorption (la diffusion de surface est négligeable comme le montre la Fig. 62), ce qui s'écrit :

$$(\Gamma u_s)_x = j \quad (4.30)$$

où j est le flux d'adsorption donné par l'équation (4.15) :

$$j = kc \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right).$$

Dans les régimes qui nous intéressent (au-delà de la *cmc*), Γ_0 est la concentration de surface à saturation et la concentration c en volume varie peu par rapport à celle dans le réservoir c_0 . En rassemblant les deux dernières équations, on obtient donc, aux dimensions :

$$\frac{\Delta\Gamma}{\ell} + \frac{\Gamma_0 \Delta u_s}{\ell} \sim kc_0 \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} \quad (4.31)$$

où le premier terme est négligeable, à faible nombre capillaire. La différence de vitesse de surface Δu_s entre l'entrée et la sortie du ménisque dynamique se déduit de l'équation (4.27) :

$$\Delta u_s = -\frac{1}{2}(4 - \beta)V$$

si bien que l'on aboutit à :

$$kc_0 \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} \approx -\frac{1}{2}(4 - \beta)\Gamma_0 \frac{V}{\ell}. \quad (4.32)$$

Les variations relatives de concentration et de tension de surface sont liées par le nombre de Marangoni M (Éq. (4.16)) :

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_0} \sim \frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} \frac{1}{M}.$$

On obtient finalement, en introduisant dans l'équation (4.32) sa loi d'échelle pour ℓ :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} \approx \frac{1}{2} \frac{\lambda}{b} \frac{4-\beta}{\beta^{1/3}} Ca^{2/3} \quad (4.33)$$

où λ est la longueur définie par l'équation (4.19). La comparaison des équations (4.33, 4.29) permet d'obtenir la valeur de β . On trouve :

$$\frac{\beta-1}{4-\beta} \approx \frac{\lambda}{2b}$$

soit pour l'épaississement α :

$$\alpha \approx \left(\frac{4\lambda + 2b}{\lambda + 2b} \right)^{2/3}. \quad (4.34)$$

Ainsi, comme on pouvait le soupçonner dès l'équation (4.19), α ne dépend que du rapport λ/b , qui compare les temps caractéristiques d'adsorption et de convection ; α passe de 1 à $4^{2/3}$ quand b diminue ou quand λ augmente. La forme trouvée pour λ montre que l'épaississement sera d'autant plus important que le rapport Γ/c sera grand et que le transfert du volume vers la surface sera lent (k faible).

Notons que la simplification faite dans l'équation (4.31) est justifiée tant que l'on a :

$$Ca \ll \left(\frac{b}{\lambda} \right)^{3/2}.$$

Cette inégalité est vérifiée dans nos expériences, même pour la fibre la plus fine pour laquelle elle s'écrit pratiquement : $Ca < 10^{-2}$. Elle peut toutefois cesser de l'être, en particulier avec des solutions très faiblement concentrées (on se rapproche alors du cas d'un tensioactif insoluble, pour lequel logiquement le terme de volume s'efface devant celui de surface).

Confrontons l'équation (4.34) aux résultats expérimentaux obtenus avec le SDS. La figure 63 reprend les données de la figure 58, et les compare à l'équation (4.34), tracée en trait plein pour $\lambda = 240 \mu\text{m}$. L'accord, alors, est très satisfaisant.

Il reste à s'assurer que la valeur ainsi déterminée pour λ est sensée. En prenant les paramètres correspondant à la solution de SDS (une molécule par 50 \AA^2 à la surface, $c_0 = 70 \text{ mM}$, $\gamma_0 = 37 \text{ dyn/cm}$, $\eta = 1 \text{ cP}$ et $M = 1$), on trouve k de l'ordre du centimètre par seconde. Cette valeur est plus faible que celle prévue par un argument naïf (Éq. (4.17) ; $k \sim D/a \sim 10 \text{ cm/s}$), ce qui suggère pour la vitesse k une écriture plus réaliste : le tensioactif, pour s'adsorber à l'interface, ne doit pas seulement diffuser sur sa longueur, mais également traverser des barrières électrostatiques ou stériques. Si V est la hauteur de la barrière, k s'écrit :

$$k \sim \frac{D}{a} \exp\left(-\frac{V}{k_B T}\right).$$

Pour V d'ordre quelques $k_B T$, on ramène la vitesse k au centimètre par seconde. Le temps d'adsorption associé est une fraction de milliseconde (0,2 ms environ), valeur proche de celles mesurées sur des systèmes voisins [62].

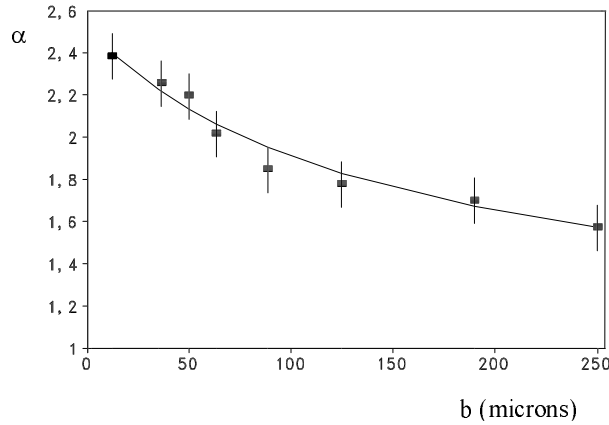


Figure 63. Épaissement α en fonction du rayon b des fibres : comparaison des résultats expérimentaux (données de la Fig. 58) avec l'équation (4.34), tracée en trait plein en traitant la longueur λ comme paramètre ajustable. Le tracé sur la figure est fait avec $\lambda = 240 \mu\text{m}$.

[Thickening factor α as a function of the wire radius b . The data of Figure 58 are compared with equation (4.34) drawn in full line for $\lambda = 240 \mu\text{m}$.]

Remarque sur les écoulements de surface

L'équation (4.27) donne une expression de la vitesse de surface u_s en fonction de l'épaisseur h de liquide dans le ménisque dynamique. La figure 64 montre comment u_s (normée par V) varie en fonction de e/h ; ce rapport passe de 0 à 1 quand on va du réservoir vers le film.

On constate que selon la valeur de β (qui peut aller de 1 à 4), la vitesse de surface s'annule ou pas pour une certaine épaisseur h du ménisque dynamique. Si β est inférieur à 2, il existe un point de stagnation à la surface, à l'épaisseur définie par :

$$h = e \frac{4 - \beta}{2 - \beta}.$$

Pour $\beta = 1$ par exemple (cas d'un liquide pur), le point de stagnation se trouve en $h = 3e$. Quand β augmente, ce point se déplace vers des épaisseurs de plus en plus grandes, et finit par être rejeté à l'infini pour $\beta = 2$. Au-delà ($\beta > 2$), il n'existe plus.

3.3. La transition dynamique d'épaissement [60, 63]

L'épaissement à concentration élevée

Pour des solutions concentrées en savon (autour de 100 mM), on attend un épaisseur faible, proche d'un régime de Landau. La figure 65 montre comment α déduit de l'équation (4.34) décroît quand la concentration augmente. On a pris $b = 88,5 \mu\text{m}$, $\Gamma = 1$ molécule/50 Å^2 , $\gamma = 30$ dyn/cm, $\eta = 1$ cP, $k = 3$ cm/s et $M = 1$: pour une concentration de 100 mM, α est de l'ordre de 1,25.

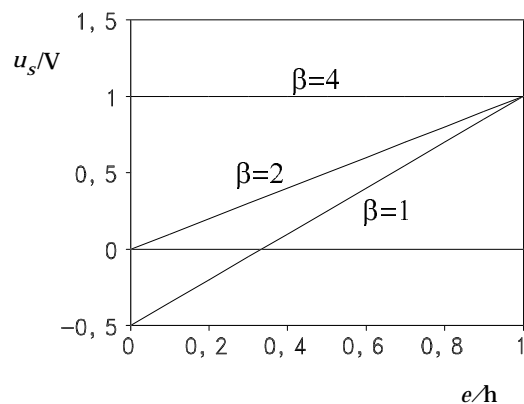


Figure 64. Vitesse de surface u_s dans le ménisque dynamique, déduite de l'équation (4.27) : u_s (normée par V) est portée en fonction e/h (qui varie entre 0 et 1 quand on va du réservoir vers le film). On a tracé cette variation pour différentes valeurs du paramètre β (défini dans l'Éq. (4.22)), lié à l'épaississement α par la relation : $\alpha = \beta^{2/3}$. [Surface velocity u_s in the dynamic meniscus, given by equation (4.27) : u_s (normalized by V) is plotted versus e/h (which varies between 0 and 1 when going from the reservoir to the film). The plot is done for several values of the parameter β (defined in Eq. (4.22)), which is related to the thickening factor α by the relation: $\alpha = \beta^{2/3}$.]

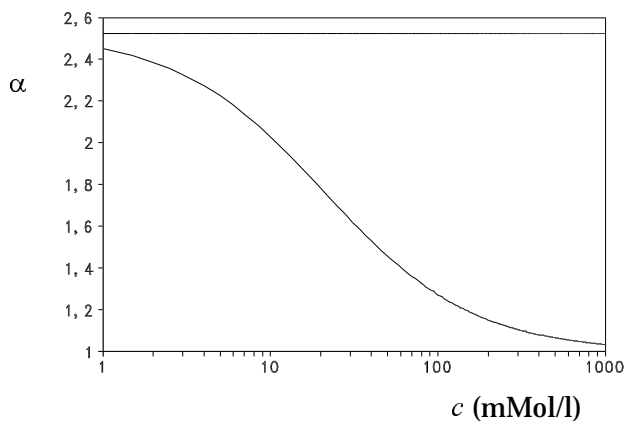


Figure 65. Épaississement α déduit de l'équation (4.34) en fonction de la concentration c en tensioactifs dans le réservoir. On a pris pour ce tracé $b = 88,5 \mu\text{m}$, $\Gamma = 1 \text{ mol}/50 \text{ \AA}^2$, $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$, $\eta = 1 \text{ cP}$, $k = 3 \text{ cm/s}$ et $M = 1$. La ligne horizontale indique l'épaississement maximal $\alpha = 4^{2/3}$. [Thickening factor α deduced from equation (4.34) as a function of the surfactant concentration c . The plot is done for $b = 88.5 \mu\text{m}$, $\Gamma = 1 \text{ mol}/50 \text{ \AA}^2$, $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$, $\eta = 1 \text{ cP}$, $k = 3 \text{ cm/s}$ and $M = 1$. The straight horizontal line indicates the maximum thickening $\alpha = 4^{2/3}$.]

Cette représentation est doublement naïve :

- (i) sous la *cmc*, λ ne varie plus comme l'inverse de la concentration c : sa définition (Éq. 4.19) comprend les grandeurs M et Γ_e (qui désigne alors la concentration de surface à l'équilibre) ; l'équation (4.18) et la relation de Gibbs (4.1) permettent de montrer que λ tend vers 0 avec la concentration, comme la pression de surface Π *au carré*. On retrouve bien l'idée (naturelle) que l'épaississement *disparaît à faible concentration* (Fig. 55), et que la transition est abrupte ($\lambda \sim \Pi^2$) ;
- (ii) au-dessus de la *cmc*, traiter Γ_e comme une constante constitue une bonne approximation. En revanche, le nombre de Marangoni M est alors une forme indéterminée de la concentration.

Au total, la figure 65 n'est donc tracée qu'à titre indicatif.

Le réservoir de tensioactifs

L'épaississement donné par l'équation (4.34) est indépendant de la vitesse : on attend des courbes expérimentales parallèles à la loi de Landau. Or la figure 61 montre une transition en fonction du nombre capillaire. À grand nombre capillaire, on est certes près de la valeur attendue pour α (de l'ordre de 1,2), mais on s'en éloigne de plus en plus quand le nombre capillaire décroît.

Il est inattendu que l'accord soit d'autant meilleur que Ca est grand : une vitesse plus élevée, c'est un gradient plus fort (Éq. (4.7)) et une diffusion pour s'y opposer moins efficace encore (Éqs. (4.12, 4.14)). Quant à l'adsorption, nous avons établi qu'elle est insensible à la vitesse, pour un temps de convection donné (Éq. (4.19)). On comprend ainsi qu'un autre critère doit être satisfait pour comprendre comment la surface se régénère.

À forte concentration, le rapport τ_{ad}/τ est favorable au repeuplement de l'interface : il est d'ordre 0,1 pour $c = 100$ mM. Mais encore faut-il que le réservoir de tensioactifs disponible pour renouveler la surface soit suffisamment fourni. De ce point de vue, on comprend qu'il peut être trompeur de raisonner sur la seule vitesse : une vitesse plus élevée, c'est un film plus épais (toutes les courbes expérimentales sont croissantes en fonction de Ca , quelque soit le régime suivi), donc un réservoir de tensioactif sous la surface plus abondant. Nous sommes ainsi conduits à introduire un nombre, noté σ , qui compare les deux modes de population du tensioactif dans le ménisque dynamique : en surface et en volume (Fig. 66).

On a, par définition :

$$\sigma = \frac{\Gamma}{ce} \tag{4.35}$$

où l'on suppose que l'interface solide-liquide reste passive : si le tensioactif s'y adsorbe (avec typiquement la même concentration de surface), il faut introduire un facteur d'ordre 2 au numérateur dans la définition de σ .

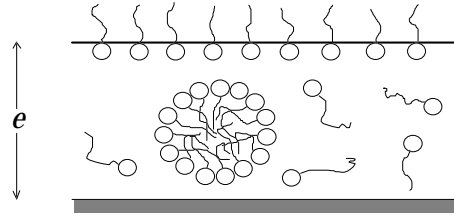


Figure 66. Réservoir de tensioactifs : dans le ménisque dynamique (dont l'épaisseur est d'ordre e) coexistent des tensioactifs en volume (concentration c) et en surface (concentration de surface Γ).

[Coexistence in the dynamic meniscus of bulk surfactants (concentration c) with surface surfactants (surface concentration Γ).]

σ est une grandeur mesurable. L'épaisseur e , d'une part, est donnée par l'expérience. En second lieu, on prendra pour concentration volumique celle du réservoir : une tranche de liquide d'épaisseur e convectée du réservoir au film s'appauvrit pour nourrir la surface, ce qui s'écrit :

$$ce = c_f e + \Gamma$$

où c_f désigne la concentration dans le film. Comme on doit avoir : $c_f > 0$, σ vérifie :

$$\sigma < 1.$$

Enfin, la tension de surface étant très peu différente à faible nombre capillaire de sa valeur d'équilibre (Éq. (4.7)), on peut traiter la concentration de surface comme une constante, égale au-delà de la cmc à sa valeur à saturation. Pour les solutions sous la cmc , on appliquera la relation de Gibbs (Éq. (4.1)) en supposant une dépendance linéaire de γ avec la concentration c . On trouve alors :

$$\sigma = \frac{\Delta\gamma}{kT} \frac{1}{ce} \quad (4.36)$$

où $\Delta\gamma$ est (ici) l'écart de tension de surface par rapport à l'eau pure, ou pression de surface.

Retour aux expériences

On peut alors reporter sur un même graphe les résultats obtenus avec le DTAB, où les trois familles de comportements sont successivement rencontrées : la figure 67 montre comment l'épaississement α ($\alpha = e/e_L$) varie avec σ , pour les données des figures 60 ($c = 75$ mM, carrés blancs), 61 ($c = 375$ mM, astérisques) et pour une solution moins concentrée présentant un épaississement constant ($c = 15$ mM, carrés noirs). Deux représentations sont proposées : en échelle semi-logarithmique pour voir le comportement à petit σ , et en échelle normale pour noter la saturation à grand σ .

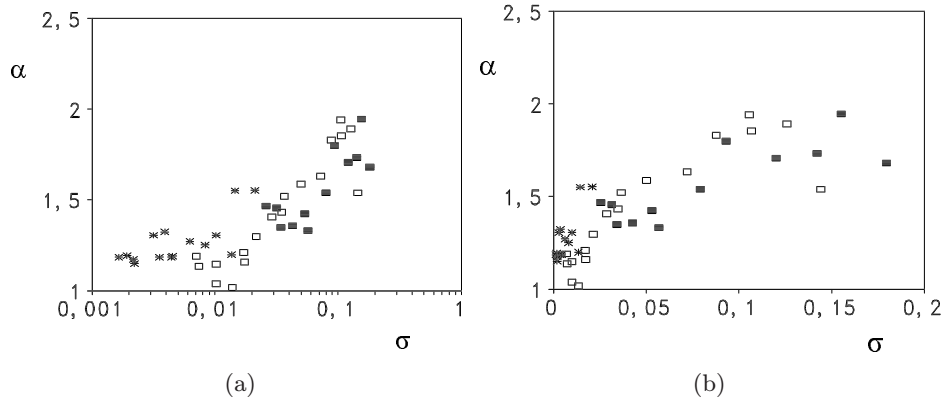


Figure 67. Épaissement α en fonction du nombre σ défini par l'équation (4.35) (ce nombre compare les nombres de tensioactifs en surface et en volume), pour les données des figures 60 ($c = 75$ mM, carrés blancs), 61 ($c = 375$ mM, astérisques) et pour une solution moins concentrée présentant un épaisseur constant ($c = 15$ mM, carrés noirs). Le tensioactif est le DTAB. La représentation en échelle semi-logarithmique permet de voir le comportement à petit σ , et celle en échelle normale de noter la saturation à grand σ . [Thickening factor α as a function of the number σ defined in equation (4.35) (σ compares the bulk and surface populations of surfactants), for the data of figures 60 ($c = 75$ mM, blank squares), 61 ($c = 375$ mM, asterisks) and for a less concentrated solution exhibiting a constant thickening ($c = 15$ mM, black squares). The surfactant is DTAB. The plot in semi-log scales focuses on the behaviour at small σ , and the normal one on the saturation at large σ .]

Sur la figure 68, de la même manière, on a porté tous les résultats obtenus avec les tensioactifs cationiques (carrés noirs : dTAB, carrés blancs : DTAB, astérisques : TTAB, plus : HTAB). Dans le seul cas où la concentration est inférieure à la cmc (une série de données à faible concentration pour le dTAB), σ est calculé à l'aide de l'équation (4.36).

Dans les deux cas, et compte tenu de la dispersion expérimentale, tous les points semblent se mettre sur une courbe unique, en fonction de σ :

- (i) pour $\sigma < 1$ %, la proportion de tensioactifs à la surface est négligeable et le réservoir de tensioactifs suffisamment fourni pour colmater le gradient ; cette condition peut être assurée soit par une forte concentration, soit par une grande épaisseur (qui résulte d'une vitesse élevée, l'épaisseur étant une fonction croissante de la vitesse) ; on atteint alors pratiquement le régime de Landau (α est compris entre 1 et 1,2) ;
- (ii) pour $1 \% < \sigma < 10$ %, on observe la transition d'épaissement ;
- (iii) pour $\sigma > 10$ % enfin, c'est la surface qui domine le volume, et l'on atteint le régime d'épaissement constant. σ atteint alors sa plus grande valeur possible, qui est 1 (voir ci-dessus).

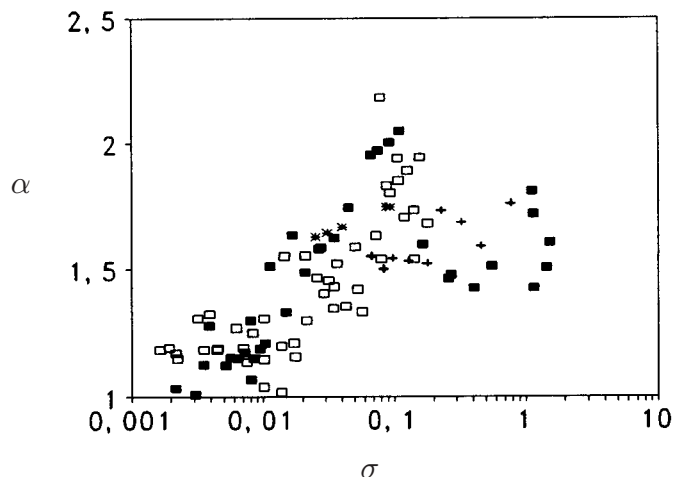


Figure 68. Même représentation que la figure 67. Cette fois, c'est l'ensemble des résultats obtenus avec les tensioactifs cationiques qui est reporté (carrés noirs : dTAB, carrés blancs : DTAB, astérisques : TTAB, plus : HTAB).

[Same plot as in Figure 67, for all the data on cationic surfactants (black squares: dTAB, white squares: DTAB, asterisks: TTAB, plus: HTAB).]

Comment lier cela au rôle de l'adsorption (Éq. (4.17)) ? Si l'on introduit l'épaisseur du film e (qui est d'ordre $b Ca^{2/3}$) dans l'expression de τ_{ad} , le temps d'adsorption, on trouve :

$$\tau_{ad} \sim \frac{Mb}{k} \sigma. \quad (4.37)$$

Le régime où le tensioactif est capable de s'opposer au gradient (loi de Landau simple, $\alpha \rightarrow 1$) correspond bien à la zone des σ petits sur les figures 67 et 68, donc à des temps d'adsorption petits (le temps élémentaire $\tau_0 = Mb/k$ qui norme τ_{ad} dans l'équation (4.22) vaut typiquement 1 ms). À l'inverse, l'équation (4.37) montre que σ grand (régime d'épaississement constant) est bien lié à des adsorptions lentes.

La condition σ petit contient donc bien l'idée d'un temps d'adsorption faible, mais implique en outre l'existence d'un réservoir assez fourni en tensioactifs pour repeupler efficacement la surface. Ce sont ces deux conditions ensemble qui permettent le retour à la loi de Landau.

On peut se demander pourquoi l'ensemble de l'épaisseur e sous la surface apparaît dans la définition de σ . En effet, à vitesse élevée (expérimentalement, la vitesse la plus grande vaut environ 40 cm/s), le temps τ_e d'homogénéisation par diffusion sur l'épaisseur est beaucoup plus grand que le temps de transit τ : la figure 62 montre que pour $Ca \sim 0,01$, on a $\tau_e \sim 100\tau$. D'une manière générale, considérer que la surface est nourrie par une couche-limite implique une quantité de tensioactifs qui diminue avec la vitesse (en contradiction avec les expériences). Or il y également de la convection dans le ménisque dynamique : de l'équation de continuité du fluide (Éq. (1.16)), on tire l'ordre de grandeur de la vitesse ν dans

la direction perpendiculairement au mouvement du solide :

$$\nu \sim V \frac{e}{\ell}.$$

On en déduit que le temps caractéristique de transport perpendiculairement à la fibre sur l'épaisseur e (e/ν) est égal à τ , le temps de transit dans le ménisque dynamique ($\tau = \ell/V$). On peut ainsi justifier que l'épaisseur entière de liquide sous la surface apparaisse dans la définition de σ .

Reste que ces idées ne sont que des pistes pour une compréhension quantitative de cette transition. Il faudrait en particulier pouvoir interpréter les bornes proposées pour σ et calculer la forme analytique de la transition.

4. Épuisement du tensioactif

Nous consacrons ce paragraphe aux tensioactifs très peu solubles, fluorés ou non-ioniques par exemple. Nous résumons les principaux résultats exposés dans la référence [26].

4.1. Les deux régimes d'entraînement

Le tensioactif utilisé, de formule $\text{C}_6\text{F}_{13}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$, est une bétaine terminée par une chaîne fluorée de 6 carbones qui confère au tensioactif une cmc (autour de 0,2 mM) et une tension de surface (pour $c > cmc$, $\gamma = 16$ dyn/cm) remarquablement basses. Les expériences sont faites avec une solution à 3 fois la cmc ($c = 0,6$ mM). Les données sont accumulées sur la figure 69 et comparées aux lois de Landau simple et épaissie.

On constate deux faits nouveaux :

- (i) une très grande dispersion des points (problème de reproductibilité des expériences) ;
- (ii) l'apparition d'un régime "aminci" dans le nuage des données, l'ensemble des points s'inscrivant dans l'intervalle compris entre $0,5 e_L$ et $1,8 e_L$.

Le régime aminci s'interprète en supposant que la surface du ménisque dynamique est dépourvue de tensioactif : en traçant la loi de Landau avec pour valeur de la tension de la surface celle de l'eau pure, on cale le bas du nuage sur cette loi. Pour ce qui est de la dispersion, nous nous sommes aperçus que les résultats dépendaient de la chronologie des expériences. Un exemple de dépendance de la masse du réservoir en fonction du temps est présenté sur la figure 70, obtenue avec une solution de TAF 0,6 mM. Entre A et B (pendant environ 15 mn), un fil de rayon $b = 88,5 \mu\text{m}$ défile à $V = 2,6$ cm/s.

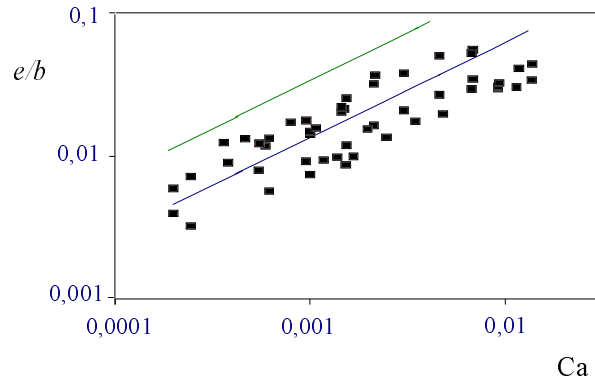


Figure 69. Tirage d'un fil de nickel ($b = 88,5 \mu\text{m}$) d'une solution $0,6 \text{ mM}$ de tensioactif fluoré. L'épaisseur (divisée par le rayon du fil) est portée en fonction du nombre capillaire (calculé en prenant la tension de surface à l'équilibre de la solution de tensioactif). Au lieu d'une courbe bien définie, on obtient un nuage de points décalé par rapport à la loi de Landau et à sa variante épaissie (toutes deux en trait plein).

[Drawing a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) out of a bath of water containing fluorinated surfactant ($c = 0.6 \text{ mM}$). The film thickness (divided by the wire radius) is plotted as a function of the capillary number (calculated by taking the equilibrium surface tension of the solution). Data form are scattered around the Landau law and its parallel thickened by a factor $4^{2/3}$ (both in full line).]

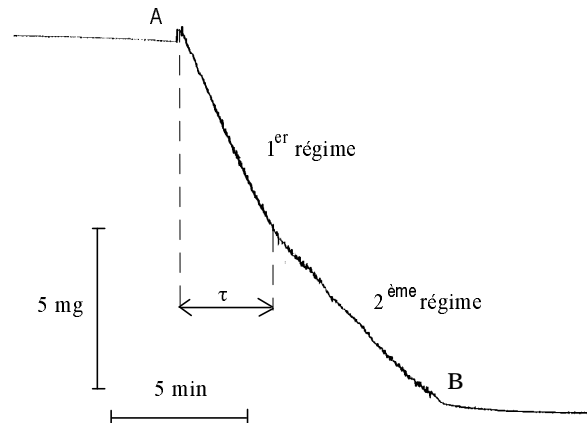


Figure 70. Tirage d'un fil de nickel ($b = 88,5 \mu\text{m}$) d'une solution $0,6 \text{ mM}$ de tensioactif fluoré, à $V = 2,6 \text{ cm/s}$. La masse du réservoir est portée en fonction du temps (le tirage a lieu entre les points A et B). On constate deux régimes successifs d'entraînement, et on note τ la durée du premier.

[Drawing at $V = 2.6 \text{ cm/s}$ a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) out of a solution of fluorinated surfactant ($c = 0.6 \text{ mM}$). The mass of the reservoir is plotted versus time (the withdrawal takes place between points A and B). Two regimes of entrainment can be successively observed. The duration of the first one is noted τ .]

Deux épaisseurs peuvent être successivement déduites de cette courbe. Exprimées en fonction de l'épaisseur de Landau e_L , elles valent respectivement environ $1,8 e_L$ et $0,5 e_L$. C'est bien autour de ces deux valeurs que les points se regroupent sur la figure 69. Si l'on reporte, comme sur la figure 71, l'épaisseur du film entraîné lors du premier régime (carrés pleins) et lors du second (carrés vides), on fait disparaître dans une large mesure la dispersion.

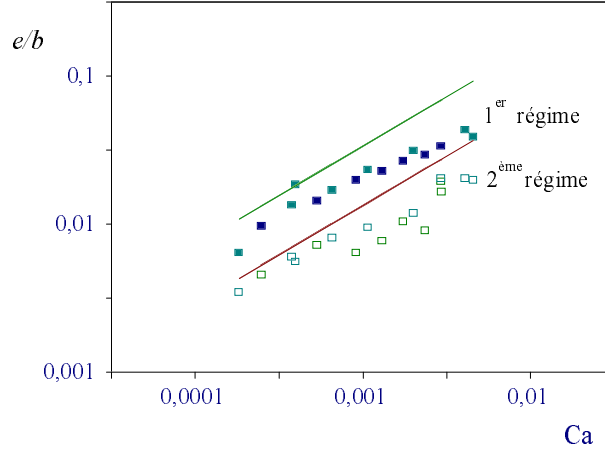


Figure 71. Tirage d'un fil de nickel ($b = 88,5 \mu\text{m}$) d'une solution $0,6 \text{ mM}$ de tensioactif fluoré. On a maintenant porté les épaisseurs dans le premier et dans le deuxième régime (voir Fig. 70 pour une définition de ces régimes) en fonction du nombre capillaire. [Drawing a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) out of a solution of fluorinated surfactant ($c = 0.6 \text{ mM}$). The film thicknesses in the first and in the second regime (see Fig. 70 for the definitions) are plotted as a function of the capillary number.]

4.2. Cinétique d'épuisement

Tout semble donc indiquer qu'on épuise le tensioactif disponible, au bout du temps τ défini sur la figure 70. Ensuite on n'entraîne plus que de l'eau pure (en surface). Nous avons mesuré comment le *temps d'épuisement* τ varie avec la vitesse V de défilement de la fibre (Fig. 72).

Sur le même graphe, on a porté deux temps possibles d'épuisement notés τ_0 et τ_1 , donnés par des arguments (trop) simples. Le temps τ_1 est celui qu'il faut pour vider le réservoir de ses tensioactifs, par convection en volume et adsorption en surface. Par unité de temps, le fil emporte une quantité de tensioactifs $\dot{n} = 2\pi bV(\Gamma + ec)$, soit, en posant $\mu = \Gamma/c$:

$$\dot{n} = 2\pi bVc(\mu + e). \quad (4.38)$$

En prenant comme densité de surface une molécule par 50 \AA^2 et $c = 0,6 \text{ mM}$, on obtient $\mu \approx 6 \mu\text{m}$: les films ont une épaisseur inférieure ou égale à μ .

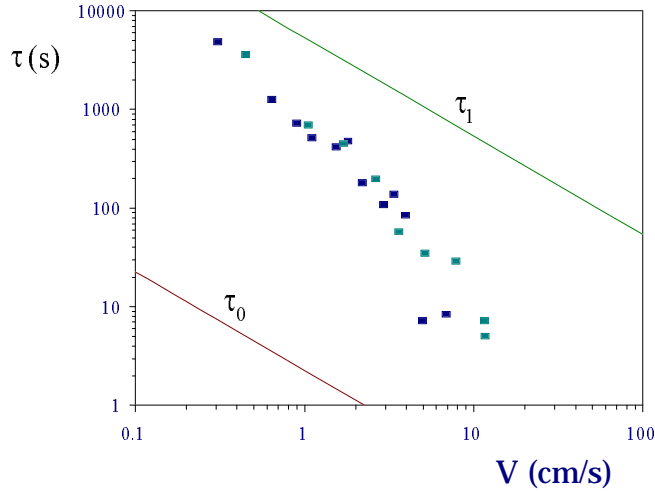


Figure 72. Tirage d'un fil de nickel ($b = 88,5 \mu\text{m}$) d'une solution $0,6 \text{ mM}$ de tensioactif fluoré : durée du premier régime, ou régime d'épuisement, en fonction de la vitesse de défilement V . On compare les données à deux temps élémentaires, notés τ_0 et τ_1 , et donnés par l'équation (4.40).

[Drawing a nickel wire ($b = 88.5 \mu\text{m}$) out of a solution of fluorinated surfactant ($c = 0.6 \text{ mM}$). The duration of the first regime τ is plotted versus the withdrawal velocity V . The data are compared with two natural time scales (τ_0 and τ_1) defined in equation (4.40).]

En négligeant l'épaisseur dans l'équation (4.38), la conservation du tensioactif s'écrit :

$$\pi R^2 L c = 2\pi b V \Gamma \tau_1 \quad (4.39)$$

où L et R sont respectivement la longueur et le rayon de la goutte. Cette expression se réécrit :

$$\tau_1 = \tau_0 \frac{L}{\mu} \quad (4.40)$$

où $\tau_0 = R^2/2bV$ est le temps d'épuisement pour un tensioactif insoluble entraîné sous la forme d'un film rigide. Sur la figure 72, les données expérimentales sont comparées à la fois à τ_0 et à τ_1 . Aucun des deux temps proposés ne convient : la durée τ observée est intermédiaire, ce qui montre que seule une partie des tensioactifs en volume est emportée.

Nous avons considéré que les tensioactifs présents sous l'interface libre sont emportés sur une épaisseur $\sqrt{D\tau}$, épaisseur sur laquelle une molécule diffuse pendant la durée τ . Le volume \mathcal{V} concerné est donc égal à :

$$\mathcal{V} \sim \pi R^2 \sqrt{D\tau}. \quad (4.41)$$

On obtient alors (nous n'avons pas tenu compte de l'adsorption possible du tensioactif sur la fibre, qui introduirait un facteur d'ordre 2) :

$$\tau \sim D \left(\frac{\tau_0}{\mu} \right)^2 \sim \left(\frac{R^2}{b\mu} \right)^2 \frac{D}{V^2}. \quad (4.42)$$

Cherchant une loi de puissance pour la dépendance de τ avec la vitesse V , on tire de la figure 72 un exposant de $-1,9 \pm 0,1$ – en bon accord, donc, avec la relation (4.42). La figure 73 confronte (favorablement) l'équation (4.42) (utilisée sans souci de coefficient numérique et avec $D \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) avec quatre séries de mesure de τ obtenues pour deux rayons de fil ($b = 12,5 \mu\text{m}$ et $b = 88,5 \mu\text{m}$) et deux concentrations en tensioactifs fluorés ($c = 1,2 \text{ mM}$ et $c = 0,6 \text{ mM}$).

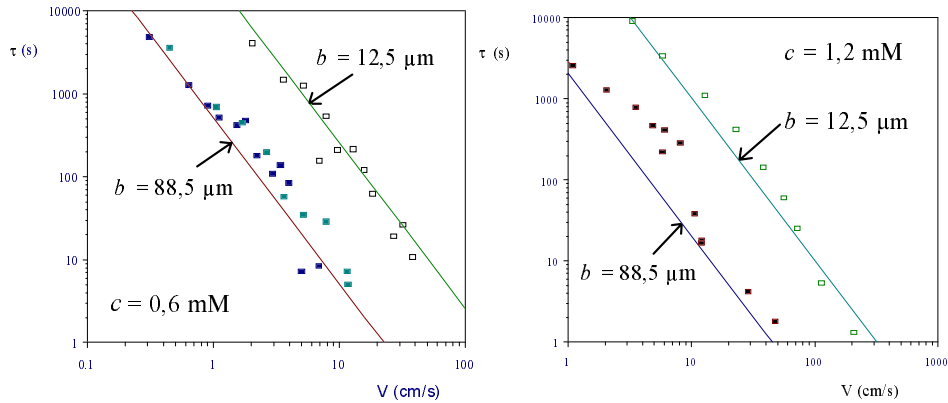


Figure 73. Durée du régime d'épuisement en fonction de la vitesse du fil, pour deux rayons de fil ($b = 12,5 \mu\text{m}$ et $b = 88,5 \mu\text{m}$) et deux concentrations en tensioactif fluoré ($c = 1,2 \text{ mM}$ et $c = 0,6 \text{ mM}$). Les données sont comparées à l'équation (4.42), tracée en traits pleins.

[Duration τ of the first regime as a function of V , for two radii ($b = 12.5 \mu\text{m}$ et $b = 88.5 \mu\text{m}$) and two concentrations of fluorinated surfactant ($c = 1.2 \text{ mM}$ et $c = 0.6 \text{ mM}$). The data are compared with equation (4.42), drawn in full line.]

Les résultats de ces quatre expériences font aussi l'objet de la figure 74, dans la représentation habituelle de l'épaisseur en fonction du nombre capillaire. Dans chaque cas, les épaisseurs correspondant aux deux régimes ont été mesurées. Le nombre capillaire est toujours calculé à partir de la tension de surface de la solution 0,6 mM ou 1,2 mM de TAF, ce qui explique l'existence des régimes "amincis" sur les figures 74c et 74d. Le premier régime ($t < \tau$, représenté avec des carrés noirs) est systématiquement épaissi : on retrouve le comportement discuté aux paragraphes 2 et 3, avec un épaississement intermédiaire pour la fibre de $88,5 \mu\text{m}$ et plus grand (proche de sa valeur-limite de $4^{2/3}$) pour le fil le plus fin.

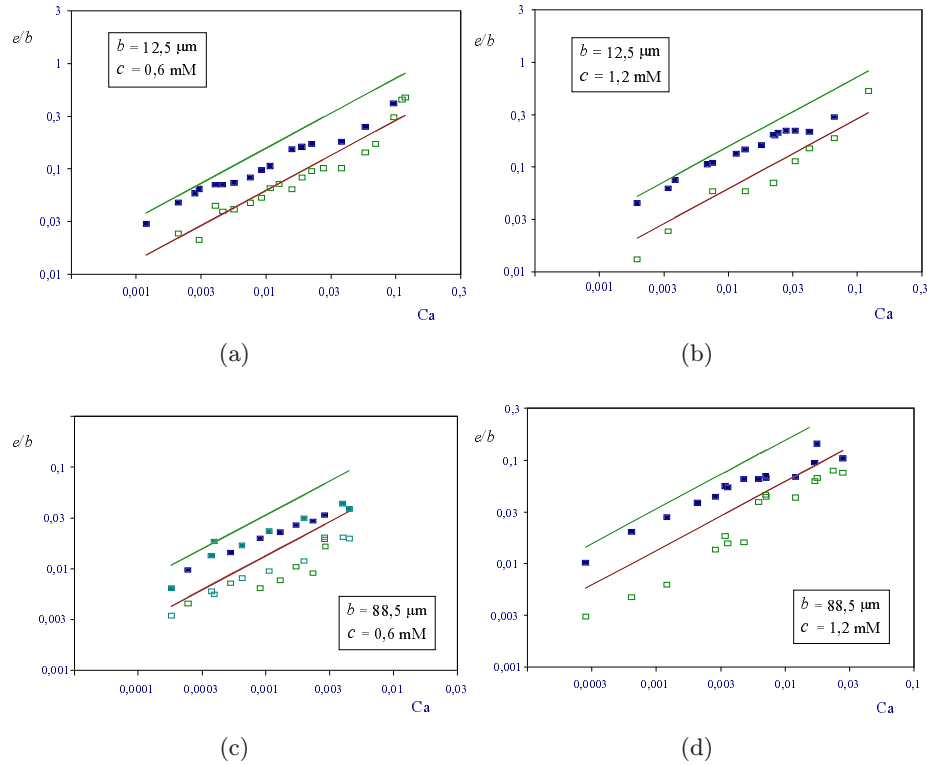


Figure 74. Les deux régimes d'épaisseur, pour des expériences de tirage de fibre ($b = 12,5 \mu\text{m}$ et $b = 88,5 \mu\text{m}$) hors d'une solution de tensioactif fluoré ($c = 1,2 \text{ mM}$ et $c = 0,6 \text{ mM}$). Le nombre capillaire est toujours calculé en prenant la tension de surface à l'équilibre de la solution de tensioactif. On a également tracé, en traits pleins, la loi de Landau et sa parallèle épaissie du facteur $4^{2/3}$.

[The two different regimes for the film thickness when drawing wires ($b = 12.5 \mu\text{m}$ et $b = 88.5 \mu\text{m}$) out of solutions of fluorinated surfactant ($c = 1.2 \text{ mM}$ et $c = 0.6 \text{ mM}$). The capillary number is calculated by taking the equilibrium surface tension of the solutions. The Landau law and its parallel thickened by a factor $4^{2/3}$ are drawn in full line.]

4.3. Le régime épuisé

Deux observations complémentaires

Comme nous l'avons vu, le second régime (en carrés blancs sur les Figs. 70 et 74) suit la loi de Landau écrite pour l'eau pure. La surface libre est donc appauvrie en tensioactifs, ce que deux observations viennent confirmer.

La durée τ du premier régime (Éq. (4.42)) est très sensible au rayon R du tube. Malheureusement, il n'est pas possible d'augmenter R au-delà de la longueur capillaire (on demande au tube de piéger le liquide). Un biais consiste à biseauter le réservoir de façon à doubler l'aire de l'interface liquide-air. On observe alors

une augmentation de la durée τ mais la dispersion des mesures ne nous permet pas d'être plus quantitatif.

En outre, l'utilisation d'un tube biseauté a permis l'observation suivante. À cause de sa très faible tension de surface ($\gamma = 16 \text{ dyn/cm}$), la solution de TAF mouille le Téflon. Avant défilement et pendant le premier régime, le ménisque que forme la goutte avec le tube peut être schématisé comme sur la figure 75a. Quand au temps τ on change de régime, le ménisque se rétracte, ce que le biseautage rend spectaculaire. Le liquide cesse de mouiller la surface du tube (Fig. 75b). Ceci confirme que l'interface liquide-air est alors appauvrie en tensioactif, si bien que la solution devient localement non mouillante pour le Téflon. Si on arrête le défilement, la goutte retrouve, après un moment, sa position première (Fig. 75a) : à l'arrêt, la solution s'homogénéise et redevient mouillante.

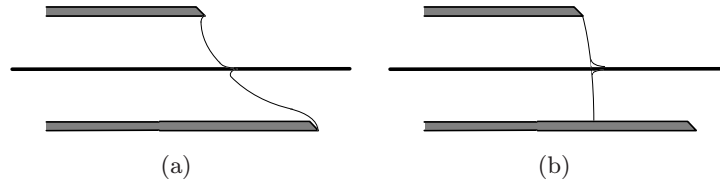


Figure 75. Tirage d'un fil hors d'un réservoir biseauté. Pendant le premier régime ($t < \tau$), le ménisque de sortie mouille le tube (a). En revanche, au-delà du temps τ , le ménisque se rétracte, ce qui indique que la solution est devenue non mouillante (b).
 [Drawing a fiber out of a reservoir cut obliquely. During the first regime ($t < \tau$), the meniscus at the exit wets the tube (a). Conversely, for $t > \tau$, the solution is non-wetting (b).]

Une deuxième observation va dans le même sens. Du talc déposé à la surface de la goutte pendant le premier régime (Fig. 75a) disparaît aussitôt, emporté par la fibre. En revanche, s'il est déposé dans le deuxième régime (Fig. 75b), le talc reste à la surface et révèle des petits mouvements circulaires du liquide représentés sur la figure 76. Or des mouvements identiques apparaissent si le fil est tiré d'une goutte d'eau pure.

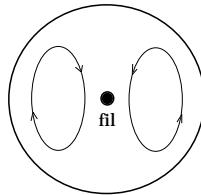


Figure 76. Fil sortant du réservoir, vu de face, dans le régime épuisé : du talc déposé à la surface du réservoir reste piégé et décrit les mouvements circulaires schématisés sur la figure.

[Front view of the fiber drawn out of the reservoir in the second regime: particles at the surface of the reservoir indicates that this region flows as indicated by the lines.]

Conclusion

Le régime appauvri n'a été observé ni avec le SDS, ni avec la série des n TAB (Sect. 2). Les concentrations étaient alors plus élevées et le réservoir en tensioactifs pouvait être considéré comme infini. Avec le TAF, la situation est bien différente : on a : $\Gamma > ec$, ou encore, en reprenant la notation introduite plus haut, $\mu > e$. La surface pompe les tensioactifs efficacement si bien que le réservoir se vide de son soluté sans trop perdre de son solvant. Ce n'est pas le cas pour le SDS ou les n TAB où les tensioactifs emportés sont principalement dans le volume du film ($e > \mu$). L'égalité $e = \mu$ définit donc l'apparition du régime d'épuisement.

5. Entraînement par un solide pollué

Nous concluons cette étude par une expérience où le contaminant tensioactif pollue la surface du solide, au lieu d'être en solution. On se demande quelle est alors la loi d'entraînement hors d'un liquide pur.

5.1. Fibre bigarrée

On prépare un fil *bigarré*, où se succèdent un tronçon dépourvu de tensioactifs, un autre pollué intentionnellement et de nouveau un tronçon "propre". Le dépôt polluant est réalisé en tirant 60 cm de fil ($b = 63,5 \mu\text{m}$) à 5 cm/s à travers une goutte de solution de SDS à 20 g/l. L'épaisseur du dépôt est mesurée (elle vaut $2,6 \mu\text{m}$), ce qui correspond à une concentration de $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

La fibre ainsi préparée est tirée à travers une goutte d'eau *pure*. La figure 77 est l'enregistrement de la masse m du réservoir en fonction du temps ; entre A et B, le fil est entraîné à la vitesse $V = 25 \text{ cm/s}$. Une première flèche verticale repère le moment où la zone polluée arrive dans la goutte. La quantité de liquide entraîné par le fil augmente peu après, d'un facteur 2,6. L'épaississement perdure bien après que la zone polluée a quitté le réservoir (deuxième flèche verticale). Puis, peu à peu, on retrouve le premier comportement.

La présence du savon sur la fibre permet donc de moduler l'épaisseur entraînée. Le tensioactif n'a pourtant pas le temps de se disperser dans le volume entier du réservoir : la solution serait alors trop diluée (de concentration $c \sim cmc/1000$) pour provoquer une chute de tension superficielle et un effet Marangoni appréciables. Le tensioactif reste, au contraire, dans le voisinage de la fibre. Après passage de la partie polluée dans la goutte, on observe une relaxation lente de l'épaississement qui traduit la disparition progressive des tensioactifs ayant migré à la surface.

Pour observer un effet d'épaississement quand la zone polluée traverse le réservoir, il faut que le tensioactif initialement déposé à la surface du fil atteigne l'interface liquide-air et donc explore pendant son passage à travers la goutte une épaisseur de liquide au moins égale à l'épaisseur du film entraîné. Si le transport

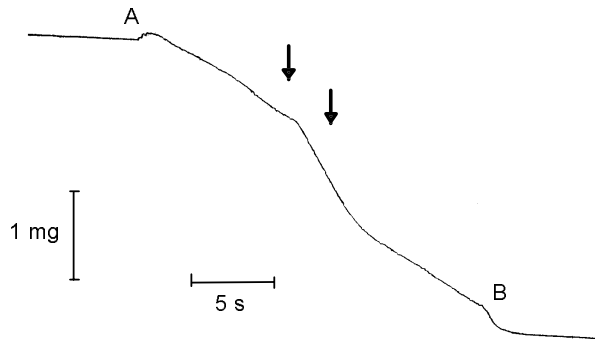


Figure 77. Tirage hors d'un bain d'eau pure d'un fil de nickel ($b = 63,5 \mu\text{m}$) pollué sur 60 cm par des tensioactifs. La masse du réservoir est portée en fonction du temps : entre A et B, le fil est entraîné à $V = 25 \text{ cm/s}$; la première flèche repère le moment où la zone polluée arrive dans la goutte et la deuxième celui où elle en sort.

[Drawing out of pure water a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) first coated on 60 cm with surfactants. The mass of the reservoir is plotted versus time: between A and B, the wire is entrained at $V = 25 \text{ cm/s}$. The first arrow indicates the moment when the polluted zone enters the reservoir and the second when it comes out.]

est diffusif, le tensioactif est localisé dans une paraboïde dont l'épaisseur d vaut, en sortie de bain :

$$d \approx \sqrt{\frac{DL}{V}}$$

où D est le coefficient de diffusion du polluant (en volume) et L la longueur du réservoir. Pour $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 1,5 \text{ cm}$ et $V = 25 \text{ cm/s}$ (valeurs correspondant à l'expérience de la Fig. 77), d vaut $8 \mu\text{m}$, alors que le film d'eau entraîné est de $2 \mu\text{m}$. On est donc dans la situation illustrée par la figure 78.

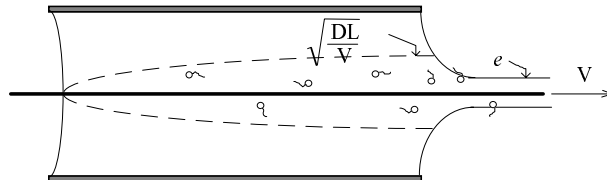


Figure 78. Situation à faible vitesse de tirage (on suppose le fil couvert de tensioactifs) : l'épaisseur de la couche limite de diffusion du tensioactif (tracée en pointillés) est supérieure à e , l'épaisseur du dépôt.

[Situation at small velocity (the whole fiber is supposed to be covered with surfactants). Then, the diffusion boundary layer (in dotted line) is thicker than e , the film thickness.]

Nous pouvons alors calculer la concentration (locale) dans le ménisque dynamique, en supposant que le tensioactif est dissout de façon homogène. À la sortie du bain, on a : $c = c_0 e/d \approx 2,6 \text{ cmc}$ (où c_0 désigne la concentration du dépôt) : l'épaississement du film résulte donc d'une part de la diminution de la tension superficielle (facteur d'épaississement $(73/37)^{2/3} \approx 1,6$) et d'autre part de l'effet Marangoni lié à la présence du savon en surface (facteur 1,7 à cette concentration, comme l'indique la Fig. 55). Ces deux causes se conjuguent, conduisant à un facteur global de 2,7, en bon accord avec ce qui est effectivement observé sur la figure 77.

5.2. Seuil en vitesse

Si le tirage est lent, le tensioactif peut être trop dilué pour provoquer un effet d'épaississement. À l'inverse, si l'on va vite, le moment qu'un morceau de zone polluée passe dans le réservoir peut devenir trop bref pour permettre au savon d'atteindre la surface, et ce d'autant plus que l'épaisseur, de son côté, augmente avec la vitesse : cette situation est schématisée sur la figure 79.

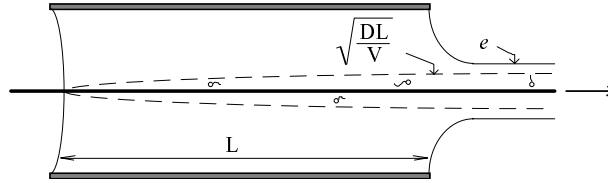


Figure 79. Situation à grande vitesse de tirage, pour un fil couvert de tensioactifs : le film est plus épais que la couche limite de diffusion du tensioactif.
 [Situation at small velocity (the whole fiber is supposed to be covered with surfactants). Then, the film is thicker than the diffusion boundary layer.]

Le seuil en vitesse V_s au-delà duquel l'épaississement disparaît est donné par l'égalité :

$$\sqrt{\frac{DL}{V_s}} \cong e. \quad (4.43)$$

Nous avons mesuré la vitesse V_s en faisant défiler à *vitesse variable* dans une goutte d'eau pure un fil *entièrement couvert de tensioactif*. La procédure est la suivante : un fil de nickel ($b = 63,5 \mu\text{m}$) est préalablement pollué en le tirant à 13 cm/s d'une solution de SDS à 20 g/l. La mesure de l'épaisseur du dépôt ($e = 3,6 \mu\text{m}$) donne la quantité de tensioactif par unité de surface : on trouve $\Gamma = 2,4 \times 10^{-8} \text{ Mol/cm}^2$. Puis le fil est entraîné à travers une goutte d'eau pure avec une vitesse V qui décroît au cours du temps, de $-2,9 \pm 0,1 \text{ cm/s}$ par seconde. En utilisant une rampe de vitesse décroissante, on évite de contaminer la surface du réservoir. Dans le même esprit, il convient aussi de laisser vierge l'amorce du fil pour se prévenir d'une pollution accidentelle pendant l'acquisition de la ligne de base et la phase d'accélération du moteur.

Sur la figure 80, on a porté les courbes obtenues pour deux expériences faites avec une fibre polluée : la masse du réservoir (tarée à 0 au début de l'expérience) y apparaît en fonction de la vitesse. On les compare à deux courbes : la première est obtenue en faisant défiler un fil propre et la seconde est calculée en supposant que le film a l'épaisseur de Landau.

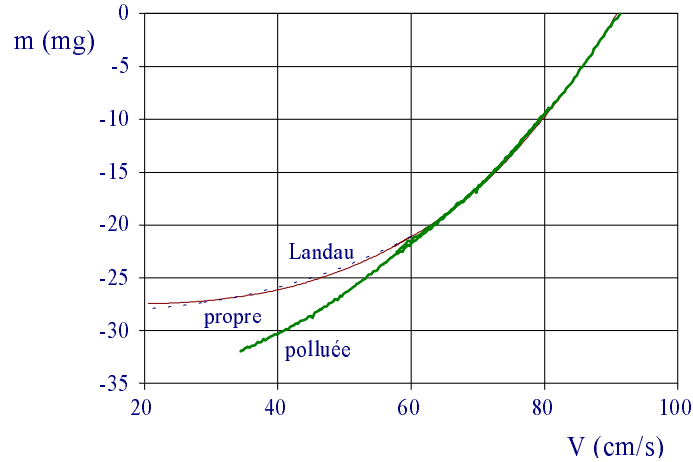


Figure 80. Masse d'un réservoir d'eau pure en fonction de la vitesse de tirage : a) pour un fil de nickel ($b = 63,5 \mu\text{m}$) entièrement couvert de tensioactifs (SDS, $\Gamma = 2,4 \times 10^{-8} \text{ Mol/cm}^2$) ; b) pour le même fil propre ; c) donnée par le calcul, en supposant l'épaisseur donnée par la loi de Landau. Ces deux dernières courbes se superposent sur tout l'intervalle de vitesses explorées, tandis que la première ne les rejoint que pour $V > 65 \text{ cm/s}$. La masse du réservoir, tarée à 0 au début de l'expérience, est mesurée en tirant les fibres avec une vitesse décroissante en fonction du temps ($dV/dt = -2,9 \text{ cm/s}^2$). [Mass of a reservoir of pure water as a function of the withdrawal velocity: a) for a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) completely coated with surfactants (SDS, $\Gamma = 2.4 \times 10^{-8} \text{ Mol/cm}^2$); b) for the same wire, but clean; c) result of the calculation, supposing that the thickness is given by the Landau law. Curves b) and c) are the same on the whole interval in velocity, while the first one a) joins them only for $V > 65 \text{ cm/s}$. The mass of the reservoir is noted 0 at the beginning of the experiment and is measured while the fiber is drawn with a constantly decreasing velocity ($dV/dt = -2,9 \text{ cm/s}^2$).]

Quand la vitesse est grande ($V > 65 \text{ cm/s}$), le film a la même épaisseur pour la fibre propre que pour la fibre polluée. C'est l'épaisseur de Landau calculée avec la tension superficielle de l'eau pure : à ces vitesses, le tensioactif n'a donc pas le temps d'arriver en surface. En revanche, à plus faible vitesse, le fil pollué entraîne plus d'eau (facteur 2 à 3), ce qui signe l'arrivée des tensioactifs en surface, capables d'épaissir le film par diminution de la tension (au maximum de $(73/37)^{2/3} \approx 1,6$) et par effet Marangoni (au maximum de $4^{2/3} \approx 2,5$).

La vitesse-seuil tirée de la figure 79 vaut 65 cm/s . Pour $L = 1,5 \text{ cm}$ et $e = 3,7 \mu\text{m}$ (donné par la loi de Landau, valable au seuil), on en déduit par l'équation (4.43) $D \approx 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, en bon accord avec ce que l'on peut attendre [64].

5.3. Conclusion

Dans cette dernière expérience, l'épaississement Marangoni est provoqué par un dépôt préalable de tensioactifs sur la fibre. Nous avons caractérisé le seuil en vitesse de disparition de cet effet.

Cette expérience peut présenter un intérêt pratique. Elle permet, en effet, de moduler l'épaisseur du dépôt de liquide sur un substrat solide, *tout en le faisant défiler à vitesse constante*. Il suffit d'avoir "préparé" le solide avec une quantité choisie de substances tensioactives pour le liquide à déposer.

Liquides composites : solutions de polymère et émulsions

1. Introduction

Les liquides utilisés pour ensimer les fibres sont en général plus complexes que de simples solutions de tensioactifs. Il s'agit souvent d'émulsions d'huile dans l'eau, stabilisées par des tensioactifs et des polymères. En ce qui concerne le dépôt, les anomalies liées au caractère composite de ces solutions doivent s'estomper à grande vitesse : nous avons vu qu'alors la tension de surface ne joue plus de rôle si bien que l'inhomogénéité à petite échelle des émulsions est sans conséquence. Ces fluides complexes pourront alors être considérés comme des liquides simples, même si, bien évidemment, le caractère non-newtonien de ces solutions devra être pris en compte.

Ce dernier chapitre présente des expériences (souvent préliminaires) de mouillage dynamique à partir de solutions de polymère et d'émulsions. Nous nous attachons aux effets spécifiques pouvant se produire à faible vitesse de tirage.

2. Solutions de polymère hydrosoluble

2.1. Matériau

Nous avons employé du polyoxyéthylène ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$), d'une masse molaire M de 4×10^6 g. Le POE est un polymère flexible soluble dans l'eau, même si la présence de petits agrégats de quelques dixièmes de micron révèle que l'eau n'est pas un très bon solvant du POE [66]. La *concentration de recouvrement* c^* , à partir de laquelle les molécules de polymère s'interpénètrent, vaut, pour cette masse : $c^* = 10^{-4}$ g/g = 0,01 %. Les solutions étudiées ont pour concentrations : $0,1c^*$, c^* , $10c^*$, $50c^*$ et $100c^*$. Leurs tensions et leurs viscosités (mesurées par la méthode de l'anneau et à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald) sont rassemblées dans le tableau 2.

Ces solutions n'ont pas nécessairement un caractère newtonien : leur viscosité η peut dépendre du taux de cisaillement \dot{u} . À très faible taux, η est indépendant de \dot{u} ; à plus fort taux, la viscosité diminue car l'écoulement désenchevêtre les polymères (effet *rhéoamincissant*). La figure 81, extraite de [67], reporte la viscosité de

Tableau 2. Tension de surface et viscosité (mesurée au viscosimètre d'Ostwald) des différentes solutions de polymère employées.
 [Surface tension and viscosity (measured with an Ostwald viscosimeter) for the different solutions of PEO.]

concentration (g/g)	γ (dyn/cm)	η (cP)
0,001 %	60,5	1,1
0,01 %	61,6	1,2
0,1 %	61,7	2,7
0,5 %	61,7	37,3
1 %	61,8	515

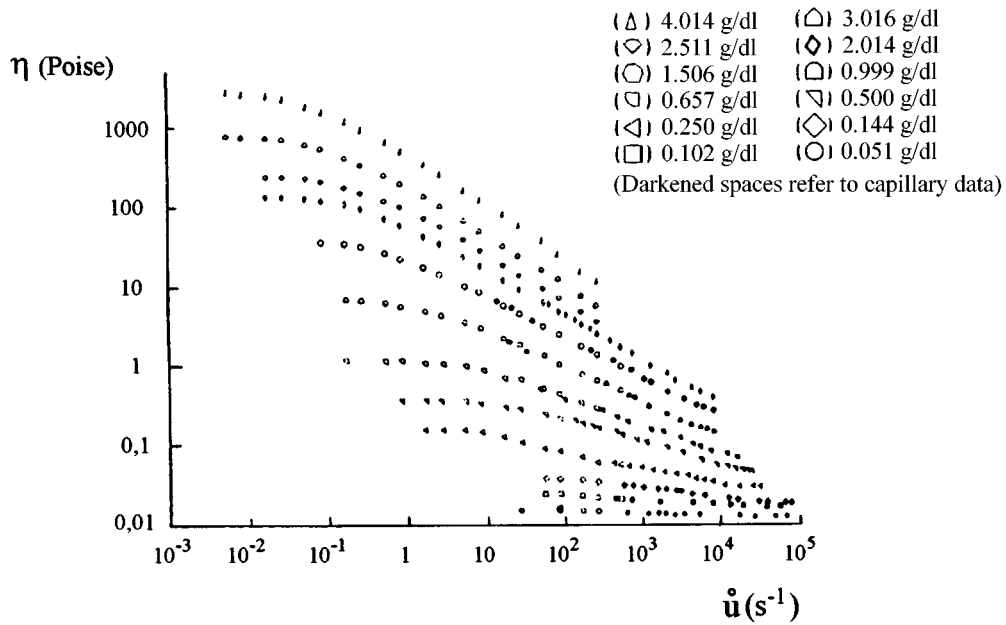


Figure 81. Viscosité de solutions de POE de masse comprise entre 3×10^6 et 4×10^6 g en fonction du taux de cisaillement (figure inspirée de [67]).
 [Viscosity of PEO (polyethylene oxide) solutions for a PEO molecular mass ranging between 3×10^6 and 4×10^6 g as a function of the shear rate (from [67]).]

solutions de POE de masse molaire comprise entre 3×10^6 g et 4×10^6 g (comparable à celle que nous avons employée) en fonction du taux de cisaillement \dot{u} . On voit en particulier que le caractère non-newtonien disparaît à faible concentration.

2.2. L'effet de gonflement

La figure 82 présente l'épaisseur e (divisée par le rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ du fil de nickel) en fonction de la vitesse d'extraction V , pour les cinq solutions. La mesure se fait toujours par pesée du réservoir.

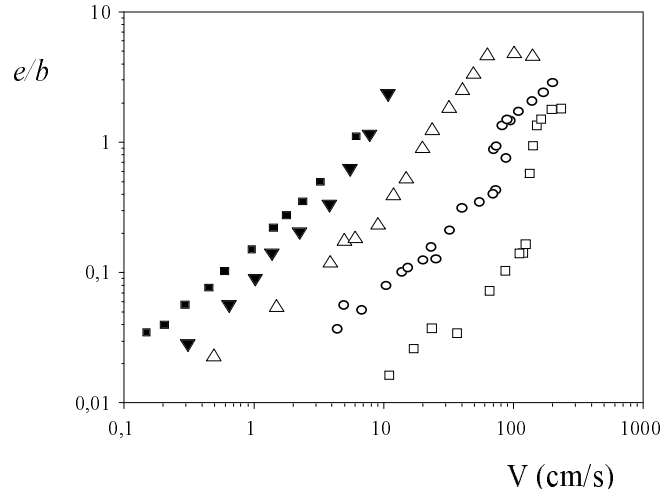


Figure 82. Épaisseur du film (normé par le rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$ du fil de nickel) en fonction de la vitesse d'extraction, pour les cinq solutions de POE (carrés blancs : $c = 0,001 \%$; ronds : $c = 0,01 \%$; triangles blancs : $c = 0,1 \%$; triangles noirs : $c = 0,5 \%$; carrés noirs : $c = 1 \%$).

[Film thickness (normalized by the fiber radius) versus the capillary number, for a nickel wire ($b = 63.5 \mu\text{m}$) drawn out of a solution of PEO (white squares: $c = 0.001\%$; circles: $c = 0.01\%$; white triangles: $c = 0.1\%$; black triangles: $c = 0.5\%$; black squares: $c = 1\%$.)]

Il est tentant, mais délicat, de comparer ces mesures à la loi de Landau (Éq. (1.41)). En effet, la viscosité des solutions dépend du taux de cisaillement, et donc de la vitesse V et de l'épaisseur e . Pour les solutions diluées ($c \leq c^*$), la viscosité est proche de celle de l'eau et il n'y a pas lieu de prendre de précaution particulière pour calculer le nombre capillaire. En revanche, pour les concentrations supérieures à c^* , les solutions sont rhéoamincissantes : le viscosimètre employé surestime la valeur de la viscosité, ce que montre le tableau 3 où le taux de cisaillement dans le viscosimètre est comparé à celui qui règne dans le ménisque dynamique, qui est d'ordre V/e .

La figure 83 présente les résultats de la figure 82 dans le diagramme $(e/b, Ca)$, et les compare à la loi de Landau (en trait plein). Pour chaque point, le taux de cisaillement est estimé (il est d'ordre V/e). La viscosité correspondante est lue sur la figure 81, ce qui permet de calculer le nombre capillaire.

Seules les données pour la solution la moins concentrée ($c = 0,001 \%$) sont proches de la loi de Landau sauf au-delà de $Ca \approx 0,025$ (soit $V \approx 1,3 \text{ m/s}$) où la divergence inertielle décrite au chapitre 3 est observée. En revanche, pour les

Tableau 3. Comparaison, pour chaque solution de POE, des taux de cisaillement dans le viscosimètre et dans le ménisque dynamique (ce dernier est d'ordre V/e , où V et e sont mesurés).

[For each solution of PEO, comparison between the shear rates in the viscosimeter and in the dynamic meniscus (the latter is of order V/e , where both V and e are measured).]

concentration (g/g)	\dot{u}_c (s^{-1}) viscosimètre	V/e (s^{-1}) expérimental
0,001 %	500	1700 à 17000
0,01 %	500	9700 à 32000
0,1 %	180	1940 à 6200
0,5 %	10	1720 à 1800
1 %	1	680 à 870

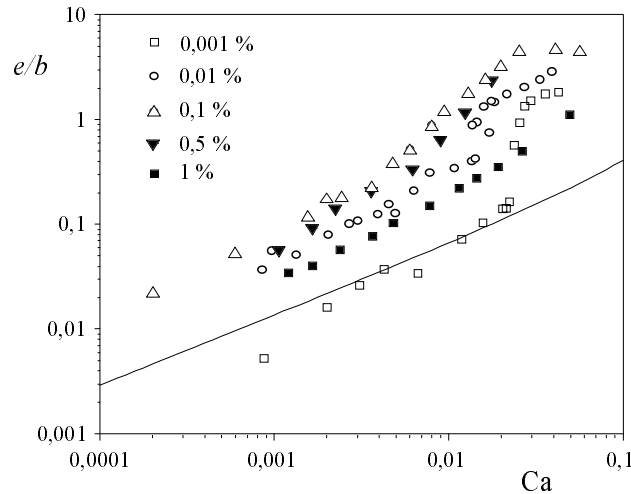


Figure 83. Comparaison des données de la figure 82 avec la loi de Landau (Éq. (1.41), tracée en trait plein). Pour chaque point expérimental (mêmes symboles que sur la Fig. 82), le taux de cisaillement est estimé à V/e et la viscosité correspondante lue sur la figure 81 : on peut ainsi calculer le nombre capillaire.

[Comparison between the data of Figure 82 and the Landau law (Eq. (1.41), drawn in full line). For each experiment (same symbols as in Fig. 82), the shear rate is estimated by V/e and the corresponding viscosity is read in Figure 81, which allows to calculate the capillary number.]

autres solutions, *le film est gonflé*, d'un facteur 2 à 8 non-monotone vis-à-vis de la concentration : l'effet le plus fort est observé pour la solution de concentration intermédiaire $c = 0,1$ %.

2.3. Analyse

Présentation

Une caractéristique remarquable de certaines solutions de polymère est l'*effet Weissenberg* ou *effet de contrainte normale* [68]. Il se produit lorsque le temps caractéristique de la déformation (l'inverse du taux de cisaillement) est inférieur au temps de réponse du fluide : pour une solution semi-diluée, le temps de reptation d'une chaîne à travers les entrelacs formés par les autres chaînes. Si la sollicitation est rapide, le fluide répond comme un solide élastique tandis que pour des sollicitations plus lentes, les chaînes suivent l'écoulement. Un tel fluide, soumis à un cisaillement unidirectionnel, réagit en développant, en plus des contraintes tangentielles, des contraintes normales à la direction de cisaillement, dues à la déformation élastique du fluide.

Une manifestation spectaculaire de l'effet Weissenberg fait l'objet de la figure 84 (extraite de [68]). Une solution de polymère (à 2 % de polyméthylméthacrylate ($M \approx 10^6$ g) dans du diméthyl phtalate) coule dans un tube vertical, par gravité : le jet à la sortie du tube gonfle, contrairement à ce qui se passe pour une solution newtonienne (image de gauche, où le liquide est une huile silicone de même viscosité que la solution de polymère). À la vue de cet exemple, on peut comprendre que l'effet de contrainte normale contribue à épaissir les films, comme le montre la figure 83.

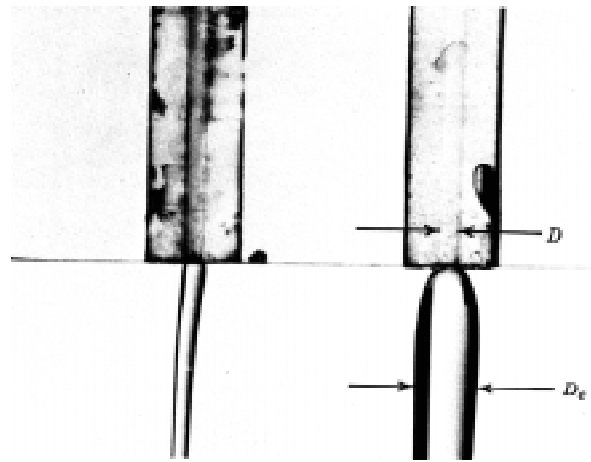


Figure 84. Effet des contraintes normales sur un jet de liquide sortant d'un tube : contrairement à l'habitude (image de gauche) où le jet, accéléré par la gravité, se rétrécit, une solution à 2 % de PMMA ($M < 10^6$ g) dans du diméthyl phtalate (image de droite) gonfle en sortie du tube. Cette figure est inspirée de [68].

[Left: A jet coming out of a tube is accelerated by gravity, so that it contracts. Right: For a Weissenberg solution (here 2% of PMMA ($M < 10^6$ g) in dimethyl phthalate), the jet swells because of the normal stresses (from [68]).]

Nous cherchons à présent à calculer l'épaisseur du film en présence de contraintes normales, dans l'approximation de lubrification. Le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

τ_{xy} définit la viscosité par la relation :

$$\tau_{xy} = \eta \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right).$$

Nous écrivons la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sous la forme empirique suivante :

$$\eta \begin{cases} \eta_0 & \text{si } \frac{\partial u}{\partial y} < \dot{u}_c \\ k \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right|^{n-1} & \text{si } \frac{\partial u}{\partial y} > \dot{u}_c \end{cases}. \quad (5.2)$$

Les coefficients k , n et le taux de cisaillement seuil \dot{u}_c sont déterminés par l'expérience, comme le montre par exemple la figure 81 ; l'exposant n varie de 1 à 0,5 quand on augmente la concentration en polymère ($n = 1$ définit un fluide newtonien).

Les termes diagonaux de $\underline{\underline{\tau}}$ contiennent la pression ($\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz} = -3p$). Pour un liquide newtonien, on a $\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz} = -p$. Avec contraintes normales, on a seulement : $\tau_{yy} = \tau_{zz}$ et l'on définit le coefficient ζ :

$$\zeta = \frac{\tau_{xx} - \tau_{yy}}{2 \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2}. \quad (5.3)$$

L'expérience montre que pour de nombreuses solutions de polymères, ζ est proportionnel à η^2 [69]. Si l'on a $\dot{u} > \dot{u}_c$, on peut réécrire l'équation (5.3) sous la forme :

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = \frac{3}{2} N \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^{2n} \quad (5.4)$$

où N est un coefficient de proportionnalité ($N \sim k^2$). Le tenseur des contraintes s'écrit alors :

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} -p + N \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^{2n} & \eta \frac{\partial u}{\partial y} & 0 \\ \eta \frac{\partial u}{\partial y} & -p - \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^{2n} & 0 \\ 0 & 0 & -p - \frac{1}{2} N \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^{2n} \end{pmatrix}. \quad (5.5)$$

L'équation de Navier-Stokes, toujours dans l'approximation de lubrification, devient :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left[k \left| \frac{\partial u}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial u}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[N \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^{2n} \right] \quad (5.6)$$

où la pression est donnée par la loi de Laplace. Nous supposons alors que le profil de Poiseuille n'est que faiblement perturbé par la présence du polymère. En nous inspirant de la méthode utilisée pour prendre en compte l'effet de l'inertie (Éq. (3.9)), nous écrivons :

$$u(x,y) = V + A(x) \left(\frac{y^2}{2} - yh \right) \quad (5.7)$$

où $A(x)$ est calculé par la conservation du flux ($A = 3V(h - e)/h^3$). En posant $h = eY$ et $x = \ell X$, on obtient finalement une équation pour le profil du ménisque dynamique :

$$Y''' = - \left\{ \frac{k(3V)^n \ell^3}{e^{n+2}\gamma} \right\} \frac{(Y-1)^n}{Y^{2n+1}} + \left\{ \frac{2n}{(2n+1)} \frac{N(3V)^{2n} \ell^2}{\gamma e^{2n+1}} \right\} \frac{(Y-1)^{2n-1} (3-2Y)}{Y^{4n+1}} Y'. \quad (5.8)$$

La longueur ℓ est choisie de façon à rendre égal à l'unité le premier facteur entre accolades. En appelant B le deuxième de ces facteurs, l'équation (5.8) se réécrit :

$$Y''' = - \frac{(Y-1)^n}{Y^{2n+1}} + B \frac{(Y-1)^{2n-1} (3-2Y)}{Y^{4n+1}} Y'. \quad (5.9)$$

L'épaisseur e est finalement déduite de la condition habituelle de raccord asymptotique des courbures (Éqs. (3.16, 3.17)) :

$$\frac{1}{b+e} = \frac{e}{\ell^2} Y'' \Big|_{Y \rightarrow \infty}. \quad (5.10)$$

Il s'agit donc d'intégrer une fois l'équation (5.9) et de chercher la limite écrite dans l'équation (5.10). Avant de poursuivre ce calcul, nous proposons une approche dimensionnelle.

Lois d'échelle

La limite recherchée dans l'équation (5.10) est un nombre si bien que cette équation s'écrit aux dimensions :

$$\ell \sim \sqrt{e(e+b)}. \quad (5.11)$$

Nous proposons alors de traiter séparément les deux termes non-newtoniens que contient l'équation (5.6).

Considérons d'abord le cas $N = 0$ (pas de contrainte normale). L'équation (5.6) s'écrit alors, toujours aux dimensions :

$$\gamma \frac{e}{\ell^3} \sim k \frac{V^n}{e^{n+1}} \quad (5.12)$$

où les longueurs caractéristiques selon x et y (respectivement ℓ et e) ont été introduites. Des équations (5.11, 5.12), on déduit le comportement de l'épaisseur avec la vitesse :

$$e \sim \left(\frac{b^3 k^2}{\gamma^2} \right)^{\frac{1}{2n+1}} V^{\frac{2n}{2n+1}} \quad (5.13)$$

où nous avons supposé l'épaisseur petite devant le rayon de la fibre. L'équation (5.13) devrait s'appliquer quand le taux de cisaillement est supérieur à $\dot{\gamma}_c$ (défini par l'équation (5.2), ou sur la Fig. 81). Ceci implique des nombres capillaires supérieurs à $Ca^* = (\dot{\gamma}_c \eta_0 b / \gamma)^3$. Quand le nombre capillaire augmente, l'épaisseur du film doit donc suivre successivement l'équation de Landau (pour $Ca < Ca^*$) et l'équation (5.13). Comme on a $n < 1$, l'exposant doit donc passer de $2/3$ à une valeur inférieure : au-delà de Ca^* , le film est aminci (en toute logique, puisque seul l'effet rhéoaminçant a été considéré ici). Cette situation n'est pas celle observée dans nos expériences.

Considérons à présent le seul terme de contrainte normale dans l'équation (5.6). Celle-ci s'écrit :

$$\gamma \frac{e}{\ell^3} \sim \frac{N}{\ell} \left(\frac{V}{e} \right)^{2n}. \quad (5.14)$$

On élimine ℓ grâce à l'équation (5.11), si bien que l'on obtient (toujours en supposant $e \ll b$) :

$$e \sim \left(\frac{Nb}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2n}} V. \quad (5.15)$$

L'effet des contraintes normales est bien de gonfler le film (l'exposant est cette fois supérieur à celui de Landau), ce qui correspond à nos observations. L'épaisseur varie linéairement avec la vitesse [70], ce qui, là aussi, est en accord qualitatif avec les données de la figure 83, du moins tant que l'épaisseur du film reste négligeable devant le rayon du fil. Quand e devient de l'ordre de b , les courbes expérimentales divergent mollement. L'origine de cette divergence est capillaire – nous l'avons discuté autour de l'équation (1.41) et de la figure 19. Il faut remplacer b par $(b+e)$ dans l'équation (5.15), ce qui donne une équation implicite pour l'épaisseur qui a bien un comportement lentement divergent. Pour $n = 0,5$ par exemple (un cas très proche de la solution la plus concentrée, voir la Tab. 5), on obtient une loi de divergence hyperbolique :

$$e \sim \left(\frac{Nb}{\gamma} \right) \left(\frac{V}{1 - NV/\gamma} \right). \quad (5.16)$$

Les lois d'échelle permettent donc de rendre compte de nos observations. Elles montrent en particulier que l'effet de contrainte normale éclipse totalement l'effet rhéoaminçant que l'on pouvait également attendre avec ces solutions. Nous proposons à présent de compléter le calcul amorcé plus haut.

Solution numérique

Notre point de départ est l'équation (5.9) qu'il s'agit d'intégrer une fois. L'analyse en lois d'échelle suggère de traiter séparément les deux principales composantes non-newtonniennes du problème. Gutfinger et Tallmadge ont proposé une solution en l'absence de contrainte normale [71]. Un calcul numérique les conduit à l'expression approchée suivante :

$$Y''|_{Y \rightarrow \infty} = 0,646 - 0,76 \ln n. \quad (5.17)$$

Ce résultat, injecté dans l'équation (5.10), fournit finalement une dépendance de l'épaisseur en vitesse (pour $e \ll b$), qui a la forme de l'équation (5.13).

Quand on prend en compte le second terme dans l'équation (5.9), la résolution est plus ardue à cause de la présence du paramètre B qui dépend de l'épaisseur e . Intégrée une fois, l'équation (5.9) devient :

$$Y''|_{Y \rightarrow \infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(Y-1)^n}{Y^{2n+1}} dX + BI(n) \quad (5.18)$$

avec :

$$I(n) = \int_1^{+\infty} \frac{(2x-3)(x-1)^{2n-1}}{x^{4n+1}} dx. \quad (5.19)$$

Le tableau 4 donne quelques valeurs de l'intégrale $I(n)$.

Tableau 4. Trois valeurs de l'intégrale $I(n)$ définie par l'équation (5.19).
[Three values of the integral $I(n)$ defined in equation (5.19).]

n	$I(n)$
1/2	1/2
0,7	0,23
1	1/12

Pour clore le calcul, nous proposons une approximation assez rude de l'équation (5.18), semblable dans l'esprit à celle faite pour simplifier l'équation (3.18). Nous écrivons simplement :

$$Y''|_{Y \rightarrow \infty} \approx 0,646 - 0,76 \ln n + BI(n). \quad (5.20)$$

Combinée avec l'équation (5.10), cette expression fournit une expression implicite de l'épaisseur e , facilement calculable par itération :

$$\frac{1}{b+e} = (0,646 - 0,76 \ln n) \left\{ \frac{k(3V)^n}{e^{n+1/2\gamma}} \right\}^{2/3} + \frac{2n}{(2n+1)} I(n) \frac{N}{\gamma} \left(\frac{3V}{e} \right)^{2n}. \quad (5.21)$$

Tableau 5. Valeurs des coefficients n et k définis par l'équation (5.2) pour les 5 solutions employées. La mesure de ces coefficients est faite sur la figure 81.
 [Values of the coefficients k and n defined in equation (5.2) for the five solutions used in the experiments. The values are deduced from Figure 81.]

c	n	k
0,001	1	0,01
0,01	1	0,012
0,1	0,99	0,027
0,5	0,7	0,8
1	0,52	10

On peut finalement résoudre l'équation (5.21) et la confronter aux données expérimentales. Pour ce faire, nous avons déterminé sur la figure 81 les paramètres n et k pour les cinq solutions. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 5.

Seul N est traité comme paramètre ajustable. La figure 85 compare, pour chaque solution, les données de la figure 82 au meilleur ajustement obtenu avec l'équation (5.21) (la valeur ainsi déterminée pour N est reportés dans le Tab. 6). L'accord obtenu est très satisfaisant.

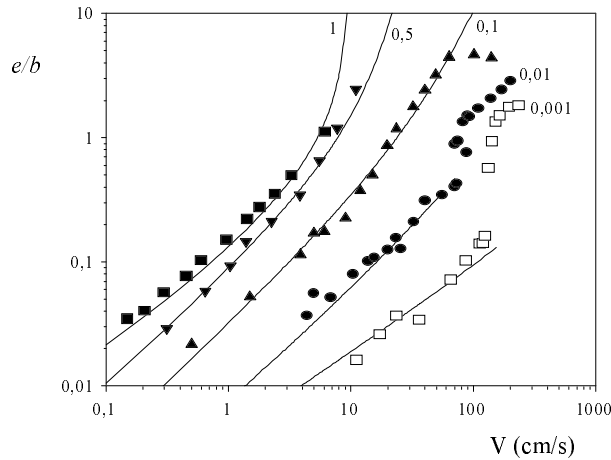


Figure 85. Comparaison des données expérimentales de la figure 82 (symboles identiques) au meilleur ajustement obtenu avec l'équation (5.21), où N est traité comme un paramètre ajustable.

[Comparison between the data of Figure 82 (same symbols) and the best fit obtained with equation (5.21), where N is an ajustable parameter.]

Il reste à s'assurer que les valeurs de N ne sont pas absurdes. La figure 81 montre que la viscosité du POE est bien décrite par la relation (5.2). De ce comportement, on peut déduire [71] :

$$N \approx \frac{0,36k}{(\dot{u}_c)^n} . \quad (5.22)$$

Nous avons vérifié que cette relation est satisfaite pour les trois concentrations les plus élevées. Le tableau 6 compare finalement le coefficient N expérimental avec celui calculé avec la relation (5.22), après détermination de \hat{u}_c à l'aide de la figure 81 (sauf pour les deux solutions les moins concentrées, pour lesquelles l'effet rhéoamincissant est trop faible) : les valeurs de N sont bien du même ordre de grandeur (qui varie fortement avec la concentration).

Tableau 6. Comparaison des coefficients N déduits de l'expérience (*via* l'ajustement présenté sur la Fig. 85) et de l'équation (5.22) (où \hat{u}_c est déterminé sur la Fig. 81). La comparaison ne porte que sur les trois solutions les plus concentrées ; pour les deux autres, l'effet rhéoamincissant est trop faible pour pouvoir mesurer N .

[Comparison between the coefficients N deduced from the experiments (thanks to the fit displayed in Fig. 85) and equation (5.22) (where \hat{u}_c is measured in Fig. 81). The comparison is done for the three concentrated solutions (for the other ones, the rheothinning effect is too low for measuring N).]

c	0,001 %	0,01 %	0,1 %	0,5 %	1 %
\hat{u}_c (s^{-1})			24	9	2
$N_{\text{expérimental}}$	0	2×10^{-5}	9×10^{-4}	0,35	4,7
$N_{\text{théorique}}$			5×10^{-4}	0,07	3,2

Cette analyse, comme la discussion qualitative qui précède, permet de décrire le dépôt de solutions polymères, et ce pour des vitesses allant jusqu'au mètre par seconde (pour les solutions les moins visqueuses). Les régimes de grande vitesse n'ont pas été explorés, même s'ils sont *a priori* eux aussi affectés par le caractère non-newtonien de ces solutions.

3. Émulsions

3.1. Introduction

Une émulsion aqueuse est une dispersion d'huile dans l'eau. La taille micrométrique des gouttelettes d'huile fait que le mélange diffuse fortement la lumière, ce qui lui confère souvent une couleur blanche. Une émulsion n'est pas stable : les gouttes d'huile, plus légères, remontent à la surface et fusionnent. L'ajout de tensioactifs qui viennent tapisser les interfaces eau-huile permet (dans une certaine mesure) de stabiliser l'émulsion en ralentissant la coalescence.

Quand on vide un verre de lait, il reste sur la paroi un film opalescent. Cette opalescence indique que des gouttes d'huile subsistent dans le film. La loi de Landau permet d'estimer l'épaisseur du film résiduel à une vingtaine de micromètres (en estimant à 1 cm/s la vitesse à laquelle le verre est vidé), grande donc devant le diamètre des gouttes : la figure 86a schématise cette situation. Nous nous

demandons ce qui se passe lorsque la vitesse de dépôt est assez faible pour que le film ait une épaisseur e inférieure à d , le diamètre des gouttelettes (Fig. 86b). La question, en particulier, est de savoir si le film contient de l'huile.

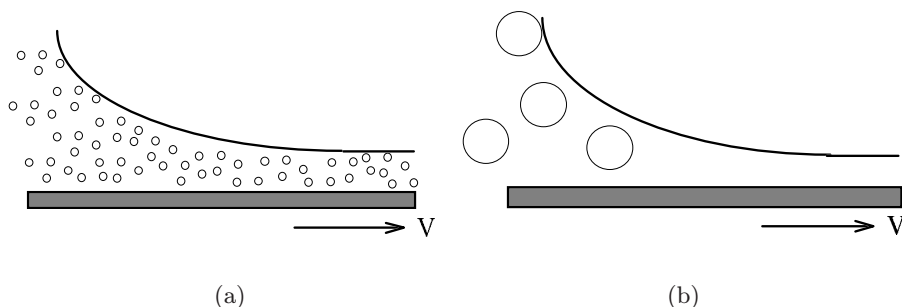


Figure 86. Tirage d'un solide hors d'une émulsion. Selon le rapport de l'épaisseur du film sur la taille des gouttes d'huile, deux cas peuvent se présenter : a) emport d'un film de même composition que le réservoir ; b) tirage d'un film de composition différente (la figure évoque la possibilité d'un film appauvri en huile).

[Drawing a solid out of an emulsion. There are two cases, depending on the ratio between the film thickness and the size of the oil droplet: a) the film has the same composition as the bulk; b) the film has a different composition (in the picture, it is for example impoverished in oil).]

3.2. Résultats

Nous avons utilisé des émulsions d'hexadécane dans l'eau à 1 %, 5 % et 20 % (concentrations volumiques). L'huile est dispersée par ultrasons, en gouttelettes de taille inférieure à $2 \mu\text{m}$ comme le montre une observation directe sous microscope. Sans tensioactif, ces émulsions sont très instables. Nous avons donc ajouté à ces solutions de faibles quantités de SDS (respectivement 3 mg/l, 3,5 mg/l et 15 mg /l), restant toujours très en-deçà de la *cmc* qui est de 2,4 g/l : la tension de surface de ces émulsions est pratiquement celle de l'eau.

L'expérience consiste à extraire lentement un fil hors de l'émulsion : on cherche en particulier à déterminer si de l'huile est entraînée. Il faut donc modifier le montage expérimental de façon à pouvoir doser sélectivement l'huile dans le film. Nous avons abandonné la technique de pesée et élaboré le montage schématisé en figure 87 et inspiré d'une expérience antérieure [23]. Un fil de nickel (de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$) est tiré horizontalement à travers un tube contenant l'émulsion puis traverse un tube contenant du tétrachlorure de carbone (CCl_4), qui est un solvant de l'hexadécane. Pour assurer une dissolution complète de l'huile potentiellement présente sur le fil métallique, ce deuxième tube est long.

Après défilement d'une vingtaine de centimètres de fibre, le solvant est prélevé et dosé par chromatographie en phase gazeuse. La quantité d'huile ainsi mesurée est exprimée sous la forme d'une épaisseur équivalente, notée e^* et calculée comme

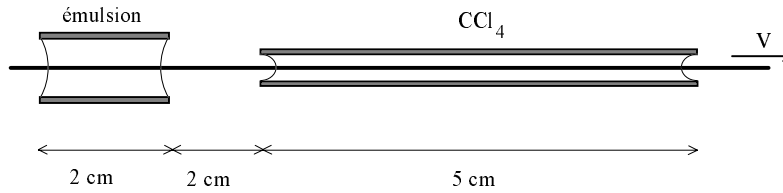


Figure 87. Dispositif expérimental pour doser sélectivement l'huile emportée par la fibre. Après que le tirage a eu lieu, la goutte de tétrachlorure de carbone (qui est un solvant de l'huile) est analysée par chromatographie en phase gazeuse.

[Experimental set-up for the titration of the oil in the film. First the film is made by drawing the fiber out of an emulsion; then, the oil is selectively dissolved in a drop of solvent (carbon tetrachloride) which is analyzed by gas chromatography.]

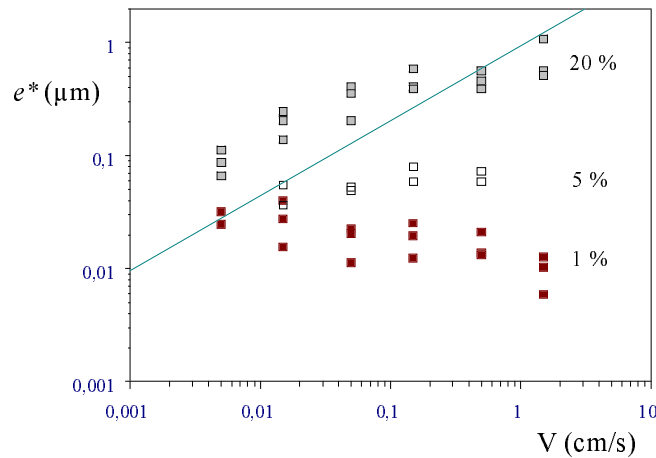


Figure 88. Quantité d'huile entraînée en fonction de la vitesse de retrait (pour un fil de nickel de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$) et transcrite en "épaisseur équivalente", notée e^* : e^* est l'épaisseur d'un film d'huile continu correspondant à la quantité entraînée. Trois concentrations d'huile dans le réservoir ont été testées : 1 % (carrés noirs), 5 % (carrés blancs) et 20 % (carrés gris). La ligne en trait plein est la loi de Landau écrite en supposant que le fil emporte un film continu d'hexadécane.

[Quantity of oil entrained by the fiber as a function of the withdrawal velocity (for a nickel wire of radius $b = 63.5 \mu\text{m}$). This quantity is expressed as an equivalent thickness noted e^* : e^* is the film thickness that a continuous oil film corresponding to the same quantity would have. Three oil concentrations have been tested: 1% (black squares), 5% (white squares) and 20% (grey squares). The full line is the Landau law written considering that the wire entrains a continuous film of pure hexadecane.]

si le film d'hexadécane était uniforme. La sensibilité de la méthode permet de détecter des épaisseurs nanométriques d'hexadécane. La figure 88 présente les résultats expérimentaux obtenus pour les trois concentrations en huile, en fonction de la vitesse de la fibre.

Les données sont comparées à la quantité d'huile que le fil entraînerait s'il était tiré d'une goutte d'hexadécane pur (film de Landau, évalué pour $\eta = 3,3$ cP et $\gamma = 27,5$ dyn/cm) : c'est la ligne en trait plein sur la figure 88. Un tel film pourrait se former si l'huile démixait et migrerait à la surface de la goutte d'émulsion. Les données montrent que ce phénomène se produit peut-être avec l'émulsion la plus concentrée. Pour les deux autres solutions en revanche, ce n'est pas le cas et le comportement original est original, puisque *la quantité d'huile entraînée ne dépend presque plus de la vitesse de tirage*.

3.3. Discussion

Capture

Nous pouvons aussi comparer les données avec ce que l'on attendrait si la fibre emportait un film de Landau *de même composition que le réservoir* (en pointillés sur la Fig. 89). L'accord est très mauvais, à la fois du point du sens de variation et des ordres de grandeur : la quantité d'huile emportée excède largement ce qui le serait si l'émulsion était homogène. *Le film entraîné est donc enrichi en huile*.

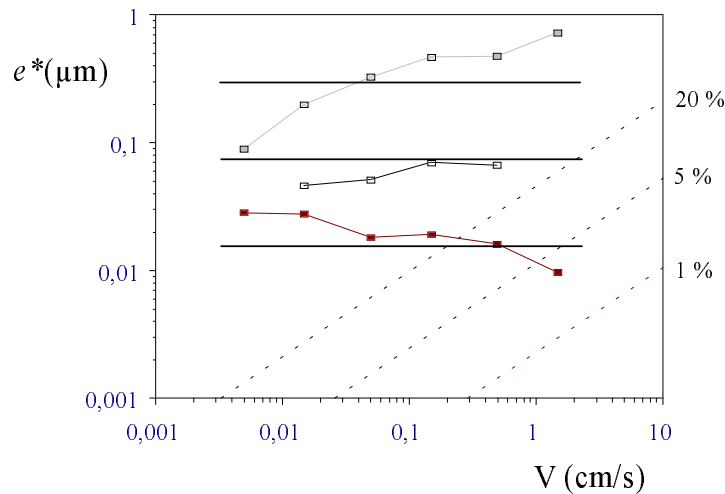


Figure 89. Comparaison des données de la figure 88 (où chaque groupe de points est remplacé par sa moyenne) avec : 1) en pointillés, la loi de Landau écrite en supposant que le film entraîné a la même composition que le réservoir ; 2) en trait plein, l'équation (5.23) qui suppose que la fibre emporte avec elle toutes les gouttelettes qu'elle a rencontrées en traversant le réservoir.

[Comparison of the data of Figure 88 (where each group of points is replaced by its average value) with: 1) in dotted line, the Landau law written considering that the wire entrains a continuous film of same composition as the reservoir; 2) in full line, equation (5.23) where it is supposed that the fiber entrains with it all the droplets it has met while it has passed through the reservoir.]

Nous avons donc été amené à proposer un *modèle de capture*. Supposons que la fibre emporte avec elle toutes les gouttelettes se trouvant dans son voisinage immédiat dans le réservoir (Fig. 90). L'huile déposée sur le fil est celle que contient la gaine d'épaisseur d (diamètre des gouttes) circonvoquant le fil, si bien que l'épaisseur effective s'écrit, en fonction de la fraction volumique ϕ en huile :

$$e^* = \phi d. \quad (5.23)$$

La figure 89 compare les données expérimentales à la formule (5.23), tracée en prenant $d = 1,5 \mu\text{m}$ (de l'ordre de la taille observée sous microscope). L'accord est satisfaisant : la dépendance de l'épaisseur avec la fraction volumique en huile est bien décrite, ainsi que la quasi-indépendance de l'épaisseur avec la vitesse. Les écarts observés pour la solution la plus concentrée peuvent peut-être s'expliquer par une démixtion de l'émulsion (avec formation d'un film d'huile à la sortie du réservoir).

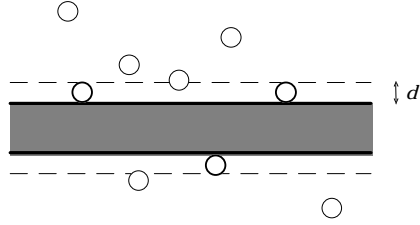


Figure 90. *Modèle statique de capture : on dénombre l'ensemble des gouttes d'huile se trouvant dans une gaine de rayon d , le diamètre des gouttes, autour de la fibre.*
 [Static model of capture: the drops in a sheath of radius d (the drop diameter) around the fiber are counted.]

Remarques

À très basse vitesse, on s'attend à une remontée de la quantité d'huile entraînée (peut-être amorcée sur la figure 89 pour la solution la moins concentrée). En effet, les gouttelettes d'huile sont agitées d'un mouvement brownien, qui leur permet d'explorer l'espace. Si le temps passé par un morceau du fil est assez long pour que cette exploration se fasse sur une distance supérieure à d , il faut corriger le modèle statique (Éq. (5.23)) d'une dépendance en temps pour le diamètre de la gaine de capture représentée sur la figure 90.

L'adhésion des gouttelettes d'huile que suppose le modèle de capture peut être assurée par les forces de van der Waals entre le nickel et l'huile (à travers l'eau), dont la portée (typiquement une centaine de nanomètres) est très petite devant d – ce qui justifie d'avoir considéré (Éq. (5.23) et Fig. 90) que la capture se fait par contact. Le fait que la goutte d'huile soit déformable assure une bonne adhésion [72] et permet à la goutte de résister à la force visqueuse (d'ordre $\eta V d$) qui agit sur elle dans le ménisque dynamique.

Perspectives

En complément à ces expériences préliminaires, nous tentons à présent de :

- (i) préciser les lois d'entraînement (quand il y a capture) à partir d'émulsions calibrées comme celles que l'on prépare par cristallisation fractionnée [73] ; il serait également intéressant d'imager les gouttelettes dans le film (restent-elles posées sur le solide ou s'y étalent-elles ?) ;
- (ii) jouer sur le couple solide/huile de façon à engendrer une interaction de van der Waals *répulsive* entre la fibre et l'huile : alors, le film pourrait être appauvri en huile par rapport au réservoir. Ce type d'expériences permettrait peut-être de caractériser la nature des interactions entre une huile et un solide en milieu aqueux ;
- (iii) étudier les limites basse vitesse (où la capture devrait être favorisée par la diffusion brownienne des gouttelettes) et haute vitesse (où les forces de cisaillement peuvent détacher les gouttelettes et les fractionner) ;
- (iv) comparer avec le cas où les particules sont indéformables (tirage d'un solide hors d'une suspension).

Conclusion générale

Rappelons la question qui fonde cette étude : quelle quantité de liquide emporte un solide, et tout spécialement un fil, quand on le tire d'un bain ? Nous avons montré que les différents cas peuvent se hiérarchiser selon la nature du fluide et la vitesse à laquelle le dépôt est effectué.

Comportements à basse vitesse

Le régime des faibles vitesses est défini tant que la pression dynamique est petite devant la pression de Laplace, ce qui correspond le plus souvent à des vitesses inférieures au mètre par seconde. L'épaisseur est alors fixée par un compromis entre rappel capillaire et entraînement visqueux. Les grandeurs pertinentes, outre le rayon de la fibre, sont la tension de surface et la viscosité du fluide employé : c'est la loi de Landau (Éqs. (1.40, 1.41)), que nous avons vérifiée sur 3 ordres de grandeur en nombre capillaire pour un système modèle : des huiles silicones visqueuses sur des fibres métalliques lisses.

Si le mouillage n'est que partiel, le solide sort sec du bain s'il est tiré lentement. Au chapitre 2, nous nous intéressons à la vitesse seuil au-delà de laquelle on force le dépôt. Nous montrons qu'elle est essentiellement fixée par l'angle statique de mouillage – et plus précisément par l'angle statique de reculée.

La présence de tensioactifs modifie l'épaisseur du film. L'entraînement du solide provoque une dilatation de la surface en sortie de bain et donc, localement, un appauvrissement en tensioactifs. Nous avons décrit au chapitre 4 différents effets possibles selon la concentration en tensioactifs dans le bain.

1. À concentration "moyenne" (de 1 mM à 100 mM), l'écoulement Marangoni résultant du gradient de tension de surface provoque un épaissement du film, d'un facteur 2,5 au plus, qui est constant en fonction du nombre capillaire. La valeur de ce facteur résulte d'un compromis entre convection (qui provoque le gradient de tension) et adsorption (qui s'y oppose).
2. À plus forte concentration (autour de 100 mM), on observe une transition d'épaissement en fonction du nombre capillaire : plus on tire vite, plus on se rapproche de la loi de Landau. Cette transition pourrait être due à un

effet de réservoir fini (une faible épaisseur de liquide devient alors équivalente à une faible concentration), mais sa compréhension demande une étude plus approfondie.

3. À très forte concentration (supérieure à 100 mM), l'excès de tensioactif parvient presque à effacer le gradient de tension de surface : on tend vers un comportement de Landau.
4. Enfin, dans le cas d'espèces très peu solubles (concentrations inférieures à 1 mM), le réservoir s'appauvrit rapidement en tensioactifs ; le dépôt suit alors la loi de Landau écrite avec la tension de surface de l'eau pure.

Nous avons aussi étudié deux autres effets spécifiques aux faibles vitesses (Chap. 5).

1. Pour des solutions semi-diluées de polymère, le film est gonflé (d'un facteur 2 à 10) et son épaisseur varie linéairement avec la vitesse. Nous avons établi que cet effet est dû aux contraintes normales qui s'exercent alors dans le ménisque dynamique.
2. Pour des émulsions d'huile dans l'eau, nous avons montré que le film peut être enrichi en huile par rapport au réservoir. Cet effet est d'autant plus marqué que la vitesse est faible : le film est mince, mais il emporte des gouttes beaucoup plus grosses que lui. Un mécanisme de capture des gouttes par la fibre rend compte de manière satisfaisante des observations.

Régimes de haute vitesse

À grande vitesse de tirage (typiquement au-delà du mètre par seconde), on observe une divergence de l'épaisseur du film entraîné, les forces capillaires ne parvenant plus à contenir le fluide dans le réservoir. La vitesse pour laquelle cette divergence se produit s'obtient en écrivant l'égalité de la pression dynamique, qui tend à expulser le fluide hors du réservoir, et de la pression de Laplace, qui tend à l'y ramener. Plus quantitativement, en incorporant l'inertie dans la théorie de Landau, nous avons pu décrire l'allure de la divergence de manière satisfaisante (Éqs. (3.3, 3.20)).

À la divergence succède une lente décroissance de l'épaisseur avec la vitesse. La loi observée (e varie comme $1/\sqrt{V}$) permet d'interpréter ce dernier régime comme l'entraînement de la couche limite visqueuse en sortie de bain : disposant de peu de temps pour se développer, elle est le facteur limitant pour l'épaisseur entraînée. L'épaisseur n'est plus normée par le rayon du fil mais elle est fonction de la longueur du réservoir, de la viscosité du liquide et de sa masse volumique (Éq. (3.25)). La tension superficielle ne joue plus : c'est ce qui se passe en volume (et non en surface) dans le réservoir qui détermine l'épaisseur du film.

Toujours à grande vitesse de tirage, mais quand le réservoir est très long, l'impact de la couche limite sur le ménisque de sortie est capable de faire céder celui-ci : s'en suit un régime d'expulsion intermittente de gouttelettes, particulièrement nocif si l'on veut effectuer un dépôt bien contrôlé. Nous avons caractérisé les conditions d'apparition de cette instabilité.

A Fabrication d'un film sur une plaque

B Abandon du raccord asymptotique : une méthode alternative



Fabrication d'un film sur une plaque

Nous avons établi au premier chapitre que pour une plaque solide tirée d'un bain, on passe d'un régime capillaire (loi de Landau, Éq. (1.30)) au régime de gravité (loi de Derjaguin, Éq. (1.33)) autour de $Ca = 1$ (Ca désigne le nombre capillaire). Le passage d'un régime à l'autre a été étudié par White et Tallmadge [17], qui ont proposé, à partir de l'équation (1.27), un calcul analytique complet du problème de Landau avec gravité. La principale difficulté réside dans le calcul de la courbure que prend le ménisque dynamique au raccord avec le ménisque statique (Éq. (1.25)). Dans le cas de Landau, un raccord asymptotique pouvait être fait dans la mesure où dès qu' Y est assez grand ($Y \gtrsim 10$), la courbure est pratiquement constante ($Y'' \sim 1,34$), comme le montrent la figure 8 et la discussion autour de la figure 9. Or l'équation (1.27) montre que Y''' ne tend plus vers 0 quand $Y \rightarrow \infty$: la condition (1.25), qui implique une limite finie pour la courbure du ménisque dynamique, ne peut plus être satisfaite.

En linéarisant l'équation (1.27), on s'affranchit de cette difficulté. En posant : $Y = 1 + \varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$), on obtient :

$$\varepsilon''' = -3\varepsilon \left(1 - \frac{e^2 \kappa^2}{Ca} \right). \quad (\text{A.1})$$

Cette équation est, à un facteur près, l'équation de Landau linéarisée : la courbe solution de $Y'''Y^3 = 3(1 - e^2 \kappa^2 / Ca)(1 - Y)$ est asymptotiquement proche de la courbe solution de (1.27) dans la région du film plat. Sa courbure en $Y \rightarrow \infty$ vaut $Y''_{Y \rightarrow \infty} = 1,34 (1 - e^2 \kappa^2 / Ca)^{2/3}$. On en tire :

$$e = 0,94 \kappa^{-1} (Ca - e^2 \kappa^2)^{2/3} \quad (\text{A.2})$$

qui peut se réécrire comme la plus simple interpolation entre les équations de Landau et de Derjaguin :

$$Ca = 1,09 e^{3/2} \kappa^{3/2} + e^2 \kappa^2. \quad (\text{A.3})$$

Bien que la méthode employée pour déterminer la courbure du ménisque dynamique au raccord avec le ménisque statique soit sujette à caution, la loi (A.3) est bien vérifiée jusqu'à $Ca = 2$ par les expériences de Morey [74] et van Rossum [75].

Afin de compléter cette discussion, nous avons calculé numériquement la courbure maximale que prend le profil $Y(X)$ solution de l'équation (1.27) [46]. Nous proposons de faire le raccord avec le ménisque statique en ce point, ce qui nous permet de déterminer l'épaisseur du film. Pour ce faire, il faut examiner plus attentivement l'équation (1.27). On traite la quantité $T = \epsilon\kappa/\sqrt{Ca}$ comme un paramètre en fonction duquel elle se réécrit :

$$Y''' = \frac{1-Y}{Y^3} \{3 - T^2(Y^2 + Y + 1)\}. \quad (\text{A.4})$$

Étudions, suivant les valeurs de T , la possibilité pour l'équation (A.4) d'avoir une solution qui satisfasse les conditions de raccord avec un film plan :

$$\text{quand } X \rightarrow +\infty, Y \rightarrow 1, Y' \rightarrow 0 \text{ et } Y'' \rightarrow 0.$$

Si T est plus grand que 1, il n'y a pas de solutions se développant à l'infini en film plat. Pour $T = 1$, il n'existe pas de solution pour laquelle on ait $Y > 1$. Le régime de Derjaguin ($T = 1$) apparaît bien comme un régime limite.

Pour $0 < T < 1$, le profil $Y(X)$ a la forme dessinée sur la figure 91 (tracée pour $T = 0,71$).

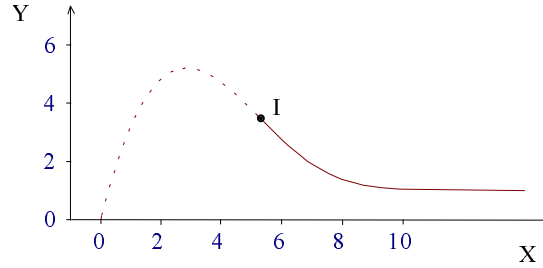


Figure 91. Intégration de l'équation (A.4), en imposant un raccord avec un film plan (en X infini). Pour $0 < T < 1$ (on a pris ici $T = 0,71$), la solution engendre un bourrelet. Dans notre problème où le ménisque dynamique rejoint le ménisque statique sans que la courbure change de signe, la zone en-deçà du point d'inflexion I (en pointillés) est non physique.

[Integration of equation (A.4), imposing a matching with a flat film at infinite X . For $0 < T < 1$ (here for example $T = 0.71$), the solution generates a bump. In our problem, the dynamic meniscus joins the static meniscus without changing the curvature sign, so that the zone in dotted line is unphysical (I is the inflection point).]

Ce profil à bourrelet est non physique à partir du point d'inflexion I (zone en pointillés), dans le problème qui nous intéresse, où la courbure ne change pas de signe quand on passe du ménisque dynamique au ménisque statique. En revanche, ce type de profil se développe bien au voisinage de la ligne de contact dans les problèmes où forces de tension et de gravité coexistent : c'est le cas par exemple pour un front de liquide s'écoulant sur une plaque verticale. Un bourrelet se développe en avant du front (au voisinage de la ligne de contact) et se déstabilise (instabilité de Plateau-Rayleigh) en donnant naissance à des doigts de liquide, qui sont les coulures que tout peintre connaît [76].

Avant le point I, quand on vient de X infini, la courbure (qui est nulle à la fois en I et en l'infini) passe par un maximum, noté Y_M'' : c'est en ce point que nous effectuons le raccord. On en déduit, d'après les conditions de raccord :

$$e = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_M'' \kappa^{-1} Ca^{2/3}. \quad (\text{A.5})$$

Dans la limite $T \rightarrow 0$ (correspondant à $Ca \rightarrow 0$ ou à l'absence de gravité), Y_M'' tend vers 1,34. On retrouve bien la loi de Landau (Éq. (1.30)). Plus généralement, la détermination numérique de Y_M'' nous permet de calculer, grâce à l'équation (A.5), la valeur de l'épaisseur e . Nous avons reporté nos résultats sur la figure 92, où ils sont comparés à l'équation de White et Tallmadge (ainsi qu'aux lois de Landau et de Derjaguin). Quoique notre procédure puisse conduire à surestimer l'épaisseur du film, nos résultats sont environ 20 % *inférieurs* à ceux de White et Tallmadge.

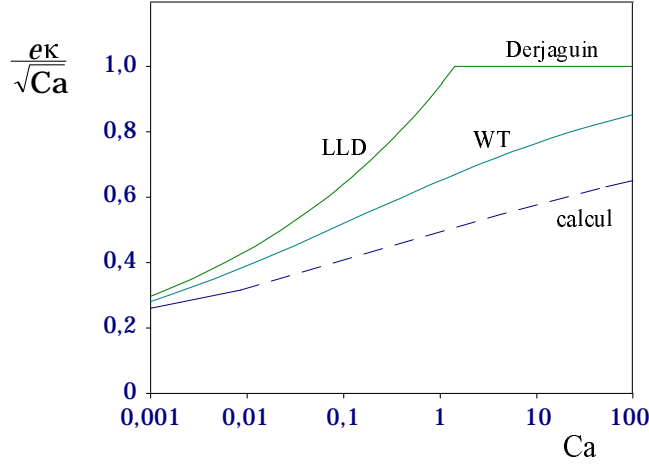


Figure 92. Comparaison entre les lois de Landau (Éq. (1.30)) et de Derjaguin (Éq. (1.33)) avec l'équation de White et Tallmadge (Éq. (A.3)) et la solution numérique obtenue en intégrant l'équation (1.27). En ordonnées, on a porté l'épaisseur e du film normée par l'épaisseur e_D de Derjaguin ($e_D = \kappa^{-1} Ca^{1/2}$).

[Comparison between the Landau and Derjaguin laws (Eqs. (1.30, 1.33)), the White and Tallmadge equation (Eq. (A.3)) and the numerical solution numérique obtained by integrating numerically equation (1.27). The film thickness e is normalized by the Derjaguin thickness ($e_D = \kappa^{-1} Ca^{1/2}$).]

Remarquons que le maximum de la courbure est donné en faisant $Y''' = 0$ dans l'équation (A.4). Dans la limite $T \rightarrow 1$, on trouve alors $Y_M \sim 2 - T^2$. On peut donc linéariser la solution de (A.4) autour de $Y = 1$. En posant $Y \cong 1 + ae^{\sigma X}$,

on peut calculer Y' , Y'' et Y''' , d'où l'on déduit :

$$\sigma = -3^{1/3}(1 - T^2)^{1/3}$$

et donc

$$Y_M'' \sim 3^{2/3}(1 - T^2)^{5/3}.$$

En reportant ce résultat dans (A.5), nous obtenons l'expression :

$$\frac{e\kappa}{Ca^{2/3}} \approx \frac{3^{2/3}}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{e^2\kappa^2}{Ca}\right)^{5/3} \quad (\text{A.6})$$

qui donne l'épaisseur e pour le régime en $Ca^{1/2}$. Cette expression diffère légèrement de celle de White et Tallmadge (Éq. (A.3)).



Abandon du raccord asymptotique : une méthode alternative

Rappel

La prise en compte de l'inertie dans le problème du mouillage dynamique des fibres conduit, moyennant les approximations exposées au chapitre 3, à l'équation, pour le profil adimensionné du ménisque dynamique :

$$Y''' = 3\frac{1-Y}{Y^3} + \frac{1}{5}Re Ca^{1/3}\{Y^2 - 6\}\frac{Y'}{Y^3} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$Y = h(x)/e \text{ et } X = Ca^{1/3}x/e.$$

La présence du terme inertiel soulève une première difficulté : un raccord asymptotique à la Landau n'est plus possible car la courbure diverge quand $Y \rightarrow \infty$.

Calcul du raccord

Nous avons proposé au chapitre 2 une méthode pour contourner cette difficulté. Une alternative, proposée par A. Koulago et V. Schkadov, consiste à introduire l'épaisseur (inconnue) Y^* pour laquelle le raccord se fait. Y^* est définie par les égalités :

$$\begin{aligned} Y'_{stat}(Y^*) &= Y'_{dyn}(Y^*) \\ Y''_{stat}(Y^*) &= Y''_{dyn}(Y^*) \\ Y'''_{stat}(Y^*) &= Y'''_{dyn}(Y^*). \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Le ménisque statique est une chaînette (Éq. (1.12)) dont l'équation, dans les variables adimensionnées, s'écrit :

$$1 + \frac{e}{b}Y = \text{ch} \left(\frac{e}{b} \frac{(X - X_0)}{Ca^{1/3}} \right).$$

En dérivant cette expression jusqu'au troisième ordre (et pour $Y \ll b/e$), on obtient les relations suivantes :

$$e = b Ca^{2/3} Y'' . \quad (\text{B.3a})$$

$$Ca^{2/3} = \frac{Y'''}{Y'(Y'')^2} . \quad (\text{B.3b})$$

Au raccord Y^* , les dérivées de Y_{dyn} doivent vérifier les relations (B.3). On remarquera que la première de ces relations est la loi de Landau, avec la courbure choisie non pas en l'infini, mais au raccord Y^* .

Résolution numérique

La deuxième difficulté du calcul provient du fait que l'équation différentielle dépend du résultat recherché. En effet l'épaisseur (inconnue) e y est dissimulée, dans l'expression du nombre de Reynolds.

Pour lever cette difficulté, nous avons intégré numériquement l'équation (B.1) en considérant la quantité $1/5 Re Ca^{1/3}$ comme un paramètre nommé C . On obtient ainsi, pour chaque valeur de C , un profil $Y(X)$. L'épaisseur étant déterminée par la courbure au raccord, nous avons tracé sur la figure 93 la variation de la courbure du profil en fonction de l'épaisseur pour différentes valeurs du paramètre C . Pour $C = 0$, on retrouve le résultat de Landau : Y'' tend vers 1,34 quand Y tend vers l'infini. Pour C positif, la courbure diverge logarithmiquement avec l'épaisseur.

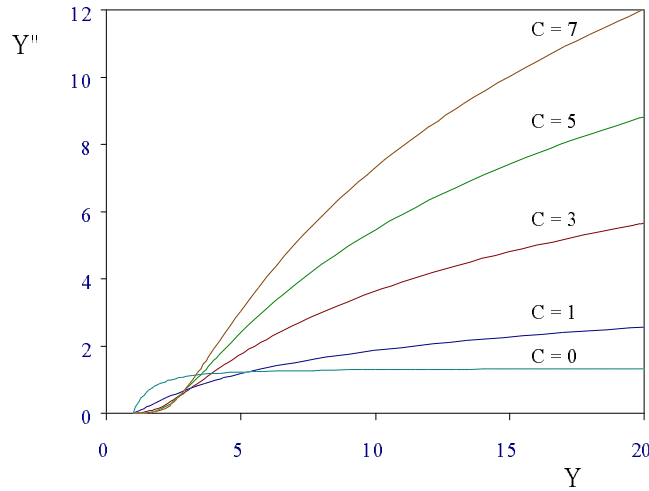


Figure 93. Intégration de l'équation (B.1), en traitant la quantité $1/5 Re Ca^{1/3}$ comme un paramètre noté C .

[Integration of equation (B.1), treating the quantity $1/5 Re Ca^{1/3}$ as a parameter noted C .]

La dernière étape consiste à expliciter le raccord Y^* . Pour un nombre capillaire donné, il faut chercher dans la collection des quadruplets $(Y, Y', Y'', Y''')_C$ celui qui vérifie la relation (B.3b). La relation (B.3a) donne alors l'épaisseur du film entraîné, à C donné. Il reste à vérifier que cette épaisseur est égale à celle obtenue à partir de la valeur de C , à savoir :

$$\frac{e}{b} = 5 \frac{\eta^2}{\rho \gamma b} C Ca^{-4/3}. \quad (\text{B.4})$$

Sur la figure 94, nous avons reporté la trace des couples $(Ca, e/b)$ obtenus par intégration numérique, pour différentes valeurs de C .

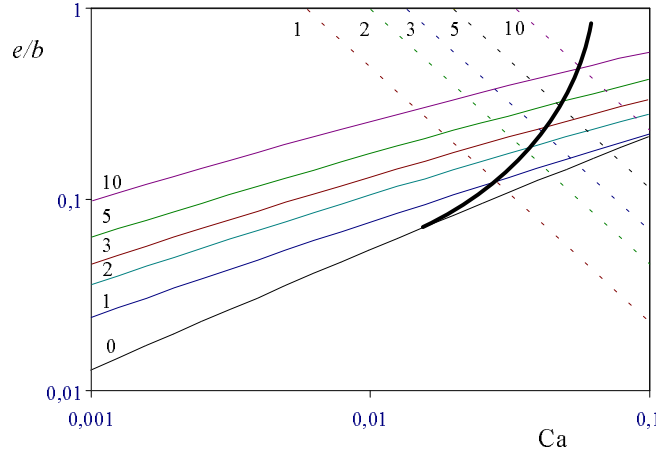


Figure 94. Solution numérique pour différentes valeurs du paramètre C (allant de 1 à 10). La courbe indiquée 0 est la solution de Landau. Les courbes en tirets sont l'équation (B.4), qui, quand elles interceptent les courbes croissantes (solutions de (B.3)) donnent l'épaisseur du film.

[Numerical solution for different values of C (from 0 to 10). $C = 0$ is the Landau case. The dotted lines (Eq. (B.4)) give the film thickness when intercepting the increasing lines (solutions of (B.3)).]

Pour connaître la dépendance réelle de l'épaisseur avec la vitesse (et donc avec Ca), nous devons intercepter ce faisceau de courbes avec celui engendré par l'équation (B.4). Il est tracé sur la figure en prenant les paramètres correspondant à l'eau pure et à une fibre de rayon $b = 63,5 \mu\text{m}$.

L'intersection des deux faisceaux de courbes donne donc la variation de l'épaisseur du film d'eau emporté par une fibre de $63,5 \mu\text{m}$ de rayon. À première vue, le résultat semble conforme aux observations du chapitre 3 : on retrouve le comportement divergent de l'épaisseur avec la vitesse. En fait, si l'on confronte ce calcul aux résultats expérimentaux, l'accord est assez médiocre, comme en témoigne la figure 95.

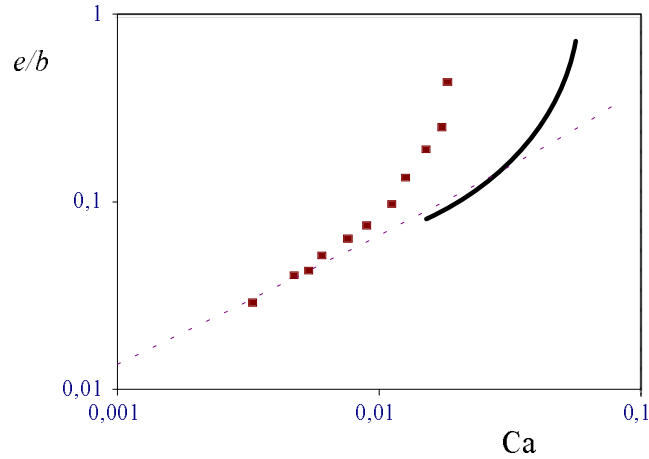


Figure 95. Comparaison de la courbe numérique obtenue sur la figure 94 est des données expérimentales (carrés noirs), pour le retrait d'une fibre de $63,5 \mu\text{m}$ de rayon tirée d'un bain d'eau pure.

[Comparison between the numerical curve obtained in Figure 94 and data (black squares) obtained by drawing a nickel wire of radius $63.5 \mu\text{m}$ out of pure water. The fit is not really convincing.]

On peut sans doute critiquer deux points dans cette approche. D'une part, nous supposons que le raccord entre les ménisques dynamique et statique se fait à une épaisseur petite devant le rayon b de la fibre, ce qui n'est plus vrai au moment de la divergence. D'autre part, quand l'épaisseur e n'est plus négligeable devant le rayon b de la fibre, le ménisque statique est lui-même déformé. Toutefois le raccord entre la zone où se fabrique le film et le réservoir se fait toujours dans une zone où les écoulements sont faibles et qui par conséquent garde une surface de courbure nulle. L'équation du ménisque statique doit donc s'écrire :

$$h_{stat}(z) = h_0 \text{ch} \left(\frac{z - z_0}{h_0} \right)$$

où h_0 est maintenant une inconnue (dans la limite $e \ll b$, $h_0 = b$).

Références

- [1] A.W. Adamson, *Physical chemistry of surfaces* (John Wiley, 1982).
- [2] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular theory of capillarity* (Clarendon Press, 1982).
- [3] H. Bouasse, *Capillarité et phénomènes superficiels* (Delagrave, 1924).
- [4] P.-G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985) ; J.F. Joanny, *Le mouillage*, Thèse, Université Paris VI, 1985.
- [5] M.E.R. Shanahan, P.-G. de Gennes, L'arête produite par un coin liquide près de la ligne triple de contact solide/liquide/fluide, *C. R. Acad. Sci.* **302**, 517 (1986).
- [6] J.F. Joanny, P.-G. de Gennes, A model for contact angle hysteresis, *J. Chem. Phys.* **81**, 552 (1984) ; É. Raphaël, P.-G. de Gennes, Dynamics of wetting with non ideal surfaces, *J. Chem. Phys.* **90**, 7577 (1989).
- [7] R.E. Johnson, R.H. Dettre, Contact angle hysteresis. I. Study of an idealized rough surface, *Adv. Chem. Ser.* **43**, 112 (1964) ; R.H. Dettre, R.E. Johnson, Contact angle hysteresis. II. Contact angle measurements on rough surface, *Adv. Chem. Ser.* **43**, 136 (1964).
- [8] D. Quéré, *Fibres et capillaires mouillés*, Thèse, Université Paris VI, 1989.
- [9] D.F. James, The meniscus on the outside of a small circular cylinder, *J. Fluid Mech.* **63**, 657 (1974).
- [10] K.J. Ruschak, Coating flows, *Ann. Rev. Fluid Mech.* **17**, 65 (1985).
- [11] A.R. Paterson, *A first course in fluid dynamics* (Cambridge University Press, 1983).
- [12] V.G. Levich, *Physical hydrodynamics* (Prentice-Hall, 1962).
- [13] P. Groenveld, High capillary number withdrawal from viscous newtonian liquids by flat plates, *Chem. Eng. Sci.* **25**, 33 (1970).

- [14] L. Landau, B. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Physicochim. USSR* **17**, 42 (1942).
- [15] B. Derjaguin, On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying, *Acta Physicochim. USSR* **20**, 349 (1943).
- [16] H. Jeffreys, The draining of a vertical plate, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 204 (1930).
- [17] D.A. White, J.A. Tallmadge, A Theory of Withdrawal of Cylinders from Liquid Baths, *A.I.Ch.E. Journal* **12**, 333 (1966).
- [18] F.P. Bretherton, The motion of long bubbles in tubes, *J. Fluid Mech.* **10**, 166 (1961).
- [19] G.I. Taylor, Deposition of viscous fluid on the wall of a tube, *J. Fluid Mech.* **10**, 161 (1961).
- [20] D.A. Reinelt, P.G. Saffman, The penetration of a finger into a viscous fluid in a channel and tube, *SIAM J. Sci. Sta. Comput.* **6**, 542 (1985).
- [21] F.S. Goucher, H. Ward, The thickness of liquid films formed on solid surfaces under dynamic conditions, *Phil. Mag.* **44**, 1002 (1922).
- [22] B.J. Carroll, J. Lucassen, Capillarity-controlled entrainment of liquid by a thin cylindrical filament, *Chem. Eng. Sci.* **28**, 23 (1973).
- [23] D. Quéré, J.M. di Meglio, F. Brochard-Wyart, Making van der Waals films on fibers, *Europhys. Lett.* **10**, 335 (1989).
- [24] R.N. Marchessault, S.G. Mason, Flow of Entrapped Bubbles through a Capillary, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 79 (1960).
- [25] J.D. Chen, Measuring the Film Thickness Surrounding a Bubble inside a Capillary, *J.C.I.S.* **109**, 341 (1986).
- [26] A. de Ryck, *Le mouillage dynamique d'une fibre*, Thèse, Université Paris VI, 1994.
- [27] A. de Ryck, D. Quéré, Fibres tirées d'un bain, *C. R. Acad. Sci.* **316**, 1045 (1993).
- [28] T. Blake, Wetting kinetics - how do wetting lines move?, *AICHE International Symposium on the mechanics of thin film coating*, Paper 1a, New Orleans, 1988.
- [29] P.-G. de Gennes, Deposition of Langmuir-Blodgett layers, *Col. Polym. Sci.* **264**, 463 (1986).
- [30] P.A. Thomson, M.O. Robbins, Simulations for contact line motion, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 766 (1989).

- [31] E. Dussan, E. Ramé, S. Garoff, On identifying the appropriate boundary conditions at a moving contact line, *J. Fluid Mech.* **230**, 97 (1991).
- [32] G. Yarnold, B. Mason, *Proc. Phys. Soc. (London) B* **62**, 121 (1949).
- [33] R.G. Cox, *J. Fluid Mech.* **168**, 169 (1986).
- [34] O.V. Voinov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Mekh. Zhidk. Gaza* **5**, 76 (1976).
- [35] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, Dynamics of partial wetting, *Ad. Col. Interf. Sci.* **39**, 1 (1992).
- [36] E. Ruckenstein, Dynamics of partial wetting, *Langmuir* **8**, 3038 (1992).
- [37] T.D. Blake, K. J. Ruschak, A maximum speed of wetting, *Nature* **282**, 489 (1979) ; R. Burley, B.S. Kennedy, An experimental study of air entrainment, *Chem. Eng. Sci.* **31**, 901 (1976) ; R. Burley, R.P.S. Jolly, Entrainment of air into liquids by a high speed continuous solid surface, *Chem. Eng. Sci.* **39**, 1357 (1984).
- [38] J.G. Petrov, R.V. Sedev, *Col. Surf.* **13**, 313 (1985) ; J.G. Petrov, *Col. Surf.* **17**, 283 (1986) ; R.V. Sedev, J.G. Petrov, *Col. Surf.* **34**, 197 (1988) ; R.V. Sedev, J.G. Petrov, *Col. Surf.* **53**, 147 (1991) ; R.V. Sedev, J.G. Petrov, *Col. Surf.* **62**, 141 (1992).
- [39] D. Quéré, Sur la vitesse minimale d'étalement forcé en mouillage partiel, *C. R. Acad. Sci.* **313**, 313 (1991) ; D. Quéré, É. Archer, The trail of the drops, *Europhys. Lett.* **24**, 761 (1993).
- [40] A. de Ryck, D. Quéré, Quick Forced Spreading, *Europhys. Lett.* **25**, 187 (1994).
- [41] A. de Ryck, D. Quéré, Inertial coating of a fibre, *J. Fluid Mech.* **311**, 219 (1996).
- [42] A.J. Soroka, J.A. Tallmadge, A test of the Inertial Theory for Plate Withdrawal, *A.I.Ch.E. Journal* **17**, 505 (1971).
- [43] J.A. Tallmadge, Limitations of Groenvelt thickness expression for high capillary withdrawal, *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1130 (1971).
- [44] R.P. Spiers, C.V. Subbaraman, W.L. Wilkinson, Free coating of a liquid onto a vertical surface, *Chem. Eng. Sci.* **29**, 389 (1974).
- [45] M.N. Esmail, R.L. Hummel, Nonlinear Theory of Free Coating onto a Vertical Surface, *A.I.Ch.E. Journal* **21**, 958 (1975).
- [46] A. de Ryck, D. Quéré, Gravity and inertia effects in plate coating, *J.C.I.S. (à paraître)*.

- [47] A. de Ryck, D. Quéré, Entraînement visco-inertiel de liquide par un fil, C. R. Acad. Sci. **317**, 891 (1993).
- [48] A. Koulago, V. Shkadov, A. de Ryck, D. Quéré, Film entrained by a fiber quickly drawn out of a liquid bath, Phys. Fluids **7**, 1221 (1995).
- [49] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, 1959).
- [50] D.J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (Butterworths, 1966).
- [51] J.W. Gibbs, *Collected Works I* (Longmans, Green, New York, 1928).
- [52] G. Teletzke, H.T. Davis, L.E. Scriven, Wetting hydrodynamics, Rev. Phys. Appl. **23**, 989 (1988).
- [53] C.W. Park, Influence of soluble surfactants on the motion of a finite bubble in a capillary tube, Phys. Fluids A **4**, 2335 (1992).
- [54] C.W. Park, Effects of insoluble surfactants on dip coating, J.C.I.S. **146**, 382 (1991).
- [55] G.M. Ginley, C.J. Radke, Influence of soluble surfactants on the flow of long bubbles through a capillary, ACS Symp. Ser. **396**, 480 (1989).
- [56] J. Ratulowski, H.C. Chang, Marangoni effects of trace impurities on the motion of long gas bubbles in capillaries, J. Fluid Mech. **210**, 303 (1990).
- [57] D. Quéré, A. de Ryck, O. Ou Ramdane, Coating from a surfactant solution, Europhys. Lett. **37**, 305 (1997).
- [58] L.W. Schwartz, H.M. Princen, A.D. Kiss, On the motion of bubbles in capillary tubes, J. Fluid Mech. **172**, 259 (1986) ; É. Archer, *Mouillage dynamique d'une capillaire en Téflon*, Mémoire de DEA, Université de Paris VI, 1992.
- [59] I.D. Robb, Polymer/Surfactant Interactions, Surf. Sci. Ser. **11**, 109 (1981).
- [60] O. Ou Ramdane, *Mouillage dynamique d'une fibre dans une solution de tensioactifs*, Mémoire de DEA, Université Paris VI, 1995.
- [61] O. Ou Ramdane, D. Quéré, The thickening factor in Marangoni coating, Langmuir **13**, 2911 (1997)
- [62] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena* (Academic Press, 1963).
- [63] F. Restagno, *Mouillage dynamique d'une fibre tirée hors d'une solution de tensioactifs*, Mémoire de DEA, Université Paris VI, 1996.
- [64] R.M. Weinheimer, D.F. Evans, E.L. Cussler, Diffusion in Surfactant Solutions, J.C.I.S. **80**, 357 (1981).

- [65] A. de Ryck, D. Quéré, Fluid coating from a polymer solution, *Langmuir* **14**, 1911 (1998).
- [66] W.F. Polik, W. Burchard, Static light scattering from aqueous polyethylene oxide solutions, *Macromol.* **16**, 982 (1983).
- [67] R.L. Powell, W.H. Schwarz, Rheological properties of polyethylene oxide solutions, *Rheol. Acta* **14**, 729 (1975).
- [68] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids* (John Wiley, 1977).
- [69] G.V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, *Rheology of Polymers* (Mir publishers, 1980).
- [70] R. Bruinsma, J.-M. di Meglio, D. Quéré, S. Cohen-Addad, Formation of soap films from polymer solutions, *Langmuir* **8**, 3161 (1992).
- [71] C. Gutfinger, J.A. Tallmadge, Films of non-newtonian fluids adhering to flat plates, *A.I.Ch.E. Journal* **11**, 403 (1965).
- [72] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surfaces forces* (Academic Press, 1985) ; V.G. Babak, Principes physico-chimiques de la maîtrise de la rupture des émulsions, *RGRA* **754**, 17 (1997).
- [73] J. Bibette, Depletion interactions and fractionated crystallization for polydisperse emulsion purification, *J.C.I.S.* **147**, 474 (1991).
- [74] F.C. Morey, Thickness of a film adhering to a surface slowly withdrawn from the liquid, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **25**, 385 (1940).
- [75] J.J. Rossum, Viscous lifting and drainage of liquids, *Appl. Sci. Res. Sect. A* **7**, 121 (1958).
- [76] H.E. Huppert, Flow and instability of a viscous current down a slope, *Nature* **300**, 427 (1982).