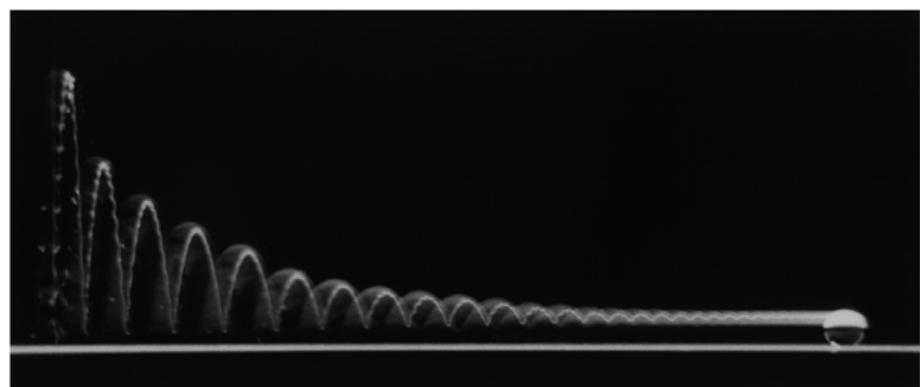


LE MOUILLAGE NUL (OU PRESQUE)

DAVID QUÉRÉ, JOSÉ BICO & DENIS RICHARD

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Collège de France,
75231 Paris Cedex 05.*



La recherche et la mise au point de surfaces non-mouillantes, en particulier vis-à-vis de l'eau, est un enjeu important de la science des interfaces. Idéalement, de telles surfaces doivent avoir des propriétés d'évacuation ou de séchage qui les rendent intéressantes pour bien des applications pratiques (revêtements de salles de bain, flacons, vitres, matériaux imperméables, *etc.*). Les tentatives dans ce domaine ont donc été nombreuses, depuis une cinquantaine d'années, et très vite l'idée a été d'associer à des propriétés d'hydrophobie "banales" de la rugosité [1]. En effet, l'action conjuguée de ces deux ingrédients conduit, dans certains cas, à des propriétés dites de super-hydrophobie, c'est-à-dire à des angles de contact apparents supérieurs à 160°, qui donnent à une goutte posée l'aspect d'une perle [2]. Ceci s'observe sur certains matériaux naturels, comme les feuilles de nénuphar ou les plumes de canard, où les photos au microscope électronique révèlent l'existence de *textures microniques* à la surface solide, couvertes d'une mince pellicule de cire qui assure leur hydrophobie [3].

Une première question est donc de comprendre comment une texture renforce l'hydrophobie d'un matériau hydrophobe – ce qui peut ensuite aider à définir des designs de surface conduisant à de tels effets. Nous décrirons ensuite les propriétés d'usage de ces matériaux, en nous concentrant sur deux situations communes pour une goutte, qui sont le déversement d'une pente et l'impact.

Statique

Posée sur une surface lisse et homogène chimiquement, une goutte rejoint ce solide avec un angle de contact qui dépend des valeurs des différentes tensions de surface en jeu. En effet, chacune de ces tensions tire sur la ligne de contact, ligne de coexistence des trois phases solide, liquide et vapeur, afin de réduire l'aire de l'interface qui lui est associée. L'angle est donc une propriété locale, que l'on déduit de l'équilibre de ces tensions (loi de Young). Une surface hydrophobe sera par définition une surface pour laquelle l'angle de contact (vis-à-vis de l'eau) sera supérieur à 90°. Les surfaces lisses les plus hydrophobes que l'on sait réaliser ont des angles de contact de l'ordre de 120°.

Le mécanisme principal qui est (selon nous) responsable d'une amplification de l'hydrophobie par la rugosité est le piégeage d'air sous la goutte [4]. Plus le solide sous la goutte est aéré, plus celle-ci a l'allure d'une goutte d'eau dans l'air, qui est sphérique. La question pratique est donc de définir sous quelles conditions on peut promouvoir le piégeage de poches d'air sous la goutte. Il faut pour cela que le design de la surface permette aux nombreuses interfaces liquide/vapeur (qui limitent ces poches d'air) de rejoindre la surface solide avec l'angle de Young, pour satisfaire la condition (locale) d'équilibre de chacune des lignes de contact. La Figure 1a montre l'exemple d'une surface à la rugosité sinusoïdale. On comprend aisément qu'à longueur d'onde donnée, seules les déformations d'amplitude assez élevée permettront aux interfaces liquide/vapeur de rejoindre le solide avec un angle de Young θ de 120° . En terme de rugosité, qui est le rapport de la surface réelle du solide sur sa surface projetée, il existera donc pour ce motif un seuil au-delà duquel le piégeage d'air sera possible.

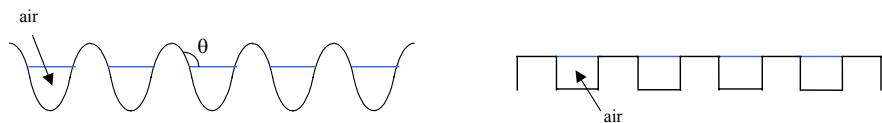


Figure 1

On peut arriver au même résultat en élaborant des matériaux à la texture plus géométrique. Une surface solide avec un motif en créneaux (Figure 1b), par exemple, permet le piégeage d'air, la ligne de contact s'accrochant sur les angles des créneaux : microscopiquement, l'angle droit des créneaux est une portion de surface dont la pente passe continûment de l'horizontale à la verticale, et la ligne de contact se positionne à l'endroit où la condition de Young est satisfaite. Pour une surface crénelée et un angle de Young supérieur à 90° , il existe toujours un tel endroit. La Figure 2 montre une goutte d'eau sur une surface hydrophobe à créneaux : on observe bien un comportement super-hydrophobe (angle de 170°). Des modèles simples permettent calculer ces angles de contact apparents et de rendre compte quantitativement de cet effet, à condition de considérer que l'échelle de rugosité est très inférieure à la taille des gouttes (c'est le cas pour la Figure 2, où la gouttelette de 100 microns repose sur des créneaux de 1 micron).

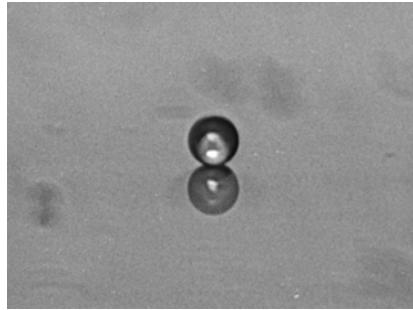


Figure 2

Un point important, souligné par Mahadevan et Pomeau [5], est que même dans une situation idéale de pure hydrophobie (angle de contact de 180°), il existe une petite zone de contact entre le liquide et le solide : à cause de son poids, la goutte se déforme un peu, de façon à abaisser son centre de gravité. La tension de surface du liquide γ s'oppose à cette déformation, et de la prise en compte de ces deux effets antagonistes, on peut déduire la taille de la zone de contact : elle varie comme R^2/ℓ , où R est le rayon de la goutte et ℓ la longueur capillaire ($\ell = \sqrt{\gamma/\rho g}$; ρ désigne la masse volumique du liquide). Cette loi est valable tant que la gravité n'est pas assez importante pour transformer la goutte en flaque, c'est-à-dire tant que R est inférieur à ℓ , qui vaut quelques millimètres.

Dévalements

Pour une gouttelette de 1 millimètre de diamètre, le rayon du contact ne vaudra qu'une centaine de microns. La friction d'une goutte sera donc faible, et les substrats super-hydrophobes auront la propriété d'évacuer de manière efficace les liquides qui ne les mouillent pas. Même des gouttes de glycérol, dont la viscosité vaut 1000 fois celle de l'eau, dévalent rapidement de tels solides en pente. Mais le plus amusant est qu'ils le font d'autant plus vite que la goutte est petite ! Ceci révèle une loi de friction très anormale, puisque la force motrice (le poids) augmente comme le cube de la taille des gouttes. Une telle loi a été imaginée par Mahadevan et Pomeau, à partir de leur modèle statique : ils déduisent de la surface de contact, qui augmente comme R^4 , une friction suivant la même puissance de R ,

et donc une vitesse inversement proportionnelle à la taille de la goutte. Dans le même temps, ils postulent que seule la zone de contact dissipe de l'énergie, le reste de la goutte étant en rotation solide [5]. Ce dernier point s'avère aussi bien vérifié par l'expérience : en plaçant une petite bulle sous la surface d'une goutte, nous avons pu suivre sa trajectoire le long de la descente [6]. Ce relevé fait l'objet de la Figure 3.



Figure 3

On voit que les points expérimentaux suivent une cycloïde, tracée en trait continu (en tenant compte du fait que la bulle n'est pas exactement à la périphérie de la goutte) : le roulement est donc bien avéré !

Une goutte d'eau, qui est 1000 fois moins visqueuse, dévale encore beaucoup plus vite un solide en pente. On a porté sur la Figure 4 la position d'une goutte en fonction du temps (points noirs) et comparé son dévallement à celui d'une bille d'acier de même taille (carrés blancs).

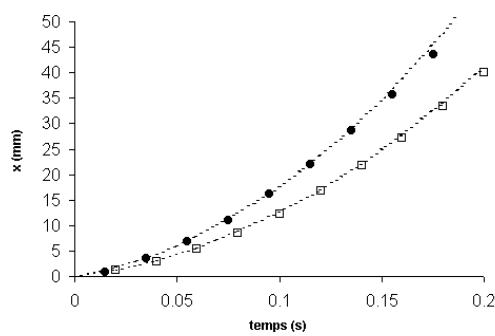


Figure 4

On constate qu'une goutte est évacuée plus vite qu'une bille ! Sa position suit très précisément la loi de la chute libre (tracée en pointillés), écrite dans le champ de gravité $g \sin\alpha$ (notant α la pente du solide). La bille est également en accélération uniforme, mais sa vitesse est moins grande à cause de sa rotation. L'efficacité de ces solides pour évacuer l'eau est donc particulièrement remarquable.

À temps plus long (ce qui correspond physiquement au temps de diffusion de la couche limite visqueuse sur le diamètre de la goutte), la vitesse devient constante, et sa valeur (typiquement quelques mètres par seconde) très élevée. Le mouvement se complique (des marqueurs dans la goutte montrent que de la rotation s'installe), et la conséquence la plus spectaculaire de ces différents faits est que la goutte (sphérique au départ) prend des formes étonnantes. La Figure 5 montre ce devient une goutte d'eau millimétrique après un mètre de dévalement sur une pente à 60° .

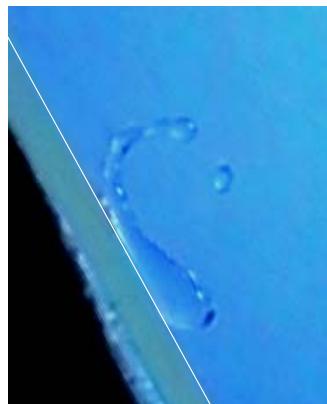


Figure 5

La vitesse de cette goutte est de 3 m/s, si bien que le nombre de Weber (qui compare inertie et capillarité) vaut environ 50. On comprend dans ces conditions que la goutte ne reste pas sphérique, et nous tentons actuellement de comprendre comment un mélange de friction et de rotation (qui, en centrifugeant la goutte, peut installer une queue toroïdale à l'arrière) engendre de telles formes.

Impacts

Nous avons également étudié l'impact de gouttes d'eau sur des substrats superhydrophobes. La Figure 6 montre ce qui se passe à faible vitesse (ici 5 cm/s) : la goutte arrive, se déforme en rencontrant le solide, puis se recompose et rebondit. Le rebond est intègre, puisqu'elle laisse le solide sec derrière elle. Remarquons aussi que l'angle de contact reste bloqué à 180° pendant l'impact : l'énergie cinétique de la goutte se stocke principalement en énergie de surface (la déformation reste elle-même modeste, dans la limite des petits nombres de Weber dont la Figure 6 est un exemple), si bien que le choc est remarquablement élastique : les coefficients de restitution déduits de ces expériences sont de l'ordre de 0,9.

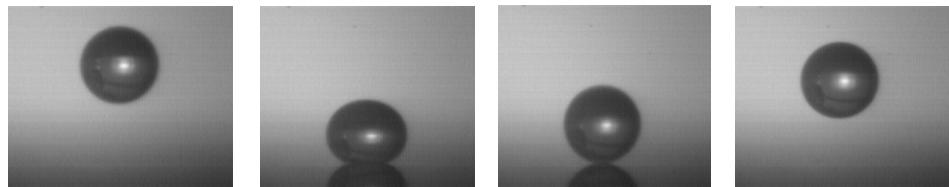


Figure 6

Même si ces valeurs sont très élevées (elles permettent à une gouttelette de rebondir de nombreuses fois avant de s'immobiliser), elles sont néanmoins significativement inférieures à 1. En étudiant plus précisément ces chocs, nous avons montré que la présence du solide impose un gradient de vitesse dans la goutte, qui du coup décolle en vibrant – de l'énergie cinétique de translation est ainsi transférée en énergie interne de vibration, ce qui limite l'élasticité du choc.

Dans le cas où l'impact est nettement plus violent (nombre de Weber de quelques dizaines), les déformations de la goutte à l'impact et au décollage sont beaucoup plus prononcées : une sorte de quille se forme, qui éjecte des petites gouttelettes, et les vibrations de cette quille, visibles dès qu'elle décolle, conduisent à des formes particulièrement insolites, comme le montre la Figure 7.

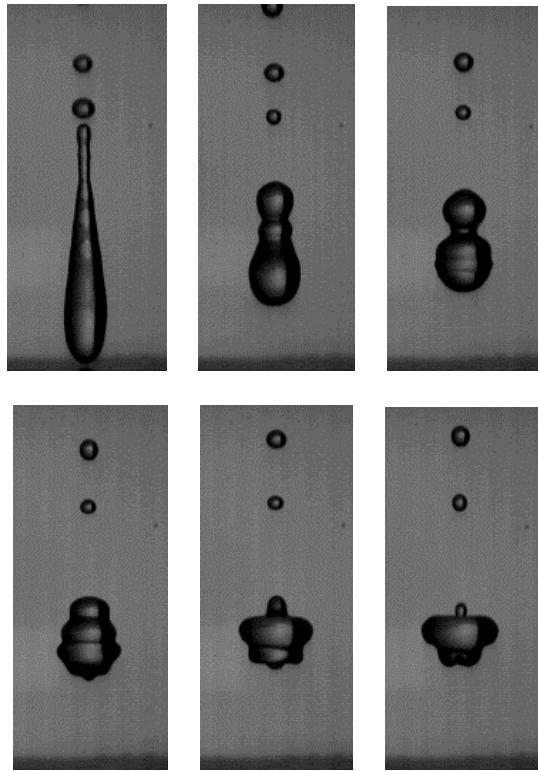


Figure 7

Nous avons enfin précisé certaines caractéristiques de ces rebonds, comme le temps de contact avec le solide. Les résultats sont remarquablement simples, malgré le caractère souvent très complexe de ce qui se passe pendant l'impact : le temps de contact, sur une large plage de vitesses d'impact V (de 20 à 250 cm/s) est *indépendant de V* . En revanche, il dépend de manière aiguë de la taille R de la goutte, puisqu'il augmente comme $R^{3/2}$. Ceci peut s'interpréter en équilibrant inertie et capillarité, ce qui confirme que la viscosité ne joue qu'un rôle négligeable dans ces chocs, au contraire de ce qui se passe pour les impacts classiques. Ce temps est le même que la période d'oscillation de la goutte quand elle bat en l'air, et il est remarquable qu'il ne dépende pas de l'amplitude de ces déformations (que conditionne la vitesse d'impact), dans la limite où elles sont grandes.

Une des caractéristiques récurrentes de la physique de la matière molle est sa capacité à engendrer des états ambigus. Le mouillage nul n'échappe pas à cette règle : on y a vu un liquide newtonien, l'eau, se comporter en trois occasions (un peu) comme un solide : posée sur un substrat super-hydrophobe, une goutte évoque une perle ; glissant sur une pente, elle accélère uniformément ; lancée contre, elle rebondit comme un ballon. Mais le charme de ces perles tient finalement à leur nature liquide, qui leur confère des modes de déformation variés et intrigants. Ce qu'on observe alors n'est pas dans la continuité de ce qui se passe à angle de contact plus faible : l'absence de ligne de contact est responsable de comportements spécifiques, comme les rebonds quasi-élastiques. D'un point de vue plus pratique, soulignons enfin le potentiel de ces surfaces, qui ont la propriété de rester sèches si on les expose à un liquide. C'est finalement une conclusion dont on nous pardonnera le caractère tautologique : le mouillage nul mérite bien son nom.

Nous remercions Christian Marzolin et Christophe Clanet pour leur aide précieuse.

Références

- [1] JOHNSON R.E. et DETTRE R.H., in *Contact angle, Wettability and Adhesion, Advances in Chemistry Series* **43**, 112 (1964).
- [2] ONDA T., SHIBUCHI S., SATOH N. et TSUJII K. *Langmuir* **12**, 2125 (1996).
- [3] NEINHUIS C. et BARTHLOTT W. *Annals of Botany* **79**, 667 (1997).
- [4] BICO J., MARZOLIN C. et QUÉRÉ D. *Europhys. Lett.* **47**, 220 (1999).
- [5] MAHADEVAN L. et POMEAU Y. *Phys. Fluids* **11**, 2449 (1999).
- [6] RICHARD D. et QUÉRÉ D. *Europhys. Lett.* **48**, 286 (1999).

Légendes des figures

0. Rebond d'une goutte millimétrique sur une surface super-hydrophobe. La photographie est prise avec un long temps d'exposition (de l'ordre de la seconde), qui permet de développer l'ensemble de la trajectoire de la goutte, quand on la lâche d'un centimètre sur un plan très légèrement incliné.
1. Différentes textures pouvant conduire au piégeage d'air sous la goutte. L'angle θ est l'angle de Young (supposé obtus, de l'ordre de 120°), et il existe dans les deux cas une position permettant à chaque ligne de contact de rejoindre le solide avec l'angle θ .
2. Goutte d'eau (rayon de 100 microns) sur une surface hydrophobe texturée en crêneaux (à l'échelle du micron). L'angle apparent est de 167° . (*Cliché Christian Marzolin.*)
3. Trajectoire d'une bulle (taille 100 microns) placée sous la surface d'une goutte millimétrique de glycérol, quand celle-ci dévale un substrat super-hydrophobe en pente. La trajectoire est ajustée par une cycloïde, tracée en trait plein, ce qui montre que la goutte a (quasi) un mouvement de rotation solide.
4. Position d'une goutte d'eau millimétrique placée à $t = 0$ sur un substrat non-mouillant en pente (points noirs). Sa trajectoire, pendant les premiers centimètres, obéit à la loi de la chute libre, tracée en pointillés. La goutte alors glisse, au contraire d'une bille solide de même taille qui, elle, roule, comme le montre l'ajustement par une loi de chute libre avec rotation (carrés blancs et pointillés).
5. Allure d'une goutte d'eau sur un même plan, après un mètre de dévallement sur un plan incliné à 60° dont on a surligné la surface. La vitesse de la goutte, jointe à la rotation qui s'installe, provoque de notables changements de forme.
6. Positions successives d'une goutte d'eau millimétrique lâchée sur un substrat non-mouillant. Les photographies, prises à la caméra rapide (9000 images par seconde) montrent la goutte à son point de départ (on en déduit une vitesse d'impact de 5 cm/s), à son point de déformation maximum (1,1 ms après l'impact), au moment du décollage (2,5 ms après l'impact) et au sommet de sa trajectoire (on déduit de ce point un coefficient de restitution de 0,88 pour le choc).
7. Décollage d'une goutte d'eau un peu plus grosse (rayon de 1,8 mm) ayant impacté une surface nettement plus vite (à 80 cm/s). On voit l'allure de la goutte au moment du décollage (elle est nettement déformée et émet des gouttelettes vers le haut) et ses modes de vibration après le décollage. Si on note $t = 0$ le moment du décollage, les photos sont prises en $t = 10$ ms, $t = 12$ ms, $t = 14$ ms, $t = 16$ ms et $t = 17$ ms.