Etude expérimentale modèle de l'imbibition capillaire de substrats poreux à volume et structure de pores ajustables

Dorra Dallel

▶ **To cite this version:**

Dorra Dallel. Etude expérimentale modèle de l'imbibition capillaire de substrats poreux à volume et structure de pores ajustables. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2012. Français. NNT : 2012MULH4415 . tel-00870951

HAL Id: tel-00870951

https://theses.hal.science/tel-00870951

Submitted on 8 Oct 2013

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.

Année 2012

Université de Haute Alsace
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Discipline : Chimie des Matériaux

Par

Dorra BEN JAZIA DALLEL

Etude expérimentale modèle de l'imbibition capillaire de substrats poreux à volume et structure de pores ajustables

Soutenance publique le 05 Décembre 2012 devant le jury composé de :

Mme	Dominique DUPUIS	Université de Haute Alsace	Présidente
MM.	Ahmed HAMRAOUI	Institut Rayonnement Matière de Saclay	Rapporteur
	Jean-Luc REHSPRINGER	Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg	Rapporteur
	Jean-Marc SENECOT	OCV Chambéry International	Examinateur
	Hamidou HAIDARA	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse	Directeur de thèse
	Yves HOLL	Institut Charles Sadron -Strasbourg	Co-directeur de thèse
	Laurent VONNA	Institut de Science des Matériaux de Mulhouse	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire est inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS) et l'Institut Charles Sadron (ICS-CNRS) de Strasbourg. Il a été cofinancé par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et la Région Alsace.

Je remercie tout d'abord Dimitri IVANOV et Cathie VIX, qui se sont succédés à la direction de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire pendant la durée de ma thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Hamidou HAIDARA, qui a codirigé mes travaux de thèse, pour avoir accepté de m'encadrer, pour sa présence et sa disponibilité, ses conseils et ses compétences. Nos longues discussions m'ont été d'un précieux apport. C'était un réel plaisir de travailler sous sa direction.

Je remercie chaleureusement Yves HOLL, co-directeur de ma thèse, pour la qualité de son encadrement et pour ses conseils et remarques pertinentes.

Je remercie sincèrement Laurent VONNA, qui a coencadré ce travail et lui a accordé tout son intérêt en mettant à ma disposition toutes ses compétences scientifiques. Il a fait preuve de beaucoup de disponibilité, de patience, d'optimisme et d'humanité. Je ne le remercierai jamais assez.

J'exprime toute ma gratitude à Jean-Luc REHSPRINGER, Chargé de recherche (CNRS) au Département de Chimie et des Matériaux Inorganiques (DCMI) à Strasbourg et Ahmed HAMRAOUI, maître de conférences à l'Université Paris-Descartes (Institut Rayonnement Matière de Saclay) pour avoir accepté la charge d'être rapporteurs de ce mémoire. Je suis particulièrement sensible à l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.

Mes remerciements sont aussi adressés à Jean-Marc SENECOT, Product Developer Leader à OCV CHAMBERY INTERNATIONAL, pour avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

De même, je remercie très particulièrement Dominique Dupuis Professeur à l'Université de Haute Alsace (Ensisa Werner) de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury de ma thèse.

Parmi les innombrables personnes, qui m'ont aidé à achever ce travail, j'aimerais remercier : Luc DELMOTTE pour son précieux conseil relatif à la détermination de la porosité des pastilles. Hugues BONNET et Loïc VIDAL pour les superbes images MEB, pour leur sympathie et leur disponibilité. Simon GREE pour sa patience, et son aide dans les caractérisations Infra-rouge. Mes remerciements vont également à Gautier SCHRODJ pour les nombreux recuits thermiques et les mesures en DSC. Philippe KUNEMANN pour sa gentillesse et sa serviabilité. Patrick LAMIELLE pour le dispositif expérimental et pour les nombreux outils qu'il m'a prêtés et enfin Marie-Paule HIRN pour sa joie de vivre, son humour et ses mesures de BET.

Mes remerciements s'adressent aussi à Bénédicte LEBEAU-TALAMONA et Habiba NOUALI (Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée à l'IS2M) pour avoir pris le temps de faire les mesures en porosimétrie mercure et DLS, pour leur disponibilité sans faille et pour toutes les explications et interprétations.

Je remercie également Celine ARNOLD de l'Institut Charles Sadron pour sa gentillesse et pour toutes les synthèses des solutions colloïdales. Je remercie aussi Alain RAMEAU de l'Institut Charles Sadron pour les tests de GPC.

Mes meilleurs souvenirs de ces quelques années restent cependant liés à l'ambiance quasi-familiale qui règne au laboratoire. Je remercie donc toute l'équipe « Phénomènes de Mouillage et Auto-assemblage » dont j'ai fait partie durant les années de ma thèse : Karine MOUGIN, Mohammad RAJAB et Samer DARWICH. Le service administratif : Fabienne SORGATO, Christian DANIEL, Sylvie FORGET, Nathalie CASTELEIN, Joelle DANGY et Louisa IDIRI.

Je remercie tous les doctorants de l'IS2M pour leur ambiance bel enfant : Helena MARQUEZ, Jalal BACHAROUCHE, Ihab DIKA, Matthieu WAGNER, Perrine CALVEZ, Marie PALMERI.

Avant de finir, je tiens aussi à remercie mon ami Aissam AIROUDJ pour ses conseils, ses encouragements et son aide.

Je remercie enfin mon mari, mon adorable Lina, ma famille et mes amis qui m'ont constamment soutenu.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : a) Photographies (vue de dessus) de l'empreinte laissée après imbibition d'encre dans des papiers de différentes textures, b) et c) photographies du volume de sable imbibé par un agent neurotoxique respectivement vue de dessus, et après extraction du volume imbibé **16**

Figure I.2 : (a) et (b) Images de Microscopie Électronique à Balayage d'un assemblage de nanofibres de carbone **17**

Figure I.3 : (a) et (b) Images de Microscopie Électronique à Balayage d'un tissu en coton **17**

Figure I.4 : Images de Microscopie Électronique à Balayage de cellulose (a) vue de dessus, (b) vue en coupe **17**

Figure I.5 : Images de Microscopie Électronique à Balayage illustrant la modification de surface d'une roche par une croissance bactérienne **17**

Figure I.6 : Représentation schématique de différentes méthodes d'assemblages bidimensionnels de microbilles : (a) Schéma de l'évaporation classique d'une suspension colloïdale dans l'air. Les particules colloïdales vont s'accumuler au bord de la goutte par convection et dans le cas d'un ancrage de la ligne triple, (b) Schéma de l'étalement/séchage d'une suspension colloïdale sur tournette (spin-coating), (c) Représentation schématique de la technique de Langmuir-Blodgett qui peut s'appliquer à l'assemblage de microbilles, (d) Schéma de l'étalement/séchage d'une suspension colloïdale sur substrat immergé (dip-coating). Le schéma montre la dynamique de l'ensemble, avec v_w le taux de retrait du substrat, v_c le taux de croissance du cristal, j_w le flux d'eau, j_p le flux de particule, j_e le flux d'évaporation (h est l'épaisseur du cristal qui peut être en mono ou multicouches) **21**

Figure I.7 : Représentation schématique de différentes méthodes d'assemblage tridimensionnel de microbilles : (a) par sédimentation, (b) par centrifugation, (c) dispositif expérimental de la cellule électrophorétique, (d) dispositif expérimental de l'auto-assemblage sous confinement physique **22**

Figure I.8 : Schéma illustrant la définition de la tortuosité **24**

Figure I.9 : Modélisation des forces de cohésion entre les molécules à la surface et au sein d'un liquide **25**

Figure I.10 : Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface lisse d'un solide **26**

Figure I.11 : Mesure des angles d'avancée et de retrait d'un liquide sur une surface **26**

Figure I.12 : (a) une goutte déposée sur un solide lisse et homogène, (b) état de Wenzel : le liquide épouse la surface du solide texturé, (c) état de Cassie-Baxter : le liquide repose sur le sommet des aspérités du solide texturé **27**

Figure II.1 : Synthèse des particules de polystyrène **49**

Figure II.2 : Images en microscopie électronique à transmission des microbilles de PS : (a) d=419 nm, (b) d=722 nm, (c) d=920, (d) d=1210 nm et (e) d=2230 nm **50**

Figure II.3: Spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourrier des microbilles de polystyrène de 419 nm de diamètre **52**

Figure II.4 : Superposition des spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourrier des microbilles de différents diamètres **52**

Figure II.5: Courbes obtenues par DSC pour les microbilles de PS de différents diamètres, utilisées dans cette étude **53**

Figure II.6 : Représentation schématique de la procédure expérimentale permettant de réaliser des pastilles **55**

Figure II.7 : Images de microscopie électronique à balayage de la surface, et de la section des pastilles de microbilles de PS, après consolidation: (a-d) microbilles de PS de d=419 nm, (e-h) microbilles de PS de d=722 nm, (i-l) microbilles de PS de d=920 nm, (m-p) microbilles de PS de d=1210 nm, (q-s) microbilles de PS de d=2230 nm **57**

Figure II.8 : Porosité des pastilles mesurée par la méthode d'Archimède en fonction du diamètre des microbilles **58**

Figure II.9 : Résultats des mesures par porosimétrie mercure montrant (a) la variation de volume en fonction de la pression appliquée, et (b), la distribution cumulative des tailles de pores obtenue à partir des résultats de (a) **59**

Figure II.10 : Diamètre des pores déterminé par porosimétrie mercure, et calculé à partir d'un assemblage compact de sphères, en fonction du diamètre des microbilles **60**

Figure II.11 : Image de la surface réalisée par Microscopie à Force Atomique en mode intermittent, pour les différentes tailles de microbilles, avec une représentation du profil de hauteur correspond ainsi qu'une mesure de la rugosité **62**

Figure III.1 : Représentation schématique des différentes étapes de l'impact d'une goutte sur une surface faiblement mouillante: (a) la goutte percute le substrat, (b) s'étale, (c) se contracte et se déforme verticalement, puis (d) atteint son état d'équilibre **68**

Figure III.2 : Photographies obtenues avec une caméra ultra-rapide (9000 images/sec), de la déformation de gouttes millimétriques impactant une surface superhydrophobe (i.e. sans étalement sur le substrat) : (a) et (b) pour une vitesse d'impact de 11 cm/sec, correspondant à un nombre de Weber W_e = 0,07 << 1, et (c) et (d) pour une vitesse d'impact de 47 cm/sec correspondant à un nombre de Weber W_e = 1,2. (e) Pour des nombres de Weber encore plus grands (W_e = 18) la goutte peut éventuellement se fragmenter en gouttelettes **69**

Figure III.3 : Photographie d'un front de diffusion d'encre dans du papier (vue de dessus) **71**

Figure III.4 : Schéma du dispositif expérimental (goniomètre Krüss) **72**

Figure IIII.5 : Représentation schématique de la goutte et des paramètres géométriques décrivant son profil h(t), D(t) et θ (t) **73**

Figure III.6 : Maille élémentaire (en rouge) d'un assemblage hexagonal compact bidimensionnel de sphères (vue de dessus) **77**

Figure III.7: Tensions de surface des mélange d'eau et d'éthanol extrapolées et expérimentales en fonction de la concentration volumique en éthanol **78**

Figure III.8 : Angles de contact à l'avancée mesurés sur la surface de référence en polystyrène pour les différents mélanges eau/éthanol utilisés **80**

Figure III.9 : Forces capillaires en fonction de la concentration volumique d'éthanol dans l'eau déterminées à partir des angles de contact avançant mesurés sur la surface de référence **81**

Figure III.10 : Variation de la force capillaire en fonction de la concentration volumique d'éthanol dans l'eau, avec les angles de contact correspondants, et la force capillaire critique à partir de laquelle l'imbibition spontanée est observée **82**

Figure III.11 : Variation des diamètres normalisés des aires de contact des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique **85**

Figure III.12 : Variation de hauteurs normalisées des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique **85**

Figure III.13 : Variation des angles de contact des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique **85**

Figure III.14 : Variation des volumes normalisés des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique **86**

Figure IV.1 : Variation avec le temps des diamètres normalisés D/D_0 et des hauteurs normalisées h/h_0 des gouttes en fonction de la concentration en éthanol pour des microbilles de diamètre égal à: (a) d=419 nm, (b) d=722 nm, (c) d=920 nm, (d) d=1210 nm, (e) d=2230 nm **94**

Figure IV.2 : Présentation log-log de la variation avec le temps des profondeurs de pénétrations des gouttes en fonction de la concentration en éthanol pour des pastilles formés des microbilles de PS de diamètre :(a) d=419 nm, (b) d=722 nm, (c) d=920 nm, (d) d=1210 nm, (e) d=2230 nm **95**

Figure IV.3 : Variation en fonction des concentrations en éthanol des exposants n (a, b, c, d, e) et des préfacteurs a (a', b', c', d', e') obtenues à partir du fit de la fonction at^n de la profondeur de pénétration pour toutes les tailles de microbilles de PS **96**

Figure IV.4 : Variation avec le temps des diamètres normalisés D/D_0 et des hauteurs normalisées h/h_0 des gouttes pour toutes les pastilles de PS élaborées en fonction de la concentration volumique en éthanol : (a) 30% vol, (b) 40% vol, (c) 50% vol, (d) 60% vol, (e) 70% vol, (f) 80% vol, (g) 90% vol **97**

Figure IV.5 : Présentation log-log de la variation avec le temps des profondeurs de pénétrations des gouttes en fonction de la taille des microbilles de PS et pour toutes les concentrations volumiques d'éthanol dans l'eau : (a) 30%, (b) 40%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 70%, (f) 80% et (g) 90% **98**

Figure IV.6 : Variation en fonction des diamètres de microbilles de PS des exposants n (a, b, c, d, e) et des préfacteurs a (a', b', c', d', e') obtenues à partir du fit de la fonction at^n de la profondeur de pénétration pour toutes les concentrations en éthanol dans l'eau **99**

Figure IV.7 : Variation en fonction des concentrations en éthanol des exposants n (a) et des préfacteurs a (b) obtenues à partir du fit de la fonction at^n de la profondeur de pénétration **100**

Figure IV.8 : Variation en fonction de la taille des microbilles de PS des exposants n (a) et des préfacteurs a (b) obtenues à partir du fit de la fonction at^n de la profondeur de pénétration pour toutes concentration d'éthanol dans l'eau **100**

Figure IV.9 : Contribution relatives des régimes visqueux et inertiels sur la distance parcourue par le liquide dans un pore, en fonction du temps, et du rayon de pore d'après **104**

Figure IV.10 : Schéma du modèle de doublet de pore en parallèle, de longueur L et de rayons respectifs R_1 et R_2 pour deux niveaux de remplissage 104 **105**

Figure IV.11: Variation de la perméabilité κ calculée à partir de l'équation IV.4, en fonction du diamètre des microbilles **107**

Figure IV.12: Variation du rayon de pore R_p en fonction du diamètre des microbilles (a) calculé à partir de la géométrie d'un assemblage compact de microbilles (b) **108**

Figure IV.13: Variation des préfacteurs a théoriques et expérimentales à 30% en volume d'éthanol en fonction du diamètre des microbilles **108**

Figure IV.14 : Représentation schématique de l'espace confiné entre deux billes en contact et des rayons de pores équivalents associés **110**

Figure IV.15 : Variations du préfacteur a (vitesse) en fonction, (a) de la concentration en éthanol pour les quatre diamètres de microbilles, et (b) en fonction du diamètre des microbilles pour quatre concentrations en éthanol **111**

Figure IV.16 : Schéma du cycle d'(évaporation/condensation) dans un nanopore, à forte concentration en éthanol. Le front de mouillage initial riche en éthanol (a) s'évapore jusqu'à la pression de saturation $P_{sat}(R_c)$ (b), diminution de la concentration en éthanol dans le front de mouillage, la vapeur riche en éthanol se condense dans le film mouillant (c), La combinaison des conditions (a) et (b) permet de restaurer les conditions initiale du front de mouillage riche en éthanol (retour à l'étape a) **112**

Figure V.1 : Clichés MEB des surfaces et des coupes transversales des pastilles (formées par des microbilles de 1210 nm de diamètre) recuites à 98°C (de a à c), 101°C (de d à f), 104°C (de g à i) et à 107°C (j à l) **120**

Figure V.2 : Images de microscopie à force atomique (topographie en mode intermittent) de la surface des pastilles réalisées avec des billes de 1210 nm de diamètre, et recuites à quatre températures différentes **121**

Figure V.3 : Variation du volume intrusé en fonction de la pression appliquée, mesurée par porosimétrie mercure, pour les différentes températures de recuit **122**

Figure V.4 : Porosité des pastilles en fonction des températures de recuit, mesurée à partir des courbes de porosimétrie mercure **123**

Figure V.5 : Distribution en taille de pores obtenue par porosimétrie mercure sur la pastille de microbilles de 12010 nm, à partir des courbes de la figure V.3 **124**

Figure V.6 : Photographies montrant (a) la cinétique de réhydratation d'une carotte déshydratée par cryogénie, (b) le gonflement d'une graine de soja par imbibition d'eau, (c) des structures de mouillage dans un revêtement d'alginate en cours d'imbibition **125**

Figure V.7 : Représentation log-log de la variation avec le temps des profondeurs de pénétration dans des pastilles formées par des microbilles de PS de 1210 nm, et pour des mélanges à 60%vol d'éthanol dans l'eau, et pour les quatre températures de recuit **126**

Figure V.8 : Variation en fonction de la température de recuit (a) des exposants n, et (b) des préfacteurs a, respectivement obtenus à partir de l'ajustement en loi de puissance at^n de la profondeur de pénétration, en fonction du temps (figure V.7) **126**

Figure V.9 : Variation en fonction de la température de recuit de la porosité et de la surface spécifique **127**

Figure V.10 : Images de microscopie à fluorescence de deux pastilles (en coupe), après imbibition. Les pastilles ont été préalablement recuites, respectivement à 98°C et 107°C. Ces images montrent clairement les empreintes fluorescentes du fluide à la fin du processus d'imbibition, le profil initial de la goutte étant représenté en gris sur ces photos **128**

Figure V.11 : Variation de la profondeur de pénétration en fonction du temps pour (a) différentes concentrations en éthanol et une température de recuit de 101°C, et (b) différentes températures de recuit et **129**

une concentration de 60% en éthanol. La flèche verte montre la correspondance entre la cinétique d'imbibition mesurée sur des pastilles recuites à 101°C et pour une concentration de 40% en éthanol, et celle mesurée sur des pastilles recuites à 104°C et pour une concentration à 60% en éthanol

Figure V.12 : Représentation schématique des systèmes en bicouche que nous avons utilisés dans ce travail : (a) une couche de microbilles PS de 476 nm de diamètre déposée sur une pastille épaisse formée de microbilles PS de 2390 nm de diamètre et, (b) couche de 2390 nm de de diamètre déposée sur une pastille épaisse formée de microbilles de 476 nm de diamètre **130**

Figure V.13 : Images de microscopie électronique à balayage d'une pastille formée de microbilles de diamètre 2390 nm et recouverte d'une couche mince formée d'un assemblage de microbilles de PS de 476 nm de diamètre (a) vue de dessus à faible grandissement, (b) vue de dessus à plus fort grandissement d'un bord de la couche de surface, (c) vue à plus fort grandissement, et (d) vue en coupe de la couche de surface **131**

Figure V.14 : Images de microscopie électronique à balayage d'une pastille formée de microbilles de diamètre 476 nm et recouverte d'une couche mince formée d'un assemblage de microbilles de PS de 2390 nm de diamètre (a) vue de profil à faible grandissement, (b) vue de dessus à fort grandissement, (c) vue de profil à fort grandissement, et (d) vue de profil de la couche de surface **132**

Figure V.15: Exemple de milieux poreux organisés en multicouches, de perméabilités différentes : (a) sols, (b) feuille de papier en coupe avec revêtement de silice et latex, observé (b1) en microscopie à contraste de phase et (b2) en microscopie à fluorescence, et (c) représentation schématique d'un tissé en 6 couches pour le séchage capillaire **133**

Figure V.16 : Variations des hauteurs et diamètres normalisés, volumes, ainsi que de la profondeur de pénétration des gouttes en fonction du temps, respectivement pour des pastilles formées de microbilles de PS de 476nm et 2390nm de diamètre **135**

Figure V.17 : Variations des hauteurs et diamètres normalisés, volumes, ainsi que de la profondeur de pénétration des gouttes en fonction du temps, respectivement pour des pastilles **2390/476** et **2390/476** **136**

Figure V.18 : Simulation numérique des profils de gouttes et des volumes imbibés en fonction du temps pour un système en bicouche caractérisé par un rapport de perméabilité $\kappa^* = \kappa_{sup}/\kappa_{inf} \sim 20$ **138**

Figure V.19 : Images de microscopie à fluorescence de **2390/476** en coupe montrant les empreintes fluorescentes du fluide à la fin du processus d'imbibition. Le profil initial de la goutte est représenté en gris sur ces photos **139**

Fig. V.20: Simulation numérique des profils de gouttes et des volumes imbibés en fonction du temps pour un système en bicouche caractérisé par un rapport de perméabilité $\kappa^* = \kappa_{sup}/\kappa_{inf} = 0,05$ **140**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Propriétés des microbilles de PS fournies par **Microparticles GmbH** (Allemagne) **50**

Tableau II.2 : Diamètres des microbilles de PS déterminés à partir des images de MET et par diffusion dynamique de la lumière, par rapport aux diamètres annoncés par **MicroparticlesGmbH** **50**

Tableau II.3 : Les températures de transition vitreuse en fonction du diamètre des microbilles de PS **53**

Tableau II.4 : Poids moléculaire en fonction de la taille des microbilles de PS **54**

Tableau II.5 : Températures de transition vitreuse et températures de consolidation en fonction de la taille du diamètre des microbilles de PS **56**

Tableau III.1 : Longueurs capillaires des mélanges éthanol/eau utilisés dans cette étude, avec %V le pourcentage volumique de chaque liquide dans le mélange **72**

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques des mélanges eau/éthanol en fonction de la concentration volumique en éthanol **79**

Tableau IV.1: valeurs des exposants n (at^n) traduisant la nature du régime d'imbibition, visqueux (n~ 0,5) ou accéléré (n~ 1) **102**

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS 1

LISTE DES FIGURES 3

LISTES DES TABLEAUX 8

TABLE DES MATIERES 9

INTRODUCTION GENERALE 10

Chapitre 1 : Etat de l'art 11

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisation des milieux poreux modèles ..... .46

Chapitre 3 : Imbibition spontannée des milieux poreux modèles . …65

Chapitre 4: Cinétiques d'imbibition spontanée des milieux poreux modèles..... …90

Chapitre 5 : Modification de la topologie des milieux poreux modèles..... 117

CONCLUSION GENERALE 143

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'imbibition capillaire (ou spontanée) en suivant une démarche expérimentale dans laquelle nous avons utilisé des substrats poreux modèles dont nous contrôlons le volume et la structure de pores. La configuration d'imbibition choisie dans ce travail est celle d'une goutte sessile (ou posée).

Comme le montre le début de ce mémoire, le phénomène d'imbibition capillaire se retrouve dans de nombreuses situations technologiques ou naturelles. Malgré l'importance fondamentale de la compréhension de ce mécanisme, beaucoup de questions subsistent encore à ce sujet, et en particulier, le rôle de la structure de pore, souvent complexe, sur les cinétiques d'imbibition.

Pour mener cette étude modèle, nous avons choisi de réaliser des substrats poreux par assemblage de microbilles de polystyrène. Ces assemblages compacts sont modèles dans le sens où nous pouvons ajuster les caractéristiques topographiques du milieu poreux (volume et taille des pores), simplement en modifiant le diamètre des microbilles. De plus, nous allons voir plus tard dans ce mémoire, que le volume et la taille des pores peuvent également être ajustés par la déformation et la coalescence des microbilles consécutives à un recuit. Nous montrons dans une dernière partie, que la perméabilité du milieu poreux, que nous contrôlons par le choix du diamètre des microbilles, peut également être modifiée en ajoutant à sa surface, une couche mince d'un milieu poreux de perméabilité différente et contrôlée.

Dans le cadre de cette étude expérimentale modèle, nous avons choisi d'étudier l'imbibition capillaire de ces milieux poreux en utilisant des mélanges eau/éthanol. Il est ainsi possible d'ajuster aisément la tension de surface du liquide (i.e. la force capillaire qui gouverne l'imbibition spontanée), en modifiant la concentration en éthanol dans le mélange. Ainsi que le montre la suite des travaux, il apparait que les cinétiques et régimes d'imbibition observés sont finalement gouvernés, pour des mélanges à concentration élevée en éthanol, par des propriétés d'évaporation et de condensation dans le milieu poreux, propres à ces liquides.

Chapitre 1

Etat de l'art

Table des matières

INTRODUCTION 13
I. Positionnement du problème et objectifs de la thèse 14
I. 1 L'imbibition 14
I. 2 Problématiques associées à l'imbibition, et objectifs de la thèse 15
II. Les assemblages de microbilles 18
II.1 Elaboration d'assemblages bidimensionnels 19
II.2 Elaboration d'assemblages tridimensionnels 20
III. Définition des milieux poreux 22
III.1 la porosité 23
III.2 La surface spécifique 23
III.3 La tortuosité 23
IV. Rappels sur la mouillabilité 24
IV.1 La tension de surface d'un liquide pur 24
IV.2 Mouillabilité des surfaces homogènes 25
IV.3 Mouillabilité des surfaces hétérogènes 26
IV.4 La loi de Laplace 28
IV.5 La longueur capillaire 29
V. Imbibition des milieux poreux 29
V.1 Ecoulement dans un milieu poreux : loi de Darcy 29
V.2 Dynamique de l'ascension capillaire 30
V.3 Application des lois de Darcy et de Lucas-Washburn à l'étude de l'imbibition des milieux poreux 32
CONCLUSION 36
BIBLIOGRAPHIE 37

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous présentons le contexte et les motivations de l'étude. Une première partie positionne ainsi le problème par rapport aux domaines concernés par notre travail, et présente les problématiques encore posées pour une compréhension complète du phénomène d'imbibition. Les objectifs de ce travail de thèse sont alors discutés dans ce cadre.

Nous avons choisi dans notre démarche expérimentale d'utiliser des assemblages de microbilles de polystyrène pour modéliser des milieux poreux. Nous présentons ainsi dans une seconde partie de ce chapitre, un aperçu des techniques et stratégies proposées dans la littérature pour réaliser de tels assemblages. Nous rappelons brièvement dans une troisième et quatrième partie, la façon de décrire un milieu poreux, ainsi que les bases du phénomène de mouillage, qui sont des notions fondamentales dans le cadre de ce travail sur l'imbibition spontanée.

Enfin, nous présentons dans une dernière partie de ce chapitre, les lois classiques qui décrivent la progression d'un fluide dans un milieu poreux simple, et les corrections apportées pour prédire cette progression dans le cadre d'une imbibition spontanée dans des milieux plus complexes.

I. Positionnement du problème et objectifs de la thèse

I. 1 L'imbibition

L'imbibition est l'infiltration d'un milieu poreux par un liquide. Ce liquide pénètre le milieu poreux en déplaçant un gaz ou un autre liquide. L'imbibition est à distinguer du drainage. Dans le premier cas, un liquide mouillant déplace un liquide non-mouillant, alors que dans le second cas, un liquide mouillant est remplacé par un liquide moins mouillant. Une imbibition sera dite spontanée si la seule force qui gouverne l'imbibition est la force capillaire. Ce cas est celui qui nous concerne dans ce travail. Une imbibition sera dite forcée si une force externe s'ajoute à la force capillaire lors de l'imbibition.
L'imbibition est d'une importance fondamentale dans de nombreuses applications technologiques et intervient par ailleurs dans des phénomènes naturels. Nous donnons dans la suite une liste non-exhaustive de ces domaines, et références associées.

- *L'extraction d'hydrocarbures*
  L'imbibition se fait dans ce cas dans les roches afin d'en extraire les hydrocarbures en les remplaçant par des solutions mouillantes. Cette technologie améliore notablement les rendements de l'extraction pétrolifère [1-5].

- *L'impression papier*
  Le phénomène d'imbibition détermine dans ces applications la qualité finale de l'impression et la profondeur du traitement appliqué (encre, enduits,…) [6-9].

- *L'industrie textile*
  Il s'agit d'étudier ici le comportement d'un textile technique ou d'usage courant pour ses capacités d'absorption ou ses propriétés hydrofuges par exemple [10-14].

- *L'industrie pharmaceutique*
  Dans ce domaine, la problématique de l'imbibition concerne en particulier l'imbibition de comprimés qui détermine la dissolution du comprimé et la libération future du principe actif [15-19].

- *L'industrie alimentaire*
  Dans l'industrie alimentaire, l'imbibition concerne essentiellement la problématique de la réhydratation [20, 21] ou encore le contrôle de l'imbibition par de l'huile pour l'optimisation des cuissons [22].

- *Les matériaux composites*
  La réalisation de tels matériaux composites suppose effectivement le remplissage par imbibition, d'une structure poreuse par un liquide (résine, métal,…) [23-28] [29]. Ce dernier peut rester dans le matériau à l'issue de l'imbibition, voire transporter des nanoparticules pour des applications futures comme en catalyse par exemple [30-33].

- *Les structures de nanopores et nanofibres de polymères*
  Une stratégie récemment proposée pour réaliser des nanopores et nanofibres de polymères consiste à remplir une structure nanoporeuse d'un polymère par imbibition. La structure nanoporeuse utilisée comme moule est dissoute dans un second temps afin de récupérer les répliques en polymère. La difficulté consiste ici à réaliser le remplissage du moule nanoporeux par le polymère [34].

- *La biologie*
  Les exemples d'imbibition en biologie sont nombreux. Nous pouvons citer à titre d'exemple, le problème de l'imbibition de semences qui conditionne leur germination [35, 36] ou encore l'imbibition des sols par l'eau de pluie [37].
- *Le bâtiment*
  Dans ce domaine, l'imbibition du ciment ou du béton par l'eau est fondamentale pour la qualité finale et la stabilité du matériau. De nombreuses études abordent ainsi cette problématique et caractérisent les cinétiques d'imbibition de ces matériaux en poudre [38-42].

Cas de l'imbibition à partir d'une goutte posée

Dans ce travail, les cinétiques d'imbibition des milieux poreux modèles (assemblages de microbilles de polystyrène) ont été mesurées à partir de gouttes posées (ou sessiles). Cette configuration est représentative de nombreuses situations technologiques comme l'impression par jet d'encre, au cours de laquelle des microgouttes d'encre ou de colorants sont projetées sur du papier [43] ou sur des tissus [44]. Mais cette configuration concerne également d'autres domaines comme l'hydrologie dans le cas de l'imprégnation des sols par des gouttes de pluie [45], ou la caractérisation des sols [31, 46], [47]. Nous pouvons également citer les domaines de l'environnement et de la santé, dans le cas de la dispersion dans les sols de produits phytosanitaire [48], toxiques [49] ou neurotoxiques à usage militaire [50], voire, le domaine de la cosmétique pour la caractérisation de la surface de la peau [51].

I. 2 Problématiques associées à l'imbibition, et objectifs de la thèse

L'analyse du flux d'un liquide qui imbibe spontanément un milieu poreux est un problème complexe qui combine différentes phénoménologies et grandeurs physico-chimiques définies par le système. L'imbibition spontanée provoquée par la capillarité est en effet contrebalancée par la dissipation visqueuse, l'inertie du liquide, et éventuellement la gravité dans le cas d'une imbibition verticale, chacune de ces contributions apparaissant à différents instants du phénomène (voir paragraphe V.2 de ce chapitre). Il en résulte de nombreux paramètres qui conditionnent la dynamique de l'imbibition comme, les propriétés physico-chimiques du liquide, la structure du milieu poreux ou encore, sa mouillabilité par le liquide utilisé.
D'une façon générale, la mesure de l'imbibition est un moyen en soi pour caractériser un milieu poreux et permet de prévoir son comportement par rapport à un liquide. D'autres approches ont pour objectif de prévoir à priori la dynamique d'imbibition à partir de l'analyse topographique du milieu poreux. Dans le cas particulier de l'imbibition à partir de gouttes posées, la problématique consiste le plus souvent à caractériser, voire prédire, à la fois l'étalement et la cinétique de pénétration de la goutte dans le milieu poreux, les deux phénomènes pouvant se produire simultanément [27, 52]. La caractérisation de ce comportement des gouttes se fait en fonction de la nature du liquide, et de la topographie du milieu poreux. Eventuellement, certaines applications nécessitent en plus, de connaître ou de prévoir le volume poreux mouillé par le liquide. Pour les exemples cités dans le paragraphe I.1 précédent, ces paramètres déterminent la qualité d'une impression (Figure I.1 a), la profondeur de pénétration dans le cas de la contamination d'un sol (Figure I.1 b et c) ou par extension, la stabilité d'un sédiment face à l'érosion.

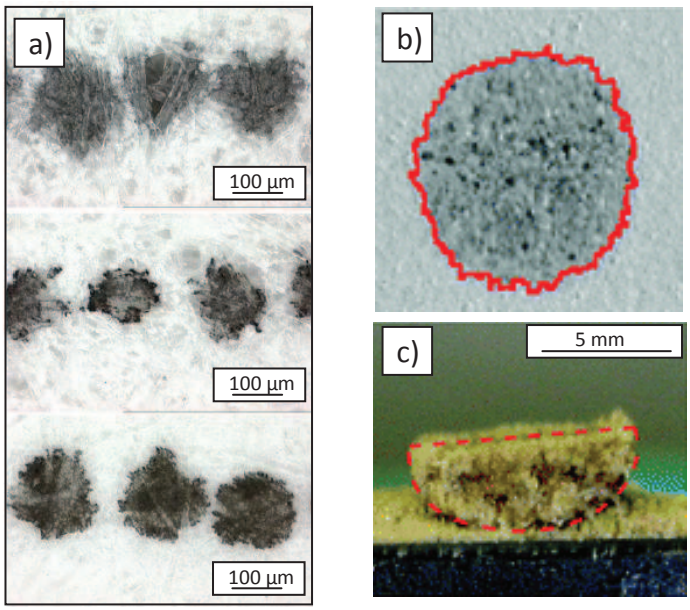

Figure I.1 : *a) Photographies (vue de dessus) de l'empreinte laissée après imbibition d'encre dans des papiers de différentes textures [53], b) et c) photographies du volume de sable imbibé par un agent neurotoxique respectivement vue de dessus, et après extraction du volume imbibé [50].*

Nous allons voir dans la suite, que les cinétiques d'imbibition décrites et discutées dans la littérature suivent effectivement la dépendance temporelle en $t^{1/2}$ prévue par la théorie, dans les limites fixées par cette théorie. Par contre, la prédiction de ces cinétiques nécessite elle de définir une perméabilité à partir d'une caractérisation du milieu poreux, par microscopie ou porosimétrie mercure par exemple. Or, la structure d'un milieu poreux, qu'il soit d'origine technologique ou naturelle, est souvent éloignée par sa complexité, des structures simples à partir desquelles les lois d'imbibition ont été établies. Les figures I.2, I.3, I.4 et I.5 illustrent cette complexité dans le cas respectivement de nanotubes de carbone, de tissus de coton, de fibres de cellulose ou encore de minéraux.
Il apparaît sur ces images que les milieux poreux sont fortement hétérogènes du point de vue de leur structure, avec des pores qui sont définis par assemblages de fibres ou particules de différentes tailles. Malgré les corrections proposées dans la littérature, il est difficile de prévoir la perméabilité de ces milieux à priori, et d'appliquer strictement les lois de l'imbibition classiques pour prédire les cinétiques d'imbibition. Ainsi, de nombreux travaux reportent des écarts entre les mesures expérimentales et les prédictions théoriques du fait de la complexité du milieu poreux considéré. Mais nous verrons dans la suite, que d'autres conditions et phénomènes génèrent de tels écarts avec la théorie, comme une contribution inertielle à l'imbibition, une reconstruction du milieu poreux au cours de l'imbibition, une géométrie particulière du milieu poreux (en couche mince par exemple),…

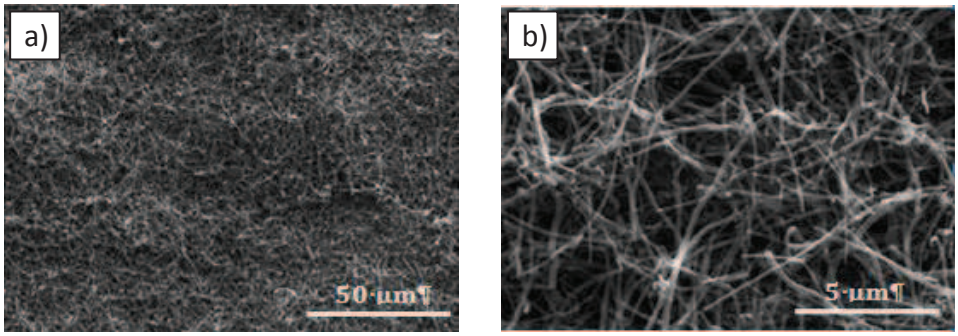

Figure I.2 : *(a) et (b) Images de Microscopie Électronique à Balayage d'un assemblage de nanofibres de carbone [54]*

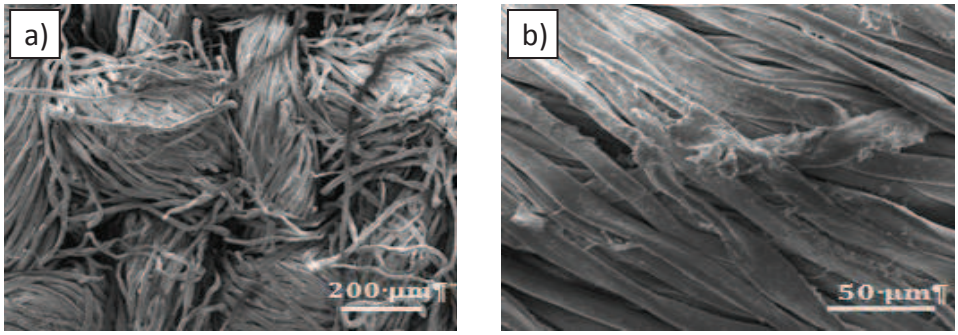

Figure I.3 : *(a) et (b) Images de Microscopie Électronique à Balayage d'un tissu en coton [55]*

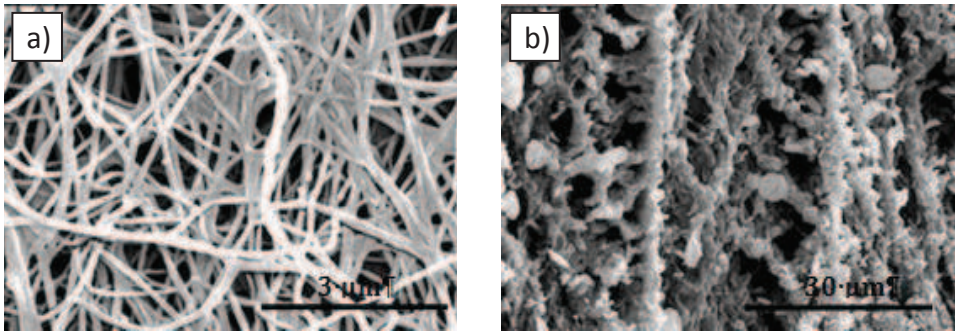

Figure I.4 : *Images de Microscopie Électronique à Balayage de cellulose (a) vue de dessus, (b) vue en coupe [56]*

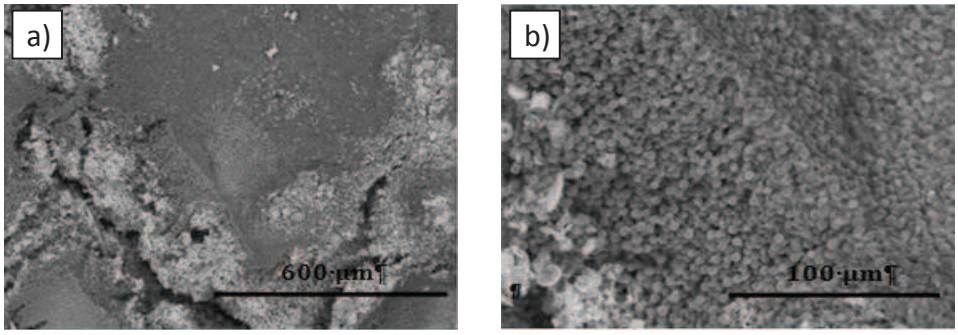

Figure I.5 : *Images de Microscopie Électronique à Balayage illustrant la modification de surface d'une roche par une croissance bactérienne [57]*

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'étudier les dynamiques d'imbibition d'un milieu poreux modèle à partir d'une goutte posée. La configuration de la goutte posée a été choisie pour la pertinence du système par rapport aux situations technologiques ou naturelles citées précédemment. Par ailleurs, afin de modéliser un système complexe interconnecté, nous avons choisi comme milieu poreux modèle, un assemblage compact de microbilles de polystyrène (sous forme de pastille). La variation du diamètre des microbilles qui forment le milieu poreux, nous permet ainsi de modifier de façon contrôlée la topographie du milieu poreux. L'objectif de ce travail de thèse a ainsi été de caractériser les dynamiques d'imbibition de ces milieux poreux à partir d'une goutte posée, et de vérifier dans quelles limites ces dynamiques suivent les lois classiques de l'imbibition. Nous avons souhaité en particulier vérifier la validité ou non de ces lois, en fonction de paramètres comme :

i) la tension de surface du liquide utilisé (par l'utilisation de mélanges eau/éthanol)
ii) la taille des microbilles qui forment le milieu poreux (de 419nm à 2390nm)
iii) la porosité particulière caractérisée par un confinement formé par le contact entre microbilles adjacentes.

L'utilisation de microbilles de polystyrène nous a également permis d'aborder la question de l'impact sur les cinétiques d'imbibition, d'une reconstruction du réseau poreux, par recuit et déformation des microbilles. De plus, nous avons souhaité étudier selon cette approche, l'influence sur les dynamiques d'imbibition, d'une couche mince de microbilles déposées sur l'assemblage de microbilles formant la pastille. En utilisant des microbilles de diamètres différents, respectivement dans la couche de surface et dans la pastille, il est possible de modéliser l'imbibition à partir d'une goutte posée, d'un milieu poreux dont on aurait modifier la perméabilité en surface.

II. Les assemblages de microbilles

Le milieu poreux modèle, que nous avons choisi dans ce travail pour étudier le phénomène d'imbibition à partir d'une goutte posée, est formé par un assemblage de microbilles. Il se trouve que ces dernières années ont vu se développer de nombreuses applications mettant en œuvre des assemblages de microbilles (habituellement de la centaine de nanomètres de diamètre, à quelques micromètres), qu'ils soient bidimensionnels ou tridimensionnels. Les microparticules concernées peuvent être de différentes natures, polymères (polystyrène, polyméthacrylates de méthyle,…), inorganiques ou métalliques (silice,…), voire composites présentant des structures cœur/noyau,… Les applications de ces assemblages de microparticules recouvrent différents aspects, comme la fonctionnalisation d'électrodes [58]. L'assemblage de microbilles agit alors comme revêtement fonctionnel sélectif pour des électrodes sensibles au pH ou à la force ionique [59] ou comme membranes conductrices de protons dans les piles à combustibles [60]. Mais de tels assemblages trouvent également des applications en catalyse [61-63] ou simplement comme moule, pour la formation de structure poreuses [64-67]. Un autre domaine important qui concerne ces assemblages est la photonique. Dans ce cas, l'arrangement régulier de microbilles d'indice de réfraction n_1 dans une matrice d'indice de réfraction n_2 permet de propager de façon sélective, certaines longueurs d'onde de la lumière [68-74].
Toutes ces applications effectives ou potentielles ont conduit de nombreuses équipes à proposer des assemblages avec le défi de contrôler au mieux la qualité de l'assemblage. De nombreuses applications requièrent en effet un ordre de l'assemblage, le plus grand, et sans défauts. L'ordre atteint est tel que ces assemblages sont également appelés des cristaux colloïdaux. Parmi ces techniques nous pouvons distinguer celles conduisant à des assemblages bidimensionnels, et celles conduisant à des assemblages tridimensionnels, certaines techniques pouvant conduire à ces deux types d'assemblages.

II.1 Elaboration d'assemblages bidimensionnels

▪ *Par évaporation d'une suspension colloïdale sur un substrat plan*

Le premier assemblage bidimensionnel formé par séchage d'une suspension colloïdale sur un substrat solide fût fabriqué en 1954 par Alfrey *et al.* [75]. Assez simple à mettre en œuvre, cette méthode ne permet cependant pas l'obtention d'un film uniforme. Dans cette technique (figure I.6a), si la suspension est séchée sur un substrat hydrophobe, la ligne de contact va se déplacer à cause de l'évaporation et entraîner la rétraction du film. Dans le cas d'un substrat hydrophile, les particules colloïdales vont s'accumuler au bord de la goutte en raison de l'ancrage de la ligne de contact. En conséquence, il se forme sur le bord du substrat, le long de cette ligne de contact, un cristal en forme d'anneau. Cette dynamique du séchage a récemment été étudiée par Alvaro *et al.* [76]. Pour obtenir un film plan et uniforme par simple séchage d'une suspension colloïdale, il faut contrôler au mieux l'évaporation au niveau de la ligne de contact qui conduit à une structure en anneau. Pour cela, il a été proposé d'éviter les petits angles de contact durant l'évaporation. Ceci peut être réalisé par exemple en modifiant l'hydrophobicité du substrat ou bien par un réapprovisionnant en continue du liquide évaporé ou encore en utilisant des particules colloïdales de taille nanométriques [77]. Une autre idée consiste à recouvrir la ligne de contact de la suspension par une huile silicone hydrophobe empêchant ainsi l'obtention d'un anneau périphérique. La formation de ce dernier est en effet basée sur un flux capillaire de l'intérieur de la goutte vers l'extérieur en raison de la forte évaporation de la ligne de contact. Cette technique conduit finalement à un assemblage bidimensionnel plus uniforme et plus compact [78].

▪ *Par étalement/séchage d'une suspension colloïdale sur tournette (spin-coating)*

La technique (figure I.6b) consiste à déposer sur une surface hydrophile, une goutte d'une suspension de particules dispersées dans un mélange de solvants volatils. Le substrat est maintenu par aspiration sur un plateau tournant à haute vitesse, afin d'étaler par force centrifuge la solution colloïdale. L'épaisseur de la couche déposée peut être ajustée en modifiant des paramètres tels que l'accélération et la durée de rotation du plateau, ainsi que la concentration des particules dans la suspension et la viscosité de la solution [79]. Cette technique est rapide (quelques minutes) mais ne permet pas d'obtenir une épaisseur uniforme du matériau final (l'assemblage de microparticules) [80].

▪ *Par la technique de Langmuir-Blodgett*

Cette technique (figure I.6c) a été développée à l'origine pour étudier le comportement de molécules amphiphiles à l'interface liquide–gaz. Si les molécules amphiphiles sont réparties sur la surface de l'eau, ils ont tendance à diriger leurs queues hydrophobes à l'air. En réduisant l'aire interfaciale, les molécules se rapprochent et s'organisent de façon compacte. Si une surface solide est passée à travers l'interface air-liquide, il est possible de transférer ce film moléculaire à la surface d'un substrat solide. Cette même méthode a été utilisée par Bardosova *et al.* [81], van Duffel *et al.* [82] et Szekerers *et al.* [83] pour organiser des particules colloïdales à l'interface air-eau et former un film bidimensionnel compact. Deux ou plusieurs couches peuvent ainsi être déposées par passages successifs de la surface solide au travers de l'interface.

▪ *Par étalement/séchage d'une suspension colloïdale sur substrat immergé (dip-coating)*

Cette technique (figure I.6d) permet l'obtention d'assemblages de microbilles aussi bien bidimensionnels que tridimensionnels. Elle consiste à immerger verticalement un substrat plan dans une suspension colloïdale, puis de le retirer de cette solution à vitesse constante. L'évaporation dans le ménisque qui se forme sur le substrat crée un flux constant de particules vers le ménisque où celles-ci s'organisent en réseau compact grâce à la fois au flux de convection et aux forces capillaires qui agissent entre les microparticules. La vitesse de retrait du substrat de la solution permet de contrôler l'arrangement et l'épaisseur de l'assemblage qui peut être de plusieurs couches de microbilles [84-86],[56, 87],. Il a été montré que cette technique permet aussi l'obtention de cristaux colloïdaux binaires [87]. A noter qu'en plus de la vitesse de retrait de nombreux autres paramètres

déterminent la qualité finale (i.e. l'organisation du cristal colloïdal comme le choix du substrat, son inclinaison, le choix du solvant, le taux d'évaporation, la température ambiante, l'humidité relative, la concentration des colloïdes… [56, 86].

II.2 Elaboration d'assemblages tridimensionnels

- Par sédimentation des microbilles

Cette méthode (figure I.7a) consiste à laisser sédimenter les particules d'une solution colloïdale. Les particules sédimentent, et cela d'autant plus vite que leur différence de densité avec le milieu de dispersion est grande. Les microbilles peuvent s'empiler spontanément en un arrangement cubique à faces centrées (fcc) qui est le plus stable thermodynamiquement [88-90]. A ce stade, les sphères ne sont pas en contact les unes aux autres mais séparées par des molécules de solvant. Le surnageant est alors éliminé par évaporation ou par traitement thermique. Les particules de silice sont couramment utilisés dans ce type de fabrication grâce à leur densité élevée. Bien que la technique de sédimentation paraisse simple, un contrôle très précis de paramètres tels que la taille et la densité des particules colloïdales est essentiel pour le succès de l'auto-assemblage. Un autre inconvénient est que ce processus est plutôt lent et la réussite de fabrication d'un cristal de bonne qualité peut prendre plusieurs semaines [89, 91], ajouté au fait que l'épaisseur du cristal est difficilement contrôlable.

- Par filtration et centrifugation

Lorsque la sédimentation de particules sous l'effet de la gravitation est inefficace ou trop lente, on a alors recours au procédé de centrifugation (figure I.7b). Pour cela, on substitue aux forces de pesanteur, des forces centrifuges infiniment plus grandes, soit de 500 000 à 1 million de fois l'accélération de la pesanteur. La centrifugation peut être aussi associée à la filtration pour accélérer davantage le processus de sédimentation [92]. Bien que l'utilisation combinée de ces deux processus raccourcisse le temps de formation du cristal, elle ne produit pas forcément des cristaux de meilleure qualité.

- Par électrophorèse

Le phénomène d'électrophorèse a été découvert par Reuss en 1809. Il a observé que des particules d'argile dispersées dans de l'eau migraient sous l'influence d'un champ électrique. Le principe de cette méthode consiste donc à placer une suspension de particules chargées entre deux électrodes et à appliquer un champ électrique entre celles-ci (figure I.7c). La qualité et l'épaisseur des cristaux colloïdaux peuvent être contrôlées grâce à un ensemble de paramètres tels que la tension appliquée entre les électrodes, la durée du dépôt, la concentration des particules colloïdales en suspension, la densité de charge des colloïdes [93]**.**

- Par auto-assemblage sous confinement physique

Mis au point par Park *et al.* [94, 95], le dispositif expérimental de cette méthode (figure I.7d) consiste à placer un cadre en résine entre deux lames de verres, le tout étant maintenu avec des pinces. Des micro-canaux pouvant retenir les particules et laisser passer le solvant sont gravés par photolithographie sur un côté de l'encadrement. Une ouverture sur la lame de verre supérieure permet l'injection d'une suspension colloïdale. Les forces capillaires et la pression due à un flux d'azote concentrent les particules sur le côté de l'encadrement présentant les microcanaux. Une « agitation mécanique » (via l'utilisation d'un bain à ultrasons) est requise pour favoriser l'organisation des particules.

Cette méthode permet d'obtenir des domaines cristallins de quelques centimètres carrés [94, 96, 97] avec des particules dont le diamètre varie de 50 nm à 1 µm. Le cristal tridimensionnel obtenu dans ces conditions a une structure cfc avec une densité très proche de 74%. Cette méthode est relativement rapide et permet de contrôler le nombre de couches du cristal final en faisant varier l'épaisseur de la cellule. Comme alternative à l'agitation sous ultrasons, l'arrangement des particules colloïdales durant la formation du cristal peut également être amélioré par cisaillement mécanique [98].

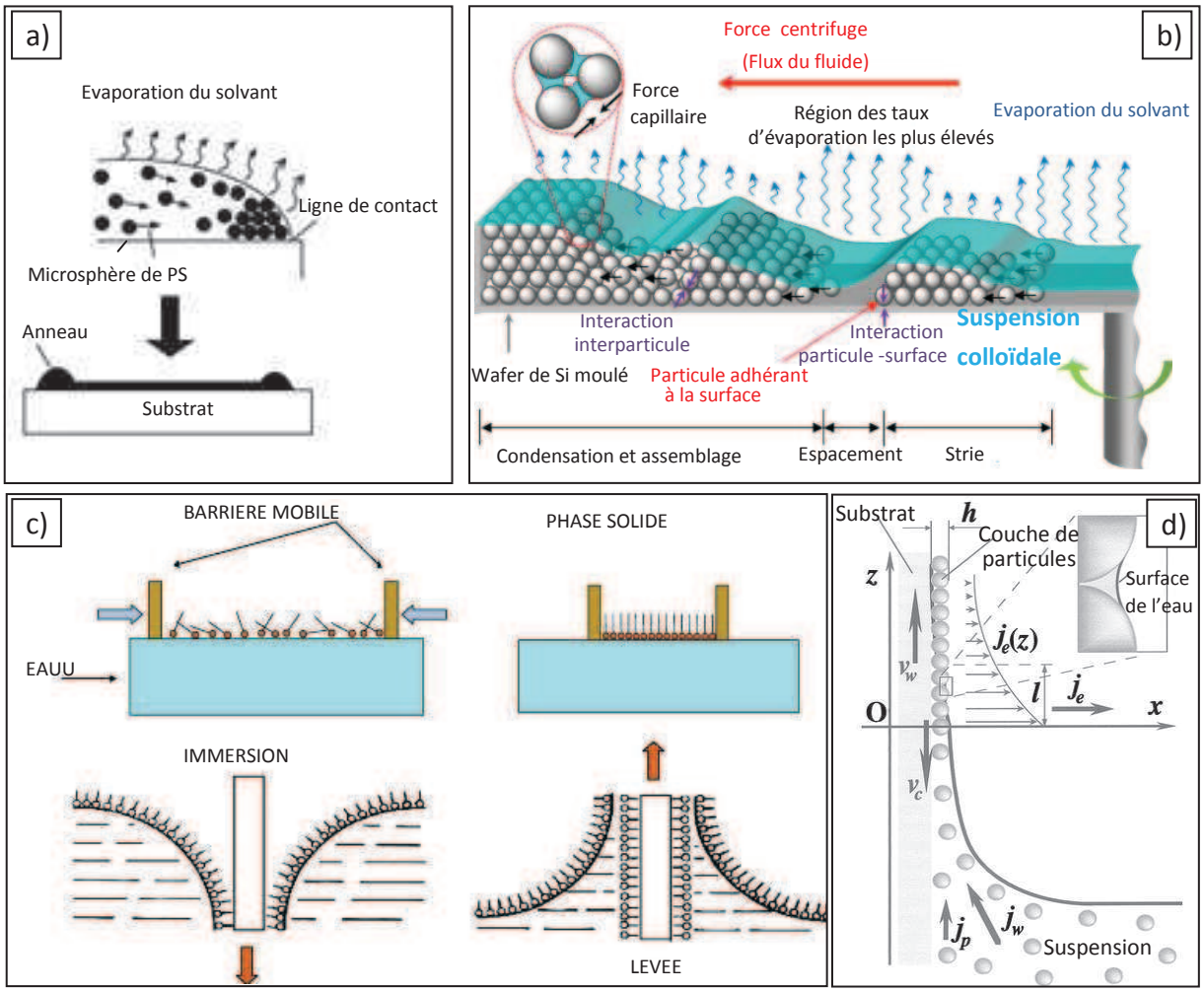

Figure I.6 : *Représentation schématique de différentes méthodes d'assemblages bidimensionnels de microbilles : (a) Schéma de l'évaporation classique d'une suspension colloïdale dans l'air. Les particules colloïdales vont s'accumuler au bord de la goutte par convection et dans le cas d'un ancrage de la ligne triple [78], (b) Schéma de l'étalement/séchage d'une suspension colloïdale sur tournette (spin-coating)[80], (c) Représentation schématique de la technique de Langmuir-Blodgett qui peut s'appliquer à l'assemblage de microbilles [99], (d) Schéma de l'étalement/séchage d'une suspension colloïdale sur substrat immergé (dip-coating). Le schéma montre la dynamique de l'ensemble, avec v_w le taux de retrait du substrat, v_c le taux de croissance du cristal, j_w le flux d'eau, j_p le flux de particule, j_e le flux d'évaporation (h est l'épaisseur du cristal qui peut être en mono ou multicouches) [100]*

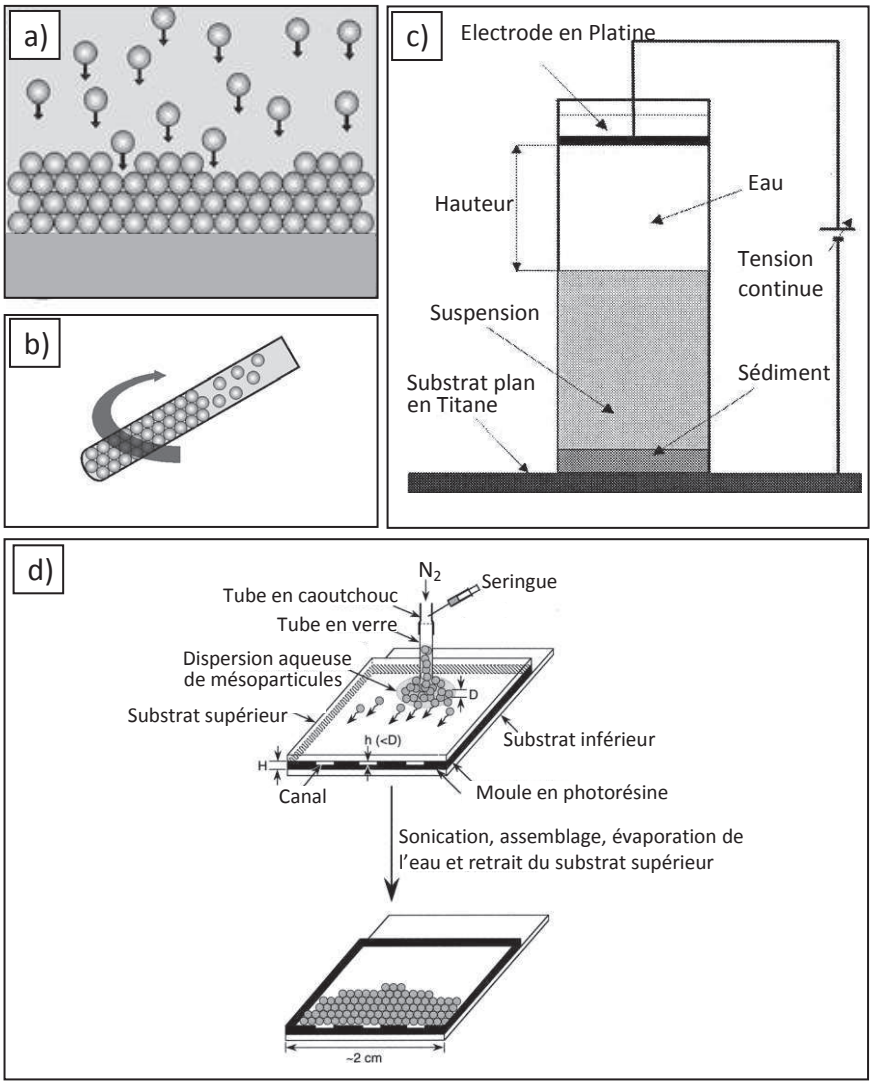

Figure I.7 : *Représentation schématique de différentes méthodes d'assemblage tridimensionnel de microbilles : (a) par sédimentation [101], (b) par centrifugation [101], (c) dispositif expérimental de la cellule électrophorétique, (d) dispositif expérimental de l'auto-assemblage sous confinement physique [94, 102]*

III. Définition des milieux poreux

Un milieu poreux est un matériau constitué par une matrice solide et des vides interconnectés ou non appelés pores. Les milieux poreux sont d'une très grande variété, aussi bien de structure : forme et taille des grains et des pores de la matrice, que de nature : propriétés physico-chimiques des matériaux constitutifs (voir figures précédentes : I.2, I.3, I.4 et I.5). La matrice solide d'un milieu poreux peut être :

- non consolidée : la phase solide est alors formée de grains ou de fibres non soudés entre eux.
- consolidée : dans ce cas, la matrice solide compacte ne peut pas se diviser en grains ou fibres.

Nous définissons dans la suite, trois paramètres qui caractérisent un milieu poreux, la porosité, la surface spécifique et la tortuosité.

III.1 la porosité

Elle se définit comme le rapport entre le volume des vides et le volume apparent du milieu poreux. On distingue deux types de porosité:

- la porosité totale qui tient compte des cavités occluses ou fermées au sein du solide :

$$\phi = \frac{1 - \rho_{ae}}{\rho_{mc}} \qquad \text{(équation I.1)}$$

avec ρ_{ae} est la masse volumique apparente de l'échantillon et ρ_{mc} est la masse volumique du matériau constitutif. La porosité est aussi liée au rapport C entre le volume de matière et le volume total par la relation :

$$\phi = 1 - C \qquad \text{(équation I.2)}$$

Avec C la compacité du milieu poreux

- la porosité accessible. Dans ce cas, on ne tient pas compte des pores occlus; les pores sont interconnectés entre eux et permettent l'écoulement du fluide :

$$\phi_{ac} = \frac{V_{pa}}{V_e} \qquad \text{(équation I.3)}$$

Avec V_{pa} est le volume des pores accessibles et V_e est le volume de l'échantillon

III.2 La surface spécifique

Elle se définit comme le rapport de l'aire de la surface totale des interfaces solide-pores A au volume de l'échantillon V :

$$\alpha = \frac{A}{V} \text{ Avec dim } \alpha = (L^{-1}) \qquad \text{(équation I.4)}$$

Cette grandeur joue un rôle capital dans les problèmes d'adsorption ou de catalyse car elle indique la surface disponible dans le matériau pour des réactions chimiques. Comme pour la porosité, il convient parfois de distinguer la surface spécifique accessible et la surface spécifique totale comprenant l'aire des parois des cavités occluses.

III.3 La tortuosité

Le parcourt d'un fluide dans un milieu poreux n'est pas toujours rectiligne i.e les lignes de courants ne sont pas généralement des droites. La notion de tortuosité (rapport entre la distance réelle parcourue par le liquide et la longueur droite équivalente) est alors introduite afin de prendre en compte cette réalité. L'imprégnation capillaire ou la progression capillaire dans un milieu poreux pourrait alors être représentée par un système de capillaires de rayon de pores $R_{équivalent}$ et de tortuosité τ (figure I.8) :

$$\tau = \frac{L}{L_e} \qquad \text{(équation I.5)}$$

Avec L distance réelle parcourue par le liquide et L_e longueur droite équivalente.

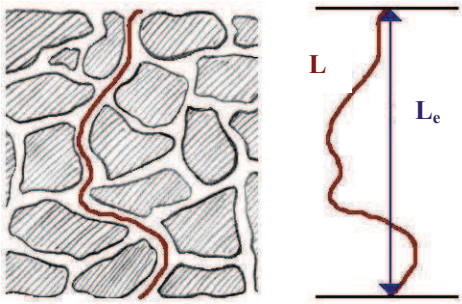

Figure I.8 : *Schéma illustrant la définition de la tortuosité*

IV. Rappels sur la mouillabilité

Dans le cadre de ce travail de thèse nous nous intéressons à l'imbibition spontanée, pour laquelle la force capillaire est seule à l'origine de l'imbibition, à la différence de l'imbibition forcée. Ainsi, nous rappelons dans ce chapitre, la notion de force capillaire dans le cadre des phénomènes de mouillage. Enfin, nous présenterons les travaux et les lois qui décrivent l'imbibition spontanée des milieux poreux.

Le mouillage est l'étude du comportement d'une goutte ou d'un film liquide en contact avec un solide ou un autre liquide dans un environnement donné (gaz, liquide). Le système tri phasique (substrat, liquide déposé/ fluide environnant) peut évoluer plus au moins rapidement vers un état d'équilibre thermodynamique. Pour une goutte liquide, cet état est caractérisé par une valeur finie de l'angle de raccordement entre les interfaces solide/liquide et liquide/fluide environnant. Si le liquide s'étale sur le substrat pour former un film, il est alors caractérisé par un angle de contact nul. Ce phénomène de mouillage recouvre de nombreuses situations pratiques , comme la caractérisation des surfaces, les revêtements, ….

Pour décrire le phénomène de mouillage il est nécessaire dans un premier temps, de rappeler la notion de tension de surface à l'origine de ce phénomène. Nous décrivons alors dans la suite le mouillage des surfaces homogènes et hétérogènes. Enfin nous faisons à la fin de ce paragraphe, des rappels brefs sur la loi de Laplace et la longueur capillaire qui sont deux notions que nous utiliserons dans la suite de ce mémoire.

IV.1 La tension de surface d'un liquide pur [103-105]

Les forces de cohésion entre les molécules d'un liquide sont responsables de la tension de surface (ou superficielle). Les molécules au sein du liquide sont en effet soumises à des forces attractives égales (en moyenne) dans toutes les directions alors que celles situées à la surface du liquide échangent moins d'interactions (Figure I.9). Ce déficit de liaisons est à l'origine de la tension de surface d'un liquide.

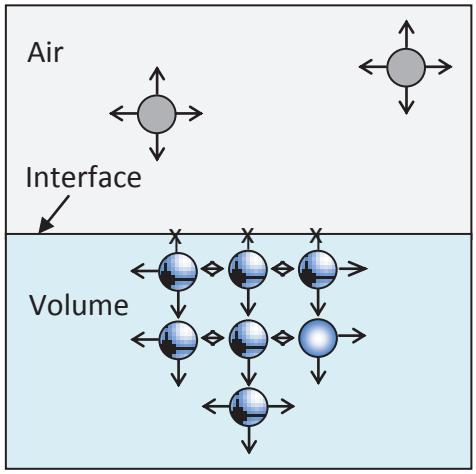

Figure I.9 : *Modélisation des forces de cohésion entre les molécules à la surface et au sein d'un liquide*

Une expression de la tension de surface peut être obtenue par un modèle énergétique simple. Lorsque l'on augmente la surface libre d'une quantité élémentaire, il faut transférer des molécules vers la surface. Le travail élémentaire dW qu'il faut fournir pour augmenter la surface de dA s'écrit alors :

$$dW = \gamma_L . dA \qquad \text{(équation I.6)}$$

Avec γ_L la tension de surface du liquide.

IV.2 Mouillabilité des surfaces homogènes [106]

Une goutte de liquide déposée sur une surface solide parfaitement lisse et horizontale, homogène du point de vue chimique, adopte à l'équilibre une conformation fonction des interactions entre le liquide et le solide, et des interactions entre le solide et le milieu environnant. En l'absence de toute réaction chimique d'interface, les interactions échangées sont de types Van der Waals et éventuellement des interactions acide-base. A l'équilibre le système minimise son énergie et dans le cas d'un mouillage partiel, la goutte prend la forme particulière d'une calotte sphérique si le volume déposé est petit (la force de gravité étant négligeable). Dans ce cas, l'équation de Young relie l'angle de contact formé par le raccordement du liquide avec le solide et les énergies interfaciales du système :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad \text{(équation I.7)}$$

avec γ_{SV} l'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide, γ_{SL} l'énergie interfaciale solide-liquide et γ_{LV}, la tension de surface du liquide en équilibre avec sa vapeur (voir figure I.10). La mesure de l'angle de contact d'une goutte posée et la connaissance de la tension de surface du liquide permet de déterminer par différentes approches l'énergie de surface d'un solide [51, 107].

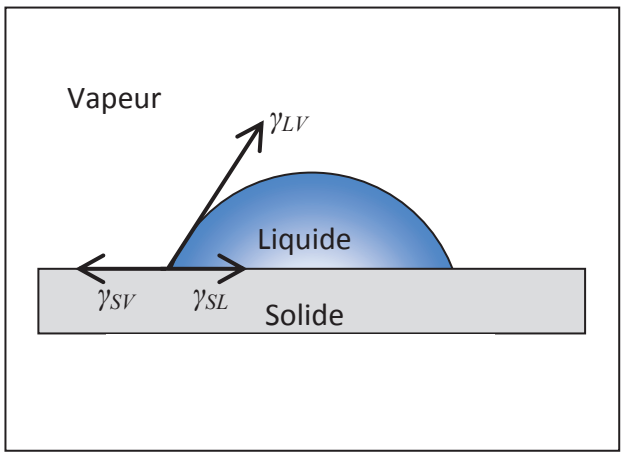

Figure I.10 : *Goutte d'un liquide en équilibre sur une surface lisse d'un solide*

IV.3 Mouillabilité des surfaces hétérogènes

Les surfaces solides réelles sont rarement idéalement planes, et homogènes du point de vue chimique. Elles peuvent présenter aussi bien une rugosité que des défauts chimiques. L'expérience souvent citée de Jonhson et Dettre [108] montre que l'angle de contact d'une goutte d'eau posée diminue avec la diminution de la rugosité du matériau. Plus exactement, c'est l'hystérèse de mouillage qui traduit la présence et l'action d'hétérogénéités de surface sur le mouillage, voire pour certains cas une réorganisation possible du liquide et/ou de la surface solide au voisinage de l'interface. Cette hystérèse de mouillage est définie comme la différence entre un angle de contact maximal atteint lors d'une augmentation de volume de la goutte (angle d'avancé θ_a) et un angle de contact minimal atteint lors de la diminution du volume de la goutte (angle de retrait θ_r) (voir figure I.11).

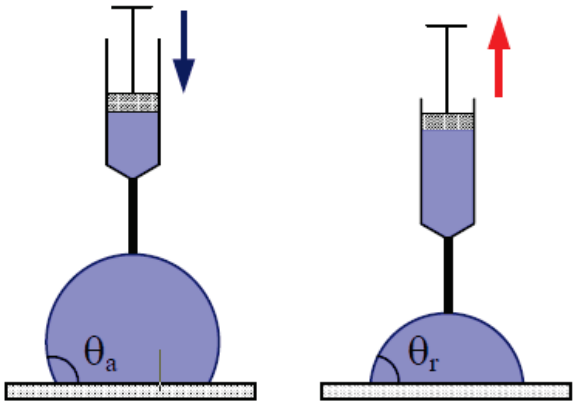

Figure I.11 : *Mesure des angles d'avancée et de retrait d'un liquide sur une surface [109]*

Deux modèles décrivent le comportement de liquides sur des surfaces texturées par une rugosité ou des hétérogénéités chimiques (voir figure I.12). Ces modèles ne s'appliquent que lorsque la taille des gouttes est suffisamment grande par rapport à l'échelle de la rugosité de surface.

- ***Le modèle de Wenzel :***

Ce modèle suppose que la goutte posée épouse la rugosité de surface du solide (figure 12b). En se basant sur une approche thermodynamique, Wenzel proposa en 1936 [110] la relation suivante:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \qquad \text{(équation I.8)}$$

Dans cette relation, θ et θ^* représentent les angles de contact statiques de la goutte sur deux surfaces du même substrat, respectivement rugueuse (θ^*), et lisse (θ). On définit le facteur de rugosité r du solide comme le rapport de son aire réelle sur sa surface apparente, plane (r > 1). Ce modèle montre que, si la surface est hydrophobe (θ > 90°), la rugosité accroît l'angle de contact, éventuellement jusqu'à un comportement superhydrophobe selon la structure des rugosités de surface.

• Le modèle de Cassie et Baxter :

Cassie et Baxter ont proposé en 1944, l'expression de l'angle de contact d'une goutte posée sur une surface chimiquement hétérogène. Dans le cas d'une surface hétérogène bicomposant (composés 1 et 2), l'expression de l'angle de contact θ_c résultant est donné par :

$$\cos\theta_C = \phi_1\cos\theta_1 - \phi_2\cos\theta_2 \qquad \text{(équation I.9)}$$

où ϕ_1 représente la fraction de surface du composé chimique 1 pour lequel l'angle de contact a une valeur θ_1 sur une surface exclusivement constituée de ce composé, et ϕ_2 la fraction de surface et l'angle de contact θ_2 correspondant pour le composé 2.
Par extrapolation, le modèle de Cassie-Baxter, peut s'appliquer au mouillage de surfaces rugueuses pour lesquelles de l'air est piégé entre le liquide et le substrat. La goutte repose dans ce cas sur les sommets d'aspérités, et est parfois appelée pour cela, goutte fakir. La fraction de surface ϕ_1 correspond à l'aire de contact entre le liquide et le sommet des aspérités. La fraction de surface ϕ_2 correspond elle, à l'aire de liquide « suspendu » entre les aspérités, et qui présente un angle de contact π. En considérant un angle de contact θ entre le liquide et le matériau 1, et en remarquant que l'aire ϕ_2 = 1- ϕ_1, l'angle apparent sur une telle surface composite peut s'écrire:

$$\cos\theta^* = \phi_S\cos\theta - (1-\phi_S) \qquad \text{(équation I.10)}$$

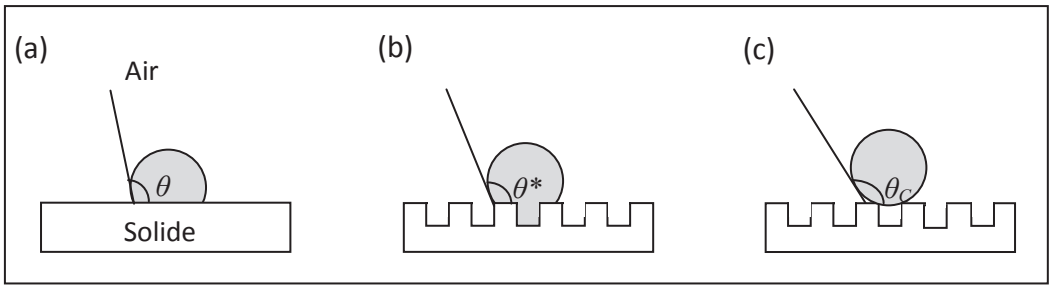

Figure I.12 : *(a) une goutte déposée sur un solide lisse et homogène, (b) état de Wenzel : le liquide épouse la surface du solide texturé, (c) état de Cassie-Baxter : le liquide repose sur le sommet des aspérités du solide texturé*

• Transitions entre le modèle de Wenzel et Cassie-Baxter :

Une transition entre l'état de Wenzel et celui de Baxter est possible sous certaines conditions. Cette transition de mouillage [111-113] peut se produire consécutivement à l'augmentation du volume de la goutte, en exerçant une pression sur la goutte ou par vibration. Après la transition, l'air n'est plus piégé sous la goutte comme dans le régime de Cassie-Baxter mais cette dernière épouse parfaitement la rugosité de la surface du substrat comme dans le régime de Wenzel [111, 114-116]. Cette transition est irréversible [117] et son mécanisme est encore sujet à discussion dans la littérature. Des études suggèrent en effet que la transition se produit par un mécanisme de nucléation et croissance de gouttes par condensation dans les aspérité sous la goutte [118]. D'autres

auteurs, pensent qu'elle est dû au déplacement d'une ligne triple sous l'influence d'une stimulation externe [114-116]. La compréhension de cette transition de mouillage est d'une importance majeure pour la conception de surface super-hydrophobes [119, 120].

• Les surfaces super-hydrophobes :

Le cas extrême du piégeage d'air conduit au comportement super-hydrophobe largement décrit ces dernières années dans la littérature. Dans ce cas la goutte présente une interaction minimale avec la surface et présente une géométrie sphérique. L'illustration la plus connue est celle des surfaces de feuilles de lotus [121] ou autres surfaces biologiques, végétales [122] ou animales [71]. Depuis, de nombreuses publications ont discuté de façon fondamentale ce comportement extrême [123-126] et essayé de produire des matériaux présentant de telles propriétés, comme dans l'industrie textile [127].

IV.4 La loi de Laplace

Un liquide qui présente une courbure est caractérisé par un saut de pression lorsque l'on traverse cette interface courbe. Cette différence de pression ΔP entre la pression extérieure (pression atmosphérique par exemple) et l'intérieur du liquide est donnée par la formule de Laplace [106] qui exprime ΔP de part et d'autre d'un point de l'interface en fonction de la courbure de l'interface ($1/r_1 + 1/r_2$) et de la tension de surface γ:

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right) \qquad \text{(équation I.11)}$$

avec r_1 et r_2 les rayons de courbures principaux. Il est possible d'applique cette relation dans le cas du remplissage d'un capillaire de rayon R. Si l'on assimile le ménisque à une calotte sphérique, les deux rayons de courbures sont égaux, avec $r_1 = r_2 = R/\cos\theta$, où θ est l'angle de contact du ménisque sur la paroi du tube. L'équation I.11 peut alors se réécrire de la façon suivante :

$$P = 2\gamma\cos\theta / R \qquad \text{(équation I.12)}$$

Dans le cas du mouillage d'un tube, ΔP correspond en réalité à une différence de pression qui provoque l'ascension du liquide dans le capillaire. En effet, lors du mouillage des parois internes d'un capillaire, l'étalement du liquide sur les parois impose une courbure au fluide qui induit une dépression et ainsi, la monté du liquide dans le capillaire (ascension capillaire). C'est cette dépression qui est responsable de l'imbibition spontanée des milieux poreux. Il est possible également de définir ici une force capillaire $\gamma\cos\theta$ que nous utiliserons dans la suite pour caractériser nos systèmes. Finalement, il est possible de calculer la hauteur d'équilibre h_{eq} atteinte par le liquide lorsque les forces hydrostatiques (poids du liquide) compensent les forces capillaires, de sorte à retrouver la relation établie par Jurin en 1718 [128] :

$$h_{eq} = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho g R} \qquad \text{(équation I.13)}$$

avec γ la tension de surface du liquide, θ l'angle de contact entre le liquide et la paroi du tube, aussi appelé angle de raccordement, ρ la masse volumique du liquide, R le rayon du tube, et g l'accélération de la pesanteur.

IV.5 La longueur capillaire

En pesanteur et en dehors de toute autre champ externe, deux forces agissent sur une goutte posée : les forces capillaires et les forces hydrostatiques. Afin de s'assurer que les forces hydrostatiques jouent un rôle négligeable à la fois dans le profil de la goutte et dans le processus d'imbibition, le rayon R_0 de l'aire de contact de la goutte doit obéir à une des deux conditions ci-dessous:

i) $R_0 <$ $\qquad l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ (équation I.14)

avec l_c est la longueur capillaire, γ et ρ représentant respectivement la tension de surface et la masse volumique du liquide et g est l'accélération de la pesanteur

ou de façon équivalente :

ii) $B_0 \approx \frac{\rho g R_0^{\,2}}{\gamma} < 1$ (équation I.15)

Où B_0 est le nombre de Bond [129] caractérisant la balance entre les effets hydrostatiques et capillaires de la goutte, avec γ et ρ représentant respectivement la tension de surface et la masse volumique du liquide, g étant l'accélération de la pesanteur et R_0, le rayon de la goutte.
Nous utiliserons dans la suite du mémoire la longueur capillaire l_c pour vérifier que notre système est essentiellement gouverné par les forces capillaires.

V. Imbibition des milieux poreux

L'ascension capillaire que nous avons évoquée plus haut constitue finalement un modèle d'imbibition spontanée dans un milieu extrêmement simplifié qu'est un capillaire. Bien qu'un milieu poreux soit bien plus complexe qu'un capillaire, nous verrons plus tard que la majorité des études qui abordent l'imbibition spontanée dans un milieu poreux traitent ce problème sur la base des cinétiques d'imbibition décrites pour l'ascension capillaire. Ainsi, nous présentons en détail dans la suite, les différents régimes et cinétiques qui décrivent l'ascension spontanée d'un fluide dans un

capillaire. Auparavant, nous présentons la loi de Darcy qui exprime le flux de liquide à travers un milieu poreux. Enfin, dans une dernière partie, nous discutons des résultats déjà obtenus au sujet de l'imbibition spontanée dans un milieu poreux et qui se basent sur ces théories. Nous verrons en particulier une modification apportée à ces lois en fonction de la géométrie de l'écoulement (flux radial), et discuterons des écarts souvent observés entre les résultats expérimentaux et la théorie.

V.1 Ecoulement dans un milieu poreux : loi de Darcy

Le flux Q d'un liquide qui s'écoule dans un milieu poreux, sous l'effet d'un gradient de pression ∇P, est donné par la relation de Darcy [130]:

$$Q = -\frac{\kappa A}{\eta}\nabla P \qquad \text{(équation I.16)}$$

avec A l'aire de la section circulaire au travers de laquelle s'écoule le liquide (circonscrit à un cylindre), η La viscosité dynamique du fluide, et κ la perméabilité du milieu poreux.

Cette loi de Darcy, formulée en 1856, reste la base de la formulation et de la prédiction de l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. Elle est toujours largement utilisée dans de nombreux domaines : hydrologie, génie chimique, exploitation des gisements d'hydrocarbures… Un enjeu de taille dans tous ces domaines est de déterminer une perméabilité κ d'un milieu poreux, à partir de ses caractéristiques topographiques (volume poreux, tortuosité, …) afin de prédire des vitesses d'écoulement en utilisant la loi de Darcy. Une des premières relations qui donne une telle estimation de la perméabilité est la relation de Kozeny-Carman [131]. Ce modèle peut être appliqué dans le cas d'un milieu poreux interconnecté dans lequel les pores ont une taille uniforme. La relation de Kozeny-Carman, dérivée de la combinaison de la relation de Hagen-Poiseuille et de la loi de Darcy, donne la perméabilité κ [132] sous la forme :

$$\kappa \approx \phi_p (V_p / S_p)^2 / 2\tau \qquad \text{(équation I.17)}$$

avec V_p le volume interne des pores, S_p la surface interne des pores, V_p/S_p un rayon de pore équivalent, ϕ_p la porosité, et τ la tortuosité.
Si ces paramètres sont accessibles par une observation et une définition précise du milieu poreux, cette relation peut être utilisée pour prédire des cinétiques d'imbibition avec la loi de Darcy. Malgré cela, il s'avère que cette relation présente des limites et qu'elle n'est pas toujours vérifiée par l'expérience. Ainsi, de nombreux auteurs proposent des modifications de cette expression de la perméabilité pour faire correspondre les cinétiques mesurées. Inversement, et plus simplement, certains auteurs déterminent des perméabilités κ à partir de la relation de Darcy pour la caractérisation de milieux poreux.
Il faut signaler ici que l'application stricte de la loi de Darcy n'est valable que pour une certaine gamme de vitesses d'écoulement qui correspondent à des flux laminaires. Pour des vitesses élevées, il n'est plus possible de négliger l'inertie du fluide en mouvement, et l'application de la loi de Darcy n'est plus valable. Le flux qui était laminaire voit s'installer des turbulences.
Dans un tube capillaire, le passage du régime laminaire au régime turbulent se fait brutalement. Il est au contraire très progressif dans les milieux poreux selon l'hypothèse de Lindquist [133]. La limite de validité du régime de Darcy peut être déterminée par le nombre de Reynolds R_e [134] qui décrit l'importance relative (ratio) entre les forces inertielles et visqueuses :

$$R_e = \frac{\rho \mathrm{v} L}{\eta} = \frac{\mathrm{v} L}{\nu} \qquad \text{(équation I.18)}$$

où ρ est la masse volumique du fluide, v est la vitesse du fluide, L une longueur caractéristique, η la viscosité dynamique, et ν la viscosité cinématique.

Il est communément admis que la loi de Darcy n'est applicable que pour des nombres de Reynolds inférieurs à un nombre limite compris entre 1 et 10. La validité de la loi de Darcy n'est alors certaine que lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 1. Cette limite de R_e = 1 est encore sujette à polémique et toujours discutée par certains auteurs [135]. Rhodes [136] a montré quant à lui que, pour l'écoulement d'un fluide à travers un lit de particules sphériques de diamètre D et de porosité ϕ, le régime laminaire est applicable jusqu'à R_e = 10, et devient turbulent à partir de R_e = 2000. L'auteur propose une nouvelle expression du nombre de Reynolds pour ce système de lit de particules sphérique:

$$R_e = \frac{\rho \mathrm{V} \mathrm{D}}{\eta(1-\varepsilon)} \qquad \text{(équation I.19)}$$

V.2 Dynamique de l'ascension capillaire

Comme nous l'avons dit plus haut, l'objectif de ce travail est d'étudier l'imbibition spontanée pour laquelle c'est la pression capillaire qui est seule à l'origine du déplacement du fluide dans le milieu

poreux. La majorité des études traitant de l'imbibition spontanée dans un milieu poreux abordent ainsi le phénomène à partir des les lois classiques qui décrivent la dynamique de progression spontanée d'un fluide dans un capillaire. Fries et Dreyer [137] ont récemment résumé les différentes étapes de la progression spontanée d'un fluide dans un capillaire en rappelant les cinétiques correspondantes. Les auteurs mènent cette discussion sur la base de l'équation de [138, 139] :

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{R} = \frac{d\left(\rho h \dot{h}\right)}{dt} + \frac{8\eta h}{R^2}\dot{h} + \rho g h \qquad \text{(équation I.20)}$$

avec h la hauteur du liquide à un temps t, γ la tension de surface du liquide, θ l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire, R le rayon du capillaire, η la viscosité dynamique du liquide, ρ la masse volumique du liquide et g est la constante universelle de gravitation.
Cette équation a été établie en considérant que les force capillaires sont équilibrées par les forces d'inerties, les forces visqueuses et les forces hydrostatiques. Les auteurs rappellent que la progression du fluide dans un capillaire suit ainsi quatre régimes consécutifs: un régime purement inertiel, un régime visco-inertiel, un régime purement visqueux puis enfin, un régime à la fois visqueux et gravitationnel. Ils discutent en particulier dans ce travail des conditions de transition de l'un vers l'autre des régimes. Nous présentons dans la suite ces quatre régimes sur la base de leur travail :

• ***le régime purement inertiel***

Ce régime est présent dans les tous premiers instants de l'imbibition capillaire. Il a été établit par Quéré [140], en négligeant les forces visqueuses et hydrostatique dans l'équation I.20 :

$$\frac{2\gamma\cos\theta}{R} = \frac{d\left(\rho h \dot{h}\right)}{dt} = \rho(\dot{h}^2 + h\ddot{h}) \qquad \text{(équation I.21)}$$

Aux temps très courts de la progression capillaire, soit h≈0, la vitesse de progression dans ce régime inertiel est constante [140]:

$$h = \sqrt{\frac{2\gamma\cos\theta}{\rho R}}\, t \qquad \text{(équation I.22)}$$

Ce régime intervient dans les tout premiers instants de l'ascension capillaire et ne perdure que pour des temps très courts. L'observation de ce régime est particulièrement délicate. Siebold *et al.* ont pu identifier ce régime lors de l'ascension du pentane dans un tube capillaire [141] sur des durées de l'ordre de 0,03 sec.

• ***le régime visco-inertiel***

Bosanquet, en 1923, a considéré ce même terme inertiel, mais simultanément aux forces de dissipation visqueuses. La progression du fluide dans le capillaire est ainsi donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d}{dt}\left(h\dot{h}\right) + ah\dot{h} = b \text{ Avec } a = \frac{8\eta}{R^2\rho} \text{ et } b = \frac{2\gamma\cos\theta}{R\rho} \qquad \text{(équation I.23)}$$

avec comme solution pour la hauteur de liquide *h* en fonction du temps :

$$h^2 = \frac{2b}{a}\left[t - \frac{1}{a}\left(1 - e^{-at}\right)\right] \qquad \text{(équation I.24)}$$

• ***le régime purement visqueux***

Ce régime a été décrit par Lucas et Washburn respectivement en 1918 et 1921 [142, 143]. Il résulte de la combinaison de l'équation de Laplace avec l'équation de Poiseuille correspondant à un flux laminaire et conduit à la relation :

$$h = \sqrt{\frac{\gamma R \cos\theta}{2\eta}}\, t^{1/2} \qquad \text{(équation I.25)}$$

• ***le régime visqueux et gravitationnel***

Plus récemment, Fries et Dreyer ont étudié l'apparition des forces de gravité au cours de l'ascension capillaire, et discuté le régime à la fois visqueux et gravitationnel de sorte à obtenir une nouvelle variation de la hauteur en fonction du temps [144, 145]:

$$h(t) = \frac{\alpha}{\beta}\left[1 + W\left(-e^{-1-\beta^2 t/\alpha}\right)\right] \qquad \text{(équation I.26)}$$

avec W(x) la fonction de Lambert (une fonction mathématique) [145] et α et β, des constantes :

$$\alpha = \frac{\gamma R \cos\theta}{4\eta} \qquad \text{(équation I.27)}$$

$$\beta = \frac{\rho g R^2}{8\eta} \qquad \text{(équation I.28)}$$

V.3 Application des lois de Darcy et de Lucas-Washburn à l'étude de l'imbibition des milieux poreux

Quels que soient la configuration expérimentale (imbibition verticale ou radiale, à partir d'une goutte posée,…) ou le milieu poreux considéré (granulaire, fibres, tissu,…), évaluer la capacité de ce milieu à être imbibé par un liquide consiste à mesurer la vitesse de progression du fluide dans le matériau poreux. Dans la plupart des cas, cette vitesse de progression est décrite soit par la loi de Lucas-Washburn, soit par la loi de Darcy, dans la limite de l'applicabilité de ces lois. La loi de Lucas-Washburn donne la position du liquide l en fonction de t selon la relation:

$$l = (R_p\, \gamma cos\theta / 2\eta)^{1/2}\quad t^{1/2} \qquad \text{(équation I.29)}$$

avec R_p un rayon de pore, $\gamma cos\theta$ la force capillaire et η la viscosité dynamique.
La dérivation de la loi de Darcy dans le cas de l'imbibition capillaire conduit à l'expression suivante pour la position du liquide l en fonction du temps :

$$l = [\ (\kappa/\eta)(2\ \gamma cos\theta / R_p)\ ]^{1/2}\, t^{1/2} \qquad \text{(équation I.30)}$$

avec κ la perméabilité du milieu poreux, qui a la dimension d'un rayon de pore au carré, d'où l'équivalence phénoménologique stricte des équations I.29 et I.30. Ces deux équations présentent finalement la même dépendance en $t^{1/2}$ pour décrire la positon du front de mouillage en fonction du temps. Que ce soit dans le cadre de l'une ou l'autre des lois, un des premiers objectifs des études abordant la problématique de l'imbibition est de vérifier cette dépendance temporelle. Le cas échéant, l'application de ces lois permet ainsi de déterminer respectivement un rayon de pore équivalent R_p, ou une perméabilité κ, caractéristique du milieu. Inversement, un rayon de pore équivalent ou une perméabilité peuvent être estimés à partir de la topographie du milieu poreux, et la dynamique d'imbibition prédite en appliquant les lois de Lucas-Washburn ou Darcy.

L'expérience la plus simple pour étudier l'imbibition spontanée des milieux poreux est l'ascension capillaire. Il s'agit dans ce cas de suivre visuellement la progression du fluide dans le milieu poreux.

Dans la mesure où les cinétiques d'imbibition suivent la loi de Lucas-Washburn, il est alors possible de déterminer un rayon de pore équivalent R_p qui décrit le milieu poreux [146, 147]. De telles cinétiques et des rayons de pores équivalents ont ainsi pu être déterminés pour des structures poreuses modèles, comme par exemple dans le cas d'assemblages de microbilles [148] ou encore d'un faisceau de capillaires. Mais de telles cinétiques d'imbibition ont été également observées dans le cas de systèmes réels, comme par exemple des roches granitiques [149], des roches calcaires [150], un assemblage compact de particules de carbonate de calcium [151] ou encore, du béton [152, 153].

Dans la plupart des études citées précédemment, le rayon de pore équivalent est calculé à partir de la cinétique d'imbibition, et en utilisant la relation de Lucas-Washburn. Le rayon de pore équivalent n'a pas de réalité physique, le milieu poreux étant souvent très éloigné de la représentation idéale d'un assemblage de capillaires proposé comme équivalent au milieu poreux dans ce modèle. Ainsi, une difficulté apparaît de façon générale lorsque les auteurs essayent de déterminer un rayon de pore à partir de la caractérisation des milieux poreux par microscopie ou porosimétrie mercure par exemple, qui peut donner une idée du rayon de pore et ainsi permettre de prédire une cinétique d'imbibition. Les cinétiques prédites par la théorie à partir de l'évaluation de rayon de pore s'avèrent souvent surévaluées par rapport à l'expérience. Pour palier à ces déviations de l'expérience par rapport à la théorie, des auteurs ont proposé des expressions corrigées du rayon de pore en fonction des caractéristiques topographiques du milieu poreux. White a par exemple proposé une expression de rayon de pore pour un assemblage de particules, à partir de paramètres qui caractérisent le milieu poreux [154]:

$$R_P = \frac{2(1-\phi)}{\phi \rho S_p} \qquad \text{(équation I.31)}$$

avec ϕ la porosité du milieu, ρ la masse volumique du fluide, et S_p l'aire spécifique [en $m^2.Kg^{-1}$].

Mais cette relation ne s'applique que dans un nombre limité de cas. Pour les systèmes poreux complexes, la détermination d'un rayon de pore équivalent à partir de l'observation et de la caractérisation du milieu poreux est assez délicate. Ceci est le cas par exemple des roches granitiques pour lesquelles, des rayons de pore équivalent ont été déterminés par observation au microscope optique [149] ou par porosimétrie mercure [155]. Comme nous l'avons dit, d'autres tentatives existent, qui ont pour objectif de déterminer un rayon de pore équivalent à partir d'une structure poreuse et ainsi de prédire une cinétique d'imbibition [42]. Une meilleure prédiction de la cinétique d'imbibition est obtenue dans le cas de roches granitiques en considérant deux rayons de pores équivalent, correspondant à des macro et microfissures de la roche [149]. D'autres modèles proposent même d'utiliser trois rayons de pore équivalent pour prévoir plus exactement encore une cinétique d'imbibition [155]. A noter que même si la cinétique d'imbibition suit toujours un régime en $t^{1/2}$, les mêmes déviations entre les résultats et la théorie sont observées dans le cadre de la loi de Darcy.

Cette même difficulté à modéliser un milieu poreux se retrouve dans le cas des papiers ou des textiles. Lundberg *et al.* [53], ainsi que Toshiharu *et al.* [156] ont pu vérifier que les régimes d'imbibition de papier par des gouttes d'encre posées, suivent bien la loi de Lucas-Washburn. Mais la complexité du milieu poreux qui est celle d'un papier, formé de fibres, de particules de silice, avec dans certains cas un revêtement de surface, rend extrêmement difficile la prédiction de l'imbibition par la détermination d'un rayon de pore équivalent à priori, comme par exemple à l'aide de la porosimétrie mercure [53, 157]. Cette même complexité concerne les papiers filtres en cellulose souvent utilisés comme systèmes modèles (permettant les comparaisons entre études) ou tout simplement pour étudier leur comportement vis-à-vis d'un liquide. Clarke *et al.* [158] ont ainsi calculé à partir d'une observation de ces filtres au microscope optique, des rayons de pore équivalent différents de ceux obtenus en appliquant la loi de Lucas-Washburn à des cinétiques

d'imbibition/étalement. Dans ces cas en effet, la source de liquide est souvent une goutte posée, ceci pour se rapprocher des situations d'imbibition dans le domaine de l'impression par exemple.

Les phénomènes liés à cette configuration (goutte posée et milieu poreux mince) peuvent également conduire à des déviations par rapport au régime attendu qui n'existent pas dans le cas de l'imbibition capillaire discutée précédemment, et pour laquelle, la progression du liquide est confinée à un cylindre. Différentes propositions de modèles existent dans la littérature, qui proposent une correction de la cinétique d'imbibition en tenant compte d'un phénomène simultané d'étalement ou de rétraction de la goutte. Ainsi, Gillespie a proposé en 1957 [159] une étude de la cinétique d'imbibition latérale dans du papier filtre, à partir d'une goutte posée. Dans ce travail Gillespie propose une équation modèle pour caractériser la cinétique de propagation radiale du fluide dans ce milieu poreux. Plus précisément, il décrit deux régimes d'imbibition, un premier (phase 1) observé alors que la goute réservoir est toujours présente sur le substrat et un second où la goutte a totalement disparu de la surface (phase 2). Bien plus tard, Kissa [11] propose en 1981 une reformulation simplifiée de la cinétique d'imbibition latérale :

$$A = R^2 = K\left(\frac{\gamma}{\eta}\right)^u V^m t^n \qquad \text{(équation I.32)}$$

avec A l'aire de contact entre la goutte et la surface poreuse, R le rayon de l'empreinte imbibée, K un coefficient empirique constant, V le volume de la goutte, γ la tension de surface du fluide, η la viscosité dynamique du fluide, u, m et n des exposants déterminés empiriquement. Expérimentalement, il a été observé les cinétiques d'imbibition suivantes: (i) dans la phase 1, une loi de type $A \sim t^{0,4}$ soit $R \sim t^{0,2}$ pour [52], et (ii) dans la phase 2, une loi de type $A \sim t^{0,31}$ soit $R \sim t^{0,15}$ pour [11] et $A \sim t^{0,28}$ soit $R \sim t^{0,14}$ pour [52]. Plus récemment, Clarke *et al.* [158] ont proposé un modèle d'étalement de gouttes d'eau qui tient compte de l'imbibition simultanée dans un substrat poreux (filtres de cellulose). Le modèle semble correspondre, même si encore une fois, il est difficile de calculer un rayon de pore équivalent connaissant la structure des filtres, afin de prédire une cinétique d'imbibition. Comme suggéré par Marmur [160], puis confirmé par Borhan *et al.* [151], et Danino *et al.* [52], la taille du réservoir impacte de façon remarquable ces exposants. Dans le cas d'un réservoir infini (par rapport à un réservoir fini modélisé par une goutte) Danino *et al.* [52] montrent en particulier que la cinétique de variation de la zone circulaire imbibée suit une loi de type $A \sim t^{0,86}$ soit $R \sim t^{0,42}$. A noter que Marmur [160] a proposé une modélisation de l'imbibition radiale par la construction d'un capillaire radial, formé par un espace entre deux plaques parallèles, dont l'une est percée d'un trou circulaire pour permettre le remplissage de cette espace confiné. Il montre ainsi sur ce système modèle que le taux de pénétration capillaire est plus faible que dans un capillaire cylindrique que dans le cas d'une progression unidirectionnel dans un espace confiné plan. Il montre de plus que ce taux dépend du volume de la goutte, suggérant une influence de la taille du réservoir de liquide sur le taux d'imbibition. Toujours dans le cas de l'imbibition à partir de gouttes

posées, mais cette fois pour des milieux poreux semi-infinis sous la goutte, D'Onofrio *et al.* [50] ont pu observer des dynamiques d'imbibition correspondant à la loi de Lucas-Washburn (imbibition de sable par des agents neurotoxiques à usage militaire). Xiao *et al.* [124] ont montré que l'imbibition tridimensionnelle d'un milieu poreux à partir d'une source ponctuelle suivait une dépendance en $t^{1/3}$.

En plus de la complexité du milieu poreux, de la géométrie du milieu poreux ou du test, il a été montré que d'autres phénomènes peuvent conduire à des déviations par rapport à la théorie. Même si la dépendance du régime en $t^{1/2}$ est toujours observée, l'influence de ces phénomènes rend caduque tout prévision d'un rayon de pore ou d'une perméabilité par la caractérisation du milieu poreux. Les cas les plus discutés dans la littérature sont (i) une contribution inertielle de l'imbibition, (ii) une reconstruction du milieu poreux lors de l'imbibition, (iii) un écart entre l'angle de contact dynamique dans le milieu poreux et celui prévu par des expériences complémentaires.

(i) La contribution inertielle dans la dynamique de l'imbibition est quelques fois abordée ou suggérée par certains auteurs pour expliquer ces écarts par rapport à la théorie. L'apparition de ces régimes proviendrait selon ces auteurs, du remplissage de pores dont la taille permettrait l'apparition et la conservation d'un régime inertielle (discuté plus haut) qui s'additionnerait à un régime visqueux établi lui dans les pores dont la taille permettrait ce régime [141, 161, 162]. Nous discuterons plus en détails ce phénomène et les travaux associés à ce sujet dans le quatrième chapitre de ce mémoire.

(ii) Le second phénomène qui permet d'expliquer une déviation de l'expérience avec la théorie est celui de la reconstruction du réseau poreux consécutive à l'imbibition. Cette reconstruction peut correspondre à un gonflement du milieu poreux, ou à effondrement de la structure poreuse sous l'effet des forces capillaires [163, 164]. Ce point sera également discuté plus en détail dans le chapitre 5 de ce mémoire.

(iii) Enfin, un dernier phénomène qui permet d'expliquer ces déviations est la mauvaise estimation de l'angle de contact dynamique utilisé pour le calcul de la force capillaire qui peut différer dans le milieu poreux par rapport à celui attendu [137, 140, 141]. Cet angle de contact est souvent déterminé dans des expériences complémentaires, pour des conditions qui ne sont pas celles du confinement et de la géométrie définies par le milieu poreux. Tagawa *et al.* [165] ont ainsi montré une déviation des cinétiques d'imbibition par rapport à celles prévues par la théorie de Lucas-Washburn dans le cas de l'imbibition par des mélanges d'eau et d'éthanol d'assemblages de fibres de verre (filtres) dont ils ont fait varier l'énergie de surface. Ces déviations ont été attribuées par les auteurs à des variations locales des angles de contact dynamiques lors de la pénétration du milieu par le liquide.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit le phénomène d'imbibition spontanée qui est le sujet de ce mémoire. Les domaines concernés par ce phénomène ont étés décrits de la façon la plus exhaustive. Nous avons ainsi justifié l'étude de l'imbibition d'un milieu poreux à partir d'une goutte posée par rapport aux applications et situations naturelles concernées par cette configuration. Les différentes théories permettant de prévoir la cinétique de l'imbibition ont étés décrites. Nous avons discuté de façon détaillée les écarts qui sont souvent observés entre l'expérience et ces théories, et présenté les hypothèses proposées dans la littérature pour justifier ces déviations. Nous avons voulu montrer que les questions encore posées par ces travaux justifient en soi l'étude que nous proposons, et en particulier, le choix d'un assemblage de microbilles comme milieux poreux modèle, ainsi que l'utilisation de liquides de tension de surface ajustable, pour mener cette étude sur l'imbibition spontanée à partir de gouttes posées, et apporter ainsi un éclairage nouveau sur ce phénomène.

BIBLIOGRAPHIE

1. Zhou, D., et al., *Scaling of counter-current imbibition processes in low-permeability porous media.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2002. **33**(1-3): p. 61-74.
2. Takahashi, A., M. Haggkvist, and T.Q. Li, *Capillary penetration in fibrous matrices studied by dynamic spiral magnetic resonance imaging.* Physical Review E, 1997. **56**(2): p. 2035-2042.
3. Morrow, N.R. and G. Mason, *Recovery of oil by spontaneous imbibition.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001. **6**(4): p. 321-337.
4. Akin, S., et al., *Spontaneous imbibition characteristics of diatomite.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 2000. **25**(3-4): p. 149-165.
5. Cil, M. and J.C. Reis, *A multi-dimensional, analytical model for counter-current water imbibition into gas-saturated matrix blocks.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996. **16**(1-3): p. 61-69.
6. J, R., AM INK MAKER, 1993. **71**: p. 40.
7. Schuchardt, D.R. and J.C. Berg, *Liquid Transport in Composite Cellulose-Superabsorbent Fiber Networks.* Wood and Fiber Science, 1991. **23**(3): p. 342-357.
8. Poulin, N., et al., *Numerical and physical modeling of the permeability of paper to CMC and coating liquids.* Canadian Journal of Chemical Engineering, 1997. **75**(5): p. 949-955.
9. Ridgway, C.J. and P.A.C. Gane, *Bulk density measurement and coating porosity calculation for coated paper samples.* Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2003. **18**(1): p. 24-31.
10. Rajagopalan, D., A.P. Aneja, and J.M. Marchal, *Modeling capillary flow in complex geometries.* Textile Research Journal, 2001. **71**(9): p. 813-821.
11. Kissa, E., *Wetting and wicking.* Textile Research Journal, 1996. **66**(10): p. 660-668.
12. Hsieh, Y.L., B.L. Yu, and M.M. Hartzell, *Liquid Wetting, Transport, and Retention Properties of Fibrous Assemblies .2. Water Wetting and Retention of 100-Percent and Blended Woven Fabrics.* Textile Research Journal, 1992. **62**(12): p. 697-704.
13. Chen, X.M., et al., *The wicking kinetics of liquid droplets into yarns.* Textile Research Journal, 2001. **71**(10): p. 862-869.
14. Hsieh, Y.L. and B.L. Yu, *Liquid Wetting, Transport, and Retention Properties of Fibrous Assemblies .1. Water Wetting Properties of Woven Fabrics and Their Constituent Single Fibers.* Textile Research Journal, 1992. **62**(11): p. 677-685.
15. Luner, P.E. and D. Vander Kamp, *Wetting behavior of bile salt-lipid dispersions and dissolution media patterned after intestinal fluids.* Journal of Pharmaceutical Sciences, 2001. **90**(3): p. 348-359.
16. Muster, T.H. and C.A. Prestidge, *Water adsorption kinetics and contact angles of pharmaceutical powders.* Journal of Pharmaceutical Sciences, 2005. **94**(4): p. 861-872.

17. Luner, P.E., S.R. Babu, and S.C. Mehta, *Wettability of a hydrophobic drug by surfactant solutions.* International Journal of Pharmaceutics, 1996. **128**(1-2): p. 29-44.
18. Hansford, D.T., D.J.W. Grant, and J.M. Newton, *Surface Energetics of the Wetting of a Hydrophobic Powder.* Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1980. **76**: p. 2417-2431.
19. Gane, P.A.C., C.J. Ridgway, and E. Barcelo, *Analysis of pore structure enables improved tablet delivery systems.* Powder Technology, 2006. **169**(2): p. 77-83.
20. Weerts, A.H., et al., *Modelling the hydration of foodstuffs.* Simulation Modelling Practice and Theory, 2005. **13**(2): p. 119-128.
21. Saguy, I.S., A. Marabi, and R. Wallach, *New approach to model rehydration of dry food particulates utilizing principles of liquid transport in porous media.* Trends in Food Science & Technology, 2005. **16**(11): p. 495-506.
22. Pinthus, E.J. and I.S. Saguy, *Initial Interfacial-Tension and Oil Uptake by Deep-Fat Fried Foods.* Journal of Food Science, 1994. **59**(4): p. 804-+.
23. Michaud, V., R. Tornqvist, and J.A.E. Manson, *Impregnation of compressible fiber mats with a thermoplastic resin. Part II: Experiments.* Journal of Composite Materials, 2001. **35**(13): p. 1174-1200.
24. Michaud, V. and J.A.E. Manson, *Impregnation of compressible fiber mats with a thermoplastic resin. Part I: Theory.* Journal of Composite Materials, 2001. **35**(13): p. 1150-1173.
25. Ambrosi, D. and L. Preziosi, *Modeling injection molding processes with deformable porous preforms.* Siam Journal on Applied Mathematics, 2000. **61**(1): p. 22-42.
26. Antonelli, D. and A. Farina, *Resin transfer moulding: mathematical modelling and numerical simulations.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**(12): p. 1367-1385.
27. Dopler, T., A. Modaressi, and V. Michaud, *Simulation of metal-matrix composite isothermal infiltration processing.* Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2000. **31**(2): p. 225-234.
28. Michaud, V. and A. Mortensen, *Infiltration processing of fibre reinforced composites: governing phenomena.* Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2001. **32**(8): p. 981-996.
29. Einset, E.O., *Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites.* Chemical Engineering Science, 1998. **53**(5): p. 1027-1039.
30. Neimark, A.V., L.I. Kheifez, and V.B. Fenelonov, *Theory of Preparation of Supported Catalysts.* Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1981. **20**(3): p. 439-450.
31. Ghimbeu, C.M., et al., *Understanding the mechanism of hydrogen uptake at low pressure in carbon/palladium nanostructured composites.* Journal of Materials Chemistry. **21**(44): p. 17765-17775.
32. Lee, S.Y. and R. Aris, *The Distribution of Active Ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation.* Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1985. **27**(2): p. 207-340.
33. Lekhal, A., B.J. Glasser, and J.G. Khinast, *Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts.* Chemical Engineering Science, 2001. **56**(15): p. 4473-4487.
34. Soler-illia, G.J.D., et al., *Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures.* Chemical Reviews, 2002. **102**(11): p. 4093-4138.

35. Manz, B., et al., *Water uptake and distribution in germinating tobacco seeds investigated in vivo by nuclear magnetic resonance imaging.* Plant Physiology, 2005. **138**(3): p. 1538-1551.
36. Vertucci, C.W. and A.C. Leopold, *Dynamics of Imbibition by Soybean Embryos.* Plant Physiology, 1983. **72**(1): p. 190-193.
37. Harris, D., *The effects of manure, genotype, seed priming, depth and date of sowing on the emergence and early growth of Sorghum bicolor (L) Moench in semi-arid Botswana.* Soil & Tillage Research, 1996. **40**(1-2): p. 73-88.
38. Al-Khlaifat, A. and A. Al-Otoom, *Modeling of reduced water flow through concrete caused by crystallization technology.* Journal of Porous Media, 2006. **9**(8): p. 723-730.
39. Hall, C., et al., *Sequential imbibition of two immiscible liquids into concrete.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**(15): p. 4642-4646.
40. Leventis, A., et al., *Capillary imbibition and pore characterisation in cement pastes.* Transport in Porous Media, 2000. **39**(2): p. 143-157.
41. Ceballos-Ruano, J.S., et al., *Nuclear magnetic resonance monitoring of capillary imbibition and diffusion of water into hardened white cement paste.* Journal of Applied Physics, 2002. **91**(10): p. 6588-6594.
42. Siebold, A., et al., *Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface.* Journal of Colloid and Interface Science, 1997. **186**(1): p. 60-70.
43. Heilmann, J. and U. Lindqvist, *Significance of paper properties on print quality in continuous ink jet printing.* Journal of Imaging Science and Technology, 2000. **44**(6): p. 495-499.
44. Park, H., W.W. Carr, and J. Zhu, *Interactions of a single ink-jet droplet with textile printing surfaces*, in *Is&T's Nip17: International Conference on Digital Printing Technologies*. 2001. p. 438-441.
45. Shirtcliffe, N.J., et al., *Critical conditions for the wetting of soils.* Applied Physics Letters, 2006. **89**(9).
46. Lehrsch, G.A. and R.E. Sojka, *Water quality and surfactant effects on the water repellency of a sandy soil.* Journal of Hydrology. **403**(1-2): p. 58-65.
47. Dekker, L.W. and C.J. Ritsema, *How Water Moves in a Water Repellent Sandy Soil .1. Potential and Actual Water Repellency.* Water Resources Research, 1994. **30**(9): p. 2507-2517.
48. Kirkwood, R.C., *Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides.* Pesticide Science, 1999. **55**(1): p. 69-77.
49. Foss, W., et al., *Studies of Toxic Aerosols Via Elastic and Inelastic Light-Scattering.* Aerosol Science and Technology, 1993. **18**(2): p. 187-201.
50. D'Onofrio, T.G., et al., *Experimental and Numerical Study of Spread and Sorption of VX Sessile Droplets into Medium Grain-Size Sand.* Langmuir. **26**(5): p. 3317-3322.
51. Selvakumar, N., H.C. Barshilia, and K.S. Rajam, *Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetrafluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models.* Journal of Applied Physics. **108**(1).
52. Danino, D. and A. Marmur, *Radial Capillary Penetration into Paper - Limited and Unlimited Liquid Reservoirs.* Journal of Colloid and Interface Science, 1994. **166**(1): p. 245-250.
53. Lundberg, A., et al., *Microscale droplet absorption into paper for inkjet printing.* Nordic Pulp & Paper Research Journal. **26**(1): p. 142-150.
54. Zeng, H. and Y. Zhao, *Liquid-state motion sensing.* Sensors and Actuators B-Chemical. **154**(1): p. 33-40.

55. Nithya, E., et al., *Synergetic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of cotton fabric.* Carbohydrate Polymers. **83**(4): p. 1652-1658.
56. Kim, S.J., et al., *Numerical analysis of edge over-coating in continuous hot-dip galvanizing.* Isij International, 2003. **43**(10): p. 1495-1501.
57. Cuadros, J., et al., *Rapid microbial stabilization of unconsolidated sediment against wind erosion and dust generation.* Journal of Soils and Sediments. **10**(7): p. 1415-1426.
58. Walcarius, A. and A. Kuhn, *Ordered porous thin films in electrochemical analysis.* Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2008. **27**(7): p. 593-603.
59. Newton, M.R., et al., *pH- and ionic strength-controlled cation permselectivity in amine-modified nanoporous opal films.* Langmuir, 2006. **22**(9): p. 4429-4432.
60. Smith, J.J. and I. Zharov, *Preparation and Proton Conductivity of Sulfonated Polymer-Modified Sintered and Self-Assembled Silica Colloidal Crystals.* Chemistry of Materials, 2009. **21**(10): p. 2013-2019.
61. Li, Y., Q.Y. Liu, and W.J. Shen, *Morphology-dependent nanocatalysis: metal particles.* Dalton Transactions. **40**(22): p. 5811-5826.
62. Lee, I., et al., *New nanostructured heterogeneous catalysts with increased selectivity and stability.* Physical Chemistry Chemical Physics. **13**(7): p. 2449-2456.
63. Zhang, X.H., H.Q. Su, and X.Z. Yang, *Catalytic performance of a three-dimensionally ordered macroporous Co/ZrO2 catalyst in Fischer-Tropsch synthesis.* Journal of Molecular Catalysis a-Chemical. **360**: p. 16-25.
64. Stein, A., F. Li, and N.R. Denny, *Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles.* Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 649-666.
65. Sasaki, K., et al., *Synthesis of 3-D Ordered Macroporous MxH3-xPW12O40 (M = Cs+ and NH4+): Trimodal Mirco-, Meso-, and Macropores in CsxH3-xPW12O40 Material.* Chemistry Letters. **39**(4): p. 426-427.
66. Velev, O.D. and E.W. Kaler, *Structured porous materials via colloidal crystal templating: From inorganic oxides to metals.* Advanced Materials, 2000. **12**(7): p. 531-534.
67. Wijnhoven, J. and W.L. Vos, *Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania.* Science, 1998. **281**(5378): p. 802-804.
68. Mafouana, R., et al., *Two-dimensional colloid-based photonic crystals for distributed feedback polymer lasers.* Applied Physics Letters, 2004. **85**(19): p. 4278-4280.
69. Stenger, N., J.-L. Rehspringer, and C. Hirlimann, *Template-directed self-organized silica beads on square and Penrose-like patterns.* Journal of Luminescence, 2006. **121**(2): p. 278-281.
70. Janda, P., et al., *Modified spontaneous emission of silicon nanocrystals embedded in artificial opals.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**(19): p. 5847-5853.
71. Vlasov, Y.A., N. Yao, and D.J. Norris, *Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots.* Advanced Materials, 1999. **11**(2): p. 165-169.
72. Nakamura, T., et al., *New Strategy Using Glycol-Modified Silane to Synthesize Monodispersed Mesoporous Silica Spheres Applicable to Colloidal Photonic Crystals.* Langmuir. **26**(3): p. 2002-2007.
73. Cho, G., et al., *Photonic crystals with tunable optical stop band through monodispersed silica-polypyrrole core-shell spheres.* Materials Letters, 2007. **61**(4-5): p. 1086-1090.

74. Subramania, G., et al., *Optical photonic crystals fabricated from colloidal systems.* Applied Physics Letters, 1999. **74**(26): p. 3933-3935.
75. Alfrey, T., et al., *Optical Properties of Uniform Particle-Size Latexes.* Journal of the Optical Society of America, 1954. **44**(8): p. 603-609.
76. Marin, A.G., et al., *Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains.* Physical review letters. **107**(8): p. 085502.
77. Marin, A.G., et al., *Order-to-disorder transition in ring-shaped colloidal stains.* Physical review letters. **107**(8): p. 085502-085502.
78. Fudouzi, H., *Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(1): p. 277-283.
79. Shereda, L.T., R.G. Larson, and M.J. Solomon, *Local stress control of spatiotemporal ordering of colloidal crystals in complex flows.* Physical Review Letters, 2008. **101**(3).
80. Ko, Y.G., et al., *Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. **385**(1-3): p. 188-194.
81. Bardosova, M. and R.H. Tredgold, *Ultra-thin films of smectic liquid crystals on solid substrates.* Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2001. **355**: p. 289-303.
82. van Duffel, B., et al., *Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal.* Journal of Materials Chemistry, 2001. **11**(12): p. 3333-3336.
83. Szekeres, M., et al., *Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method.* Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3268-3274.
84. Kralchevsky, P.A. and N.D. Denkov, *Capillary forces and structuring in layers of colloid particles.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2001. **6**(4): p. 383-401.
85. Nagayama, K. and A.S. Dimitrov, *Fabrication and application of particle-crystalline films*, in *Film Formation in Waterborne Coatings*. 1996. p. 468-489.
86. Jiang, X., J. Matejicek, and S. Sampath, *Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part II: case study for molybdenum.* Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1999. **272**(1): p. 189-198.
87. Kitaev, V. and G.A. Ozin, *Self-assembled surface patterns of binary colloidal crystals.* Advanced Materials, 2003. **15**(1): p. 75-+.
88. Woodcock, L.V., *Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures.* Nature, 1997. **385**(6612): p. 141-143.
89. Miguez, H., et al., *Evidence of FCC crystallization of SiO2 nanospheres.* Langmuir, 1997. **13**(23): p. 6009-6011.
90. Woodcock, L.V., *Computation of the free energy for alternative crystal structures of hard spheres.* Faraday Discussions, 1997. **106**: p. 325-338.
91. Lopez, C., et al., *Photonic crystal made by close packing SiO(2) submicron spheres.* Superlattices and Microstructures, 1997. **22**(3): p. 399-404.
92. Velev, O.D. and A.M. Lenhoff, *Colloidal crystals as templates for porous materials.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2000. **5**(1-2): p. 56-63.
93. Dziomkina, N.V., M.A. Hempenius, and G.J. Vancso, *Towards true 3-dimensional BCC colloidal crystals with controlled lattice orientation.* Polymer, 2009. **50**(24): p. 5713-5719.
94. Park, S.H. and Y.N. Xia, *Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters.* Langmuir, 1999. **15**(1): p. 266-273.
95. Park, S.H., D. Qin, and Y.N. Xia, *Crystallization of mesoscale particles over large areas.* Advanced Materials, 1998. **10**(13): p. 1028-+.

96. Park, S.H., B. Gates, and Y.N. Xia, *A three-dimensional photonic crystal operating in the visible region.* Advanced Materials, 1999. **11**(6): p. 462-+.
97. Gates, B., D. Qin, and Y.N. Xia, *Assembly of nanoparticles into opaline structures over large areas.* Advanced Materials, 1999. **11**(6): p. 466-+.
98. Amos, R.M., et al., *Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment.* Physical Review E, 2000. **61**(3): p. 2929-2935.
99. Pisco, M., et al., *Hollow fibers integrated with single walled carbon nanotubes: Bandgap modification and chemical sensing capability.* Sensors and Actuators B-Chemical, 2008. **129**(1): p. 163-170.
100. Dimitrov, A.S. and K. Nagayama, *Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces.* Langmuir, 1996. **12**(5): p. 1303-1311.
101. Li, Q., et al., *Porous Networks Through Colloidal Templates*, in *Templates in Chemistry Iii*. 2009, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 135-180.
102. Holgado, M., et al., *Electrophoretic deposition to control artificial opal growth.* Langmuir, 1999. **15**(14): p. 4701-4704.
103. BOUASSE, H., *Capillarité et phénomènes superficiels.* 1924.
104. ADAMSON, A.W., *Physical chemistry of surfaces.* 1976.
105. POINCARÉ, H., *Capillarité.* 1895.
106. Degennes, P.G., *Wetting - Statics and Dynamics.* Reviews of Modern Physics, 1985. **57**(3): p. 827-863.
107. Shimizu, R.N. and N.R. Demarquette, *Evaluation of surface energy of solid polymers using different models.* Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76**(12): p. 1831-1845.
108. R.H. Dettre and R.E. Johnson, *"Contact Angle", in Wettability and Adhesion.* Adv. Chem. Ser, 1964. **43**: p. 136.
109. BICO, J., *Mécanismes d'imprégnation :Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux.* 2000, Université de Paris VI.
110. Wenzel, R.N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water.* Industrial and Engineering Chemistry, 1936. **28**: p. 988-994.
111. Lafuma, A. and D. Quere, *Superhydrophobic states.* Nature Materials, 2003. **2**(7): p. 457-460.
112. Barbieri, L., E. Wagner, and P. Hoffmann, *Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles.* Langmuir, 2007. **23**(4): p. 1723-1734.
113. Wang, H., et al., *Fabrication of ZnO colloidal photonic crystal by spin-coating method.* Materials Science in Semiconductor Processing, 2008. **11**(2): p. 44-47.
114. Bormashenko, E., et al., *Cassie-wenzel wetting transition in vibrating drops deposited on rough surfaces: Is the dynamic cassie-wenzel wetting transition a 2D or 1D affair?* Langmuir, 2007. **23**(12): p. 6501-6503.
115. Bormashenko, E., et al., *Resonance Cassie-Wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface.* Langmuir, 2007. **23**(24): p. 12217-12221.
116. Bormashenko, E., et al., *Characterization of rough surfaces with vibrated drops.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(27): p. 4056-4061.
117. Marmur, A., *Soft contact: measurement and interpretation of contact angles.* Soft Matter, 2006. **2**(1): p. 12-17.
118. Ishino, C. and K. Okumura, *Nucleation scenarios for wetting transition on textured surfaces: The effect of contact angle hysteresis.* Europhysics Letters, 2006. **76**(3): p. 464-470.

119. Quere, D. and M. Reyssat, *Non-adhesive lotus and other hydrophobic materials.* Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2008. **366**(1870): p. 1539-1556.
120. Nosonovsky, M. and B. Bhushan, *Biologically inspired surfaces: Broadening the scope of roughness.* Advanced Functional Materials, 2008. **18**(6): p. 843-855.
121. Barthlott, W. and C. Neinhuis, *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces.* Planta, 1997. **202**(1): p. 1-8.
122. An, F., et al., *Preparation of vertically aligned carbon nanotube arrays grown onto carbon fiber fabric and evaluating its wettability on effect of composite.* Applied Surface Science. **258**(3): p. 1069-1076.
123. Nakajima, A., K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Recent studies on super-hydrophobic films.* Monatshefte Fur Chemie, 2001. **132**(1): p. 31-41.
124. Xiao, J., H.A. Stone, and D. Attinger, *Source-like Solution for Radial Imbibition into a Homogeneous Semi-infinite Porous Medium.* Langmuir. **28**(9): p. 4208-4212.
125. McHale, G., N.J. Shirtcliffe, and M.I. Newton, *Contact-angle hysteresis on super-hydrophobic surfaces.* Langmuir, 2004. **20**(23): p. 10146-10149.
126. McHale, G., N.J. Shirtcliffe, and M.I. Newton, *Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: Analytical potential?* Analyst, 2004. **129**(4): p. 284-287.
127. Bhushan, B. and Y.C. Jung, *Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces.* Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(22).
128. Ponomarenko, A., D. Quere, and C. Clanet, *A universal law for capillary rise in corners.* Journal of Fluid Mechanics. **666**: p. 146-154.
129. Zhu, Z.Q., et al., *Influence of Bond Number on Behaviors of Liquid Drops Deposited onto Solid Substrates.* Microgravity Science and Technology. **24**(3): p. 181-188.
130. Sharp, J.M. and C.T. Simmons, *The compleat Darcy: New lessons learned from the first English translation of Les Fontaines publiques de la Ville de Dijon.* Ground Water, 2005. **43**(3): p. 457-460.
131. Catalan, L., et al., *An Experimental-Study of Secondary Oil Migration.* Aapg Bulletin-American Association of Petroleum Geologists, 1992. **76**(5): p. 638-650.
132. Arns, C.H., M.A. Knackstedt, and N.S. Martys, *Cross-property correlations and permeability estimation in sandstone.* Physical Review E, 2005. **72**(4).
133. Lindquist, E., *On the flow of water throught porous soil.* Proc., 1er congrès des Grands Barrages. Commission internationale des grands barrages, 1933: p. 81-101.
134. Rott, N., *Note on the History of the Reynolds-Number.* Annual Review of Fluid Mechanics, 1990. **22**: p. 1-11.
135. CASSEN, M., *Les essais de perméabilité sur site dans la reconnaissance des sols*. Nouvelle éd (5 mai 2005) ed.
136. Rhodes, M., *Introduction to Particle Technology*. 2008.
137. Fries, N. and M. Dreyer, *The transition from inertial to viscous flow in capillary rise.* Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **327**(1): p. 125-128.
138. Bosanquet, C.H., *On the flow of liquids into capillary tubes.* Philosophical Magazine, 1923. **45**(267): p. 525-531.
139. Zhmud, B.V., F. Tiberg, and K. Hallstensson, *Dynamics of capillary rise.* Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **228**(2): p. 263-269.
140. Quere, D., *Inertial capillarity.* Europhysics Letters, 1997. **39**(5): p. 533-538.
141. Siebold, A., et al., *Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **161**(1): p. 81-87.

142. Washburn, E.W., *The dynamics of capillary flow.* Physical Review, 1921. **17**(3): p. 273-283.
143. Lucas, R., *The time law of the capillary rise of liquids.* Kolloid-Zeitschrift, 1918. **23**(1): p. 15-22.
144. Fries, N. and M. Dreyer, *An analytic solution of capillary rise restrained by gravity.* Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **320**(1): p. 259-263.
145. Barry, D.A., et al., *Comment on "An analytic solution of capillary rise restrained by gravity" by N. Fries and M. Dreyer.* Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **338**(1): p. 293-295.
146. Hamraoui, A. and T. Nylander, *Analytical approach for the Lucas-Washburn equation.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **250**(2): p. 415-421.
147. Hamraoui, A., et al., *Can a dynamic contact angle be understood in terms of a friction coefficient?* Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **226**(2): p. 199-204.
148. Yang, Y.W., G. Zografi, and E.E. Miller, *Capillary-Flow Phenomena and Wettability in Porous-Media .2. Dynamic Flow Studies.* Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **122**(1): p. 35-46.
149. Mosquera, M.J., et al., *Capillary rise in granitic rocks: Interpretation of kinetics on the basis of pore structure.* Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **222**(1): p. 41-45.
150. Taylor, S.C., et al., *Partial wetting in capillary liquid absorption by limestones.* Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **224**(2): p. 351-357.
151. Borhan, A. and K.K. Rungta, *An Experimental-Study of the Radial Penetration of Liquids in Thin Porous Substrates.* Journal of Colloid and Interface Science, 1993. **158**(2): p. 403-411.
152. SÉNÉCOT, J.-M., *Etude de l'imprégnation capillaire de tissus de verre*. 2002, Université de Haute Alsace.
153. Hanzic, L., L. Kosec, and I. Anzel, *Capillary absorption in concrete and the Lucas-Washbum equation.* Cement & Concrete Composites. **32**(1): p. 84-91.
154. White, L.R., *Capillary Rise in Powders.* Journal of Colloid and Interface Science, 1982. **90**(2): p. 536-538.
155. Dullien, F.A.L., M.S. Elsayed, and V.K. Batra, *Rate of Capillary Rise in Porous-Media with Nonuniform Pores.* Journal of Colloid and Interface Science, 1977. **60**(3): p. 497-506.
156. Ivutin, D., T. Enomae, and A. Isogai, *Ink dot formation in coating layer of ink-jet paper with modified calcium carbonate*, in *Is&T's Nip21: International Conference on Digital Printing Technologies, Final Program and Proceedings*. 2005. p. 448-452.
157. Holman, R.K., et al., *Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002. **249**(2): p. 432-440.
158. Clarke, A., et al., *Spreading and imbibition of liquid droplets on porous surfaces.* Langmuir, 2002. **18**(8): p. 2980-2984.
159. Gillespie, T., *The spreading of low vapor pressure liquids in paper.* Journal of Colloid Science, 1958. **13**(1).
160. Marmur, A., *The Radial Capillary.* Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **124**(1): p. 301-308.
161. Sorbie, K.S., Y.Z. Wu, and S.R. McDougall, *The Extended Washburn Equation and Its Application to the Oil/Water Pore Doublet Problem.* Journal of Colloid and Interface Science, 1995. **174**(2): p. 289-301.

162. Schoelkopf, J., et al., *Practical observation of deviation from Lucas-Washburn scaling in porous media.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **206**(1-3): p. 445-454.
163. Siddique, J.I., D.M. Anderson, and A. Bondarev, *Capillary rise of a liquid into a deformable porous material.* Physics of Fluids, 2009. **21**(1).
164. Masoodi, R., H. Tan, and K.M. Pillai, *Numerical simulation of liquid absorption in paper-like swelling porous media.* Aiche Journal. **58**(8): p. 2536-2544.
165. Martic, G., J. De Coninck, and T.D. Blake, *Influence of the dynamic contact angle on the characterization of porous media.* Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **263**(1): p. 213-216.

Chapitre 2

Elaboration et caractérisation des milieux poreux modèles

Table des matières

INTRODUCTION 48

I. Caractérisation des microbilles en PS 49

I. 1 Détermination de la dispersion en taille des microbilles de PS par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) 49

I. 2 Détermination de la chimie de surface des microbilles de PS par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier-Réflexion totale atténué : FTIR-ATR 51

I. 3 Détermination de la température de transition vitreuse des microbilles de PS par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) 53

II. Technique d'élaboration des milieux poreux modèles 54

II.1 Dispositif expérimental 54

II.2 Préparation du tube de verre 54

II.3 Elaboration de la pastille 54

II.4 Consolidation des pastilles par recuits thermiques 55

III. Caractérisation des assemblages poreux de microbilles de PS « les pastilles » 56

III.1 Observation au microscope électronique à balayage 56

III.2 Calcul de la porosité par la méthode d'Archimède (densité relative) 58

III.3 Caractérisation de la porosité par porosimétrie mercure 58

III.4 Observation au Microscopie à Force Atomique (AFM) 61

CONCLUSION 63

BIBLIORAPHIE 64

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le transport de fluides dans les milieux poreux est un processus complexe dont la compréhension est fondamentale dans de nombreuses applications technologiques. Dans la plupart des cas, cette complexité provient du milieu poreux, qui est lui-même complexe dans sa structure. Bien souvent, la polydispersité en taille et/ou de la morphologie de chacun des objets constituant le milieu poreux, définissent une topographie complexe avec des paramètres de porosité comme la taille des pores, la tortuosité ou la connectivité, qui peuvent varier au sein d'un même matériau. De plus, des hétérogénéités chimiques du matériau peuvent encore éventuellement rajouter à la complexité du système. Un problème majeur réside ainsi dans la difficulté à modéliser la topographie du milieu poreux pour prévoir son imbibition.

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons choisi d'élaborer des milieux poreux modèles à partir d'assemblages compacts de microbilles de polystyrène. L'objectif était de contrôler les paramètres de porosité en ne faisant varier que la taille des microbilles dans chaque assemblage. Nous pouvons par cette approche modéliser des milieux poreux de même porosité et connectivité tout en modifiant la tortuosité, et le volume des pores. Nous verrons dans le dernier chapitre de ce manuscrit que l'utilisation de microbilles de polystyrène permet également par des recuits proches de la température de transition vitreuse du Polystyrène (T_g), de modifier les paramètres de porosité de ces assemblages.

Dans une première partie de ce chapitre nous présentons ainsi une caractérisation des microbilles de polystyrène qui ont été utilisées pour réaliser les milieux poreux modèles. Nous présentons dans une deuxième partie, la méthode que nous avons développée pour réaliser l'assemblage de microbilles de polystyrène sous forme de pastilles. L'objectif étant ici de réaliser des pastilles suffisamment grandes et homogènes pour y déposer des microgouttes et réaliser les tests d'imbibition. Enfin, dans une dernière partie nous nous attachons à décrire le milieu poreux modèle élaboré de cette manière, en particulier du point de vue de son volume poreux et de sa structure de pores.

I. Caractérisation des microbilles en PS

Les assemblages poreux modèles ont été obtenus par tassement et agitation sous ultrason de solutions colloïdales de polystyrène (PS) fournies par Microparticles GmbH (Allemagne). Ces colloïdes ont été synthétisés par polymérisation en émulsion, en présence du persulfate de potassium (amorceur hydrosoluble). Les particules de polystyrène sont chargées négativement par des groupes de sulfate provenant de la décomposition des molécules de l'amorceur (Figure II.1).

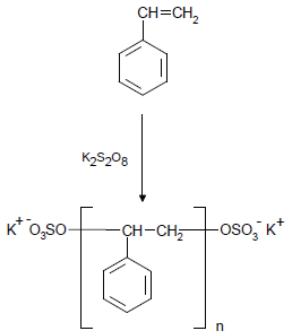

Figure II.1 : *Synthèse des particules de polystyrène*

Les propriétés de l'assemblage découlent en partie des propriétés des microbilles de la solution colloïdale. Il est donc nécessaire de caractériser différentes propriétés physico-chimiques des microbilles de polystyrène. Nous présentons dans un premier paragraphe les mesures réalisées par microscope électronique à transmission, et par diffusion dynamique de la lumière, afin de déterminer la morphologie et la taille des microbilles utilisées. Dans un second paragraphe nous caractérisons la chimie de surface des microbilles par spectroscopie infrarouge. Enfin, dans les deux derniers paragraphes de cette première partie, nous déterminons les températures de transition vitreuse et les poids moléculaires du polystyrène pour chaque taille de microbilles utilisées.

I. 1 Détermination de la dispersion en taille des microbilles de PS par Microscopie Electronique en Transmission (TEM)

Afin d'élaborer une matrice poreuse modèle, nous disposons de plusieurs solutions colloïdales de polystyrène qui proviennent de chez Microparticles GmbH (Allemagne). Les solutions contiennent des microbilles de tailles, de concentrations et de dispersion en taille différentes mais qui ont pratiquement le même potentiel zéta : -50 mV, pour des pH variant entre 5 et 6. Ces propriétés sont données par le fournisseur et rassemblées dans le tableau II.1.

Diamètre moyen (nm)	Déviation standard (µm)	Concentration volumique (%)	Concentration massique (wt %)
419	0.014	3.0	10
722	0.020	2.8	10
920	0.024	2.9	10
1210	0.03	2.7	10
2230	0.04	1.6	10

Tableau II.1 : *Propriétés des microbilles de PS fournies par* ***Microparticles GmbH*** *(Allemagne)*

Le tableau montre une faible déviation du diamètre moyen des microbilles de PS (de l'ordre de 2 à 4%) ainsi qu'une concentration massique égale pour toutes les concentrations de solutions colloïdales utilisées dans cette étude. La dispersion en taille et en forme des microbilles de PS jouant un rôle déterminant dans la qualité de l'assemblage final de ces microbilles, nous avons mesuré la taille moyenne ainsi que la distribution en taille et en forme des microbilles utilisées. La microscopie électronique en transmission (MET) permet d'obtenir ces informations comme le montre les images de la Figure II.2 réalisées sur un microscope Philips, CM200. La technique de diffusion dynamique de la lumière, ou DLS pour *dynamic light scattering* (DLC) permet de déterminer la distribution en taille des microbilles de PS sur une population bien plus grande qu'avec le MET. Les tailles moyennes et distributions en taille des microbilles utilisées dans ce travail, mesurées par ces deux techniques sont présentées dans le tableau II.2 ci-dessous. Ces mesures montrent d'une part une sphéricité satisfaisante des microbilles, ainsi qu'une taille proche de celle annoncée par le fournisseur.

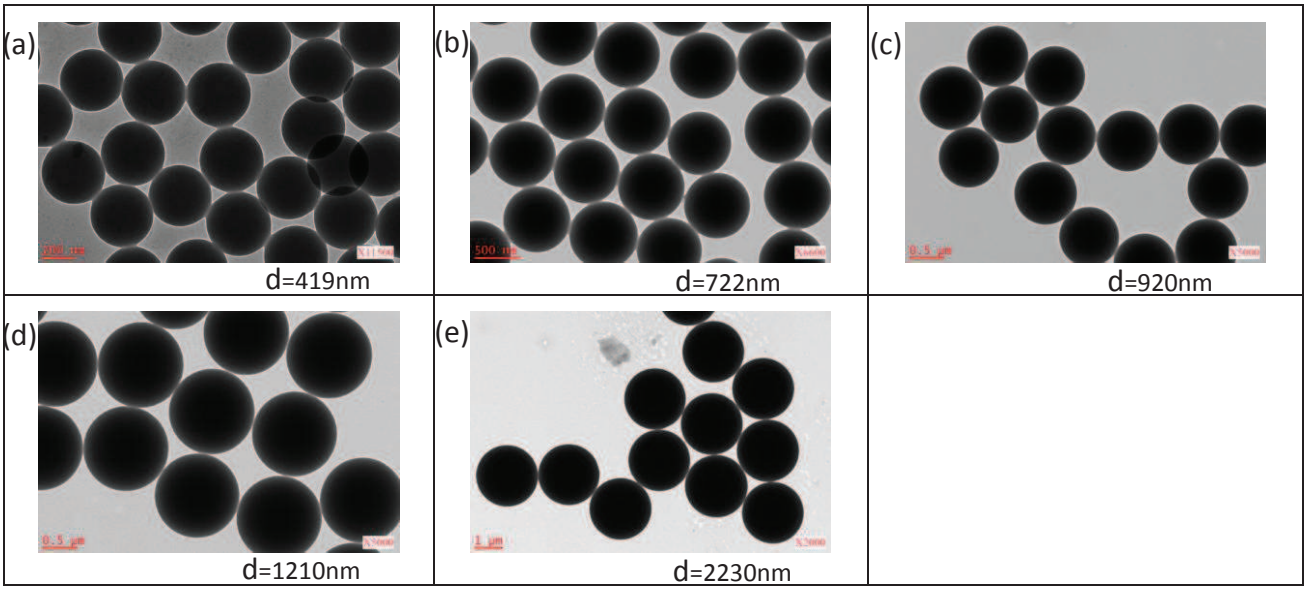

Figure II.2 : *Images en microscopie électronique à transmission des microbilles de PS : (a) d=419 nm, (b) d=722 nm, (c) d=920, (d) d=1210 nm et (e) d=2230 nm*

d_{PS} D'après Microparticles GmbH	d_{PS} à partir des images MET (nm)	Ecart type (nm)	d_{PS} par diffusion dynamique de la lumière	Ecart type (nm)
476	468.5	7.140	476,2	0,030
722	720.2	13,00	739,3	0,027
920	898	9.570	833,9	0,173
1210	1219	5.360	1193	0,215
2230	2213	0.020	non-mesurable	0,725
2390	2454	0.005	non-mesurable	0,466

Tableau II.2 : *Diamètres des microbilles de PS déterminés à partir des images de MET et par diffusion dynamique de la lumière, par rapport aux diamètres annoncés par* ***MicroparticlesGmbH***

I. 2 Détermination de la chimie de surface des microbilles de PS par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier-Réflexion totale atténué : FTIR-ATR

Le mouillage d'une surface dépend de sa chimie ainsi que de sa topographie (présence ou non de rugosités). Nous avons souhaité vérifier si la chimie de surface des microbilles est la même quelle que soit leur taille. Ceci nous permet ainsi de nous assurer que les seules différences observées dans les cinétiques d'imbibition proviennent de la topographie du milieu poreux. Pour caractériser la chimie de surface des microbilles nous avons utilisé la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier-Réflexion totale atténuée : FTIR-ATR. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et non destructive. Les spectres infrarouges ont été effectués dans le domaine 4000-500 cm^{-1} sur un Spectromètre Bruker modèle IFS66, couplé au logiciel OPUS. Les solutions colloïdales de PS ont été séchées à température ambiante. Nous récupérons ainsi un assemblage désordonné de microbilles, sous la forme d'un film, qui est l'objet analysé en infrarouge.

La figure II.3 montre le spectre infrarouge des microbilles de polystyrène de diamètre 419 nm. Ce spectre coïncide avec celui du polystyrène d'après [1]: Les pics dominants à 2922et 2852 [cm^{-1}] correspondent à la vibration de molécules de méthylène —CH_2—. Un pic à 1452 [cm^{-1}] correspond à la déformation CH_2+C=C de l'anneau aromatique. Les pics à 3083, 3060 et 3030 [cm^{-1}] sont des absorptions des étirements CH aromatiques. Les pics à 1942 et 1728 [cm^{-1}] correspondent à des anneaux aromatiques monosubstitués [1]. Les vibrations de balancement hors du plan des liaisons C-H de l'anneau aromatique sont intenses à 696 et 756 [cm^{-1}].

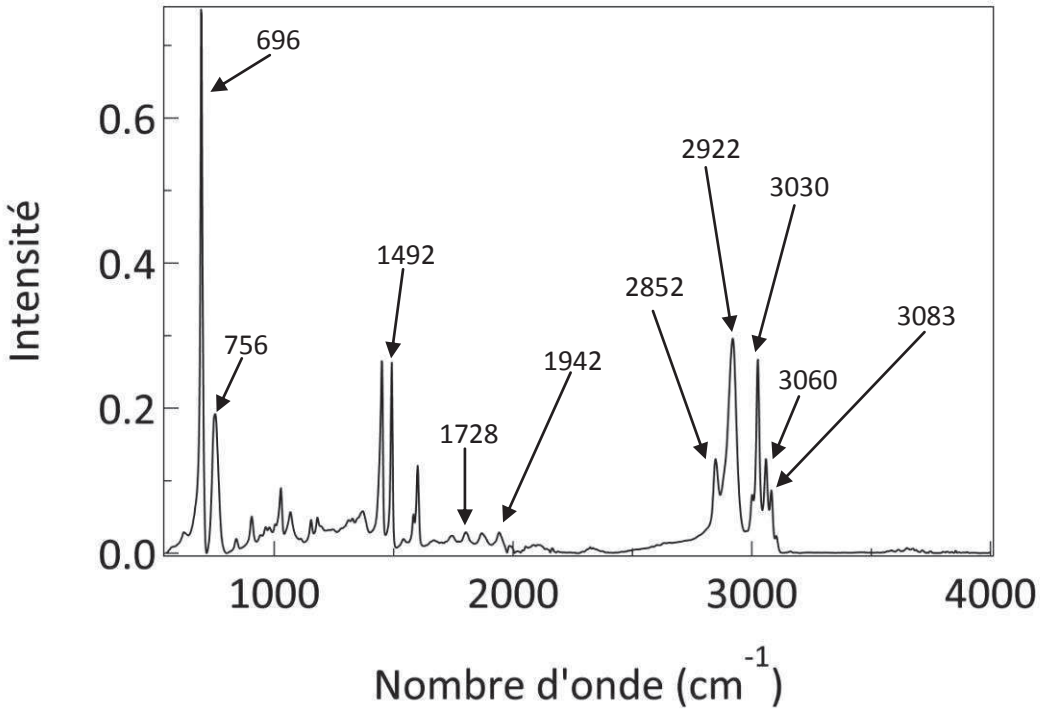

Figure II.3: *Spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourrier des microbilles de polystyrène de 419 nm de diamètre*

L'ensemble des spectres FTIR effectués sur les microbilles de PS de différents diamètres sont rassemblés sur la figure II.4. Il y a effectivement superposition des pics ce qui nous permet d'avancer que la chimie de surface est similaire quelle que soit la taille des microbilles de PS, et que les cinétiques d'imbibition ne seront gouvernées que par la porosité de la pastille définie par la taille des microbilles.

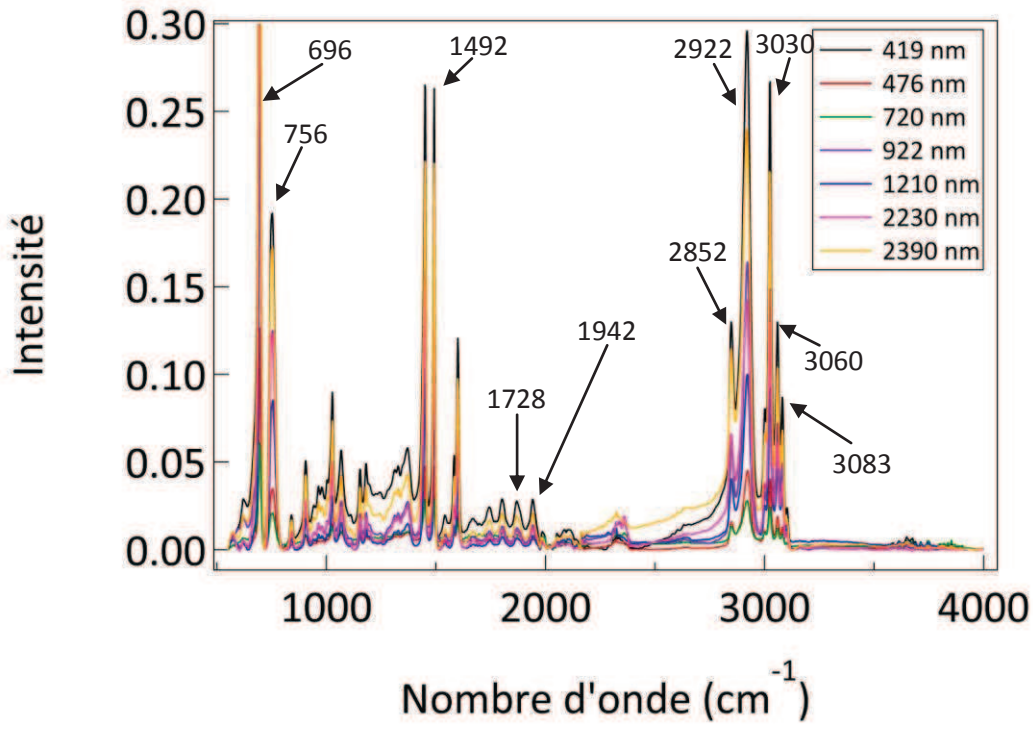

Figure II.4 : *Superposition des spectres Infra-Rouge à Transformée de Fourrier des microbilles de différents diamètres*

I. 3 Détermination de la température de transition vitreuse des microbilles de PS par calorimétrie à balayage différentiel (DSC)

Les pastilles que nous avons produites selon la méthode décrite dans la suite, sont fragiles. Leur manipulation est difficile et nous avons pu remarquer que celles-ci se désagrègent lorsqu'on y dépose une goutte d'un mélange eau/éthanol qui imbibe la pastille. Un des avantages de l'utilisation du PS dans cette thèse est de pouvoir appliquer à la pastille un recuit qui assure une cohésion suffisante entre les microbilles avec une déformation minimale. Une détermination de la température de transition vitreuse permet à priori, de situer cette température de recuit. La mesure a été réalisée avec un calorimètre à balayage différentiel (DSC). La figure II.5 présente les résultats de ces mesures. Les températures de transition vitreuse obtenues à partir de ces résultats pour les différentes tailles de bille sont regroupées dans le tableau II.3.

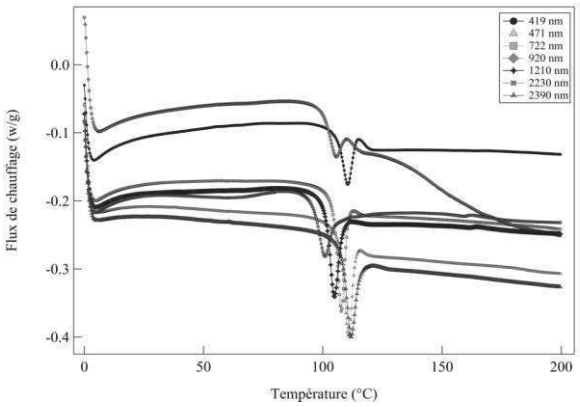

Figure II.5: *Courbes obtenues par DSC pour les microbilles de PS de différents diamètres, utilisées dans cette étude*

Diamètre moyen (nm)	*T_g (°C)*
419	105.03
722	101.96
920	101.21
1210	99.5
2230	94.65

Tableau II.3 : *Les températures de transition vitreuse en fonction du diamètre des microbilles de PS*

D'après la figure II.5 et le tableau II.3, la température de transition vitreuse Tg diminue lorsque la taille des microbilles augmente. Afin de vérifier si cette différence ne provient pas d'une différence de poids moléculaire du polystyrène provenant des conditions synthèse, nous avons réalisé des mesures de poids moléculaire par chromatographie à perméation de gel des différentes solutions colloïdales dont nous disposons. Le tableau II.4 montre que le poids moléculaire augmente avec le diamètre des microbilles. A l'exception près des microbilles de 722 nm qui présentent le poids moléculaire le plus faible, cette mesure permet d'expliquer la variation des températures de transition vitreuse.

Taille des microbilles de PS (nm)	*419*	*722*	*920*	*1210*	*2230*
Poids moléculaire (g/mol)	*42680*	*32730*	*53280*	*97910*	*101300*

Tableau II.4 : *Poids moléculaire en fonction de la taille des microbilles de PS*

II. Technique d'élaboration des milieux poreux modèles

II.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser les milieux poreux modèles, nous avons développé au laboratoire une technique qui nous permet de réaliser l'assemblage des microbilles sous forme de pastilles. Les pastilles doivent être suffisamment grandes et épaisses pour y déposer des gouttes et réaliser les expériences d'imbibition. De plus, ces pastilles doivent présenter assez de cohésion pour les manipuler, et ne pas se désagréger lors de leur imbibition. L'élaboration des pastilles se déroule en trois étapes : La préparation d'un tube de verre qui sert de contenant pour la solution colloïdale et finalement de moule pour la pastille. L'élaboration proprement dite, et enfin, l'étape de consolidation par recuit.

II.2 Préparation du tube de verre

La pastille est formée au fond d'un tube de verre (longueur = 5 cm et diamètre = 1 cm) préalablement traité pour le rendre hydrophobe. Pour réaliser ce traitement, le tube de verre est d'abord activé (en surface) dans une solution de piranha (H_2SO_4 concentré + H_2O_2) chauffé à 80°C pendant 30 minutes, puis rincé avec de l'eau déionisée. Les parois du verre sont ainsi enrichies en fonctionnalités silanol pour le greffage d'organosilanes. Le greffage en phase vapeur est réalisé sous vide en utilisant une pompe et un piège d'azote, le capillaire étant placé au-dessus de la solution de silanes fluorés ($C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$), pendant une heure. Ce traitement permet d'éviter la formation d'un ménisque important sur les parois lors de l'introduction de la solution colloïdale de polystyrène. En évitant la formation de ce ménisque, on assure en particulier l'obtention d'une pastille plane. Par ailleurs, ce traitement fluoré anti-adhérant assure une extraction plus aisée de la pastille après sa formation.

II.3 Elaboration de la pastille

Le capillaire ainsi préparé est ajusté sur un filtre cellulosique de chez Whatman International Ltd (figure II.6) et maintenu verticalement dans un dispositif qui permet d'introduire la solution colloïdale de billes de polystyrène (400 µL) par le haut du capillaire (figure II.6). Le filtre laisse passer l'eau de la solution colloïdale et une activation simultanée par vibrations ultrason assure le tassement des microbilles retenues par le filtre. Au bout de 2h30, la pastille formée est aisément récupérée sur le filtre. Ces pastilles présentent une iridescence quel que soit le diamètre de billes utilisées, ce qui suggère une organisation régulière des microbilles, au moins en surface. La pastille finalement formée présente ainsi un diamètre de l'ordre de 1 cm et une épaisseur d'environ 0,6 mm (figure II.6).

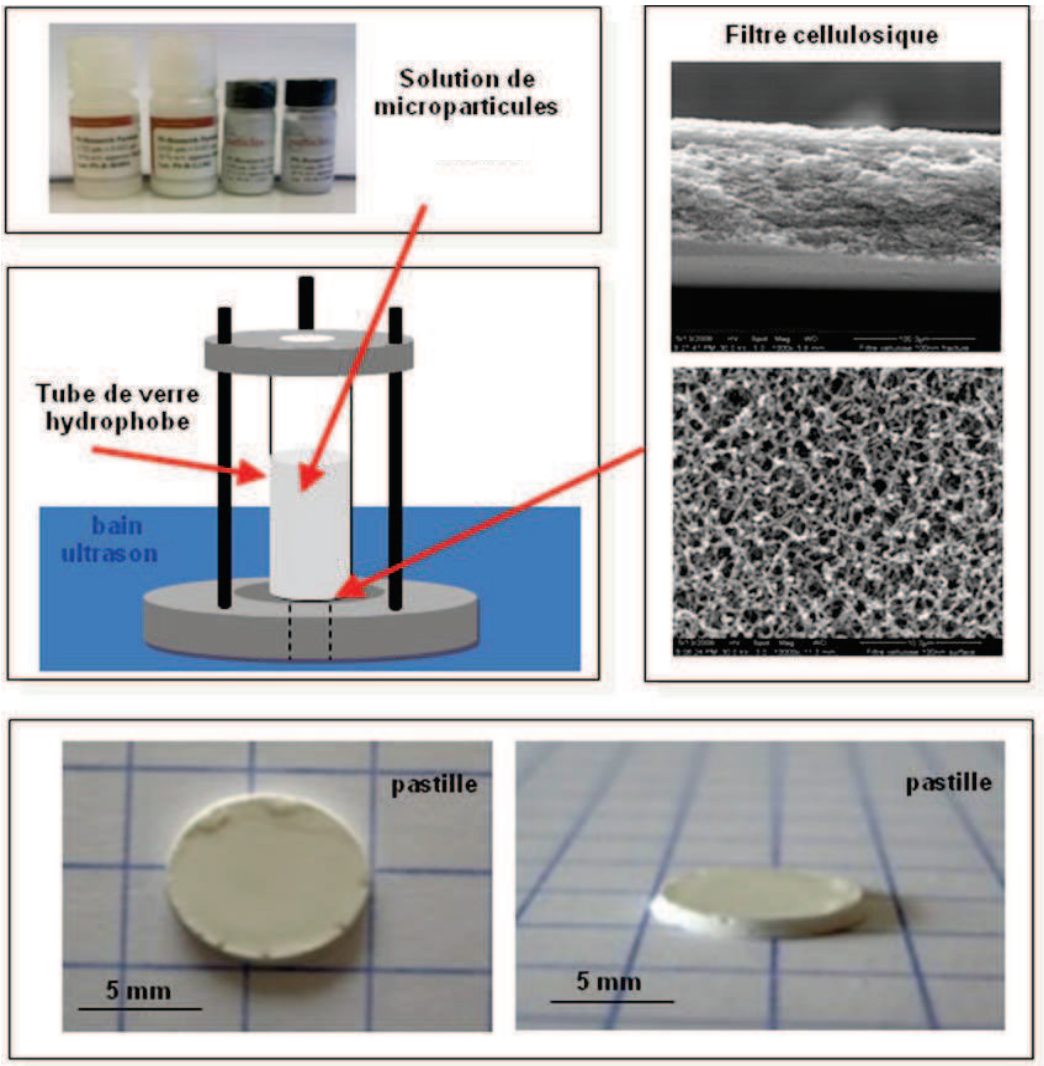

Figure II.6 *: Représentation schématique de la procédure expérimentale permettant de réaliser des pastilles*

II.4 Consolidation des pastilles par recuits thermiques

La cohésion des pastilles formées est relativement faible. Afin de les stabiliser du point de vue mécanique, nous procédons à un traitement thermique. Les températures de ce traitement sont proches de la température de transition vitreuse (tableau II.5). La température de consolidation a été déterminée de façon empirique de sorte à optimiser la stabilité mécanique de la pastille, et en vérifiant que la déformation des microbilles soit minimale. Nous allons voir dans le chapitre 4 que des températures de recuit élevées peuvent en effet conduire à une déformation importante des microbilles. Nous verrons en particulier que le contrôle précis de la température de recuit permet d'ajuster la topographie du milieu poreux. Il faut noter que les températures de consolidation présentées dans le tableau II.5, ne suivent pas la température de transition vitreuse. Nous attribuons ce comportement à un effet de taille des microbilles. Pour réaliser ces recuits de consolidation, le traitement thermique des pastilles a été réalisé dans le four d'un calorimètre à balayage différentiel, afin de contrôler au mieux la déformation des microbilles de PS. La rampe de température imposée était de 10 °C/min, de la température ambiante, jusqu'à la température de recuit fixée.

Diamètre des microbilles de PS (nm)	*Température de transition vitreuse (°C)*	*Température consolidation (°C)*
419	105.03	100
722	101.96	98
920	101.21	98
1210	99.5	101
2230	94.65	103

Tableau II.5 : *Températures de transition vitreuse et températures de consolidation en fonction de la taille du diamètre des microbilles de PS*

III. Caractérisation des assemblages poreux de microbilles de PS « les pastilles »

III.1 Observation au microscope électronique à balayage

La figure II.7 montre les images de microscopie électronique à balayage des pastilles formées, pour chaque diamètre de microbilles. Les images montrent la surface des pastilles, ainsi que le profil en coupe des pastilles, afin donner une idée de l'organisation en volume. Les images de la surface (figure II.7 à gauche) des pastilles montrent une organisation compacte des microbilles, avec des domaines organisés plus ou moins larges. Nous rappelons ici que c'est cette organisation et topographie de surface associée, qui sera perçue par le liquide lors des expériences de mouillabilité à partir de gouttes posées. L'organisation en volume des pastilles est présentée sur les figures II.7 à droite. Ces images en coupe des pastilles montrent des domaines de microbilles organisées de façon régulière, en particulier sur les figures II.7c, k et o. Nous pensons qu'il est néanmoins difficile d'évaluer l'organisation tridimensionnelle de l'assemblage à partir de ces images. En effet, il est vraisemblable que lors de la coupe, des plans ou des microbilles soient déplacées par glissement, donnant une image désorganisée de la pastille. Néanmoins, la pastille formée par les microbilles de 419 nm semble présenter une organisation bien plus régulière que pour les microbilles d'autres diamètres. Par rapport aux expériences d'imbibition considérées dans cette étude, la détermination d'une porosité et d'un rayon de pore moyen par des techniques complémentaires s'avère plus pertinente pour l'interprétation de nos résultats.

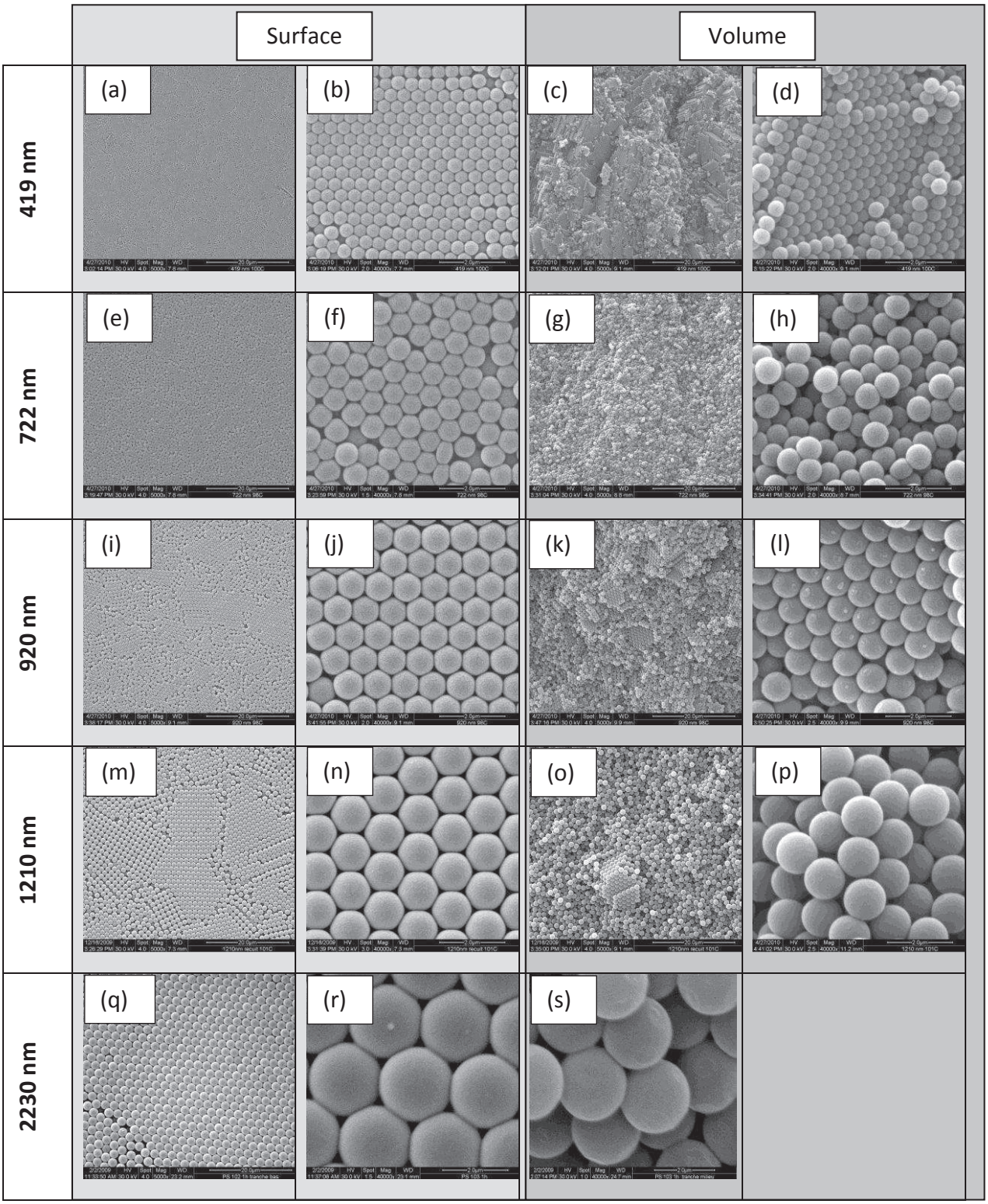

Figure II.7 : *Images de microscopie électronique à balayage de la surface, et de la section des pastilles de microbilles de PS, après consolidation: (a-d) microbilles de PS de d=419 nm, (e-h) microbilles de PS de d=722 nm, (i-l) microbilles de PS de d=920 nm, (m-p) microbilles de PS de d=1210 nm, (q-s) microbilles de PS de d=2230 nm*

III.2 Calcul de la porosité par la méthode d'Archimède (densité relative)

Dans cette méthode, il s'agit de mesurer la force de flottabilité d'une pastille immergée dans de l'eau. La force de flottabilité négative de la pastille hydrophobe immergée dans l'eau est liée à son volume total, y compris la porosité, puisque l'eau ne pénètre pas dans le réseau poreux. Le volume de polystyrène V_{PS} dans la pastille a été déterminée après la mesure de la masse de la pastille $m_{pastille}$ (V_{PS} = m_{pastille}/ ρ_{PS} avec ρ_{PS} la densité du polystyrène). La pastille a été totalement immergée dans l'eau (immersion forcée) et la force de flottabilité ΔF a été mesurée avec une électrobalance (balance de Whilelmy). Le volume poreux V_{poreux} est alors déterminé selon l'équation II.1 :

$$V_{poreux} = V_{pastille} - V_{PS} = \frac{\Delta F}{\rho_{eau} g} - \frac{m_{pastille}}{\rho_{PS}} \qquad \text{(équation II.1)}$$

Au moins trois mesures ont été effectuées sur chaque pastille afin de déterminer le volume poreux moyen. Les mesures de la porosité avec cette technique sont présentées sur la figure II.8.

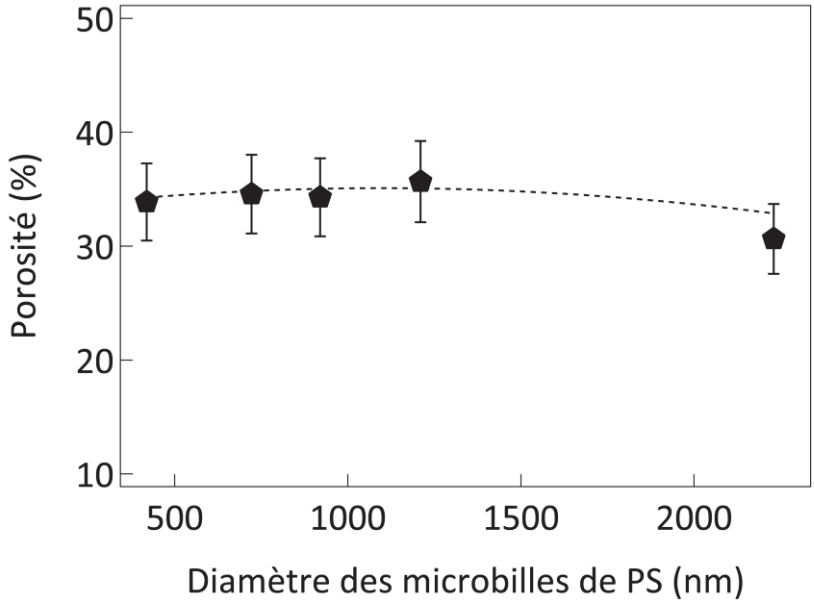

Figure II.8 : *Porosité des pastilles mesurée par la méthode d'Archimède en fonction du diamètre des microbilles*

Comme attendu, nous pouvons remarquer sur cette figure que la porosité reste relativement constante lorsque l'on fait varier le diamètre des microbilles formant la pastille. La valeur moyenne mesurée de ~35% est éloignée de la porosité d'un assemblage compact ordonné (~26%). D'autre part il a été montré que la porosité d'un empilement aléatoire de sphères le moins dense présente une porosité de 44%, et qu'un empilement aléatoire le plus compact présente lui une porosité de 36% [2, 3]. Ces dernières valeurs montrent que les assemblages réalisés dans notre cas peuvent être considérés comme des assemblages compacts, et en grande partie désordonnés.

III.3 Caractérisation de la porosité par porosimétrie mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est une méthode de choix pour la caractérisation d'un milieu poreux. Cette technique permet de déterminer un volume poreux mais permet également d'obtenir des informations sur la distribution en taille, voire, la morphologie des pores. La figure II.9 montre les variations de volume en fonction de la pression appliquée. Il apparait que la pression

d'intrusion critique qui conduit au début du remplissage de la pastille augmente lorsque le diamètre des microbilles diminue. Ce résultat est attendu puisque le diamètre de pore défini par l'ouverture entre billes adjacentes diminue lorsque le diamètre des billes diminue. Cette pression critique d'intrusion a été largement étudiée théoriquement et expérimentalement par de nombreux auteurs pour des assemblages de microsphères [4-9]. Les valeurs de pression d'intrusion critiques (« breakthrough pressure ») reportées dans la littérature sont le plus souvent des pressions normalisées $P^* = (P\ R)\ /\ \gamma$ avec P la pression [Pa], R le rayon des microbilles [m] et γ la tension de surface du mercure égale à 487 mN.m^{-1}. Les valeurs de P^* reportées dans la littérature sont 4,06 [5] , 4,0 [4] 3,18-4,41 [8], 5,0-8,0 [9]. Nos valeurs comprises entre 6,2 et 8,9 bien que supérieures à celles trouvées dans la littérature, sont cohérentes avec ces valeurs. A noter toutefois que les valeurs normalisées données dans la littérature sont mesurées pour des billes de silice. La normalisation ne tient pas compte de la nature du matériau et donc, de l'angle de contact formé entre le mercure et le matériau. L'impact de l'angle de contact peut être remarquable d'autant que le matériau considéré dans notre cas est le polystyrène, d'énergie de surface très inférieure à celle de la silice.

Le plateau qui est atteint par le volume intrusé sur la figure II.9 correspond à une porosité. Connaissant la densité du polystyrène utilisé (= 1,05) il est possible de calculer ce volume poreux qui varie ici entre 52,63% et 31,57%. Cette variation n'est pas attendue dans notre cas. Les porosités mesurées par la méthode d'Archimède étaient du même ordre de grandeur quel que soit le diamètre des microbilles et correspondait à celui d'un assemblage compact désordonné (figure II.8). Nous ne pouvons pas expliquer à ce jour une telle disparité de la porosité mesurée par cette technique.

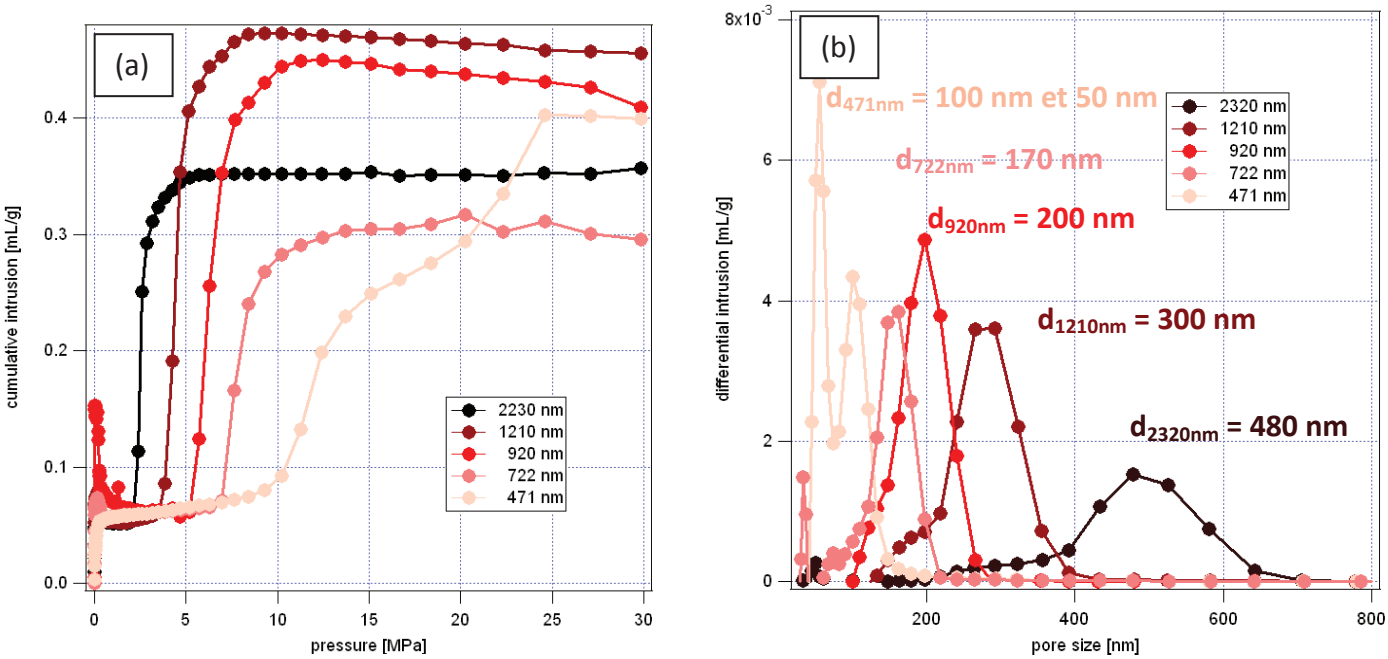

Figure II.9 : *Résultats des mesures par porosimétrie mercure montrant (a) la variation de volume en fonction de la pression appliquée, et (b), la distribution cumulative des tailles de pores obtenue à partir des résultats de (a)*

La figure II.9b montre le volume intrusé en fonction de la taille des pores, pour les différents diamètres de microbilles utilisées. Cette représentation obtenue à partir des courbes de volume intrusé en fonction de la pression, en appliquant la loi de Laplace, permet de déterminer la distribution cumulative des tailles de pores dans le matériau. Nous mesurons des maxima pour le diamètre de pores respectivement de 480 nm pour des microbilles de 2230 nm, de 300 nm pour des microbilles de 1210 nm, de 200 nm pour des microbilles de 920 nm, 170 nm pour des microbilles de 722 nm. De façon surprenante, nous mesurons deux diamètres de pores pour les microbilles de 471 nm de diamètre, respectivement 50 et 100 nm (figure II.9b). Ces valeurs peuvent être comparées à celles attendues si l'on considère en première approximation que ce diamètre de pore est celui de la

sphère inscrite dans une cavité tétraédrique. La figure II.10 montre la variation du diamètre de pore en fonction du diamètre des microbilles formant la pastille, mesurée par porosimétrie mercure, et calculée théoriquement à partir d'un assemblage compact de sphères. La figure montre une bonne corrélation entre le diamètre mesuré expérimentalement et théoriquement. Cependant, nous avons vu précédemment que les assemblages que nous étudions sont compacts mais désordonnés. Le modèle de la cavité tétraédrique conduit certainement dans ce cas à une valeur sous-évaluée du diamètre des pores. Par ailleurs, il faut à nouveau rappeler que la détermination de la distribution des tailles des pores est obtenue par porosimétrie mercure, en considérant un angle de contact du mercure sur le matériau de 140° (et une tension de surface du mercure de 487 $mN.m^{-1}$). Cette valeur de l'angle de contact éventuellement sous-estimée dans le cas du polystyrène utilisé ici, peut conduire à une sous-estimation du diamètre de pores. Dans ce cas, les deux pics observés pour les pastilles formées des microbilles de 471 nm, pourraient correspondre à des diamètres de pores correspondant à des domaines de microbilles, respectivement, organisée et désorganisée, comme le suggère l'observation MEB de ces pastilles (figure II.7).

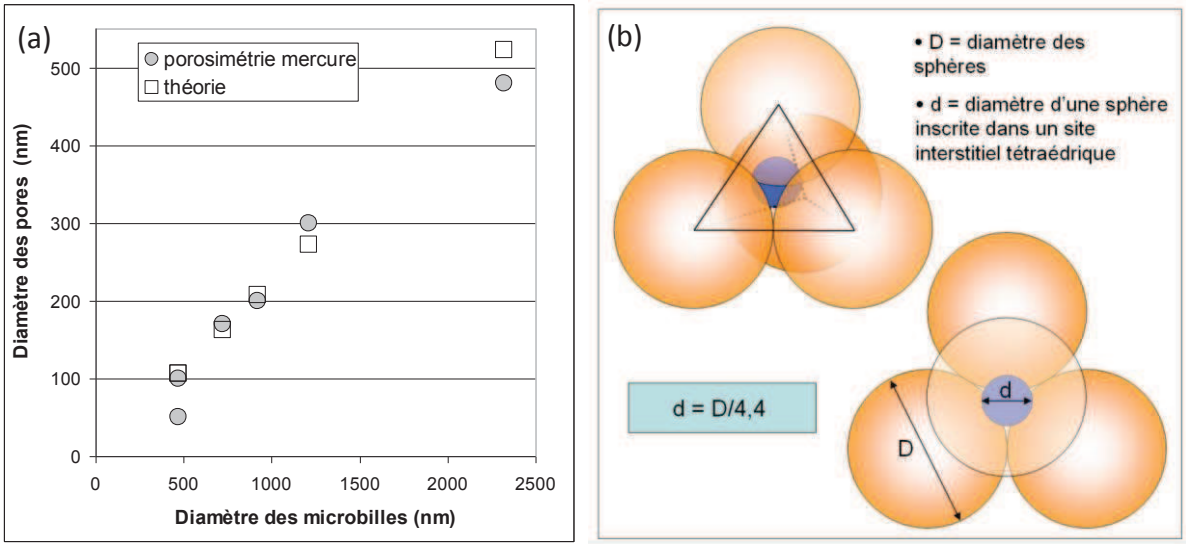

Figure II.10 : *Diamètre des pores déterminé par porosimétrie mercure, et calculé à partir d'un assemblage compact de sphères, en fonction du diamètre des microbilles*

Nous pouvons observer sur la figure II.9b, que la largeur des pics diminue avec la taille des microbilles. Cette variation de la largeur des pics a été attribuée par Smith *et al.* [8] au remplissage des cavités centrales d'autant plus larges que les sphères sont grandes. D'autres auteurs comme Ciftcioglu *et al.* [10] suggèrent que cette distribution peut être plus large par la présence dans le matériau d'assemblages présentant différents ordre de compaction, ou par la distribution en taille des microbilles utilisées. A noter qu'au vue de la littérature, le remplissage de l'espace confiné au contact entre les billes est encore sujet à discussions.

III.4 Observation en Microscopie à Force Atomique (AFM)

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, le mouillage d'une surface dépend de sa chimie ainsi que de sa topographie. L'interprétation des résultats de mouillabilité présentés dans la suite nécessite de connaître cette topographie de surface générée par l'assemblage de microbilles. Pour cela, nous avons réalisé des images de la surface des pastilles par microscopie à force atomique en mode intermittent, pour les différents diamètres de billes (figure II.11) où R_a est la rugosité moyenne. Il s'agit de la valeur moyenne de la surface par rapport au plan médian et est calculée en utilisant :

$$R_a = 1/L_x L_y \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |f(x,y)| dx dy \qquad \text{(équation II.2)}$$

où f (x, y) est la surface relative au plan médian et L_x et L_y sont les dimensions de la surface.

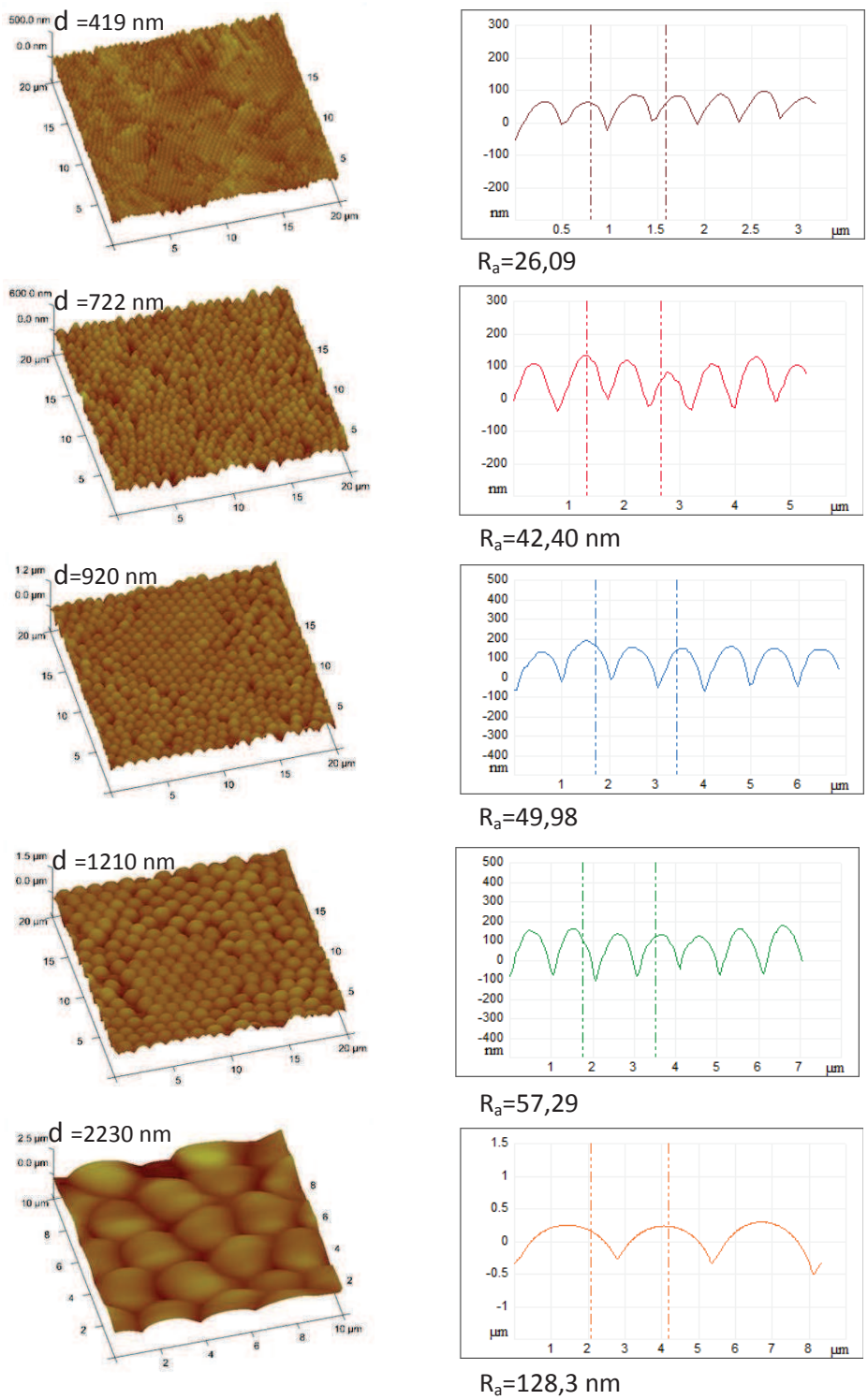

Figure II.11 : *Image de la surface réalisée par Microscopie à Force Atomique en mode intermittent, pour les différentes tailles de microbilles, avec une représentation du profil de hauteur correspond ainsi qu'une mesure de la rugosité*

Nous pouvons remarque sur cette figure, la variation de la rugosité avec le diamètre des billes (tout comme la rugosité moyenne). Cette rugosité augmente comme prévu avec le diamètre des microbilles. De plus, ces images montrent que les cristaux de microbilles en surface ne sont pas exactement coplanaires. Nous verrons dans le chapitre 3 que le paramètre qui contrôle le mouillage

de ces pastilles par de l'eau, est l'aire développée par ces surfaces, qui est la même quelle que soit la taille des billes (dans l'hypothèse d'un arrangement compact), plutôt, que la rugosité de surface mesurée ici.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la technique que nous avons mise au point pour élaborer les pastilles poreuses. Nous avons montré les résultats de la caractérisation des microbilles de polystyrène utilisées pour réaliser ces pastilles. Par ces mesures, nous nous sommes assurés de leur taille, morphologie et distribution en taille. De plus, nous avons pu vérifier que la chimie de surface des microbilles est similaire quelle que soit leur taille, afin de considérer un mouillage identique dans tous les cas. Nous avons également souhaité mesurer la température de transition vitreuse pour chaque taille de microbilles afin d'établir les températures de recuit adaptées pour une reconstruction contrôlée du milieu poreux, par une déformation consécutive à un recuit thermique (voir plus tard chapitre 5).

Enfin, nous avons présenté dans ce chapitre, la caractérisation de la porosité de la pastille réalisée en utilisant la technique d'Archimède et la porosimétrie mercure. Les résultats ont montré que la porosité de la pastille est constante, quelle que soit la taille des microbilles, et que cette porosité correspond à un assemblage compact aléatoire. La technique de porosimétrie mercure nous a permis en outre de mesurer le diamètre des pores dans la pastille en fonction du diamètre des microbilles. Des mesures complémentaires en microscopie à force atomique et en microscopie électronique à balayage nous ont permis de donner une idée de l'organisation des microbilles à la surface de la pastille ainsi que dans son volume.

BIBLIORAPHIE

1. Leon-Bermudez, A.-Y. and R. Salazar, Synthesis and Characterization of the Polystyrene - Asphaltene Graft Copolymer by Ft-Ir Spectroscopy. Ct&F-Ciencia Tecnologia Y Futuro, 2008. 3(4): p. 157-167.
2. D.Scott, G., Packing of spheres: Packing of Equal Spheres. Nature London, 1960: p. 908.
3. Kilgour, G.D.S.a.D.M., The density of random close packing of spheres. British Journal of Applied Physics (2), 1969: p. 863-864.
4. Kruyer, S., The Penetration of Mercury and Capillary Condensation in Packed Spheres. Transactions of the Faraday Society, 1958. 54(11): p. 1758-1767.
5. Frevel, L.K. and L.J. Kressley, Modifications in Mercury Porosimetry. Analytical Chemistry, 1963. 35(10): p. 1492-&.
6. Mayer, R.P. and R.A. Stowe, Mercury Porosimetry-Breakthrough Pressure for Penetration between Packed Spheres. Journal of Colloid Science, 1965. 20(8): p. 893-&.
7. Iczkowsk.Rp, Mercury Penetration into Aggregates of Spheres. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1966. 5(4): p. 516-&.
8. Smith, D.M., D.P. Gallegos, and D.L. Stermer, Mercury Porosimetry in Random Sphere Packings - Breakthrough Pressure and Pore Structure Determination. Powder Technology, 1987. 53(1): p. 11-22.
9. Giesche, H., et al., Hysteresis in Nitrogen Sorption and Mercury Porosimetry on Mesoporous Model Adsorbents Made of Aggregated Monodisperse Silica Spheres. Colloids and Surfaces, 1989. 37: p. 93-113.
10. Ciftcioglu, M., D.M. Smith, and S.B. Ross, Mercury Porosimetry of Ordered Sphere Compacts - Investigation of Intrusion and Extrusion Pore-Size Distributions. Powder Technology, 1988. 55(3): p. 193-205.

Chapitre 3

Imbibition spontanée des milieux poreux modèles

Table des matières

INTRODUCTION 67
I. Phénoménologie de l'imbibition par une goutte posée 68
I. 1 Impact de la goutte 68
I. 2 Etalement et rétraction de la goutte 69
I. 3 Imbibition du milieu poreux 70
I. 4 Evaporation du liquide 71
II. Dispositif expérimental 71
II.1 Hypothèses 72
II.2 Mesure des cinétiques d'imbibition 74
III. Conditions de l'imbibition spontanée 74
III.1 Mouillabilité de la pastille par l'eau 74
III.2 Origine chimique et physique de l'hydrophobicité de la pastille 75
III.3 Mouillabilité en fonction de la taille des microbilles 75
III.4 Mouillabilité de la pastille par les mélanges eau/éthanol 77
III.5 Impact de l'évaporation 83
CONCLUSION 86
BIBLIOGRAPHIE 87

INTRODUCTION

La réalisation des pastilles une fois contrôlée, nous avons étudié leur mouillabilité par des liquides simples. La démarche expérimentale que nous avons choisie pour étudier le mouillage et les cinétiques d'imbibition des milieux poreux repose sur la configuration de la goutte posée. Nous avons justifié dans le chapitre 1, le choix de cette configuration qui est représentative de nombreuses situations technologiques ou naturelles.

Dans ce chapitre, nous expliquons ainsi dans une première partie, ce que cette configuration de la goutte posée implique quant à la dynamique d'imbibition et son analyse, en détaillant la phénoménologie de l'imbibition dans cette configuration. Dans une deuxième partie, nous détaillons notre démarche expérimentale, ainsi que le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour étudier les cinétiques d'imbibition à partir d'une goutte posée.

Enfin, la pastille qui forme le milieu poreux modèle n'étant pas spontanément imbibée par l'eau, nous avons étudié brièvement la morphologie d'une goutte d'eau posée sur ce substrat, en fonction des paramètres topographiques de la surface de la pastille. Puis, nous expliquons dans une dernière partie comment il a été possible de réaliser cette imbibition en utilisant des mélanges d'eau et d'éthanol. Cette transition d'imbibition est discutée en fonction de la force capillaire et des caractéristiques topographiques de l'assemblage de microbilles qui constituent la pastille.

I. Phénoménologie de l'imbibition par une goutte posée

Nous détaillons dans ce paragraphe la phénoménologie décrivant les différentes étapes de l'imbibition d'un milieu poreux par une goutte posée, partant du cas le plus général, i.e. de l'impact de la goutte jusqu'à l'imbibition, et éventuellement l'évaporation du liquide dans le milieu poreux. Il nous a semblé nécessaire de décrire ces étapes du phénomène puisque celles-ci peuvent en effet conditionner la morphologie de la goutte et impacter la cinétique d'imbibition. Ceci est particulièrement vrai en ce qui concerne l'aire de contact de la goutte qui détermine le nombre de pores au travers desquels le liquide peut s'écouler. Différents phénomènes peuvent en effet faire varier cette aire de contact au cours de l'imprégnation, comme un étalement forcé lors de l'impact, un étalement de la goutte par mouillage, une rétraction en fin de processus,… A noter que tous ces phénomènes sont propres à la configuration de la goutte posée et n'interviennent pas dans les études où l'on considère une imbibition confinée à un cylindre, à partir d'un réservoir de liquide infini. Les différentes étapes de cette phénoménologie que nous décrivons dans la suite sont ainsi :

- ✓ l'impact de la goutte sur le substrat,
- ✓ l'étalement de la goutte sur le substrat,
- ✓ l'imbibition proprement dite,
- ✓ la rétraction de la goutte,
- ✓ et enfin, l'évaporation du liquide.

I. 1 Impact de la goutte

Cette étape intervient dans différentes situations technologiques comme l'impression par jet d'encre et l'application de peinture par pulvérisation, ou encore, des situations naturelles, comme l'érosion des sols par les pluies. Durant l'impact, la goutte qui percute le substrat peut présenter différents comportements qui dépendent de l'interaction entre le liquide et le substrat. Dès le contact, la goutte peut s'étaler et se déformer. Cet étalement forcé peut être déterminant dans notre cas puisque il peut conduire à une augmentation de l'aire de contact de la goutte par laquelle l'imbibition se produit. Pour des substrats mouillants par rapport au liquide, la goutte peut s'étaler et former une aire de contact plus grande que celle formée à vitesse d'impact nulle. Pour des substrats peu mouillants par rapport au liquide considéré, la goutte peut s'étaler (Figure III.1.b), se contracter à nouveau (Figure III.1.c), et même éventuellement rebondir.

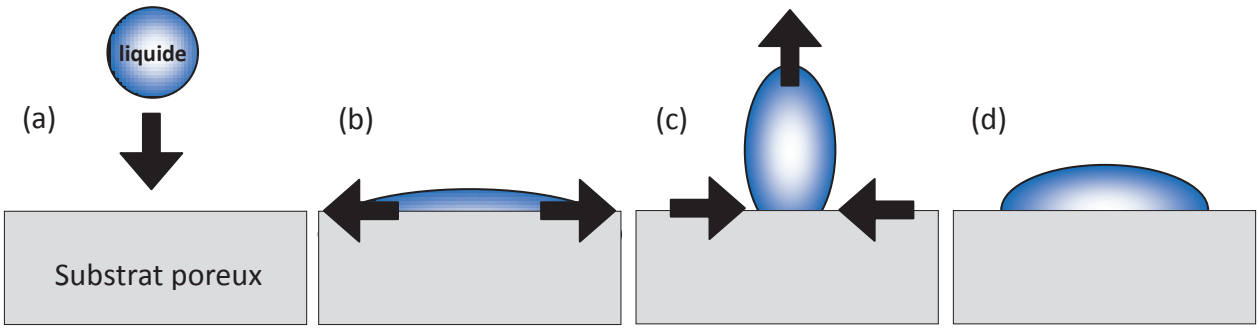

Figure III.1 : *Représentation schématique des différentes étapes de l'impact d'une goutte sur une surface faiblement mouillante: (a) la goutte percute le substrat, (b) s'étale, (c) se contracte et se déforme verticalement, puis (d) atteint son état d'équilibre.*

La déformation de la goutte lors de l'impact peut être évaluée en comparant l'énergie de surface de la goutte et son énergie cinétique. L'importance relative de ces deux grandeurs est exprimée par le nombre de Weber W_e. Plus précisément, le nombre de Weber est le rapport entre l'énergie cinétique qui est investie dans la déformation de la goutte, et l'énergie de surface qui s'oppose à la déformation et restaure la forme sphérique. Il est défini comme $W_e = \rho R_0 v_i^2 / \gamma$ avec ρ la densité du liquide, R_0 le rayon moyen de la goutte sphérique avant impact, v_i la vitesse de la goutte avant impact et γ la tension de surface du liquide.

- ✓ Pour $W_e < 1$, les forces capillaires prédominent, la déformation de la goutte est faible durant l'impact, et la goutte conserve sa forme sphérique [1], [2], [3] (Figure III.2 a et b, dans le cas d'une goutte d'eau et d'une surface superhydrophobe).
- ✓ Pour $W_e > 1$, la géométrie de la goutte n'est plus gouvernée par les forces capillaires. Lors de l'impact, la goutte se déforme et adopte des profils géométriques variés. Eventuellement, la goutte peut rebondir et se diviser en gouttelettes (Figure III.2 c,d et e, dans le cas d'une goutte d'eau et d'une surface superhydrophobe).

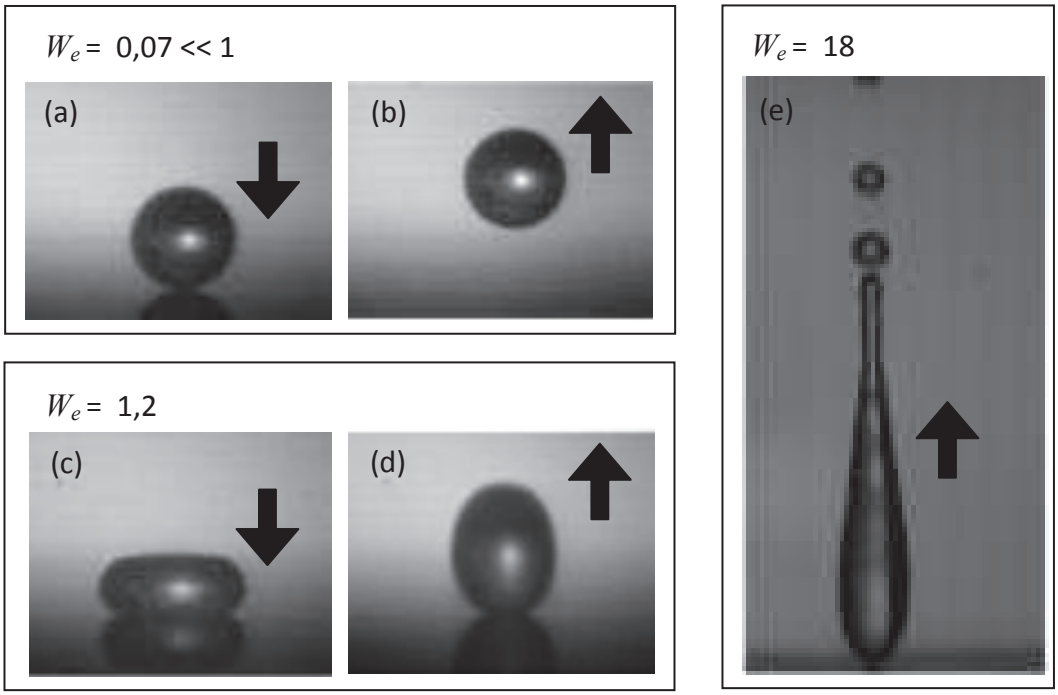

Figure III.2 : *Photographies obtenues avec une caméra ultra-rapide (9000 images/sec), de la déformation de gouttes millimétriques impactant une surface superhydrophobe (i.e. sans étalement sur le substrat) : (a) et (b) pour une vitesse d'impact de 11 cm/sec, correspondant à un nombre de Weber $W_e = 0,07 << 1$, et (c) et (d) pour une vitesse d'impact de 47 cm/sec correspondant à un nombre de Weber $W_e = 1,2$. (e) Pour des nombres de Weber encore plus grands ($W_e = 18$) la goutte peut éventuellement se fragmenter en gouttelettes [3].*

Lors des expériences décrites dans ce mémoire, l'imbibition est mesurée en déposant délicatement une goutte sur le substrat, i.e. à énergie cinétique d'accostage quasi nulle ($W_e << 1$). En d'autres termes, il n'y a ni déformation de la goutte, ni étalement forcé au cours de ces expériences d'imbibition qui sont décrites dans nos travaux.

I. 2 Etalement et rétraction de la goutte

Après le contact, et dans le cas d'un substrat mouillant, la goutte peut s'étaler par affinité entre le liquide et le substrat. La loi qui relie la vitesse de la ligne de contact de la goutte et l'angle de contact correspondant θ_d est donnée par DeGennes sur la base des travaux de Hoffman [4, 5, 6] :

$$\theta_d \approx Ca^{1/3} \qquad \text{(équation III.1)}$$

avec Ca le nombre capillaire = $\frac{\eta U}{\gamma}$ (équation III.2)

où U est la vitesse d'étalement du liquide, γ sa tension superficielle, et η sa la viscosité dynamique. Il en résulte un rayon d'aire de contact de la goutte *R(t)* qui varie selon:

$$R(t) \sim t^{1/10} \qquad \text{(équation III.3)}$$

L'étalement d'une goutte peut également être amplifiée par une rugosité de surface qui peut drainer le liquide par action capillaire [2], [7]. Dans le cas des substrats poreux, les conditions d'étalement sont encore différentes [8, 9]. En effet, l'étalement d'une goutte de liquide sur une surface poreuse peut se faire simultanément à la propagation du liquide dans le milieu poreux (figure III.3b). Il a ainsi été observé que l'imbibition simultanée du milieu poreux impacte les régimes d'étalement des gouttes prévus par la théorie [10-13]. En effet, l'action de succion du liquide par action capillaire dans le milieu poreux peut ralentir l'étalement de la goutte. Haidara *et al.* [10] ont étudié en particulier l'étalement de gouttes d'huile de PDMS de viscosités allant de 1 à 100 Pa.s, déposées sur une membrane d'alumine nanoporeuse. Ils ont pu montrer une déviation du régime d'étalement prévu, $\sim t^{0,1}$, vers des régimes de type $\sim t^{0,06}$. Cette même succion simultanée de la goutte dans le milieu poreux, peut également conduire, après étalement, à une rétraction de la goutte comme cela a été observé par différents auteurs [10, 14, 15]. Cet aspect de l'étalement de gouttes sur des substrats poreux est particulièrement pertinent du point de vue technique comme dans le cas des processus d'impression par exemple, puisqu'il détermine finalement la définition (ou résolution) de l'impression [13].

I. 3 Imbibition du milieu poreux

L'imbibition du milieu poreux à partir de la goutte posée est précisément l'objet de ce travail de thèse. Nous avons présenté dans le chapitre 1 l'intérêt d'étudier cette configuration pour toutes les applications qu'elle recouvre. De plus, nous avons dans ce même chapitre 1, discuté l'état de l'art dans ce domaine en précisant les lois suivies par ces cinétiques d'imbibition. En particulier nous avons fait le point sur les paramètres les plus pertinents qui ont été étudiés et qui impactent la cinétique d'imbibition, comme la topographie du milieu poreux ou la géométrie définie par la goutte posée. Il nous semble utile ici de rappeler les points qui caractérisent l'imbibition dans cette configuration particulière de la goutte posée.

Du point de vue de la cinétique d'imbibition nous avons signalé sur la base d'études déjà publiées que les cinétiques d'imbibition suivent généralement les lois de Lucas-Washburn ou de Darcy, dans la limite des écoulements laminaires caractérisés par des nombres de Reynolds inférieurs à 1. De plus, dans le cas de pores interconnectés, la progression du fluide dans le milieu poreux peut éventuellement s'effectuer de façon latérale [16] en impactant la cinétique d'imbibition et en modifiant les lois de comportement par rapport à celles attendues pour un volume imbibé circonscrit à l'aire de contact sous la goutte [7, 17]. En fonction des conditions d'imbibition (diffusion latérale, vitesse, structure poreuse,…), le profil imbibé sous la goutte prend le plus généralement la forme d'une calotte sphérique [18, 19], mais peut également former un cylindre [14, 20].

Si la forme macroscopique de la zone imbibée peut être relativement bien définie du point de vue macroscopique cela est moins vrai pour le front d'imbibition. Les milieux poreux désordonnés caractérisés par une large distribution de tailles et de morphologies de pores, ou présentant une inhomogénéité chimique, conduisent à des fronts de progression du liquide qui peuvent être irréguliers et diffus [21], [22]. Dans cette situation en effet, les forces capillaires définies entre autres par la géométrie des pores peuvent varier localement et le liquide progresser plus ou moins vite dans ces pores, voire ne pas en remplir certains du tout. L'exemple d'un tel front de diffusion irrégulier, obtenu par diffusion d'encre dans du papier, est donné sur la figure III.3.

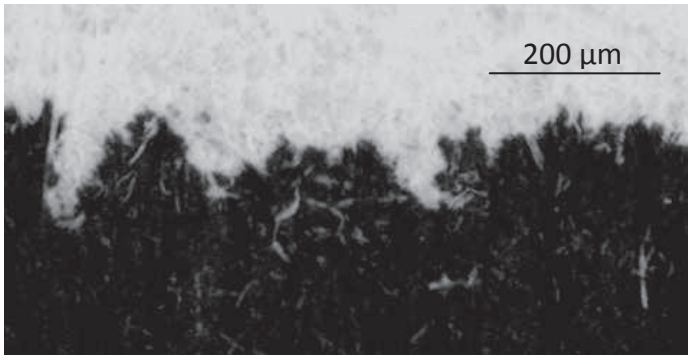

Figure III.3 : *Photographie d'un front de diffusion d'encre dans du papier (vue de dessus) [22].*

A noter également que lorsque la goutte a totalement disparu de la surface, une imbibition secondaire peut se produire. Certains pores remplis avant d'autres pour des raisons géométriques peuvent en effet servir de réservoir pour des pores se remplissant plus lentement (voir chapitre 4 pour une discussion plus détaillée de ce point). Ce processus est particulièrement remarquable pour des imbibitions réalisées à partir de réservoirs finis [19, 23, 24].

I. 4 Evaporation du liquide

Dans le cas d'un liquide volatil, l'évaporation du liquide peut intervenir lors de toutes les étapes de l'imbibition décrites précédemment. Cette évaporation peut se produire aussi bien à la surface de la goutte dès son dépôt sur le substrat, qu'à l'intérieur du milieu poreux. L'évaporation à la surface de la goutte peut impacter les variations de volume qui nous servent pour caractériser les cinétiques d'imbibition. Il est indispensable pour cela de connaître ces vitesses d'évaporation par rapport à l'imbibition et éviter tout artefact. Plus tard dans ce chapitre 3, nous étudierons ainsi les variations de volumes de gouttes posées, dues uniquement à l'évaporation, pour évaluer leur part dans la variation totale de volume des gouttes mesurées lors de l'imbibition.
Pour ce qui est de l'évaporation dans le milieu poreux, celle-ci peut avoir lieu à l'avant du front de progression du liquide, ou encore, à la fin de l'imbibition lorsque le liquide ne progresse plus dans le milieu poreux à partir du réservoir initial qu'est la goutte. Dans le premier cas, l'évaporation à l'avant du front de mouillage peut provoquer une condensation dans le milieu poreux qui n'est pas encore imbibé. Cette condensation peut modifier les propriétés mouillantes du milieu et influencer de façon remarquable la cinétique de l'imbibition [25, 26]. Plus tard dans ce mémoire, nous supposerons pour interpréter une partie de nos résultats, que ce phénomène intervient effectivement dans nos systèmes. A noter également qu'en fin d'imbibition, cette évaporation peut toujours avoir lieu alors que le liquide ne progresse plus dans le milieu.

II. Dispositif expérimental

La dynamique des processus tels que l'évaporation, l'étalement ou l'imbibition peut être décrite par l'évolution des paramètres géométriques de la goutte posée (variation de la hauteur, du diamètre de l'aire de contact et du volume). Ainsi, pour étudier les cinétiques d'imbibition de nos milieux poreux modèle par des liquides mouillants, nous avons suivi les variations en fonction du temps, du volume des gouttes déposées, calculé à partir de la hauteur de la goutte et du diamètre de l'aire de contact de la goutte. Pour des raisons qui seront discutées plus tard, plusieurs liquides d'un mélange d'eau et d'éthanol à différentes concentrations ont été utilisés.
L'expérience consiste à capturer l'évolution de la morphologie d'une goutte de 3 µL déposée délicatement sur le substrat afin d'éviter un éventuel étalement forcé (Paragraphe I.2). Les volumes des gouttes ont été choisis de manière à s'assurer que la taille caractéristique de la goutte

soit légèrement inférieure à la longueur capillaire (paragraphe II.1.1 dans la suite). Ainsi, des séquences vidéos du profil de la goutte ont été réalisées sur un goniomètre Krüss. Le tout est réalisé dans une chambre à atmosphère contrôlée (voir figure III.4). Pour cela, des solutions saturées de chlorure de sodium ont été placées dans la chambre d'expérimentation afin de stabiliser l'humidité relative. Un bain thermostaté a été utilisé pour stabiliser la température de la chambre de mesure dans laquelle se trouve le substrat poreux. Dans ces conditions, l'humidité relative mesurée est de 55% ± 2% pour une température de 25°C ± 0,1°C. Le goniomètre est équipé d'une caméra CCD avec une vitesse d'acquisition de 25 images/seconde. Ces enregistrements ont été numérisés (à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis) et échantillonnés en séries d'images (à l'aide du logiciel VirtualDub). Les principales grandeurs caractérisant le profil de la goutte (angle de contact, diamètre de l'aire de contact et hauteur) ont été extraites de ces images à l'aide d'un logiciel de traitement d'images (ImageJ).

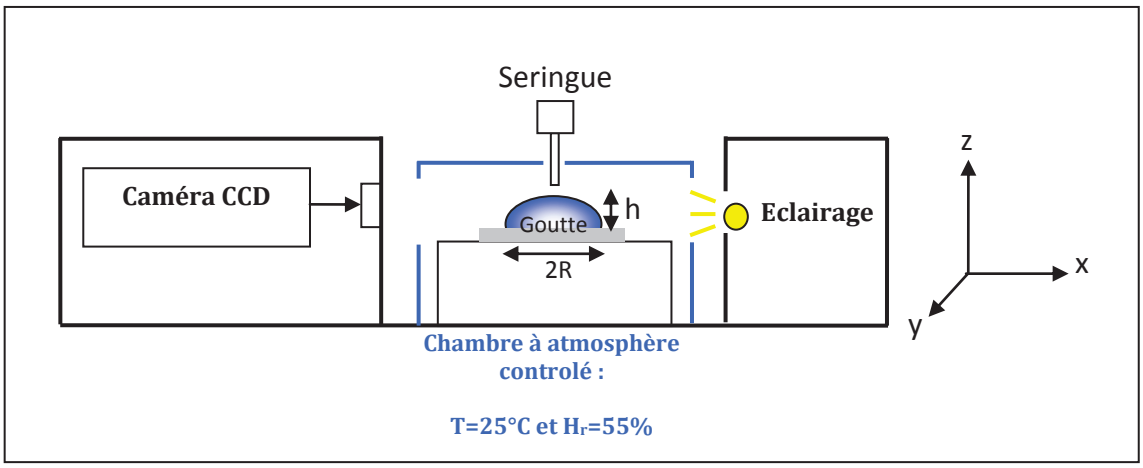

Figure III.4 : *Schéma du dispositif expérimental (goniomètre Krüss)*

II.1 Hypothèses

L'exploitation et la discussion des résultats sont basées sur des hypothèses qui sont discutées dans la suite de ce paragraphe.

II.1.1 Longueur capillaire

Le tableau III.1 représente les longueurs capillaires de tous les liquides utilisés dans cette étude. Nous avons ainsi veillé à ce que les tailles caractéristiques des gouttes déposées sur le substrat poreux modèle soient légèrement inférieures aux longueurs capillaires correspondant à ces liquides (voir chapitre I).

Liquide	*Eau pure*	*30%V.EtOH/70%V.eau*	*40%V. EtOH /60%V.eau*	*50%V. EtOH /50%V.eau*
L_c (mm)	2.71	1.90	1.83	1.79

Liquide	*60%V. EtOH /40%V.eau*	*70%V. EtOH /30%V.eau*	*80%V. EtOH /20%V.eau*	*90%V. EtOH /10%V.eau*
L_c (mm)	1.76	1.74	1.72	1.70

Tableau III.1 : *Longueurs capillaires des mélanges éthanol/eau utilisés dans cette étude, avec %V le pourcentage volumique de chaque liquide dans le mélange*

II.1.2 Hypothèse de la calotte sphérique

Cette hypothèse est indispensable puisqu'elle permet d'appliquer l'équation III.4 et donc de calculer le volume de la goutte déposée sur le substrat poreux à chaque instant de sa vie.

$$V_{goutte}(t) = \frac{\pi h(3D^2 + 4h^2)}{24} = \frac{\pi h(R^2 + h^2/3)}{2} \qquad \text{(équation III.4)}$$

avec D et R sont respectivement le diamètre et le rayon de l'aire de contact de la goutte, h étant la hauteur de la goutte (Figure III.5). A noter que pour une observation de la goutte de profil, ce qui est le cas dans notre étude, il est indispensable pour appliquer cette relation de s'assurer que la goutte présente une symétrie circulaire vue de dessus. Comme nous l'avons déjà suggéré, d'autres effets peuvent conduire à des gouttes non-sphériques comme une grande vitesse d'impact traduite par un nombre de Weber W_e>1 (paragraphe I.1), ou encore, un volume de goutte trop important qui peut provoquer sa déformation sous l'effet de la gravité. Concrètement, pour pouvoir appliquer l'hypothèse de la calotte sphérique, la goutte est déposée délicatement sur le substrat et le volume déposé doit être tel que le rayon de la goutte est inférieur à la longueur capillaire (paragraphe II.1.1).

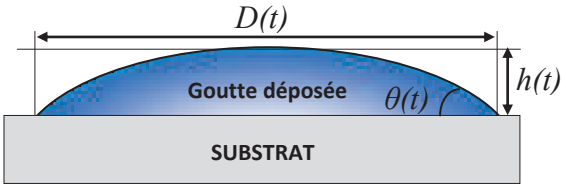

Figure IIII.5 : *Représentation schématique de la goutte et des paramètres géométriques décrivant son profil h(t), D(t) et θ (t)*

II.1.3 Conservation du volume

L'hypothèse de la conservation du volume est essentielle ici. En effet, une variation de volume de la goutte qui ne serait pas due uniquement à l'imbibition du milieu poreux par le liquide modifierait les cinétiques d'imbibition déterminées à partir de l'équation III.4. L'évaporation est la seule cause qui pourrait induire une variation du volume simultanément à l'imbibition du milieu poreux. Cette remarque est d'autant plus vraie que nous utilisons dans ce travail des mélanges d'eau et d'éthanol. L'hypothèse que l'évaporation est négligeable et n'impacte pas les variations de volume de la goutte sur les durées caractéristiques d'imbibition sera ainsi vérifiée spécifiquement en étudiant l'évaporation des gouttes sur des substrats plans et non-poreux (voir chapitre III.5).

II.1.4 Stabilité des pastilles poreuses aux liquides d'imbibition

Afin de vérifier et de s'assurer de la stabilité des pastilles (et de leurs structures poreuses) à l'imbibition des liquides, plusieurs tests d'imbibition ont été réalisés sur une même pastille. La comparaison entre des images de microscopie électronique à balayage avant et après le dépôt de plusieurs gouttes des différents liquides utilisés, a montré que les expériences d'imbibition n'altéraient en rien la structure de la pastille. Ces résultats montrent que le recuit thermique donne une cohésion suffisante à l'assemblage (voir chapitre 2). D'autre part, pour s'assurer de l'évaporation complète des mélanges eau/éthanol et de leur extraction des structures internes de la pastille, nous avons procédé au séchage sous vide de la pastille, pendant environ une heure, avant chaque réutilisation. Cette procédure nous permet de considérer raisonnablement que la surface interne du matériau poreux n'est pas significativement modifiée par une contamination irréversible par les liquides d'imbibition.

II.2 Mesure des cinétiques d'imbibition

Les expériences d'imbibition réalisées dans ce travail consistent à déposer une goutte d'un liquide mouillant (3 µL) sur le substrat poreux modèle et à suivre l'évolution de son profil (diamètre de l'aire de contact, hauteur et angle de contact) en fonction du temps (figure III.5). Le nombre de pores en contact avec le liquide est fonction de l'aire de contact de la goutte qui peut évoluer durant le processus d'imbibition. Les deux cas limites d'une aire de contact qui reste constante, ou d'une aire de contact qui diminue durant l'imbibition ont été déjà étudiés théoriquement par Marmur [17]. Dans cette étude, nous n'avons à faire qu'avec des cinétiques d'imbibition qui se développent à aire de contact de la goutte constante. Les graphes représentant les variations normalisées des diamètres $D(t)/D_0$ nous permettent de définir la fenêtre de temps dans laquelle l'aire de contact de la goutte reste constant durant le processus d'imbibition. Ainsi et uniquement dans cette fenêtre de temps (~85%±5 de la durée totale du processus) nous calculons le volume de la goutte à partir de l'approximation de la calotte sphérique (équation III.4). L'équation III.4 permet en outre de calculer une profondeur de pénétration équivalente :

$$\textit{Profondeur de pénétration équivalente} = \frac{V_0 - V_{goutte}(t)}{\pi \times (D/2)^2} = \textit{Taux d'imbibition} \times t \quad \text{(équation III.5)}$$

avec V_0 le volume initial de la goutte et D le diamètre de l'aire de contact de la goutte (constante dans la fenêtre de temps considérée).

III. Conditions de l'imbibition spontanée

Afin d'établir les conditions d'imbibition de la pastille poreuse, et de mesurer des cinétiques d'imbibition, nous avons choisi dans un premier temps l'eau comme liquide de test. Il est apparu que quelle que soit la taille des microbilles qui la composent, l'eau ne pénètre pas spontanément dans la pastille. Dans ce qui suit, nous discutons dans une première partie, l'origine à la fois chimique et physique du caractère hydrophobe de la pastille, ainsi que de sa mouillabilité de surface par l'eau, en fonction de la taille des microbilles qui la forment. Dans une seconde partie de ce paragraphe, nous présentons la stratégie que nous avons choisie pour étudier l'imbibition spontanée de ces milieux poreux modèles, à savoir l'utilisation des mélanges eau/éthanol. Dans ce cadre, nous discutons en particulier la transition d'imbibition qui apparaît à partir d'une concentration critique d'éthanol dans l'eau.

III.1 Mouillabilité de la pastille par l'eau

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, la pastille formée des microbilles de PS n'est pas spontanément imbibée par l'eau, et ce, quelle que soit la taille des microbilles. Les angles de contact d'équilibre et d'avancée de l'eau sur les pastilles sont >> 90°, et ne dépendent pas de la taille des microbilles qui forment la pastille :

- angle de contact à l'avancée : θ_a = 135° ± 3° ,
- angle de contact à l'équilibre: θ_e = 125° ± 3°,
- angle de contact au retrait: θ_r = 30° ± 3°.

III.2 Origine chimique et physique de l'hydrophobicité de la pastille

Le caractère hydrophobe de la pastille qui conduit pour l'eau, à des angles de mouillage >> 90°, trouve son origine à la fois dans la nature du polystyrène (PS), et dans sa structure particulaire (i.e. rugueuse et poreuse). Du point de vue chimique, le polystyrène présente une surface relativement hydrophobe du fait d'une énergie de surface faible du polystyrène (γ_{PS} = 33 mJ/m^2 à 25°C [27]), avec des angles de contact à l'équilibre, proches ou supérieurs à 90°. Afin d'évaluer la mouillabilité des microbilles de PS utilisées, nous avons réalisé un film de ce même PS à partir d'une solution de PS obtenue par dissolution des microbilles dans du toluène. Le film a été réalisé par étalement de la solution de PS sur un substrat de silicium à l'aide d'une tournette. Sur cette surface, nous avons mesuré pour l'eau, les angles de contact suivants:

- angle de contact à l'avancée : θ_a = 97° ± 3°,
- angle de contact à l'équilibre: θ_e = 85° ± 3°,
- angle de contact au retrait: θ_r = 70° ± 3°.

Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature (θ_e = 85° par exemple pour Yuan *et al.* [28]). Par ailleurs, nous pouvons noter l'énergie de surface relativement faible du polystyrène. Les angles de contact à l'avancée de l'ordre de 135° mesurés sur les pastilles, suggèrent que ce caractère hydrophobe du polystyrène est amplifié par la microstructuration de la surface du matériau produite par l'assemblage des microbilles.
Nous avons vu dans le chapitre 1 que deux modèles permettent d'expliquer une augmentation du caractère hydrophobe par une structuration (ou texture) de la surface : celui de Wenzel [29] et celui de Cassie-Baxter [30]. Le premier, décrit par Wenzel [29], suppose que le liquide mouille la texture de surface sous la goutte. La relation de Wenzel relie l'angle de contact apparent sur une telle surface à un facteur de rugosité décrivant la texturation de surface selon:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta \qquad \text{(équation III.6)}$$

avec θ et θ* représentent les angles de contacts statiques de la goutte posée respectivement sur une surface lisse et rugueuse

et r un facteur de rugosité égal au rapport de l'aire réelle développée par la surface rugueuse et de l'aire plane apparente :

$$r = \frac{\text{aire réelle}}{\text{aire apparente}} \qquad \text{(équation III.7)}$$

Les mesures d'angles de contact sur les pastilles révèlent une hystérésis $\Delta\theta$ élevée : $\Delta\theta$ = 105° ± 6° avec θ_a = 135° ± 3° et θ_r = 30° ± 3°. Ce résultat suggère un ancrage important sur le substrat, du fait de la structuration de surface induite par l'assemblage des microbilles. Sur un substrat plan en effet, l'hystérésis mesurée est bien plus faible, de l'ordre de $\Delta\theta$ = 27° ± 6° avec θ_a = 97° ± 3° et θ_r = 70° ± 3°. L'ancrage de la goutte sur la surface texturée indique un régime de mouillage qui est celui de Wenzel. Le régime de Cassie-Baxter pour lequel le liquide est posé en partie sur de l'air, devrait en tout état de cause conduire à des hystérésis plus faibles. A noter toutefois que dans notre cas, la goutte doit tout de même reposer sur les pores formés en surface par le contact entre billes adjacentes, et qui ne sont pas mouillés par l'eau dans cette situation de non-imbibition de la pastille.

III.3 Mouillabilité en fonction de la taille des microbilles

Comme déjà signalé plus haut, nous avons observé que pour une goutte d'eau posée, les angles de contact à l'avancée, au retrait, ainsi qu'à l'équilibre, ne dépendent pas de la taille des microbilles de

PS qui forment la pastille (de 419 nm à 2230 nm de diamètre). La goutte d'eau présente ainsi dans tous les cas, un angle de contact à l'équilibre de θ_e=125°±3°, et une hystérésis élevée, de $\Delta\theta$=105°±6° avec θ_a=135°±3° et θ_r=30°±3°. Cette observation peut paraître surprenante puisque l'on s'attend à ce que la rugosité augmente lorsque l'on augmente la taille des microbilles, avec une conséquence sur les angles de contact.
Dans la suite, nous interprétons ce résultat dans l'hypothèse que le mouillage de la pastille suit le régime de mouillage de Wenzel décrit précédemment. Dans cette situation, la goutte d'eau épouse totalement la surface rugueuse sous la goutte, et l'angle de contact observé θ* est celui, théorique θ, modulé par un facteur de rugosité r :

$$\cos\theta^{*} = r\cos\theta \qquad \text{(équation III.8)}$$

Il est possible dans notre cas de calculer ce facteur de rugosité r décrivant la surface de la pastille. Nous avons rappelé précédemment (Equation III.7) que le facteur de rugosité r est défini comme le rapport entre l'aire réelle (développée par la topographie), et l'aire apparente (projetée dans le plan). Dans le cas d'un assemblage de microbilles que l'on suppose être compact, l'aire réelle vaut :

$$\text{aire réelle} = 2\pi R^2 \qquad \text{(équation III.9)}$$

qui correspond à l'aire totale développée par les 4 portions d'hémisphères de rayon R contenus dans une maille élémentaire, et en supposant les microbilles coupées en leur équateur (Figure III.6). D'autre part, l'aire apparente correspond elle, à l'aire totale de portions de disques de rayon R contenus dans cette même maille élémentaire (Figure III.6):

$$\text{aire apparente} = \pi R^2 \qquad \text{(équation III.10)}$$

Ainsi, en faisant le rapport de ces deux aires, il en résulte un facteur de rugosité r qui est indépendant de la taille des microbilles :

$$r = \text{aire réelle / aire apparente} = (2\pi R^2) / (\pi R^2) = 2 \qquad \text{(équation III.11)}$$

Dans l'hypothèse d'un mouillage de la pastille suivant le régime de Wenzel, il apparaît ainsi que l'angle de contact à l'équilibre sur la surface microstructurée par des billes ne dépend pas de la taille de ces microbilles mais uniquement de l'arrangement de celles-ci (considérés ici comme compact dans tous les cas). Cette hypothèse permet ainsi d'expliquer que l'angle de contact à l'équilibre mesuré sur les pastilles est le même pour toutes les tailles de billes utilisées dans ce travail.
Selon cette hypothèse, l'angle de contact à l'équilibre θ_e* mesuré sur les pastilles peut-être calculé théoriquement à partir de la connaissance de l'angle de contact à l'équilibre mesuré sur le polystyrène plan θ_e = 85° ± 3°. En effet, en appliquant la relation de Wenzel il est possible de calculer un angle de contact à l'équilibre θ_e' correspondant à celui potentiellement mesuré sur l'aire apparente définie plus haut (figure III.6).
Dans le cas d'un assemblage compact de disques, la maille élémentaire est constituée de l'ordre de 70% de polystyrène et 30 % de vide (i.e. d'air, avec angle de contact π). Ainsi il en résulte un angle

$$\cos\theta_e' = 0{,}7\cos(85) + 0{,}3\cos\pi$$

$$\cos\theta_e' = -0{,}24$$

ce qui correspond en considérant le facteur de rugosité r = 2 à

$$\cos\theta_e^{*} = r\cos\theta_e' = -0{,}48 \text{ soit } \theta_e^{*} = 119°$$

une valeur d'angle de contact à l'équilibre θ_e* = 119° correspondant aux pastilles qui est proche de celle de 125° mesurée expérimentalement, et comme déjà décrit dans la littérature Liling *et al.* [28].

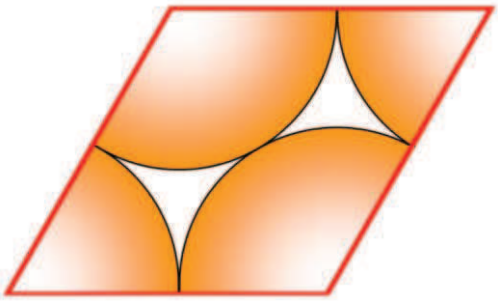

Figure III.6 : *Maille élémentaire (en rouge) d'un assemblage hexagonal compact bidimensionnel de sphères (vue de dessus)*

III.4 Mouillabilité de la pastille par les mélanges eau/éthanol

III.4.1 Choix des liquides mouillants

La pastille n'étant pas spontanément imbibée par l'eau, cette imbibition peut être réalisée avec des liquides présentant des tensions de surface plus faibles que l'eau. Pour cela, il est possible d'utiliser des solutions de tensioactifs ou encore des liquides comme des huiles de polydiméthylsiloxanes (PDMS). Cependant, ces liquides présentent l'inconvénient de contaminer la pastille dans le sens où ni les tensioactifs ni les huiles PDMS ne peuvent être aisément retirés du milieu poreux. La pastille n'est dans ce cas pas réutilisable, la surface poreuse polluée par ces molécules ne présentant plus l'énergie de surface d'une pastille vierge. Nous avons donc choisi d'utiliser des mélanges d'eau et d'éthanol. L'évaporation de ces molécules dans une étuve est aisée et permet de réutiliser la pastille pour de nouveaux essais. Cette approche est similaire à un test utilisé couramment pour déterminer l'hydrophobicité des sols : le MED (The Molarity of Ethanol Droplet) [31], aussi appelé tension de surface critique [32] ou test de % en éthanol [33]. Ce test consiste à déposer une goutte d'un mélange d'eau et d'éthanol, de tension de surface décroissante, à différents endroits de la surface de l'échantillon jusqu'à atteindre une tension de surface suffisamment faible pour permettre à la goutte d'imbiber le sol [34].
Pour déterminer les valeurs des tensions de surface des mélanges eau/éthanol que nous avons utilisés, nous avons dans un premier temps, extrapolé les valeurs disponibles dans la littérature [35], à l'aide de la relation de Connors et Wright [36] (équation III.12), puis avons déterminé expérimentalement ces valeurs à la l'aide de la balance de Wilhelmy [37]:

$$\gamma = \gamma_1 - (1 + \frac{bx_1}{1 - ax_1}) x_2 (\gamma_1 - \gamma_2) \qquad \text{(équation III.12)}$$

Avec γ_1 et γ_2 représentent respectivement les tensions de surface de l'eau pure et de l'éthanol pur, x_1 et x_2 sont les fractions molaires correspondantes, γ est la tension de surface du mélange, a et b sont des préfacteurs obtenus à partir de la régression réalisée à partir de la relation III.12 des valeurs des tensions de surfaces des mélanges d'eau et d'éthanol trouvées dans la littérature.
Les tensions de surface des mélanges en fonction des concentrations volumiques en éthanol ainsi obtenues, sont présentées sur la figure III.7. Ces résultats montrent d'une part que les valeurs trouvés expérimentalement collent parfaitement avec ceux trouvées par extrapolation. D'autre part, nous notons une diminution de la tension de surface avec l'augmentation de la concentration volumique en éthanol dans la solution.

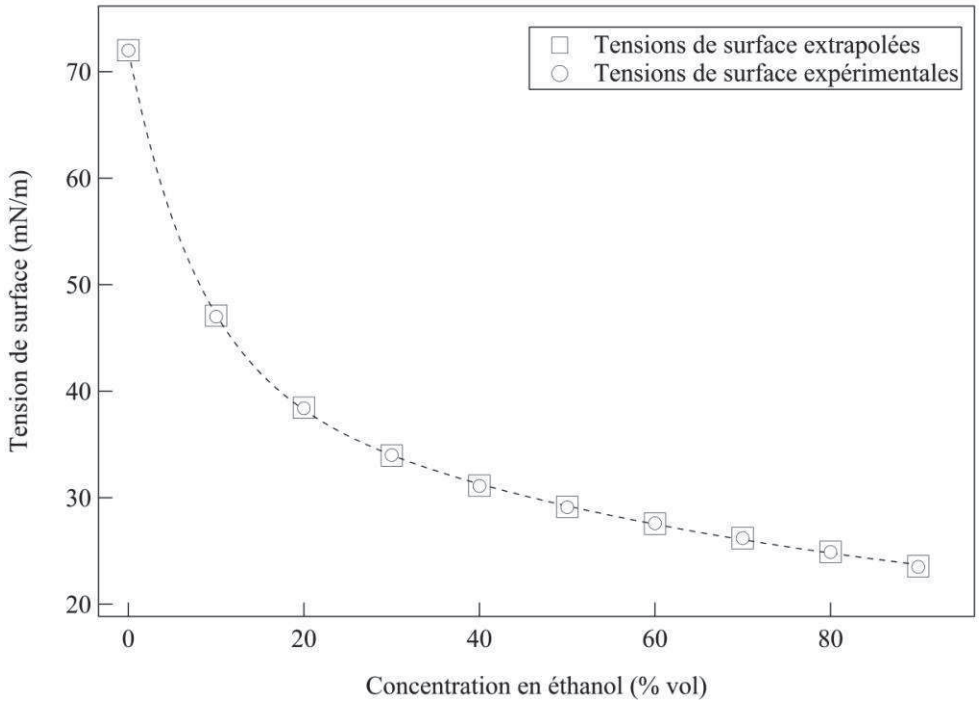

Figure III.7: *Tensions de surface des mélange d'eau et d'éthanol extrapolées et expérimentales en fonction de la concentration volumique en éthanol*

La discussion de la dynamique d'imbibition ainsi que nous l'avons décrite dans le chapitre I nécessite de connaître les paramètres physico-chimiques des mélanges, en particulier, la densité [38] et la viscosité des solutions. Ces valeurs, ainsi que la tension de surface sont données dans le tableau III.2 ci-dessous.

	Tension de surface γ (mN/m)[35]	*Densité ρ (Kg/m^3)* [38]	*Viscosité dynamique η (10^{-3} Pa.s)* [39]
Eau pure	72	997.04	0.89
10% v EtOH	47.09	983.37	1.23
20% v EtOH	38.44	971.65	1.62
30% v EtOH	33.96	959.52	2.00
40% v EtOH	31.14	944.67	2.26
50% v EtOH	29.14	926.33	2.37
60% v EtOH	27.56	905.08	2.36
70% v EtOH	26.20	881.37	2.23
80% v EtOH	24.91	854.97	1.98
90% v EtOH	23.56	824.82	1.61

Tableau III.2 : *Propriétés physico-chimiques des mélanges eau/éthanol en fonction de la concentration volumique en éthanol*

Pour l'imbibition spontanée de la pastille, la force qui gouverne l'infiltration du liquide (goutte) est la force capillaire F_c présentée dans le premier chapitre:

$$F_c = \gamma_L \cos\theta \qquad \text{(équation III.13)}$$

avec γ_L la tension de surface du liquide et θ, l'angle de contact formé entre le liquide et la surface.

La détermination de cette force capillaire pour les différents mélanges eau/éthanol utilisés nécessite de connaître l'angle de contact que forme les liquides avec la paroi des pores au cours de l'imbibition. Pour cela, nous supposons en première approximation que l'angle de contact θ de l'équation III.13 est égal à l'angle de contact à l'avancée, mesuré sur la surface de référence décrite précédemment (i.e. surface de polystyrène lisse réalisée par étalement d'une solution de polystyrène). Nous avons choisi l'angle à l'avancée, car celui-ci représente le mieux l'angle de contact dynamique d'un liquide en progression même s'il peut différer en réalité de l'angle dynamique formé par le liquide sur les parois internes des pores. Ce dernier peut en effet ne pas être constant lors de la progression du fluide dans la porosité complexe formée par l'assemblage de billes. Cette approche constitue cependant une approximation nécessaire car l'angle de contact dynamique réel dans le milieu poreux, peut difficilement être prédit ou mesuré par ailleurs. La figure III.8 présente les angles de contact à l'avancée, mesurés sur la surface de référence en fonction de la concentration volumique d'éthanol dans l'eau.

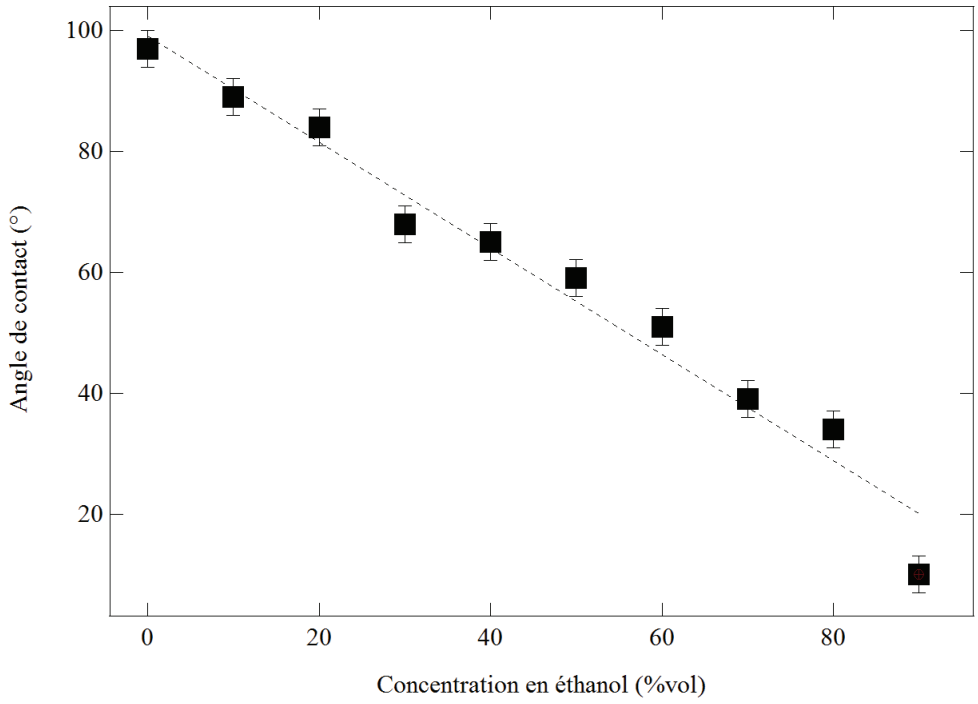

Figure III.8 : *Angles de contact à l'avancée mesurés sur la surface de référence en polystyrène pour les différents mélanges eau/éthanol utilisés*

Cette figure montre que l'angle de contact à l'avancée diminue quasi-linéairement de 97° à ~30° pour une concentration volumique d'éthanol allant de 0 à 80%, avant de décroitre de façon abrupte de ~30° à 10° entre 80% et 90% d'éthanol. A l'image de ce que Cheng *et al.* ont trouvé pour les mélanges d'eau et d'éthanol [40], on remarque une relation quasi-linéaire entre ces angles de contact mesurés et les concentrations en éthanol dans l'eau. Cette variation correspond à la diminution de la tension de surface γ_L du mélange eau/éthanol [35], et à la diminution de la tension interfaciale entre le solide et le liquide γ_{SL}. En effet, d'après l'équation de Young, on a :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \qquad \text{(équation III.14)}$$

Ainsi, pour une tension de surface constante du solide γ_S, une diminution de γ_L ou de γ_{SL} entraîne une diminution de l'angle de contact. A partir des mesures des angles de contact (Figure III.8) et des tensions de surface des liquides utilisés (tableau III.2), il est possible de calculer les forces capillaires correspondantes, à l'aide de la relation III.13. La figure III.9 présente ces forces capillaires ainsi calculées. Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration en éthanol conduit à une augmentation de la force capillaire. Nous allons voir dans la suite qu'une imbibition spontanée se produit ainsi à partir d'une force capillaire critique.

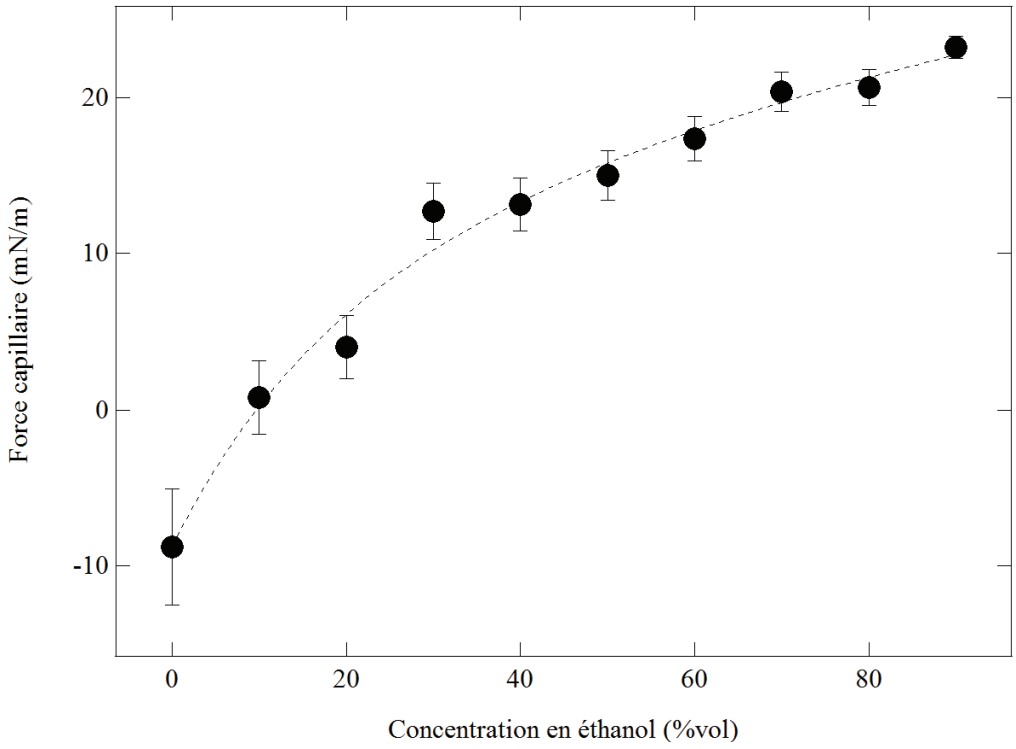

Figure III.9 : *Forces capillaires en fonction de la concentration volumique d'éthanol dans l'eau déterminées à partir des angles de contact avançant mesurés sur la surface de référence*

III.4.2 Mouillage avec les mélanges d'eau et d'éthanol

Le mouillage du milieu poreux modèle par les différents mélanges éthanol/eau a été réalisé en déposant une goutte de ces mélanges. L'imbibition spontanée du milieu poreux se fait à partir d'une concentration de 30% en éthanol, ce qui correspond à un angle de contact de 68° et une tension de surface de 33,9 mN/m (Figure III.10). Ces deux valeurs définissent la force capillaire critique $\gamma \cos \theta$ = 12 mN/m, qui représente la valeur seuil de la force capillaire à partir de laquelle l'imbibition se produit. Pour des concentrations inférieures à 30% en éthanol, la goutte n'imbibe pas (spontanément) la pastille.

Il est remarquable que pour un angle de contact à l'avancée de 84° (correspondant à une concentration volumique de 20% en éthanol), la pastille n'est pas spontanément imbibée par la solution. Cette observation laisse penser qu'il existe un intervalle d'angles de contact inférieurs à 90° pour lesquels il n'y a pas d'imbibition spontanée de la pastille (figure III.10). Or, il est communément admis en terme de capillarité, que l'imbibition spontanée intervient pour des angles de contact inférieurs à 90° dans le cas de capillaire cylindrique, la force capillaire étant négative pour des angles de contact supérieurs à 90°.

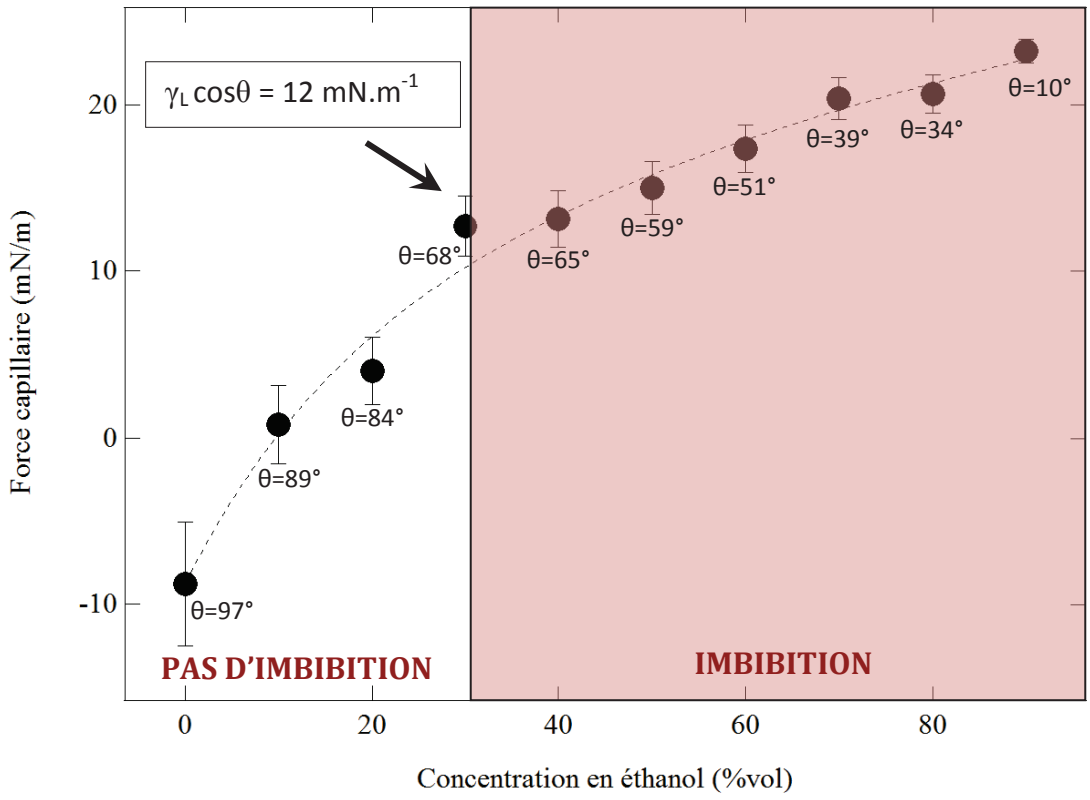

Figure III.10 : *Variation de la force capillaire en fonction de la concentration volumique d'éthanol dans l'eau, avec les angles de contact correspondants, et la force capillaire critique à partir de laquelle l'imbibition spontanée est observée*

Le critère d'un angle de contact de 90° pour l'imbibition spontanée de la pastille poreuse est approprié si le milieu poreux est constitué d'un assemblage de capillaires en faisceau. Cependant, cette approximation est inadaptée pour les systèmes de pores formés par les assemblages compacts de microbilles. Dans ce cas en effet l'angle de contact réel est modifié par la géométrie des microsphères en surface. Ainsi, Shirtcliffe *et al.* ont observé que l'imbibition de lits de microbilles de silice (de diamètre d =75 µm) rendues hydrophobes, se produisait à 52° pour le pentane et à 61° pour l'hexane [41]. Ban *et al.* ont également montré que des poudres compactées de particules de soufre, de microbilles de polyamide, de PTFE et de verre hydrophobe étaient cette fois spontanément imbibées à partir d'angles de contact compris entre 51° et 58°, pour des mélanges d'eau et d'éthanol, pour des particules ou microbilles de quelques dizaines à environ 400 µm de diamètre [42].
Ban *et al.* d'une part et Shirtclife *et al.* d'autre part, ont modélisé la progression d'un front de mouillage au travers d'une couche de microbilles. Par deux approches différentes, ils montrent qu'une imbibition spontanée se produit dans un assemblage de microbilles lorsque l'angle de mouillage atteint la valeur critique de 50,73°. Cette valeur, plus faible que 90° correspondant à l'imbibition spontanée dans des pores cylindriques, résulte simplement d'une reconsidération du profil de raccordement entre le front de mouillage (considéré plan) et les microbilles (sphériques). Il est à noter que selon cette approche, l'angle de mouillage critique calculé ne dépend pas du diamètre des microbilles. Dans ces deux approches cependant, l'approximation d'un front de mouillage plan traversant les couches de billes empilées de façon compacte peut éventuellement conduire à une sous-estimation de l'angle de mouillage critique théorique (de 50,73°) par rapport à celui observé expérimentalement.

III.5 Impact de l'évaporation

Une goutte posée d'un liquide volatil, subit instantanément l'évaporation, si l'atmosphère environnante n'est pas saturée par la phase gazeuse du liquide qui forme la goutte. Puisque nous étudions dans la suite les variations de volume de la goutte pour estimer la vitesse de pénétration du liquide dans le milieu poreux, il est nécessaire de savoir dans quelle mesure l'évaporation contribue à ces variations de volume de la goutte. Cette question est d'autant plus importante que nous utilisons des mélanges eau/éthanol avec dans certains cas, des concentrations élevées d'éthanol conduisant à une évaporation plus rapide qu'avec l'eau pure.

Afin d'évaluer la contribution de l'évaporation sur les variations de volume de la goutte, nous avons donc mesuré les vitesses d'évaporation des différents mélanges eau/éthanol utilisés, posés sous forme de gouttes sur une surface de polystyrène (PS) lisse et non poreuse. Cette surface est celle de référence décrite précédemment et obtenue par étalement à l'aide d'une tournette d'une solution de microbilles de PS dissoutes dans du toluène. Nous rappelons pour mémoire, les angles de contact que forme l'eau avec ce film de PS de référence : $\theta_a = 97° \pm 3°$, $\theta_e = 85° \pm 3°$ et $\theta_r = 70° \pm 3°$.

Les figures III.11, III.12 et III.13 présentent respectivement les variations dans le temps, des diamètres normalisés d'aire de contact, hauteurs normalisés et angles de contact des gouttes en fonction de la concentration volumique d'éthanol dans l'eau. Les gouttes, de même volume (3 µL) ont été déposées sous atmosphère contrôlée, à une humidité relative H_R de 55% et à une température T_a de 25°C, dans les conditions identiques à celles des expériences d'imbibition. Les gouttes étant déposées sur le substrat plan, non-poreux et non-gonflable, les variations de volume de la goutte sont uniquement dues à l'évaporation.

L'analyse de la variation des paramètres géométriques de la goutte comme le diamètre de l'aire de contact, la hauteur ou l'angle de contact permet de décrire différents comportements comme un étalement, une rétraction ou un ancrage de la ligne triple qui peuvent intervenir durant le processus d'évaporation. Malgré l'apparente simplicité du problème posé ici et son importance dans de nombreux processus, le phénomène d'évaporation de gouttes de mélanges de liquides volatils s'avère complexe et encore sujette à discussion dans la littérature [43], [44], [45], [46]. De nombreux paramètres peuvent en effet affecter cette évaporation, comme la composition du mélange, l'atmosphère environnante, la taille de la goutte, la nature du substrat (chimie et topographie),… De plus, des phénomènes consécutifs à l'évaporation peuvent se produire simultanément, comme des flux de convection par gradient de concentration dans le mélange (effet Marangoni) [44], ou par gradient thermique (à cause de l'évaporation à la surface de la goutte) [47], [48]. Sefiane *et al.* ont par ailleurs montré la complexité de la dynamique de la ligne triple, et on proposé un modèle dans le cas de l'évaporation de gouttes de mélanges eau/méthanol déposées sur des surfaces de PDMS [46].

Nous pouvons toutefois proposer sur la base de nos résultats présentés sur les figures III.11, III.12, III.13 et III.14 (les valeurs ont été présentées en échelle linéaire et en échelle logarithmique pour plus de clarté), une description et une interprétation phénoménologique du comportement de la goutte, qui suit des régimes déjà décrits dans la littérature [49]. Nous observons en effet que la variation du profil des gouttes de mélanges eau/éthanol que nous observons au cours de l'évaporation suit trois régimes distincts et consécutifs:

- ✓ Dans un premier régime, le diamètre de l'aire de contact de la goutte reste relativement constant (figure III.11) alors que sa hauteur diminue légèrement (figure III.12). Cette observation correspond à une situation d'ancrage de la ligne triple. La diminution de la hauteur à diamètre d'aire de contact constant doit conduire, dans l'hypothèse d'une goutte en forme de calotte sphérique, à une diminution de l'angle de contact comme nous pouvons effectivement l'observer sur la figure III.13.

- ✓ Dans un second régime, et pour des concentrations volumiques en éthanol inférieures à 60%, et hormis l'eau pure, l'angle de contact augmente, tout comme la hauteur, alors que l'aire de contact diminue. Cette situation correspond à une rétraction de la goutte, suffisamment rapide pour compenser la perte de volume de la goutte par évaporation. Il est tentant de

  relier l'intervalle entre l'angle initial et l'angle critique à partir duquel commence ce second régime à une hystérèse de mouillage. Cependant, il faut noter que la concentration en éthanol dans la solution a changé entre ces deux instants, et par conséquent la tension de surface du liquide et la tension interfaciale entre le liquide et le substrat. Néanmoins, l'ancrage étant déterminé par la chimie et la topographie de surface, cette variation d'angle de contact que nous observons est très sensible à la nature du substrat. Or, il s'avère que la nature du substrat change le plus souvent dans les études traitant de ce sujet. Ainsi, les résultats trouvés de la littérature sont souvent difficilement comparables.

- ✓ A la fin de la rétraction de la goutte, débute le troisième et dernier régime au cours duquel la hauteur et le rayon diminuent simultanément. Ce comportement est observé à la fois pour l'eau pure et les mélanges, quelle que soit la concentration volumique en éthanol. A noter que dans le cas des concentrations de 20% et 30% (dans une moindre mesure), l'angle de contact se stabilise à l'issue du second régime, à une valeur proche de l'angle de contact présenté par la goutte d'eau pure (~ 80°). Cela indique qu'à cet instant, l'essentiel de l'éthanol s'est évaporée de ces deux mélanges [40]. Les vitesses d'évaporation données par les pentes des courbes de la figure III.12 confirment en effet cette observation. Les pentes des variations de volume sont effectivement similaires en ce qui concerne l'eau pure et les deux concentrations en éthanol de 20% et 30%. Pour les concentrations plus élevées en éthanol, les pentes de ces courbes augmentent avec la concentration en éthanol, ce qui traduit une évaporation plus rapide.

La problématique qui nous concerne ici est de savoir dans quelle mesure l'évaporation impacte les variations de volume par rapport à l'imbibition. Ce sont les variations de volume des gouttes en fonction du temps et de la concentration volumique en éthanol (Figures III.14) qui nous renseignent au mieux sur ce point. Les courbes de variation de volume des gouttes en fonction de la concentration en éthanol montrent en effet que le volume est peu affecté par l'évaporation dans les 10 premières secondes. Cette information est essentielle pour les discussions futures car les expériences d'imbibition décrites dans la suite concernent des cinétiques qui se développent sur des durées caractéristiques inférieures ou de l'ordre de 10 secondes. Nous pouvons donc considérer que dans nos conditions expérimentales, l'évaporation n'impacte pas, ou n'impacte que très faiblement les variations de volume, lesquelles sont donc essentiellement dues à l'imbibition spontanée.

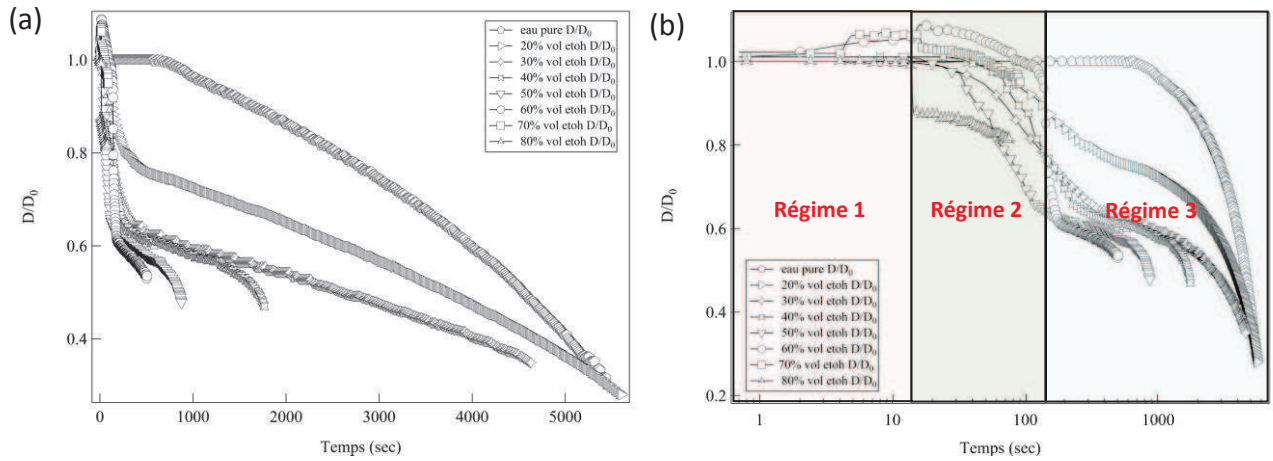

Figure III.11 : *Variation des diamètres normalisés des aires de contact des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique*

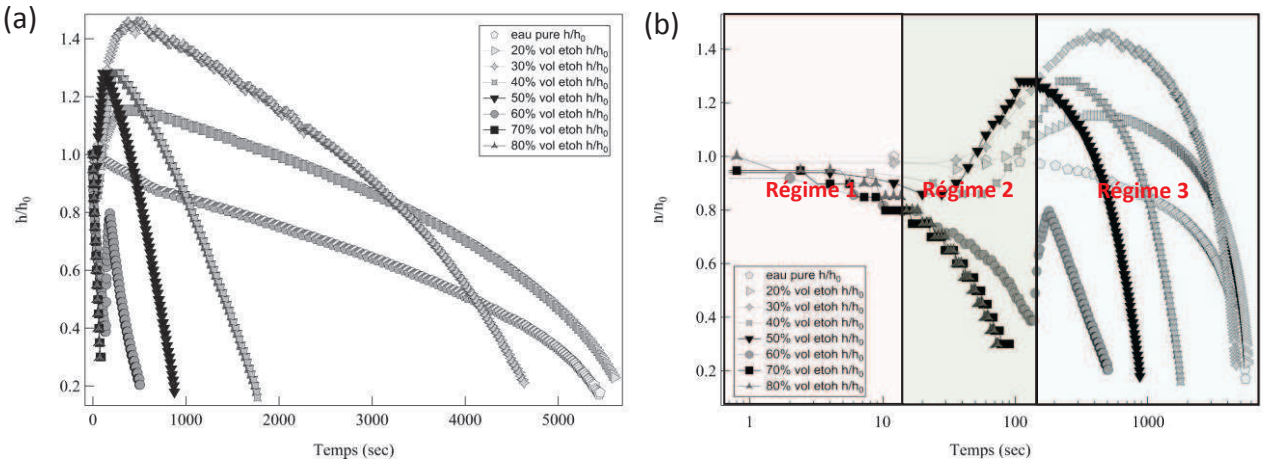

Figure III.12 : *Variation de hauteurs normalisées des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique*

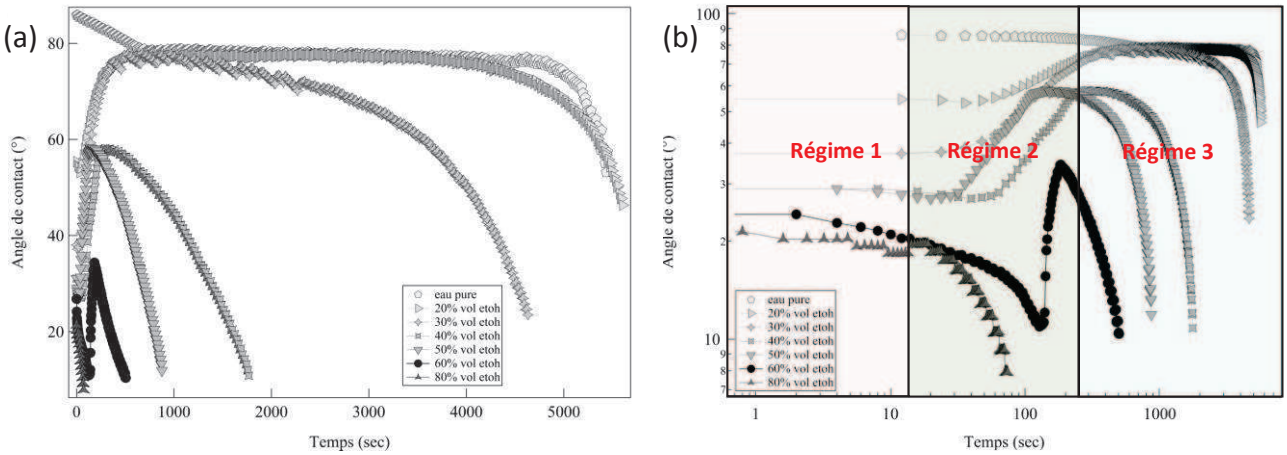

Figure III.13 : *Variation des angles de contact des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique*

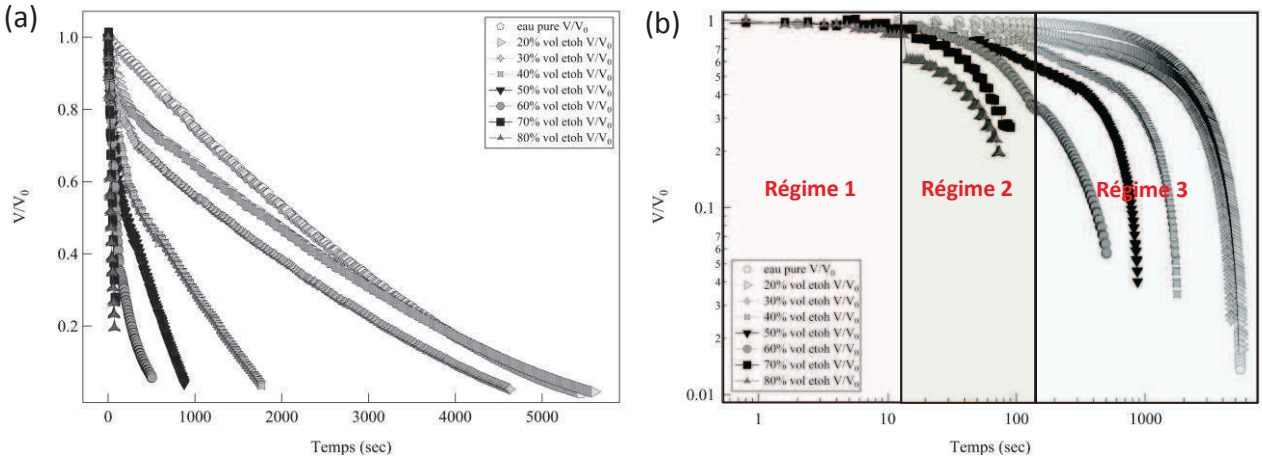

Figure III.14 : *Variation des volumes normalisés des gouttes de différents mélanges binaires eau/éthanol en fonction du temps ; (a) en échelle linéaire, (b) en échelle logarithmique*

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats concernant la mouillabilité des pastilles dont la réalisation et la caractérisation ont été présentées dans le chapitre précédent. Pour cela nous avons rappelé dans un premier temps les phénomènes qui pouvaient être liés à l'interaction d'une goutte avec une surface en général (impact, étalement,…). Puis nous avons présenté le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour suivre le comportement de gouttes posée sur les pastilles poreuses.

Nous avons présenté dans un second temps les résultats de mouillabilité obtenus sur la pastille avec de l'eau. Nous avons mis en évidence en particulier, dans le cas de l'eau qui n'imbibe pas la pastille, une invariance de l'angle de contact avec la taille des microbilles. Enfin, nous avons présenté les résultats de mouillabilité obtenus sur la pastille, cette fois-ci avec des mélanges eau/éthanol de concentration en éthanol croissante (i.e. de force capillaire croissante). Avec cette approche, nous avons mis en évidence et discuté une transition d'imbibition de la pastille observée à partir d'une concentration critique d'éthanol. Enfin, les cinétiques d'imbibition discutées dans la suite étant réalisées avec ces mélanges eau/éthanol, nous avons mesuré les variations de volumes de gouttes posées, induites uniquement par l'évaporation, afin de s'affranchir de ce phénomène dans les expériences d'imbibition discutées dans la suite.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ponomarenko, A., D. Quere, and C. Clanet, A universal law for capillary rise in corners. Journal of Fluid Mechanics. 666: p. 146-154.
2. Ishino, C., et al., Wicking within forests of micropillars. Epl, 2007. 79(5).
3. Richard, D. and D. Quere, Bouncing water drops. Europhysics Letters, 2000. 50(6): p. 769-775.
4. Degennes, P.G., Wetting - Statics and Dynamics. Reviews of Modern Physics, 1985. 57(3): p. 827-863.
5. Tanner, L.H., Spreading of Silicone Oil Drops on Horizontal Surfaces. Journal of Physics D-Applied Physics, 1979. 12(9): p. 1473-&.
6. Hoffman, R.L., Study of Advancing Interface .1. Interface Shape in Liquid-Gas Systems. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. 50(2): p. 228-241.
7. Xiao, J., H.A. Stone, and D. Attinger, Source-like Solution for Radial Imbibition into a Homogeneous Semi-infinite Porous Medium. Langmuir. 28(9): p. 4208-4212.
8. Aradian, A., E. Raphael, and P.G. de Gennes, Dewetting on porous media with aspiration. European Physical Journal E, 2000. 2(4): p. 367-376.
9. Bacri, L. and F. Brochard-Wyart, Droplet suction on porous media. European Physical Journal E, 2000. 3(1): p. 87-97.
10. Haidara, H., et al., Competitive spreading versus imbibition of polymer liquid drops in nanoporous membranes: Scaling behavior with viscosity. Langmuir, 2008. 24(8): p. 4209-4214.
11. Starov, V.M., et al., Spreading of liquid drops over porous substrates. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. 104: p. 123-158.
12. Starov, V.M., et al., Spreading of liquid drops over dry porous layers: Complete wetting case. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. 252(2): p. 397-408.
13. Holman, R.K., et al., Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. 249(2): p. 432-440.
14. Enomae, T., K. Dogome, and A. Isogai, Evaluation of absorption of micro-droplets on paper for creation of paper-based microstructures. Journal of Materials Science. 47(8): p. 3554-3563.
15. Clarke, A., et al., Spreading and imbibition of liquid droplets on porous surfaces. Langmuir, 2002. 18(8): p. 2980-2984.
16. Alleborn, N. and H. Raszillier, Spreading and sorption of a droplet on a porous substrate. Chemical Engineering Science, 2004. 59(10): p. 2071-2088.
17. Marmur, A., The Radial Capillary. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. 124(1): p. 301-308.

18. Markicevic, B., T.G. D'Onofrio, and H.K. Navaz, On spread extent of sessile droplet into porous medium: Numerical solution and comparisons with experiments. Physics of Fluids. 22(1).
19. D'Onofrio, T.G., et al., Experimental and Numerical Study of Spread and Sorption of VX Sessile Droplets into Medium Grain-Size Sand. Langmuir. 26(5): p. 3317-3322.
20. Mantle, M.D., et al., MRI studies of the evaporation of a single liquid droplet from porous surfaces. Magnetic Resonance Imaging, 2003. 21(3-4): p. 293-297.
21. Nguyen, T., W. Shen, and K. Hapgood, Drop penetration time in heterogeneous powder beds. Chemical Engineering Science, 2009. 64(24): p. 5210-5221.
22. Alava, M., M. Dube, and M. Rost, Imbibition in disordered media. Advances in Physics, 2004. 53(2): p. 83-175.
23. Gillespie, T., The spreading of low vapour pressure liquids in paper. J. Colloid Sci 1958. 13: p. 32-50.
24. Marmur, A., Penetration and Displacement in Capillary Systems of Limited Size. Advances in Colloid and Interface Science, 1992. 39: p. 13-33.
25. Bouddour, A., et al., Heat and mass transfer in wet porous media in presence of evaporation-condensation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1998. 41(15): p. 2263-2277.
26. Leger, L. and J.F. Joanny, Liquid Spreading. Reports on Progress in Physics, 1992. 55(4): p. 431-486.
27. N.L. Jarvis, R.B.F., W.A. Zisman, Contact Angle, Wettability and Adhesion, in American Chemical Society. 1964. p. 317-340.
28. Yan, L., et al., Hydrophobicity of model surfaces with closely packed nano- and micro-spheres. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 296(1-3): p. 123-131.
29. Wenzel, R.N., Resistance of solid surfaces to wetting by water. Industrial and Engineering Chemistry, 1936. 28: p. 988-994.
30. Cassie, A.B.D. and S. Baxter, Wettability of porous surfaces. Transactions of the Faraday Society, 1944. 40: p. 0546-0550.
31. Lafuma, A. and D. Quere, Superhydrophobic states. Nature Materials, 2003. 2(7): p. 457-460.
32. Quere, D., Surface chemistry - Fakir droplets. Nature Materials, 2002. 1(1): p. 14-15.
33. King, P.M., Comparison of Methods for Measuring Severity of Water Repellence of Sandy Soils and Assessment of Some Factors That Affect Its Measurement. Australian Journal of Soil Research, 1981. 19(4): p. 275-285.
34. Mustafa, M.A., J. Letey, and C.L. Watson, Evaluation of Intrinsic-Penetrability and Intrinsic-Diffusivity Concepts to Predict Horizontal Infiltration in Porous Media. Soil Science Society of America Proceedings, 1970. 34(3): p. 369-&.
35. Dekker, L.W. and C.J. Ritsema, How Water Moves in a Water Repellent Sandy Soil .1. Potential and Actual Water Repellency. Water Resources Research, 1994. 30(9): p. 2507-2517.
36. Hamlett, C.A.E., et al., Effect of Particle Size on Droplet Infiltration into Hydrophobic Porous Media As a Model of Water Repellent Soil. Environmental Science & Technology. 45(22): p. 9666-9670.
37. Vazquez, G., E. Alvarez, and J.M. Navaza, Surface-Tension of Alcohol Plus Water from 20-Degrees-C to 50-Degrees-C. Journal of Chemical and Engineering Data, 1995. 40(3): p. 611-614.
38. Connors, K.A. and J.L. Wright, Dependence of Surface-Tension on Composition of Binary Aqueous Organic Solutions. Analytical Chemistry, 1989. 61(3): p. 194-198.

39. Heertjes, P.M., E.C.D. Smet, and W.C. Witvoet, Determination of Interfacial Tensions with Wilhelmy Plate Method. Chemical Engineering Science, 1971. 26(9): p. 1479-&.
40. [cited; Available from: http://www.oiml.org/publications/R/R022-f75.pdf.
41. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th Edition (CRC Handbook of Chemistry & Physics). 88 ed. October 1, 2007: David R. Lide.
42. Cheng, A.K.H., D.M. Soolaman, and H.-Z. Yu, Evaporation of microdroplets of ethanol-water mixtures on gold surfaces modified with self-assembled monolayers. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(23): p. 11267-11271.
43. Shirtcliffe, N.J., et al., Critical conditions for the wetting of soils. Applied Physics Letters, 2006. 89(9).
44. Ban, S., E. Wolfram, and S. Rohrsetzer, The Condition of Starting of Liquid Imbibition in Powders. Colloids and Surfaces, 1987. 22(2-4): p. 301-309.
45. Cheng, A.K.H., D.M. Soolaman, and H.Z. Yu, Evaporation of microdroplets of ethanol-water mixtures on gold surfaces modified with self-assembled monolayers. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(23): p. 11267-11271.
46. Rowan, S.M., et al., Evaporation of microdroplets of azeotropic liquids. Journal of Physical Chemistry B, 2000. 104(34): p. 8217-8220.
47. Heas, S., et al., Onset of transient nucleate boiling from a thick flat sample. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. 46(2): p. 355-365.
48. Sefiane, K., S. David, and M.E.R. Shanahan, Wetting and evaporation of binary mixture drops. Journal of Physical Chemistry B, 2008. 112(36): p. 11317-11323.
49. Hopkins, R.J. and J.P. Reid, Evaporation of ethanol/water droplets: Examining the temporal evolution of droplet size, composition and temperature. Journal of Physical Chemistry A, 2005. 109(35): p. 7923-7931.
50. Hopkins, R.J. and J.P. Reid, A comparative study of the mass and heat transfer dynamics of evaporating ethanol/water, methanol/water, and 1-propanol/water aerosol droplets. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(7): p. 3239-3249.
51. Sefiane, K., L. Tadrist, and M. Douglas, Experimental study of evaporating water-ethanol mixture sessile drop: influence of concentration. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. 46(23): p. 4527-4534.

Chapitre 4

Cinétiques d'imbibition spontanée des milieux poreux modèles

Table des matières

INTRODUCTION 92
I. Résultats 92
I. 1 Cinétiques d'imbibition en fonction de la composition des mélanges eau/éthanol ... 94
I.1.1 Variations du diamètre et de la hauteur normalisées D/D_0 et h/h_0 de la goutte 94
I.1.2 Représentation log-log de la profondeur de pénétration en fonction du temps 95
I.1.3 Représentation des paramètres de la régression at^n 96
I. 2 Cinétiques d'imbibition en fonction de la taille des microbilles de polystyrène 97
I. 3 Synthèse et commentaire des résultats 100
II. Discussion des résultats 102
II.1 Les régimes inertiels dans la littérature 103
II.2 Discussion des régimes visqueux 106
II.3 Discussion des régimes accélérés 110
CONCLUSION 114
BIBLIOGRAPHIE 115

INTRODUCTION

Nous avons vu que l'imbibition spontanée de milieux poreux par des gouttes posées est représentative de nombreux procédés industriels ou naturels, allant de l'impression par jet d'encre, à la teinture des textiles, en passant par l'hydrologie. La compréhension des mécanismes qui gouvernent la cinétique d'imbibition des milieux poreux est d'une importance fondamentale dans tous ces domaines. Ces cinétiques sont fonctions de nombreux paramètres comme la nature du liquide, celle du matériau, mais également, de paramètres topographiques décrivant le milieu poreux. Or, concernant ce dernier point, nous avons vu que la porosité peut être extrêmement complexe.

Une grande partie des études qui portent sur les cinétiques d'imbibition ont pour objectif de déterminer la perméabilité d'un milieu poreux, même complexe, afin de prévoir son comportement vis-à vis d'un liquide mouillant. D'autres études considèrent des données expérimentales différentes, représentatives de l'imbibition, comme la durée de vie de la goutte ou encore la profondeur ou le volume imbibé. La multiplicité des paramètres physico-chimiques et topographiques qui gouvernent la dynamique d'imbibition ainsi que les différentes approches expérimentales et données expérimentales considérées, rendent souvent difficile la comparaison des études entre elles. Celles-ci se réduisant finalement souvent à un système propre à chacune de ces études. A l'opposé, d'autres études portant sur l'imbibition se basent sur des milieux poreux modèles, dont il est facile de décrire la porosité. La simplification du milieu poreux permet une modélisation du comportement du fluide, mais s'éloigne cependant du comportement des systèmes poreux réels, plus complexes, pour lesquels, les lois obtenues à partir de ces simplifications ne sont plus applicables.
C'est dans cet esprit que nous avons souhaité utiliser dans notre travail, un milieu modèle formé par assemblage de microbilles. Bien que ce milieu reste éloigné des systèmes désordonnés réels, tels que des sols par exemple, il constitue un moyen aisé pour inclure dans la dynamique d'imbibition, les effets de tortuosité et de connectivité des pores, à la différences d'autres systèmes modèles formés par assemblage de capillaires par exemple [1], [2]. De plus, la variation de la taille des microbilles utilisées permet de moduler les paramètres topographiques du milieu poreux de façon affine, tout en gardant un volume poreux identique.

Dans ce chapitre, nous décrirons et analyserons les cinétiques d'imbibition de ces milieux poreux modèles par des gouttes posées. Nous nous intéresserons en particulier à la dépendance temporelle de ces cinétiques d'imbibition, en fonction du diamètre des microbilles qui constituent l'assemblage, mais également, en fonction de la concentration en éthanol dans les mélanges eau/éthanol utilisés. Nous discuterons l'origine des deux régimes observés, qui montrent respectivement une dépendance temporelle en $t^{1/2}$ et en t, ainsi que la transition d'un régime vers l'autre. L'application des seuls modèles correspondant à ces deux régimes nous conduira à redéfinir, pour chaque régime, le pore équivalent le plus représentatif de ces milieux poreux. Nous proposerons que la nature du liquide utilisé (i.e. un mélange eau/éthanol) est à l'origine de l'apparition d'un régime d'imbibition particulier pour ce système.

I. Résultats

Dans ce qui suit nous allons présenter les cinétiques d'imbibition des pastilles en fonction de la taille des microbilles qui forment la pastille, mais également, en fonction de la composition du mélange

eau/éthanol utilisé pour étudier cette imbibition. En effet nous avons montré dans le chapitre précédent que l'imbibition spontanée se produit à partir d'une concentration de 30% d'éthanol. Nous avons souhaité non seulement étudier l'imbibition avec cette solution de concentration critique

en éthanol, mais également avec des solutions de concentration en éthanol supérieure à cette valeur critique, et qui conduisent de fait à une force capillaire plus importante (chapitre 3).
Par soucis de lisibilité des résultats, nous présentons dans la suite, les mêmes cinétiques d'imbibition que nous avons mesurées, mais présentées dans un premier temps en fonction de la concentration en éthanol à taille de microbilles fixée, puis dans un second temps, en fonction de la taille des microbilles à concentration en éthanol fixée. Cette représentation nous permet de mieux appréhender l'influence de ces deux paramètres (taille des microbilles, concentration en éthanol) sur les cinétiques d'imbibition. Plus exactement, nous représenterons dans les deux cas :

- les variations du diamètre et de la hauteur normalisées D/D_0 et h/h_0 de la goutte,
- les variations log-log de la profondeur de pénétration du liquide en fonction du temps, calculées en fonction des variations de volume, elles même calculées à partir de D/D_0 et h/h_0 (chapitre 3),
- les valeurs des coefficients a et n de la fonction at^n obtenus par régression des courbes log-log précédentes,
- et enfin, une représentation synthétique des ces coefficients qui sera suivi par un commentaire de ces résultats.

Nous avons considéré dans cette étude uniquement la durée pendant laquelle l'aire de contact de la goutte reste constante. Il pourra être vérifié dans la suite que le diamètre de la goutte demeure effectivement pratiquement stable durant tout le processus d'imbibition alors que sa hauteur diminue rapidement et ce, pour toutes les concentrations en éthanol (de 30% à 90% en volume dans l'eau) et quelle que soit la taille des microbilles de PS. Nous pouvons ainsi faire l'approximation pour la discussion qui suit, que l'imbibition se déroule à aire de contact constante.

I. 1 Cinétiques d'imbibition en fonction de la composition des mélanges eau/éthanol

I.1.1 Variations du diamètre et de la hauteur normalisées D/D_0 et h/h_0 de la goutte

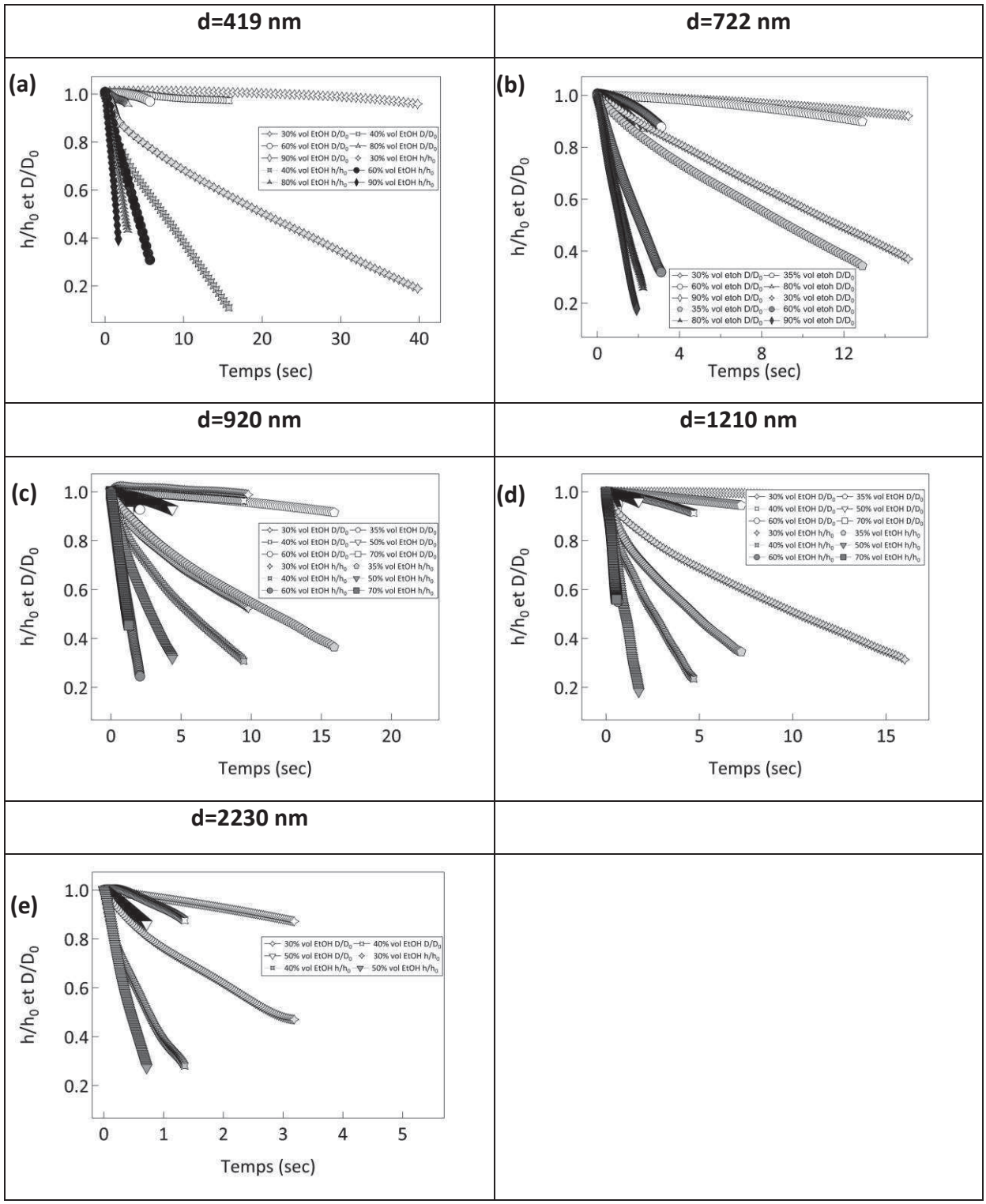

Figure IV.1 : *Variation avec le temps des diamètres normalisés D/D_0 et des hauteurs normalisées h/h_0 des gouttes en fonction de la concentration en éthanol pour des microbilles de diamètre égal à: (a) d=419 nm, (b) d=722 nm, (c) d=920 nm, (d) d=1210 nm, (e) d=2230 nm*

I.1.2 Représentation log-log de la profondeur de pénétration en fonction du temps

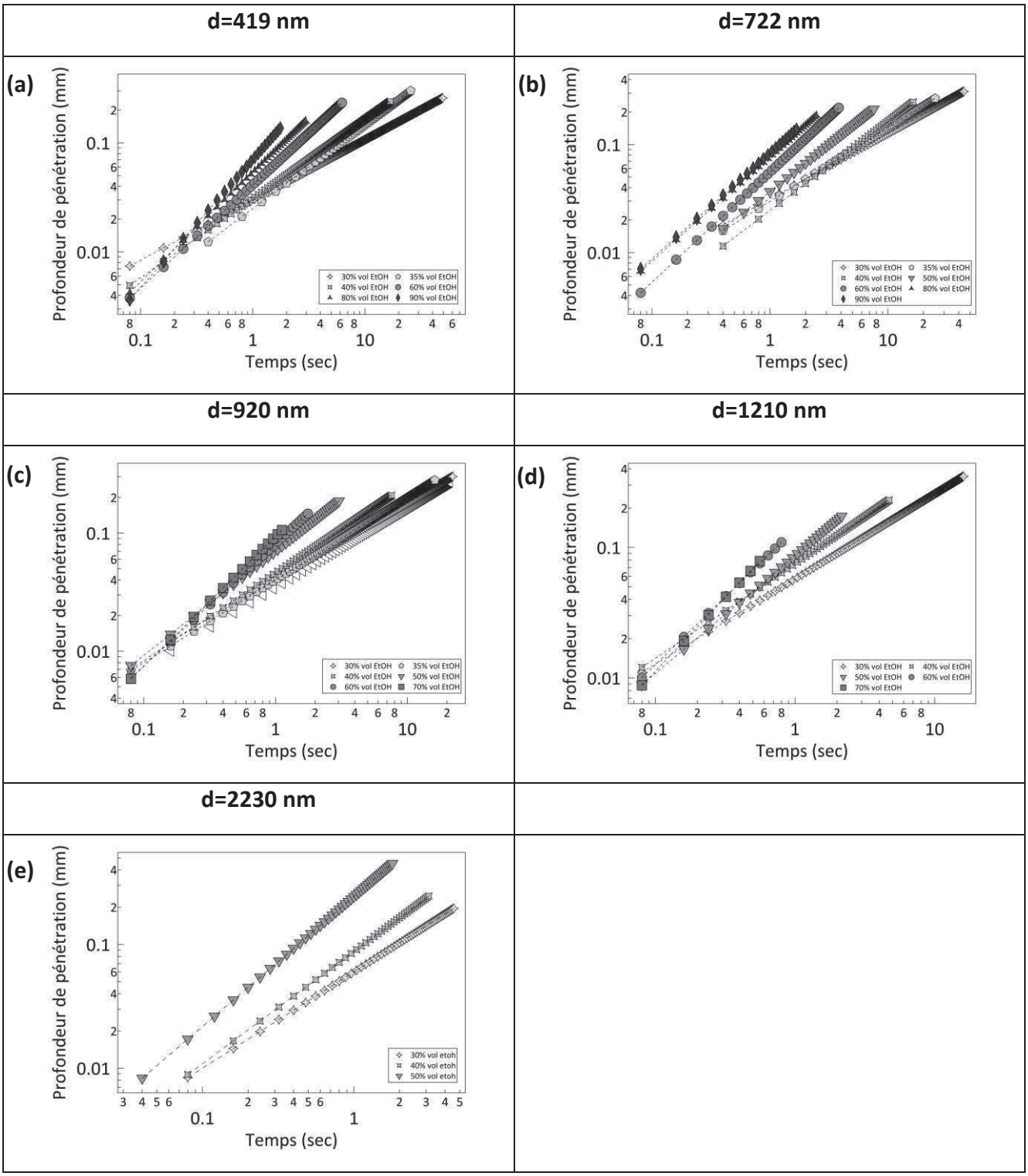

Figure IV.2 : *Présentation log-log de la variation avec le temps des profondeurs de pénétrations des gouttes en fonction de la concentration en éthanol pour des pastilles formés des microbilles de PS de diamètre : (a) d=419 nm, (b) d=722 nm, (c) d=920 nm, (d) d=1210 nm, (e) d=2230 nm*

I.1.3 Représentation des paramètres de la régression at^n

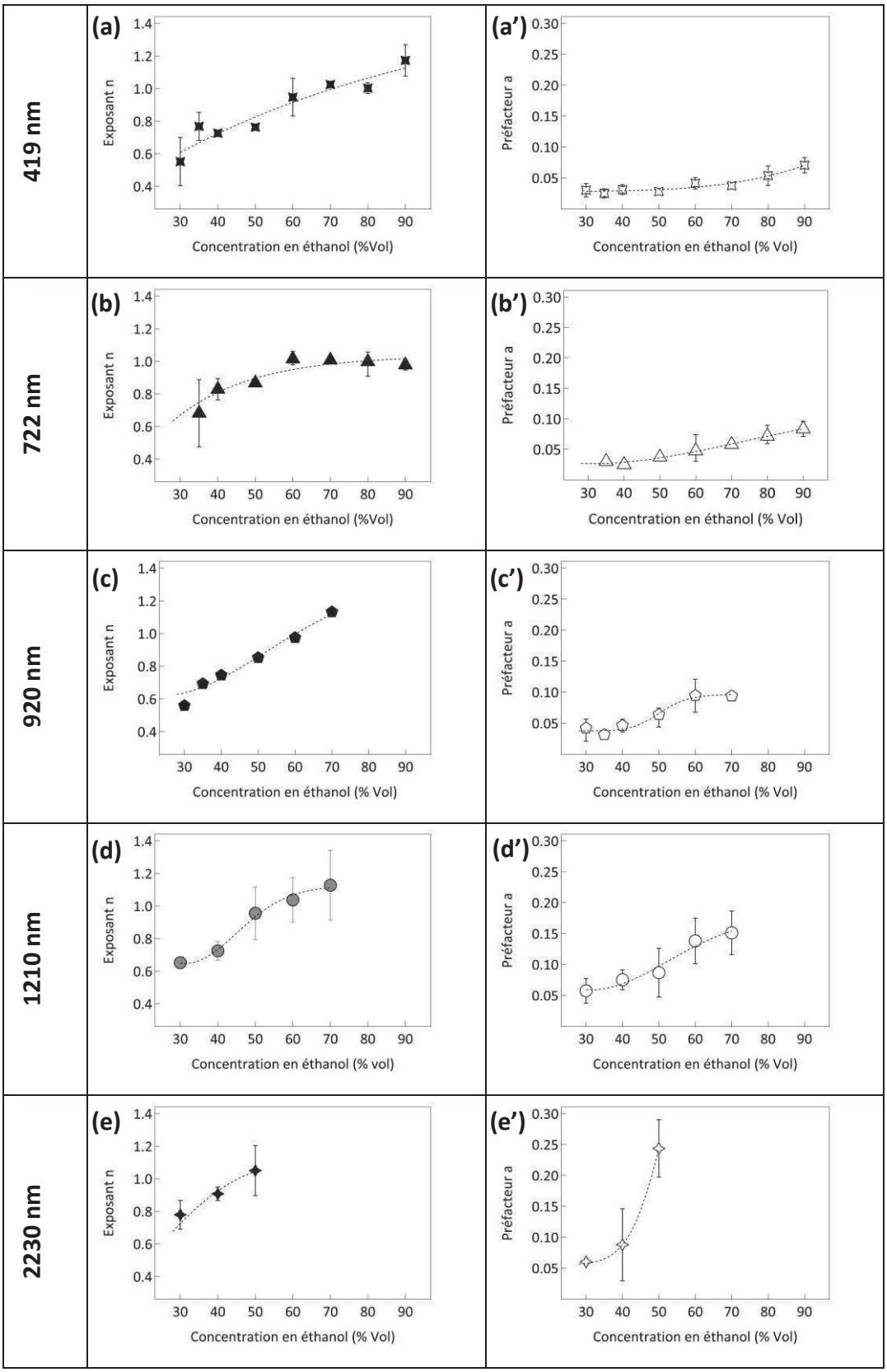

Figure IV.3 : *Variation en fonction des concentrations en éthanol des exposants n (a, b, c, d, e) et des préfacteurs a (a', b', c', d', e') obtenues à partir du fit de la fonction at^n de la profondeur de pénétration pour toutes les tailles de microbilles de PS*

I. 2 Cinétiques d'imbibition en fonction de la taille des microbilles de polystyrène

I.2.1 Variations du diamètre et de la hauteur normalisées D/D_0 et h/h_0 de la goutte

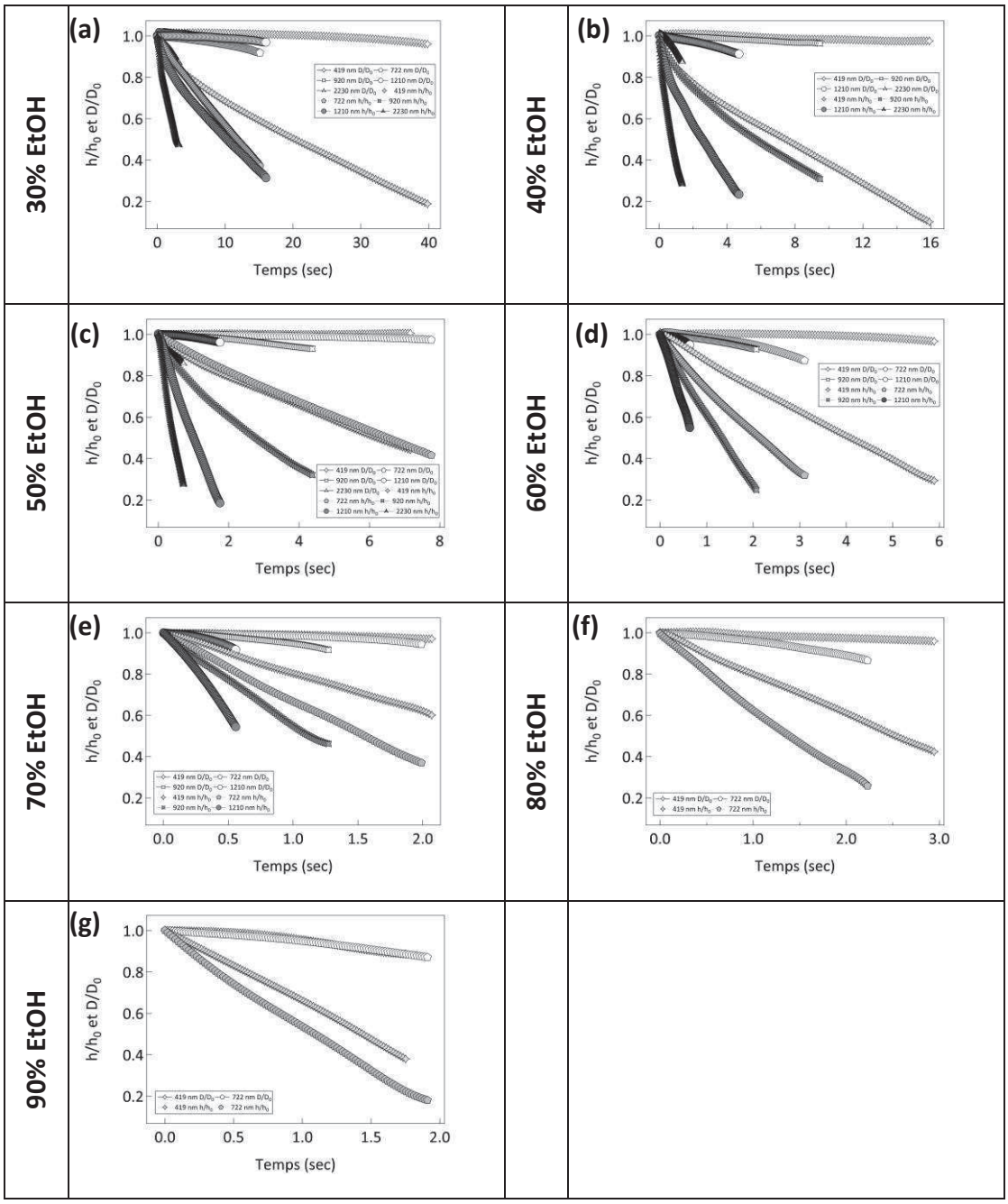

Figure IV.4 : *Variation avec le temps des diamètres normalisés D/D_0 et des hauteurs normalisées h/h_0 des gouttes pour toutes les pastilles de PS élaborées en fonction de la concentration volumique en éthanol : (a) 30% vol, (b) 40% vol, (c) 50% vol, (d) 60% vol, (e) 70% vol, (f) 80% vol, (g) 90% vol*

I.2.2 Représentation log-log de la profondeur de pénétration en fonction du temps

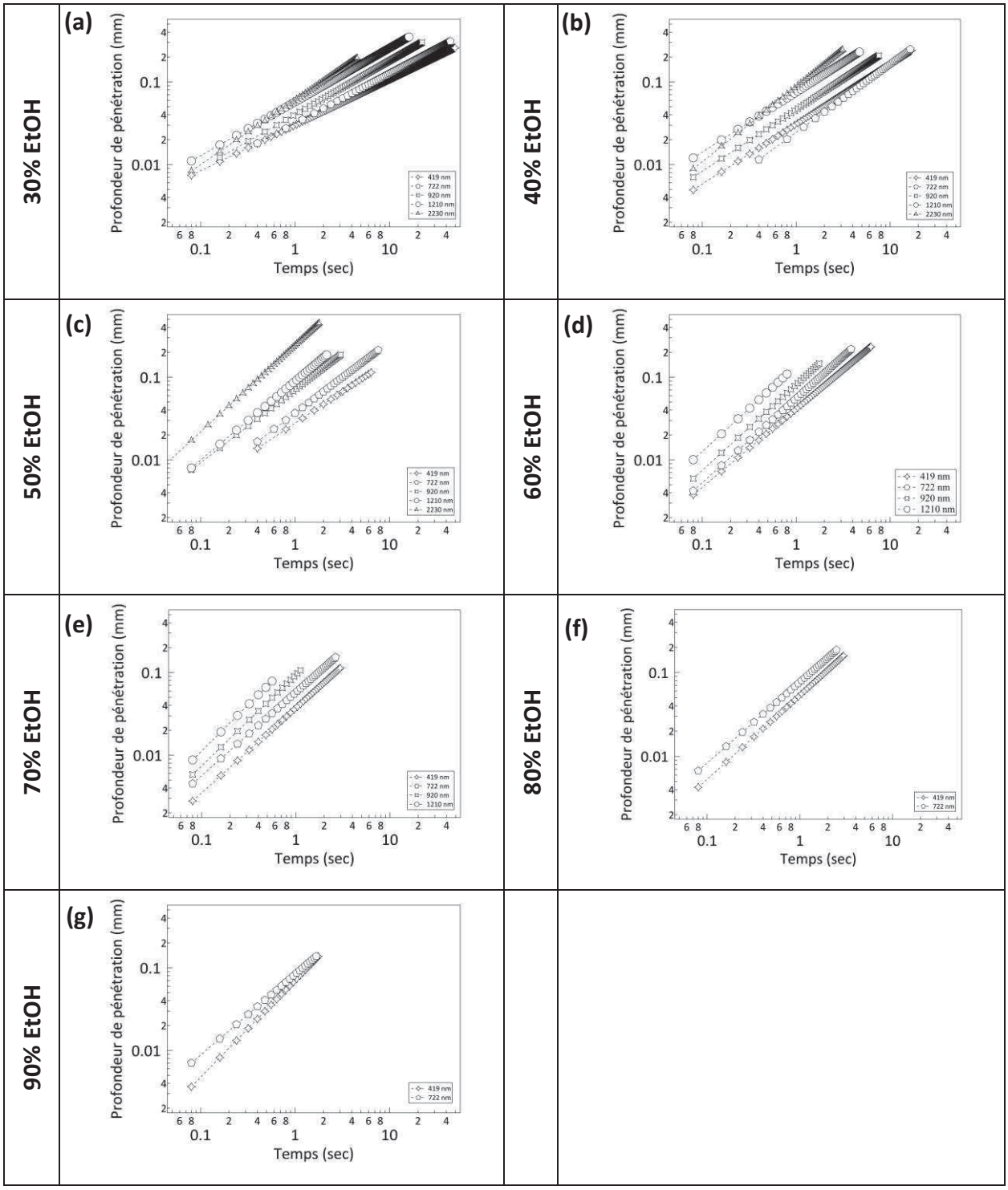

Figure IV.5 : *Présentation log-log de la variation avec le temps des profondeurs de pénétrations des gouttes en fonction de la taille des microbilles de PS et pour toutes les concentrations volumiques d'éthanol dans l'eau : (a) 30%, (b) 40%, (c) 50%, (d) 60%, (e) 70%, (f) 80% et (g) 90%*

I.2.3 Représentation des paramètres de la régression at^n

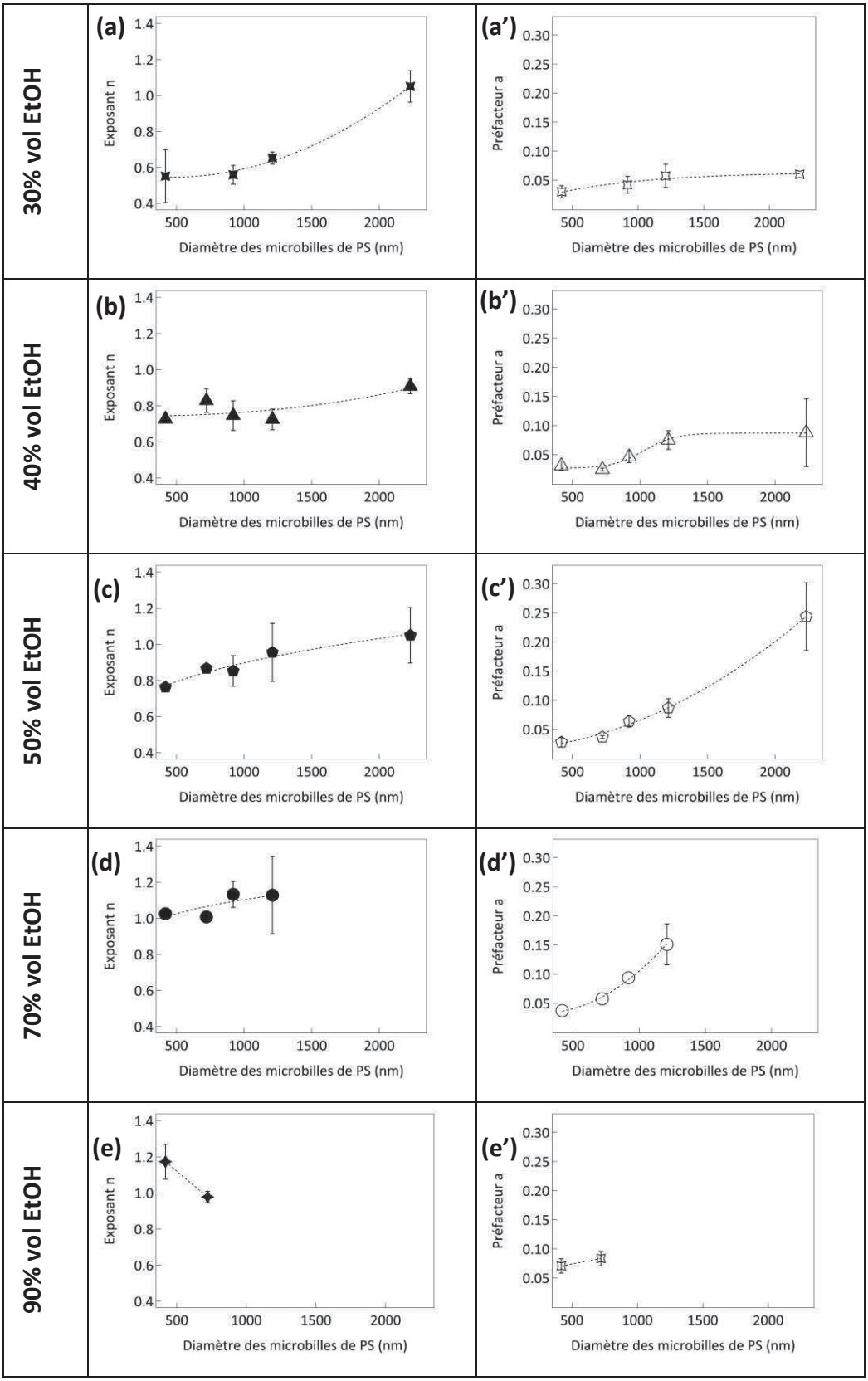

Figure IV.6 : *Variation en fonction des diamètres de microbilles de PS des exposants n (a, b, c, d, e) et des préfacteurs a (a', b', c', d', e') obtenues à partir du fit de la fonction at^n de la profondeur de pénétration pour toutes les concentrations en éthanol dans l'eau*

I. 3 Synthèse et commentaire des résultats

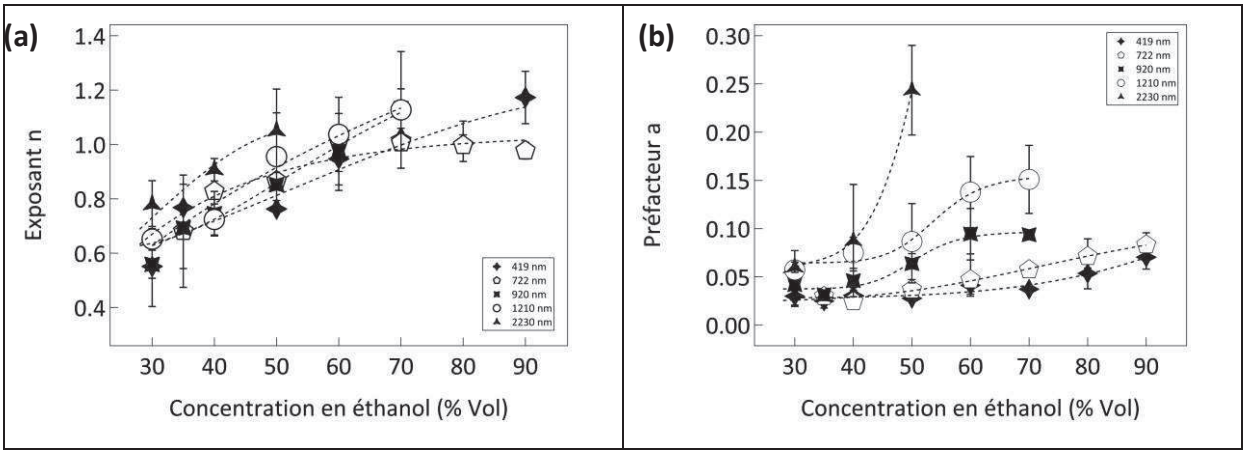

Figure IV.7 : *Variation en fonction des concentrations en éthanol des exposants n (a) et des préfacteurs a (b) obtenues à partir du fit de la fonction* at^n *de la profondeur de pénétration*

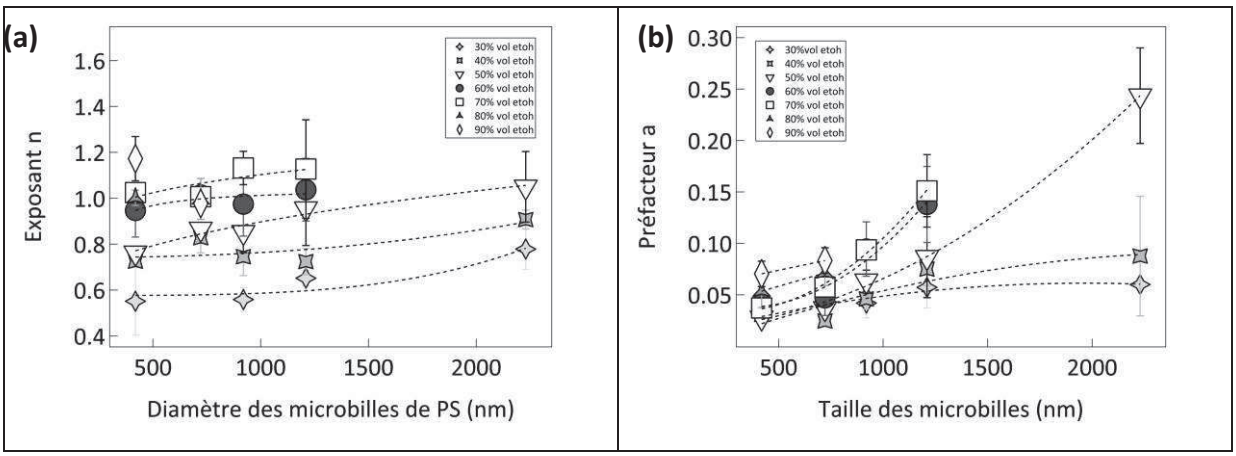

Figure IV.8 : *Variation en fonction de la taille des microbilles de PS des exposants n (a) et des préfacteurs a (b) obtenues à partir du fit de la fonction* at^n *de la profondeur de pénétration pour toutes concentration d'éthanol dans l'eau*

Avant de commenter ces résultats, il est nécessaire de signaler qu'à partir d'un diamètre de microbilles et une concentration en éthanol critiques, la durée d'imbibition est très courte (inférieure à la seconde). Les moyens techniques dont nous disposons sont insuffisants pour mesurer cette cinétique. Certaines cinétiques, pour les diamètres et concentrations en éthanol les plus élevées, n'apparaissent donc pas sur ces figures.

Nous pouvons observer sur les Figures IV.1 et IV.4 que les diamètres normalisés des gouttes restent constants sur les intervalles de temps considérés. Nous rappelons ici que ce point est fondamental pour le calcul des profondeurs de pénétration pour lequel nous considérons un diamètre constant. La variation du volume de la goutte consécutive à l'imbibition se traduit essentiellement par une variation de hauteur de la goutte. Ces représentations donnent un ordre de grandeur du temps de vie des gouttes qui est un paramètre considéré dans certaines études. Ces temps de vie varient de 40 secondes pour des concentrations de 30% en éthanol et des microbilles de 419 nm de diamètre, à 2 secondes pour des concentrations de 90% en d'éthanol et des microbilles de 722 nm de diamètre. Comme attendu, les temps de vie des gouttes estimés à partir des résultats des Figures IV.1 et IV.4 diminuent lorsque la taille des billes augmente et lorsque la concentration en éthanol augmente. L'augmentation de la taille des microbilles conduit en effet à des vitesses d'imbibition supérieures par une augmentation de la perméabilité. Alors que l'augmentation de la concentration en éthanol

conduit à des vitesses d'imbibition supérieures par une augmentation de la force capillaire avec la concentration en éthanol.

La longueur ou profondeur de pénétration du liquide dans le milieu poreux en fonction du temps permet d'estimer les vitesses d'imbibition ainsi que le régime temporel correspondant. Cette approche conduit ainsi à des résultats comparables à des expériences d'ascension capillaire par exemple. En particulier, la régression des ces longueurs de pénétration en fonction du temps, selon l'expression at^n, permet d'estimer le taux d'imbibition au travers du coefficient *a*, ainsi que le régime temporel de la cinétique au travers de l'exposant *n*. La représentation log-log des Figures IV.2 et IV.5 permet de représenter au mieux le régime temporel, ou exposant *n* correspondant. Les deux variables *a* et *n* sont représentées individuellement sur les Figures IV.3 et IV.6 et regroupées de façon synthétique sur les Figures IV.7 et IV.8.
A régime temporel équivalent, i.e. même exposant *n*, le coefficient *a* augmente avec le diamètre des billes, et avec la concentration en éthanol. L'augmentation du coefficient *a* correspond à une augmentation de la vitesse d'imbibition comme nous l'avons déjà observé sur les courbes des Figures IV.2 et IV.5, pour les mêmes raisons déjà décrites plus haut. Il est intéressant de noter sur les Figures IV.7, une accélération du régime d'imbibition suivant une dépendance temporelle proche de $t^{1/2}$ ($n \approx 0.6$) pour la plus faible concentration en éthanol (30% vol), vers un régime d'imbibition linéaire dans le temps ($n \approx 1$) pour les concentrations les plus élevés (à partir de 60% vol). Cette accélération est observée pour les différentes tailles de microbilles utilisées.

II. Discussion des résultats

Nos résultats montrent une augmentation de la vitesse d'imbibition lorsque l'on augmente la concentration en éthanol, à taille de microbilles constante. Ce résultat est attendu car la force capillaire qui est à l'origine de l'imbibition spontanée, augmente avec la concentration en éthanol (cf chapitre 3). Par ailleurs, ces résultats montrent que la vitesse d'imbibition augmente avec la taille des billes, à concentration en éthanol constante. Ces résultats étaient également attendus dans la mesure où la perméabilité d'un assemblage compact de billes varie comme le carré du diamètre des microbilles (Kozeny-Carman) [3].
Un résultat remarquable qui ressort de ces expériences est l'accélération de la cinétique d'imbibition du régime visqueux (dépendance de type $t^{1/2}$) vers un régime que l'on nommera accéléré dans la suite, lequel suit une dépendance de type at (figure IV.7). Nous avons reporté dans le tableau ci-dessous, la valeur des exposants n (at^n), qui traduisent la nature du régime, visqueux ou accéléré, en fonction de la concentration en éthanol et du diamètre des microbilles.

Concentration volumique en éthanol						
	90	1,17	0,98	non mesurable		régimes accélérés $\propto t^1$
	80	1,00	1,00			
	70	1,02	1,01	1,13	1,13	
	60	0,95	1,01	0,97	1,04	transition
	50	0,76	0,87	0,85	0,96	1,05
	40	0,73	0,83	0,75	0,72	0,91
	30	0,55	0,60	0,56	0,65	0,78
		419	722	920	1210	2230
		Diamètre des microbilles de PS (nm)				régimes visqueux $\propto t^{1/2}$

Tableau IV.1: *valeurs des exposants n (at^n) traduisant la nature du régime d'imbibition, visqueux (n ~ 0,5) ou accéléré (n ~ 1)*

Ce tableau montre assez clairement cette accélération d'un régime en $t^{1/2}$ (en vert), vers un régime linéaire en t (en rouge), lorsque l'on augmente la concentration en éthanol, ou en d'autres termes, lorsque l'on augmente la force capillaire. Cette transition est observée pour toutes les tailles de billes. Il faut noter toutefois que cette accélération apparait pour des concentrations en éthanol plus faibles, lorsque la taille des billes augmente. Au vu de ce tableau et pour cette gamme de tailles de billes, il semble que ce soit l'augmentation de la concentration en éthanol qui détermine l'observation de l'accélération de la cinétique d'imbibition. A concentration en éthanol fixée, le régime, visqueux ou accéléré, semble établi et maintenu, quelle que soit la taille des microbilles. Tout au plus pouvons nous observer une « transition » vers un régime accéléré lorsque l'on augmente la taille des billes, pour la concentration de 50% en volume.
La discussion qui suit nécessite à notre sens, de discuter plus en détails dans un premier temps, la littérature publiée au sujet des régimes que nous avons nommés "accélérés", et dont la dépendance en t correspond à des régimes de type inertiels. Nous discuterons dans un second paragraphe le cas des régimes visqueux, observés pour les tailles de billes de 419 nm à 1210 nm et pour la concentration la plus faible de 30% en éthanol. Enfin, l'accélération de l'imbibition vers des régimes en t, ainsi que sa dépendance de la concentration en éthanol sera discutée dans un dernier paragraphe.

II.1 Les régimes inertiels dans la littérature

Nous avons pris la précaution dans ce mémoire de nommer "régimes accélérés", les régimes d'imbibition en *t*. Si nous avons pris cette précaution, c'est que le régime purement inertiel n'a été observé jusque là dans la littérature que pour des temps très courts et des vitesses relativement élevées, ce qui n'est pas le cas ici. En effet, nous avons vu dans le chapitre 1 (paragraphe V.2) que ce régime d'imbibition linéaire a été observé et décrit théoriquement par Quéré (équation I.21 du même paragraphe) [4]. La théorie est vérifiée par l'expérience dans le cas de systèmes poreux simples, formés de capillaires. Cependant, ce régime est plus rarement évoqué dans le cas de l'imbibition spontanée dans des milieux poreux plus complexes (granulaires). Il faut noter ici que l'utilisation de systèmes où le lit poreux est de très haute énergie de surface, et les liquides de tension de surface et de densité très faibles amplifie singulièrement l'observation de ce régime purement inertiel décrit par la relation de Quéré :

$$h = \sqrt{2\gamma\cos\theta \big/ \rho R_p} \times t \qquad \text{(équation I.21)}$$

qui montre qu'à rayon de pore donné, plus le liquide est mouillant et de densité faible, plus l'amplitude (distance) et la vitesse de ce régime seront grandes. Il est particulièrement difficile d'observer le régime inertiel d'imbibition capillaire, simplement pour des raisons techniques. Nous avons en effet rappelé dans le chapitre 1 que ce régime existe dans les tous premiers instants de l'ascension capillaire, et sur des durées très courtes. Pour rappel, ces régimes sont observés sur des durées de l'ordre de la milliseconde, voire inférieures [4-6]. Techniquement il s'agit donc de procéder à des acquisitions vidéo à des fréquences très élevées avec toutes les contraintes d'éclairage que cela suppose. Schoelkopf *et al.* supposent que ce régime d'imbibition inertiel apparait dans certaines expériences sans toutefois être identifiés explicitement [7]. En effet, dans ces travaux, la porosité déterminée par l'application du régime Lucas-Washburn diffère de celle mesurée par la technique de porosimétrie mercure [6, 8]. Plutôt que de mettre en doute la technique de porosimétrie comme le font les auteurs en général, Schoelkopf *et al.* suggèrent que l'écart de porosité observé dans ces travaux proviendrait d'une contribution inertielle au mouvement du fluide, laquelle ne permet pas d'appliquer strictement la relation de Lucas-Washburn. Il faut noter ici qu'une telle contribution inertielle est originellement prévue par la relation de Bosanquet :

$$h^2 = \frac{2b}{a}\left[t - \frac{1}{a}\left(1 - e^{-at}\right)\right] \qquad \text{avec } a = \frac{8\eta}{R^2\rho} \text{ et } b = \frac{2\gamma\cos\theta}{R\rho}$$

laquelle décrit un régime non pas « purement » inertiel (Quéré), mais visco-inertiel, convergeant aux limites ($t \to 0$ et $t \to \infty$) vers Lucas-Washburn, à une constante près.

Malgré la pertinence de ce régime inertiel et son impact sur la vitesse de pénétration dans les milieux poreux, peu d'auteurs considèrent d'un point de vue théorique l'existence de ce régime inertiel en fonction de la morphologie des pores, lequel pourrait se superposer au régime de Darcy. Ceci s'explique par la difficulté à modéliser le cheminement d'un fluide dans une porosité aussi complexe que celle formée par un assemblage de particules, éventuellement de tailles et morphologies variées, voire assemblées de façon désordonnée. A ce sujet, Szekely *et al.* ont proposé une version étendue de l'équation de Washburn dans laquelle ils considèrent des termes additionnels, et entre autres, un terme inertiel [9] :

$$\left(h + \frac{7}{6}r_0\right)\frac{d^2h}{dt^2}h^2 + 1{,}225\left(\frac{dh}{dt}\right)^2 + C_1 h\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho}\left[\Delta P - \rho g h\right]$$

avec $C_1 = 8\eta / \rho r_0$, $\Delta P = 2\gamma \cos\theta / r_0$, h=0 à t=0 et $\frac{dh}{dt} = 0$ à t=0

Plus tard, Sorbie *et al.* ont proposé une résolution numérique de cette équation en considérant différentes tailles de capillaires et différentes échelles de temps [10]. Ils ont ainsi montré qu'aux temps longs (≈15 ms) et pour des capillaires de 100 µm et 10 µm de diamètre respectivement, l'équation étendue de Washburn proposée par Szekely *et al.* conduisait à des cinétiques identiques à celles calculées à partir de l'équation de Washburn. Les capillaires les plus larges se remplissant le plus rapidement. Comme attendu, à des temps plus courts (inférieurs à la milliseconde), les mêmes auteurs montrent, toujours par résolution numérique, que ce sont les capillaires les plus fins qui se remplissent en premier par prédominance du régime inertiel. En superposant les cinétiques pour des tailles de capillaires différentes, Sorbie *et al.* montrent qu'à partir d'un temps critique, le remplissage des capillaires les plus larges prédominent sur le remplissage des plus étroits, et ce, quel que soit le régime d'imbibition, linéaire dans le temps ou en $t^{1/2}$. Plus récemment, Schoelkopf *et al.* ont également proposé une résolution numérique de la relation de Bosanquet qui montre la contribution relative du régime visqueux et du régime inertiel dans le cas du mouillage d'un assemblage de particules de carbonate de calcium par du 1,3-propanediol. La figure IV.9 tirée de ces travaux, rend compte de la part de l'un ou l'autre des deux régimes sur la distance parcourue par le liquide en fonction du temps, et pour différentes tailles de pores.

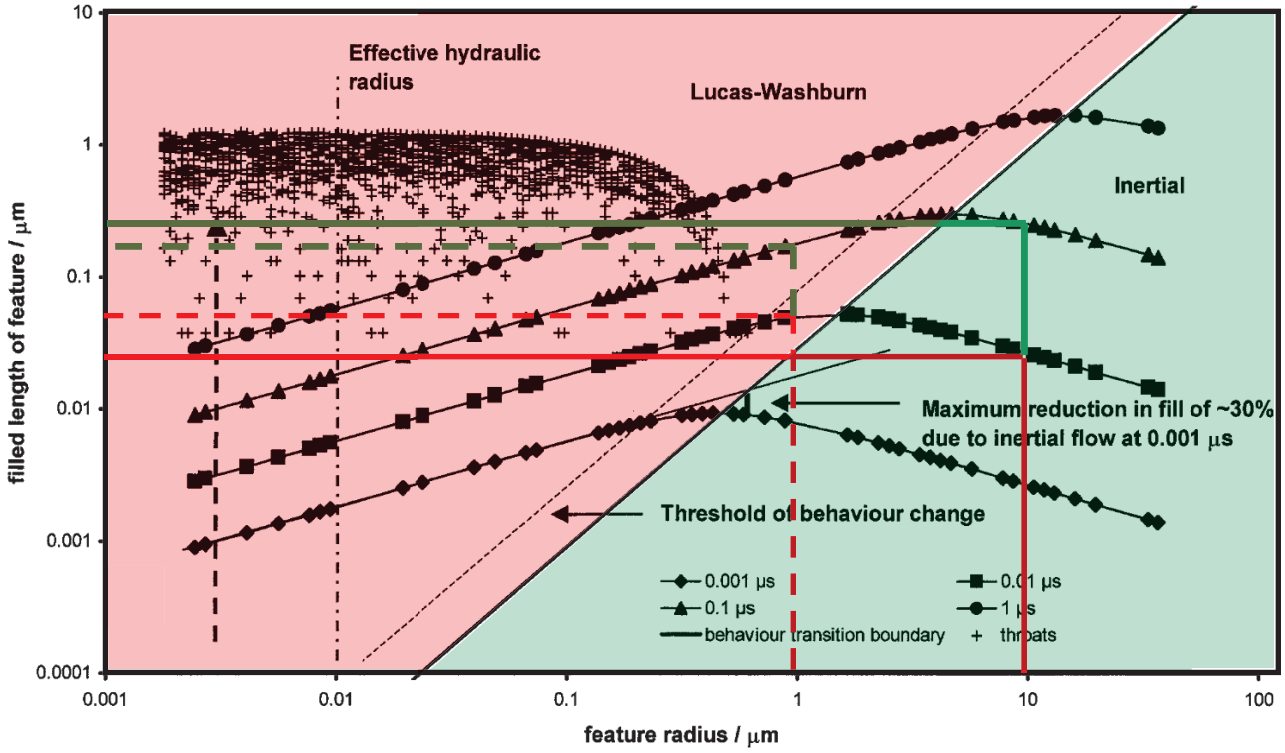

Figure IV.9 : *Contribution relatives des régimes visqueux et inertiels sur la distance parcourue par le liquide dans un pore, en fonction du temps, et du rayon de pore d'après [10]*

Cette figure montre que plus les pores sont larges, plus le remplissage se fera dans le mode inertiel avec une vitesse qui varie comme l'inverse du rayon de pore, R_p^{-1} (région en vert). Il apparaît également que la durée de ce régime inertiel croit avec la taille des pores. En d'autres termes, la transition du mode inertiel, qui apparaît dès les premiers instants, vers un mode visqueux (Luca-Washburn), se fera d'autant plus vite que les pores sont étroits. Une fois dans ce régime de Lucas-Washburn (région en rouge), il apparaît que la vitesse croit cette fois-ci, avec le rayon de pore R_p.

L'information principale contenue dans cette figure est qu'il est possible d'observer un changement de régime (d'inertiel à visqueux) plus ou moins tôt lors du remplissage, en fonction de la taille des pores. Pour deux pores de taille différente se remplissant simultanément, cela peut avoir pour conséquence qu'un pore étroit qui se remplirait plus rapidement qu'un pore plus large dans le mode inertiel, voit son remplissage freiné plus tôt par l'installation du régime visqueux. D'après la figure IV.9 ce ralentissement se produit plus tôt que pour le pore large qui continue à se remplir dans le mode inertiel jusqu'à éventuellement dépasser en longueur de remplissage le pore plus étroit, avant d'entrer lui-même dans le régime visqueux. Cette éventualité est représentée sur la figure IV.9, où il est indiqué au temps 0,01µs (■) par exemple, que des pores de l'ordre de 10µm de rayon (trait plein en rouge) se remplissent moins vite que des pores de 1µm (traits pointillés en rouge) en mode inertiel. A des temps plus longs, 0,1µs par exemple (▲), la même représentation montre que la longueur de remplissage des pores de 10µm dépasse celle pores de 1µm dont le remplissage est freiné par une transition dans le régime visqueux. Il ressort finalement de cette discussion que la vitesse et le mode de remplissage sont fonctions des valeurs interdépendantes que sont le temps et le rayon de pore.

Nous avons présenté la multiplicité des régimes et vitesses de remplissage en fonction de la taille des pores en prenant comme exemple les résultats de Sorbie *et al.* et Schoelkopf *et al.* Cette discussion devient encore plus pertinente lorsque l'on considère des milieux poreux complexes, définis par des pores de différents diamètres, mais également par des longueurs finies. La complexité de cette question a été abordée par Sorbie *et al.* [10] qui a appliqué l'équation étendue de Washburn développée par Szekely *et al.* (voir plus haut), au problème du doublet de pores. Dans cette modélisation, il s'agit de considérer deux pores cylindriques montés en parallèle, de même longueur L, mais de rayon r_1 et r_2 différents (figure IV.10).

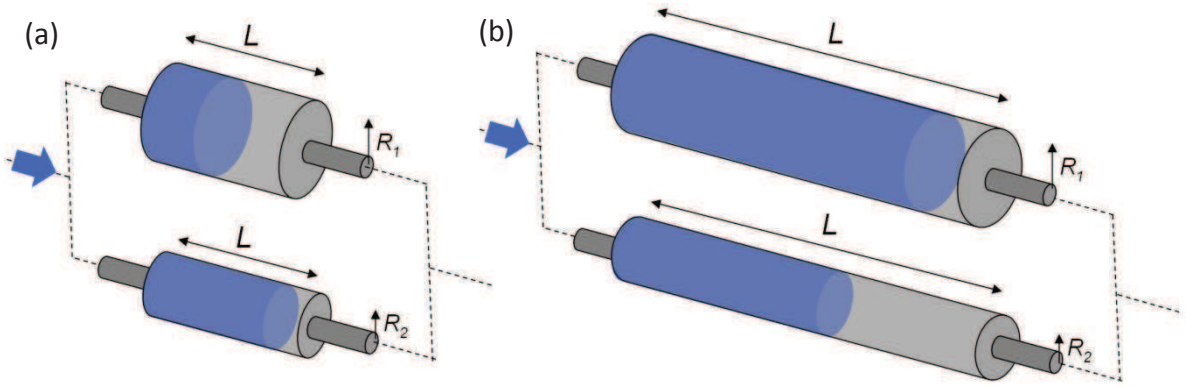

Figure IV.10 : *Schéma du modèle de doublet de pore en parallèle, de longueur L et de rayons respectifs R_1 et R_2 pour deux niveaux de remplissage [10]*

Cette approche permet ainsi de modéliser le comportement d'un fluide qui pourrait progresser par capillarité, au choix ou simultanément, dans deux pores de diamètre différents. L'application de l'équation étendue de Lucas-Washburn à ce système a permis à Sorbie *et al.* de mettre en évidence des comportements inattendus. La prise en compte d'un terme inertiel dans la prévision de la progression du fluide par capillarité dans ces deux pores conduit à des comportements de remplissage totalement différents de ceux prédits par l'équation de Washburn, dans ce même système de doublet de pores [11]. Sorbie *et al.* montrent en effet que dans ce modèle, l'un ou l'autre des pores peut se remplir en premier en fonction des conditions aux limites, en particulier, en fonction du facteur de forme des pores, *R/L*, c'est-à-dire en considérant une longueur de pore *L* finie. Même si à l'origine, cette discussion a été faite sans spécification du régime d'imbibition (inertiel ou visqueux), les deux pouvant finalement coexister, cette observation a une conséquence quant à la durée relative de ces régimes. En effet, pour un fluide et des facteurs de forme donnés, il est possible qu'un type de pore se remplisse totalement avant l'autre. En considérant une longueur de pore *L*, la

discussion précédente sur la vitesse relative de remplissage de pore de 1µm et 10µm sur la figure IV.9 montre qu'en fonction de la longueur des pores, l'un ou l'autre des pores se serait rempli en premier. Cette situation est illustrée sur la figure IV.10. Dans le cas de pores courts (donc à des temps courts), la situation considérée plus haut aurait conduit au remplissage complet du pore de 1µm en premier (figure IV.10a). Pour des pores plus longs (donc à des temps plus longs), ce serait le pore de 10µm qui se serait rempli en premier. Ainsi, dans la continuité de la progression du fluide, une nouvelle étape de remplissage d'un pore peut débuter, avant que le pore du doublet déjà en cours de remplissage ne soit totalement rempli. Le liquide continue ainsi à progresser en empruntant les chemins capillaires qui se remplissent le plus rapidement, et éventuellement suivant un régime inertiel. Or, si ce mode de remplissage préférentiel se reproduit de doublets en doublets modélisant les jonctions de pores, il est attendu que ce régime de remplissage, éventuellement inertiel, soit préservé sur des durées bien plus longues que celles calculées et observées dans le cas du remplissage de capillaires simples. Ainsi, Schoelkopf *et al.* suggèrent qu'un mode inertiel peut ainsi perdurer par « saut » du liquide vers les pores qui correspondent au remplissage selon le mode inertiel, le plus rapide [4]. Même si le modèle du doublet de pore reste loin de la réalité, cette approche montre que la complexité de la structure de pore peut conduire à des dynamiques d'imbibition inattendues, éloignées en tous cas de celles prédites par l'équation de Lucas-Washburn. Certains auteurs font références à ces phénomènes d'évitement de pores d'une certaine taille pour expliquer des écarts expérimentaux avec la théorie. Les techniques de modélisation actuelles permettent de modéliser la complexité d'un milieu poreux et de prendre en compte à la fois les modes de remplissage (visqueux et inertiels), une large distribution en taille des pores, ainsi que la connectivité du milieu poreux (ex : logiciel Pore-Cor [12]) [7, 13].

II.2 Discussion des régimes visqueux

Dans cette partie de la discussion, nous allons nous intéresser exclusivement aux cinétiques d'imbibition que nous avons observées, et qui correspondent à un régime visqueux suivant une loi de dépendance proche de $t^{1/2}$ (en vert sur le tableau IV.1 et figures IV.7a et IV.8a). Nous rappelons ici que ce régime n'est observé que pour une concentration en éthanol de 30% qui correspond à la concentration en éthanol critique permettant l'imbibition de la pastille (Tableau IV.1, ligne verte). Ce mélange est donc le liquide le moins mouillant que nous avons utilisé dans notre étude. L'analyse qui suit dans ce paragraphe ne concernera donc que cette concentration, avec pour seul variable le diamètre des microbilles. L'objectif est ici de comparer nos résultats, plus exactement les vitesses d'imbibition mesurées, à celles prévues par la théorie. Pour rappel, nous avons extrait de ces résultats, un préfacteur a par ajustement en loi de puissance des profondeurs d'imbibition l selon :

$$l = a\, t^{1/2} \qquad \text{(équation IV.1)}$$

donc une loi de type Lucas-Washburn:

$$l = (R_p\, \gamma cos\theta / 2\eta)^{1/2} \quad t^{1/2} \qquad \text{(équation IV.2)}$$

avec R_p un rayon de pore, et η et $\gamma cos\theta$ respectivement la viscosité du liquide et la force capillaire. Cette dépendance en $t^{1/2}$ de la profondeur d'imbibition peut également s'écrire dans le cadre de la loi de Darcy comme :

$$l = [\, (\kappa/\eta)(2\, \gamma cos\theta / R_p)\,]^{1/2} \quad t^{1/2} \qquad \text{(équation IV.3)}$$

avec κ la perméabilité du milieu poreux, qui a bien entendu la dimension d'un rayon de pore au carré, d'où l'équivalence phénoménologique stricte des équations IV.2 et IV.3. L'objectif de la démarche ici est de trouver la corrélation entre le préfacteur d'ajustement *a* déterminé expérimentalement dans ce régime d'imbibition lent, et le préfacteur de la relation de Darcy (équation IV.3), afin de rendre compte du ralentissement du régime en fonction de la taille des

microbilles dans l'assemblage. Pour cela il est nécessaire de déterminer une perméabilité ainsi qu'un rayon de pore R_p qui caractérisent nos milieux poreux. A noter que la viscosité et la mouillabilité sont déjà connus pour un liquide (mélange eau/éthanol) donné. Dans ce qui suit, nous allons choisir comme perméabilité κ pour nos milieux poreux modèles, celle donnée par la relation semi-empirique de Carman-Kozeny, appliquée à des assemblages de sphères [14]:

$$\kappa = \frac{d_p^2 \phi^3}{72C(1-\phi)^2} \qquad \text{(équation IV.4)}$$

avec d_p le diamètre des microbilles, ϕ la porosité de l'assemblage compact désordonné, et *C* une constante déterminée de façon empirique. Il est nécessaire pour cela de déterminer les valeurs des perméabilités obtenues à partir de cette relation pour nos milieux poreux, sont données dans le tableau et sur le graphique ci-dessous en fonction du diamètre des microbilles.

Diamètre des microbilles (nm)	Volume poreux (%)	Perméabilité κ (m^2)
419	33.87	4.16E-16
722	34.57	1.34E-15
920	34.29	2.11E-15
1210	35.66	4.28E-15
2230	30.63	7.92E-15

NB : la valeur moyenne de 36% de volume poreux est caractéristique d'un assemblage de particules sphériques dit compact désordonné.

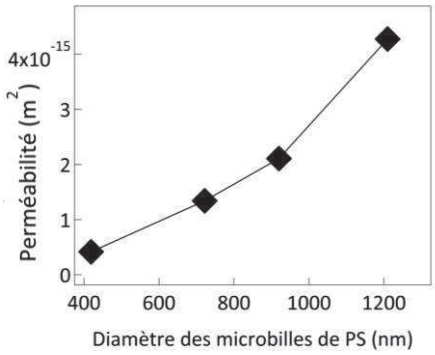

Figure IV.11: *Variation de la perméabilité κ calculée à partir de l'équation IV.4, en fonction du diamètre des microbilles*

Comme prévu par l'équation IV.4, la figure IV.11 montre que la perméabilité du milieu poreux croit régulièrement comme le carré du diamètre des microbilles. Nous nous attendons donc également à des vitesses qui varient selon la même loi en fonction du diamètre des microbilles. A présent, pour calculer *ab initio* le préfacteur dans l'équation de Darcy, il est nécessaire de déterminer une valeur de rayon de pore R_p qui intervient dans cette équation (équation IV.3). Pour rappel, cette valeur de rayon détermine la pression capillaire $(\gamma cos\theta/R_p)$ gouvernant l'imbibition spontanée. Dans la littérature, pour déterminer ce rayon R_p, le milieu poreux est assimilé à un faisceau de capillaires de rayon R_p. Comme nous l'avons discuté dans l'introduction, la difficulté de la prédiction des cinétiques d'imbibition réside justement dans la détermination des paramètres du réseau poreux qui déterminent la cinétique d'imbibition. Généralement, le rayon de pore R_p est extrapolé à partir de mesures de porosimétrie mercure ou d'observation en microscopie. Dans notre cas, ce rayon R_p peut être estimé en considérant le rayon d'un capillaire inscrit dans l'ouverture formée par trois billes en contact (figure IV.12b). La variation de ce rayon en fonction de la taille des microbilles est reportée sur la figure IV.12a.

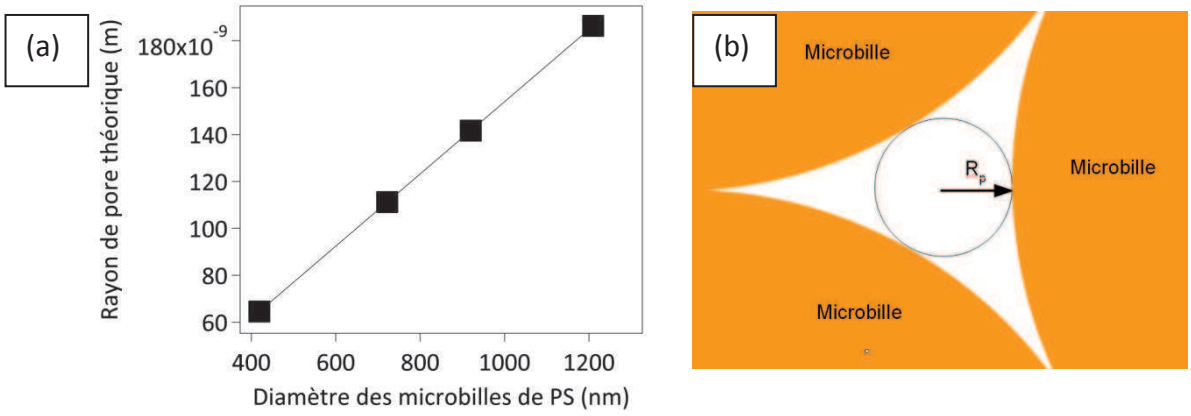

Figure IV.12: *Variation du rayon de pore R_p en fonction du diamètre des microbilles (a) calculé à partir de la géométrie d'un assemblage compact de microbilles (b)*

Ces valeurs de rayon de pore théorique R_p, estimé à partir de l'assemblage de microbilles, ainsi que les valeurs de perméabilité calculées plus haut, permettent donc de calculer un coefficient *a* (vitesse d'imbibition) par application de la loi de Darcy. Ces valeurs théoriques de *a* sont reportées sur la figure IV.13 ci-dessous, avec les valeurs de *a* expérimentales que nous avons mesurées.

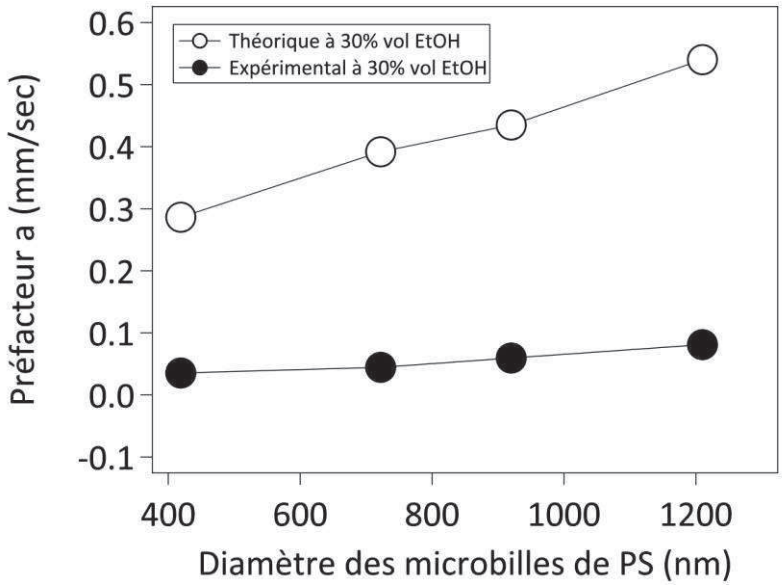

Figure IV.13: *Variation des préfacteurs a théoriques et expérimentales à 30% en volume d'éthanol en fonction du diamètre des microbilles*

La figure IV.13 montre que les vitesses calculées à partir de la loi de Darcy sont supérieures d'un ordre de grandeur à celles mesurées expérimentalement. De telles déviations des cinétiques mesurées par rapport à celles attendues par une application de la loi de Darcy ou de Lucas-Washburn sont souvent rapportées dans la littérature. Il faut noter que ces déviations peuvent aller dans le sens d'une augmentation ou d'une diminution de la vitesse observée par rapport à celles prévues par les lois de Darcy ou de Lucas-Washburn. De plus, les explications avancées par les auteurs de ces études pour expliquer ces déviations sont diverses. Comme nous l'expliquions dans l'introduction de ce mémoire, la diversité des configurations expérimentales, des matériaux poreux et des liquides utilisés rendent les études sur ce sujet difficilement comparables.
A titre d'exemple on peut toutefois citer les travaux de Holman *et al.* [15]qui observent des vitesses d'imbibition spontanée qui suivent effectivement un régime en $t^{1/2}$, mais qui restent inférieures à celles prévues par la théorie. Ils attribuent cette déviation par une surestimation de la perméabilité

calculé à partir de mesures par porosimétrie mercure. Dans le cas d'expériences d'ascension capillaire dans des roches granitiques, Mosquera *et al.* [16] trouvent des rayons de pores déterminés à partir de la loi de Lucas-Washburn, inférieurs de plusieurs ordres de grandeurs à ceux mesurés par microscopie et porosimétrie mercure, i.e. des vitesses d'imbibition inférieures à celles prédites par la théorie. Les auteurs expliquent ce résultat par un remplissage préférentiel de pores d'une certaine taille. Schoelkopf *et al.* [7], toujours dans le cas de l'ascension capillaire (dans des poudres de carbonates de calcium), avancent la même hypothèse de remplissage préférentiel pour expliquer cette fois des vitesses d'imbibition supérieures à celles prévues par la théorie. Ils proposent en particulier une contribution inertielle lors du remplissage des pores qui pourrait accélérer le remplissage sans modifier la dépendance du régime d'imbibition (toujours en $t^{1/2}$).

La déviation de la vitesse d'imbibition observée pour nos systèmes illustre donc parmi d'autres cas, la difficulté à appliquer strictement la loi de Darcy ou de Lucas-Washburn, sans tenir compte de la connectivité du milieu. Nous rappelons en effet que le rayon R_p utilisé pour prédire les vitesses d'imbibition à partir de Darcy, est déterminé dans l'hypothèse d'un milieu poreux équivalent à un faisceau de capillaires. Ce rayon qui détermine la pression capillaire ne tient pas compte de la morphologie interne du milieu poreux formé par l'assemblage de billes. Cette valeur géométrique de R_p que nous avons déterminée et utilisée pour prévoir les vitesses d'imbibition représente cependant une approximation raisonnable, avec une surestimation relativement faible de la vitesse d'imbibition par rapport aux écarts souvent observés dans la littérature (d'un facteur dix). A cet égard, on peut noter au passage que la pertinence de ces valeurs R_p déterminées géométriquement est corroborée par les tailles de pores mesurées expérimentalement par porosimétrie Hg.

Il est également intéressant de remarquer sur la figure IV.13, l'augmentation de l'écart entre les vitesses expérimentales et celles prévues par la théorie, lorsque le diamètre des billes augmente. D'après la loi de variation théorique attendue selon Darcy, les vitesses mesurées devraient augmenter plus rapidement avec la taille des billes. Ainsi, il apparaît que l'augmentation du diamètre des microbilles ajoute une contribution de freinage à l'imbibition du milieu. Ce qui veut dire en d'autres termes, que la perméabilité du milieu diminue d'autant par rapport à la perméabilité théorique que la taille des billes augmente. Avant de proposer une hypothèse pour expliquer cette observation, il est nécessaire de rappeler que pour calculer les vitesses d'imbibition théoriques, nous avons utilisé une forme simplifiée de la perméabilité de Caraman-Kozeny qui s'applique à des assemblages de sphères de diamètre d_p (équation IV.4). Dans cette approche, les paramètres géométriques du milieu poreux, V_p le volume interne des pores, S_p la surface interne des pores, (V_p/S_p) un rayon de pore équivalent, ϕ la porosité et τ la tortuosité, reliés par la relation de Carman-Kozeny sous la forme :

$$\kappa \approx \phi (V_p / S_p)^2 / 2\tau \qquad \text{(équation IV.5)}$$

sont tous exprimés en fonction du diamètre d_p des microbilles pour obtenir finalement la relation IV.4 que nous avons utilisée. Cette perméabilité modifiée doit donc contenir toutes les variations géométriques du milieu poreux lorsque l'on change la taille des billes. Une explication possible de l'écart observé résiderait dans la (non)-validité de la perméabilité ainsi qu'elle est définie par Carman-Kozeny, ou de sa forme simplifiée que nous avons utilisée (équation IV.4). Il est fréquent de trouver une telle remise en cause de la validité de la relation de Carman-Kozeny dans la littérature. Encore aujourd'hui, des déviations sont observées et des corrections proposées [17], en fonction de différents paramètres comme la porosité ϕ du milieu, la polydispersité des particules [18] ou la morphologie des objets constituant le milieu poreux (fibres par exemple) [19].

Dans notre cas présent, i.e. pour des conditions de mouillage faibles (30% d'éthanol), il apparait qu'une application directe de cette relation, dans l'une de ses formes usuelles, ne soit plus valide. Nous rappelons ici en effet, que nous n'observons ce régime en $t^{1/2}$, que pour une concentration de 30% en éthanol, qui est la concentration critique à partir de laquelle une imbibition spontanée se produit. Cette concentration correspond donc au mélange le moins mouillant de la série de mélanges eau/éthanol utilisés, avec un angle de contact à l'avancée élevé, de l'ordre de 70°, mesuré dans des conditions statiques et sur une surface plane (voir chapitre 3). Cette situation de mouillage faible

constitue une différence remarquable avec les études habituellement rencontrées dans la littérature, pour lesquelles les liquides utilisés sont mouillants par rapport aux matériaux considérés. Dans ces conditions de faible mouillage, nous proposons que le remplissage de l'espace confiné formé par le contact entre deux billes de grande taille est plus pénalisant du point de vue de l'imbibition capillaire, que le remplissage, à volume équivalent, d'espaces confinés formés par le contact entre billes de plus petite taille. La figure IV.14 donne une représentation schématique de ce confinement en fonction du diamètre des microbilles.

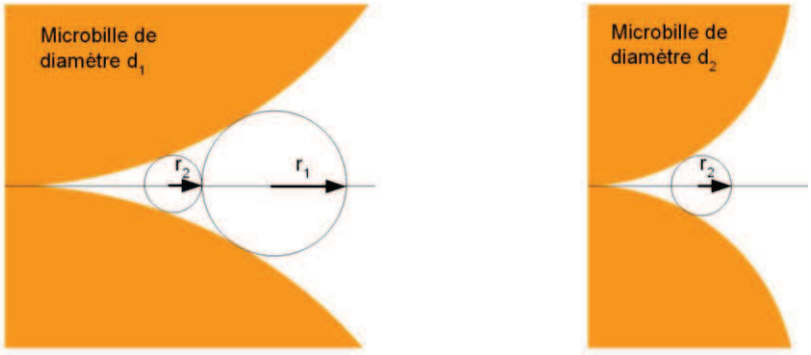

Figure IV.14 : *Représentation schématique de l'espace confiné entre deux billes en contact et des rayons de pores équivalents associés.*

Cette figure montre que dans le cas de billes larges, l'espace au voisinage du contact présente à la fois un confinement géométrique et une extension spatiale beaucoup plus grands que dans le cas de billes plus petites. Même si dans le cas de billes plus petites, la densité de ces zones de contacts « bille/bille » est plus élevée, nos résultats montrent qu'à volume égal, le remplissage de *l'espace confiné* formé par le contact entre deux grosses billes est plus pénalisant pour un *liquide partiellement, ou non mouillant*. Ce dernier agit finalement comme une porosité complémentaire, de rayon de pore équivalent inférieur à celui (moyen) formé par l'ouverture entre trois billes. Le remplissage de cette porosité confinée ralentit donc le phénomène d'imbibition d'autant plus que les billes sont grosses. Il faut à nouveau signaler ici que ce phénomène est vraisemblablement observé du fait du caractère faiblement mouillant de la surface avec le mélange utilisé, ce qui amplifie à notre sens la pénalité de remplissage des porosités les plus confinées, voire leur remplissage différé. Nous verrons en effet dans la suite que cette pénalité de remplissage non seulement disparaît lorsque l'on utilise des liquides plus mouillants (avec des concentrations en éthanol plus élevées), mais que la même géométrie de confinement spatial pouvait conduire à un effet capillaire totalement inverse.

II.3 Discussion des régimes accélérés

Dans cette partie de la discussion, nous allons nous intéresser cette fois, aux cinétiques d'imbibition qui correspondent à un régime qui suit une dépendance en t, et que nous avons nommés accélérés (en rouge sur le tableau IV.1 et figures IV.7 et IV.8). De la même manière que pour les régimes en $t^{1/2}$ discutés plus, et pour lesquelles nous avons appliqué la loi de Darcy, il est tentant d'appliquer ici la relation de Quéré qui s'applique aux régimes exclusivement inertiels. L'objectif est ici de comparer nos résultats, plus exactement les vitesses d'imbibition mesurées, à celles prévues par la théorie. Pour rappel, nous avons extrait de ces résultats, un préfacteur a par ajustement en loi de puissance des profondeurs d'imbibition l selon :

$$l = a\,t \qquad \text{(équation IV.6)}$$

donc une loi qui correspond à un régime inertiel décrit par Quéré (voir chapitre 1) :

$$l = (2\gamma\cos\theta / \rho R_p)^{1/2}\ \ t \qquad \text{(équation IV.7)}$$

avec l la hauteur du liquide dans un capillaire de rayon R_p et ρ la densité du liquide. Les préfacteurs calculés à partir de cette relation conduisent à des valeurs extrêmement grandes comparées aux préfacteurs *a* mesurés expérimentalement (données du graphe de la figure IV.13).

Ces résultats indiquent, a priori, que le régime d'imbibition que nous observons ne correspond pas à un régime purement inertiel au sens de la relation de Quéré (équation IV.7), même si il suit une dépendance en *t*. Il est cependant remarquable comme le montre le tableau IV.1, que pour toutes les tailles de billes, le régime d'imbibition tend vers une dépendance en *t* lorsque la concentration en éthanol augmente, en partant d'un régime de type visqueux en $t^{1/2}$ pour la concentration critique en éthanol la plus faible (en vert dans le tableau IV.1). Cette augmentation de l'exposant *n*, de la loi de vitesse at^n, correspond finalement à une accélération du régime d'imbibition lorsque l'on augmente la concentration en éthanol. Le temps de vie des gouttes étant très faible, les cinétiques que nous mesurons correspondent vraisemblablement à la portion initiale d'une cinétique dont le développement sur des durées plus longues (réservoir de liquide plus grand) aurait révélé la dépendance attendue en $t^{1/2}$. Il reste cependant que sur cette portion initiale (« temps court »), le régime Darcy en $t^{1/2}$ ne permet ni de rendre compte, ni d'ajuster nos résultats expérimentaux, d'imbibition, pour la configuration de la goutte posée et pour nos systèmes (polystyrène peu mouillant et mélanges eau/éthanol). De plus, une accélération imprimant des régimes en *t* sur des durées de l'ordre de la seconde (donc très longues comparées aux µs et ms usuelles), n'a à notre connaissance, jamais été discutée dans la littérature.

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, il est attendu que la vitesse d'imbibition augmente avec la concentration en éthanol. La force capillaire responsable de l'imbibition spontanée augmente en effet via le cosinus de l'angle de contact lorsque l'on augmente la concentration en éthanol (Figure III.10, chapitre 3). Il est intéressant de comparer dans ce régime en *t*, les préfacteurs *a* (de la relation $l = at$) afin d'évaluer l'impact du diamètre des microbilles ou de la concentration en éthanol sur cette accélération de l'imbibition. La figure IV.15 montre la variation de ces préfacteurs, donc de la vitesse, en fonction de la concentration en éthanol et du diamètre des microbilles. Nous observons sur cette figure IV.15a que la vitesse d'imbibition est faiblement impactée par la variation de la concentration d'éthanol pour des concentrations élevées (supérieures à 60%). Il faut rappeler ici qu'à partir de cette concentration de 60%, la force capillaire $\gamma cos\theta$ reste pratiquement constante comme nous le montre la figure III.10 du chapitre 3. La vitesse est par contre bien plus impactée par l'augmentation de la taille des microbilles comme le montre la figure IV.15b. Nous observons dans ce cas une divergence de la vitesse. Il faut rappeler ici que dans le cas discuté précédemment des régimes en $t^{1/2}$, l'augmentation du diamètre des billes conduisait à un ralentissement des vitesses d'imbibition, relativement à celles prévues par la théorie.

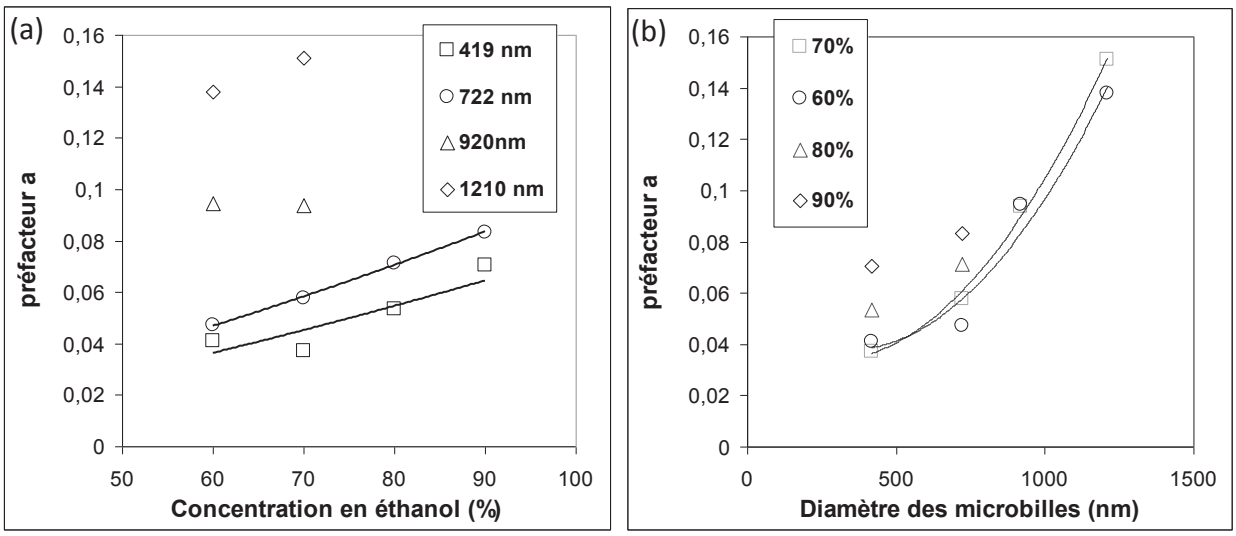

Figure IV.15 : *Variations du préfacteur a (vitesse) en fonction, (a) de la concentration en éthanol pour les quatre diamètres de microbilles, et (b) en fonction du diamètre des microbilles pour quatre concentrations en éthanol*

Nous proposons dans ce qui suit, un phénomène qui permet d'expliquer la contribution croissante du diamètre des microbilles sur la vitesse d'imbibition, à concentration en éthanol donnée. Ce phénomène repose sur les propriétés des mélanges binaires utilisés, et en particulier, la pression de vapeur en relation avec la géométrie des espaces confinés, et les conditions de mouillage dans le front d'imbibition. L'utilisation de mélanges eau/éthanol suppose en effet une évaporation préférentielle de l'éthanol au voisinage du front de mouillage dans l'air, laquelle est d'autant plus grande que la concentration en éthanol est élevée. Cette évaporation peut avoir deux conséquences sur la dynamique de mouillage dans le front d'imbibition [20] :

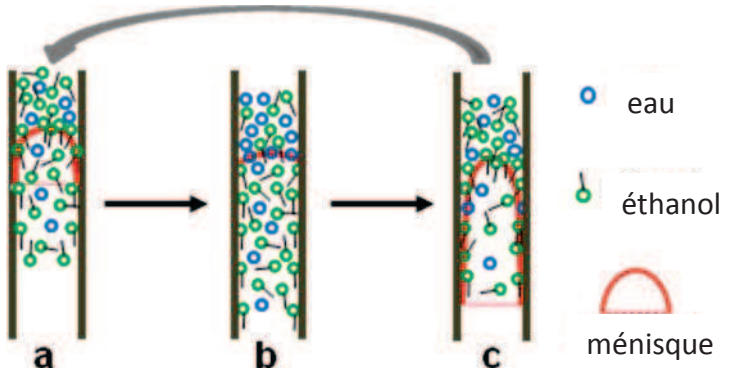

Figure IV.16 : *Schéma du cycle d'(évaporation/condensation) dans un nanopore, à forte concentration en éthanol. Le front de mouillage initial riche en éthanol (a) s'évapore jusqu'à la pression de saturation $P_{sat}(R_c)$ (b), diminution de la concentration en éthanol dans le front de mouillage, la vapeur riche en éthanol se condense dans le film mouillant (c), La combinaison des conditions (a) et (b) permet de restaurer les conditions initiale du front de mouillage riche en éthanol (retour à l'étape a)*

• La première est la condensation d'éthanol dans les zones qui ne sont pas encore mouillées par le liquide en progression. En effet, le confinement spatial conduit à une diminution de la pression de vapeur d'équilibre, favorisant la condensation de vapeur d'éthanol dans les pores. La pression de vapeur d'équilibre d'un liquide dans un pore de courbure 1/R est donnée par l'équation de Kelvin :

$$P_{sat}(R_c) = P_{sat}(\infty)\exp\left(2\gamma\cos\theta V_L / R\,kT\right) \qquad \text{(équation IV.8)}$$

avec $P_{sat}(R_c)$ et $P_{sat}(\infty)$, respectivement la pression de vapeur de saturation (condensation) dans le pore de rayon R_c, et pour un liquide plan (rayon ∞), γ et V_L, la tension de surface et le volume molaire de la solution. Du fait du confinement géométrique qui impose une courbure élevée à la vapeur condensée, et du mouillage aux concentrations d'éthanol élevées ($\cos\theta>0$ et $\rightarrow 1$), la pression de vapeur $P_{sat}(R_c)$ est considérablement abaissée par rapport à $P_{sat}(\infty)$[21], conduisant à une condensation préférentielle et rapide dans ces espaces confinés. Dans notre cas, les espaces confinés sont ceux formés au contact entre deux microbilles. Ce phénomène d'évaporation/condensation qui est d'autant plus probable et important que le confinement est élevé, a pour effet de substituer à la tension de surface du PS (polystyrène) peu hydrophile un adsorbat ou film de prémouillage d'éthanol, une molécule de type surfactant, favorisant le mouillage futur et le drainage du front d'imbibition, via la solubilisation/miscibilité totale eau/éthanol. En d'autres termes, l'angle de contact dynamique réel dans le front de mouillage est abaissé par ce phénomène de prémouillage, par rapport à celui que nous avons utilisé, définit dans des conditions statiques (à partir de gouttes posés). C'est pourquoi nous formulons dans ce qui suit, l'hypothèse que la force capillaire (ou pression capillaire, à rayon de pore équivalent) est affectée au travers de l'angle de contact dynamique θ_d. Dans cette hypothèse d'évaporation/condensation dans le front d'imbibition, l'angle de contact dynamique devient (virtuellement) d'autant plus faible que la concentration en éthanol et le confinement géométrique sont élevés, ce qui

conduit à une augmentation de la force capillaire au-delà de celle attendue des variations de la tension de surface et de l'angle de contact mesurées dans les condition statiques (Chapitre 3).

- La seconde conséquence de cette évaporation est la diminution de la concentration en éthanol dans le front. On attend donc théoriquement une augmentation à la fois de l'angle de contact et de la tension de surface, et donc une diminution de la force capillaire, ou autrement dit, un ralentissement du front de mouillage. Toutefois, il est raisonnable de penser que le front de mouillage est quasi-instantanément et continûment enrichi en éthanol, d'une part par diffusion d'éthanol vers le front appauvri en éthanol, et d'autre part, par réintégration d'éthanol condensé dans le front de mouillage lors de la progression de l'imbibition.

Les deux phénomènes décrits ci-dessus peuvent agir de façon simultanée. Ils ont tous deux pour conséquence de faciliter le mouillage par adsorption ou condensation d'éthanol sur les parois dans les espaces confinés formés au contact entre deux microbilles. En considérant que le confinement augmente avec le diamètre des billes comme nous l'avons déjà discuté dans le paragraphe précédent au sujet des régimes en $t^{1/2}$, nous proposons ici que ce soit ce processus qui participe à l'accélération de l'imbibition lorsque le diamètre des microbilles augmente, à concentration en éthanol élevée. Pour les mêmes raisons qui relèvent du confinement géométrique, on voit que ce comportement d'accélération pour des mélanges mouillants à des concentrations d'éthanol élevées est totalement inverse de celui de ralentissement observé plus haut, pour des mélanges à faibles concentrations d'éthanol et peu mouillants.

En fait, cette accélération du mouvement du fluide induite par l'interaction entre le front de mouillage et le condensat d'éthanol (en aval) pourrait être simplement décrit du point de vue phénoménologique par la convection Marangoni résultant du gradient de tension entre le film de prémouillage (condensat d'éthanol), et le mélange aqueux dans le front d'imbibition. Cette convection imprimant une vitesse caractéristique supplémentaire, $\mathbf{u} \sim (\Delta\gamma/\eta)$ au front de mouillage, avec $\Delta\gamma = |\gamma_{eth} - \gamma_{mél.aqu}|$.

Nous avons remarqué plus haut qu'une accélération de la cinétique d'imbibition est observée avec des mélanges de concentration en éthanol croissantes et élevées. Par contre, à concentration donnée, une telle accélération du régime d'imbibition n'est observable que pour 40 à 50% d'éthanol, lorsque et pour les tailles de microbilles les plus grandes (voir tableau IV.1). Ce dernier résultat pourrait être lié à la variation de la tension de surface γ des mélanges (éthanol/eau). En effet, cette variation γ en concentration d'éthanol montre clairement que c'est à partir de 50% que la pente ($d\gamma/dc$) tend vers 0 et reste pratiquement négligeable autour de 0 à partir de cette concentration, jusqu'à 100% d'éthanol. A ces concentrations *qui marquent l'entrée dans la zone* « active » des concentrations élevées, le lit poreux pourrait montrer une sensibilité sélective (structurale) au phénomène d'accélération décrit ci-dessus (évaporation/condensation), principalement pour les assemblages de billes de grande taille (voir la figure IV.14 sur le confinement en fonction de la taille de bille).

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les cinétiques d'imbibition des milieux poreux modèles mesurées à partir de gouttes posées. Nous avons présenté les cinétiques et régimes (dépendance en *t*) qui caractérisent ces imbibitions, en fonction de la taille des microbilles qui forment le milieu poreux ainsi qu'en fonction de la concentration en éthanol dans les mélanges eau/éthanol utilisés. Afin de générer cette imbibition de façon spontanée, nous avons en effet utilisé des mélanges eau/éthanol, comme décrit dans le chapitre 3 précédent. Nous avons pu mettre en évidence une accélération du phénomène d'imbibition vers des régimes caractérisés par une dépendance linéaire avec le temps (en *t*), lorsque l'on augmente la concentration en éthanol dans les mélange, et à taille de microbilles fixée. En remarquant que la force capillaire varie peu sur cette gamme de concentration en éthanol, pour laquelle l'accélération est observée, nous avons proposé que cette accélération trouve son origine dans les propriétés particulières des mélanges eau/éthanol. Nous avons proposé que cette accélération provient d'un phénomène d'évaporation/condensation propre à ces liquides, qui conduit à un prémouillage facilitant l'imbibition. De plus, pour une concentration fixée en éthanol, nous avons pu observer ce même phénomène d'accélération cette fois en augmentant la taille des microbilles même si ce phénomène semble moins marqué sur notre gamme de tailles de microbilles utilisées. Nous attribuons dans ce cas l'accélération observée, au même phénomène d'évaporation/condensation, amplifié cette fois par la géométrie particulière construite par l'assemblage des microbilles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mayer, R.P. and R.A. Stowe, Mercury Porosimetry-Breakthrough Pressure for Penetration between Packed Spheres. Journal of Colloid Science, 1965. 20(8): p. 893-&.
2. Hilden, J.L. and K.P. Trumble, Numerical analysis of capillarity in packed spheres: Planar hexagonal-packed spheres. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. 267(2): p. 463-474.
3. Reyssat, M., et al., Imbibition in layered systems of packed beads. Epl, 2009. 86(5).
4. Quere, D., Inertial capillarity. Europhysics Letters, 1997. 39(5): p. 533-538.
5. Fries, N. and M. Dreyer, The transition from inertial to viscous flow in capillary rise. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. 327(1): p. 125-128.
6. Siebold, A., et al., Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. 161(1): p. 81-87.
7. Ridgway, C.J., P.A.C. Gane, and J. Schoelkopf, Effect of capillary element aspect ratio on the dynamic imbibition within porous networks. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. 252(2): p. 373-382.
8. Einset, E.O., Capillary infiltration rates into porous media with applications to silcomp processing. Journal of the American Ceramic Society, 1996. 79(2): p. 333-338.
9. Szekely, J., A.W. Neumann, and Y.K. Chuang, Rate of Capillary Penetration and Applicability of Washburn Equation. Journal of Colloid and Interface Science, 1971. 35(2): p. 273-&.
10. Sorbie, K.S., Y.Z. Wu, and S.R. McDougall, The Extended Washburn Equation and Its Application to the Oil/Water Pore Doublet Problem. Journal of Colloid and Interface Science, 1995. 174(2): p. 289-301.
11. Chatzis, I. and F.A.L. Dullien, Dynamic Immiscible Displacement Mechanisms in Pore Doublets - Theory Versus Experiment. Journal of Colloid and Interface Science, 1983. 91(1): p. 199-222.
12. [cited; Available from: http://www.pore-cor.com/.
13. Schoelkopf, J., et al., Practical observation of deviation from Lucas-Washburn scaling in porous media. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. 206(1-3): p. 445-454.
14. Balhoff, M.T. and K.E. Thompson, A macroscopic model for shear-thinning flow in packed beds based on network modeling. Chemical Engineering Science, 2006. 61(2): p. 698-719.
15. Holman, R.K., et al., Spreading and infiltration of inkjet-printed polymer solution droplets on a porous substrate. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. 249(2): p. 432-440.

16. Mosquera, M.J., et al., Capillary rise in granitic rocks: Interpretation of kinetics on the basis of pore structure. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. 222(1): p. 41-45.
17. Valdes-Parada, F.J., J. Alberto Ochoa-Tapia, and J. Alvarez-Ramirez, Validity of the permeability Carman-Kozeny equation: A volume averaging approach. Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, 2009. 388(6): p. 789-798.
18. Garcia, X., et al., Numerical study of the effects of particle shape and polydispersity on permeability. Physical Review E, 2009. 80(2).
19. Nield, D.A., Bejan, Adrian, Convection in Porous Media. 2006. 640.
20. Ben Jazia, D., et al., Imbibing drops of ethanol/water mixtures in model nanoporous networks with tunable pore structure: Deviation from square root to linear time regime imbibition kinetics. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. 384(1-3): p. 643-652.
21. Deinert, M.R. and J.Y. Parlange, Effect of pore structure on capillary condensation in a porous medium. Physical Review E, 2009. 79(2).

Chapitre 5

Modification de la topologie des milieux poreux modèles

Table des matières

INTRODUCTION 119

I. Reconstruction thermique et imbibition spontanée des pastilles modèles 119

I. 1 Préparation des pastilles : vers de nouveaux supports poreux modèles 119

I. 2 Pertinence des pastilles reconstruites comme support poreux modèle 124

I. 3 Cinétiques d'imbibition en fonction de la température de recuit 125

I. 3. 1 Résultats 125

I. 3. 2 Discussion des résultats 126

II. Structuration de surface des assemblages poreux modèles et imbibition spontanée 129

II.1 Technique de réparation des pastilles 129

II.2 Pertinence du modèle 132

II.3 Cinétiques d'imbibition en fonction de la perméabilité de la couche mince poreuse en surface 133

II.3.1 Résultats 133

II.3.2 Discussion des résultats 137

CONCLUSION 140

BIBLIOGRAPHIE 141

INTRODUCTION

Dans ce dernier chapitre du mémoire, nous présentons et discutons les résultats des mesures de cinétiques d'imbibition, toujours dans la configuration sessile de gouttes de mélanges eau/éthanol, mais cette fois-ci sur des pastilles dont la perméabilité est modifiée par une reconstruction globale, ou de surface de l'assemblage de microbilles.
Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux pastilles dont nous avons modifié les paramètres de porosité par un recuit thermique. Nous démontrons dans cette partie qu'il est possible de contrôler la structure des pores dans la pastille à travers la coalescence partielle des microbilles de polystyrène (PS) par des recuits au voisinage de sa température de transition vitreuse. L'impact de cette reconstruction thermique sur les cinétiques et régimes d'imbibition est discuté en terme de réduction de la perméabilité consécutive à la coalescence des microbilles et à la fermeture des pores qui en résulte.
Dans une seconde partie, nous étudions les cinétiques d'imbibition de pastilles sur lesquelles est déposée une mince couche d'un assemblage de microbilles de diamètre différent de celles formant la pastille. Les cinétiques et régimes d'imbibition sont cette fois discutés en fonction de cette structuration de surface (pastille en bicouches), et en particulier, de sa perméabilité par rapport à celle de la pastille homogène.

I. Reconstruction thermique et imbibition spontanée des pastilles modèles

I. 1 Préparation des pastilles : vers de nouveaux supports poreux modèles

Les pastilles utilisées pour cette étude ont été réalisées suivant la même procédure expérimentale décrite dans le chapitre 2, en utilisant des microbilles de 1210 nm de diamètre. La pastille ainsi formée est chauffée à des températures proches de la Tg du PS, mesurée spécifiquement pour cette taille de bille, et égale à 99.5 °C (voir chapitre 2). Ces recuits thermiques sont réalisés pendant une heure dans le four d'un calorimètre différentiel à balayage afin de contrôler au mieux la variation, mais également (et surtout) la stabilité de température pendant le recuit. La montée ainsi que la descente en température se font à la vitesse de 10°C par minute . Nous avons choisi des températures de recuit (au plateau) relativement proches : 98°C, 101°C, 104°C et 107°C.
L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) des pastilles après ces recuits, montre qu'il se produit une déformation et une coalescence (partielle) des microbilles qui est d'autant plus importante que la température de recuit est élevée, comme le montre les images de la figure V.1. On peut voir en particulier sur les images de surface des pastilles la fermeture graduelle de l'espace formé par le contact de trois billes lorsque la température de recuit augmente. Cette déformation et le resserrement de l'espace poreux est également visible sur les images en coupe des pastilles (figure V.1 c,f,i et l). La déformation conduit à la formation de particules polyédriques (facettées), avec une

augmentation de l'aire de contact entre particules. Ce processus, similaire à la formation d'un film de latex [1] peut finalement conduire à un matériau nanoporeux homogène. Remarquons ici que nous avons observé après ce traitement thermique, un rétrécissement macroscopique de la pastille pour toutes les températures de recuit considérées.

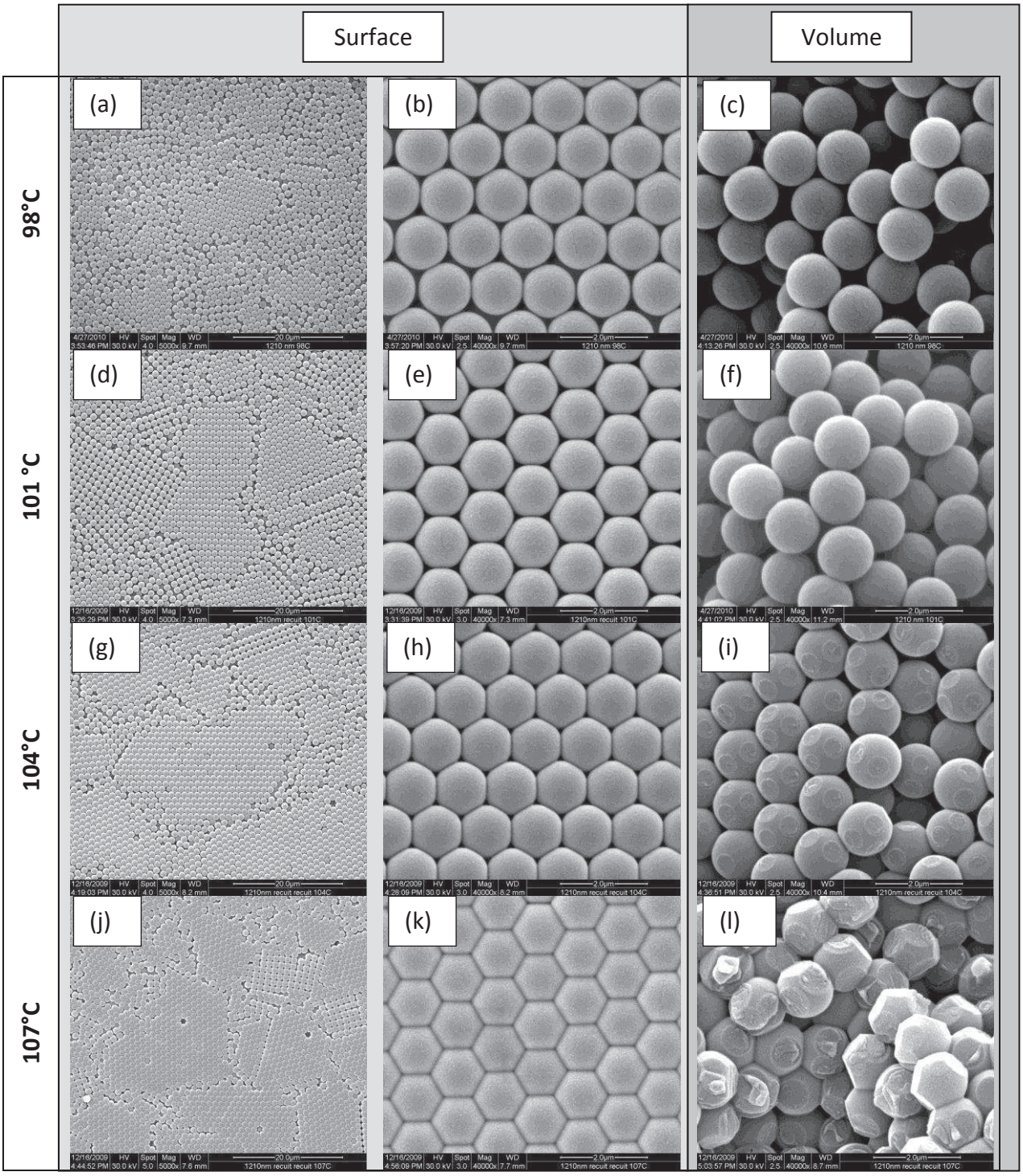

Figure V.1 : *Clichés MEB des surfaces et des coupes transversales des pastilles (formées par des microbilles de 1210 nm de diamètre) recuites à 98°C (de a à c), 101°C (de d à f), 104°C (de g à i) et à 107°C (j à l)*

Des observations et analyses topographiques de surface ont également été réalisées par microscopie à force atomique (AFM) en mode intermittent pour évaluer la déformation des microbilles (en surface) dans l'assemblage. La figure V.2 montre les images AFM ainsi obtenues de la surface des assemblages de microbilles, après les différents recuits. A ces images sont associés les profils de

hauteur ainsi que les rugosités moyennes correspondants (R_a). Il s'agit de la valeur moyenne de la surface par rapport au plan médian et est calculée en utilisant :

$$R_a = 1/L_x L_y \int_0^{L_y}\int_0^{L_x} |f(x,y)| dxdy \qquad \text{(équation V.1)}$$

où f (x, y) est la surface relative au plan médian et L_x et L_y sont les dimensions de la surface.

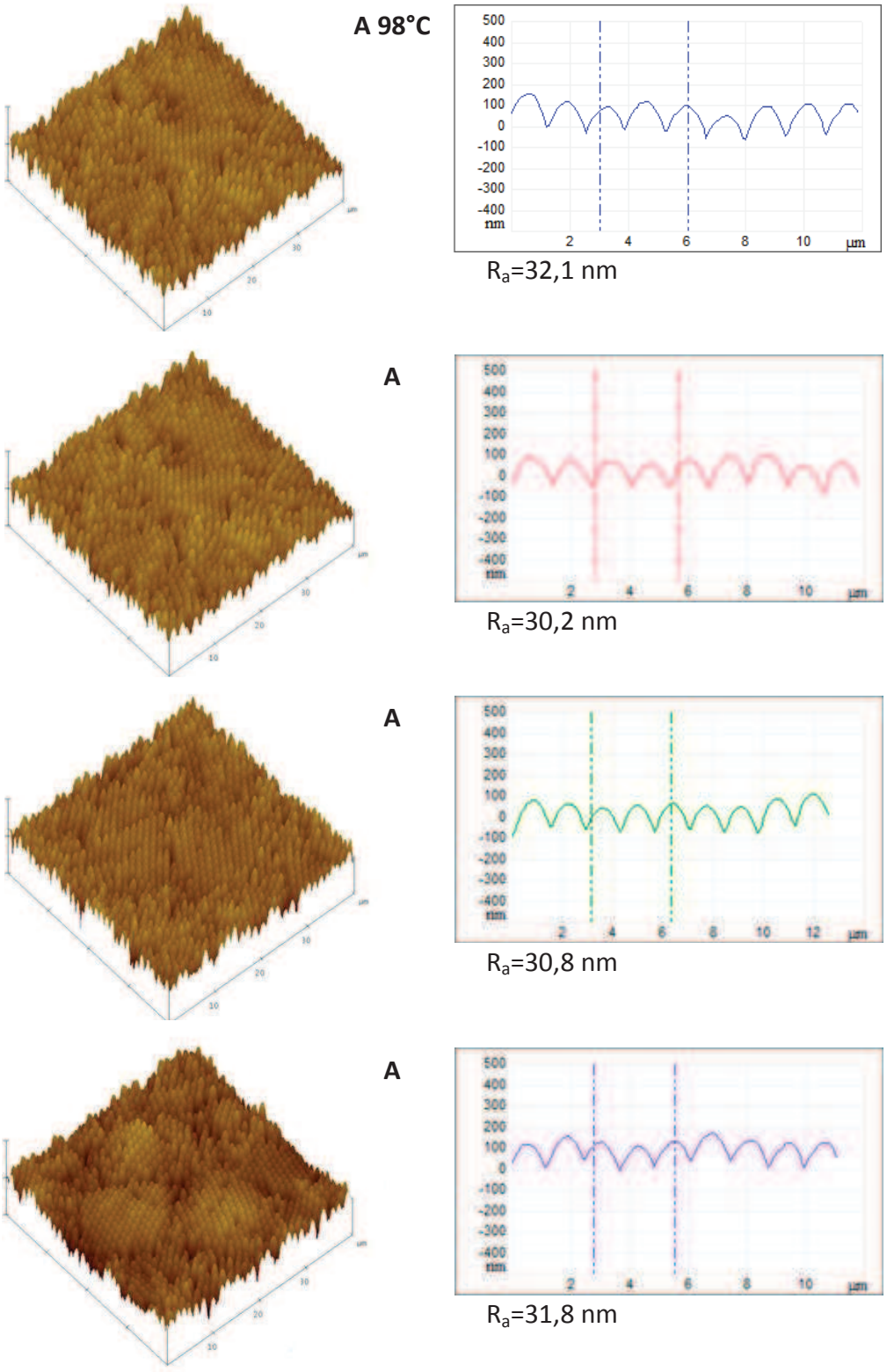

Figure V.2 : *Images de microscopie à force atomique (topographie en mode intermittent) de la surface des pastilles réalisées avec des billes de 1210 nm de diamètre, et recuites à quatre températures différentes*

Ces observations et analyses topographiques AFM semblent montrer que la rugosité de surface est peu affectée par les recuits à ces températures. En effet, même si l'espace entre billes se referme effectivement, la microbille conserve sa sphéricité en surface autour de l'apex, l'apparition de facettes au contact des billes voisines n'affectant que très faiblement la rugosité de surface.

La diminution du volume poreux suite au recuit thermique ne peut pas être déterminée directement à partir des images réalisées au microscope électronique à balayage, lesquelles ne donnent qu'une vision qualitative de la reconstruction. Pour déterminer la variation du volume poreux consécutif au recuit, nous avons utilisé la méthode hydrostatique décrite dans le chapitre 2, ainsi que la porosimétrie mercure. Le volume poreux est déduit des mesures de porosimétrie mercure à partir des courbes de la figure V.3 qui montrent la variation du volume intrusé en fonction de la pression appliquée, pour les pastilles recuites aux différentes températures.

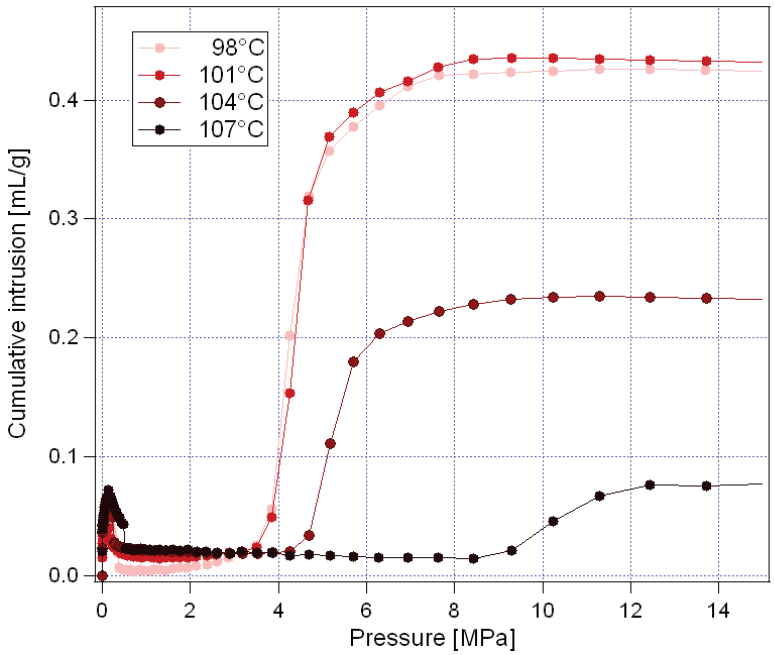

Figure V.3 : Variation du volume intrusé en fonction de la pression appliquée, mesurée par porosimétrie mercure, pour les différentes températures de recuit.

La valeur de plateau correspond à la quantité maximale de mercure introduit dans la porosité, en mL par gramme de produit, soit un volume de polystyrène de $V_{poly} = m/M_v$,
avec m = 1g et M_v = 1,05g.cm^{-3}, V = 0,92 cm^3. Ce volume poreux V_{Hg} rapporté au volume total conduit à la porosité ϕ de la pastille :

$$\phi = 100\ x\ [(V_{Hg}/(V_{poly} + V_{Hg})] \qquad \text{(équation V.2)}$$

La figure V.4 ci-dessous montre la variation de la porosité de la pastille en fonction de la température de recuit. Comme attendu, le volume poreux diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Le volume poreux moyen de la pastille après recuit à la température la plus basse (98°C) est d'environ 40% ce qui correspond à un assemblage compact désordonné. A la température de recuit la plus élevée (107°C), le volume poreux est de l'ordre de 15%. La déformation du réseau poreux conduit donc à une modification de la taille des pores accompagnée d'une diminution drastique du volume poreux.

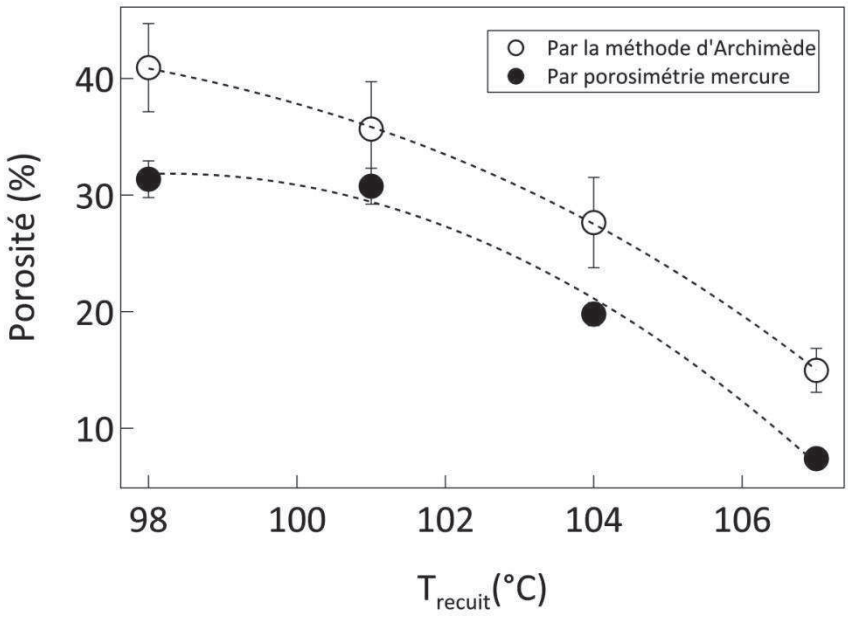

Figure V.4 : *Porosité des pastilles en fonction des températures de recuit, mesurée à partir des courbes de porosimétrie mercure*

La variation de la porosité entre la température de recuit de 98°C et de 101°C est faible. Celle-ci est cependant bien plus importante pour le même écart de température (3°C), lorsque l'on augmente la température de 101°C à 104°C puis de 104°C à 107°C. Dans ces deux derniers cas en effet, l'écart avec la température de transition vitreuse est plus grand, ce qui conduit à une déformation plus importante du matériau. En plus de la porosité, les mesures de porosimétrie mercure présentées sur la figure V.3 renseignent sur la reconstruction du milieu poreux. Il apparaît en effet sur la figure V.3 que la pression d'intrusion critique augmente avec la température de recuit. Cette augmentation de la pression critique est due à la fermeture des pores, ce qui nécessite une pression plus élevée pour réaliser l'intrusion. Mais les courbes de la figure V.3 permettent également de déterminer une distribution de taille des pores en fonction de la température de recuit. Celles- ci sont représentées sur la figure V.5. Comme prévu, le diamètre moyen des pores ainsi que la distribution en taille des pores, diminuent avec la température de recuit. Ce résultat traduit le resserrement des pores par coalescence des microbilles. Plus précisément, nous obtenons comme diamètre de pores : 290nm, 280nm, 240nm et 120nm pour les températures de recuit respectives de 98°C, 101°C, 104°C et 107°C.

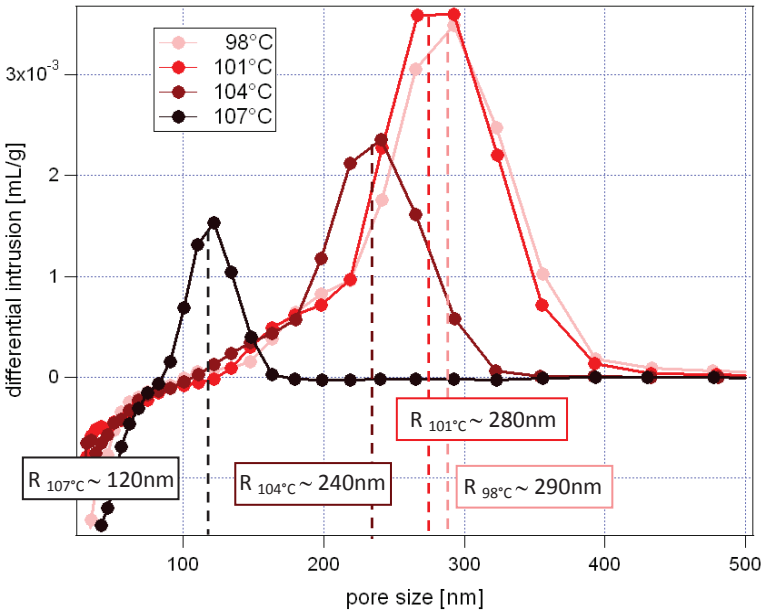

Figure V.5 : *Distribution en taille de pores obtenue par porosimétrie mercure sur la pastille de microbilles de 12010 nm, à partir des courbes de la figure V.3*

I. 2 Pertinence des pastilles reconstruites comme support poreux modèle

D'un point de vue fondamental, l'utilisation dans des tests d'imbibition des milieux poreux ainsi reconstruits, permet de rendre compte de l'impact d'une telle modification de la topographie caractérisant la porosité (taille de pore, volume poreux, tortuosité, etc.) sur les cinétiques d'imbibition. Dans le domaine technologique, cette déformation des microbilles de polystyrène est similaire à celle observée dans les matériaux céramiques à l'issue d'une opération de frittage, ou dans les revêtements fonctionnels de papier suite à une opération de calandrage [2]. L'étude du comportement d'imbibition de ces pastilles reconstruites est également représentative à notre sens, de l'impact d'une modification de la topographie du milieu poreux sur la cinétique d'imbibition lors d'un gonflement du réseau poreux ou de son effondrement par action capillaire, suite à cette imbibition [3, 4]. D'un point de vue pratique ce phénomène est représentatif de nombreuses situations industrielles ou naturelles. Ceci est le cas par exemple de la réhydratation de produits alimentaires séchés. La demande croissante de tels produits a rendu nécessaire la compréhension des mécanismes de réhydratation et donc d'imbibition de ces produits agroalimentaires séchés, en particulier pour en optimiser (accélérer) la réhydratation [5-10] [11], [12], [13]. Mais ce phénomène se retrouve également avec d'autres matériaux comme les fibres [14], le papier [4] ou les gels [15]. Enfin, des processus naturels aussi divers que la germination pour laquelle l'étape d'imbibition de la graine par l'eau est fondamentale [16-19], ou l'imbibition de sols argileux par de l'eau de pluie sont autant de domaines où de telles modifications de la topographie poreuse se développent et modulent de façon déterminante la cinétique d'imbibition.

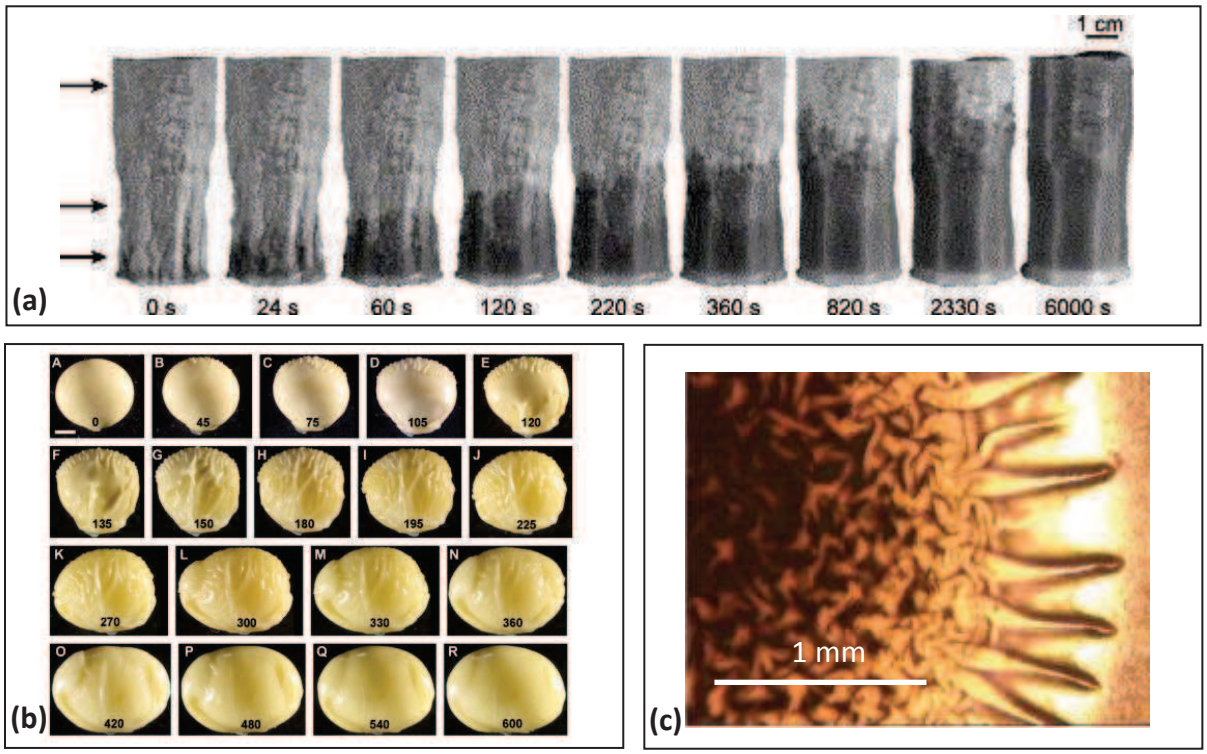

Figure V.6 *: Photographies montrant (a) la cinétique de réhydratation d'une carotte déshydratée par cryogénie [5], (b) le gonflement d'une graine de soja par imbibition d'eau [16], (c) des structures de mouillage dans un revêtement d'alginate en cours d'imbibition [15]*

I. 3 Cinétiques d'imbibition en fonction de la température de recuit

I. 3. 1 Résultats

Pour étudier l'influence d'une telle reconstruction de l'assemblage de microbilles sur la cinétique et le régime d'imbibition, nous avons choisi d'utiliser des mélanges eau/éthanol à 60% en volume d'éthanol. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'à cette concentration et pour une pastille formée de microbilles de 1210nm, le régime d'imbibition suit une dépendance en $\sim t$ (figure IV.9), plus exactement, une loi de type $0{,}15t^{1{,}04}$, pour une température de consolidation initiale de 101°C . La figure V.7 ci-dessous montre la représentation log-log des profondeurs d'imbibition mesurées en fonction du temps, et pour les quatre températures de recuit. De la même manière que dans le chapitre 4, nous avons corrélé ces cinétiques avec des lois de puissance de la forme $a.t^n$. La figure V.7 montre les coefficients a et exposants n obtenus en ajustant ces courbes à la loi de puissance $a.t^n$ pour les quatre températures de recuit. La figure V.8a montre que le régime est caractérisé par une dépendance linéaire en t pour les températures de recuit de 98°C, 101°C et 104°C. Pour la température de recuit de 107°C, le régime est de type visqueux, avec une dépendance en $t^{1/2}$. Le préfacteur a décroît lui continument quand la température de recuit augmente.

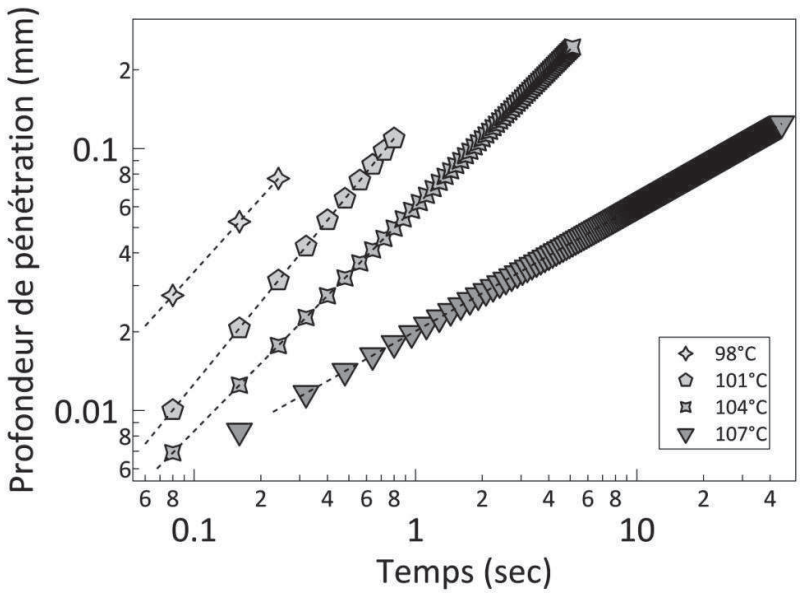

Figure V.7 : *Représentation log-log de la variation avec le temps des profondeurs de pénétration dans des pastilles formées par des microbilles de PS de 1210 nm, et pour des mélanges à 60%vol d'éthanol dans l'eau, et pour les quatre températures de recuit*

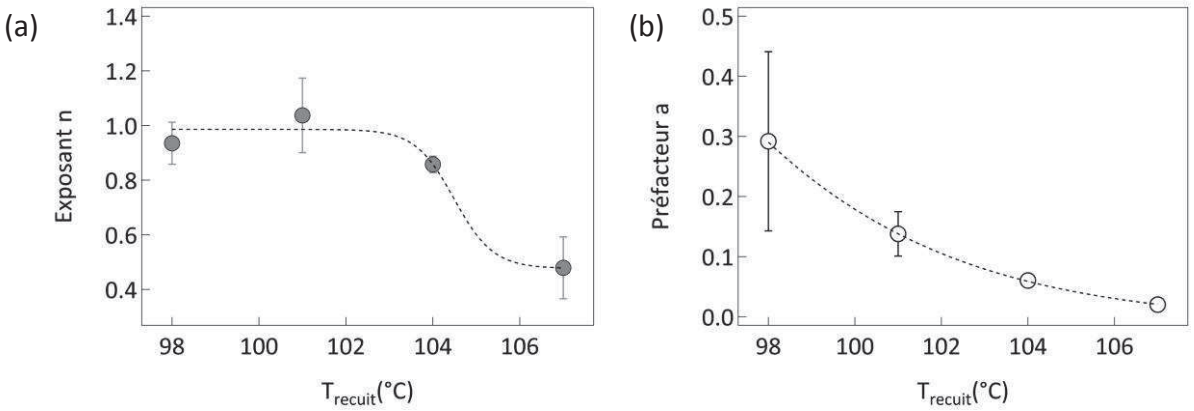

Figure V.8 : *Variation en fonction de la température de recuit (a) des exposants n, et (b) des préfacteurs a, respectivement obtenus à partir de l'ajustement en loi de puissance at^n de la profondeur de pénétration, en fonction du temps (figure V.7)*

I. 3. 2 Discussion des résultats

Les résultats montrent un freinage de l'imbibition lorsque l'on augmente la température de recuit (figure V.7), avec un régime en t qui tend vers le régime visqueux en $t^{1/2}$. Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'une accélération de l'imbibition apparaissait par suite de l'augmentation de la concentration en éthanol du mélange aqueux pour une pastille de taille de bille donnée, ou par un accroissement de la taille des billes constitutives de l'assemblage pour une concentration donnée en éthanol (30, 40 et 50% en particulier). L'accélération, ou inversement, le freinage de l'imbibition, est observée ici par une restructuration du milieu poreux. Ce freinage des cinétiques d'imbibition, autrement dit, la diminution de la perméabilité du milieu poreux, peut être reliée à la coalescence des microbilles que nous avons décrite plus haut. Cette coalescence conduit en effet à une restructuration du milieu poreux caractérisée par une diminution à la fois du rayon moyen des pores (figure V.5), de la porosité ϕ (figure V.4), du volume Vp et de la surface Sp des pores, et certainement de la tortuosité (images MEB de la figure V.1), autant de paramètres qui définissent et déterminent donc directement la perméabilité κ du milieu, comme le montre la relation de Carman-Kozeny :

$$\kappa \approx \phi (V_p / S_p)^2 / 2\tau$$ (équation V.3)

La variation des préfacteurs *a* (ou vitesse d'imbibition) avec la température de recuit (figure V.8b) semble essentiellement déterminée par la variation de la porosité plutôt que celle du diamètre des pores. En effet, la figure V.9 montre la variation de la porosité et des rayons de pore en fonction de la température de recuit. Il apparaît que la variation des préfacteurs suit en effet de façon satisfaisante la variation de la porosité. La variation du rayon de pore déterminée par porosimétrie mercure semble moins impacter la vitesse d'imbibition. Cette remarque est particulièrement vraie lorsque l'on considère les températures de recuit de 98°C et 101°C qui conduisent à des rayons de pores semblables, alors que la vitesse d'imbibition a sensiblement diminué. Cette observation confirme que la perméabilité dépend essentiellement de la porosité, comme cela est décrit dans la littérature.

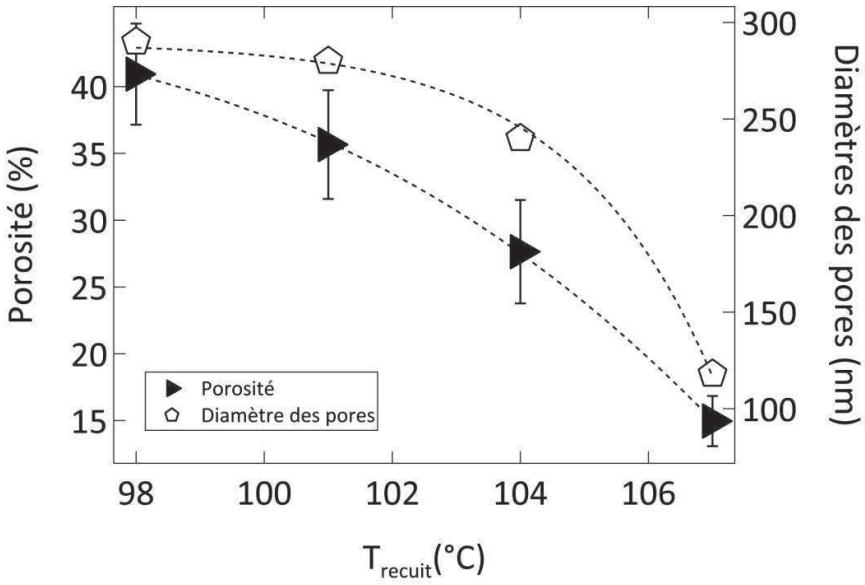

Figure V.9 : *Variation en fonction de la température de recuit de la porosité et de la surface spécifique*

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé et développé l'hypothèse selon laquelle la condensation préférentielle d'éthanol dans les espaces confinés formés par le contact de deux microbilles, permettait de rendre compte de l'accélération de la cinétique d'imbibition, aux concentrations d'éthanol élevées dans le mélange. Les images de microscopie électronique à balayage des pastilles recuites (figure V.1) montrent que ce recuit conduit à une coalescence des microbilles. L'aire de contact augmente ce qui correspond finalement à une diminution de cet espace confiné au contact de deux billes. La fermeture de cet espace confiné devrait en tout état de cause diminuer la condensation préférentielle et supprimer l'accélération de l'imbibition qui y est associée. Cependant cette fermeture se fait de façon simultanée à la diminution de la porosité. Il est donc impossible d'évaluer la contribution de la fermeture de ces espaces confinés par rapport à la diminution globale de la porosité sur le freinage de l'imbibition.

Il est vraisemblable que la reconstruction thermique du milieu pour la température la plus élevée, de 107°C, est telle que celle-ci conduise à la fermeture de certains pores. Comme cela a été montré dans le cas des nanocanaux de membranes d'oxyde d'aluminium anodisé (AAO) [20], cette fermeture des pores ralentit l'imbibition en créant une surpression de l'air piégé par le front de mouillage en progression. Nous avons réalisé une expérience qui confirme cette éventualité. Dans cette expérience, un marqueur fluorescent dispersé dans le mélange (eau/éthanol) permet d'observer l'empreinte du volume imbibé à l'issue de l'imbibition. La figure V.10 montre les images de microscopie en fluorescence de deux pastilles en coupe, après imbibition des gouttes de la solution aqueuse à 60% en éthanol. Comme pour l'essentiel des résultats présentés dans cette partie sur la modulation de la cinétique d'imbibition par reconstruction thermique du réseau poreux, les pastilles utilisées sont celles formées par des microbilles de 1210nm, et recuites respectivement à 98°C, et

107°C. Le profil initial de la goutte est représenté en gris sur les images. Ce profil a été redessiné à partir de la mesure du diamètre et de la hauteur de la goutte à l'instant initial.

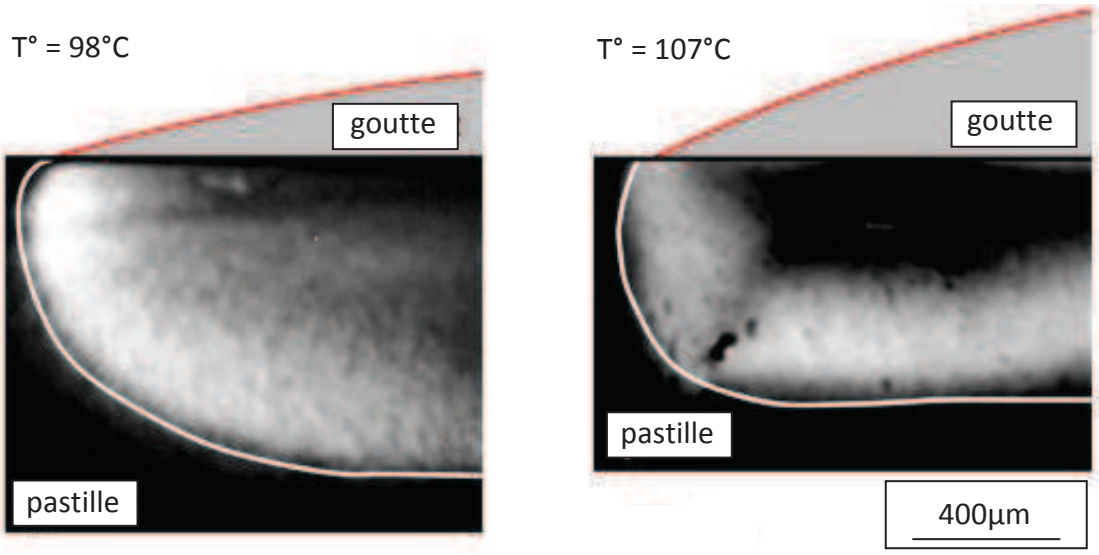

Figure V.10 : *Images de microscopie à fluorescence de deux pastilles (en coupe), après imbibition. Les pastilles ont été préalablement recuites, respectivement à 98°C et 107°C. Ces images montrent clairement les empreintes fluorescentes du fluide à la fin du processus d'imbibition, le profil initial de la goutte étant représenté en gris sur ces photos.*

Cette figure montre que l'empreinte fluorescente du volume imbibé est circonscrit dans les deux cas sous la goutte. Il n'y a effectivement pas de diffusion latérale du liquide. De plus il apparait également que le profil du volume imbibé par le liquide est différent dans les deux cas. La propagation du liquide dans le cas de la pastille recuite à 107°C est plus faible que dans le cas de la pastille recuite à 98°C. Cette observation confirme que le volume accessible est plus faible du fait de la fermeture des pores, avec pour conséquence une réduction du taux d'imbibition (ralentissement) dans le milieu poreux à mouillage équivalent. Il est important de noter ici qu'une conséquence directe de ce ralentissement du taux d'imbibition est l'augmentation de la durée de vie de la goutte, et donc une évaporation plus importante. En d'autres termes, pour la pastille recuite à 107° et à la concentration d'éthanol utilisée (60%), une fraction non négligeable du liquide est évaporée dans l'atmosphère, rendant l'hypothèse de conservation de volume non valide dans ce cas, et expliquant les différences de profil d'imbibition en figure V.10.

Nous avons vu qu'à concentration en éthanol donnée, l'imbibition est ralentie par la reconstruction thermique qui diminue la perméabilité du milieu poreux. Il est intéressant de comparer les cinétiques d'imbibition obtenues dans ces conditions, à celles du chapitre précédant, obtenues par la variation de la concentration en éthanol. Comme le montre la figure V.11, il apparaît que pour une pastille formée de microbilles de 1210 nm de diamètre, la cinétique d'imbibition mesurée après un recuit à 101°C et pour une concentration en éthanol de 50%, est similaire à celle mesurée après une recuit à 104°C et pour une concentration en éthanol de 60%. Ce résultat montre que la diminution de la perméabilité consécutive à la restructuration du milieu poreux est compensée par une augmentation de la force capillaire. Ce croisement des cinétiques montre en d'autre termes, une équivalence entre le phénomène de fermeture des pores d'une part, et le faible mouillage du milieu d'autre part. Ce résultat montre aussi la possibilité d'ajuster les cinétiques d'imbibition capillaire sur des matériaux dont la structure de pores est reconstructible par traitement thermique (céramiques, membranes de filtration, couches fonctionnelles dans le papier, etc.)

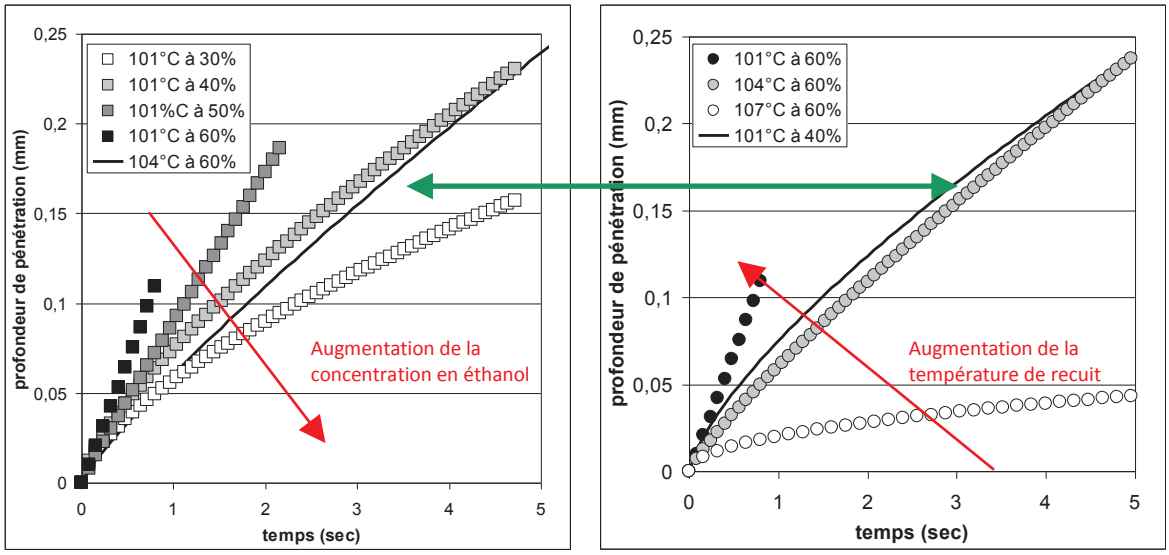

Figure V.11 : *Variation de la profondeur de pénétration en fonction du temps pour (a) différentes concentrations en éthanol et une température de recuit de 101°C, et (b) différentes températures de recuit et une concentration de 60% en éthanol. La flèche verte montre la correspondance entre la cinétique d'imbibition mesurée sur des pastilles recuites à 101°C et pour une concentration de 40% en éthanol, et celle mesurée sur des pastilles recuites à 104°C et pour une concentration à 60% en éthanol.*

II. Structuration de surface des assemblages poreux modèles et imbibition spontanée

II.1 Technique de réparation des pastilles

Pour étudier l'impact sur la cinétique d'imbibition, de la présence d'une couche mince poreuse à la surface de la pastille support (poreuse et épaisse), nous avons élaboré les deux systèmes suivants :

- ✓ Le premier consiste en une pastille formée de microbilles de PS de 476 nm diamètre sur laquelle nous avons déposé une fine couche de microbilles de 2390 nm de PS nommé dans la suite **2390/476**.

- ✓ Le second consiste en une pastille formée de microbilles de PS de 2390 nm diamètre sur laquelle nous avons déposé une fine couche de microbilles de 476 nm de PS, nommé dans la suite **476/2390**.

Ainsi, chaque système est l'inverse de l'autre. Nous avons veillé de plus, à ce que la couche de surface soit du même ordre de grandeur dans les deux cas (~ 20µm). La figure V.12 donne une représentation schématique de ces systèmes :

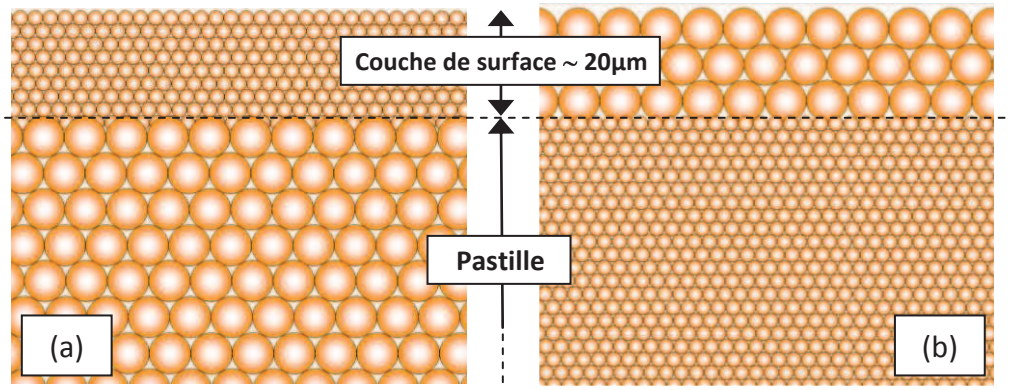

Figure V.12 : *Représentation schématique des systèmes en bicouche que nous avons utilisés dans ce travail : (a) une couche de microbilles PS de 476 nm de diamètre déposée sur une pastille épaisse formée de microbilles PS de 2390 nm de diamètre et, (b) couche de 2390 nm de de diamètre déposée sur une pastille épaisse formée de microbilles de 476 nm de diamètre*

Chaque pastille a été élaborée selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre 2. Après un recuit à 102°C (pour les deux tailles de billes, 476nm et 2390nm), nous avons déposé à la surface des pastilles, 20 µL de la solution colloïdale (10% en masse) contenant des microbilles de PS dont la taille est différente de celles formant la pastille, et diluée dans 1mL d'éthanol. La solution ainsi déposée sur la pastille est séchée à température et humidité ambiante (T_a=25°C et H_R=55%). Un second recuit de l'ensemble à 102°C permet de donner la cohésion nécessaire à l'ensemble.
Les figures V.13 et V.14 montrent les images de microscopie électronique à balayage de la surface, et de la section (après fracture), des deux systèmes étudiés, respectivement **476/2390** et **2390/476**. Pour le système 476/2390, la figure V.13a montre en particulier que l'étendue de la couche de surface est suffisante pour y déposer des gouttes de 2 à 3 µL tout en s'affranchissant des effets de bord. La figure V.14d montre en particulier la couche de surface (de ~17 µm d'épaisseur), et sa frontière avec la pastille formée de microbilles plus grosses. Pour le système **2390/476**, la figure V.14b montre l'organisation en surface des microbilles de 2390 µm de diamètre de la couche de surface. La figure V.14d montre en particulier la couche de surface (de ~20 µm d'épaisseur), et sa frontière avec la pastille formée de microbilles plus petites.

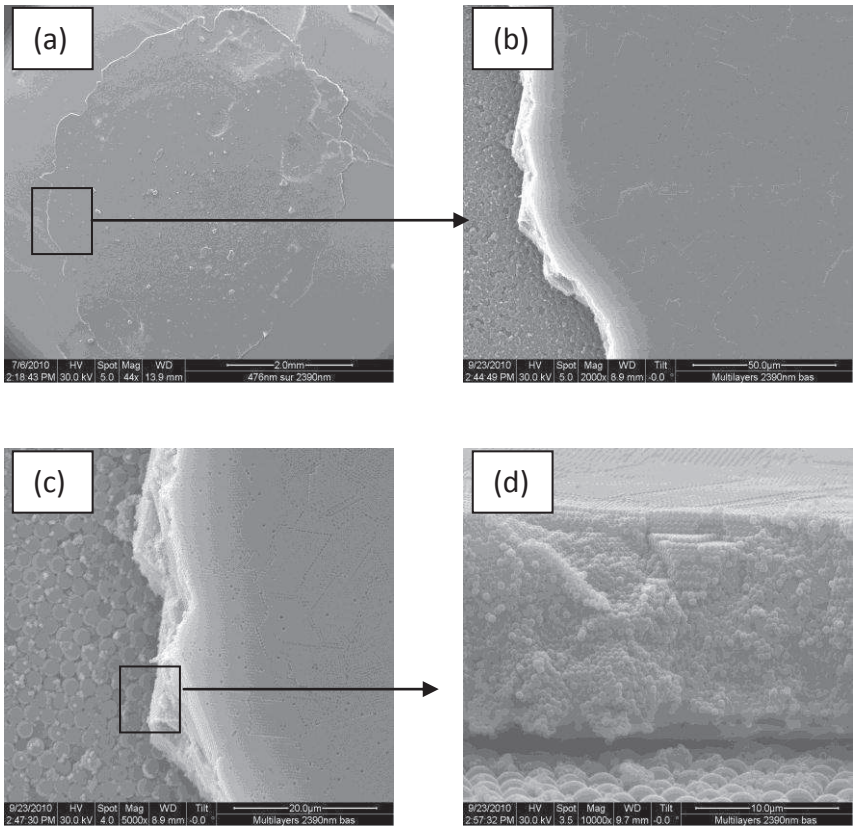

Figure V.13 : *Images de microscopie électronique à balayage d'une pastille formée de microbilles de diamètre 2390 nm et recouverte d'une couche mince formée d'un assemblage de microbilles de PS de 476 nm de diamètre (a) vue de dessus à faible grandissement, (b) vue de dessus à plus fort grandissement d'un bord de la couche de surface, (c) vue à plus fort grandissement, et (d) vue en coupe de la couche de surface*

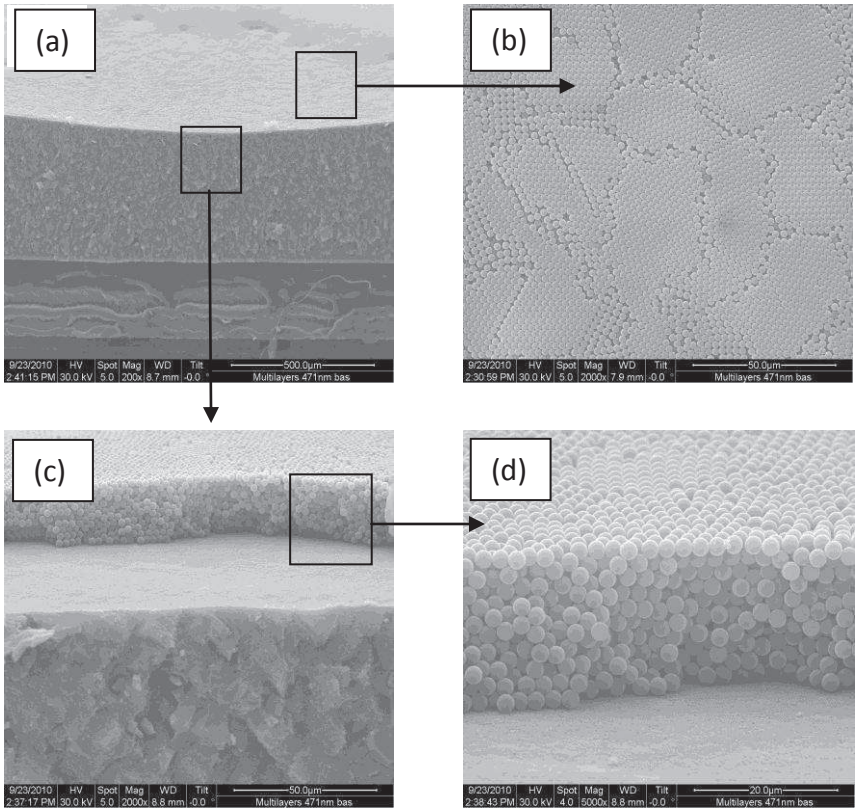

Figure V.14 : *Images de microscopie électronique à balayage d'une pastille formée de microbilles de diamètre 476 nm et recouverte d'une couche mince formée d'un assemblage de microbilles de PS de 2390 nm de diamètre (a) vue de profil à faible grandissement, (b) vue de dessus à fort grandissement, (c) vue de profil à fort grandissement, et (d) vue de profil de la couche de surface.*

II.2 Pertinence du modèle

Les milieux poreux ne sont pas toujours homogènes. Ceux-ci peuvent éventuellement être organisés en multicouches [21] avec une perméabilité qui varie ainsi de façon discrète, voire abrupte. Les sols par exemple présentent une structure en multicouches (figure v.15a) : ils sont en général formés par des couches de sédiments, chacune d'elle étant caractérisée par une taille moyenne de grains. Cette structure particulière a des conséquences sur la stabilité des sols, le flux d'eau qui les traverse [22] ou encore, leur contamination par des polluants [23] ou des bactéries [24]. A une échelle plus petite, le papier pour impression à jet d'encre est un autre exemple de ces milieux poreux organisés en multicouches. Ces papiers sont recouverts d'une fine couche d'alumine ou de silice sous forme de particules éventuellement associés à des polymères (couchage), qui permet à la fois de contrôler la vitesse d'absorption de l'encre et d'optimiser la qualité optique de l'impression (figure V.5b) [21, 25, 26]. La compréhension du mécanisme d'imbibition dans cette couche superficielle est fondamentale pour le contrôle de la qualité d'une impression. Ces questions restent toujours d'actualité notamment pour le remplacement de la silice ou de l'alumine par du carbonate de calcium [21, 27-29] ou encore par le développement d'encres fonctionnelles qui présentent des propriétés mouillantes différentes que les encres actuellement utilisées [30, 31]. Mais de tels systèmes en multicouches avec des perméabilités distinctes se retrouvent également dans les textiles comme par exemple dans le cas du séchage par absorption capillaire, technique dans laquelle un non-tissé en multicouche est pressé contre un matériau mouillé pour accélérer son séchage par absorption d'excédent d'eau (figure V.15c) [32]. D'autres applications supposent également l'utilisation de tels milieux poreux hétérogènes comme la bio-ingénierie et la chimie par exemple [33], [21], pour lesquels des assemblages compacts de particules sont souvent utilisés comme des bioréacteurs.

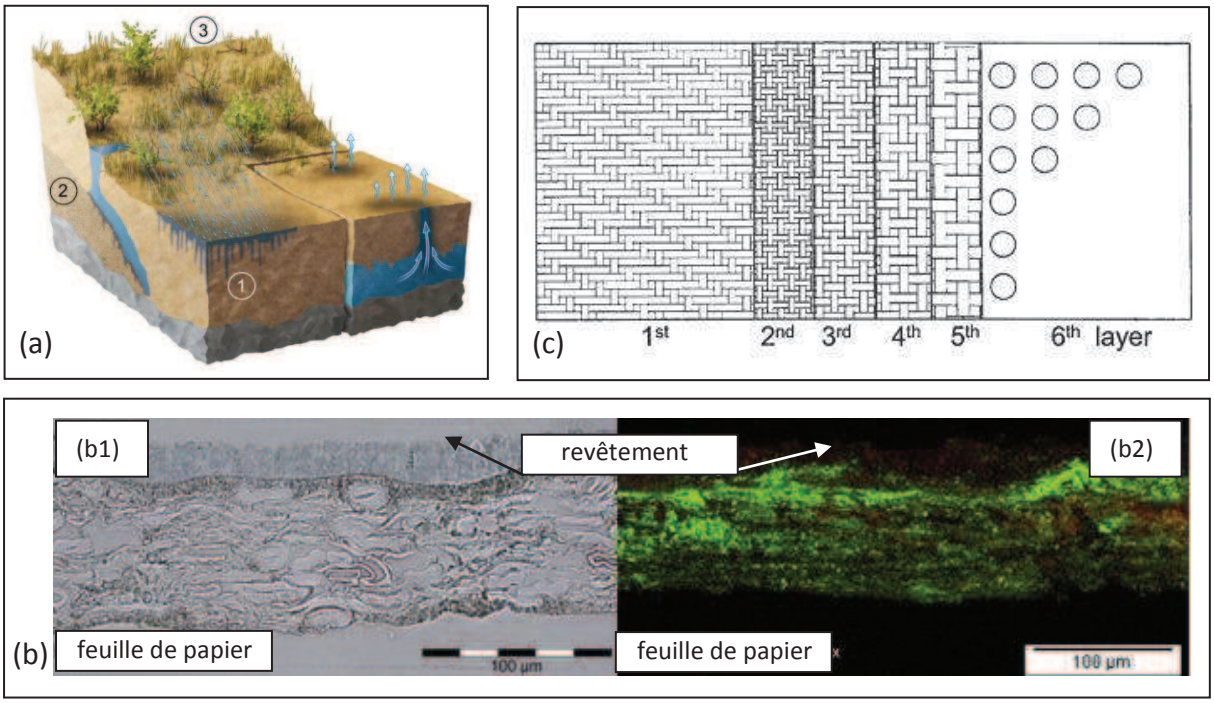

Figure V.15: *Exemple de milieux poreux organisés en multicouches, de perméabilités différentes : (a) sols [34], (b) feuille de papier en coupe avec revêtement de silice et latex, observé (b1) en microscopie à contraste de phase et (b2) en microscopie à fluorescence [25], et (c) représentation schématique d'un tissé en 6 couches pour le séchage capillaire [32]*

Malgré la pertinence du modèle par rapport à ces applications potentielles, Il existe finalement peu de travaux théoriques ou expérimentaux qui étudient l'imbibition par une goutte posée, d'un milieu poreux en bicouche comme nous l'avons décrit plus haut. Encore une fois, la particularité des systèmes considérés dans le peu d'études qui existent à ce sujet (nature du liquide, géométrie du système, type de porosité, …) rend les résultats de ces travaux difficilement comparables.

II.3 Cinétiques d'imbibition en fonction de la perméabilité de la couche mince poreuse en surface

II.3.1 Résultats

Afin d'évaluer l'impact de la présence d'une couche mince poreuse à la surface de la pastille support, poreuse et épaisse, il est nécessaire d'établir expérimentalement les cinétiques d'imbibition qui caractérisent les pastilles homogènes, sans couche mince en surface. Les graphes de la figure V.16, montrent les variations des hauteurs, diamètres et volumes des gouttes, ainsi que de la profondeur d'imbibition en fonction du temps, respectivement pour des pastilles formées de microbilles de 476nm et 2390nm de diamètre, toutes deux recuites à une température de consolidation de 102°C. Les cinétiques d'imbibition ont été mesurées avec des mélanges (eau/éthanol) à 50 % en volume d'éthanol.

Ces résultats montrent que les cinétiques d'imbibition mesurées dans ces conditions sont parfaitement distinctes l'une de l'autre. En effet, du point de vue de la durée de vie de la goutte, pour des volumes similaires, celui-ci est de l'ordre d'une dizaine de secondes pour les pastilles formées de microbilles de 476 nm et d'à peine plus d'une seconde pour les pastilles formées de microbilles de 2390 nm. Ainsi, les vitesses mesurées sont suffisamment distinctes, avec des profondeurs d'imbibition, données sur les figures V.16 c et f qui varient comme:

$l = 0{,}034\ t^{0{,}57}$ pour les pastilles formées des microbilles de 476 nm de diamètre, et

$l = 0{,}187\ t^{0{,}74}$ pour les pastilles formées des microbilles de 2390 nm de diamètre

Ces différences de comportement justifient le choix de ces systèmes dans cette étude (taille des billes et concentration en éthanol) pour rendre compte, et surtout rendre observable, l'impact éventuel d'une modification de la surface de l'une ou l'autre des pastilles « support », sur les cinétiques d'imbibition.

La figure V.17 montre les résultats obtenus sur les pastilles **476/2390** et **2390/476**. Plus exactement, les variations de hauteur et diamètre normalisés des gouttes sont données pour ces deux pastilles. Les variations de volumes sont représentées sans normalisation afin de donner une idée de la durée de vie des gouttes qui apparait être un paramètre déterminant pour analyser ces résultats. Enfin, les figures V.17 donnent les longueurs de pénétration en fonction du temps, obtenues respectivement pour les pastilles **476/2390** et **2390/476**, en comparaison avec celles mesurées sur les pastilles homogènes formées dans un cas de microbilles de 476 nm de diamètre, et pour l'autre, de microbilles de 2390nm de diamètre.

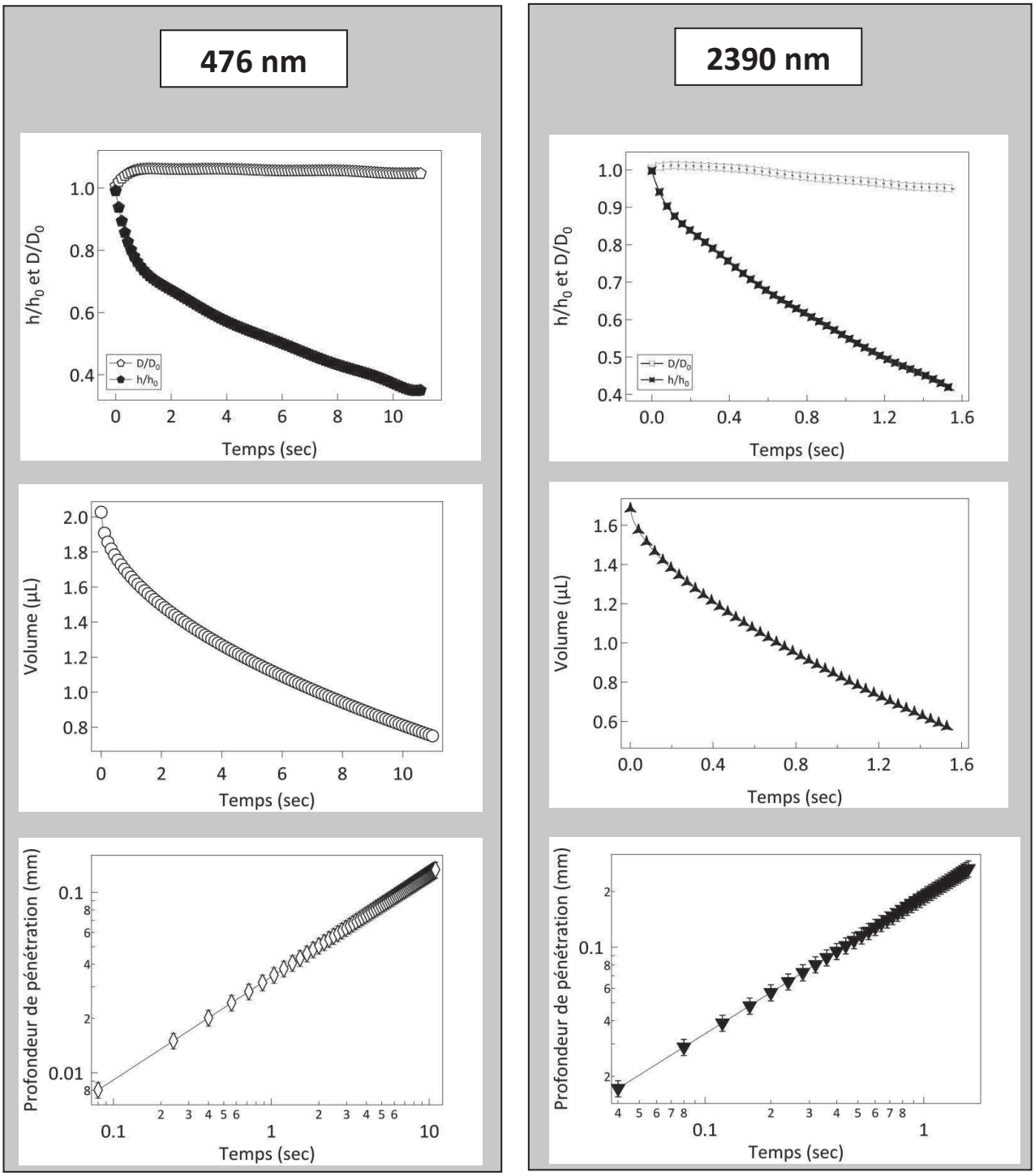

Figure V.16 : *Variations des hauteurs et diamètres normalisés, volumes, ainsi que de la profondeur de pénétration des gouttes en fonction du temps, respectivement pour des pastilles formées de microbilles de PS de 476nm et 2390nm de diamètre*

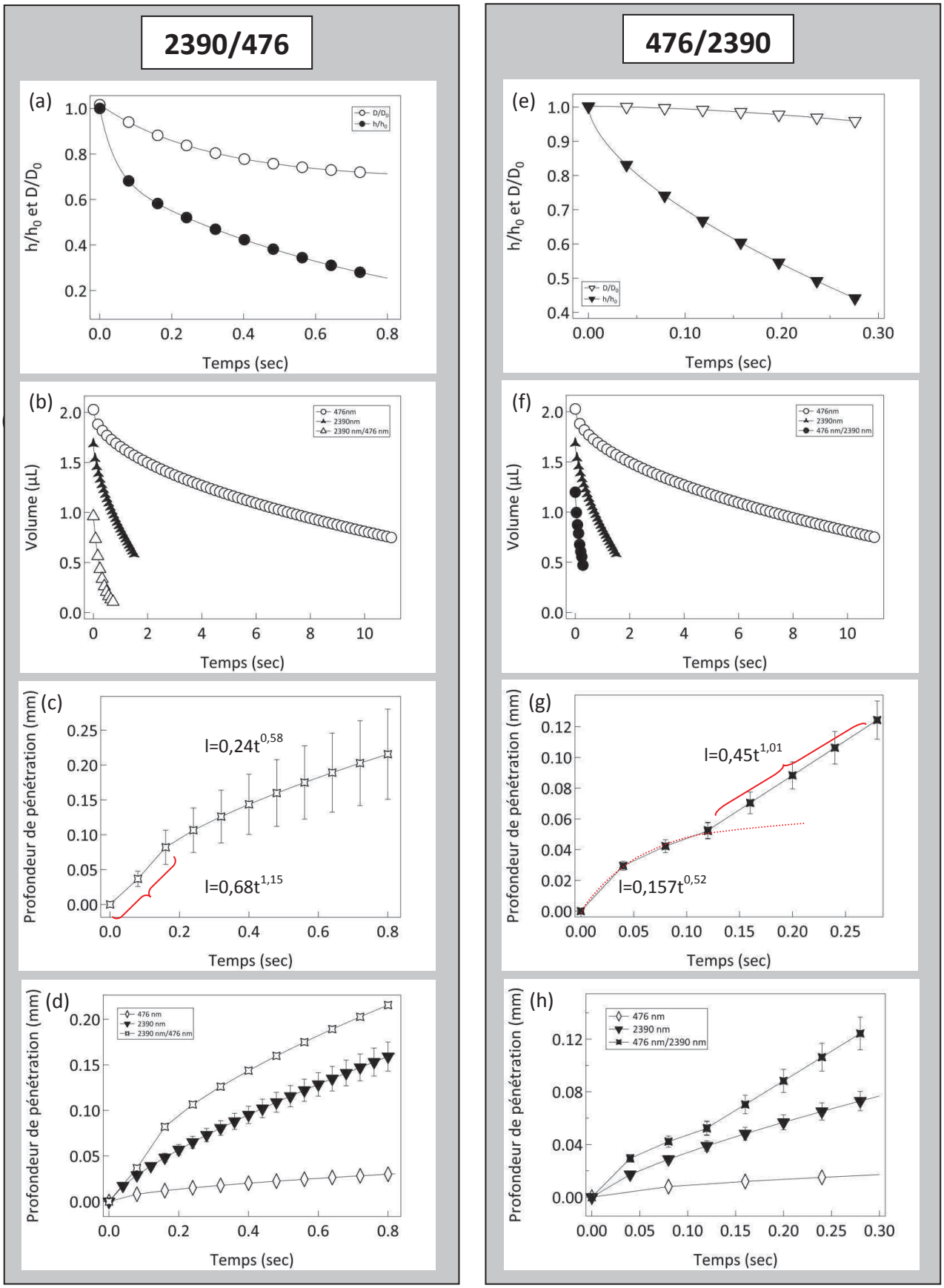

Figure V.17 : *Variations des hauteurs et diamètres normalisés, volumes, ainsi que de la profondeur de pénétration des gouttes en fonction du temps, respectivement pour des pastilles* ***2390/476*** *et* ***2390/476***

II.3.2 Discussion des résultats

Dans ce qui suit nous allons discuter successivement les résultats obtenus sur les pastilles « bicouche » **2390/476** et **476/2390**, en confrontant nos résultats aux travaux de modélisation d'Alleborn *et al.,* seule publication à notre connaissance qui traite d'un point de vue théorique (plus précisément par une approche de modélisation numérique) cette situation [35].

• Cas de la pastille 2390/476

Il est intéressant de remarquer sur la figure V.17a que le diamètre de la goutte diminue ici pendant l'imbibition, alors que ce phénomène n'est pas observé sur la pastille support *homogène*, exclusivement réalisée avec des microbilles de 2390 nm. Cette observation suggère une dynamique différente de celle observée sur une pastille homogène. Une autre différence remarquable entre la bicouche **2390/476**, et la pastille support homogène est la durée de vie de la goutte. Il apparaît en effet sur la figure V.17b qui représente les variations de volume de la goutte que *le temps de vie de la goutte sur la pastille bicouche **2390/476***, formée par la pastille support de microbilles de 476nm avec lune couche de surface de microbilles de 2930 nm de diamètre, *est bien plus court que celui de la goutte sur une pastille homogène, exclusivement formée de microbilles de 476 nm*. Cette durée de vie de l'ordre d'une dizaine de seconde dans le cas de la pastille homogène est réduite à environ une seconde pour la pastille bicouche présentant en surface un assemblage de microbilles de 2390 nm d'à peine 20 µm d'épaisseur. De plus, la profondeur de pénétration montre une rupture dans le régime d'imbibition caractérisé par une loi de type l=0,686 $t^{1,15}$, de 0 sec à 0,16 sec, suivi par un régime caractérisé par une loi de type l=0,245 $t^{0,58}$ jusqu'à la fin du processus. Ces observations permettent de proposer un scénario pour expliquer ce comportement de la goutte, lequel scénario est similaire à celui prévu théoriquement par Alleborn *et al.* [35]. Dans les premiers instants de l'imbibition, la grande perméabilité de la couche de grosses billes en surface conduit à une imbibition rapide, laquelle est retardée au niveau de la transition entre la couche de surface et la pastille formée de microbilles plus petites. A l'interface, et à partir de l'interface le ralentissement du flux dans la pastille sous-jacente de petites billes, de plus faible perméabilité force le liquide à se propager dans la couche de surface, comme le prévoit la modélisation numérique (figure V.18). A noter que ce processus est gouverné par le rapport de perméabilité entre les deux couches, lequel rapport est dans notre cas, $\kappa^* = (\kappa_{sup}/\kappa_{inf}) \sim 25$, valeur comparable à celle κ^*=20 utilisée par Alleborn *et al.* [35] dans leur modélisation, avec $\kappa_{sup} \sim 3.86.10^{-15}$ m² la perméabilité de la couche supérieure et $\kappa_{inf} \sim 1,53.10^{-16}$ m² la perméabilité de la couche inférieure (pastille support dans notre cas).

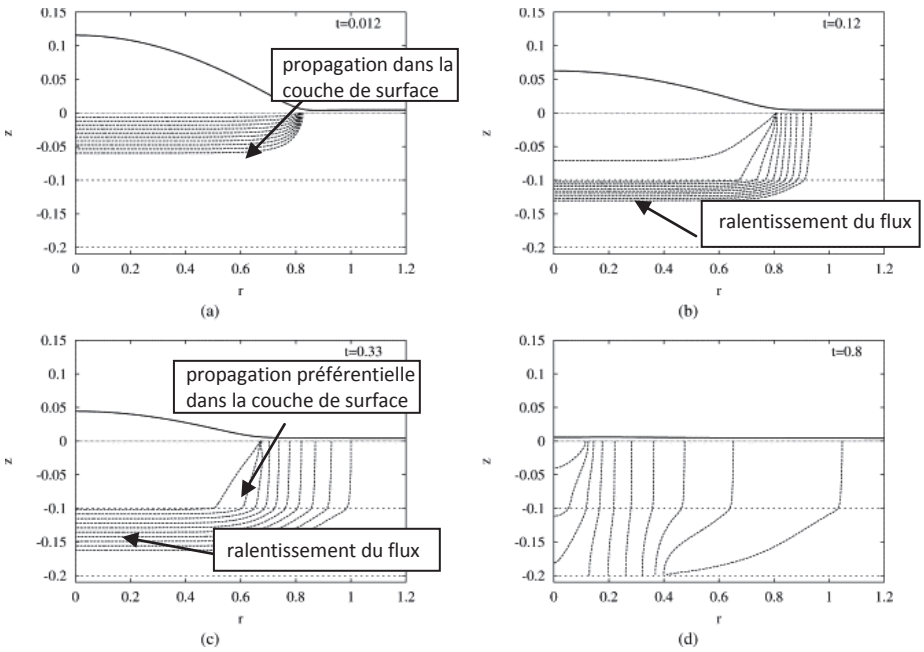

Figure V.18 : *Simulation numérique des profils de gouttes et des volumes imbibés en fonction du temps pour un système en bicouche caractérisé par un rapport de perméabilité $\kappa^* = \kappa sup / \kappa inf \sim 20$ [35]*

Nous avons vérifié cette hypothèse de la diffusion latérale dans la couche mince de surface, en utilisant le même liquide auquel un marqueur fluorescent a été ajouté. La figure V.19 montre l'empreinte de la goutte à l'issue du séchage, ainsi qu'une représentation schématique de la goutte posée en début du processus d'imbibition. Il apparaît que l'empreinte fluorescente est bien plus large que le diamètre de l'aire de contact initiale entre la goutte et la surface. A noter que la goutte ne s'étale pas pendant le processus, mais a plutôt tendance à se rétracter. La présence d'une couche très perméable conduit donc à une diffusion latérale dans la couche de surface. Cette diffusion est visible sur la figure V.17c qui montre effectivement un régime accéléré dans les premiers instants. Plus tard, l'imbibition est caractérisée par un régime qui est propre à celui observé sur la pastille homogène (l=0,245 $t^{0,58}$), bien que celui-ci (le régime) soit plus rapide ici sur la bicouche. En effet, comme nous l'avons dit plus haut, le temps de vie des gouttes sur cette pastille bicouche est bien plus court que sur la pastille support homogène, seule (sans cette couche de surface). Nous proposons ici que l'étalement latéral « forcé » du liquide dans la couche supérieure de plus grande perméabilité contribue également à accroitre la surface de contact du liquide avec la pastille support poreuse, et ainsi, le nombre de pores dans lesquels peut se propager le liquide. Même si le diamètre de la goutte en surface reste constant, voire diminue, l'imbibition est ainsi accélérée par cette augmentation de l'aire de contact du liquide, à l'interface entre la couche de surface plus perméable, et la pastille sous-jacente moins perméable.

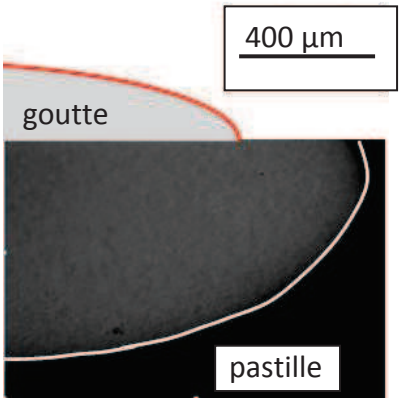

Figure V.19 : *Images de microscopie à fluorescence de* ***2390/476*** *en coupe montrant les empreintes fluorescentes du fluide à la fin du processus d'imbibition. Le profil initial de la goutte est représenté en gris sur ces photos*

- ***Cas de la pastille 476/2390***

Dans cette configuration, la goutte s'étale bien moins que dans le cas précédent. Les temps de vie des gouttes sur la pastille support homogène, formée de billes de 2390 nm de diamètre, et sur la pastille bicouche **476/2390**, formée par la pastille support recouverte d'un assemblage (couche de surface) de microbilles de 476 nm de diamètre sont similaires, relativement au volume initial des gouttes (figure V.17f). La couche de surface de faible perméabilité ici, n'oppose qu'un freinage modéré à l'imbibition de la pastille composite. Ce ralentissement dans les tous premiers instants de l'imbibition est observable sur la figure V.17g, avec un régime en $t^{1/2}$ (n≈0,52). Mais très vite, le régime d'imbibition rejoint celui représentatif de la pastille support homogène (sans couche en surface), avec une cinétique linéaire en t (n≈1,01). Seul existe le décalage correspondant au retard engendré par la présence de la couche de surface de faible perméabilité. Encore une fois, ce scénario est prédit théoriquement par les travaux d'Alleborn *et al.* [35], dans lesquels les auteurs considèrent également le cas d'une perméabilité composite qui est l'inverse de celle discutée plus haut, c'est-à-dire une couche de surface moins perméable que la couche sous-jacente (figure V.13). Pour traiter ce cas, les auteurs ont considéré un rapport de perméabilité $\kappa^* = (\kappa_{sup} / \kappa_{inf}) = 0{,}05$, lequel s'avère également être très similaire au rapport de perméabilité de notre cas expérimental qui estde l'ordre de $\kappa^* \sim 0{,}04$ (avec $\kappa_{sup} \sim 1{,}53.10^{-16}$ m² et $\kappa_{inf} \sim 3.86.10^{-15}$ m²).
Dans ce scénario, le liquide imbibe lentement la couche supérieure peu perméable. Lorsque la frontière entre les deux milieux de porosité différente est atteinte, le liquide est accéléré par une imbibition plus rapide dans la couche inférieure. D'après les auteurs, dans le cas d'une épaisseur finie (i.e. la progression du liquide est arrêtée par la surface inférieure de l'échantillon), l'accélération dans la couche inférieure plus perméable peut être telle que le front de mouillage y dépasse celui dans la couche supérieure (figure V.20). Dans le cas précédent de la pastille bicouche **2390/476**, nous avons pu observer l'imbibition préférentielle dans la couche supérieure, laquelle est mise en évidence par un étalement de l'empreinte fluorescente au-delà de l'aire de contact initiale entre la goutte et la pastille. Dans le cas présent, l'épaisseur faible (20µm) de la couche de surface ne permet pas de distinguer expérimentalement, par fluorescence, la progression du fluide dans les deux couches.

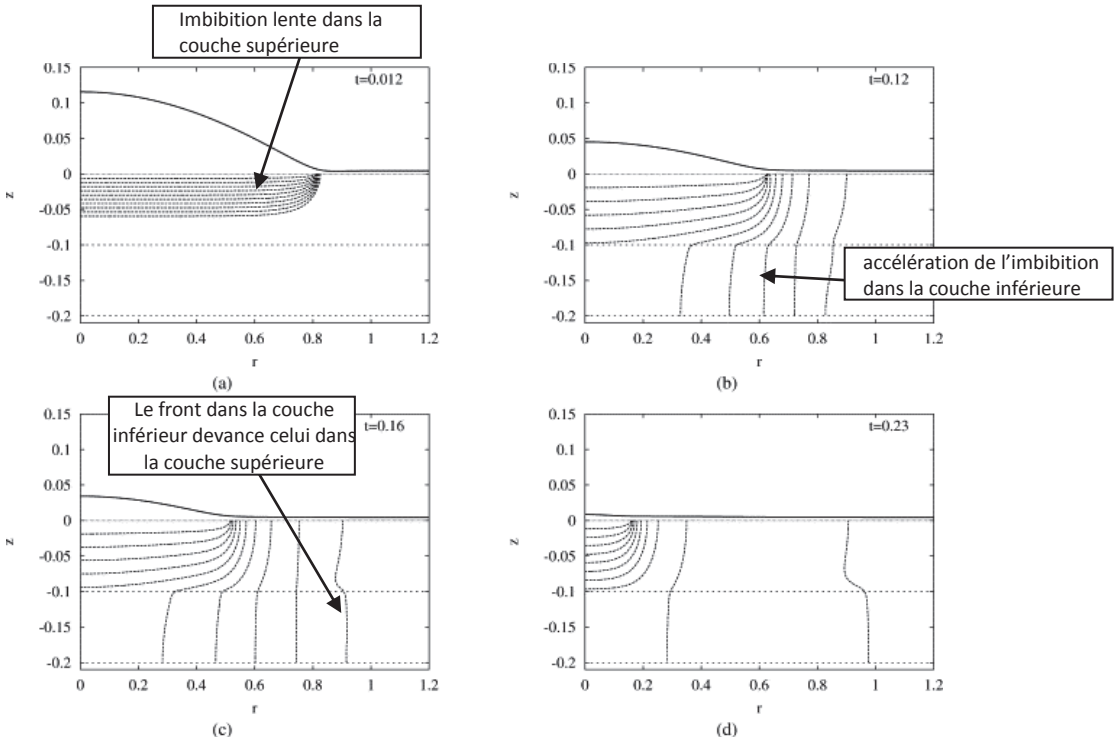

Fig. V.20: *Simulation numérique des profils de gouttes et des volumes imbibés en fonction du temps pour un système en bicouche caractérisé par un rapport de perméabilité $\kappa^* = \kappa sup / \kappa inf = 0,05$ [35]*

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons mesuré les cinétiques d'imbibition à partir de gouttes posées, de milieux dont nous avons modifié la porosité. Dans un premier cas, la porosité du milieu a été modifiée par la reconstruction thermique du milieu poreux qui conduit à la déformation et à la coalescence des microbilles de polystyrène. Les cinétiques et régimes d'imbibition observés ont été discutés en fonction de la diminution de la perméabilité consécutive au resserrement des pores lors de la déformation du milieu. Dans une seconde approche la porosité du milieu a été modifiée en rajoutant à la surface de la pastille formant le milieu poreux, une couche mince d'un assemblage de microbilles de taille différente de celles formant la pastille. Nous avons discuté en particulier les régimes d'imbibition observés en fonction de la perméabilité relative des milieux : couche de surface *vs* pastille.

BIBLIOGRAPHIE

1. Keddie, *Fundamentals of latex film formation*. 2010.
2. Resch, P., W. Bauer, and U. Hirn, *Calendering effects on coating pore structure and ink setting behavior.* Tappi Journal. **9**(1): p. 27-35.
3. Siddique, J.I., D.M. Anderson, and A. Bondarev, *Capillary rise of a liquid into a deformable porous material.* Physics of Fluids, 2009. **21**(1).
4. Masoodi, R., H. Tan, and K.M. Pillai, *Numerical simulation of liquid absorption in paper-like swelling porous media.* Aiche Journal. **58**(8): p. 2536-2544.
5. Saguy, I.S., A. Marabi, and R. Wallach, *Liquid imbibition during rehydration of dry porous foods.* Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005. **6**(1): p. 37-43.
6. Saguy, I.S., A. Marabi, and R. Wallach, *New approach to model rehydration of dry food particulates utilizing principles of liquid transport in porous media.* Trends in Food Science & Technology, 2005. **16**(11): p. 495-506.
7. Sopade, P.A., et al., *Moisture absorption characteristics of food thickeners used for the management of swallowing dysfunctions.* European Food Research and Technology, 2007. **224**(5): p. 555-560.
8. Dewar, R.J. and M.J. Joyce, *Time-dependent rheology of starch thickeners and the clinical implications for dysphagia therapy.* Dysphagia, 2006. **21**(4): p. 264-269.
9. Medina, W.T., et al., *Uptake of Tritiated Liquids by Individual Breakfast Cereal Flakes.* Journal of Food Science. **75**(3): p. E194-E200.
10. Maldonado, S., E. Arnau, and M.A. Bertuzzi, *Effect of temperature and pretreatment on water diffusion during rehydration of dehydrated mangoes.* Journal of Food Engineering. **96**(3): p. 333-341.
11. Saguy IS, M.A., Wallach R, *Liquid imbibition during rehydration of dry porous foods* INNOVATIVE FOOD SCIENCE & EMERGING TECHNOLOGIES 2005. **6**(1): p. 37-43
12. DELVALLE JM, S.D., BOURNE MC, *Water-absorption and swelling in dry bean-seeds.* JOURNAL OF FOOD PROCESSING AND PRESERVATION 1992 **16**(2): p. 75-98
13. Lewicki PP, W.D., Mariak J, *Changes of structure during rehydration of dried apples.* JOURNAL OF FOOD ENGINEERING 1997. **32**(4): p. 347-350.
14. Baffoun A, V.P., Dupuis D, et al., *Drying morphologies and related wetting and impregnation behaviours of 'sodium-alginate/urea' inkjet printing thickeners.* CARBOHYDRATE POLYMERS 2005. **61**(1): p. 103-110.
15. Baffoun, A., et al., *Wetting-induced formation of quasiperiodical wrinkling patterns in alginate-based coatings.* Langmuir, 2007. **23**(18): p. 9447-9454.
16. Meyer, C.J., E. Steudle, and C.A. Peterson, *Patterns and kinetics of water uptake by soybean seeds.* Journal of Experimental Botany, 2007. **58**(3): p. 717-732.
17. Piergiovanni, A.R., *Kinetic of Water Adsorption in Common Bean: Considerations on the Suitability of Peleg's Model for Describing Bean Hydration.* Journal of Food Processing and Preservation. **35**(4): p. 447-452.

18. Kikuchi, K., et al., *Water uptake by dry beans observed by micro-magnetic resonance imaging.* Annals of Botany, 2006. **98**(3): p. 545-553.
19. Qutob, D., et al., *Structural and permeability properties off the soybean seed coat.* Botany-Botanique, 2008. **86**(3): p. 219-227.
20. Zhao Z, D.T., Petrukhina MA, et al., *Nanopore-array-dispersed semiconductor quantum dots as nanosensors for gas detection.* APPLIED PHYSICS LETTERS 2010. **97**(11): p. 113105.
21. Li, T.Q., M. Haggkvist, and L. Odberg, *The porous structure of paper coatings studied by water diffusion measurements.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1999. **159**(1): p. 57-63.
22. Gelhar, L.W., *Stochastic Subsurface Hydrology from Theory to Applications.* Water Resources Research, 1986. **22**(9): p. S135-S145.
23. Tang, Y. and M.M. Aral, *Contaminant Transport in Layered Porous-Media .1. General-Solution.* Water Resources Research, 1992. **28**(5): p. 1389-1397.
24. Li, B.L., C. Loehle, and D. Malon, *Microbial transport through heterogeneous porous media: Random walk, fractal, and percolation approaches.* Ecological Modelling, 1996. **85**(2-3): p. 285-302.
25. Matilainen, K., et al., *Performance and penetration of laccase and ABTS inks on various printing substrates.* Colloids and Surfaces B-Biointerfaces. **90**: p. 119-128.
26. Kugge, C., V.S.J. Craig, and J. Daicic, *A scanning electron microscope study of the surface structure of mineral pigments, latices and thickeners used for paper coating on non-absorbent substrates.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **238**(1-3): p. 1-11.
27. Lamminmaki, T.T., J.P. Kettle, and P.A.C. Gane, *Absorption and adsorption of dye-based inkjet inks by coating layer components and the implications for print quality.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. **380**(1-3): p. 79-88.
28. Ivutin, D., T. Enomae, and A. Isogai, *Ink dot formation in coating layer of ink-jet paper with modified calcium carbonate*, in *Is&T's Nip21: International Conference on Digital Printing Technologies, Final Program and Proceedings*. 2005. p. 448-452.
29. Juuti, M., et al., *Light scattering study from nanoparticle-coated pigments of paper.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **352**(1-3): p. 94-98.
30. Roger Bollströma, D.T., Peter Dolietisa, Pekka Salminena, Janet Prestona, Ronald Österbackaa, Martti Toivakkaa, *Printability of functional inks on multilayer curtain coated paper.* Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012.
31. Maattanen, A., et al., *Wetting and print quality study of an inkjet-printed poly(3-hexylthiophene) on pigment coated papers.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. **367**(1-3): p. 76-84.
32. Peng, Y., W.W. Liou, and P.P. Parker, *Analytical investigation of free surface flow in multi-layer porous media.* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. **380**(1-3): p. 213-221.
33. Fenton, E.M., et al., *Multiplex Lateral-Flow Test Strips Fabricated by Two-Dimensional Shaping.* Acs Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(1): p. 124-129.
34. Lehmann, P., et al., *Dynamics of Fluid Interfaces and Flow and Transport across Material Interfaces in Porous Media-Modeling and Observations.* Vadose Zone Journal. **11**(3).
35. Alleborn, N. and H. Raszillier, *Spreading and sorption of droplets on layered porous substrates.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **280**(2): p. 449-464.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons développé dans ce travail des systèmes modèles, assemblages compact de microbilles de polystyrène, ainsi qu'une approche expérimentale permettant d'étudier la cinétique d'imbibition de milieux poreux par des gouttes posées. Ces systèmes sont modèles d'une part dans le sens où on peut produire des substrats de porosité contrôlée en faisant varier le diamètre des microbilles formant l'assemblage compact (pastille) D'autre part, nous avons montré que la perméabilité de ces assemblages de microbilles peut être modifiée de façon contrôlée, par reconstruction thermique, ou encore en recouvrant la pastille poreuse par une fine couche d'un second assemblage de microbilles de perméabilité différente. Enfin, ces systèmes sont également modèles, dans le sens où les liquides utilisés sont eux-mêmes des liquides modèles, de par leurs propriétés physiques (mélanges aqueux), et comportement au mouillage.

En suivant cette approche, nous avons pu mettre en évidence des dynamiques de mouillage de milieux poreux qui sont finalement peu décrites dans la littérature. Ainsi, un résultat remarquable de ce travail est l'observation d'un régime d'imbibition accéléré présentant une dépendance linéaire en t, dans un domaine où on attend généralement selon la plupart des études un comportement suivant des lois classiques de l'imbibition, avec une dépendance temporelle en $t^{1/2}$. Ce régime « accéléré » est similaire par sa dépendance temporelle à un régime purement inertiel qui est rencontré généralement dans les expériences d'ascension capillaire aux tous premiers instants de l'imbibition, avant l'entrée dans le régime visqueux (en $t^{1/2}$). Les durées d'observation de ce régime « accéléré » en t sont grandes dans notre cas (de l'ordre de quelques secondes), contrairement au régime purement inertiel qui se développe habituellement sur des temps très courts, typiquement de l'ordre de la milliseconde. Nous avons donc conclu que ce régime linéaire en t n'était pas un régime inertiel proprement dit, mais plutôt un régime « accéléré ». Plus précisément, nous pensons que le temps de vie des gouttes dans notre cas, bien qu'infiniment plus grand que les temps caractéristique d'un régime purement inertiel, est trop court pour permettre l'installation d'un régime visqueux en $t^{1/2}$. Le régime accéléré ne serait ici qu'une vue partielle limitée aux « temps courts » d'une dynamique en $t^{1/2}$ qui aurait pu être observée avec des réservoirs de liquide plus grands (i.e. sur des durées plus longues). Il est toutefois remarquable que pour ces temps de vie des gouttes de l'ordre de quelques seconde, une application « abrupte » du régime visqueux classiquement utilisé ne permet plus ici de décrire, ni de rendre compte du comportement d'imbibition capillaire de gouttes sessiles, dans les conditions expérimentales de nos études (type de porosité, solutions aqueuses d'éthanol, goutte posée).

Nous avons montré que cette accélération de l'imbibition apparaît pour des conditions expérimentales particulières. Nous avons en effet pu mettre en évidence une accélération du phénomène d'imbibition vers des régimes caractérisés par une dépendance linéaire avec le temps (en t), lorsque l'on augmente la concentration en éthanol dans les mélanges eau/éthanol utilisés, à

taille de microbilles fixée. Nous avons attribué ce phénomène d'accélération au comportement particulier des mélanges eau/éthanol qui conduit, par un phénomène d'évaporation/condensation à un prémouillage de la surface hydrophobe des billes de polystyrène, en aval du front d'imbibition. Nous avons pu observer que la vitesse d'imbibition croit rapidement avec la concentration d'éthanol, alors même que la tension de surface (i.e. la force capillaire) de ces mélanges varie très peu. Cette observation montre que c'est bien ce phénomène « d'évaporation-condensation » qui domine la dynamique d'imbibition à ces concentrations d'éthanol, par rapport à la seule force capillaire. Il apparaît ainsi que les mélanges eau/éthanol dont nous savons qu'ils présentent des comportements singuliers en mouillage, se comportent également comme des liquides relativement complexes dans cette situation d'imbibition.

Nous avons également montré qu'à concentration en éthanol donnée, l'accélération de régime se produit lorsque l'on augmente le diamètre des microbilles formant le milieu poreux. Nous avons proposé l'hypothèse que l'augmentation de la taille des pores consécutive à cette augmentation du diamètre des microbilles conduisait à des modifications de la morphologie du réseau poreux, permettant l'émergence de ce phénomène d'évaporation/condensation. Il semble au vue de nos résultats que l'accélération se produise pour des concentrations d'autant plus basse en éthanol que le diamètre des microbilles est grand. A ce titre, une perspective immédiate à ces études serait de vérifier cette tendance sur une gamme de taille de microbilles plus large. Plus précisément, il s'agirait de vérifier que lorsque l'on augmente le diamètre des microbilles au-delà du diamètre maximal de 2390 nm utilisée ici, que l'accélération observée se produit à des concentrations encore plus basses en éthanol, voire des concentrations proches de celle critique (~30%) conduisant à l'imbibition spontanée.

Enfin, en suivant notre démarche expérimentale, nous avons proposé dans ce travail, deux autres milieux poreux modèles basés sur des modifications topographiques du milieu poreux initial. Dans un premier cas, la porosité formée par l'assemblage de microbilles a été modifiée de façon contrôlée par déformation et coalescence des microbilles de polystyrène, consécutives à des recuits. Dans un second cas, le milieu poreux a été recouvert d'une mince couche d'un autre matériau poreux (toujours réalisé par assemblage de microbilles). Ces deux approches nous ont permis de modéliser l'impact d'une telle modification du milieu poreux sur les cinétiques et régimes d'imbibition discutés plus tôt. Dans le premier cas en particulier, nous avons pu observer et mesurer le ralentissement des cinétiques d'imbibition consécutives à une modification du milieu poreux, laquelle pourrait être induite par exemple par un gonflement du milieu poreux lors de l'imbibition. Dans le second cas, nous avons pu observer et mesurer, le comportement d'une goutte posée sur un substrat poreux qui présente en surface une mince couche de perméabilité différente de celle du milieu poreux sous-jacent. Ce système est représentatif de nombreuses situations industrielles, comme l'impression par exemple, mais est rarement traité du point de vue expérimental dans la littérature. Nos études et résultats sur ces systèmes bicouches modèles constituant dans ce domaine, une contribution et avancée significatives.