



**HAL**  
open science

## Étalement de fluides complexes

Antoine Deblais

► **To cite this version:**

Antoine Deblais. Étalement de fluides complexes. Autre. Université de Bordeaux, 2016. Français.  
NNT: 2016BORD0303 . tel-01461611

**HAL Id: tel-01461611**

**<https://theses.hal.science/tel-01461611>**

Submitted on 8 Feb 2017

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR  
SPÉCIALITÉ : LASERS, MATIÈRE ET NANOSCIENCES

par Antoine DEBLAIS

**ÉTALEMENT DE FLUIDES COMPLEXES**

Sous la direction de : M. Hamid KELLAY et Mme Annie COLIN

Soutenue le 8 décembre 2016

Membres du jury :

M. Jens EGGERS	Professeur, University of Bristol	Rapporteur
M. Laurent LIMAT	Dir. de Recherche, Laboratoire MSC	Rapporteur
Mme Laurence RAMOS	Dir. de Recherche, Laboratoire Charles-Coulomb	Examineur
M. Philippe POULIN	Dir. de Recherche, Centre de recherche Paul Pascal	Président
Mme Annie COLIN	Professeur, ESPCI	Directeur de thèse
M. Hamid KELLAY	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse



## RÉSUMÉ : ÉTALEMENT DE FLUIDES COMPLEXES

Ce travail de thèse porte sur l'étalement de fluides complexes. Il met en évidence la riche phénoménologie d'un acte simple : celui d'étaler avec un racloir (rigide ou souple) une émulsion ou une solution de polymères sur un substrat. Pour chacun des fluides modèles étudiés, nous nous sommes focalisés expérimentalement sur l'observation de l'écoulement au cours de l'entraînement de la solution. Dans des conditions données d'étalement, il apparaît qu'une émulsion o/w peut s'inverser via plusieurs mécanismes de déstabilisation, ou encore, dans le cas d'une solution de polymères, exhiber une instabilité de sa ligne de contact, donnant naissance à des filaments de tailles et de longueurs d'ondes spécifiques. Nous montrons que les différents paramètres d'étalement, comme par exemple la hauteur du racloir, la vitesse d'étalement, les propriétés du substrat ou encore la rhéologie des solutions, doivent être pris en compte pour construire des diagrammes de phase d'étalement séparant les domaines d'existence des instabilités observées (régime de recouvrement partiel), des domaines où la solution transite vers le recouvrement total du substrat. D'autre part, nous tirons l'avantage de ces instabilités pour nous permettre de déposer de façon contrôlée des structures variées, offrant d'intéressantes perspectives en termes d'applications.

**Mots clés :** Étalement, Fluides complexes, Émulsions, Polymères, Écoulements, Racloir, Ligne de contact, Instabilités, Mouillage, Mouillage forcé, Rhéologie.

---

## ABSTRACT : SPREADING OF COMPLEX FLUIDS

This study shows the rich phenomenology of a simple act : spreading complex solutions such as emulsion and polymer solution on a plate, by using a rigid and flexible blade respectively. Here, we experimentally study the flow of the solution over the course of its spreading. During the spreading and in certain conditions, different phenomena occur, namely, emulsion inversion in the case of o/w emulsion or a contact line instability in the case of the polymer solution, which gives rise to the formation of polymer filaments with a well-defined wavelength and characteristic sizes. We showed, thanks to spreading phase diagrams, that the the existence of the instability (partial wetting regime) is separated to a domain where the solution cover the substrate. Spreading parameters such as the height of the scraper, spreading velocity or properties of the fluids turns out to be crucial. Finally, we take advantage of the instabilities to print a variety of interesting patterns for further applications.

**Keywords :** Spreading, Coating, Complex fluids, Emulsions, Polymer solutions, Flowing, Scraper, Blade, Doctor-blade, Blade coating, Flexible blade, Contact line, Instabilities, Wetting, Rheology.

---

### Unité de recherche

Laboratoire Onde et matière d'Aquitaine (LOMA), UMR 5798

351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex

# Remerciements

Je dois bien avouer que l'exercice des remerciements n'est pas une chose facile pour ma part. Trois années de thèse est un temps très court dans le référentiel du travail, mais laisse néanmoins apparaître un temps effectif suffisamment long, tant il aura été riche sur le plan humain et des personnes rencontrées. Par avance, je m'excuse des nombreuses personnes que je vais oublier ici et qui ont largement contribué à ce travail, de près ou de loin.

Je tiens à remercier comme il se doit les membres du jury Jens Eggers, Laurent Limat, Laurence Ramos et Philippe Poulin, qui m'ont fait l'immense honneur de leur présence et d'avoir évalué mes travaux de thèse. Merci pour vos questions, les discussions que nous avons eu furent très enrichissantes.

Merci au directeur, Jean-Pierre Delville, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine. Je me souviendrai de notre rencontre fortuite lors d'un weekend au laboratoire : promis, je t'assure, je ne manipulais pas !

Hamid et Annie, merci à vous deux de m'avoir fait confiance et offert l'opportunité de travailler sur un sujet si intéressant. Bien sûr, Hamid, mes plus grands remerciements s'adressent à toi. Merci pour cette chance extraordinaire. Étaler de la mayonnaise sur un morceau de verre prend des dimensions bien plus intéressantes avec toi. Ta patience, ton engouement inépuisable pour les manips, mais aussi ta confiance et ton écoute sont sources d'inspiration. Merci pour tout.

Merci à tous les membres de l'équipe TIN, turbulente et instable, pour tous les moments partagés avec vous. Yacine pour tes blagues Matlab qui ont toujours marché sur Alexandre. Merci à Jean-François de m'avoir ouvert les portes de la politique en achetant mon premier monde diplomatique ! Je pars de très loin, mais promis, petit à petit, j'arriverai au canard. Tini, ta musique de yoga tahitienne et ta détente permanente commençait à manquer sur la fin. François, merci pour tes recettes volantes laissées dans ton bureau, elles m'auront bien servies pendant ces trois ans ! Juho, your "fucking bullshit bastard" will miss me. Thomas, j'espère que tu t'amuseras bien dans l'aventure cafardesque. Au pire, tu pourras la jouer au bluff et tenter un "carpet".

Bon, j'en arrive à ceux que j'ai dû supporter mais qui ont surtout dû me supporter. Faire une thèse sans vous ça aurait été quand même moins drôle. "Parce qu'on est pas cher payé, qu'on n'a pas pris les plus intelligents, mais qu'on s'en fout parce qu'on rigole bien".

Alexandre. Comme le dit si bien Christine, "Aleeeeeex", "you have been so heartless" (tu ne m'en voudras pas). Mais on le sait tous, dans le fond, t'es un vrai petit canard. Merci pour tes conseils péda de prof invétéré et de fonctionnaire insatiable. Mais surtout merci pour ton amitié. Rim (ou la gazelle blanche du désert). Tu mériterais un gros paragraphe, tant le travail décrit dans ce manuscrit a été partagé à tes côtés pendant 2 ans. Une gazelle prend du temps à s'appivoiser, mais au final, c'est bien rigolo comme animal. Merci pour tous les moments de manip, les déplacements que l'on a fait (oui, oui on a visité quelques pays!), ta mémoire courte durée, tes grains de folie passagers, tes crachas de coca en salle de manip... Mais surtout ton amitié. "Oh héé... oh hééé... Mathéliééé". Marion. Tu n'es pas du groupe, mais c'est tout comme. Dommage que l'on ai pas partagé ce bureau 211 plus longtemps. Quoi que. Finalement pour notre santé mentale c'est pas plus mal. Merci de m'avoir supporté pendant la rédaction, merci pour ton amitié.

Merci à toi Bruno, pour m'avoir proposé un sujet de fin d'étude si intéressant. Mais surtout merci pour tout le reste. Merci de de m'avoir ouvert les portes du monde sous-marin. Merci de ton enthousiasme incessant, de ta bonne humeur et de ton amitié. Si je me suis lancé dans cette aventure tu n'y es pas pour rien. Jean-Baptiste et Joyce. Merci à tous les deux pour toute l'aventure sous-marine et ce qui est resté jusqu'à présent. De façon plus générale, je voudrais remercier toutes les personnes rencontrées au sein du LOMA pendant ces 3 années, permanents, postdocs et thésards. Merci aux différents services du laboratoire, et du Labex AMADEus, si précieux, qui auront permis à la fois de réaliser les manips, mais aussi d'éviter les nombreuses tracasseries administratives. Ulysse, merci de m'avoir ouvert les portes de l'enseignement 2.0! L'aventure du MOOC fut bien enrichissante et j'en garderai de très bons souvenirs, des studios jusqu'à la conférence expérimentale. À tous mes amis proches, de toujours, de la voile et du paravroum, merci d'avoir contribué à tout ce qui était moins scientifique. La bonne santé mentale vaut avant tout le reste. Du profond du coeur merci à vous tous. Corey "Buddy", you were the perfect roommate during these 3 years. But you are, of course, more than that.

Enfin, je terminerai ces remerciements pour ceux à qui je dois tout, depuis le début. Ma famille. Merci d'avoir toujours été à mes côtés de près ou de loin. Merci pour votre soutien permanent, de m'avoir permis de faire des études comme je le souhaitais et d'avoir toujours veillé à ce que je ne manque de rien. Je suis conscient que ça rend les choses beaucoup plus faciles. On ne peut rêver à de meilleurs parents. Merci.

# Table des matières

<b>Préambule</b>	<b>7</b>
<b>1 Introduction : L'étalement de fluides</b>	<b>11</b>
1.1 Ligne de contact dynamique . . . . .	12
1.1.1 Angle apparent et nombre capillaire . . . . .	12
1.1.2 Angles de mouillages dynamiques . . . . .	14
1.2 La transition dynamique de mouillage . . . . .	14
1.2.1 Entraînement d'un film de liquide . . . . .	15
1.2.2 Singularités à la ligne de contact . . . . .	17
1.3 Objectifs et plan de la thèse . . . . .	18
<b>2 Étalement d'une émulsion</b>	<b>19</b>
2.0.1 Motivations . . . . .	20
2.1 Le dispositif d'étalement . . . . .	20
2.2 De l'étalement partiel à l'étalement total . . . . .	23
2.2.1 Phénoménologie . . . . .	23
2.2.2 Diagrammes de phases . . . . .	24
2.2.3 Un critère de transition pour l'étalement, le nombre capillaire $Ca$ . . . . .	25
2.2.4 Rhéologie des émulsions . . . . .	26
2.2.5 Définition d'un critère de transition pour les fluides à seuil . . . . .	27
2.3 Déstabiliser une émulsion par l'étalement . . . . .	31
2.3.1 Inversion de l'émulsion en dessous de la transition à l'étalement ( $h < h_c$ ) . . . . .	31
2.3.2 Dynamique de mûrissement : le cas de l'émulsion d'huile de ricin . . . . .	35
2.4 Étalement d'une émulsion : une variété de dépôts . . . . .	38
2.4.1 Dépôts engendrés par la déstabilisation de l'émulsion de ricin . . . . .	38
2.4.2 Dépôts engendrés par la déstabilisation de l'émulsion de silicone . . . . .	39
2.4.3 Cas d'une émulsion plus complexe : une dispersion de silicone avec du glycerol . . . . .	40
2.5 Bilan . . . . .	42
2.6 Annexe : Article publié . . . . .	42

<b>3</b>	<b>Étalement d'une Solution de Polymères</b>	<b>55</b>
3.0.1	Motivations . . . . .	56
3.1	Le dispositif d'étalement . . . . .	56
3.2	Étalement d'un fluide visco-élastique modèle . . . . .	58
3.2.1	Une ligne de contact instable . . . . .	58
3.2.2	Diagrammes de phases et domaines d'existence des filaments . . . . .	60
3.2.3	Stabilité des filaments . . . . .	68
3.2.4	Discussion de la sélection d'une longueur d'onde moyenne $\lambda$ . . . . .	72
3.3	Contrôler l'instabilité pour texturer une surface : applications . . . . .	77
3.3.1	Dépôts anisotropes de particules . . . . .	77
3.3.2	Filtrer une solution de particules . . . . .	78
3.3.3	Étirer des brins d'ADN . . . . .	79
3.4	Bilan . . . . .	80
3.5	Annexe : Article publié . . . . .	81
	<b>Conclusion de l'étude de l'étalement</b>	<b>89</b>
<b>4</b>	<b>Annexe : Étude de la rhéologie extensionnelle d'une solution de particules Non-Browniennes.</b>	<b>91</b>
4.0.1	Motivations . . . . .	92
4.1	Partie expérimentale . . . . .	92
4.1.1	Protocole de préparation des solutions . . . . .	92
4.1.2	Dispositif d'étude de la rupture . . . . .	92
4.2	Rhéologie du mélange polymère-particules non Browniennes . . . . .	93
4.2.1	Mesure de la viscosité de cisaillement . . . . .	93
4.2.2	Étude de la viscosité élongationnelle : rupture et effets conjoints du polymère et des particules . . . . .	94
4.3	Étalement de la solution polymères-particules : premiers dépôts . . . . .	98
4.4	Article publié . . . . .	99
	<b>Bibliographie</b>	<b>106</b>

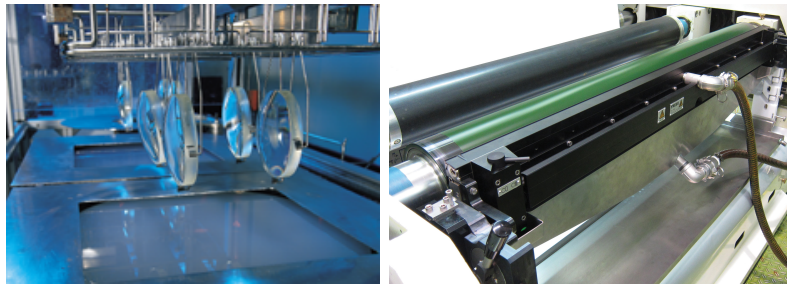
# Préambule

Quotidiennement, nous étalons des fluides sur des surfaces variées. Ces fluides peuvent être de natures très différentes, mais la plupart, issus de l'industrie, sont composés d'un grand nombre de constituants, les rendant par nature "complexes" ou "non-newtoniens". Peindre un mur, étaler de la mayonnaise sur une tranche de pain, étaler du ciment à la truelle ou encore appliquer de la crème sur la peau, ne sont que quelques exemples, tirés de notre vie quotidienne, impliquant l'étalement de fluides complexes sur une surface (Figure 1). Sur le plan industriel, les techniques de déposition mises au point pour recouvrir une



**FIGURE 1** – Exemples impliquant l'étalement de fluides de natures différentes et utilisés dans notre vie quotidienne. Du recouvrement d'une surface par de la peinture, en passant par le tirage d'une dalle de béton dans le BTP, jusqu'à l'étalement d'une crème de soin pour le visage, la déposition de fluides complexes est omniprésente. Photographies extraites de [1–3].

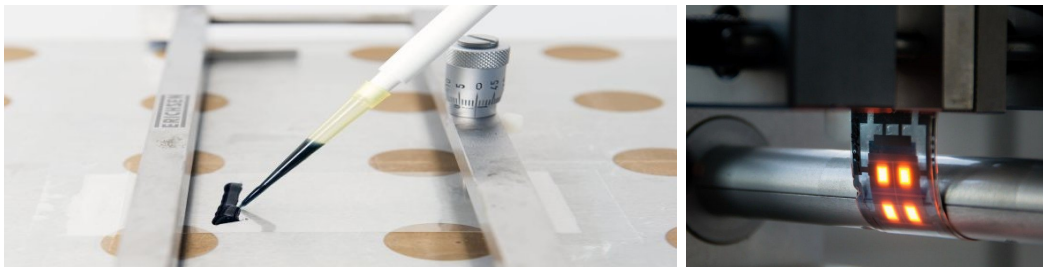
surface par un fluide sont nombreuses. Le spin coating, le dip coating, le spray coating ou encore le blade coating sont des techniques couramment utilisées (voir figure. 2). Un des enjeux majeurs est de contrôler la quantité de liquide déposée ou extraite, l'épaisseur de la couche finale présente sur le support pouvant jouer un rôle essentiel dans son fonctionnement. C'est le cas par exemple du traitement de verres optiques, obtenus par trempage. Cette technique, dite du "dip coating" (cf. illustration de la figure 2), consiste à remonter à vitesse contrôlée un substrat immergé dans un bain de liquide. Dans ce cas, la théorie de Landau, Levich [4] et Derjaguin [5] prédit notamment que l'épaisseur déposée suit une loi de puissance  $2/3$  avec la vitesse d'extraction du substrat dans le cas d'un fluide mouillant totalement la surface. Un des enjeux actuels est de développer une nouvelle génération de matériaux pour l'électronique organique. Ces matériaux se basent sur des constituants peu onéreux et ont l'avantage d'être fins, légers, flexibles et respectueux de l'environnement. Le coût de fabrication est aussi important que l'efficacité et la durée de vie du produit, et en ce sens, l'impression de couches fonctionnelles à partir de solutions



**FIGURE 2** – Deux exemples de techniques de recouvrement d'un solide par un liquide. **À gauche.** Le dip coating est un procédé majoritairement utilisé dans le traitement de petites surfaces comme les verres optiques (photographie extraite de [6]). **À droite.** Le blade coating ou le doctor blade est une technique privilégiée dans le cas où de plus grandes surfaces doivent être recouvertes, mais aussi pour des questions de rendement (photographie extraite de [7]).

conductrices est une voie prometteuse dans la fabrication de ces composés électroniques organiques. L'étalement de solutions polymériques conductrices [8] (qui utilisent de l'eau comme solvant) par la technique de blade coating est envisageable pour l'impression de couches fonctionnelles en quantité industrielle. Cette technique, qui implique l'étalement de la solution par une lame se déplaçant vis-à-vis du substrat, est la voie investiguée ici. Les photographies de la figure 3 illustrent des exemples non exhaustifs d'applications industrielles.

Bien que l'entraînement de fluides simples sur une surface ait fait l'objet de nombreuses



**FIGURE 3** – Exemple d'application à l'impression d'une encre organique conductrice. La formation d'une nouvelle génération de composants électroniques à partir de matériaux organiques est possible en étalant des solutions de polymères conductrices via la technique du blade coating. La formation de films transparents, flexibles et conducteurs ouvrent la voie à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique (éclairage, écrans,...)

études expérimentales [9–11] et théoriques [11–13] ces dernières années, beaucoup reste à comprendre dans les nombreux paramètres physiques intervenants lors de l'étalement. La dynamique de la ligne de contact, la transition au mouillage, les propriétés du substrat ou encore le rôle de la rhéologie du fluide sont autant de points fondamentaux, et qui demeurent partiellement incompris, dans le processus de mouillage dynamique et le contrôle du dépôt final. Pour répondre à ces questions, les études passées se sont majoritairement portées sur des fluides simples [14, 15]. Concernant l'étalement de fluides complexes, la majorité des études se sont principalement intéressées à décrire théoriquement et expérimentalement l'effet de la rhéofluidification d'une solution de polymères sur l'épaisseur du

film déposé (*e vs Ca*) [16–18]. Récemment, Maillard *et ses co-auteurs* [19, 20], ont revisité l’expérience du dip coating avec un gel, regardant l’influence du seuil sur le processus d’entraînement et notamment sur l’épaisseur finale du film entraîné. Dans ce cadre, cette thèse présente un dispositif expérimental d’étalement simple permettant d’imager les solutions au cours de leur étalement. L’originalité réside dans le choix des solutions étudiées ; des fluides complexes modèles. L’étude de l’étalement de fluides à seuil rhéofluidifiants et de solutions visco-élastiques est, en effet, indispensable pour mieux comprendre l’influence de la rhéologie sur le processus d’étalement dans un cadre plus général que celui des fluides simples.





# Chapitre 1

## Introduction : L'étalement de fluides

### Sommaire

---

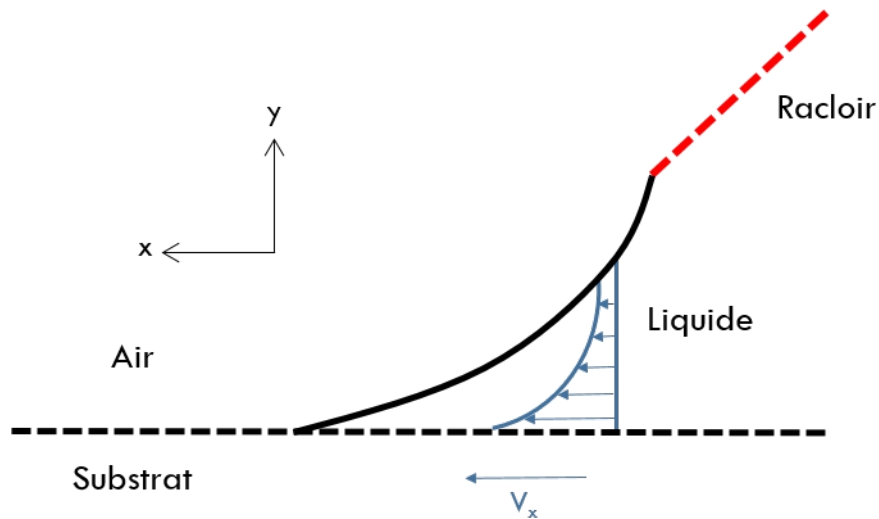
<b>1.1</b>	<b>Ligne de contact dynamique . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1.1	Angle apparent et nombre capillaire . . . . .	12
1.1.2	Angles de mouillages dynamiques . . . . .	14
<b>1.2</b>	<b>La transition dynamique de mouillage . . . . .</b>	<b>14</b>
1.2.1	Entraînement d'un film de liquide . . . . .	15
1.2.2	Singularités à la ligne de contact . . . . .	17
<b>1.3</b>	<b>Objectifs et plan de la thèse . . . . .</b>	<b>18</b>

---

## 1.1 Ligne de contact dynamique

### 1.1.1 Angle apparent et nombre capillaire

L'étalement d'un liquide sur une surface peut se réaliser de manière spontanée grâce aux forces capillaires. Mais lorsqu'à l'équilibre thermodynamique, un fluide ne mouille pas spontanément une surface, son étalement peut être forcé en présence d'une force extérieure. Dans les expériences que nous décrirons, la force extérieure mise en jeu est celle imposée par le racloir sur le liquide. Lorsqu'on cherche à étaler un fluide sur un substrat, le substrat peut-être mis en mouvement vis-à-vis du racloir fixe (comme ce sera le cas dans notre expérience), ou inversement. Ce forçage induit le déplacement du liquide sur la surface, entraînant le mouvement de sa ligne de contact. L'exemple présenté en figure 1.1 illustre le profil de vitesses mis en jeu, dans une situation où la ligne de contact d'un fluide est tirée par le substrat à faible vitesse. Dans cette situation, le ménisque est en mouillage partiel vis-à-vis du substrat, et semble glisser. Dans ce cadre, les conditions

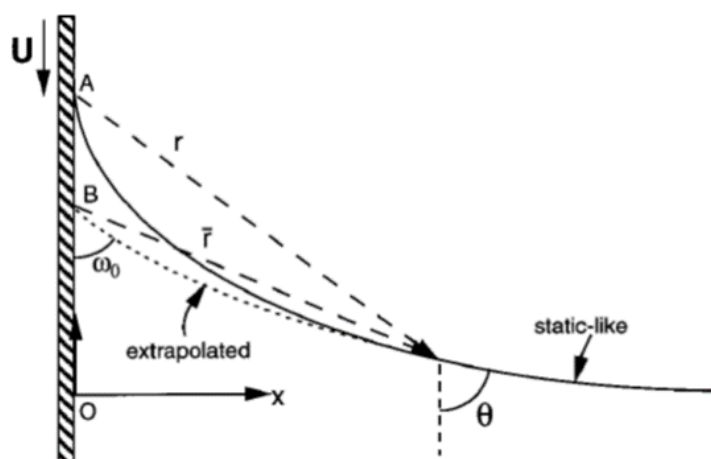


**FIGURE 1.1** – Champ de vitesses lors de l'expérience de blade coating d'un liquide mouillant partiellement le substrat. Le liquide est mis en mouvement par le substrat solide mobile, qui se déplace vers la gauche à une vitesse  $V_x$ . Le fluide forcé se déplace à la vitesse  $V_x$  au niveau du substrat, et à une vitesse réduite (la contrainte visqueuse  $\sigma$  s'annule) au niveau de la surface libre.

aux limites habituelles imposent une vitesse maximale au niveau du substrat (la plaque met en mouvement le liquide) et une vitesse réduite au niveau de la surface libre du liquide (le profil de vitesse est vertical car la contrainte visqueuse  $\sigma$  s'annule). Lorsqu'on tend à s'approcher de la ligne de contact fluide/solide, la hauteur de liquide tend vers zéro, contraignant le gradient de vitesses à diverger [21, 22] en ce point. Les contraintes visqueuses  $\sigma$  s'écrivent :

$$\sigma = \eta \frac{\partial V_x}{\partial y} \quad (1.1)$$

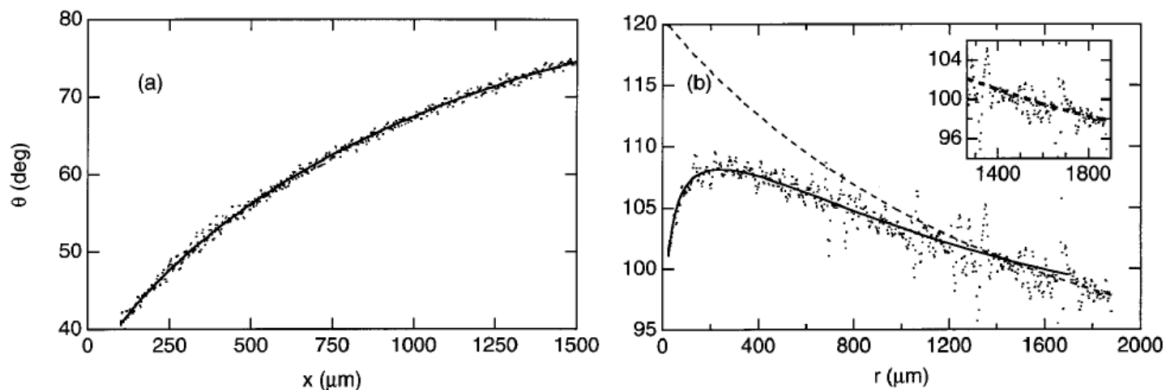
Avec  $V_x$  la vitesse du fluide et  $y$  la hauteur de fluide sur l'axe vertical à l'écoulement. Si le gradient de vitesses tend à diverger, ceci induit également la divergence des contraintes visqueuses selon la relation 1.1. Cette divergence impliquerait alors un blocage de la ligne de contact et donc un entraînement parfait de la ligne de contact par le déplacement du substrat, ce qui n'est pas le cas dans cette situation. Cette problématique a été en partie levée par Voinov et Cox [23, 24], en introduisant une longueur de glissement  $\alpha$ , appelée aussi longueur de Navier. Cette longueur représente la distance sous le substrat à laquelle la vitesse du fluide s'annule. Elle permet de définir un gradient de vitesses au point de singularité et d'éviter la divergence de la contrainte visqueuse. Cette longueur peut varier typiquement de quelques longueurs moléculaires (dizaine de nm) aux longueurs caractéristiques de la rugosité du substrat (mm). L'équilibre entre les forces capillaires et visqueuses au cours de l'étalement doit donc s'effectuer sur ces échelles, ce qui implique que l'angle de contact de l'interface doit dépendre de la distance à laquelle on se situe de l'interface liquide/gaz. Ramé et Garoff [25] ont mesuré expérimentalement, en immergeant un cylindre



**FIGURE 1.2** – Expérience de Ramé et Garoff. Un cylindre est immergé dans un bain de liquide à la vitesse  $U$ . L'angle  $\theta$  du ménisque par rapport au substrat est étudié en fonction de  $U$ .

dans un bain de liquide (cf. fig. 1.2), le profil spatial adopté par le ménisque liquide-air, au repos et en mouvement. La figure 1.3 montre ces résultats expérimentaux. La figure de gauche montre la forme que prend le profil à l'équilibre, alors que le graphique de droite montre la forme adoptée par le ménisque dynamique. La variation de l'angle de contact  $\theta$  n'est pas monotone. L'angle  $\theta$  croît en s'éloignant de la ligne de contact, pour finir par décroître et se raccorder au bain de liquide ( $\theta = 90^\circ$ ). Ces expériences montrent clairement que l'angle de contact apparent du ménisque dépend de la dynamique de la ligne de contact et des forces intervenant aux différentes échelles. La grandeur sans dimension décrivant la balance entre forces visqueuses et capillaires est le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\eta V_x}{\gamma} \quad (1.2)$$



**FIGURE 1.3** – Forme de l’interface prise par l’huile de silicone au cours de son entrainement lors de l’expérience de dip coating. L’angle  $\theta$  du ménisque vis-à-vis du substrat est tracé en fonction de la distance (horizontale) à la ligne de contact  $x$  et  $r$ . (**À gauche**) Angle du ménisque  $\theta$  vis-à-vis du substrat statique ( $Ca=0$ ) et (**À droite**) dans le cas d’un ménisque dynamique  $Ca = 0.1$ . Extrait de [25].

Avec  $V_x$  la vitesse de sortie de la plaque,  $\eta$  la viscosité de la solution et  $\gamma$  la tension de surface du liquide. Le nombre capillaire est donc un paramètre clé pour les lignes de contact dynamiques. Dans beaucoup de situations, où le nombre capillaire  $Ca$  reste faible, la connaissance de l’angle de contact apparent  $\theta$ , suffit à décrire la dynamique du problème. Citons par exemple, le cas de l’étalement d’une goutte [26] ou du ruissellement d’une goutte [27, 28] sur un plan incliné.

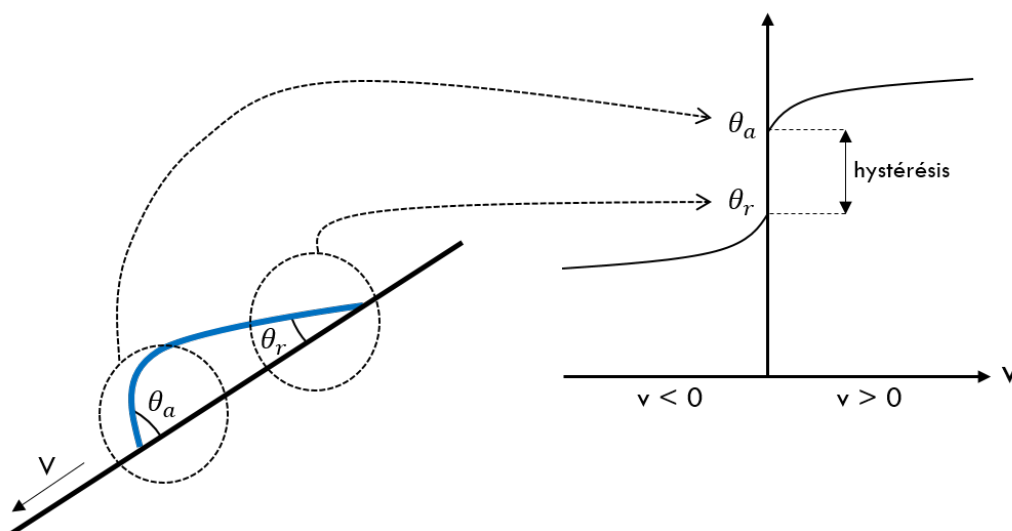
### 1.1.2 Angles de mouillages dynamiques

Pour un liquide se déplaçant vis-à-vis du substrat, l’angle varie selon l’avancée ou la reculée de la ligne de contact ; on parle alors d’angle effectif ou dynamique. La figure 1.4 illustre une situation où une goutte de liquide glisse sur un substrat incliné. Lorsque la vitesse de la goutte de fluide augmente, l’angle effectif d’avancée  $\theta_a$  augmente alors que l’angle de contact de recul  $\theta_r$  diminue. Au repos, leurs valeurs diffèrent légèrement et marquent une hystérésis<sup>1</sup>. L’hystérésis est la différence entre les angles d’avancées  $\theta_a$  et de reculés  $\theta_r$ , dans la limite où la vitesse de déplacement  $v$  tend vers 0.

## 1.2 La transition dynamique de mouillage

Étaler un fluide décrit une situation particulière où un liquide est forcé à recouvrir une surface alors qu’il ne mouille pas spontanément la surface à l’équilibre thermodynamique (situation de mouillage partiel). Les dispositifs d’étalement peuvent imposer une force suffisamment importante pour pousser le système loin de son équilibre et le faire transiter vers un état de mouillage dynamique.

1. La rugosité, les défauts ou encore la propreté du substrat sont autant de paramètres qui interviennent sur la valeur de l’hystérésis de l’angle de contact.



**FIGURE 1.4** – Hystérésis de l’angle de contact de la goutte ruisselant sur un plan incliné. Les angles d’avancée et de reculée sont définis respectivement à l’avant et à l’arrière de la goutte dans le sens d’avancée imposé par la gravité. Lorsque  $v$  augmente, l’angle d’avancée  $\theta_a$  augmente et l’angle de recul  $\theta_r$ , qui voit  $-v$ , diminue.

### 1.2.1 Entraînement d’un film de liquide

Un des moyens les plus simples pour déposer un film liquide sur une surface est la technique du dip coating. Pour comprendre le processus de recouvrement dynamique d’un fluide sur une surface, intéressons-nous à cette technique, initialement étudiée par Goucher et Ward [29]. Celle-ci consiste à plonger un substrat dans un bain de liquide et à l’en extraire à vitesse contrôlée. La surface du bain de liquide est déformée par la présence du solide sur une distance égale à la longueur capillaire<sup>2</sup>  $l_c$ , et forme un ménisque avec le substrat. Le rattachement de la ligne de contact au substrat définit un angle de contact au repos  $\theta$ . Le système peut adopter plusieurs comportements en fonction de la vitesse d’extraction de la plaque (se référer à la figure 1.5). Dans le cas où le fluide mouille complètement le substrat, les premières expériences de [29], montrent que la vitesse d’extraction du liquide pilote l’épaisseur finale du film déposé. Landau, Levich et Derjaguin [4, 30] établissent théoriquement un peu plus tard la loi d’échelle de l’épaisseur  $e$  déposée en fonction du nombre capillaire  $e \sim l_c Ca^{2/3}$ .

Dans le cas où le fluide ne mouille que partiellement le substrat, la situation est plus complexe. Pour de faibles vitesses  $V_x$  de sortie de la plaque du bain de liquide, les effets capillaires dominent sur ceux de la viscosité. Le liquide minimise son énergie de surface, et s’oppose à la création d’une nouvelle surface en résistant à la déformation provoquée par l’entraînement de la plaque. L’angle statique initial du ménisque diminue pour alors devenir un angle de reculée (cf. figure 1.5 du centre) et le liquide monte légèrement sur le

2. La forme du ménisque est le résultat de la balance entre la tension de surface  $\gamma$  et de la gravité  $g$ . Cette balance est gouvernée par une longueur caractéristique  $l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ , dont l’ordre de grandeur est typiquement le mm.

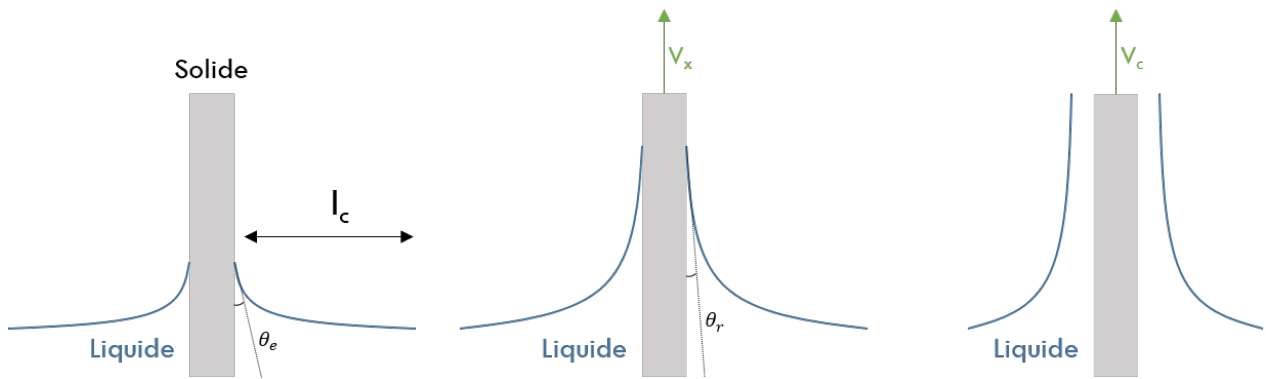


FIGURE 1.5 – Expérience du dip coating.

substrat, pour atteindre une position stationnaire tant que la vitesse reste suffisamment faible [15]. Si la vitesse d'extraction de la plaque augmente, les forces visqueuses vont cette fois-ci dominer les forces capillaires. L'angle de reculée diminue pour tendre vers une valeur nulle (cf. fig 1.6, droite). L'état stationnaire cesse alors d'exister et le liquide est progressivement entraîné sur la plaque sortant du bain : il y a recouvrement de la surface par le liquide (figure 1.5, droite). Il existe donc dans ce cas, une vitesse d'extraction seuil ou critique, pour laquelle le système transite d'un état de mouillage partiel à un état de mouillage total du substrat par la solution. De nombreuses études théoriques se sont

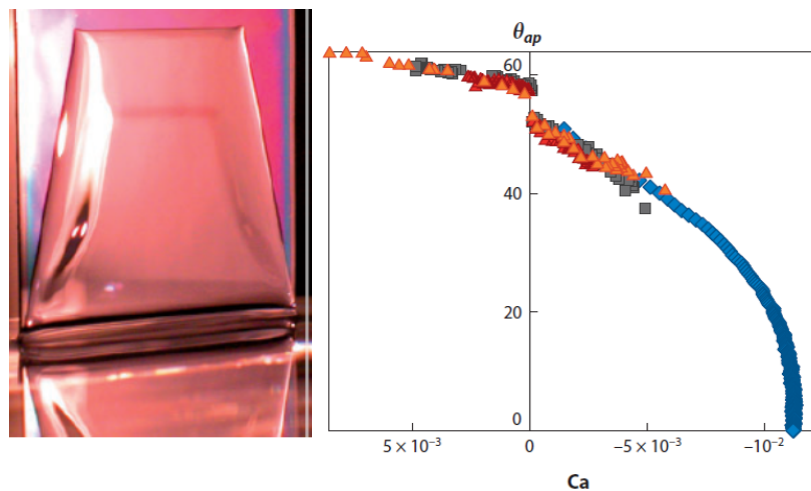


FIGURE 1.6 – À gauche Expérience du dip coating : une plaque (substrat) est initialement plongée dans un bain de liquide et retirée progressivement à vitesse constante. À droite Critère de transition à l'étalement d'un fluide Newtonien non-mouillant lors d'une expérience de dip coating : l'angle de contact  $\theta$  de la solution vis-à-vis du substrat est généralement reporté en fonction du nombre Capillaire  $Ca$ . La chute de  $\theta$  vers 0, définit une valeur de vitesse de transition pour laquelle le fluide se dépose sur la plaque. Extraits de [12].

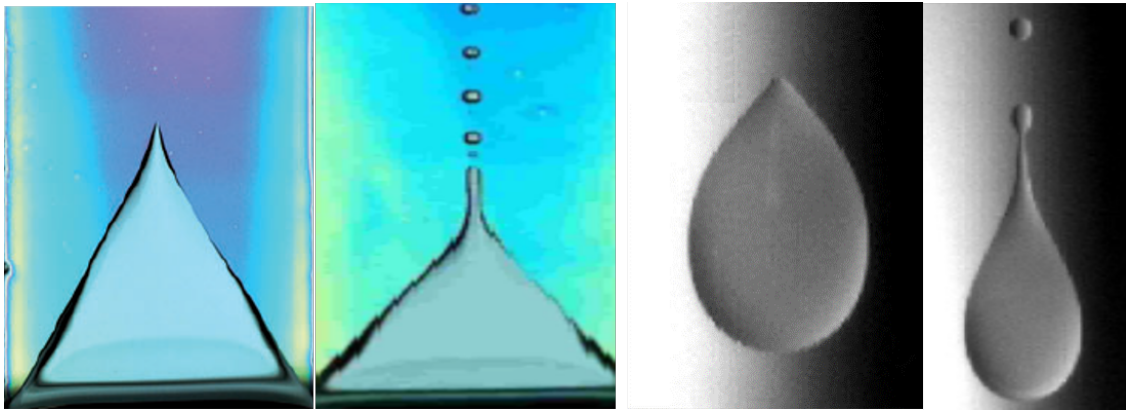
attelées à donner une description théorique de la transition d'entraînement en considérant la dissipation visqueuse localisée au point de la ligne triple. Ce problème équivaut à une situation où l'interface cherche à réduire son énergie libre, sa dynamique étant pilotée par son angle de contact apparent [14, 15, 24, 31–33]. Les modèles prédisent un angle de

contact recédant diminuant avec la vitesse. Néanmoins, en incluant les effets visqueux, à toutes les échelles, la transition vers le recouvrement total du liquide sur le solide est prédite à partir d'une valeur seuil du capillaire critique  $Ca_c$  [13, 34, 35] : c'est la situation observée expérimentalement dans l'expérience du dip coating (voir figure 1.6).

### 1.2.2 Singularités à la ligne de contact

Cependant, pour des vitesses proches de la valeur de transition à la formation d'un film liquide, les expériences de Blake et Ruschak [14] montrent que la ligne de contact tirée lors de l'extraction d'un film photographique du bain de liquide, peut adopter une forme particulière en V. Cette forme est une caractéristique générale des lignes de contact proches d'une transition (voir fig. 3.12).

La figure 3.12 illustre deux expériences différentes où la ligne de contact adopte une forme



**FIGURE 1.7** – Plusieurs expériences montrant la formation d'un V au niveau de la ligne de contact et de l'émission de gouttelettes à partir du coin de liquide à plus fortes vitesses. (**À gauche**) Cas de l'expérience du dip coating, photo extraite de [11] et (**À droite**) d'une goutte de liquide ruisselant sur un plan incliné (photographies extraites de [28]).

en coin (dip coating et goutte ruisselante sur un plan incliné [28, 36]), qui se met à perler à sa pointe, à plus fortes vitesses. La formation de cette singularité a d'abord été décrite par Blake et Ruschak [14]. La ligne de contact cherche à retarder sa transition dynamique au mouillage en s'inclinant. L'inclinaison de la ligne de contact lui permet de réduire sa vitesse normale :

$$V_n \sim V_x \sin \Phi \quad (1.3)$$

avec  $\Phi$  l'angle du coin de liquide. Autrement dit, le fluide se déplaçant au niveau de la ligne de contact à une vitesse proche de  $V_n$  [28], sa vitesse effective est réduite d'un facteur  $\sin \Phi$ . Dans le cas de la formation d'un coin de liquide à l'arrière d'une goutte ruisselant sur un plan incliné (cf. fig. 3.12, droite), Limat et Stone [37] ont développé une solution décrivant la forme tridimensionnelle de l'interface permettant d'expliquer la transition vers la formation de gouttelettes.



### 1.3 Objectifs et plan de la thèse

Si les différentes transitions de mouillages dynamiques ont été largement explorées théoriquement et expérimentalement dans le cas de l'expérience du dip coating, et pour des fluides simples, ces régimes n'ont que très peu été étudiés dans le cas de fluides dont la rhéologie est plus complexe. On voit que la nature de la transition au mouillage dynamique est une question fondamentale pour comprendre le processus d'étalement. Il apparaît également que pour des valeurs du nombre capillaire  $Ca$  proches de la transition, des phénomènes d'instabilités de la ligne de contact apparaissent. Si l'ensemble des études ont majoritairement décrit ces phénomènes dans le cas de fluides newtoniens, qu'en est-il pour des fluides non-newtoniens et le rôle de leur rhéologie dans le mécanisme de mouillage dynamique ?

Cette thèse a pour ambition de s'intéresser à l'entraînement de différents fluides complexes modèles sur une surface, par un dispositif simple d'étalement. Pour tester le rôle de la rhéologie dans le processus d'entraînement et d'étalement, deux grandes familles des fluides complexes modèles ont été étudiées :

- le chapitre 2 s'intéressera à l'étalement d'émulsions modèles (o/w) qui ont les propriétés de posséder un seuil de contrainte et d'être rhéofluidifiantes.
- une solution modèle de polymères fera l'objet du chapitre 3. Ce type de fluide "visco-élastique" a la propriété de se comporter à la fois comme un fluide parfaitement élastique et un fluide visqueux newtonien.
- enfin, le chapitre 4 s'intéresse à l'étude rhéologique préliminaire d'un mélange d'une solution de polymères/particules, pouvant offrir des applications intéressantes pour son étalement.

# Chapitre 2

## Étalement d'une émulsion

### Sommaire

---

2.0.1	Motivations . . . . .	20
<b>2.1</b>	<b>Le dispositif d'étalement . . . . .</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>De l'étalement partiel à l'étalement total . . . . .</b>	<b>23</b>
2.2.1	Phénoménologie . . . . .	23
2.2.2	Diagrammes de phases . . . . .	24
2.2.3	Un critère de transition pour l'étalement, le nombre capillaire $Ca$ . . . . .	25
2.2.4	Rhéologie des émulsions . . . . .	26
2.2.5	Définition d'un critère de transition pour les fluides à seuil . . . . .	27
<b>2.3</b>	<b>Déstabiliser une émulsion par l'étalement . . . . .</b>	<b>31</b>
2.3.1	Inversion de l'émulsion en dessous de la transition à l'étalement ( $h < h_c$ ) . . . . .	31
2.3.2	Dynamique de mûrissement : le cas de l'émulsion d'huile de ricin . . . . .	35
<b>2.4</b>	<b>Étalement d'une émulsion : une variété de dépôts . . . . .</b>	<b>38</b>
2.4.1	Dépôts engendrés par la déstabilisation de l'émulsion de ricin . . . . .	38
2.4.2	Dépôts engendrés par la déstabilisation de l'émulsion de silicone . . . . .	39
2.4.3	Cas d'une émulsion plus complexe : une dispersion de silicone avec du glycerol . . . . .	40
<b>2.5</b>	<b>Bilan . . . . .</b>	<b>42</b>
<b>2.6</b>	<b>Annexe : Article publié . . . . .</b>	<b>42</b>

---

### 2.0.1 Motivations

Ce chapitre s'intéresse à l'étalement d'un fluide à seuil particulier, une émulsion. Une émulsion est par définition un système fluide dans lequel des gouttes de fluide sont dispersées dans un autre liquide. Les fluides à seuil ont la particularité de pouvoir transiter d'un état où le fluide ne s'écoule pas au repos (état solide) et à se mettre à couler lorsqu'une valeur seuil de contrainte lui est appliquée. Un grand nombre de systèmes fluides que nous utilisons au quotidien obéissent à cette définition. L'industrie utilise largement ces fluides pour leurs propriétés particulières dans les domaines pharmaceutique, cosmétique, agro-alimentaire, et pour les formulations de peintures ou d'encre, par exemple. D'ailleurs, l'étalement d'émulsions intervient lors de l'impression de journaux ou pour l'obtention de composés électroniques tels que des panneaux solaires [38] ou des OLEDs [8]. D'intéressantes perspectives concernent l'étalement de dispersions de composés fonctionnels, comme les nanotubes de carbone [39], pour obtenir des matériaux aux propriétés électriques et mécaniques remarquables.

Dans ce chapitre, notre choix s'est porté sur l'étude de deux émulsions modèles d'huile dans l'eau (o/w) : (i) une émulsion d'huile de ricin stabilisée par un surfactant ionique et (ii) une émulsion d'huile de silicone stabilisée dans ce cas par un surfactant non-ionique<sup>1</sup>. Le choix de deux phases dispersées différentes permettra de changer et de tester des propriétés de mouillage différentes vis-à-vis du substrat. Ces émulsions ont fait l'objet de précédentes études et leur rhéologie est connue [40,41] : en plus de posséder une contrainte seuil, les émulsions étudiées ont un caractère rhéofluifiant, c'est à dire que leur viscosité décroît avec le taux de déformation. Avec une géométrie simple de racloir, une lame rigide (technique dite du blade coating), nous montrerons l'influence de ces propriétés rhéologiques remarquables lors de l'étalement de ces deux émulsions.

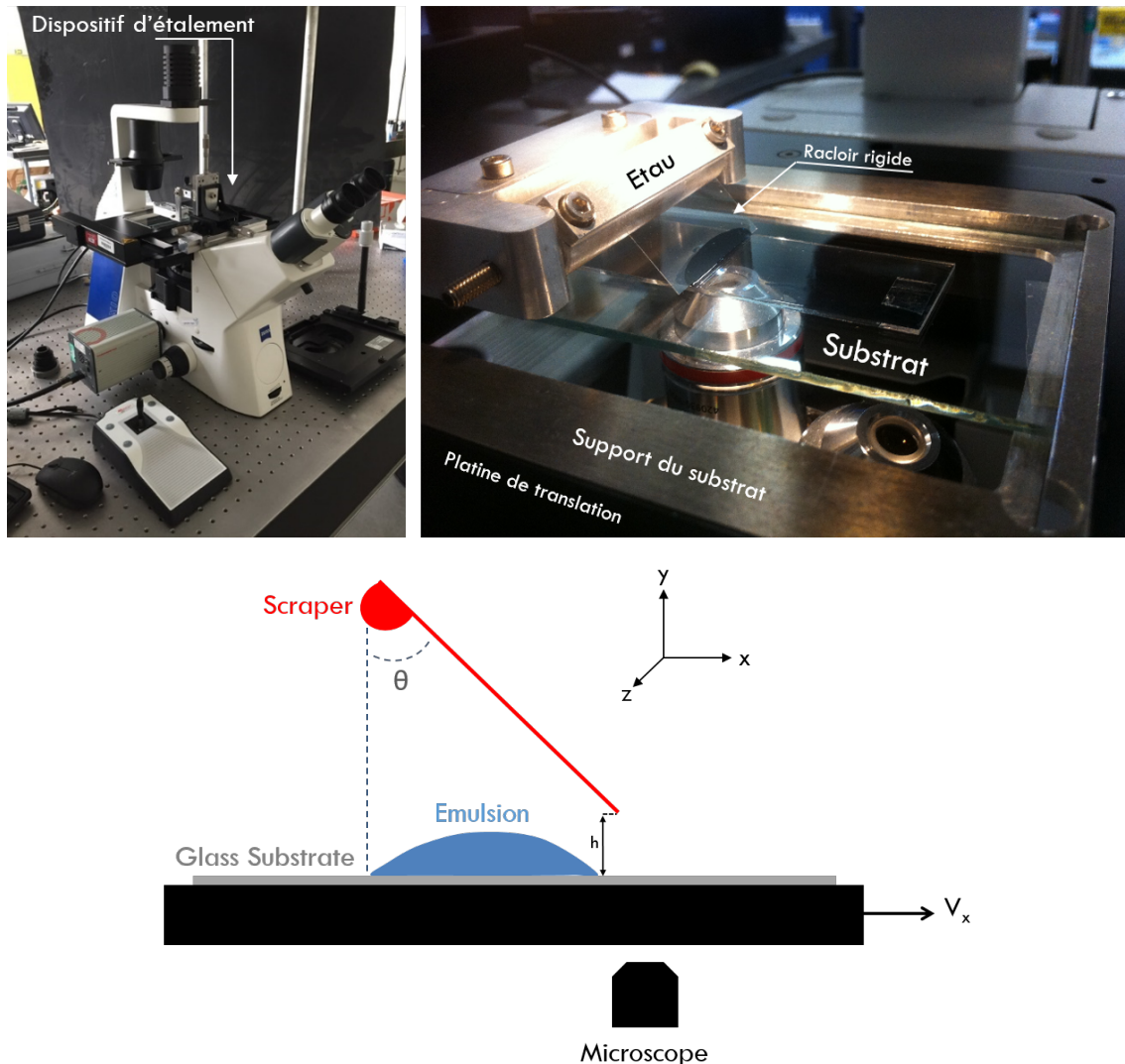
## 2.1 Le dispositif d'étalement

Le dispositif est inspiré de précédents travaux menés sur le mouillage forcé de fluides newtoniens [10,42]. Il a été entièrement conçu durant cette thèse et fabriqué par le service mécanique du laboratoire. Le dispositif est présenté schématiquement en figure 2.1. Il se compose d'une platine de translation micrométrique manuelle permettant le contrôle de la hauteur du racloir vis-à-vis du substrat (axe  $z$ ) et de la direction perpendiculaire (axe  $y$ ) à l'étalement (axe  $x$ ). Un étau sur un axe de rotation permet d'y insérer le type de racloir souhaité (décrits dans les sections suivantes) et d'assurer le contrôle de son angle  $\theta$  par rapport à la verticale. Une platine de translation micrométrique motorisée<sup>2</sup> assure le déplacement du substrat de verre (dimensions : 15 x 6cm<sup>2</sup>) sous le racloir. L'ensemble

1. Les surfactants utilisés et la préparation des émulsions sera détaillée dans la suite

2. Märzhäuser Wetzlar

du dispositif d'étalement est monté sur un microscope inversé<sup>3</sup>. Ce montage nous permet d'accéder aux différentes techniques de microscopie pour visualiser l'écoulement du fluide au cours de son étalement et à l'endroit voulu (au niveau du racloir, en amont ou en aval). La configuration d'étalement étudiée au cours de ce chapitre est la technique dite



**FIGURE 2.1** – Photographies et schéma (non à l'échelle) du montage expérimental. Le fluide est déposé derrière le racloir sur le substrat (verre) qui peut être déplacé à des vitesses de  $0.1\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $10\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La hauteur ( $h$ ) et l'angle ( $\theta$ ) du racloir rigide sont ajustables micrométriquement. L'ensemble est monté sur un microscope inversé.

du "blade coating" ou encore appelée "doctor blade". Elle consiste à utiliser un racloir rigide, qui se compose ici d'une lamelle de verre de microscope (dimensions :  $24 \times 60\text{mm}^2$  et  $130 - 160\mu\text{m}$  d'épaisseur). Celle-ci est introduite dans "l'étau" précédemment décrit, dont l'angle  $\theta$  par rapport à la verticale a été fixé à  $45^\circ$ . La hauteur de référence ( $z=0$ ) et l'horizontalité du racloir vis-à-vis du substrat sont initialement réglés en imageant l'extrémité du racloir de façon nette sur la surface supérieure du substrat. La solution à

3. Zeiss Observer A1

étaler est déposée sur le substrat, sous le racloir, à l'aide d'une pro-pipette afin de contrôler le volume initial introduit. Le substrat sur lequel les solutions ont été étalées durant cette étude est une lame de verre taillée aux dimensions  $6 \times 15\text{cm}^2$  et de 2 mm d'épaisseur.

## Préparation des émulsions

Deux différents types d'émulsions ont été réalisés au cours de cette étude : (i) une émulsion à base d'huile de ricin et (ii) une émulsion à base d'huile de silicone, toutes deux dispersées dans une phase continue d'eau. Les surfactants utilisés, nécessaires à la stabilisation de l'émulsion sont le sodium dodecyl sulfate (SDS<sup>4</sup> à 2% de la masse totale) pour l'émulsion d'huile de ricin, et le tergitol NP7<sup>5</sup> (3%) dans le cas de l'émulsion d'huile de silicone. Le SDS est un surfactant anionique, dont la formule chimique est donnée en figure 2.2. Cette molécule est amphiphile : elle se compose d'une queue carbonée, hydro-

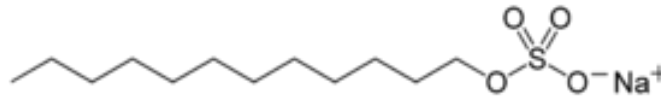


FIGURE 2.2 – Formule chimique du Sodium Dodécyl Sulfate (SDS).

phobe, et d'une tête polaire de type sulfate, hydrophile. Le Tergitol NP7 est, quant à lui, un surfactant non-ionique dont la formule chimique est donnée en figure 2.3.

Ces émulsions ont été préparées à partir de la méthode classique dite de la phase vis-

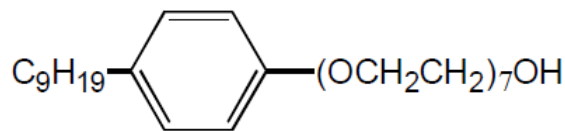


FIGURE 2.3 – Formule chimique du Tergitol NP7.

queuse : on ajoute progressivement la phase dispersée (huile de ricin ou huile de silicone) à la phase continue (eau/surfactant) tout en émulsifiant. L'émulsification est assurée par des émulsifieurs<sup>6</sup> à vitesses variables, dépendant de la taille des gouttes désirées et de la polydispersité. La fraction volumique de la solution mère  $\phi_{mere}$  atteinte est de 85%. Les émulsions à plus basses fractions volumiques en huile sont obtenues en diluant l'émulsion mère avec la phase continue.

4. De la société Sigma Aldrich

5. De la société Sigma Aldrich

6. IKA T18 et IKA Eurostar

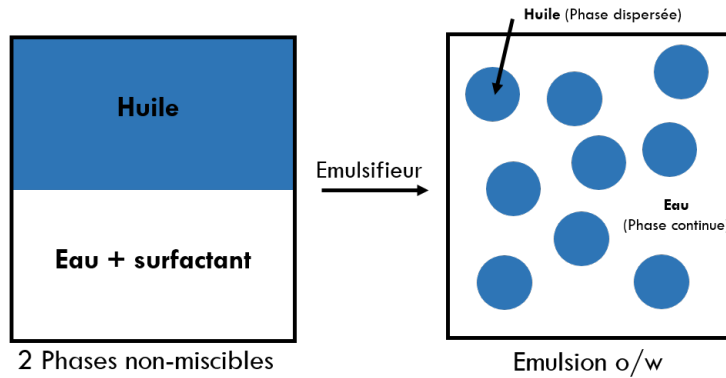


FIGURE 2.4 – Principe d’émulsification dans le cas d’une émulsion directe o/w.

## 2.2 De l’étalement partiel à l’étalement total

### 2.2.1 Phénoménologie

Connaissant leurs propriétés rhéologiques, intéressons-nous à présent à l’entraînement des émulsions par le dispositif d’étalement.

Le fluide est déposé derrière le racloir à volume contrôlé (1mL), et la platine de translation est mise en mouvement à une vitesse  $V_x$  pour que l’émulsion puisse être entraînée sur le substrat. On s’aperçoit que pour une hauteur de racloir inférieure à une valeur que l’on

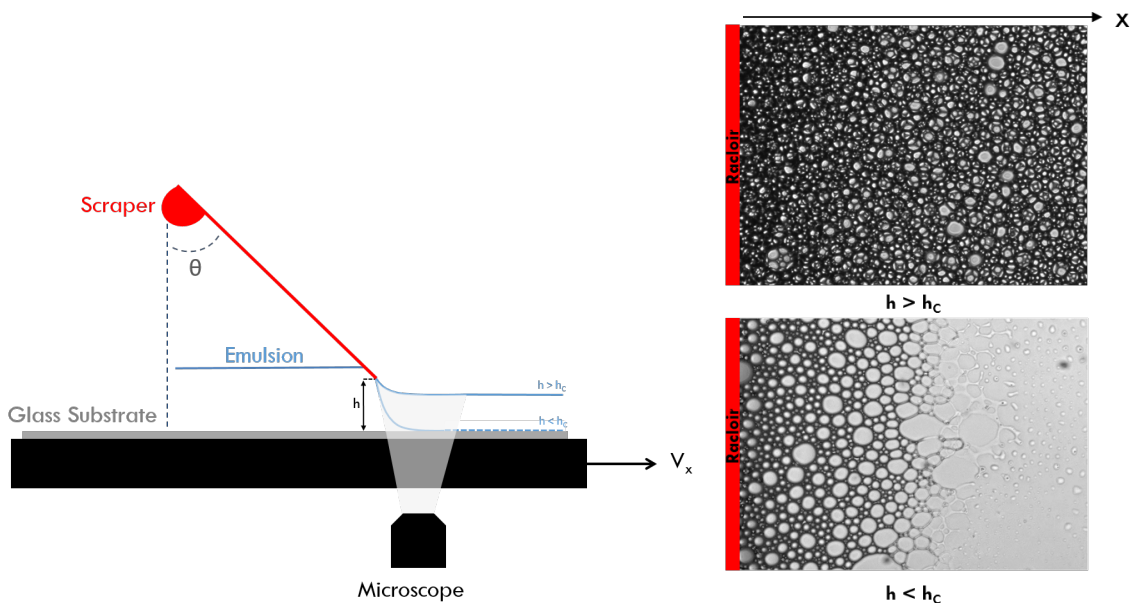
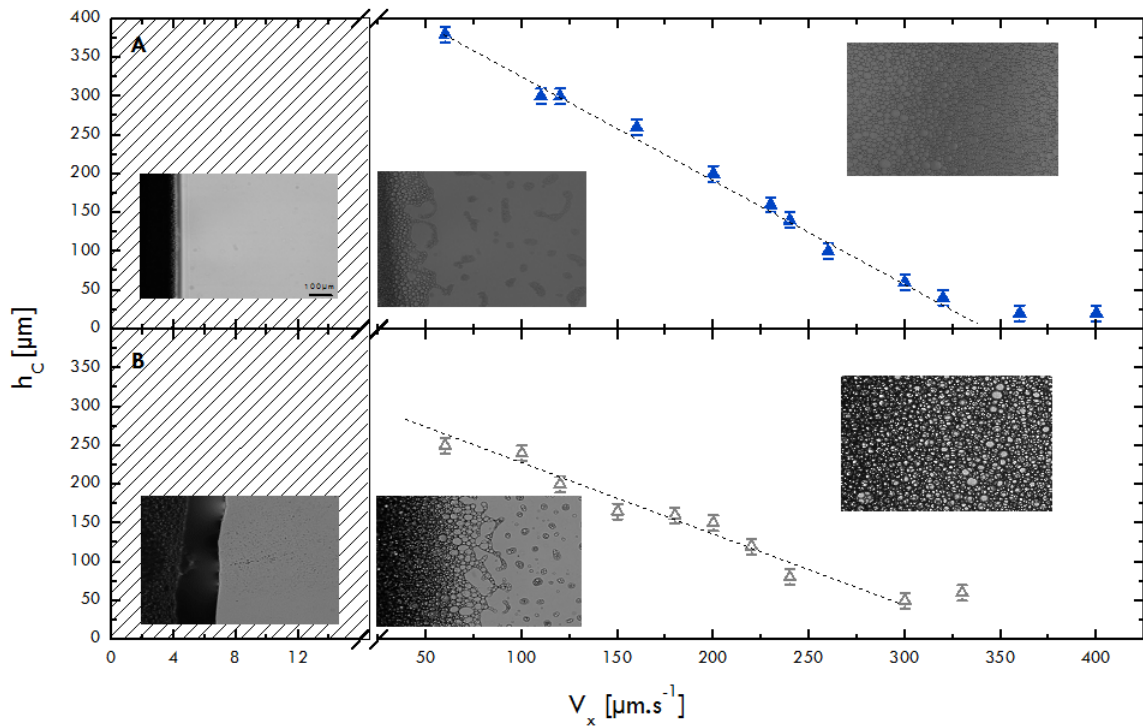


FIGURE 2.5 – Schéma du dispositif expérimental permettant l’étalement (vu de profil) et représentant les deux situations d’étalement : à une vitesse d’étalement donnée  $V_x = 100\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , l’émulsion ne s’étale que partiellement sur le substrat de verre pour une hauteur du racloir  $h < h_c$  (avec  $h_c$  hauteur critique de transition à l’étalement total), alors que pour  $h > h_c$ , l’émulsion s’étale de façon homogène sur la plaque de verre. Les photographies de droite illustrent les deux différents cas et sont obtenues en visualisant l’écoulement juste après le racloir rigide (en rouge).

nommera hauteur critique  $h_c$  par la suite, l'émulsion ne s'étale que partiellement sur le substrat. L'émulsion reste à une distance finie du racloir, proche de son extrémité (représentée en rouge sur les photographies de la figure 2.5) et forme un ménisque au voisinage de la lame. En augmentant la hauteur du racloir, la distance entre l'extrémité du racloir rigide et la région du ménisque augmente et cette distance ne devient plus mesurable : on transite vers un régime où l'émulsion recouvre totalement le substrat. Ces deux situations sont résumées dans le schéma 2.5, où le dispositif d'étalement apparaît de profil et les deux cas ( $h > h_c$  et  $h < h_c$ ) sont représentés pour une vitesse d'entraînement  $V_x$  du fluide fixée.

### 2.2.2 Diagrammes de phases



**FIGURE 2.6** – Diagrammes de phase d'étalement des émulsions : la hauteur critique  $h_c$  d'étalement en fonction de la vitesse d'étalement appliquée  $V_x$ . A) cas de l'émulsion de silicone et B) celui de l'émulsion de ricin. Les deux émulsions sont à une fraction volumique  $\phi = 85\%$ .

En reproduisant la même expérience pour d'autres vitesses d'entraînement, on remarque qu'une hauteur critique  $h_c$  définit encore la séparation entre les deux états<sup>7</sup>. On peut ainsi définir un couple de valeurs  $(h_c, V_c)$  pour lesquelles l'émulsion transite d'une situation où elle ne s'étale que partiellement sur le substrat vers un domaine de valeurs de hauteurs de lame plus élevées, où l'émulsion recouvre totalement le substrat. Les observations expérimentales sont regroupées dans la figure 2.6 pour l'ensemble des couples de

7. Étalement partiel et étalement total de l'émulsion sur le substrat

valeurs  $(h, V_x)$  et pour les deux systèmes d'émulsions étudiés. De manière tout à fait équivalente, si on fixe la hauteur  $h$  du racloir, il faut une vitesse d'entraînement de la platine, supérieure à une valeur de vitesse critique d'étalement  $V_c$  pour atteindre la transition. Ainsi, les conditions d'étalement des deux systèmes d'émulsions définissent un couple de points  $(h_c, V_c)$  décrivant une droite d'équation :

$$h_c = a(v_{lim} - V_c) \quad (2.1)$$

Avec  $h_c$  et  $V_c$  respectivement la hauteur critique et vitesse critique de transition du régime d'étalement partiel au régime d'étalement total de l'émulsion, et  $v_{lim}$  une vitesse limite ajustable. Le paramètre d'ajustement  $a$  prend les valeurs de 1.3s et 0.9s dans les figures 2.6.A et 2.6.B. tandis que  $v_{lim} = 340\mu\text{m.s}^{-1}$  pour l'émulsion de silicone (A) et  $350\mu\text{m.s}^{-1}$  pour l'émulsion d'huile de ricin (B). Ces paramètres dépendent des caractéristiques physiques des systèmes. Cette droite définit donc une frontière  $(h_c, V_c)$  (i) au-dessus de laquelle les émulsions entraînées recouvrent totalement le substrat (situation de mouillage total) et (ii) en-dessous de laquelle, elles ne recouvrent que partiellement la surface (situation de mouillage partiel).

### 2.2.3 Un critère de transition pour l'étalement, le nombre capillaire $Ca$

La situation décrite précédemment est analogue à ce que l'on a déjà pu évoquer en introduction, dans le cas d'une transition dynamique de mouillage pour les fluides simples dans l'expérience de dip coating. Dans ces expériences [9, 11, 14], les fluides newtoniens considérés ne mouillent que partiellement le substrat, comme c'est le cas ici pour les émulsions vis-à-vis de la plaque de verre<sup>8</sup>. La transition est cependant bien différente de celle qui concerne les fluides newtoniens. Pour ces fluides, l'angle de contact diminue à mesure que la vitesse d'extraction de la plaque augmente, pour chuter brutalement vers zéro lorsque la transition au mouillage total est atteinte. Cette transition sur l'angle de contact fluide/substrat définit alors une vitesse seuil pour laquelle le fluide vient former un film sur le substrat. Cette transition est généralement reportée en fonction du nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\eta V_x}{\gamma} \quad (2.2)$$

où  $\eta$  est la viscosité du fluide,  $\gamma$  sa tension de surface et  $V_x$  la vitesse d'extraction du substrat du réservoir de liquide. De façon générale, la transition dynamique au mouillage des fluides newtoniens est observée pour des valeurs du nombre capillaire autour de  $Ca_c \sim 10^{-2}$  et dépend de l'angle de contact du fluide initial lorsqu'il est au repos

8. Les angles de contact à l'équilibre vis-à-vis du substrat ont été mesurés à partir de photographies.  $\theta_{emulsion,ricin/substrat} \sim 30^\circ$  et  $\theta_{emulsion,silicone/substrat} \sim 30^\circ$



( $\theta_{\text{fluide/substrat}}$  décroît de façon monotone jusqu'à s'annuler à la transition de mouillage). Dans notre cas, pour une hauteur de racloir donnée  $h$ , il faut atteindre au minimum une valeur seuil de vitesse d'entraînement  $V_c$  pour que la transition à l'étalement puisse se produire.

Ainsi, si on veut construire, de façon analogue, un nombre capillaire critique  $Ca_c$  pour décrire la transition entre les deux états observés, celui-ci doit prendre en compte les paramètres d'étalement imposés à l'émulsion. On fait l'hypothèse, qu'au cours de l'étalement, l'émulsion est cisailée par son passage sous le racloir. Le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  imposé peut être estimé par le rapport  $\frac{V_x}{h}$ , avec  $V_x$  la vitesse d'étalement et  $h$  la hauteur du racloir. D'autre part, on doit aussi prendre en compte que les émulsions ont une viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  qui varie avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Intéressons-nous alors à la rhéologie des émulsions étalées.

### 2.2.4 Rhéologie des émulsions

La première description phénoménologique des fluides à seuil a été donnée par Bingham en 1922 [43] et qui tient compte du caractère à seuil de ces fluides. Le comportement de ces matériaux à seuil est couramment décrit par le modèle de Herschel-Bulkley [44] :

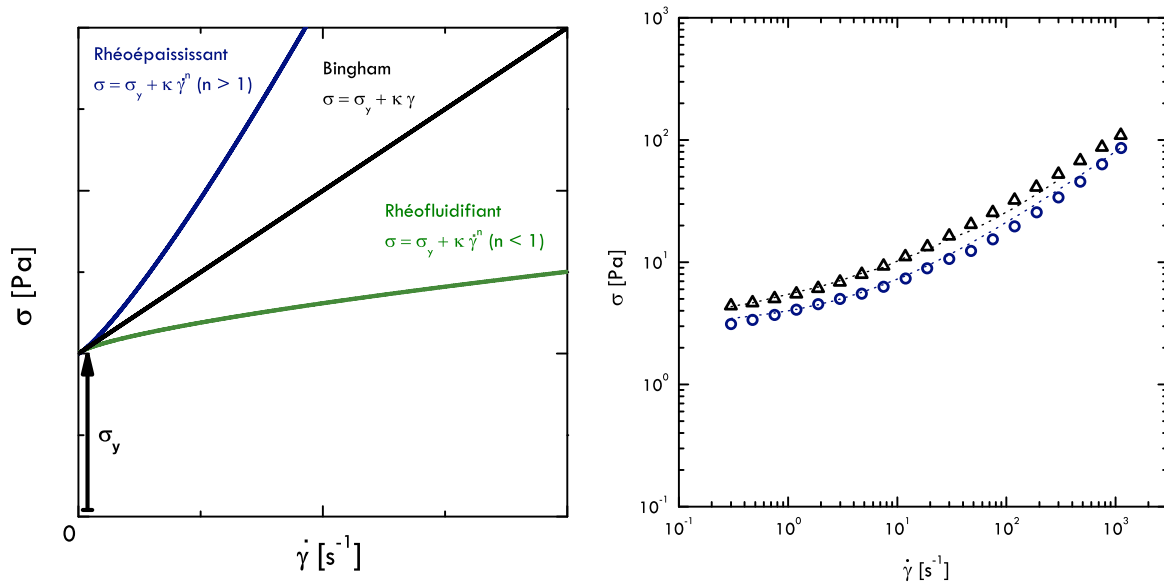
$$\begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \sigma < \sigma_y \\ \sigma = \sigma_y + \kappa \dot{\gamma}^n & \text{si } \sigma \geq \sigma_y \end{cases} \quad (2.3)$$

Avec  $\sigma$  la contrainte,  $\sigma_y$  la contrainte seuil du fluide,  $\kappa$  un paramètre ajustable caractéristique de la solution et  $\dot{\gamma}$ , le cisaillement imposé au fluide. Ce modèle tient compte des différents comportements que peuvent prendre ce type de matériau :

- Si  $n = 1$  le matériau s'écoule à viscosité  $\eta$  constante.
- Si  $n > 1$  le matériau s'écoule avec une viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  croissante avec le cisaillement  $\dot{\gamma}$ .
- Enfin lorsque  $n < 1$  le matériau s'écoule avec une viscosité  $\eta(\dot{\gamma})$  décroissante avec le cisaillement  $\dot{\gamma}$ , comme c'est le cas pour les émulsions.

La rhéologie des deux systèmes modèles d'émulsions étudiés (à différentes fractions volumiques dans chacun des systèmes d'émulsions) a fait l'objet d'études précédentes et est connue [40, 41]. Dans notre étude, la rhéologie des émulsions a été étudiée par rhéométrie classique en géométrie cône-plan<sup>9</sup>. Pour s'affranchir de tout glissement à la paroi, les surfaces des géométries ont été recouvertes de papier de verre [45, 46]. Les courbes d'écoulement obtenues pour les 2 types d'émulsion à  $\phi = 85\%$ , qui seront discutées dans la suite de l'étude, sont données en figure 2.7. Leur ajustement nous permet de déduire les paramètres ajustables, dans le modèle H-B (2.3), pour chacune des solutions (cf. tableau 2.1).

9. Advanced Rheometer 1000, géométrie :  $\alpha_{\text{cône}} = 1^\circ$ .



**FIGURE 2.7** – **À gauche.** Caractéristiques rhéologiques de différents types de fluides : fluide de Bingham (noir) ; fluides décrits par le modèle de Herschel-Bulkley : rhéoépaississant (bleu) et rhéofluidifiant (vert). **À droite.** Rhéologie des deux types d'émulsion modèles étudiées. Les ( $\Delta$ ) donnent la rhéologie de l'émulsion de silicone à  $\phi = 85\%$  et les ( $\circ$ ) la rhéologie de l'émulsion d'huile de ricin, dispersée dans l'eau à la même fraction massique. Les courbes en pointillés représentent l'ajustement des points expérimentaux à la loi de Herschel-Bulkley (2.3). Les paramètres d'ajustement sont donnés en table 2.1.

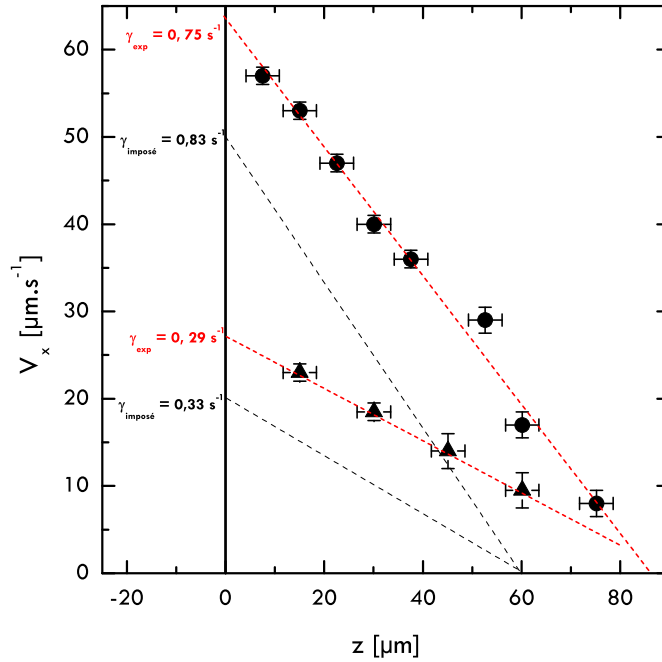
Solution	$\phi_{massique}(\%)$	$\sigma_s$ [Pa]	$\kappa$	$n$
Emulsion Silicone	85	3.5	1.8	0.58
Emulsion Ricin	85	3	1	0.63

**TABLE 2.1** – Tableau récapitulatif des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley pour les fluides utilisés.

## 2.2.5 Définition d'un critère de transition pour les fluides à seuil

Pour s'assurer de l'estimation faite sur le taux de cisaillement  $\dot{\gamma} \sim \frac{V_x}{h}$ , nous avons mesuré le profil de vitesses sous le raclor pour une solution de carbopol. Le carbopol est un gel qui a un comportement rhéologique semblable aux émulsions (c'est un fluide à seuil rhéofluidifiant, cf. courbes de rhéologie du carbopol en figure(2.10)) et qui a l'avantage d'être transparent. Cette dernière caractéristique nous permet d'effectuer des mesures de PTV<sup>10</sup> sans problèmes de visualisation à travers l'épaisseur de la solution. On reporte en figure 2.8 les résultats de ces mesures pour deux vitesses d'étalement différentes ( $V_x = 20\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $50\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et une hauteur de raclor imposée à  $h = 60\mu\text{m}$ ) en fonction de la position  $z$  de la particule dans la couche de fluide entraînée. Les mesures de vitesses à

10. **Particle Tracking Velocimetry.** Les solutions sont ensemencées avec des particules de PMMA de  $6\mu\text{m}$ , de la société Microbeads AS.



**FIGURE 2.8** – Profils de vitesses sous le racloir d’une solution de carbopol à  $\phi_c = 0.5\%$  pour deux vitesses d’entraînement différentes à  $h = 60\mu m$ . Les symboles ( $\bullet$ ) représentent les mesures expérimentales pour  $V_x = 50\mu m.s^{-1}$  et les symboles ( $\blacktriangle$ ) pour  $V_x = 20\mu m.s^{-1}$ . Les droites en pointillés noirs (- -) représentent le profil de vitesses estimé par le rapport  $\frac{V_x}{h}$ . On notera que le point d’ancrage du ménisque est plus haut ( $z \sim 80\mu m$ ) que la hauteur imposée au racloir  $h = 60\mu m$ .

partir des particules de taille de  $6\mu m$  révèlent que le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est proche de la valeur estimée avec environ 10% d’écart<sup>11</sup>. Le cisaillement approximé par le rapport  $\frac{V_x}{h}$  peut être considéré comme pertinent dans ce cas.

On peut alors définir pour les deux systèmes d’émulsion étudiés, un capillaire critique de transition qui tienne compte de la rhéofluidification du matériau sous les contraintes imposées par le racloir :

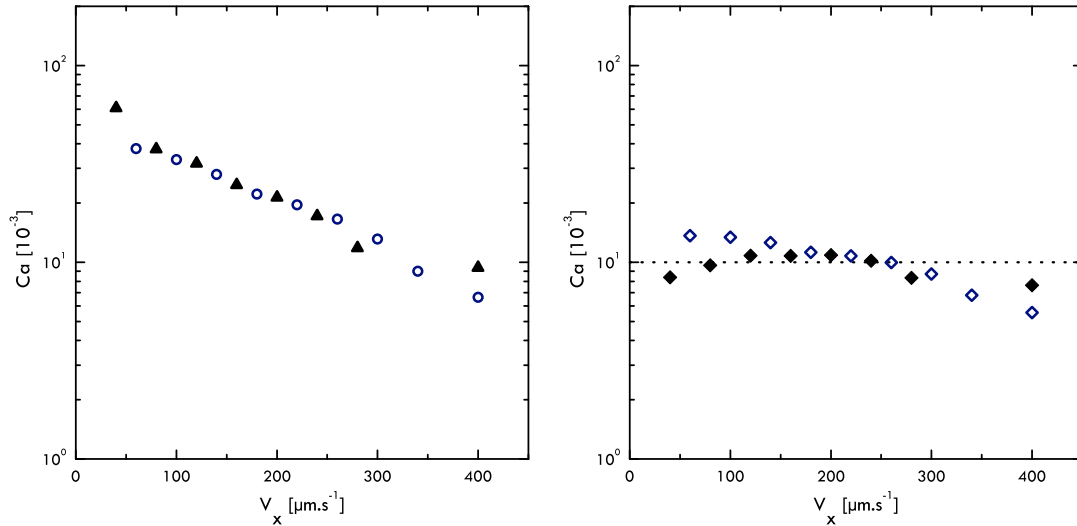
$$Ca_{c,1} = \frac{\eta(\dot{\gamma})V_c}{\gamma} = \frac{\sigma h_c}{\gamma} \quad (2.4)$$

avec  $\sigma$ , la contrainte appliquée au fluide et évaluée à partir des courbes de rhéologie (Fig. 2.7). La grandeur ainsi définie varie entre une valeur maximale de  $50.10^{-3}$  à une vitesse de  $50\mu m.s^{-1}$  pour atteindre une valeur minimale de  $10.10^{-3}$  à des vitesses proches de  $400\mu m.s^{-1}$ . Les valeurs de ces capillaires de transition pour les deux systèmes d’émulsions à  $\phi = 85\%$ , sont résumées en figure 2.9.

Ces expériences montrent donc que les valeurs prises par le nombre capillaire pour définir la transition au mouillage des émulsions sont bien plus importantes que celles trouvées

11. On remarque qu’à hauteur nulle, c’est-à-dire au niveau du substrat, la vitesse du fluide tend vers une vitesse supérieure à celle imposée initialement. Une explication possible est que la contrainte seuil dépende de la hauteur du racloir, surtout lorsque ces hauteurs sont faibles et comparables aux dimensions des gouttes de l’émulsion. J. Goyon et al. [47] ont mis en évidence le changement de propriétés de ces fluides lorsqu’ils sont confinés, ce qui pourrait influencer la valeur à la transition de mouillage.

dans les expériences de dip coating pour les fluides newtoniens [9, 11], hormis pour les vitesses plus importantes ( $> 250\mu\text{m.s}^{-1}$ ). D'autre part si  $Ca_{c,1}$  doit décrire la transition entre les deux états d'étalement, ce critère n'est pas convenable dans le sens où il ne devrait pas dépendre de la vitesse d'entraînement  $V_x$ . On peut alors construire, de façon



**FIGURE 2.9** – Capillaires critiques  $Ca_{c,1}$  définissant la transition au recouvrement de l'émulsion sur le substrat. **À gauche**, le capillaire définit en tenant compte de la variation de la viscosité  $\eta$  avec le taux de cisaillement imposé  $\dot{\gamma}$ ; les ( $\circ$ ) représentent le cas de l'émulsion de ricin et les ( $\blacktriangle$ ) celui de l'émulsion de silicone. **À droite**, le capillaire critique de transition définit comme  $Ca_{c,2} = \frac{(\sigma - \sigma_y)h_c}{\gamma}$ ; les ( $\diamond$ ) représentent le cas de l'émulsion de ricin et les ( $\blacklozenge$ ) celui de l'émulsion de silicone. La droite en pointillés ( $\cdots$ ) représente la valeur moyenne expérimentale trouvée  $Ca_{c,2} \sim 10^{-2}$  du capillaire de transition pour les différentes vitesses d'entraînement  $V_x$  qui définit la transition au mouillage total de l'émulsion sur le substrat.

plus pertinente, un critère de transition qui tienne compte du caractère à seuil de ces fluides particuliers. Dans ce cas, la contrainte visqueuse peut être redéfinie, et le nombre capillaire peut être écrit de la façon suivante :

$$Ca_{c,2} = \frac{(\sigma - \sigma_y)h_c}{\gamma} = \frac{\Delta\sigma h_c}{\gamma} \quad (2.5)$$

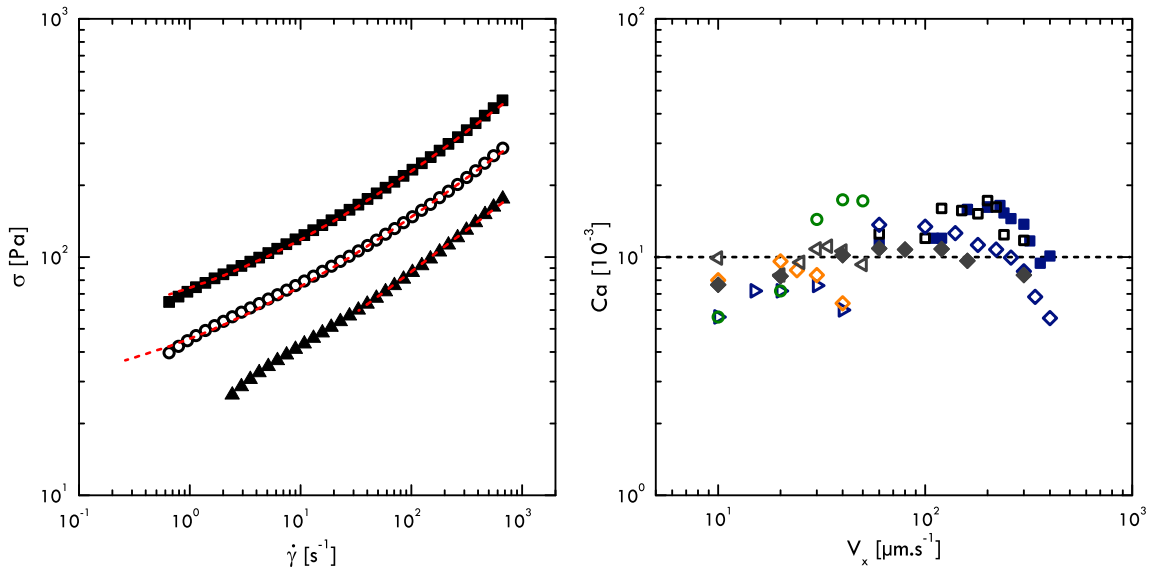
avec les grandeurs définies précédemment et  $\sigma_y$  la contrainte seuil de l'émulsion. Ici, la différence de contraintes  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_y$  signifie qu'il faut que la contrainte visqueuse  $\sigma$  appliquée au fluide soit supérieure à la valeur de contrainte seuil  $\sigma_y$ , pour que le fluide puisse se mettre à couler. En définissant ainsi le capillaire critique de transition  $Ca_{c,2}$  (eq.(2.5)), la valeur de transition tend vers une valeur constante de  $10 \cdot 10^{-3}$  pour l'ensemble des vitesses d'entraînement allant de  $50\mu\text{m.s}^{-1}$  à  $400\mu\text{m.s}^{-1}$  imposées aux deux différentes dispersions (fig. 2.9). D'autre part, il est intéressant de noter que cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle trouvée pour la transition au mouillage dans le cas d'un fluide newtonien [9, 11] dont l'angle de contact à l'équilibre vaut  $\sim 40^\circ$ .

On peut alors se questionner sur la validité de ce critère de transition  $Ca_{c,2}$  ainsi définie pour d'autres types de fluides à seuil. Nous avons testé cette condition à l'étalement total pour différentes concentrations d'une solution de Carbopol afin de faire varier ses propriétés rhéologiques (voir les courbes d'écoulement de la figure 2.10). En procédant aux

Solution	$\phi_{massique}(\%)$	$\sigma_s$ [Pa]	$\kappa$	$n$
Carbopol	0.5	57.5	17	0.47
Carbopol	0.25	30	12.5	0.46
Carbopol	0.15	10	9	0.45

**TABLE 2.2** – Tableau récapitulatif des paramètres du modèle de Herschel-Bulkley pour les solutions de carbopol à différentes concentrations.

mêmes expériences d'étalement que pour les émulsions, les solutions de Carbopol suivent le même type de comportement à l'étalement : pour former une couche homogène de solution de Carbopol sur le substrat, une hauteur et une vitesse seuil ( $h_c, V_c$ ) ont besoin d'être appliquées pour que l'on puisse transiter vers le régime de recouvrement total. L'ensemble des valeurs obtenues définissant la transition du régime de mouillage partiel



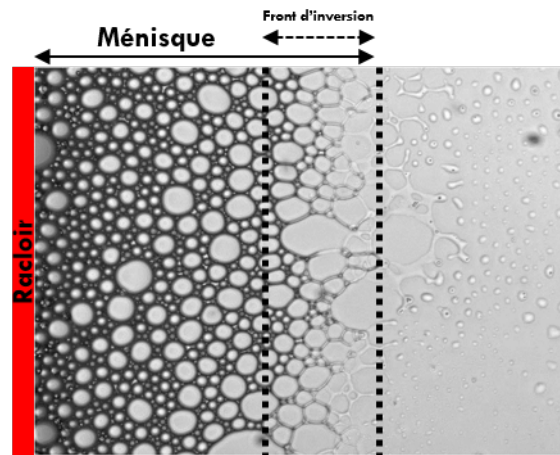
**FIGURE 2.10** – **À gauche.** Rhéologie des solutions de carbopol à différentes fractions massiques  $\phi(\%)$ . Les (■) représentent la loi d'écoulement obtenue pour la solution de carbopol à  $\phi = 0.5\%$ ,  $\phi = 0.25\%$  (○) et  $\phi = 0.15\%$  (▲). Les courbes en pointillés représentent l'ajustement des points expérimentaux à la loi de Herschel-Bulkley. Les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau 2.2. **À droite.** Nombre capillaire défini par l'équation (2.5) en fonction de la vitesse d'entraînement  $V_x$ . On résume les transitions  $Ca_{c,2}$  au recouvrement total des différents fluides à seuil sur le substrat. Solutions de Carbopol à différentes concentrations  $C_{Carbopol}(\%, wt)$  : (○) 1%, (◁) 0.5%, (◇) 0.25%, (▷) 0.15%. Emulsions de Ricin (◇) et de silicone (◆). La droite en pointillés (· · ·) représente la valeur moyenne expérimentale trouvée  $Ca_c \sim 10^{-2}$  du capillaire de transition pour les différentes vitesses d'entraînement  $V_x$ .

des fluides à seuil au recouvrement total est tracé en figure 2.10. Il en ressort que la

redéfinition du nombre capillaire faite en équation (2.10) indique une nouvelle fois que la transition semble se passer pour des nombres capillaires globalement constants. On peut cependant remarquer que la transition à l'étalement totale des solutions de Carbopol est obtenue pour des valeurs légèrement plus faibles que pour les émulsions. Ceci peut être expliqué par une valeur d'angle de contact à l'équilibre plus faible ( $\theta_{eq,carbopol} \sim 20^\circ$ ) de ces solutions, comparativement aux émulsions ( $\theta_{eq,emulsion} \sim 30^\circ$ ).

## 2.3 Déstabiliser une émulsion par l'étalement

Outre ces conditions d'étalement qui s'avèrent être différentes du cas simple des fluides newtoniens, on a pu déjà apercevoir qu'en dessous des conditions nécessaires à l'étalement du fluide sur le substrat, la région du ménisque raccordant l'émulsion au racloir présentait une dynamique complexe (cf. figure 2.12). Cette dynamique complexe, qui peut conduire à l'inversion de l'émulsion entraînée, fait l'objet de cette partie.

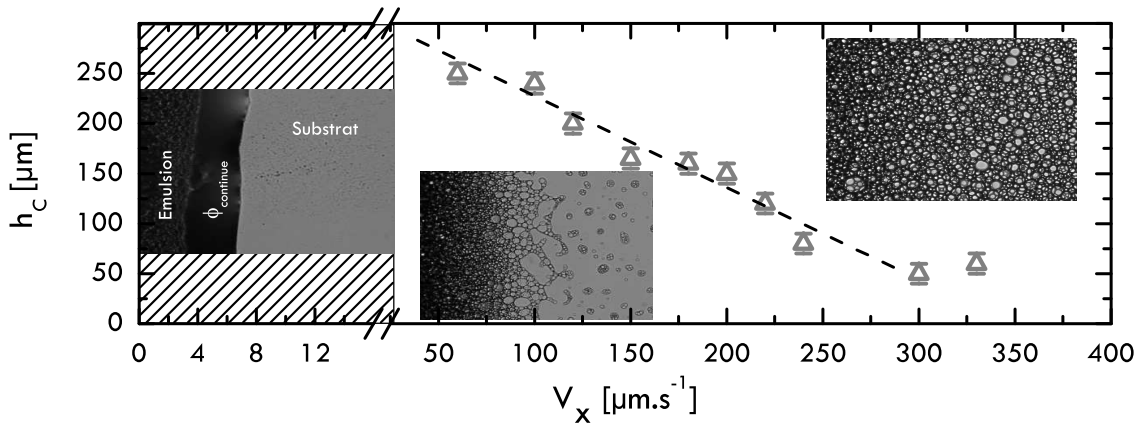


**FIGURE 2.11** – Inversion de l'émulsion de ricin au cours de son étalement pour  $h < h_c$ . On peut remarquer que les gouttes de la phase dispersée (huile) grossissent à mesure qu'elles sont entraînées dans le ménisque. Ces gouttes éclatent à proximité de la ligne de contact instable, où on note des événements de coalescence entre gouttelettes (front d'inversion). La déstabilisation de l'émulsion conduit au dépôt des phases dispersées et continue sur le substrat.

### 2.3.1 Inversion de l'émulsion en dessous de la transition à l'étalement ( $h < h_c$ )

À faibles vitesses d'entraînement et hauteur de racloir, la région hachurée présentée en figure 2.6 révèle qu'un ménisque sépare de façon nette l'émulsion du substrat. Dans cette zone, seules des gouttelettes de la phase continue de l'émulsion (eau et surfactant) sont arrachées par le déplacement du substrat.

Maintenant, si on se place à des vitesses d'entraînement intermédiaires (au-dessus de  $16\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et en-dessous de la droite d'équation (2.1) décrivant la transition à l'étalement),



**FIGURE 2.12** – Diagramme d'étalement de l'émulsion de SDS. À faible vitesse d'étalement, le ménisque adopte la configuration représentée dans la zone hachurée, et sépare nettement l'émulsion du substrat. Seul des gouttelettes de la phase continue sont arrachées et se déposent sur le substrat.

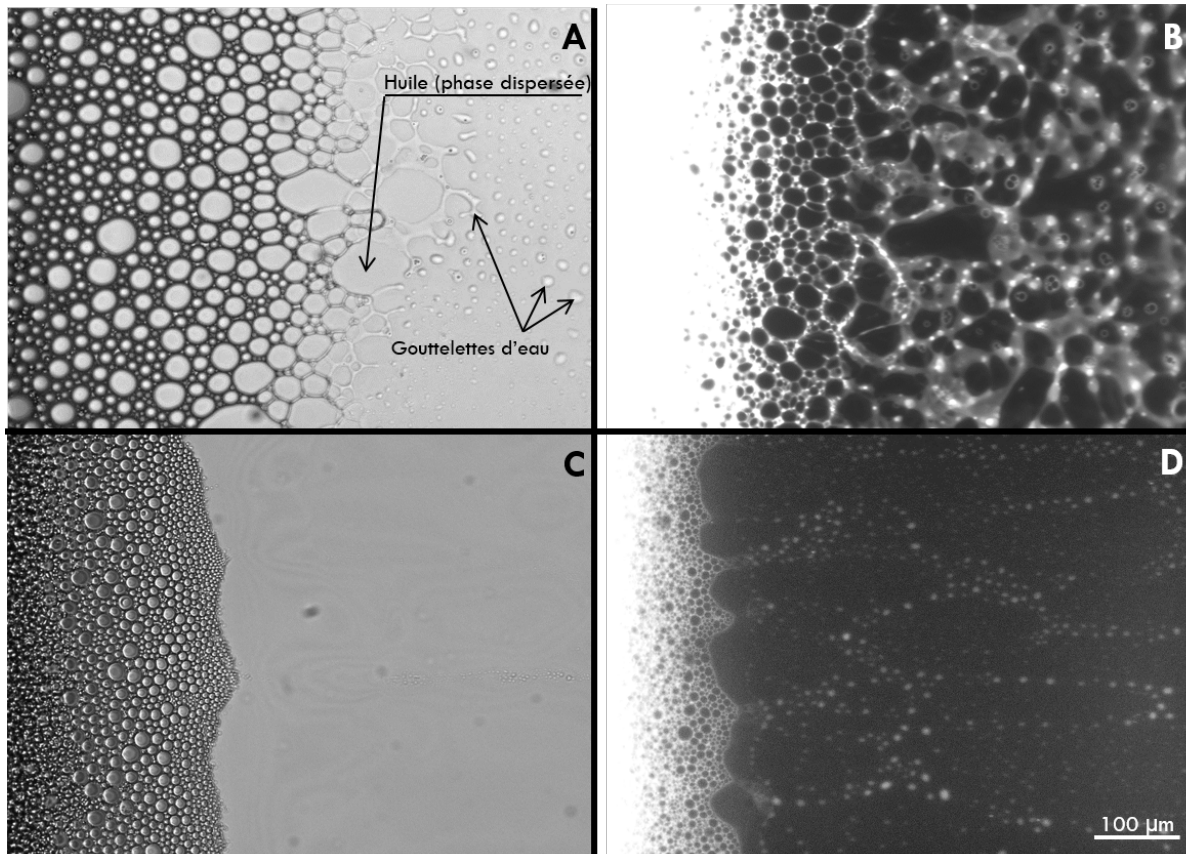
on observe que le ménisque se comporte de façon complexe dans le cas de l'émulsion (de ricin) stabilisée par le SDS. La figure 2.13 (photographie C) montre en effet que dans le cas de l'émulsion de silicone, la ligne de contact est clairement définie, alors que les gouttes de la phase dispersée de l'émulsion de SDS se déforment proche de la ligne de contact (photographie A), avant de coalescer entre elles et conduire finalement à la déstabilisation et à l'inversion totale de l'émulsion (se référer à la photographie B, montrant le front de démixtion de l'émulsion de ricin en fluorescence<sup>12</sup>). La figure 2.14 résume les différences du processus de déstabilisation existant entre les deux systèmes d'émulsions, proche de la ligne de contact. Contrairement à l'huile de ricin, l'émulsion de silicone se déstabilise en coalescent avec le substrat, comme on peut le voir en fluorescence (panneau B, fig. 2.14) : les gouttes de la phase dispersée, suivies au cours du temps, disparaissent en coalescent avec la plaque de verre pour former un film d'huile (noir). Les gouttes d'huile de ricin quant à elles sont déformées dans le ménisque et finissent par coalescer entre elles dans la région proche de la ligne de contact. Dans chacun des cas, ces deux mécanismes conduisent irrévocablement à la formation d'un film de la phase initialement dispersée (huile) contenant la phase continue sous forme de gouttes, dans le cas de l'émulsion de silicone, ou encore sous forme de réseaux de ligaments inter connectés entre eux, dans le cas de l'émulsion de ricin.

Les deux dynamiques différentes d'inversion de ces deux systèmes sont dues principalement aux propriétés physico-chimiques différentes des phases dispersées. La tension de surface  $\gamma_{\varphi_{\text{continue}}/\text{ricin}}$ <sup>13</sup> est inférieure à la tension de surface  $\gamma_{\varphi_{\text{continue}}/\text{silicone}}$ <sup>14</sup>, ce qui permet

12. La phase dispersée apparaît en noir alors que la phase continue est rendue brillante grâce à l'ajout de fluorescéine.

13. Pour rappel, la phase continue  $\varphi_{\text{continue}}$  de l'émulsion de ricin est composée d'eau et de SDS (2%) ;  $\gamma_{\varphi_{\text{continue}}/\text{ricin}} = 0.55\text{mN.m}^{-1}$

14. La phase continue  $\varphi_{\text{continue}}$  de l'émulsion de silicone est composée d'eau et de Tergitol NP7 (3%) ;  $\gamma_{\varphi_{\text{continue}}/\text{silicone}} = 1.65\text{mN.m}^{-1}$



**FIGURE 2.13** – Observation des émulsions déposées sur le substrat de verre pour une hauteur de racloir  $h < h_c$ . Les photographies A et B concernent l'émulsion de ricin, les photos C et D celles de l'émulsion de Silicone. (A) L'émulsion se déstabilise à une distance bien définie du racloir où les gouttelettes de la phase dispersée (huile de ricin) coalescent pour former un film d'huile. La phase continue est déposée en formant des ligaments et des gouttes, ce qui est confirmé en imageant la même zone (image B) par microscopie de fluorescence (la phase continue est rendue lumineuse, alors que la phase dispersée apparaît en noir). Dans le cas de l'émulsion de silicone, un front de démixtion est également présent (image C), mais sa dynamique est différente ; la coalescence entre gouttes n'est pas visible. La phase dispersée (huile de silicone) est déposée sur le substrat de verre avec la présence de gouttes de la phase continue (voir la photographie en fluorescence du même front en image D).

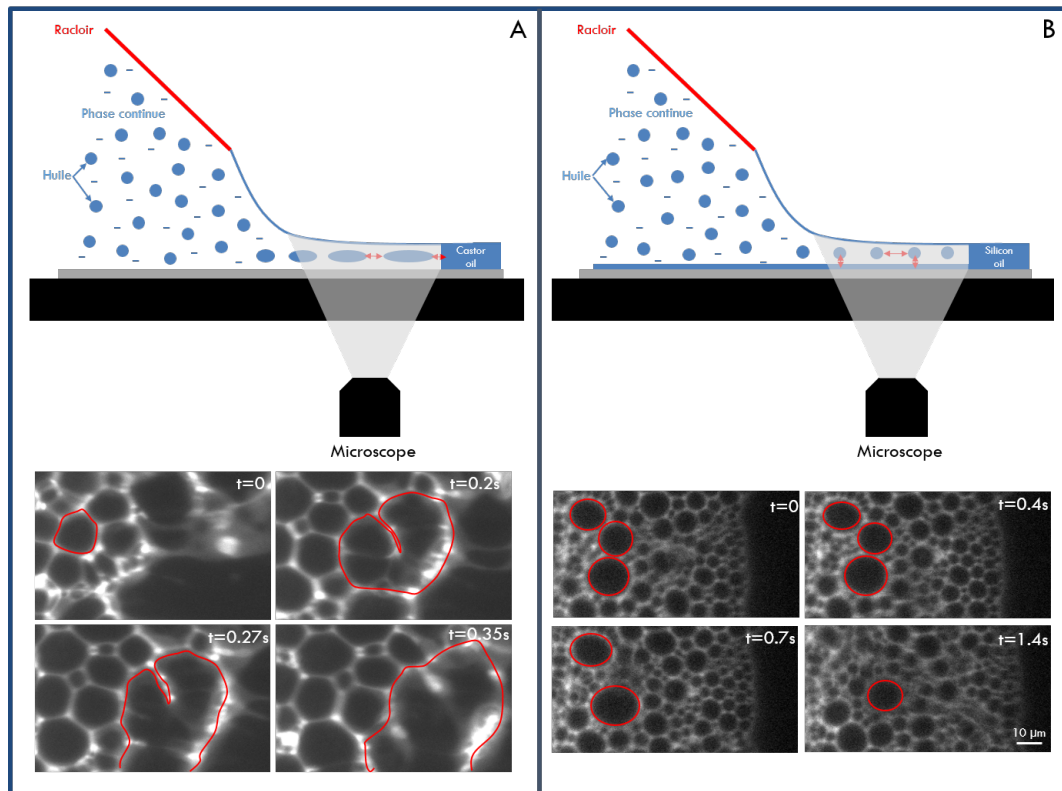
aux gouttes d'huile de ricin de se déformer plus facilement et d'être entraînées dans la couche mince du ménisque [48, 49].

D'autre part, la mouillabilité<sup>15</sup> de l'huile de silicone vis-à-vis du substrat est plus importante conduisant cette phase à coalescer avec le substrat.

De manière générale, la déstabilisation d'une émulsion peut se produire selon plusieurs mécanismes [50]. Une des façons possibles de perdre leur stabilité est d'atteindre une valeur critique de la fraction volumique de la phase dispersée autour de 90%. Récemment, Feng H. et ses co-auteurs ont montré [51] qu'une contrainte de séchage pouvait conduire à l'inversion de phase d'une émulsion par le biais d'un front de coalescence ou d'un méca-

<sup>15</sup>. Les angles de contact statiques sur le substrat ont été mesurés à partir de photographies ;  $\theta_{\text{silicone}/\text{substrat}} = 20^\circ < \theta_{\text{ricin}/\text{substrat}} = 35^\circ$





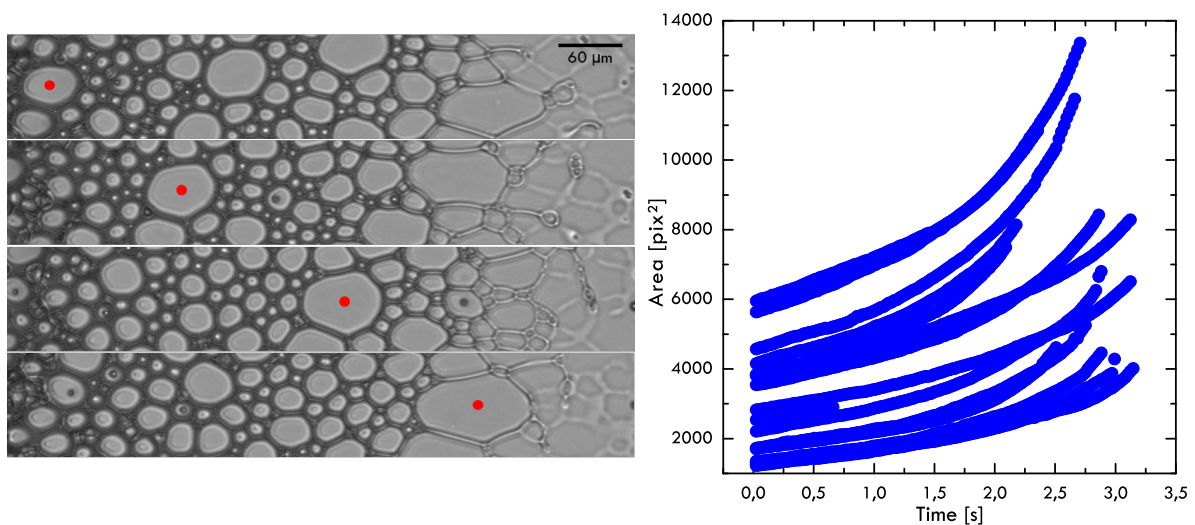
**FIGURE 2.14** – Deux processus de déstabilisation des émulsions différents pour (A) les cas des émulsions de ricin et (B) de silicone. L'inversion de l'émulsion dans le ménisque est observée en imagerie de fluorescence. Dans le cas (A), la goutte d'huile de ricin suivie (cercle rouge) dans le temps montre qu'elle coalesce avec les gouttes voisines. (B) L'émulsion de silicone montre une dynamique différente : les gouttes suivies disparaissent au cours de leur déplacement dans le ménisque en coalesçant avec le substrat.

nisme de mûrissement. Le séchage augmente alors la fraction volumique locale de la phase dispersée et conduit à la coalescence entre gouttes.

Dans notre cas, la fine couche d'émulsion formée par le ménisque après le racloir favorise l'évaporation de la phase continue, augmentant la fraction surfacique des gouttes dispersées et conduisant à l'inversion de l'émulsion. À l'aide d'une enceinte étanche placée autour du montage d'étalement, nous avons testé le rôle de l'évaporation en changeant l'humidité ambiante. Lorsque l'humidité atteint des taux au-delà de 85%, la ligne de contact recule et la dynamique de déstabilisation est moins importante. Ceci indique clairement que l'évaporation joue un rôle important dans la dynamique de déstabilisation de l'émulsion et la formation du ménisque.

### 2.3.2 Dynamique de mûrissement : le cas de l'émulsion d'huile de ricin

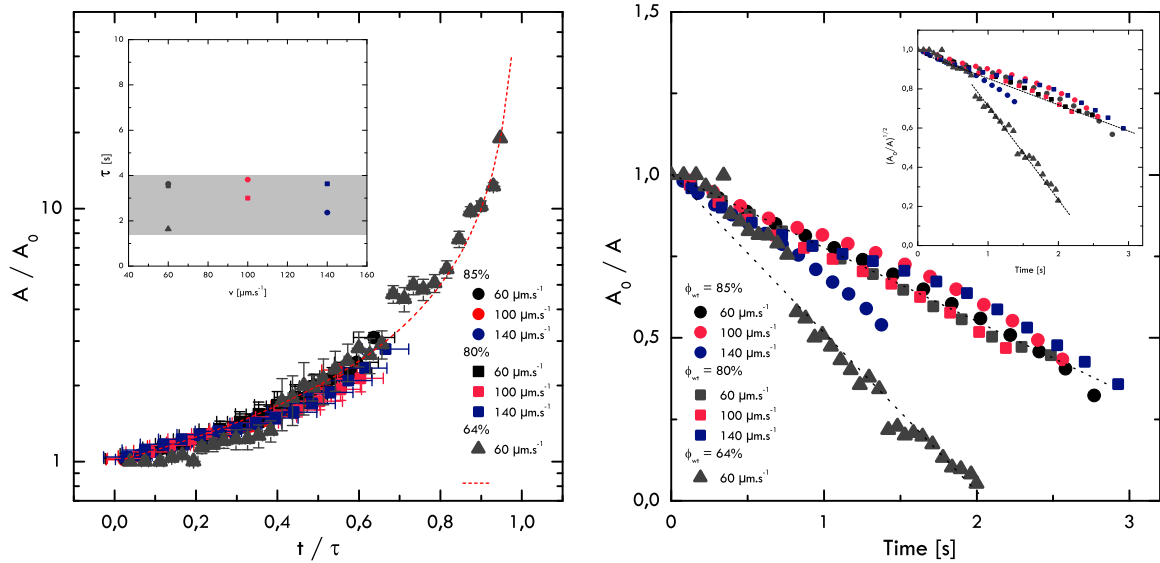
Les deux systèmes d'émulsions étudiés s'inversent à proximité du racloir et au niveau de la ligne de contact entre l'émulsion et la plaque de verre. À mesure que le ménisque s'amincit, la goutte se déforme et s'aplatit, augmentant son aire apparente au cours du temps (fig. 2.15). Cette déformation entraîne alors la coalescence des gouttes avec leurs proches voisines ou avec le substrat en fonction du type d'émulsion étalée. C'est dans le cas où les gouttes dispersées fusionnent avec leurs proches voisines que l'aire croît rapidement. Dans le second cas, celui de l'émulsion de silicone, l'augmentation de la surface des gouttes n'est pas observée. Pour comprendre comment la déformation et le processus



**FIGURE 2.15** – **À gauche.** Chronophotographie d'une gouttelette de la phase dispersée (huile) de l'émulsion de ricin se déplaçant au cours de l'étalement dans le ménisque formé par l'émulsion et le substrat. De haut en bas, suivi temporel d'une goutte marquée par un point rouge • : temps initial, 2.2s, 4s et 5.8s. Au temps final, la goutte a atteint sa taille critique maximale et coalesce avec le film d'huile. **À droite.** Évolution de l'aire apparente des gouttes d'huile de l'émulsion de ricin au cours de son entraînement dans le ménisque.

de coalescence des gouttes conduisent à l'inversion totale de l'émulsion, on mesure la taille apparente des gouttes au cours de leur étalement, depuis la sortie du racloir jusqu'au front de démixtion. Un exemple de suivi d'une gouttelette d'huile de l'émulsion de ricin est représenté en figure 2.15. La détection et le suivi d'un grand nombre de gouttes de la phase dispersée au cours du temps, ont été automatisés par une routine faite sous Matlab ; cette routine nous permet de suivre un grand nombre de gouttes (plusieurs centaines) au cours de l'étalement de la solution sur le substrat et de moyenniser l'ensemble des valeurs sur un nombre important d'événements (plusieurs expériences). Le suivi de la taille des gouttes au cours de leur entraînement depuis la fin du racloir jusqu'au front de démixtion (voir graphique 2.15) montre qu'elles mûrissent lentement (linéairement) aux premiers instants, sans événements de coalescence. Cette croissance est probablement due à la déformation

de la goutte à mesure qu'elle est entraînée dans la région du ménisque. Cependant, il n'est pas à exclure que des plus petites gouttes, non observables à ces échelles, peuvent fusionner avec celles-ci. Aux derniers instants, proche de la ligne de contact, les gouttes coalescent entre voisines et conduisent à l'inversion complète de l'émulsion initiale. Le suivi de l'aire apparente au cours du temps (cf. fig. 2.15) montre bien que cette seconde phase est plus rapide et qu'il faut un temps caractéristique fini avant qu'elles ne fusionnent définitivement avec le film d'huile déposé sur le substrat, en aval du front. On représente en



**FIGURE 2.16** – Dynamique de coalescence et de déstabilisation pour l'émulsion d'huile de ricin en-dessous de la transition à l'étalement  $h < h_c$ . **À gauche.** Surface apparente moyenne des gouttes normalisée par la surface initiale en fonction du temps normalisé pour différentes fractions volumiques  $\phi_{wt,\%} = 85\%$  ( $\bullet$ ),  $80\%$  ( $\blacksquare$ ) et  $64\%$  ( $\blacktriangle$ ) et différentes vitesses d'étalement  $V_x = 60\mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $100\mu\text{m.s}^{-1}$ ,  $140\mu\text{m.s}^{-1}$ . Le temps caractéristique  $\tau$  est tracé en fonction de la vitesse d'entraînement de la platine en inset. L'ajustement (2.6) à l'ensemble des valeurs expérimentales est représenté par la courbe en pointillés (---). **À droite.** Différentes analyses des données expérimentales. L'inverse de la taille des gouttes, normalisé par la taille initiale, montre une décroissance linéaire comme il est prédit théoriquement selon l'équation (2.8). L'inset de la figure représente l'analyse pour une couche bidimensionnelle dont le modèle est présenté en équation (2.10).

figures 2.16 les résultats de deux analyses portées sur l'évolution de la surface projetée au cours du temps. En figures 2.16 à gauche, on représente l'aire normalisée par l'aire initiale moyennée sur un grand nombre de gouttes, pour chaque fraction massique en huile de ricin  $\phi_{wt,\%}$  et chacune des vitesses d'entraînement  $V_x$  imposée au fluide. Afin de collapser l'ensemble de ces données, l'axe temporel est normalisé par un temps caractéristique  $\tau$  pour chaque vitesse d'entraînement. Ce temps est très proche du temps nécessaire à la phase dispersée pour transiter depuis le racloir jusqu'au front de démixtion. L'encart de la figure 2.16 montre que  $\tau$  est peu dépendant de la vitesse de déposition ainsi que de la fraction massique  $\phi$ . L'ensemble des données expérimentales définissent alors une même courbe pour les différentes vitesses d'entraînement imposées  $V_x$  ainsi que pour les

différentes concentrations en huile  $\phi_{wt,\%}$ . Cette dynamique peut être représentée par la forme fonctionnelle suivante :

$$\frac{A(t)}{A_0} = \left(\frac{t_c - t}{\tau}\right)^\alpha \quad (2.6)$$

où  $A(t)$  est l'aire projetée ou l'aire apparente mesurée de la goutte de la phase dispersée suivie,  $A_0$  est l'aire initiale de la goutte et  $\alpha$  le paramètre ajustable du modèle. La forme fonctionnelle de l'équation (2.6) est représentée en pointillés rouges sur la figure 2.16 (haut). Ici,  $t_c$  est le temps estimé au bout duquel la goutte atteint une taille infinie ou coalesce avec le film d'huile déposé sur le substrat. L'exposant  $\alpha = -1$  donne un bon ajustement aux données expérimentales pour les différentes concentrations volumiques et vitesses de déposition testées. Cette analyse montre que l'inversion de l'émulsion par le processus de coalescence, lors de son étalement, est gouvernée par un temps caractéristique, fini. Un travail pionnier de *Deminière et ses co-auteurs* [52], qui modélise une émulsion par une couche de cellules mono disperses de taille caractéristique  $D$ , permet de rendre compte d'une divergence à temps fini des tailles des gouttes soumises au processus de coalescence. En définissant la coalescence comme un processus complètement aléatoire, le nombre total d'événements de coalescence par unité de temps est supposé proportionnel à la surface totale de contact entre les gouttes :

$$-\frac{dn}{dt} = \omega n \pi D^2 \quad (2.7)$$

avec  $n$  qui définit le nombre total de gouttes par unité de volume. Dans l'équation (2.7),  $\omega$  définit la fréquence de coalescence par unité de surface des gouttes. En considérant que  $\omega$  est indépendante de la taille caractéristique des gouttes  $D$ , ils concluent que la taille moyenne de l'émulsion augmente dans le temps selon la loi :

$$\frac{1}{D^2} = \frac{1}{D_0^2} - C\omega t \quad (2.8)$$

où  $D_0$  est le diamètre initial et  $C$  est une constante numérique. Ce modèle prédit alors que la taille caractéristique des gouttes de la phase dispersée diverge après un temps fini  $\tau$  :

$$\tau = \frac{1}{C\omega D_0^2} \quad (2.9)$$

D'autre part cela montre que la valeur de l'exposant  $\alpha = -1$  trouvée précédemment dans la forme fonctionnelle proposée (2.6) est cohérente avec la loi (2.8). Un autre moyen d'analyser ce problème est de considérer non pas une fréquence par unité de surface, mais une fréquence par unité de longueur si on considère que les gouttes sont en réalité confinées dans le ménisque en disques fins. Dans ce cas, la loi de croissance (2.8) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} - C\omega t \quad (2.10)$$

L'encart de la figure 2.16 (droite) montre que les données expérimentales ne permettent pas de choisir entre les deux lois d'échelles proposées, même si l'équation (2.10) serait pertinente aux derniers temps, où les observations expérimentales révèlent bien que le confinement des gouttes dans le ménisque impose une structure bidimensionnelle. Dans ce dernier cas, une valeur de l'exposant  $\alpha = -2$  est pertinente vis-à-vis de la loi (2.10), et la dépendance linéaire de  $(A/A_0)^{1/2}$  tracée en inset, va dans ce sens. L'émulsion de ricin la plus diluée, à la fraction volumique  $\phi = 64\%$  (cf. Fig. 2.16, en bas) montre une fréquence de coalescence commune aux temps initiaux avant d'être plus rapide que le reste des émulsions à concentrations plus importantes, aux temps plus longs. Ceci pointe le fait que les dynamiques à temps longs et temps courts ne sont pas les mêmes ; les temps courts sont dominés par la déformation des gouttes à leur entrée dans le ménisque, alors qu'aux derniers instants la coalescence domine.

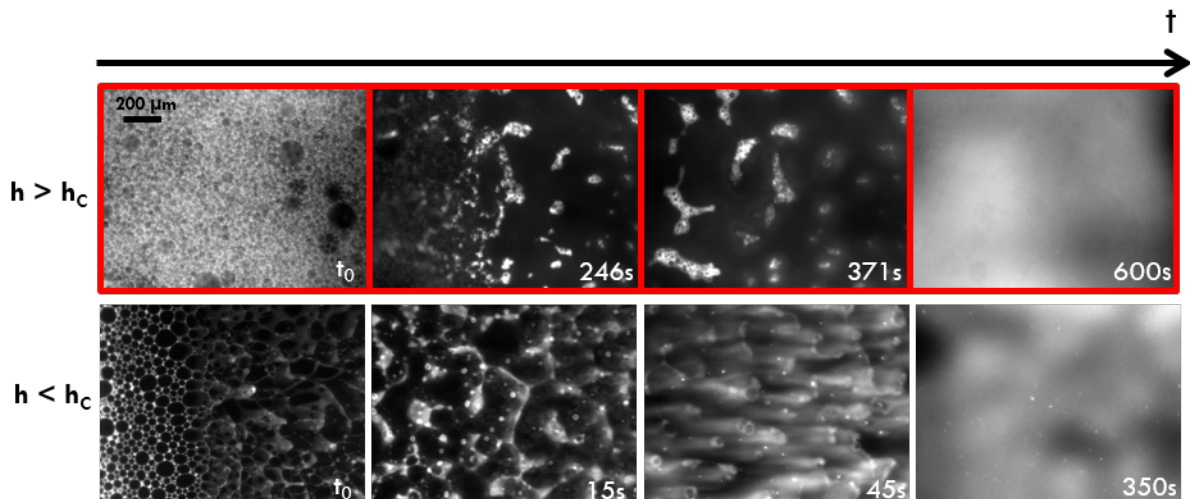
## 2.4 Étalement d'une émulsion : une variété de dépôts

L'étalement partiel ( $h < h_c$ ) des deux différents systèmes d'émulsions étudiés conduit à leur déstabilisation et à des dépôts différents. Au-delà de la transition à l'étalement ( $h > h_c$ ), une couche homogène est déposée sur le substrat ; mais qu'en est-il du dépôt final obtenu lorsque cette couche se déstabilise après séchage ?

Dans chacun de ces cas, et pour les deux systèmes étudiés, on se propose de regarder en détail les dépôts finaux engendrés par la déstabilisation de l'émulsion.

### 2.4.1 Dépôts engendrés par la déstabilisation de l'émulsion de ricin

La région du ménisque en-dessous de la transition à l'étalement est soumise à l'évaporation entraînant une séparation de phase définitive et l'inversion de l'émulsion. Ceci est également vérifié lorsque  $h > h_c$  et que la couche homogène d'émulsion se déstabilise après une longue période ( $> 200s$ ), où un front de séchage se propage vers le racloir (voir la photographie à  $t = 246s$ ). Cette déstabilisation d'une couche épaisse de l'émulsion donne lieu à la formation de patchs de la phase continue (apparaissent en brillant en imagerie de fluorescence) dans un film d'huile. Toutes les observations des dépôts obtenus pour ce système, et dans les différentes configurations d'étalement sont regroupées en figure 2.17. Dans le cas où la hauteur du racloir est inférieure à la hauteur critique  $h < h_c$  le front de démixtion conduit à la formation de ligaments inter-connectés et de façon aléatoire dans un film d'huile (voir aux temps  $t_0$  et  $t = 15s$ ). Ce type de dépôts, peut trouver des applications pratiques intéressantes car il conduit à la formation de réseaux percolés de canaux de la phase continue, qui peut être remplacée par une phase conductrice ou fonctionnelle afin de former un film conducteur [39]. La raison de la formation de ces réseaux

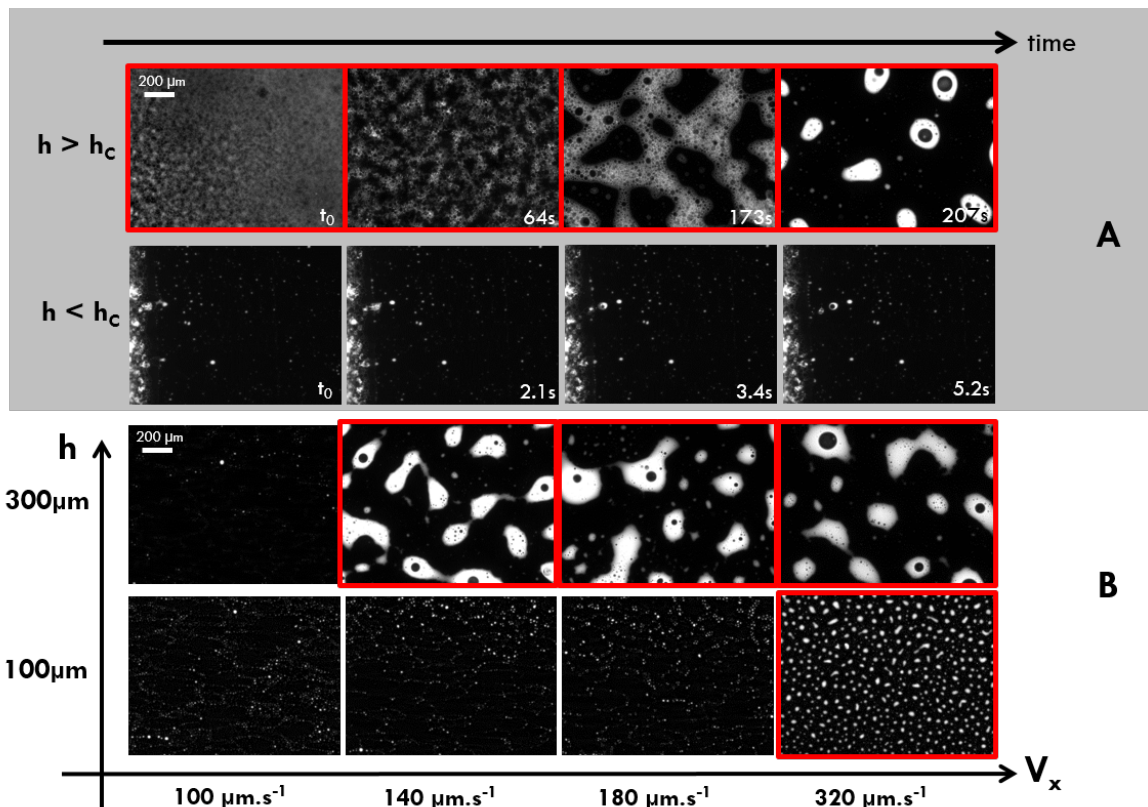


**FIGURE 2.17** – Dépôts créés par l'étalement de l'émulsion d'huile de ricin pour différentes hauteurs  $h$  et vitesses d'étalements  $V_x$ . Les images sont obtenues en microscopie de fluorescence, en rendant la phase continue de l'émulsion lumineuse. On compare l'évolution temporelle du dépôt en-dessous ( $h < h_c$ ) et au-dessus ( $h > h_c$ ) de la transition au recouvrement. Dans ce dernier cas, on peut remarquer la présence du front de séchage à  $t = 246s$ , se déplaçant de droite à gauche (vers le racloir).

est liée aux propriétés de mouillage que l'on a déjà évoqué. La phase continue mouille plus la surface de verre, ce qui ne lui permet de s'étaler qu'au bout d'un temps suffisamment important (cf. figure 2.17). Au-dessus de la transition, la déstabilisation de l'émulsion conduit à temps long (600s) à la formation d'une couche relativement homogène d'eau d'épaisseur variable, dépendant des vitesses d'entraînement et de la hauteur du racloir (cf. figure 2.17, cas  $h > h_c$ ).

#### 2.4.2 Dépôts engendrés par la déstabilisation de l'émulsion de silicone

Dans le cas de l'émulsion de silicone, les dépôts obtenus sont différents du cas de l'émulsion de ricin et dépendent fortement des conditions d'étalement imposées. De la même manière que précédemment, un résumé des dépôts obtenus pour différentes conditions d'étalement est présenté en figure 2.18. En-dessous de la transition à l'étalement de l'émulsion, des gouttes de la phase continue (brillantes) se détachent pour se déposer aléatoirement sur le substrat comme on peut l'observer en figure 2.13, photos C et D et en figure 2.18, panneau A ( $h < h_c$ ). Ces gouttes sont contenues dans un film d'huile, formé par la coalescence des gouttes de la phase dispersée avec le substrat au cours de leur entraînement dans le ménisque. En se plaçant au-dessus de la transition à l'étalement, la déstabilisation de la couche homogène de l'émulsion de silicone sur le substrat, donne lieu à la formation de patches d'eau au sein d'une couche d'huile (cf. panneau A pour



**FIGURE 2.18** – Dépôts créés par l'étalement de l'émulsion d'huile de silicone pour différentes hauteurs  $h$  et vitesses d'étalement  $V_x$ . Les images sont obtenues en microscopie de fluorescence, en rendant la phase continue de l'émulsion lumineuse. **Le panneau A** compare l'évolution temporelle du dépôt en-dessous ( $h < h_c$ ) et au-dessus ( $h > h_c$ ) de la transition au recouvrement. **Panneau B.** Effets de la vitesse et de la hauteur du racloir sur le dépôt final après une longue période ( $t > 200\text{s}$ ). Les cadres rouges indiquent les cas obtenus au-dessus de la transition.

$h > h_c$ ) au cours du temps. Les gouttes de la phase continue grossissent avec la vitesse de déposition mais aussi avec la hauteur du racloir (voir panneau B). Dans chacun de ces cas, la déstabilisation de l'émulsion de silicone conduit à son inversion complète sur le substrat, la phase initialement dispersée devenant la phase continue et où les paramètres d'étalement contrôlent la taille des gouttes finales déposées.

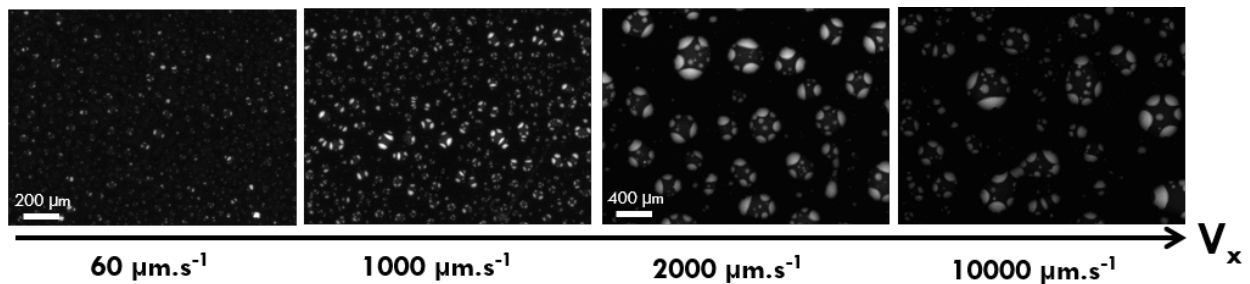
### 2.4.3 Cas d'une émulsion plus complexe : une dispersion de silicone avec du glycerol

L'inversion des deux systèmes d'émulsions provoquée par l'étalement a montré une riche variété de dépôts. Mais qu'en est-il si on introduit, par exemple, un constituant supplémentaire dans la phase continue de l'émulsion de silicone ?

Nous avons préparés des émulsions de silicone selon le même protocole de fabrication (méthode de la phase visqueuse) en ajoutant de la glycérine pure<sup>16</sup> à la phase continue. Après ajout de la glycérine, la phase continue se compose finalement de 50% de glycérine

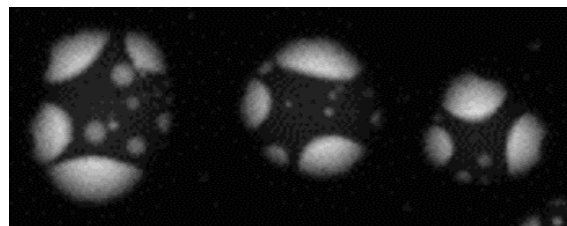
16. Glycérine 99.9% de Sigma Aldrich.

et 50% d'eau. La phase dispersée est stabilisée dans ce cas avec une grande quantité de NP7 (20%). Les dépôts alors obtenus après étalement de cette émulsion se distinguent



**FIGURE 2.19** – Dépôts créés par l'étalement de l'émulsion d'huile de silicone dans l'eau avec du glycerol (Phase continue : eau-glycerol 50 % avec concentration de surfactant de 20%) pour différentes vitesses d'étalement  $V_x$ . Les images sont obtenues en microscopie de fluorescence, en rendant la phase continue de l'émulsion lumineuse.

clairement des observations précédentes concernant l'émulsion modèle de silicone : au lieu d'obtenir une dispersion de gouttes d'eau dans une couche d'huile, des gouttes structurées de façons plus complexes sont déposées. La formation de ce type de structure complexe ou émulsion multiple est généralement observée lors de l'inversion de phase du système [53]. Un résumé des structures obtenues est représenté en figure 2.19 et ont été obtenues en microscopie de fluorescence. La taille de ces structures augmente avec la vitesse de déposition. Les gouttes de la phase continue initiale se composent de deux domaines différents que l'on peut facilement distinguer en fluorescence : une région très brillante et l'autre moins. Ceci révèle que la phase continue, à laquelle on a ajouté de la glycérine, se sépare en une phase riche en surfactant contenant une plus grande quantité de fluorescéine, et une autre moins riche en surfactant contenant moins de colorant (Cf. Photographie en figure 2.20). La formation de ce type de dépôt n'est pas triviale, puisque la couche de



**FIGURE 2.20** – Exemple d'émulsion multiple, imagée en microscopie de fluorescence.

surfactant séparant les différentes phases doit adopter une configuration spécifique pour que ces structures puissent exister. En regardant plus en détail la photographie 2.20, on peut s'apercevoir que lorsqu'un domaine riche en surfactant (très brillant) est adjacent à un domaine d'eau moins concentré, une bi-couche de tergitol les sépare. Mais lorsque le domaine riche en surfactant (ou moins riche) est directement en contact avec le film d'huile<sup>17</sup>, seule une monocouche de surfactant sépare alors les deux domaines.

17. phase initialement dispersée

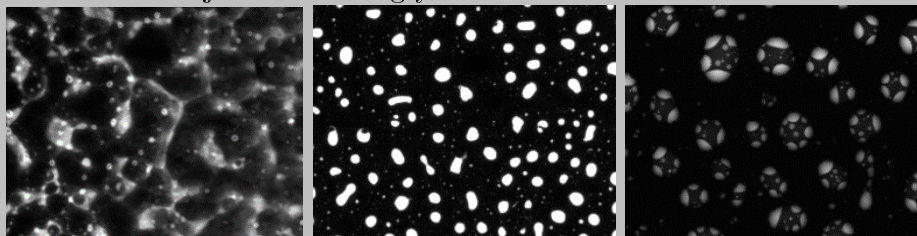


## 2.5 Bilan

Comme on a pu le voir, une expérience aussi anodine que l'étalement d'une émulsion sur une surface par un racloir rigide, peut conduire à une multitude de situations.

### En résumé :

- La transition d'un régime de mouillage partiel à un régime d'étalement total de l'émulsion sur le substrat est différente du cas Newtonien, et semble dépendre fortement du caractère à seuil de ces fluides (contrainte seuil). Une redéfinition du nombre capillaire tenant compte de ces propriétés semble donner un critère raisonnable pour expliquer la transition au recouvrement total.
- En-dessous de la transition, la dynamique de la ligne de contact entre l'émulsion et le substrat s'avère complexe et conduit à l'inversion systématique de l'émulsion. Dans le cas de l'émulsion de SDS, cette inversion suit une dynamique bien définie, de croissance puis de coalescence proche du front de démixtion. Les analyses réalisées semblent être confortées par des travaux antérieurs, et montrent qu'une fréquence de coalescence constante par unité de surface aux temps courts et par unité de longueur à temps plus longs peut être considérée.
- La déstabilisation de l'émulsion par séchage de la phase continue ou par mécanisme de mûrissement, en-dessous et au-dessus de la transition, conduit à une variété de dépôts sur le substrat. Les structures finales formées dépendent fortement des propriétés de chacune des phases constituant l'émulsion (mouillabilité et tension superficielle). Dans le cas de l'émulsion de SDS, la phase continue de l'émulsion forme un réseau aléatoire de ligaments inter-connectés entre eux ; la déstabilisation de l'émulsion de silicone permet d'inverser complètement l'émulsion ou d'obtenir des structures plus complexes (émulsion multiples) en lui ajoutant de la glycérine.



## 2.6 Annexe : Article publié

Le travail portant sur cette étude, concernant l'étalement d'une émulsion (et de gels) à conduit à la publication d'un article en mai 2015, dans la revue *Langmuir*, en collaboration

avec Pr. Daniel Bonn (Complex fluids group, Université d'Amsterdam).

## Spreading of an Oil-in-Water Emulsion on a Glass Plate: Phase Inversion and Pattern Formation

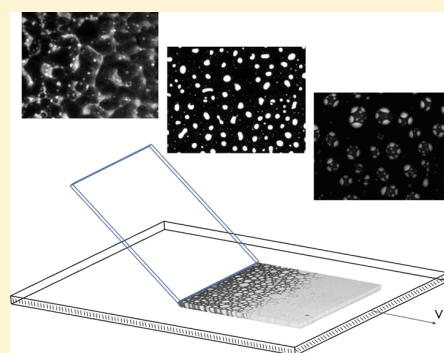
A. Deblais,<sup>†</sup> R. Harich,<sup>†</sup> D. Bonn,<sup>‡</sup> A. Colin,<sup>§</sup> and H. Kellay<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, UMR 5798 CNRS-U. Bx, Université de Bordeaux, 351 cours de la Libération 33405, Talence, France

<sup>‡</sup>van der Waals–Zeeman Institute, University of Amsterdam, Science Park 904, 1098 XH Amsterdam, Netherlands

<sup>§</sup>Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS UPR 8641, Université de Bordeaux, 115 av. Schweitzer, F-33600 Pessac, France

**ABSTRACT:** Rigid blade coating of glass plates by oil-in-water emulsions stabilized by surfactants is studied. Complete surface coverage is obtained only for speeds exceeding a threshold velocity dependent on the height between the blade end and the surface. Below this threshold, the emulsion can be inverted in the vicinity of the blade. The inversion dynamics of the oil-in-water emulsion and the deposition patterns induced by this phase inversion are studied using a microscope mounted set up. We show that these dynamics are universal for different volume fractions and deposition velocities. This inversion as well as the destabilization of the emulsion film deposited at high speeds gives rise to different patterns on the glass surface. These patterns are discussed in terms of the emulsion characteristics as well as the deposition velocity.



### I. INTRODUCTION

Different techniques are used for coating solid surfaces with viscous liquids, viscoelastic fluids, pastes, or various dispersions: rigid or flexible blade coating, dip coating, and spin coating are among some of the most used methods.<sup>1–6</sup> The stability and the thickness of the coating depend on many factors such as the viscosity and the rheology of the liquid, the blade properties, or the wetting properties of the liquid such as its contact angle with the substrate.<sup>6–10</sup> Several studies have set the tone for understanding such coatings in Newtonian and non-Newtonian fluids as the potential applications go from cleaning surfaces to coating them with functional materials to making flexible thin films. In general, the dynamics of the contact line of the fluid with the substrate, which is characteristic of all of these coating techniques, as well as the detailed nature of the flow in the immediate vicinity of the blade or in the meniscus region between the liquid and the surface play a major role but continue to pose some fundamental problems as outlined in numerous studies.<sup>4,11–18</sup>

When it comes to two-fluid dispersions, much less has been done even though an emulsion is a typical class of complex fluid where different components can be enclosed; therefore, deposits with different functionalities may be obtained. The properties of the deposited film and the patterns it may give rise to are essential ingredients for making controlled coatings or flexible films, for example.

An emulsion is a concentrated dispersion of droplets of one liquid into a second one.<sup>19</sup> Such dispersions, although metastable because the droplet sizes are in the range of micrometers, can be stabilized over long periods of time by using surface-active agents. Different techniques and ap-

proaches are used to examine their texture and their stability.<sup>20</sup> Emulsions have considerable industrial importance in a broad range of applications ranging from food processing to cosmetics. They may be desirable with long stability periods, but they may also be undesirable and their destruction is sought. Many factors control the stability or instability of emulsions.<sup>21</sup> The so-called Ostwald ripening mechanism,<sup>19,22,23</sup> which involves the diffusion of the dispersed phase through the continuous phase, is one such destabilizing factor leading to the coarsening of the droplets and to phase separation. The coalescence of droplets is another such destabilizing factor.<sup>19,21</sup> Recent experiments have even evidenced the role of coalescence between neighboring droplets in inducing coalescence events at locations farther out.<sup>21</sup> The destabilization of an emulsion either through droplet coarsening or through coalescence between neighboring droplets and its ensuing consequences necessarily lead to a phase inversion where the continuous phase becomes the dispersed phase. Under the mechanical action of say a rigid or flexible blade or even that of the meniscus in dip coating, the stability of the emulsion will be put to the test. The coating of solid surfaces with different emulsions is being considered for a variety of applications, so it is necessary to consider both the stability of these fluids under such conditions as well as the conditions for depositing a homogeneous layer. Because such emulsions will be put in contact with the solid surfaces for coating, the action of these surfaces on the stability of the emulsion will also

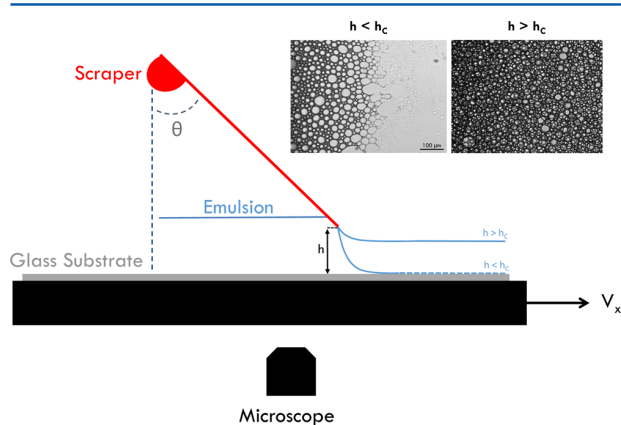
**Received:** November 27, 2014

**Revised:** April 15, 2015

**Published:** May 22, 2015

be important. In sum, spreading emulsions on solid substrates will necessarily require a good knowledge of a variety of aspects. It is a subset of these considerations which will be examined here.

In this article, we describe the results of experiments on the coating of a glass substrate with an oil-in-water emulsion using a rigid blade as shown in the schematic of Figure 1. In these



**Figure 1.** Schematic of the experimental setup (not to scale): It consists of a thin ( $170\ \mu\text{m}$ ) microscope glass slide (of dimensions  $4 \times 2.4\ \text{cm}^2$ ) held fixed at an angle  $\theta$  with respect to the vertical axis. The spacing  $h$  between the bottom end of the scraper and the glass plate can be adjusted with a translation stage with  $10\ \mu\text{m}$  precision. The emulsion is deposited, underneath the scraper, on a glass substrate of  $6 \times 15\ \text{cm}^2$  in dimensions with a  $2\ \text{mm}$  thickness. The substrate is then translated in the  $x$  direction with a micrometric motorized translation stage (Marzhauser Wetzlar SCAN IM  $130 \times 100$ ) capable of moving at stable speeds ranging from  $0.1\ \mu\text{m/s}$  to  $10\ \text{mm/s}$ . This setup is mounted on a microscope stage. The two upper photographs show the result of deposition below and above the critical height  $h_c$ : no spreading below  $h_c$  with the emulsion remaining near the scraper and film spreading above  $h_c$ .

experiments, the blade or scraper is held fixed while the glass substrate containing a large drop of emulsion and positioned underneath the scraper is translated at different velocities  $V$ . The solid blade makes an angle  $\theta$  (which is held constant) with the substrate, and its end is positioned a distance  $h$  from the plate. We first present the phase diagram for depositing a homogeneous emulsion film using this process and then discuss the different patterns obtained.

Our experiments show that homogeneous emulsion film formation on the solid surface occurs under well-defined conditions in the parameter space described by the height of the blade  $h$  and the velocity of the plate  $V$ . For a fixed velocity, film formation occurs only when the height exceeds a threshold height noted  $h_c$ . This height decreases with the translation velocity. Equivalently and for a fixed height  $h$ , a homogeneous emulsion film is obtained only for velocities above a threshold value  $V_c$ . In other words, for low translation velocities or low heights, the emulsion partially wets the substrate, making a well-defined contact angle with the glass plate in the region near the scraper end. For high velocities or large heights, on the other hand, a homogeneous emulsion layer can be spread on the glass plate. Note that close to  $h_c$  or  $V_c$  the distance over which the emulsion is deposited goes from a finite value (partial spreading) to the length of the glass substrate (total spreading). This transition is reminiscent of the dynamic wetting transition

of partially wetting Newtonian fluids in dip-coating experiments.

In these two situations (partial wetting of the emulsion below  $h_c$  or  $V_c$  or a homogeneous emulsion film above), the emulsion becomes unstable due to the presence of evaporation of the continuous aqueous phase either through a drying front or through a nucleation and growth mechanism, and phase inversion occurs, giving rise to an oil film with different embedded patterns depending on the composition of the emulsion. We discuss the results of the demixing dynamics and the efficiency of this system to invert the emulsion. The patterns that result from the destabilization and inversion of the emulsion go from simple water drops and multiple drops embedded in an oil film to more complex interconnected and percolated patterns. These patterns are discussed in light of the surfactant used and the affinity of the ingredients with the surface. Our experiments suggest that this simple system may be useful for studying emulsion film formation, emulsion inversion, and pattern formation under a variety of conditions.

## II. EXPERIMENTAL SECTION

Our experiments were performed on emulsions consisting of oil droplets dispersed in water and stabilized by surfactant. Two different emulsions were used:<sup>24,25</sup> one consisting of castor oil (Sigma-Aldrich, viscosity 1000 cst) and the ionic surfactant SDS (sodium dodecyl sulfate, Sigma-Aldrich) and another consisting of silicone oil (Sigma-Aldrich, viscosity 1000 cst) and nonionic surfactant NP7 (Tergitol, Sigma-Aldrich). The continuous phase for the first emulsion consists of pure water and SDS at either a 2 or 1% mass fraction while it consists of pure water and NP7 at a 3% mass fraction. The emulsions are prepared using the viscous-phase method which allows us to obtain different mean drop diameters (between 3 and  $10\ \mu\text{m}$ ) and different polydispersity ratios (the mixers used are IKA T18 and IKA Eurostar 60). We slowly add oil to the continuous phase while mixing with an emulsifier up to a volume fraction  $\Phi$  of 85%. For certain experiments higher surfactant concentrations were also considered, and glycerol (from Sigma-Aldrich) was added to the continuous phase in different proportions in some cases. We obtained samples with lower  $\Phi$  by dilution of the stock emulsion with the continuous phase. The rheological properties of the emulsions used have been studied before<sup>24</sup> with the result that the flow curves can be described by the so-called Herschel Bulkley model  $\sigma = \sigma_y + k\dot{\gamma}^n$ , where  $\sigma$  is the stress,  $\dot{\gamma}$  is the shear rate,  $\sigma_y$  is the shear yield stress,  $k$  is the consistency parameter, and  $n$  is the index of shear thinning taking values near 0.5. The yield stress generally depends on the volume fraction and increases as this fraction increases. Our own measurements using a rough plate geometry on an ARG2 controlled-stress rheometer confirm that the emulsions used here exhibit similar behavior, allowing us to determine  $\sigma_y$ ,  $k$ , and  $n$  for each system. These values are given in Table 1.

The surface tensions of the different fluids against air were determined using the drop weight method or a spinning drop tensiometer. The contact angles with the glass substrate used were determined using photographs of small drops deposited on the glass plate. A summary of this data is given in Table 1. Note that on the glass plate used, both emulsions partially wet the substrate and do not spread. No particular surface treatment was used for the glass plate which was cleaned using a soap solution first, rinsed with pure water, and cleaned using ethanol before drying.

To spread the emulsions on the glass substrate, a simple homemade setup was designed and mounted on a microscope stage for observation as shown in the schematic of Figure 1. The mechanical tool used for depositing the emulsion on the glass substrate (thickness  $2\ \text{mm}$ , width  $6\ \text{cm}$ , and length  $15\ \text{cm}$ ) consists of a rigid blade and a thin rectangular microscope glass slide of  $170\ \mu\text{m}$  thickness ( $2.4\ \text{cm}$  width and  $4\ \text{cm}$  length) whose bottom end is held at the desired distance  $h$  from the glass substrate on which the emulsion is to be

**Table 1. Parameters of the HB Model for the Fluids Used and the Contact Angles of the Different Constituents of the Emulsions Used with the Glass Substrate**

solution	$\sigma_y$	$K$	$n$
silicone emulsion (85%)	3.5	1.8	0.58
castor emulsion (85%)	3	1	0.63
Carbopol 0.5%	57.5	17	0.47
Carbopol 0.25%	30	12.5	0.46
Carbopol 0.15%	10	9	0.45

solution	contact angle (deg)
silicone oil	20
castor oil	35
water	52
water 2% SDS + fluorescein	30
water 2% SDS + rhodamine	39
water 3% NP7	30
water 3% NP7 + rhodamine	20

deposited. The distance  $h$  between the bottom end of the blade and the glass substrate can be set using a precision translation stage and was varied from about  $500 \mu\text{m}$  down to  $20 \mu\text{m}$ . The angle of the blade with respect to the vertical direction  $\vartheta$  can also be adjusted between  $15$  and  $90^\circ$ . Most of the experiments presented here are for  $\vartheta = 45^\circ$ .

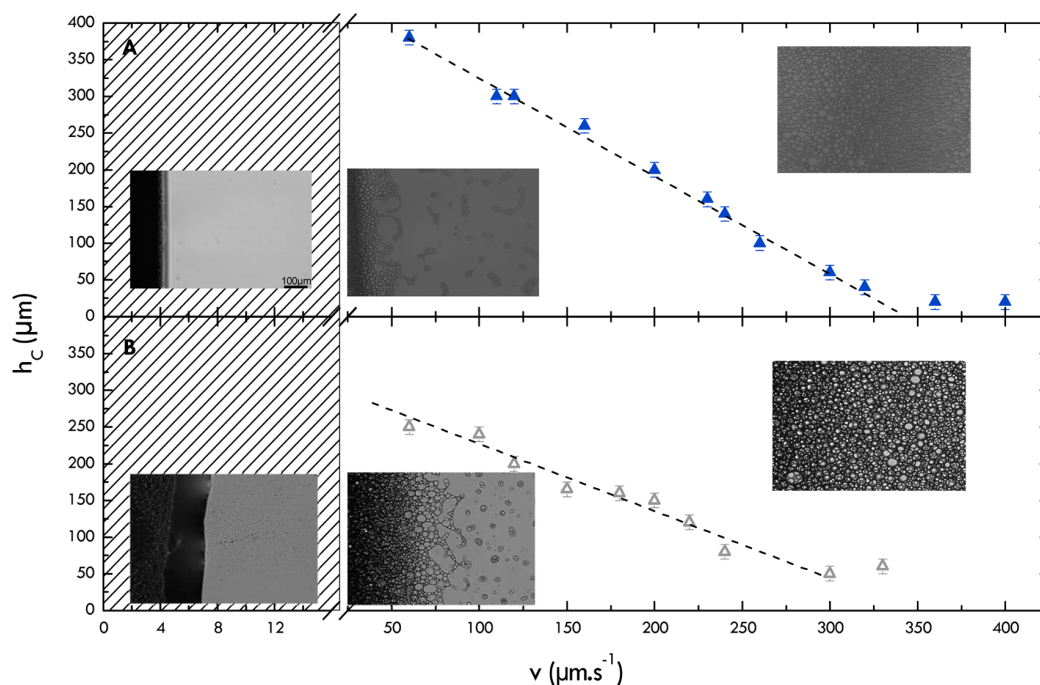
This setup is assembled on an inverted microscope stage and allows us to study the in situ deposition or destabilization of the emulsion on the glass substrate. We use a microscope (Zeiss Axio observer A1) and a fast camera (Hamamatsu Orca flash 2.8 or a phantom V641) to record the spreading of the emulsions either in transmission in bright-field imaging or by reflection using fluorescent molecules fluorescein or rhodamine (from Sigma-Aldrich and Exciton) in the continuous water phase. Rhodamine is excited at  $500 \text{ nm}$  and emits at  $540 \text{ nm}$  whereas fluorescein is excited at  $525 \text{ nm}$  and emits at  $550 \text{ nm}$ .

Fluorescence imaging allows us to distinguish between the dispersed and the continuous phases in the deposited films.

The glass substrate was held on a motorized precision translation stage capable of translation velocities of between  $0.1 \mu\text{m/s}$  and  $10 \text{ mm/s}$ . The emulsion was deposited behind the glass scraper as a large, thick drop, and the translation of the motorized stage allows us to entrain the emulsion through the opening between the scraper end and the glass substrate and eventually deposit the emulsion at different speeds. Most of the experiments were carried out at humidity rates in the range  $30$  to  $50\%$ , so evaporation of the continuous aqueous phase was always present. A few experiments were carried out at higher rates near  $85\%$  to limit the effects of evaporation.

### III. RESULTS

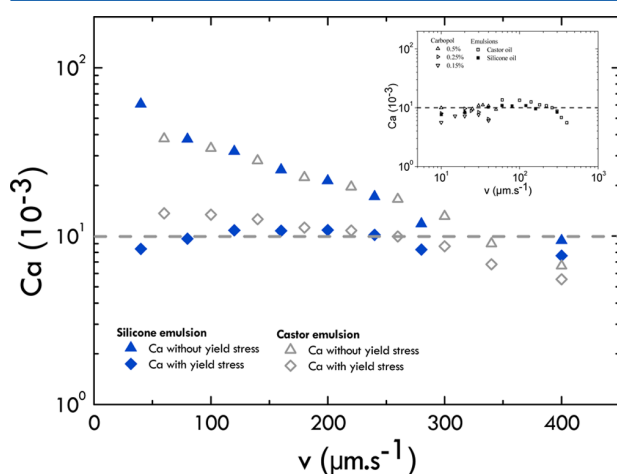
**A. Emulsion Spreading: From Partial to Complete Spreading.** First, we focus on the properties of the deposited layer versus the height  $h$  of the blade and the velocity of the bottom plate  $V$ . In Figure 2A,B we show the results of this characterization for the two emulsion systems used. As mentioned above, spreading a homogeneous layer of the emulsion occurs, for a fixed velocity  $V$ , only when  $h$  is greater than a height  $h_c$  or, equivalently, for a fixed height  $h$  only when the velocity increases above a threshold  $V_c$ . The locus of points  $h_c$  and  $V_c$  is, roughly, a straight line,  $h_c = a(V - V_c)$ , as indicated in Figure 2 for the two systems. Parameters  $a$  ( $1.3$  and  $0.9 \text{ s}$  in Figure 2a,b, respectively) and  $V_c$  ( $340$  and  $350 \mu\text{m/s}$  in Figure 2a,b, respectively) are system-dependent as seen in Figure 2. Above the critical height  $h_c$  and the critical velocity  $V_c$ , a homogeneous layer of the emulsion can be deposited on the glass plate as seen in the photographs of Figure 2. Below  $h_c$  or  $V_c$  the emulsion remains near the blade and forms a meniscus in the vicinity of the scraper. The images in Figure 2 show this region for the two emulsions studied. For a fixed height, the



**Figure 2.** Spreading phase diagrams:  $h_c$  versus the spreading velocity  $V$ . For each velocity, if the distance between the scraper and the substrate is greater than  $h_c$ , then a homogeneous layer of the emulsion can be deposited. For lower heights, either water drops or demixing of the emulsion occurs. Representative photographs of the deposited layer are shown for different heights and speeds. Left to right:  $V = 13 \mu\text{m/s}$  and  $h = 10 \mu\text{m}$ ,  $V = 60 \mu\text{m/s}$  and  $h = 10 \mu\text{m}$ ,  $V = 200 \mu\text{m/s}$  (for upper image),  $V = 180 \mu\text{m/s}$  (for lower image) and  $h = 300 \mu\text{m}$ . (A) Silicone oil-in-water emulsion and (B) castor-oil-in-water emulsion, both at a volume fraction of  $85\%$ .



distance between the blade and this meniscus region increases as the velocity increases; at  $V_c$  and above, the formation of a homogeneous film occurs and no meniscus is visible as confirmed by visualizing the glass plate under the microscope at different distances from the scraper. This phenomenology is analogous to the dynamic wetting transition which occurs in dip-coating experiments for partially wetting fluids, which is the case for our emulsions which partially wet the glass plate. However, the transition to homogeneous film deposition or dynamic wetting seems very different from that of a viscous Newtonian fluid.<sup>14,15,18</sup> For a nonwetting Newtonian fluid and as the velocity of the plate increases in dip-coating experiments, the contact angle decreases and vanishes at a relatively well defined velocity above which a film is deposited. This transition is generally reported versus the so-called capillary number  $Ca = \eta V/\gamma$ , where  $\eta$  is the viscosity of the liquid and  $\gamma$  is the surface tension of the fluid. The dynamic wetting transition is found for capillary numbers of between  $5 \times 10^{-3}$  and  $9 \times 10^{-3}$  and depends on the contact angle of the fluid at rest. In our case, for each height of the blade, a threshold velocity  $V_c$  is needed for the transition to occur. If one were to construct a critical capillary number for this transition, then this number will depend on the height of the blade even if the variation of the viscosity with shear rate<sup>24</sup> (estimated using  $V_c/h_c$  as the relevant shear rate) is taken into account. The transition occurs at capillary numbers that vary from roughly  $50 \times 10^{-3}$  at velocities near  $50 \mu\text{m/s}$  down to  $10 \times 10^{-3}$  at velocities near  $400 \mu\text{m/s}$  for the castor oil emulsion. This is shown in Figure 3 for the



**Figure 3.** Capillary number for the transition to film formation versus plate velocity. The capillary numbers shown are for the two different systems and with or without taking the yield stress into account. The inset shows similar data along with transition capillary numbers obtained using Carbopol dispersions at different concentrations and therefore different rheologies.

two systems used. These transition capillary numbers are larger than those of Newtonian fluids in dip-coating experiments for example,<sup>14</sup> except at high velocities. A better transition criterion can be obtained by redefining the viscous stress and taking into account the fact that these fluids have a yield stress. Let us redefine the transition capillary number  $Ca$  as  $(\sigma - \sigma_y)/(\gamma/h_c)$ . The rationale behind this redefinition is that for the fluid to flow, the applied viscous stress  $\sigma$  needs to be larger than the fluid yield stress  $\sigma_y$ . The viscous stress is then weighted by the capillary pressure in the meniscus region where a typical length

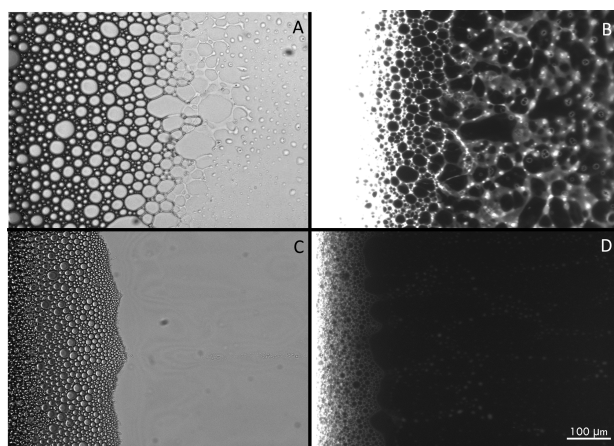
scale is  $h$ . To use this definition, we estimate the shear rate  $\dot{\gamma}$  at the transition as  $V_c/h_c$  first, and using the flow curves for the emulsion (obtained using a rheometer), we obtain the applied stress  $\sigma$ . The yield stress  $\sigma_y$  is also obtained from the fluid flow curves. This definition of the critical capillary number gives roughly constant values near  $10 \times 10^{-3}$  for all of the velocities examined between 50 and 400  $\mu\text{m/s}$  and for the two systems used (the surface tensions used are 20 mN/m for the castor oil emulsion and 20 mN/m for the silicone oil emulsion).

This criterion for the transition to film deposition of yield-stress fluids can be tested using other yield-stress fluids. We have used Carbopol suspensions at different concentrations to vary the rheological properties of the fluid. We have carried out similar spreading experiments as for the emulsions studied above and found similar behavior. In order to form a homogeneous film of the Carbopol solutions, a critical height and a critical velocity are needed for spreading to occur. The capillary numbers for the transition are reported in the inset of Figure 3 along with the data from the two emulsion systems. Here again, the use of a redefined capillary number seems to indicate that the transition occurs at a roughly constant capillary number as for the emulsions used. While the data obtained do not show a perfect plateau for the transition capillary number, the variation of this number turns out to be much smaller than using the usual definition of  $Ca$  which does not take the yield stress into account. Also, the Carbopol solutions seem to give a transition at a slightly smaller capillary number than the emulsions, but this is probably due to differences in contact angles between the two systems.

A simple redefinition of the capillary number seems to give a relatively well defined criterion for the dynamic wetting transition observed here for yield-stress fluids; however, it is possible that other effects need to be taken into account to fully understand this phenomenology. A possibility is that to spread the emulsion as a thin homogeneous film, the drops need to deform to enter the meniscus region formed by the continuous phase with the substrate. Recent work has shown that additional features related to the deformation of the drops through a capillary contribution need to be taken into account.<sup>26</sup> However, including such a phenomenology in the transition from partial to complete wetting in the case where a large number of drops is present remains to be done. Also, for certain yield-stress fluids, large slip velocities may occur near the scraper end, and our redefinition of the capillary number does not take this into account. The region at very small velocities (the dashed region in Figure 2) for which no critical height could be found is probably a signature of this slip at the surface. Measurements of the velocity profile under the scraper show that our estimate of the shear rate is slightly higher (by about 10%) than what is measured, again indicating the possibility of slip, but the error in the estimated shear rate remains small. Another possibility is that the apparent yield stress may depend on the height of the blade,<sup>27</sup> especially when this height is small (or comparable to emulsion drop dimensions), and this effect may influence the transition. Nonetheless, the fact that a simple redefinition of the capillary number gives reasonably constant values for the critical capillary number for the transition may indicate that such effects are small and probably within the precision of our experiments.

**B. Meniscus Region and Emulsion Inversion below the Spreading Transition.** Besides the spreading criterion, discussed above, which is different from the simple Newtonian

case, the meniscus region formed by the emulsions near the scraper for heights and velocities smaller than  $h_c$  and  $V_c$  exhibits complex dynamics. For very small velocities (the dashed region in Figure 2), a clear meniscus region delimiting the emulsion from the substrate is clearly visible in the photographs of Figure 2, but small drops of the continuous phase (water) are entrained from this region by the translation of the substrate. For intermediate velocities below the spreading transition, the photographs in Figure 2 and 4 show that while the contact line



**Figure 4.** Observation (downstream of the scraper) of emulsions deposited on a glass substrate for  $h < h_c$ . Photographs A and B are for the castor oil emulsion, and C and D are for the silicone oil emulsions. (A) Emulsion break up at a well-defined front where oil droplets coalesce and give rise to an oil layer. The continuous water phase is visible as either droplets or elongated ligaments. Image B shows the same type of front but in fluorescence imaging where water appears bright and oil is dark. Images C and D are for the silicone oil emulsion. Note that whereas the front is visible its properties are different: there is no visible coalescence between droplets (which actually merge with the substrate). Oil is still deposited on the substrate, with water drops clearly visible in the fluorescence imaging shown in D.

remains well-defined and clearly visible for the silicone oil system, the castor oil droplets get deformed and coalesce with each other, leading to a destabilization and inversion of the emulsion in the meniscus region. Despite the quiescent appearance of the contact line region of the silicone oil emulsion, a closer look shown in Figure 5 indicates that drops may disappear by coalescence with the substrate. Both emulsion systems are therefore unstable near the contact line, giving rise to a complex meniscus. The destabilization of the emulsion in this region is not the same for the two emulsion systems. The castor oil system is destabilized by the deformation of drops and the coalescence of neighboring drops in a thin emulsion layer. The silicone oil system is destabilized by the coalescence of drops with the glass substrate. The two different mechanisms lead to the formation of an oil film containing the continuous phase in the form of small droplets or more complex structures as seen in Figure 4 for the two different systems. Both emulsion systems undergo a phase inversion in this meniscus region where the dispersed phase (oil) forms a layer on the substrate and the aqueous phase forms dispersed drops or patterns. The patterns for the castor oil emulsion turn out to be more complex as compared to the patterns formed by the destabilization and inversion of the silicone oil emulsion. Fluorescent images of this layer are

shown in Figure 4, where small water drops are clearly visible for the silicone oil system while an intertwined printed network of water ligaments characterizes the castor oil system.

Clearly, the two systems do not behave similarly with respect to the destabilization and eventual inversion of the emulsion near the contact line. The differences between the two systems can be observed clearly in Figure 5 where for the silicone oil system drops seem to disappear without any coalescence with their neighbors. Once a few drops have disappeared from the imaged area, a spot devoid of emulsion appears. This spot increases in size rapidly. We believe that this spot is made of oil which wets the glass substrate, causing the water-based emulsion to dewet. On the contrary and for the castor oil emulsion, the drops grow in size mainly by coalescence with neighboring drops, leading to an eventual breakup of the large drops to end up forming an oil film on the substrate.

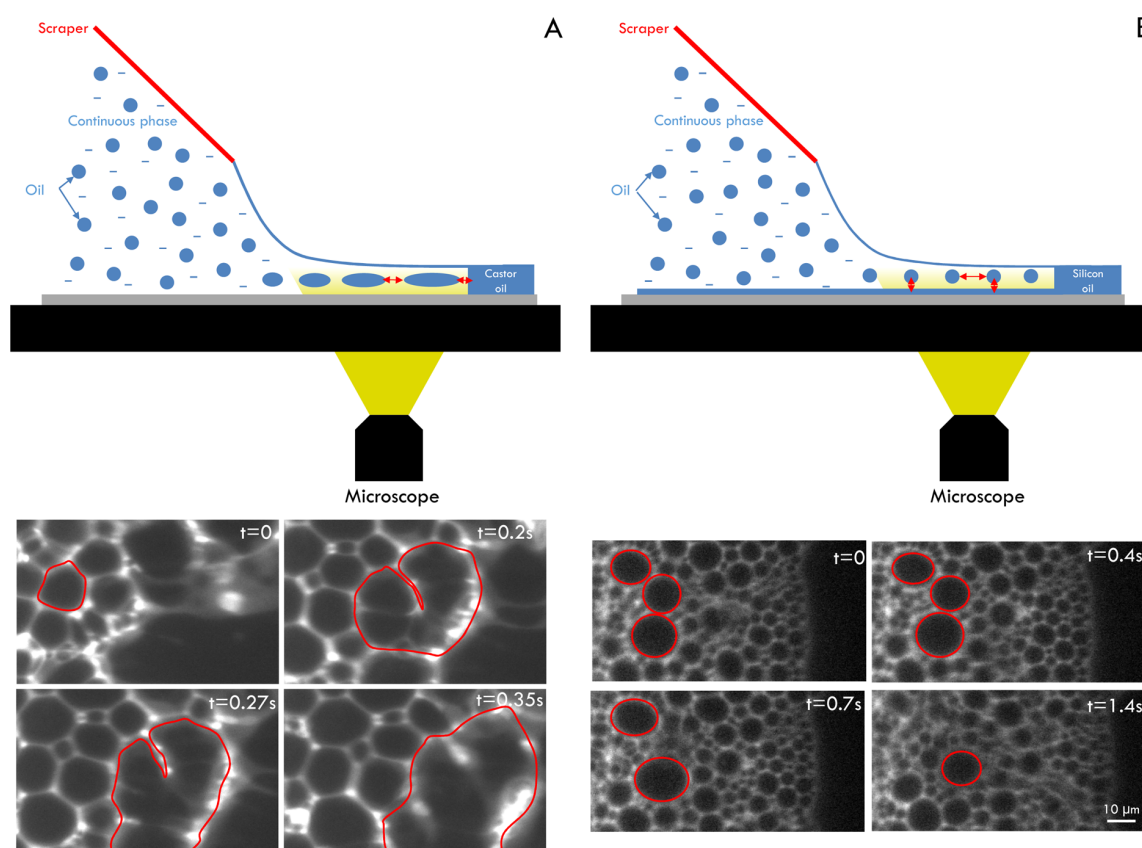
In the case of silicone oil emulsions, the water ends up as small drops in the oil film (Figure 4) whereas for the castor oil emulsion, the water is in the form of a network of ligaments connected to each other. This network eventually relaxes to give rise to large patches of water in the form of films and drops.

The differences between the two systems are due to different factors: the water/castor oil surface tension is lower than that for the water/silicone oil interface (0.55 and 1.65 mN/m respectively), allowing the drops to deform more easily for the castor oil and be entrained in the thin layer near the meniscus region.<sup>26</sup> Also, the wetting of the silicone oil on the glass substrate is more favorable, leading the emulsion oil drops to coalesce with the glass. The measured contact angles are given in Table 1 and show that the contact angle of the silicone oil ( $20^\circ$ ) is smaller than that of water ( $52^\circ$ ) or water with additives. The meniscus region for emulsions is therefore host to complex dynamics leading to the deposition of the constituent phases (oil or water) well below the transition to homogeneous emulsion film formation.

#### C. Coalescence Dynamics for the Castor Oil Emulsion.

As outlined above, the emulsion inverts in the meniscus region for both systems under study. In general, emulsion inversion may occur following different scenarios. An emulsion will generally lose its stability when the volume fraction of the dispersed phase increases above a threshold value known empirically (roughly 90%). In a recent paper, a drying stress was found to lead to phase inversion via a coalescence front or through a nucleation and growth mechanism.<sup>29</sup> Drying in this case increases the local volume fraction and leads to the coalescence of droplets. In our case and below  $h_c$ , not only is the castor oil emulsion confined in the meniscus region, causing the drops to deform due to their low surface tension, but also evaporation of the continuous phase in the thin layer near the meniscus may cause the surface fraction of the drops to increase, leading to emulsion inversion. We have tested the role of evaporation through a change in the humidity in a few experiments and noted that when the humidity rate is large enough (typically above 85%) the front was much less prone to destabilization, indicating that evaporation is playing an important role. However, we did not disentangle the role of meniscus deformation from the role of humidity.

As mentioned above, both emulsions undergo an inversion in the vicinity of the blade near the contact line between the emulsion and the glass substrate. In general, the drops enter this meniscus region, which becomes thinner and thinner as the distance from the scraper increases (fluorescence intensity



**Figure 5.** Destabilization of the emulsions. (A) Contrary to the silicone oil emulsion, the castor oil drops coalesce with each other to form larger droplets which end up breaking to form an oil deposit on the substrate. (B) Silicone oil emulsion. Note that certain drops in these photographs taken using fluorescence imaging (the water appears bright and the oil dark) simply disappear from view as they coalesce with the bottom glass plate. In a later stage, the emulsion ends up dewetting the substrate because oil has been deposited on the surface. Schematic view of the destabilization mechanism for each emulsion with lateral drop coalescence for the castor emulsion and the disappearance of drops through coalescence with the glass slide for the silicone system.

measurements indicate a decrease of the intensity versus distance from the scraper, indicating the presence of a thickness profile), they flatten out and get deformed. This deformation gives an apparent drop size increase. Then, these deformed drops either coalesce with each other or with the glass substrate depending on the type of emulsion used. In the first case, the drop area increases rapidly in time before the drops merge with the oil film downstream whereas in the second case no apparent increase is observed.

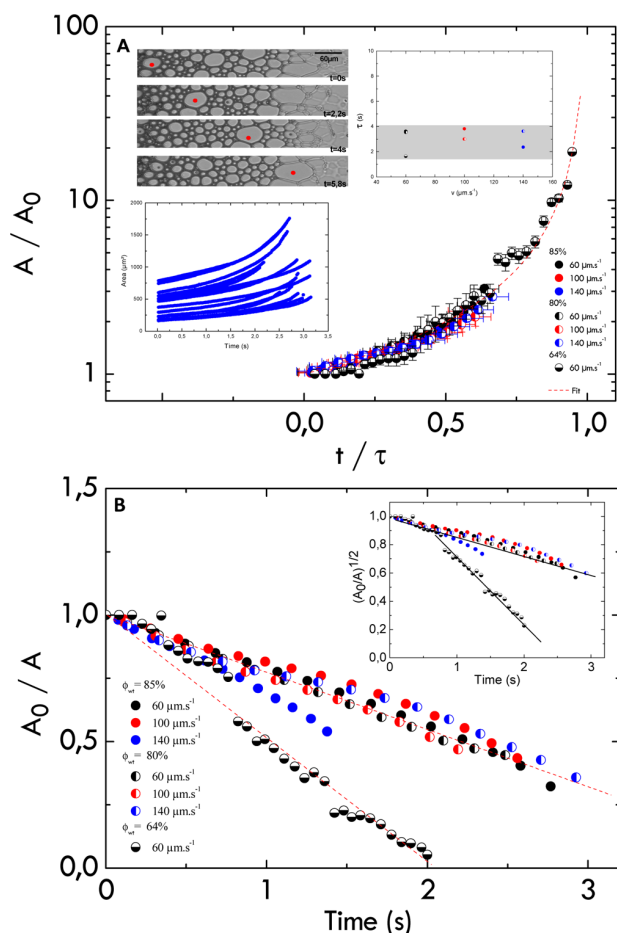
Let us now focus on the coalescence of drops with each other in the castor oil case and examine how the apparent size of the drops increases in time, leading to an inversion of the emulsion. Note that this cannot be carried out for the silicone oil emulsions as no coalescence is observed in this case. To gauge how deformation and coalescence lead to phase inversion, we measured the apparent area of the drops as they get entrained away from the deposition zone. The tracking of individual oil droplets from near the scraper end to the demixing front shows that the droplet size grows slowly at first with no apparent coalescence with neighboring drops: this growth is probably due to the deformation of the drops as they enter the thin meniscus region. We cannot exclude at present coalescence with smaller drops which are not easily visible. Coalescence between neighboring drops then clearly occurs in a second region farther upstream. This coalescence ends up inverting the

emulsion completely. The initial growth of the projected drop area appears to be roughly linear at first as shown in Figure 6A (upper panel) and the inset of Figure 6A, but then the growth is more rapid, leading to a larger increase in the drop size in a finite time before merging with the oil film upstream. Examples from several drops are shown in Figure 6A (inset). Note that drops of different initial sizes show roughly similar growth. Also, different deposition velocities give rise to roughly similar growth dynamics. To analyze how this growth proceeds in time, we have carried out two different analyses. In the first analysis, we normalize the drop size by the initial drop area. In order to proceed further, we average, for each deposition velocity, the dynamics from a large number of drops. Now and in order to collapse data for different deposition velocities, we normalize by a characteristic time  $\tau$  (shown in the inset of Figure 6A) for each velocity (roughly the transit time from scraper to front end), which amounts to setting a similar initial growth rate for all of the runs. This then collapses all of the growth dynamics for different velocities and different volume fractions on a single master curve as Figure 6A illustrates.

The dynamics are well represented, at least for late times, by a functional form

$$\frac{A(t)}{A_0} = \left( \frac{t_c - t}{\tau} \right)^\alpha \quad (1)$$





**Figure 6.** Dynamics of coalescence and destabilization for the castor oil emulsion for  $h < h_c$ . (A) Average droplet size normalized by the initial size versus normalized time for different spreading velocities and different volume fractions. The upper left inset shows images of the front with a marked drop undergoing an increase in size. Lower left inset: different drop sizes are represented for a single translation velocity and volume fraction. The main figure shows the average evolution obtained from averaging the dynamics of several drops. The time  $\tau$  turns out to be a few seconds (see inset) and is of the same order of magnitude as the transit time of the drop as it is advected from near the scraper to the demixing front. The red line represents a fit to the data according to the functional form for  $A$  (eq 1) following a power law and given in the main text. (B) Different analysis of the data using the inverse of the drop size normalized by the initial size versus time. Different volume fractions and velocities are used. The line indicates a linear decrease versus time as expected theoretically (eq 2). The inset shows an analysis for a two-dimensional layer (eq 3).

where  $A(t)$  is the projected drop area and  $A_0$  is the initial drop area. Here  $t_c$  is the estimated time for which the drop size becomes infinite as the drop joins the oil layer downstream and is given by  $t_c \simeq \tau$ . The exponent  $\alpha = -1$  gives a reasonable fit to the data shown in Figure 6A where different volume fractions and different deposition velocities are used. The inversion of the emulsion proceeding via droplet coalescence seems to undergo a scaling reminiscent of finite time singularities according to this analysis. The exact reasons for this scaling are not clear to us at present. However, a study of emulsion drop coarsening in monodisperse emulsions<sup>28</sup> does indicate that the drop diameter  $D$  grows in time as

$$\frac{1}{D^2} = \frac{1}{D_0^2} - C\omega t \quad (2)$$

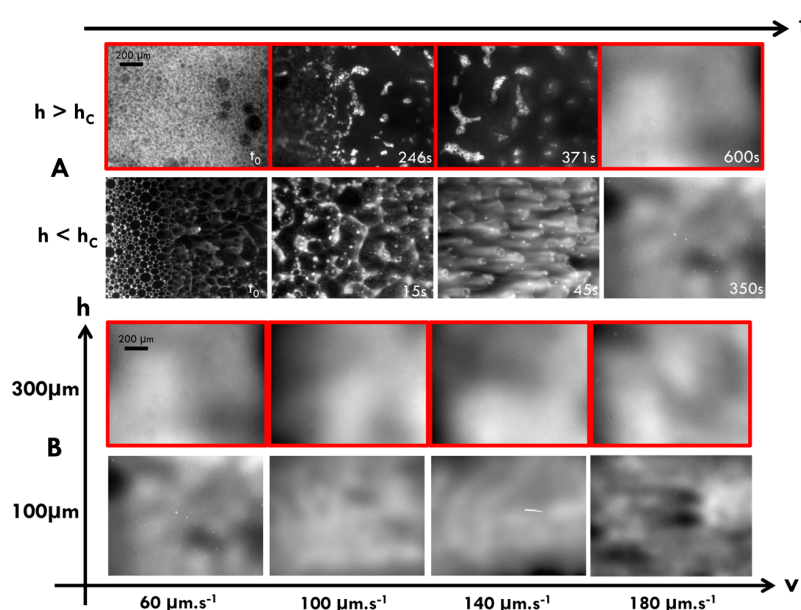
where  $D_0$  is an initial diameter,  $t$  stands for time,  $\omega$  is a frequency of coalescence per unit surface area, and  $C$  is a numerical constant. This model therefore shows that drop size may diverge at a finite time. The value of  $\alpha = -1$  that we find above is consistent with the proposed linear scaling. A variant of this model for our case may consider a coalescence frequency per unit length instead of unit surface if we assume that our drops are actually thin disks as they are flattened in the meniscus region. The scaling of the growth of the diameter in this case would read

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0} - C\omega t \quad (3)$$

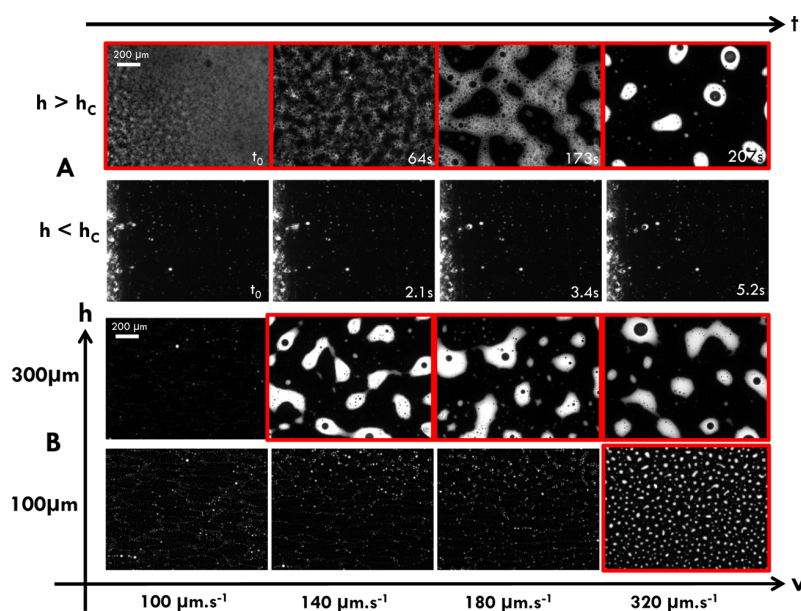
Although our data are not extensive enough to distinguish between the two scalings as shown in Figure 6B and its inset, the late-time dynamics may be consistent with this latter scaling. Note that a test of these two scalings is presented in Figure 6B: if we identify  $A$  with  $D^2$ , then we expect  $\alpha = -1$  if eq 2 is valid or  $\alpha = -2$  if eq 3 is valid. The inset of Figure 6B plots  $(A/A_0)^{1/2}$ , so a linear dependence in this inset is indicative of the validity of eq 3. A curious feature coming out of these two graphs is that the more dilute sample seems to follow the same variation as the more concentrated samples at first before showing a faster coalescence rate. This observation probably indicates that the early-time dynamics and the late-time dynamics are not the same: early times are dominated by deformation, and late times are dominated by coalescence.

**D. Emulsion Destabilization and Pattern Formation below and above  $h_c$ .** The meniscus region below the spreading transition is subject to evaporation, and phase separation occurs. This is also true above the transition where the homogeneous film is prone to evaporation. This emulsion layer becomes unstable (due to evaporation and eventual coalescence between drops or with the substrate). Along with this destabilization, an oil film forms on the substrate containing the continuous phase in the form of drops, ligaments, or more complex structures. Such structures are also obtained for smaller heights as well. We now describe the different patterns obtained and contrast the two different systems.

First, let us focus on the castor oil emulsion system. As mentioned above, this system is unstable through the coalescence of drops in a thin layer. This occurs both below and above  $h_c$ . Below  $h_c$ , the inversion of the emulsion occurs at a certain distance from the blade, giving rise to a demixing front which ends up engendering an intertwined pattern of water ligaments embedded in an oil film. This also occurs above  $h_c$  when the homogeneous emulsion film breaks up through the presence of a drying front propagating toward the blade and leading to an oil film containing water ligaments. The ligaments are of variable sizes and heights. In both cases, the inversion of the emulsion gives rise to an interconnected random network of water ligaments as shown in Figures 4b and 7A in the initial stages. This may be of practical use because it indicates that this system may give rise to a percolated network of water channels useful for depositing thin conducting films, for example. The reason behind the existence of this network is related to the wetting properties of the different components of this system: the continuous phase is more favored at the glass surface. For long times, these water ligaments spread out (Figure 7A) on the glass surface and end up giving rise to a roughly



**Figure 7.** Deposits created by the spreading of the castor oil emulsion. Several photographs are shown for different heights  $h$  and different translation velocities. Panel A shows the temporal evolution of the pattern at two different heights ( $h < h_c$  and a velocity of  $70 \mu\text{m/s}$  and  $h > h_c$  and a velocity of  $60 \mu\text{m/s}$ ). Note the presence of a drying front propagating toward the blade (to the left of the image) in the second image from the left for  $h > h_c$ . In panel B we show patterns after a long waiting period in fluorescence for different velocities and two different heights: a roughly homogeneous layer of water ends up coating the substrate, but variations in thickness (fluorescence intensity) are still visible.

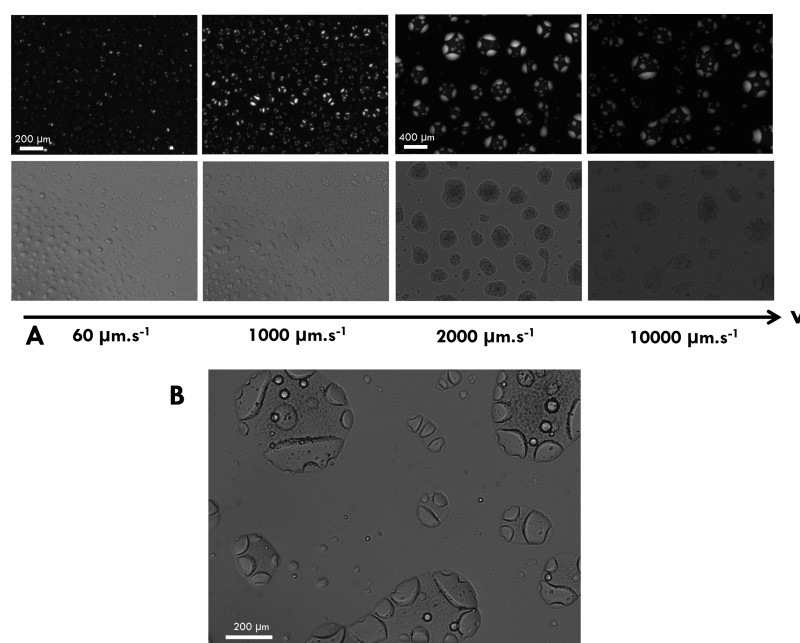


**Figure 8.** Deposits created by the spreading of the silicone oil emulsion. Several photographs are shown for different heights  $h$  and different translation velocities. Panel A shows the temporal evolution of the pattern at two different heights ( $h < h_c$  and a velocity of  $20 \mu\text{m/s}$  and  $h > h_c$  and a velocity of  $120 \mu\text{m/s}$ ). Note the presence of a nucleation and growth phase for  $h > h_c$ . Panel B shows patterns after a long waiting period in fluorescence for two different heights and different velocities: drops of the continuous phase (bright) are observed which contain oil drops for the large ones, i.e., multiple emulsion drops are obtained after the inversion.

homogeneous layer of the aqueous phase as shown in Figure 7B. One can still notice variations in thickness of this layer because the fluorescence is not homogeneous throughout.

For the silicone oil emulsion, the patterns are different and depend on the translation velocity as well as on the presence of glycerine in the continuous phase. As mentioned above, low velocities give rise to a pattern of drops deposited randomly

either on the bare substrate or in an oil film as shown in Figures 4c,d and 8A. As the velocity increases, larger and larger patches of emulsion start detaching from the meniscus region, leading to the formation of an oil film containing multiple drops: water drops (bright in the images of Figure 8) with small oil drops inside (dark in the images of Figure 8). The water drops generally grow in size as the velocity increases or as the height



**Figure 9.** Deposits created by the spreading of a silicone-oil-in-water emulsion with glycerol (water/glycerol 50% and concentration of surfactant NP7 20%) for different velocities. Note the phase separation within the droplets and the different patterns left behind as the soap or glycerol concentration changes.

of the blade increases. Large water drops containing several oil drops can be seen in the photographs of Figure 8. Although no time evolution is seen for the deposits at heights smaller than  $h_c$ , temporal evolution is clearly visible for heights greater than  $h_c$  for which the layer becomes unstable through a nucleation and growth phase (Figure 8A), leading to the gradual formation of emulsion patches which then give rise to drops of the continuous phase with or without oil drops inside. The formation of multiple emulsions is common upon catastrophic emulsion inversion.<sup>30</sup>

These patterns change when glycerol is added to the continuous phase. Instead of oil drops inside large water drops, a complex pattern of water drops can be obtained. Photographs of these patterns are shown in Figure 9, where images taken in fluorescence and in bright field are shown. Note that the drops have an additional structure whose shapes and sizes vary. The drops of the continuous phase seem to be made up of two different domains: a bright one and a less bright one. In fact, the continuous phase with added glycerine phase separates into a phase rich in surfactant and containing most of the fluorescent dye and a phase poor in surfactant and containing a smaller amount of dye. Although this phase separation is barely visible in the stable emulsion, once demixing occurs, phase separation occurs rapidly within the drop of the continuous phase. Different patterns can be obtained either as small drops within larger ones or as more elongated domains. Note also that this pattern is nontrivial because the surfactant layers need to adopt specific configurations for such patterns to exist. For example, when a surfactant-rich patch is adjacent to a water patch, a bilayer of surfactant separates the two phases. However, when oil is adjacent to water or the surfactant-rich phase, a monolayer of surfactant separates the two domains. The bilayers of surfactant are more stable in the presence of glycerine and for large amounts of soap because these patterns are observed only

at high soap concentrations (20%) and for large quantities of glycerol (50%).

#### IV. DISCUSSION

Spreading an emulsion on a solid surface using a rigid blade turns out to be a complex process leading to a variety of situations. First, the transition from partial wetting to homogeneous emulsion film deposition is different from its Newtonian counterpart and seems to depend on the fact that these fluids possess a yield stress. A redefinition of the capillary number to take into account this aspect seems to give a reasonable criterion for this transition to occur. Previous work has already pointed out the importance of the yield stress in setting the thickness of yield-stress fluids in dip-coating experiments.<sup>10</sup>

Perhaps the most striking aspect of these experiments is the complex nature of the contact line between the emulsion and the substrate: the destabilization and eventual inversion of the emulsion in the meniscus region with the solid surface seems to be common to both systems studied here. This inversion follows well-defined dynamics for the drop size increase before inversion occurs following coalescence between drops in the contact line region. Our analysis suggests that the dynamics may be viewed as singular when the drop size increase is measured with respect to the time the inversion occurs. Our analysis seems to be consistent with previous results suggesting the existence of a constant coalescence frequency per unit surface. It is possible that a modification of this scaling using a constant coalescence frequency per unit length is more relevant to later times when the drops are flattened in a thin layer.

The inversion of the emulsion is also very sensitive to the wetting properties of the constituents of the emulsion with the solid substrate. To that end, we have tested two different systems where in the first one the continuous aqueous phase is favored on the substrate whereas in the second it is the



dispersed oil phase which is favored. In the first case, the printed pattern after the inversion is that of a continuous and interconnected network of water ligaments on the surface. In the second system, water drops or assemblies of drops are printed on the substrate.

Finally, and for sufficiently large heights or sufficiently large velocities, a homogeneous film is deposited. The destabilization of the emulsion film under the action of evaporation of the continuous aqueous phase occurs via a drying front propagating toward the blade in one case or through a nucleation and growth mechanism in the second case. In previous work it was found that drying stress may lead to either destabilization mechanism depending on the critical pressure necessary to destabilize the emulsion. High critical pressures favor a drying front whereas low critical pressures favor nucleation and growth in the bulk of the emulsion.<sup>29</sup> In our case we believe that the differences in wetting properties of the dispersed phase may also be responsible for the differences between the two systems because in the silicone oil emulsion the oil is favored at the substrate and coalescence of the drops with the glass may favor nucleation. For the castor oil system it is the continuous phase which is favored at the glass surface, and coalescence occurs near the front where evaporation is strong. The patterns obtained after the destabilization on the surface are also dependent on the emulsion properties. Interconnected networks or multiple and complex drop patterns can be obtained. Perhaps the most striking pattern is obtained when glycerine is included in the aqueous phase. Here complex drops of water and soap-rich regions are dispersed in oil. As the continuous phase undergoes phase separation, additional structure within the drops can be obtained. Such additional structure can be useful for making Janus-like particles, as has been shown recently.<sup>31</sup>

## V. CONCLUSIONS

This study shows the rich phenomenology of a simple act: spreading an emulsion on a plate using a blade. Different phenomena occur, namely, emulsion inversion, coalescence and droplet growth, complex pattern formation, and eventual deposition of a thick emulsion film under relatively well-defined conditions. We have put forth these different cases by doing a systematic study of the coating process at different speeds and different blade heights and by using two different emulsion systems. The relative wetting of the dispersed and continuous phases was shown to have an important impact on the emulsion destabilization and inversion as well as on the deposited patterns. The velocity of the deposition process was also shown to influence the end result through a transition to a thick film as expected for Newtonian fluids, but here the yield stress and the shear thinning character of the fluids have to be taken into account. Not only is the non-Newtonian character of the fluid important, but the fact that it is a two-fluid dispersion turns out to be crucial.

## AUTHOR INFORMATION

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge LabEx AMADEus, ANR-10-LABX-0042-AMADEUS, and the program of Excellence Initiative IdEx

Bordeaux (grant no. ANR-10-IDEX-0003-02) for financial support. H.K. acknowledges support from IUF.

## REFERENCES

- (1) Weinstein, S. J.; Ruschak, K. J. Coating Flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2004**, *36*, 29–53.
- (2) Corvolan, C. M.; Saita, F. A. Blade coating on a compressible substrate. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*, 1769–1783.
- (3) Saita, F. A. Simplified models of flexible blade coating. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44*, 817–825.
- (4) Iliopoulos, I.; Scriven, L. E. A blade-coating study using a finite-element simulation. *Phys. Fluids* **2005**, *17*, 127101.
- (5) Eklund, D. E. Influence of blade geometry and blade pressure on the appearance of a coated surface. In *Proceedings of the 1984 TAPPI Coating Conference*; 1984; pp 37–43.
- (6) Kistler, S. F.; Schweizer, P. M.; Laurence, R. L.; Middleman, S. *Liquid Film Coating*; Chapman & Hall, 1997.
- (7) Hsu, Tong C.; Malone, M.; Laurence, R. L.; Middleman, S. Separating forces in blade coating of viscous and viscoelastic liquids. *JNNFM* **1985**, *18*, 273–294.
- (8) Ross, A. B.; Wilson, S. K.; Duffy, B. R. Blade coating of a power law fluid. *Phys. Fluids* **1999**, *11*, 958.
- (9) Seiwert, J.; Quere, D.; Clanet, C. Flexible scraping of viscous fluids. *J. Fluid Mech.* **2013**, *715*, 424–435.
- (10) Maillard, M.; Boujlel, J.; Coussot, P. Solid-Solid Transition in Landau-Levich Flow with Soft-Jammed Systems. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 068304.
- (11) Bretherton, F. P. The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid Mech.* **1961**, *10*, 166–168.
- (12) Derjaguin, B. On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Acta Physicochim. USSR* **1943**, *20*, 349–352.
- (13) Landau, L.; Levich, B. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochim. USSR* **1942**, *17*, 42–54.
- (14) Delon, G.; Fermigier, M.; Snoeijer, J. H.; Andreotti, B. Relaxation of a dewetting contact line. Part 2 Experiments. *J. Fluid Mech.* **2008**, *55*, 604.
- (15) Snoeijer, J. H.; Andreotti, B. Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions. *Annu. Rev. Fluids Mech.* **2013**, *45*, 269.
- (16) Eggers, J. Contact line motion for partially wetting fluids. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 061605.
- (17) Eggers, J. Existence of receding and advancing contact lines. *Phys. Fluids* **2005**, *17*, 082106.
- (18) Bonn, D.; Eggers, J.; Indekeu, J.; Meunier, J.; Rolley, E. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 739.
- (19) Leal-Calderon, F.; Schmitt, V.; Bibette, J. *Emulsion Science, Basic Principles*, 2nd ed.; Springer: New York, 2007.
- (20) Wasan, D. T.; Nikolov, A. D.; Aimetti, F. Texture and stability of emulsions and suspensions: role of oscillatory structural forces. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 187–195.
- (21) Bremond, N.; Doméjean, H.; Bibette, J. Propagation of Drop Coalescence in a Two-dimensional Emulsion: A route towards Phase Inversion. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 214502.
- (22) Brailsford, A. D.; Wynblatt, P. The Dependence of Ostwald Ripening Kinetics on Particle Volume Fraction. *Acta Metall.* **1978**, *27*, 489–497.
- (23) Yao, J. H.; Elder, K. R.; Guo, H.; Grant, M. Ostwald Ripening in Two and Three Dimensions. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 8173–8176.
- (24) Paredes, J.; Michels, M. A. J.; Bonn, D. Rheology across the Zero Temperature Jamming Transition. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 015701.
- (25) Huang, J.-R.; Mason, T. G. Shear oscillation light scattering of droplet deformation and reconfiguration in concentrated emulsions. *EPL* **2008**, *83*, 28004.
- (26) Kao, J. C. T.; Blakemore, A. L.; Hosoi, A. E. Pulling bubbles from a bath. *Phys. Fluids* **2010**, *22*, 061705.
- (27) Goyon, J.; Colin, A.; Ovarlez, G.; Ajdari, A.; Bocquet, L. Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature* **2008**, *454*, 84–87.

(28) Deminiere, B.; Colin, A.; Leal-Calderon, F.; Muzy, J. F.; Bibette, J. *PRL* **1999**, *82*, 229–232.

(29) Feng, H.; Sprakel, J.; Ershov, D.; Krebs, T.; Cohen Stuart, M. C.; van der Gucht, J. Two modes of phase inversion in a drying emulsion. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2810–2815.

(30) Preziosi, V.; Perazzo, A.; Caserta, S.; Tomaiuolo, G.; Guido, S. Phase Inversion Emulsification. *Chem. Eng. Trans.* **2013**, *32*, 1585–1590.

(31) Chen, C.-H.; Shah, R. K.; Abate, A. R.; Weitz, D. Janus Particles Templated from Double Emulsion Droplets Generated Using Microfluidics. *Langmuir* **2009**, *25*, 4320–4323.

# Chapitre 3

## Étalement d'une Solution de Polymères

### Sommaire

---

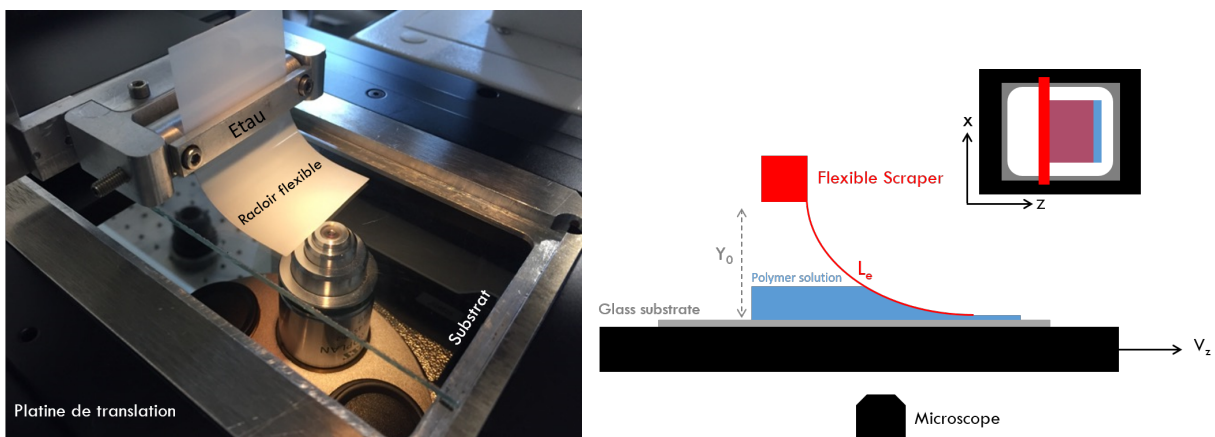
3.0.1	Motivations . . . . .	56
<b>3.1</b>	<b>Le dispositif d'étalement . . . . .</b>	<b>56</b>
<b>3.2</b>	<b>Étalement d'un fluide visco-élastique modèle . . . . .</b>	<b>58</b>
3.2.1	Une ligne de contact instable . . . . .	58
3.2.2	Diagrammes de phases et domaines d'existence des filaments . . . . .	60
3.2.2.1	Cas d'un fluide newtonien : la glycérine . . . . .	60
3.2.2.2	Cas des fluides modèles visco-élastiques . . . . .	65
3.2.3	Stabilité des filaments . . . . .	68
3.2.4	Discussion de la sélection d'une longueur d'onde moyenne $\lambda$ . . . . .	72
3.2.4.1	Entre fusions et nucléations : équilibre du nombre de filaments . . . . .	72
3.2.4.2	Sélection du taux d'élongation . . . . .	75
<b>3.3</b>	<b>Contrôler l'instabilité pour texturer une surface : applications . . . . .</b>	<b>77</b>
3.3.1	Dépôts anisotropes de particules . . . . .	77
3.3.2	Filtrer une solution de particules . . . . .	78
3.3.3	Étirer des brins d'ADN . . . . .	79
<b>3.4</b>	<b>Bilan . . . . .</b>	<b>80</b>
<b>3.5</b>	<b>Annexe : Article publié . . . . .</b>	<b>81</b>

---

### 3.0.1 Motivations

Ce chapitre s'intéresse à l'étalement d'une seconde catégorie de fluide aux propriétés rhéologiques particulières, une solution de polymère. Ces fluides ont la propriété d'avoir un comportement intermédiaire entre le fluide parfaitement élastique et celui d'un liquide visqueux newtonien. L'étalement de solutions de polymères sur une surface intervient dans un grand nombre de domaines : (i) dans l'industrie pour l'obtention de couches minces fonctionnelles à partir de polymères conducteurs [8] en phase aqueuse, (ii) ou plus simplement dans notre expérience quotidienne lorsqu'il s'agit de recouvrir une surface par une peinture à base de polymères. Malgré les nombreuses études portées sur le recouvrement de surface par des solutions newtoniennes, très peu se sont intéressées à l'étalement d'une solution visco-élastique et le rôle de sa rhéologie dans le processus de dépôt lors de son entraînement. Dans ce chapitre, notre choix s'est porté sur l'étude de deux solutions de polymères modèles : une solution de polyacrylamide (PAA) et une solution de polyéthylène oxyde (PEO). Le comportement de telles solutions en écoulement a fait l'objet de précédentes études et leur rhéologie est connue [54, 55] : ces solutions de polymères ont à la fois un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que leur viscosité diminue avec le cisaillement, mais aussi un comportement élastique. Il s'agit ici d'étudier le comportement d'une solution visco-élastique modèle lorsqu'on l'étale par un dispositif d'étalement simple, un racloir flexible. Le choix de cette géométrie, forçant le liquide à être confiné dans un faible interstice, et donc à être fortement cisailé, va nous permettre d'explorer les effets des propriétés rhéologiques du fluide sur son étalement.

## 3.1 Le dispositif d'étalement



**FIGURE 3.1** – Photographie du montage expérimental (à gauche) et schéma du dispositif d'étalement en vue de profil (à droite). Le fluide est déposé derrière le racloir sur le substrat (verre) qui peut être déplacé à des vitesses de  $0.1\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $10\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . La hauteur  $y_0$  de l'extrémité gauche du racloir est ajustable micrométriquement et sa longueur  $L_e$  peut être contrôlée ; dans toute l'étude, la longueur du racloir a été fixée à 3cm. L'ensemble est monté sur un microscope inversé.

La configuration utilisée pour l'étalement d'une solution de polymères utilise un racloir flexible qui se compose d'une feuille de polytéréphtalate d'éthylène (PET) de dimensions  $4 \times 6\text{mm}^2$  et de  $150\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les propriétés mécaniques de ce type de dispositif d'étalement a déjà été décrit par *J. Seiwert* [10, 42]. Tout comme le racloir dit rigide, la feuille de mylar est introduite dans l'étai et l'angle est cette fois-ci fixé à  $0^\circ$  par rapport à la verticale (cf. figure 3.1). Sa hauteur et sa longueur sont fixées durant toute l'étude à  $y_0 = 3\text{cm}$  et  $L_e = 3\text{cm}$  respectivement. Cette configuration impose au racloir une forme où la raclette est quasi-parallèle au substrat [42].

## Préparation des solutions de polymères

Deux différentes solutions de polymères ont été utilisées pour cette étude : (i) une solution de polyacrilamide (PAA) et une solution de polyéthylène oxyde (PEO). Les solutions de polyacrilamide et de polyéthylène oxyde ont été préparées à différentes concentrations massiques  $C_p$  et différents poids moléculaires  $M_w$ , en dissolvant le polymère sous forme de poudre<sup>1</sup> dans de l'eau pure<sup>2</sup>. Les solutions sont homogénéisées sur une table d'agitation à rouleaux pendant au moins 24h à vitesse lente, pour ne pas dégrader les chaînes de polymères.

Le polyacrilamide (PAA) est un polymère synthétisé à partir d'acrylamide (cf. fig 3.2), qui a la propriété d'être très absorbant. Le polyéthylène glycol (PEG) ou polyéthylène

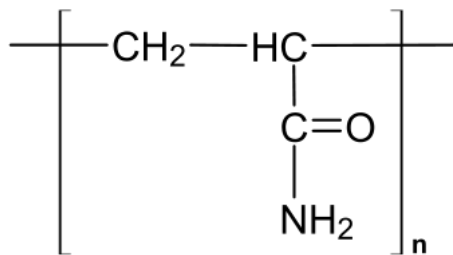


FIGURE 3.2 – Formule chimique du Polyacrilamide (PAA).

oxyde (PEO) sont des polyéthylènes linéaires synthétisés à partir de monomères d'éthylène glycol représentés en figure 3.3.

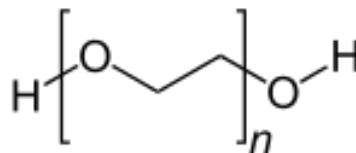


FIGURE 3.3 – Formule chimique du Polyéthylène glycol (PEG).

1. De la société Sigma Aldrich ; la polydispersité n'est pas indiquée.

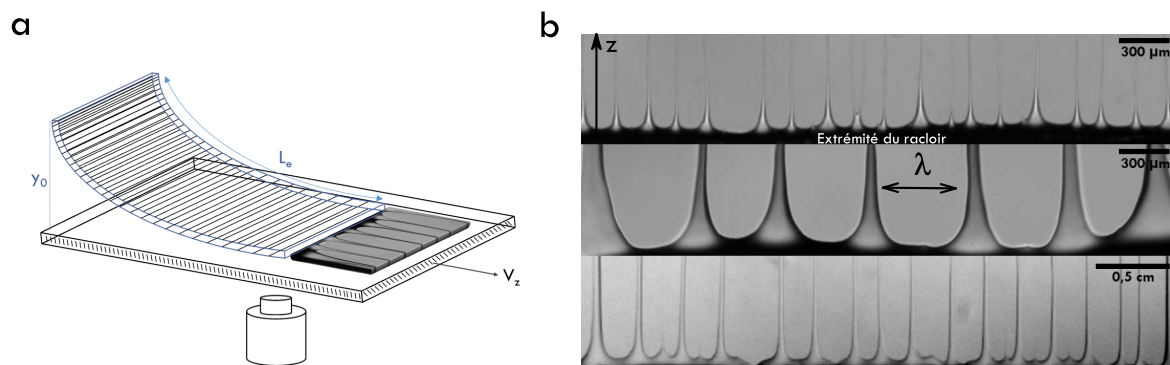
2. Type 1, Milli-Q.



## 3.2 Étalement d'un fluide visco-élastique modèle

### 3.2.1 Une ligne de contact instable

Le fluide non-newtonien est déposé sous le racloir à volume contrôlé (1mL) et occupe toute la surface entre le racloir et le substrat. La platine de translation est mise en mouvement à une vitesse  $V_x$  pour que la solution de polymères puisse être étalée sur toute la longueur du substrat silanisé. Dès lors que le fluide est entraîné sous le flexible, le ménisque entre la solution et le substrat est étiré dans la direction de translation, et la ligne de contact qui recède après le racloir ondule rapidement. Ces ondulations donnent rapidement lieu à l'émergence de longs filaments (voir figure 3.5), lorsque la solution de polymères est suffisamment concentrée ( $> 10000ppm$ ). Ces filaments de solution de po-



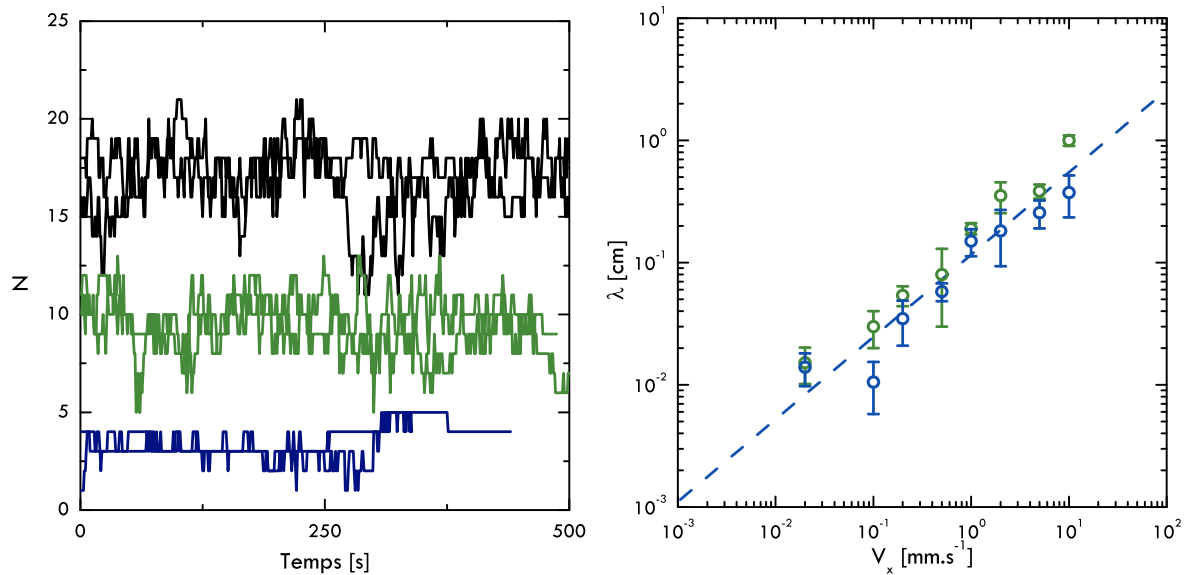
**FIGURE 3.4** – (a) Schéma du dispositif d'étalement avec racloir flexible. Le substrat est translaté sous la lame, fixe, et permet ainsi l'entraînement du liquide sous celui-ci. Le ménisque entre le liquide et la lame de verre, recède et se déstabilise proche de l'extrémité du racloir. (b) Photographies de la ligne de contact instable pour différentes vitesses d'étalement (de haut en bas :  $V_x = 0.2, 0.5$  &  $10\text{mm.s}^{-1}$ ), conduisant à la formation de filaments, espacés d'une longueur caractéristique  $\lambda$  qui varie notablement avec la vitesse imposée.

lymères sont notamment caractérisés par la distance moyenne les séparant. Nous avons mené une étude systématique du nombre de filaments formés sur la fenêtre d'observation, pour une large gamme de vitesses d'étalement (de  $100\mu\text{m.s}^{-1}$  à  $10\text{mm.s}^{-1}$ ) et pour plusieurs runs<sup>3</sup> (cf. Figure 3.5). La valeur moyenne  $\lambda$ , représentant la distance entre chaque doigt, est simplement déduite du rapport de la longueur de la fenêtre d'observation  $D$  sur le nombre de doigts formés :

$$\lambda = \frac{D}{(N - 1)} \quad (3.1)$$

3. La détection du nombre de filaments formés  $N$  après le racloir a été automatisée via une routine Matlab; elle consiste, à partir du film obtenu, à soustraire l'image de fond qui est le substrat sans le fluide, et d'appliquer un seuillage pour enfin détecter les filaments et les dénombrer. La figure 3.5 de gauche illustre un exemple de nombre de doigts détecté au cours du temps (*i.e* de l'étalement sur la longueur du racloir) pour différentes vitesses d'étalement imposées. Le nombre de doigts est moyenné sur 5 expériences.

La barre d'erreur est l'écart quadratique à la valeur moyenne. Il reflète la fluctuation du nombre de doigts formés au cours de l'étalement de la solution de polymères. En effet, au cours du processus d'étalement, deux filaments émanant de la ligne de contact peuvent se rapprocher pour fusionner entre eux (diminution du nombre de doigts), mais aussi s'écarter et donner naissance à un nouveau filament (augmentation du nombre de doigts). On reviendra plus en détail sur ce point dans la partie 3.2.3. La variation de la distance



**FIGURE 3.5** – **À gauche.** Nombre de doigts mesurés au cours du temps sur une fenêtre d'observation, pour 3 vitesses d'entraînement différentes ((-)  $V_x = 1\text{mm.s}^{-1}$ , (-)  $V_x = 2\text{mm.s}^{-1}$ , (-)  $V_x = 10\text{mm.s}^{-1}$ ). **À droite.** Longueur d'onde  $\lambda$  moyenne mesurée pour différentes vitesses d'étalement  $V_x$ . Les symboles ( $\circ$ ) et les symboles ( $\circ$ ) représentent le cas de la solution de PAM de poids moléculaire 18M aux concentrations respectives 3000 et 10000ppm. Les pointillés (- -) représentent le scaling  $\lambda \propto V_x^{\frac{2}{3}}$ .

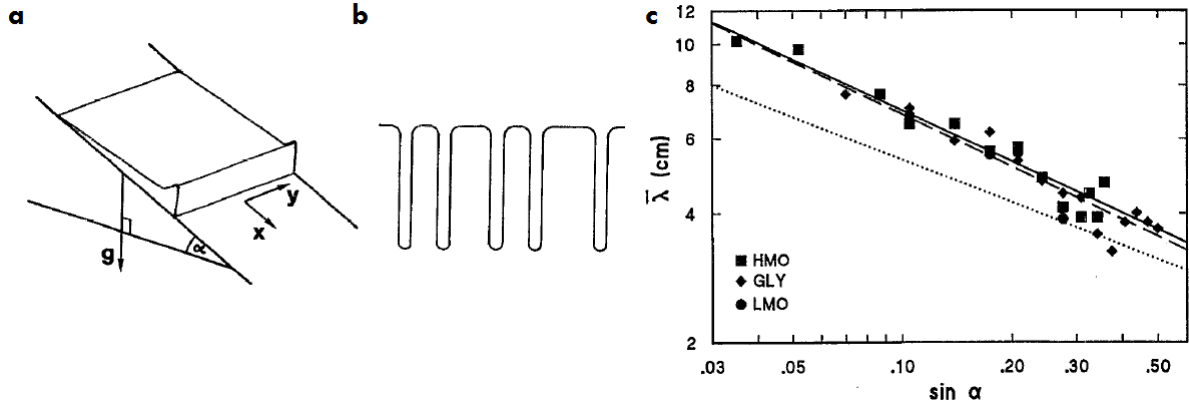
inter-filaments  $\lambda$  croît avec la vitesse d'étalement imposée à la platine  $V_x$ , selon la loi :

$$\lambda \propto V_x^{\frac{2}{3}} \quad (3.2)$$

Cette instabilité diffère de celles montrées dans le cas d'une ligne de contact qui avance, par exemple, sous l'effet de la gravité [56, 57] ou d'un gradient de température [58]. Dans ces derniers cas, la ligne de contact se déstabilise, donnant lieu à la formation de doigts de liquide dont la longueur d'onde décroît avec la vitesse du front. *Debruyne et ses co-auteurs* [57, 59] confirment expérimentalement les prédictions théoriques de *Troian et al* [56] et *Brenner* [60, 61] selon lesquelles, pour un fluide newtonien glissant sur un plan incliné (se conférer à la figure 3.6), la distance moyenne entre chaque doigt décroît avec la vitesse imposée par la gravité  $g$  et l'angle d'inclinaison du plan  $\alpha$  :

$$\lambda \propto \left( \frac{A^{1/2} \sigma}{\rho g \sin(\alpha)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.3)$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du fluide et  $\gamma$  sa tension de surface et  $A$  la surface occupée par le fluide sur le plan. Cette tendance est bien contraire à ce que l'on observe ici, et nous amène à se questionner, dans les parties à suivre, sur l'origine de la formation de ces filaments.



**FIGURE 3.6** – Liquide glissant sur un plan incliné. (a) Le liquide est lâché sur un plan incliné d'un angle  $\alpha$ , et sa vitesse est fixée par la gravité  $g$  et l'angle d'inclinaison  $\alpha$ . (b) Le front se déstabilise pour former des doigts de liquide séparés d'une distance caractéristique  $\bar{\lambda}$ , décroissant avec la vitesse (c). Figures extraites de [57].

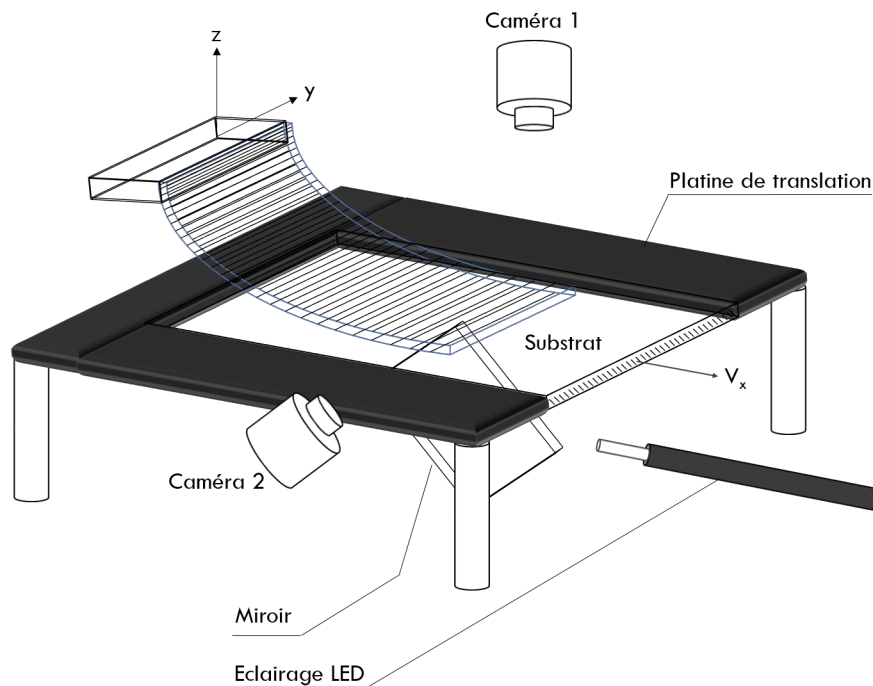
## 3.2.2 Diagrammes de phases et domaines d'existence des filaments

### 3.2.2.1 Cas d'un fluide newtonien : la glycérine

Pour essayer de comprendre la formation de ces filaments, intéressons nous à ce qui peut se produire lors de l'étalement, dans les mêmes conditions de raclage et de surface, pour un fluide newtonien modèle : la glycérine. La glycérine utilisée ici est pure (99,9%) et a un angle de contact, vis-à-vis du substrat silanisé, proche de  $90^\circ$ . Dans les expériences de dip coating [12,62] la transition au mouillage dynamique donne lieu à la formation d'un film homogène pour une vitesse d'entraînement dépassant une valeur seuil (cf. Chapitre d'introduction). En général, pour définir cette transition, un nombre capillaire est défini :

$$Ca = \frac{\eta V_x}{\gamma} \quad (3.4)$$

où  $\eta$  est la viscosité de la solution,  $V$  la vitesse du substrat et  $\gamma$  la tension superficielle du liquide. La transition au recouvrement total du substrat par le fluide, a lieu pour des valeurs du nombre capillaire dépendant de l'angle de contact initial du fluide vis-à-vis du substrat : plus l'angle de contact du fluide au repos est faible, plus le nombre capillaire correspondant à la transition de mouillage (que l'on appellera nombre capillaire critique de transition  $Ca_c$ ) est faible. Lors d'expériences d'étalement (qui utilisent le dispositif



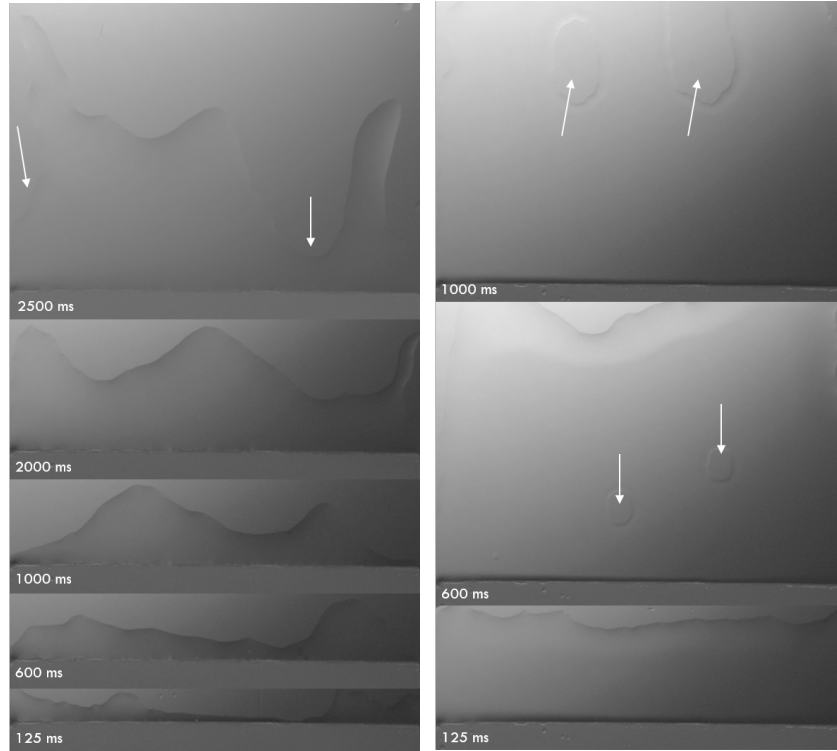
**FIGURE 3.7** – Dispositif expérimental utilisé en dehors du microscope pour déterminer la transition au recouvrement total de la solution (via la caméra 1 - objectif macroscopique) et pour la détermination de la hauteur de l'extrémité du racloir au cours de l'étalement des solutions (caméra 2 - objectif macroscopique). Le dispositif et la platine de translation sont montés sur une table d'optique et l'éclairage est assuré par une lampe fibrée.

expérimental présenté en figure 3.7) de la glycérine, sur le substrat de verre brut dont l'angle de contact statique est de  $45^\circ$ , la solution forme une couche homogène de liquide sur le substrat pour une vitesse  $V_x$  voisine de  $70\mu m.s^{-1}$ .

La figure 3.8, illustre et met en regard une série de photographies, au cours du temps, de la ligne de contact de la glycérine, pour deux vitesses d'étalement  $V_x = 40\mu m.s^{-1}$  (gauche) et  $V_x = 100\mu m.s^{-1}$  (droite), ou respectivement, avant la transition au mouillage, et après la transition au recouvrement total de la surface. Au cours de l'étalement, la ligne de contact ainsi que le film déposé sont soumis au démouillage (voir certaines régions de la ligne de contact reculer [ $t=2500ms$ ] et des trous de démouillage nucléer à temps longs au dessus de la transition, montrées par des flèches). Ceci rend la détermination de la transition du mouillage partiel du fluide sur la surface au régime de recouvrement total difficile à estimer.

Pour rendre quantitatif la transition à l'étalement de la glycérine sur le substrat, une étude de la surface recouverte par la solution pour différentes vitesses d'entraînement  $V_x$  a été menée<sup>4</sup> (Cf. Figure 3.9). Lorsque la solution a transité vers le régime de mouillage, un

4. La surface recouverte par le fluide est normalisée par la surface totale explorée par le racloir flexible au cours de l'étalement ; sa détermination se fait par traitement d'image, en soustrayant l'image initiale (sans le fluide) aux images en cours d'étalement. L'application d'un seuillage permet de déterminer la surface recouverte au cours du temps. Cette procédure est automatisée via une routine faite sous Matlab pour l'ensemble des vitesses d'étalement. La figure 3.9 représente la surface recouverte par le fluide au



**FIGURE 3.8** – Photographies spatio-temporelles de la ligne de contact de la glycérine (pure 99.9% pour deux vitesses d'étalements. Le substrat se déplace vers le haut. **À gauche.** En-dessous de la transition à l'étalement  $V_x = 40\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , la ligne de contact est toujours visible dans la zone d'observation, et le fluide ne recouvre pas le substrat. **À droite.** Au-delà du nombre capillaire critique de transition  $Ca_c V_x = 100\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . On peut remarquer la nucléation de trous de démouillage dans le film déposé.

saut du rapport  $\frac{S_{couverte}}{S_{totale}}$  vers la valeur 1 (représentant la valeur de recouvrement totale du substrat par la solution) est observé. Ce saut donne une estimation de la vitesse critique  $V_c$  pour laquelle on transite vers le régime de mouillage, et qui correspond à un capillaire critique de transition  $Ca_c = 1.6\cdot 10^{-3}$ . Le modèle de Cox-Voïnov [24] prévoit une transition au-delà de laquelle il n'y a plus d'angle de reculée, celui-ci s'annulant à la transition. A la transition, le modèle prédit que le nombre capillaire atteint la valeur critique :

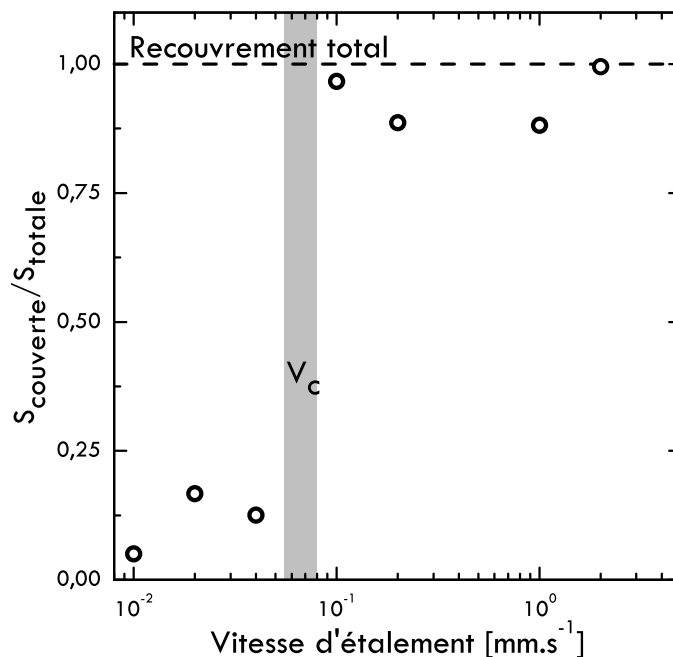
$$Ca_c = \frac{\theta_e^3}{9 \ln \frac{L}{l}} \quad (3.5)$$

Avec  $\theta_e$ , l'angle de contact statique de la solution de glycérine vis-à-vis du substrat brut,  $L$ , une grandeur de coupure macroscopique estimée comme étant de l'ordre de grandeur de la longueur capillaire  $l_c = 7.2\cdot 10^{-2}\text{m}$  et  $l$ , une grandeur de coupure microscopique, de l'ordre de la taille moléculaire, donc du nanomètre. L'application numérique de l'équation (3.5) donne :

$$Ca_c = 1.7\cdot 10^{-3} \quad (3.6)$$

---

cours de son étalement, normalisée par l'aire totale balayée par la raclette.

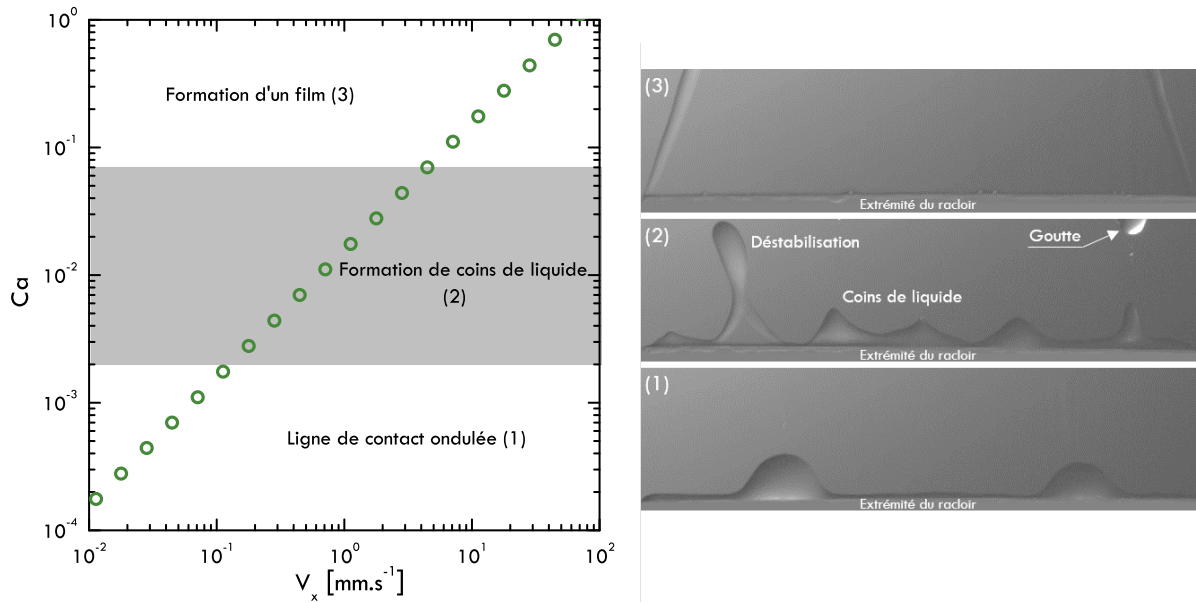


**FIGURE 3.9** – Surface couverte par la glycérine normalisée par la surface explorée par le racloir flexible au cours de l'étalement. Le saut des faibles valeurs de recouvrement à 1 détermine la vitesse seuil  $V_c$  (estimée par la zone grisée) à laquelle on transite vers la formation d'un film de fluide sur le substrat.

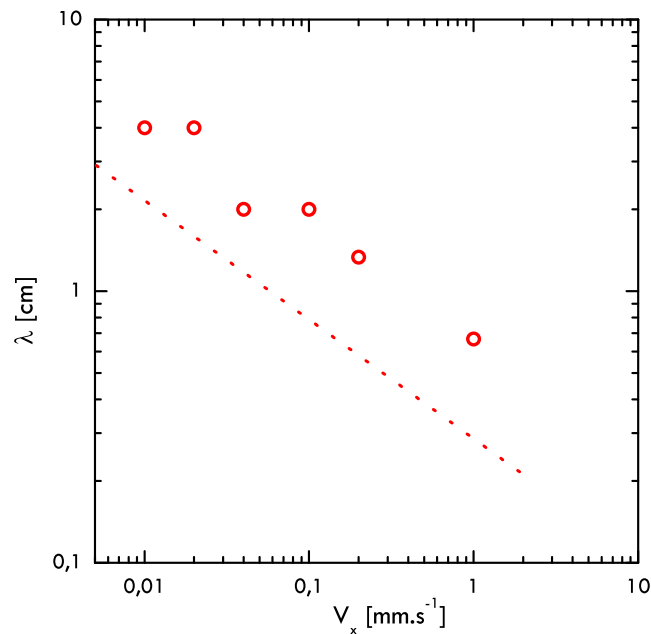
Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale trouvée en utilisant le critère de recouvrement discuté précédemment. Ce type de scénario a déjà été observé dans les expériences de recouvrement de substrat par trempage, appelé "Dip coating" [12]. Considérons maintenant l'étalement de la glycérine sur le substrat traité à l'OTS (hydrophobe)<sup>5</sup>. La figure 3.10 présente le diagramme de phase de l'étalement de la glycérine. Le nombre capillaire  $Ca$  défini en (3.4), est tracé en fonction de la vitesse d'entraînement  $V_x$  imposée au liquide newtonien. À faibles vitesses d'entraînement, la ligne de contact est lisse et présente quelques oscillations. En réalité, le fluide démouille fortement au cours de l'étalement, produisant des ondulations de la ligne de contact fluide-substrat. Contrairement au cas de la solution visco-élastique, la distance caractéristique moyenne séparant les ondulations décroît avec la vitesse d'étalement  $V_x$ . La figure 3.11 montre cette variation pour plusieurs vitesses d'entraînement en-dessous de la transition à l'étalement. En comparaison, une loi en  $\lambda \propto V_x^{-1/3}$  est tracée en pointillets rouges.

À partir d'une vitesse  $V_x = 75 \mu\text{m.s}^{-1}$ , ou de façon équivalente, d'un certain nombre capillaire, les ondulations se transforment en coins de liquide, ayant une forme plus triangulaire. La forme adoptée par cette ligne de contact qui recule, est valable sur une petite gamme du nombre capillaire, représentée en gris sur le graphique de la figure 3.10. Ces deux situations sont similaires à la forme que prend une goutte glissant sur un plan incliné dans les expériences de T. Podgorski [28]. Une singularité en coin apparaît au niveau de

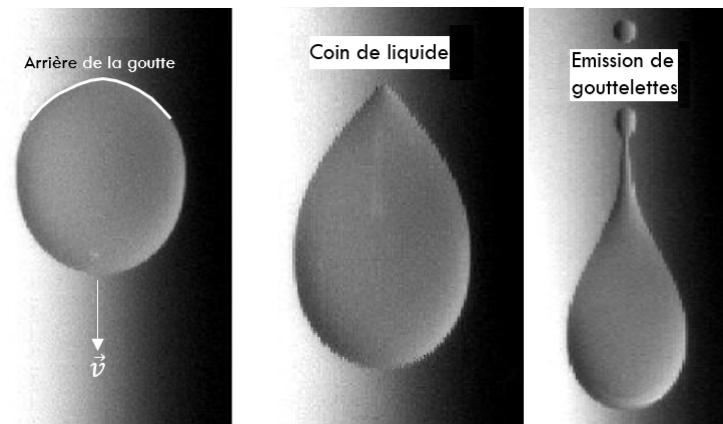
5. Dans ce cas, l'angle de contact statique de la solution de glycérine  $\theta_{glycerine} = 90^\circ$ .



**FIGURE 3.10** – Diagramme de phase de l'étalement de la glycérine. Le nombre capillaire  $Ca$ , défini en équation 3.4, est tracé en fonction de la vitesse d'entraînement imposée au liquide  $V_x$ . Trois domaines différents peuvent être définis : (1) à faible vitesse, la ligne de contact recédant ondule et a un aspect lisse ; à partir d'une vitesse de  $100\mu m.s^{-1}$  où  $Ca \sim 10^{-3}$ , (2) l'apparition de coins de liquide donne lieu au dépôt de gouttes sur le substrat ; à vitesses plus importantes ( $V_x > 4.5mm.s^{-1}$ ), le capillaire de transition est dépassé ( $Ca_c \sim 7.10^{-2}$ ), et la glycérine transite vers le régime de mouillage total (3).



**FIGURE 3.11** – Variation de la longueur caractéristique moyenne  $\lambda$  séparant les ondulations de la ligne de contact de la glycérine pour des vitesses faibles, domaine appelé régime de "ligne de contact ondulée" (cf. 3.10, domaine (1) ). La courbe en pointillés représente une loi d'échelle  $\lambda \sim v^{-1/3}$ .



**FIGURE 3.12** – Expérience d’une goutte ruisselant sur un plan incliné, photographies extraites de [28]. À faible vitesse, le front reculant de la goutte est lisse. À partir d’une vitesse critique, une singularité en coin de la ligne de contact arrière de la goutte apparaît, avec émission de gouttelettes.

la ligne de contact dès lors qu’une vitesse seuil est dépassée. Initialement de forme ronde, à petites vitesses (ou dans le cadre de l’expérience de la goutte ruisselant sur un plan incliné, à petits angles d’inclinaisons), l’arrière du film entraîné se déforme en une queue de liquide, relâchant périodiquement des gouttelettes de façon similaire à l’expérience de la goutte de liquide glissant sur un plan incliné (cf. photos extraites des expériences de [28], 3.12). Pour des vitesses suffisamment importantes d’entraînement, et comme il a déjà été évoqué dans le cas du substrat brut, la transition à l’étalement est atteinte au-delà d’un capillaire critique  $Ca_c$ , qui dans ce cas, vaut  $\sim 7 \cdot 10^{-2}$ . Dans ces conditions, la solution de glycérine forme alors une couche homogène sur le substrat : la solution est étalée.

### 3.2.2.2 Cas des fluides modèles visco-élastiques

Retournons maintenant au cas de la solution de polymères. On a pu s’apercevoir qu’au cours de son étalement, la formation des filaments se produisait pour une large gamme de vitesses ( $V_x \in [20 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}, 1 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$ ) et que la distance moyenne entre chacun des doigts suivait une loi d’échelle particulière. Si on veut définir de façon équivalente un nombre capillaire pour ce type de fluide, il doit tenir compte du caractère rhéo-fluidifiant, c’est-à-dire que sa viscosité  $\eta$  doit dépendre du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  appliqué au cours de l’entraînement. Dans ce cas, le nombre capillaire peut être défini ainsi :

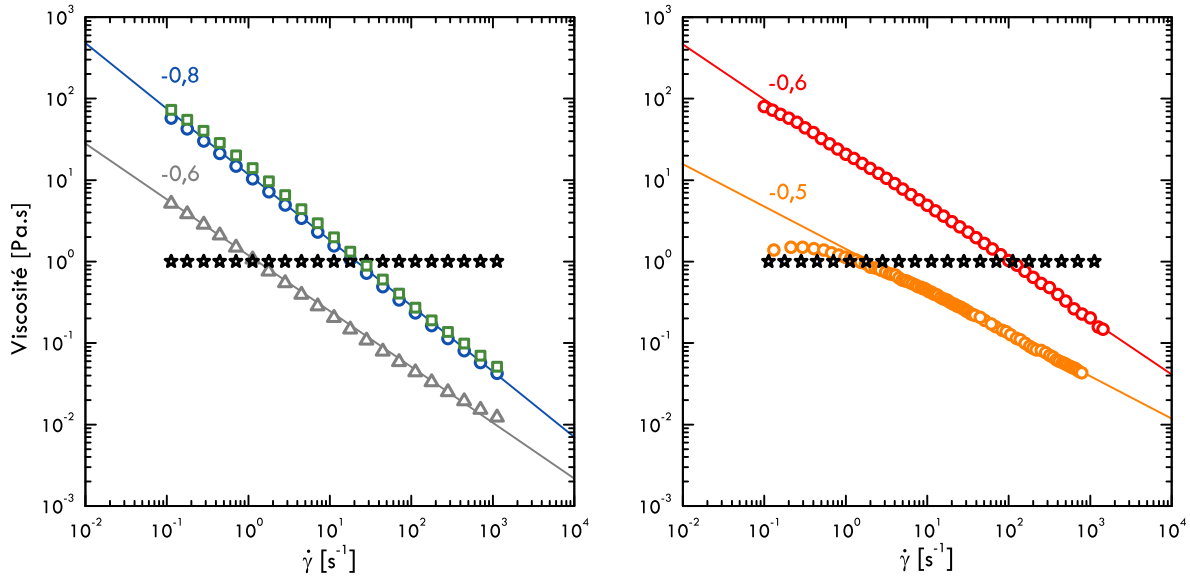
$$Ca = \frac{\eta(\dot{\gamma})V_x}{\gamma} \quad (3.7)$$

Avec  $\sigma$  la tension de surface du fluide. Pour estimer ce nombre capillaire, il faut (i) caractériser la rhéologie de ses fluides, et (ii) estimer le cisaillement imposé par la géométrie du raclor souple.



### Mesure de la viscosité de cisaillement $\eta$

Ces solutions de polymères ont la propriété d'avoir un comportement intermédiaire entre le fluide parfaitement élastique et celui d'un liquide visqueux newtonien. Comme pour les émulsions, les viscosités de cisaillement ont été mesurées par rhéométrie classique en géométrie cône-plan<sup>6</sup>. Les mesures de viscosité, des deux solutions de polymères utilisées pour l'étalement, sont présentées en figure 3.13. Ces solutions de polymères, non-



**FIGURE 3.13** – Rhéologies des différentes solutions de polymères utilisées comparées à la glycérine ( $\star$ ). **À gauche** Rhéologies des solutions de polyacrylamide (PAA);  $M_w = 10.10^6 g.mol^{-1}$  &  $C_p = 10000ppm$  ( $\square$ );  $M_w = 18.10^6 g.mol^{-1}$  à  $C_p = 3000ppm$  ( $\triangle$ ) et  $C_p = 10000ppm$  ( $\circ$ ). **À droite** Rhéologies des solutions de polyéthylène oxyde (PEO);  $M_w = 4.10^6 g.mol^{-1}$  &  $C_p = 15000ppm$  ( $\circ$ ) et  $C_p = 10000ppm$  ( $\circ$ ).

newtoniennes, ont un comportement rhéo-fluidifiant augmentant avec le poids moléculaire  $M_w$  de la chaîne et la concentration en polymères  $C_p$ . La viscosité  $\eta$  décroît avec le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  :

- selon une loi de puissance  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.8}$  pour les solutions de PAA les plus concentrées  $C_p = 10000ppm$  aux poids moléculaires 10M et 18M et comme  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.6}$  pour les solutions de PAA 18M à  $C_p = 3000ppm$ .
- la seconde solution de polymères utilisée, le polyéthylène oxyde à 4M, exhibe un comportement rhéo-fluidifiant en  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.6}$  pour une concentration  $C_p = 15000ppm$  et comme  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.5}$  pour une concentration plus faible en polymères ( $C_p = 10000ppm$ ).

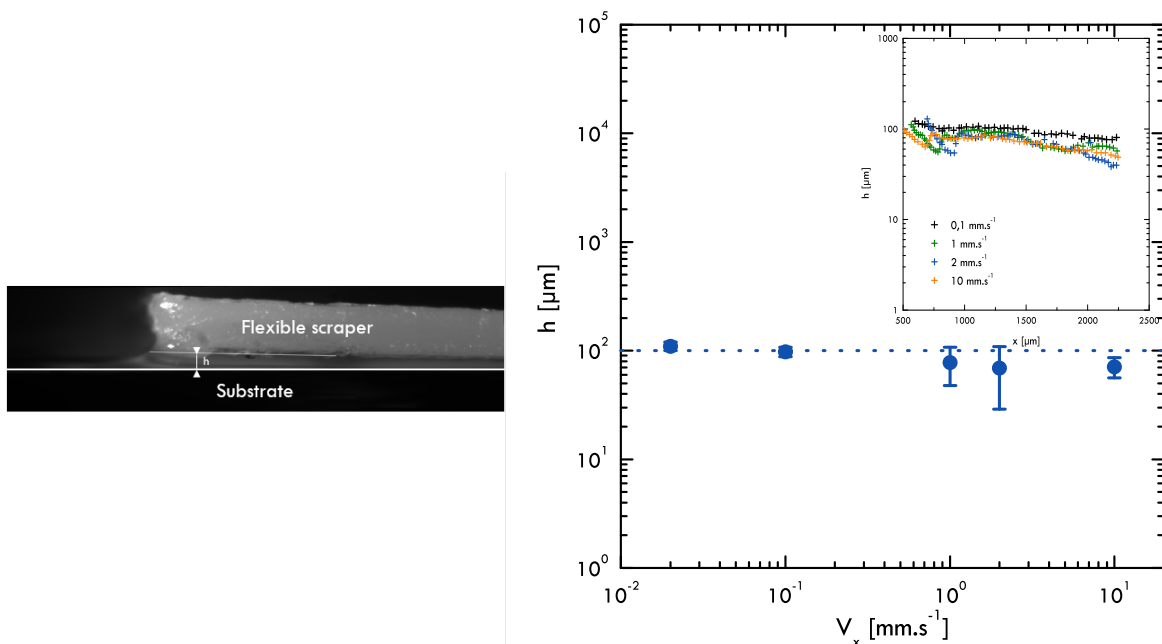
À titre de comparaison, la rhéologie de la solution newtonienne de glycérine (pure à 99,9%) est représentée ( $\star$ ) sur les deux graphiques de la figure 3.13.

6. Advanced Rheometer 1000. Géométries :  $R_{cône} = 25mm$  et  $\alpha_{cône} = 1^\circ$

### Estimation du cisaillement sous le racloir

Afin d'estimer le taux de cisaillement dans cette configuration d'étalement, l'écoulement a été visualisé de côté selon le dispositif d'observation décrit en fig. 3.7. En éclairant par réflexion, le profil du flexible peut être extrait en détectant son contour, et la hauteur  $h$  vis-à-vis du substrat peut-être déterminée. Le profil inférieur de l'extrémité du racloir souple est suivi au cours de l'étalement pour différentes vitesses (voir insert de la figure 3.14) et la hauteur moyenne  $h$  extraite est reportée dans le graphique 3.14. Cette étude montre que la valeur de l'interstice racloir-substrat est de l'ordre de  $100\mu\text{m}$ , avec une légère décroissance avec la vitesse d'étalement  $V_x$ . Dans ce cas, le profil de vitesses est approximé par une droite et le taux de cisaillement est estimé par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{V_x}{h} \quad (3.8)$$



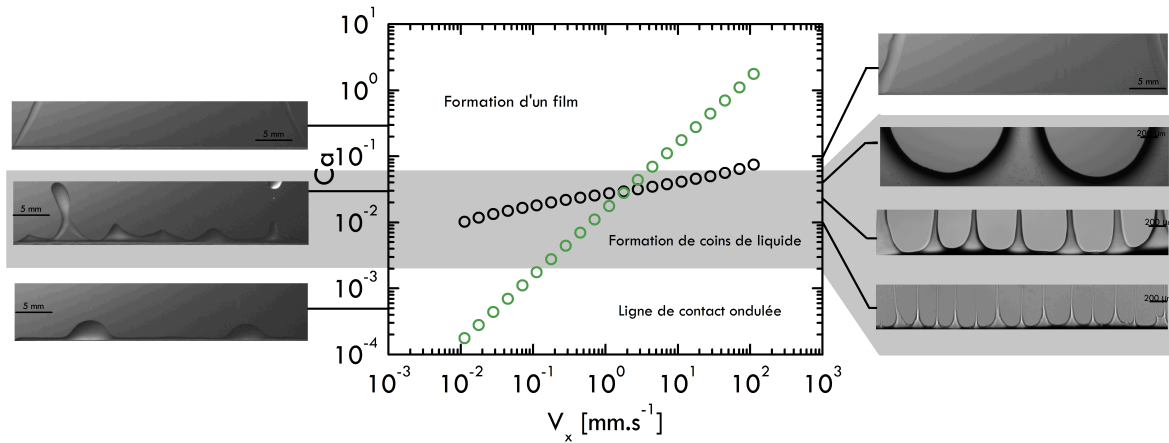
**FIGURE 3.14** – Détermination du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  sous le racloir flexible. **À gauche** Photo expérimentale (par réflexion) au cours de l'étalement permettant de déterminer la hauteur  $h$  du racloir vis-à-vis du substrat. **À droite**, *En inset*, Hauteur de l'extrémité du racloir sur l'axe de l'écoulement  $x$ ; la hauteur moyenne  $h$  du racloir (●) est reportée pour différentes vitesses d'étalement  $V_x$ .

### Diagramme de phases

De façon analogue à l'étalement de la solution de glycérine, l'ensemble des résultats de l'étalement des solutions visco-élastiques de PAA est représenté dans le diagramme de phases de la figure 3.15. Dans ce cas, on s'aperçoit que le nombre capillaire ne croît que

légèrement avec la vitesse du substrat : la décroissance de la viscosité de la solution de PAA en loi d'échelle  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.8}$  (voir figure 3.13) compense l'effet de la vitesse d'entraînement croissante. Cette faible variation du nombre capillaire permet à la solution de PAA 18M ( $C_p = 10000ppm$ ) de se trouver dans une large gamme de vitesses d'étalement pour laquelle le  $Ca$  est maintenu dans le domaine de formation des coins de liquide, représenté en gris sur le diagramme.

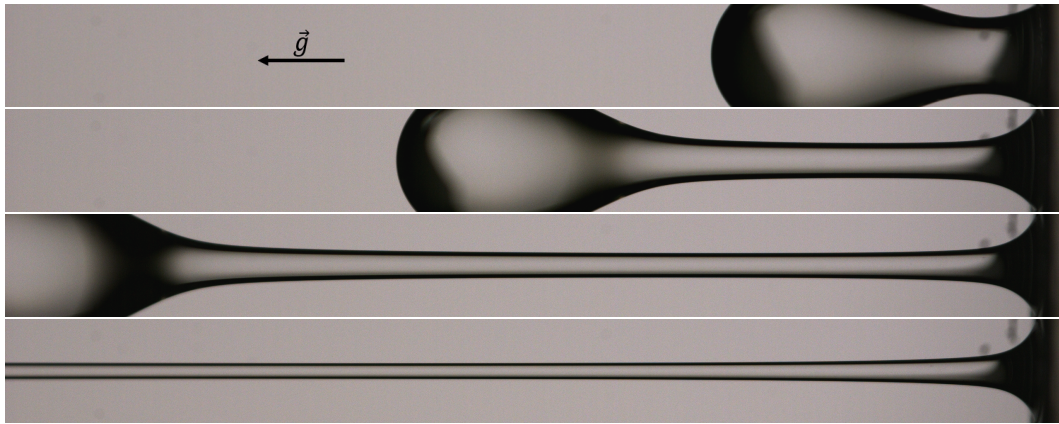
À plus fortes vitesses (i.e à plus haut nombre capillaire), le liquide transite vers la formation d'un film sur le substrat, comme il a été décrit dans le cas de la solution de glycérine. Cependant, et contrairement au cas de la glycérine, les coins de liquide émanant de la ligne de contact dans le domaine de  $Ca$  définis par la zone grise (se référer au diagramme de phase de la figure 3.15), ne se déstabilisent pas en gouttes mais restent sous forme de filaments.



**FIGURE 3.15** – Nombre capillaire  $Ca$  en fonction de la vitesse d'étalement  $V_x$  pour la solution de polymères. Cas de la glycérine (images de gauche) et de la solution de polymères PAA 18M ( $C_p = 10000ppm$ , images de droite). Pour la solution de glycérine, le nombre capillaire  $Ca$  est linéaire avec la vitesse, ce qui n'est pas le cas pour la solution rhéo-fluidifiante de PAA. Le domaine gris représente la région où la ligne de contact se déstabilise et forme des coins de liquide. À plus haute vitesse et de façon équivalente à plus grand  $Ca$ , la transition au recouvrement est atteinte et un film de liquide est étalé sur la surface. Pour le PAA, les valeurs du  $Ca$  restent dans la région grisée pour une large gamme de vitesses, donnant lieu à la formation de filaments.

### 3.2.3 Stabilité des filaments

La formation de filaments est une caractéristique bien connue des solutions de polymères, dont les propriétés extensionnelles participent à la stabilité de ces structures [54]. De façon équivalente aux expériences de rupture (cf. figure 3.19), la présence de polymères ralentit la rupture du cou du liquide (voir figure 3.16) et induit la formation de longs filaments minces avec une grande durée de vie [55]. Nous pensons que cette propriété des solutions de polymères joue le même rôle dans le cas présent en stabilisant la formation

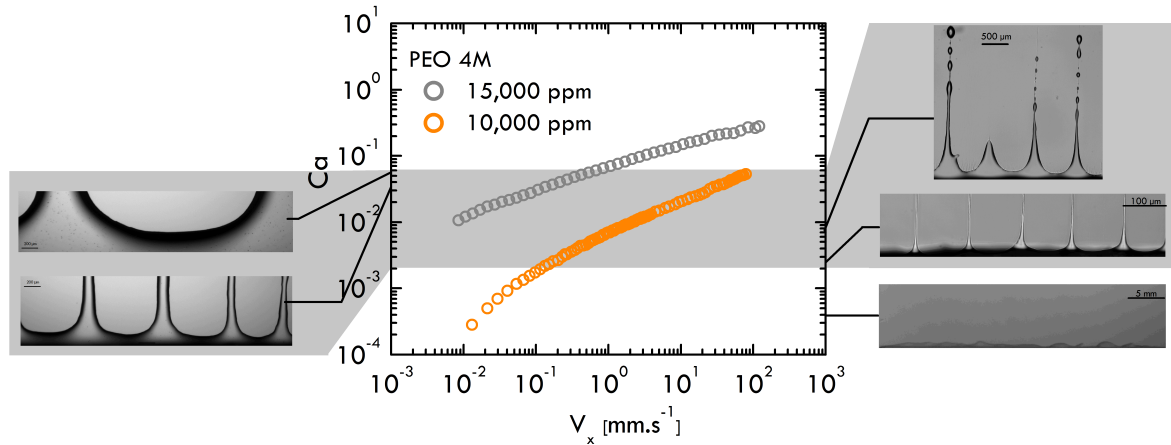


**FIGURE 3.16** – Rupture d'une colonne de polymères (PAA) au cours du temps ( $t = 432, 700, 950$  et  $1200$ s). La présence de polymères ralentit considérablement la rupture du cou de liquide et induit la formation de longs filaments.

des filaments émergeant des coins de liquide (zone grise). Ces structures n'existent que si la durée de vie des filaments, mesurée d'autre part par l'expérience de rupture, est suffisamment importante. Deux facteurs interviennent donc dans la formation des filaments et ce, dans une large gamme de vitesses d'entraînement :

- le caractère rhéo-fluidifiant de la solution permet l'existence d'un domaine des nombre capillaires dans lequel la ligne de contact forme des coins de liquide.
- les propriétés extensionnelles de ces solutions permettent la stabilisation des filaments sur le substrat.

Ce scénario est testé en utilisant une autre solution de polymères, une solution de polyéthylène oxyde (PEO 4M, voir préparation de la solution et sa rhéologie en fig.3.13) et en faisant varier ses propriétés rhéologiques (via sa concentration en polymères, par exemple). La solution de PEO 4M à une concentration de  $C_p = 10000$ ppm, par exemple, montre une viscosité variant comme  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.5}$  (voir figure 3.13). Dans ce cas, le nombre capillaire varie plus rapidement avec la vitesse d'étalement que pour la solution de PAA, mais plus lentement que la solution de glycérine, comme il est représenté en figure 3.17. De façon semblable à ce que l'on a observé pour la solution de PAA, les faibles vitesses montrent que la ligne de contact ondule légèrement. Pour les vitesses intermédiaires, où le nombre capillaire dépasse une première valeur seuil (matérialisée par la région grise), les ondulations de forme circulaire se transforment en coins, donnant lieu à la formation de filaments. Il est possible de maintenir le nombre capillaire  $Ca$  dans le domaine de formation des filaments en augmentant la concentration en polymères de la solution. La solution à  $C_p = 15000$ ppm (courbe grise, figure 3.17) montre en effet que la variation du nombre capillaire est moins importante sur la gamme de vitesses d'étalement. Sa viscosité varie comme  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.6}$  (cf. courbe de rhéologie en fig. 3.13) et "compense" plus l'augmentation de la vitesse que la solution moins concentrée en polymères (10000ppm). Les filaments formés sont toutefois moins stables que dans le cas du PAA (voir les images



**FIGURE 3.17** – Nombre capillaire  $Ca$  en fonction de la vitesse d'entraînement  $V_x$ . Cas de la solution de polymères de PEO 4M. En augmentant la concentration de polymères, le nombre capillaire  $Ca$  peut être maintenu dans le domaine gris sur une gamme de vitesses plus large, donnant lieu à la formation de filaments. D'autre part, à concentrations plus faibles ( $\circ$  et images de droite), les filaments peuvent se déstabiliser si le temps caractéristique de rupture  $\tau$  n'est pas suffisamment important.

de droite de la figure 3.17) et peuvent se déstabiliser en gouttes sur le substrat. Enfin, à plus hautes vitesses, la solution de polymères transite à nouveau vers la formation d'un film homogène, une fois le capillaire seuil dépassé. La différence principale entre les deux solutions de polymères réside dans la stabilité des filaments une fois formés.

### Mesure du temps de relaxation $\tau$

La mesure des temps caractéristiques des solutions est réalisée en étudiant la dynamique de rupture d'une goutte de la solution, rattachée à un capillaire (dispositif décrit en figure 3.18). Le dispositif expérimental mis en place se compose d'un capillaire relié à un pousse-seringue<sup>7</sup> permettant le contrôle du débit. Un débit très faible est imposé ( $0.5\text{mL.h}^{-1}$ ) afin de pouvoir considérer la rupture de la goutte sous son poids en régime quasi-statique. L'acquisition est assurée par une caméra C-MOS rapide<sup>8</sup> avec des cadences supérieures à 20000 images/s. Les images des profils du cou brutes obtenues sont d'abord binarisées avec l'application d'un seuillage et le diamètre minimum  $2h_{min}$  est lu à chaque image (i.e temps) par sommation des pixels<sup>9</sup>. Le modèle Olroyd-B [63] prédit, pour ce type de solutions polymériques, un régime d'amincissement exponentiel du cou en fonction du temps

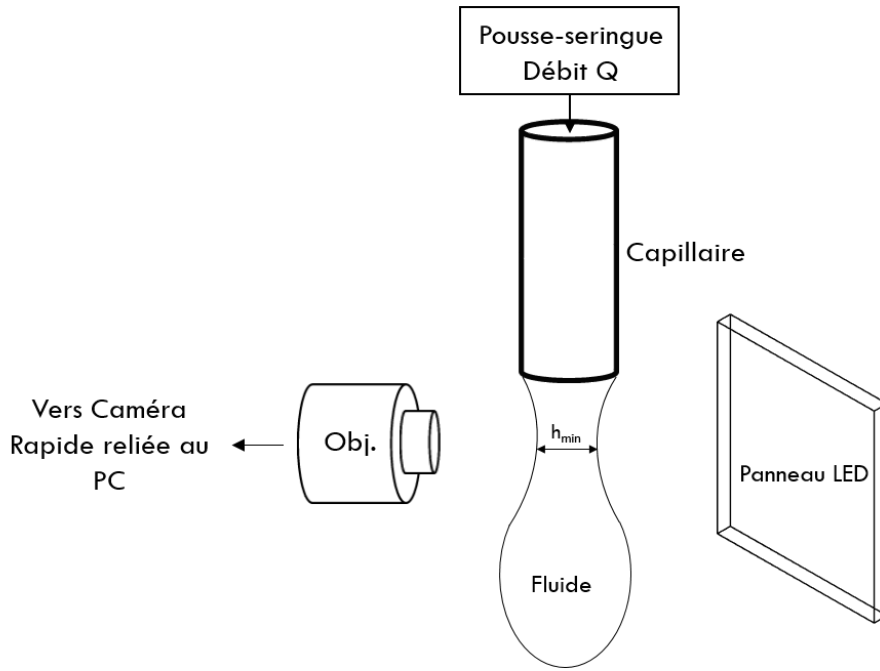
$$h_{min} \propto e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.9)$$

où  $\tau$  est le temps caractéristique de décroissance du régime exponentiel. Le taux d'élongation de la solution  $\dot{\epsilon}$  est une grandeur définie localement par le gradient longitudinal de

7. Harvard Apparatus.

8. Phantom V741, Vision Research.

9. Via une routine élaborée avec le logiciel Matlab



**FIGURE 3.18** – Montage expérimental permettant de suivre la dynamique de rupture d'une goutte de solution polymérique au cours du temps.

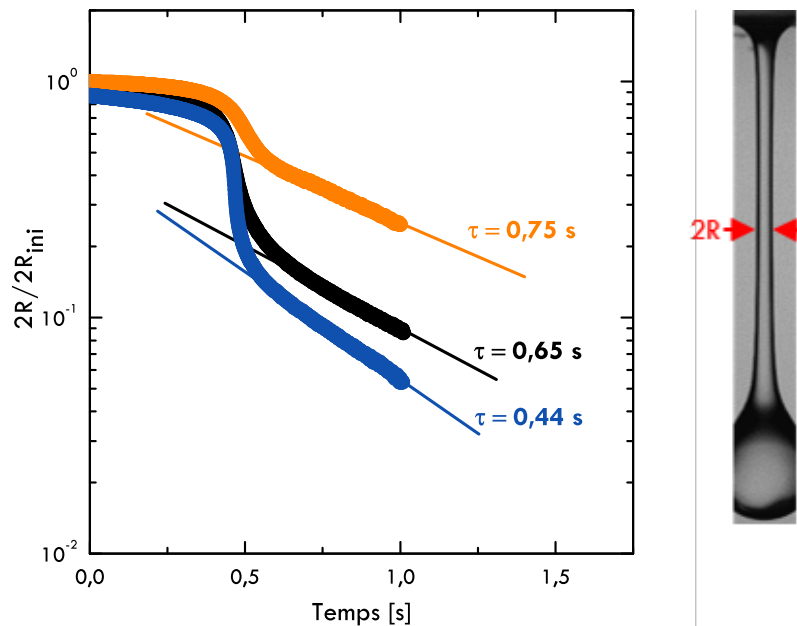
la vitesse. Dans le cas présent, où il s'agit de la rupture d'une colonne de fluide qui peut être considérée cylindrique (l'axe de symétrie est appelé  $z$ ), le taux d'élongation calculé au minimum du cou s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{2}{h_{min}} \frac{\partial h_{min}}{\partial t} \quad (3.10)$$

et le taux d'élongation  $\dot{\epsilon}$  peut donc être relié au temps caractéristique  $\tau$  de la solution de polymères par la relation :

$$\dot{\epsilon} = \frac{2}{\tau} \quad (3.11)$$

Les temps de relaxation mesurés pour les solutions de PEO 4M à  $C_p = 15000\text{ppm}$  et  $C_p = 10000\text{ppm}$  sont respectivement de 0.65s et 0.44s, alors que la solution de polyacrylamide 18M à  $C_p = 10000\text{ppm}$  a un temps de relaxation de 0.75s. Ceci permet de déduire le taux d'élongation  $\dot{\epsilon}$  de chacune des solutions les plus concentrées :  $\dot{\epsilon}_{\text{PEO}4\text{M},15000\text{ppm}} \sim 3 \text{ s}^{-1}$  et  $\dot{\epsilon}_{\text{PAM}18\text{M},10000\text{ppm}} \sim 2.6 \text{ s}^{-1}$ . En effet, pour la solution de PAA, le temps caractéristique de rupture  $\tau$ , mesuré par le détachement d'une goutte d'un capillaire, est plus grand que celui de la seconde solution de PEO (respectivement 0.75s et 0.44s, voir 3.19). Si maintenant on augmente la concentration en polymères de la solution de PEO à  $C_p = 15000\text{ppm}$ , la viscosité suit cette fois-ci le comportement  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.66}$ , mais son temps caractéristique d'amincissement augmente lui aussi. Comme on peut l'observer en figure 3.17 (images de gauche), la formation de filaments stables (la déstabilisation vers la formation de gouttes est inhibée dans ce cas) est obtenue dans un domaine similaire du nombre capillaire que la solution de PEO moins concentrée. Ainsi, l'augmentation du temps de vie de filament



**FIGURE 3.19** – **À gauche.** Expériences de rupture des solution de PAA 18M (●) 10000ppm et de PEO 4M (●) 15000ppm & (●) 10000ppm utilisées. Le rayon minimal du cou formé durant la rupture, normalisé par le rayon initial, est suivi au cours du temps. Les derniers instants avant la rupture sont approximés par une loi exponentielle d'amincissement, permettant de déterminer un taux d'extension  $\dot{\epsilon}$  constant dans le cou. Les temps caractéristiques  $\tau$  des solutions de polymères sont proportionnels à l'inverse de  $\dot{\epsilon}$ . **À droite.** La photographie illustre le type d'image étudiée, d'une goutte de polymères se détachant d'un capillaire.

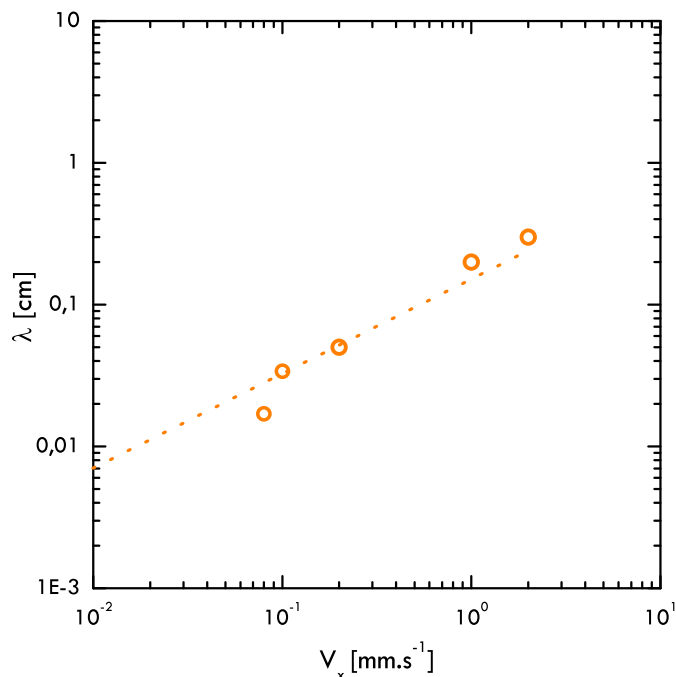
permet de stabiliser les structures émergeant de la ligne de contact. En outre, là encore, la longueur d'onde moyenne (distance entre chaque filament formé) augmente avec le nombre capillaire (cf. fig. 3.20). La combinaison du caractère rhéo-fluidifiant de la solution (qui permet de maintenir un nombre capillaire constant et de former ainsi des filaments sur une large gamme de vitesses) mais aussi la capacité du fluide à former des filaments (contrainte extensionnelle [55]), sont à l'origine même de la formation de ces structures. Il est ainsi possible de contrôler la formation de telles structures en jouant sur les deux propriétés intrinsèques des fluides visco-élastiques.

### 3.2.4 Discussion de la sélection d'une longueur d'onde moyenne

$\lambda$

#### 3.2.4.1 Entre fusions et nucléations : équilibre du nombre de filaments

La modification du nombre capillaire, via les propriétés rhéologiques de la solution, nous a permis de déposer, de façon organisée, des filaments sur le substrat, avec une distance caractéristique entre chacun d'eux également modifiable par la vitesse d'étalement. Si la formation d'ondulations ou de coins de fluides a déjà pu être observée sur une ligne de contact dynamique reculant [28], la formation organisée de telles structures n'a pas été

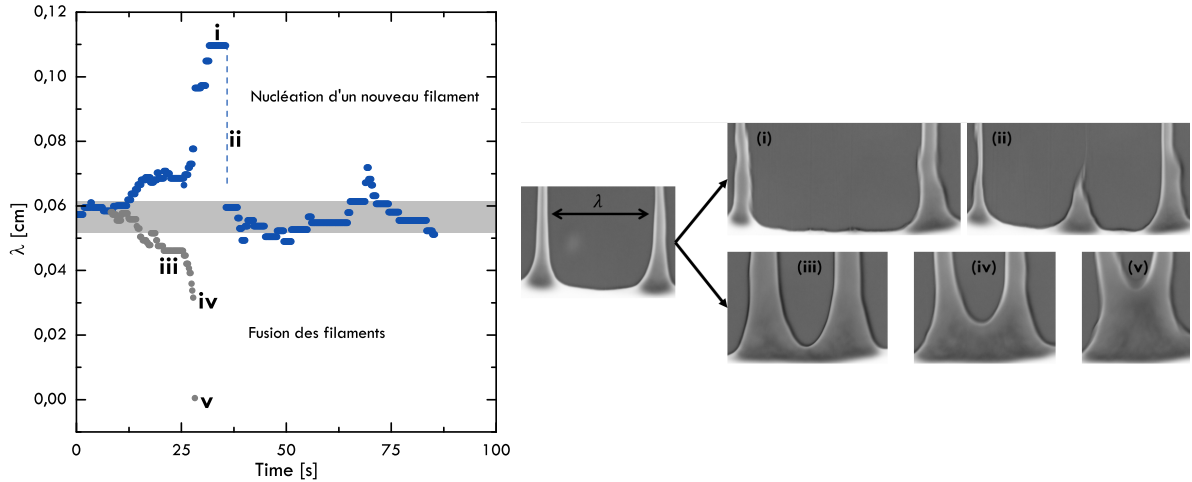


**FIGURE 3.20** – Variation de la longueur caractéristique moyenne  $\lambda$  séparant deux filaments de la solution de polymères PEO 4M 10000ppm. La droite en pointillés représente une loi d'échelle  $\lambda = V_x^{2/3}$ .

reportée à notre connaissance. D'autre part, la distance moyenne  $\lambda$  entre filaments augmente avec la vitesse d'étalement. Ceci est contraire à l'instabilité de digitation observée dans le cas d'une ligne de contact qui avance, où  $\lambda$  est une fonction décroissante de la vitesse [57,60,64]. Bien qu'il n'existe aucun modèle pour prédire cette variation, nous discuterons ci-après de deux observations expérimentales permettant de mieux comprendre la formation périodique des filaments de solution de polymères.

Nous avons montré que le nombre de filaments émergent de la ligne de contact pouvait fluctuer, comme l'attestent les relevés du nombre de structures formées au cours du temps (figure 3.5). Ces fluctuations sont tantôt dues à des événements de coalescence entre filaments voisins (correspondant à la diminution du nombre de doigts) ou de nucléation (augmentation du nombre de doigts) régulant ainsi la longueur d'onde moyenne sélectionnée. La figure 3.21 illustre cette dynamique assurant le maintien d'une longueur d'onde moyenne. Deux processus différents y participent. Lorsque deux filaments s'écartent de leur position moyenne (courbe bleue) et atteignent un espacement critique (image i), un filament émerge entre les plus proches voisins (image ii), pour revenir à la distance moyenne caractéristique  $\lambda$  séparant les filaments à cette vitesse d'étalement. Le second scénario observable (courbe grise) est la fusion de deux filaments lorsqu'ils se trouvent à une distance trop proche l'un de l'autre. L'image (image iii) montre la distance minimale entre deux filaments voisins où les deux filaments peuvent coexister avant leur coalescence (image iv), et finalement, la formation d'un nouveau filament (image v). Cette dynamique semble être étroitement liée à la courbure latérale que prend la ligne de contact entre chaque doigt,



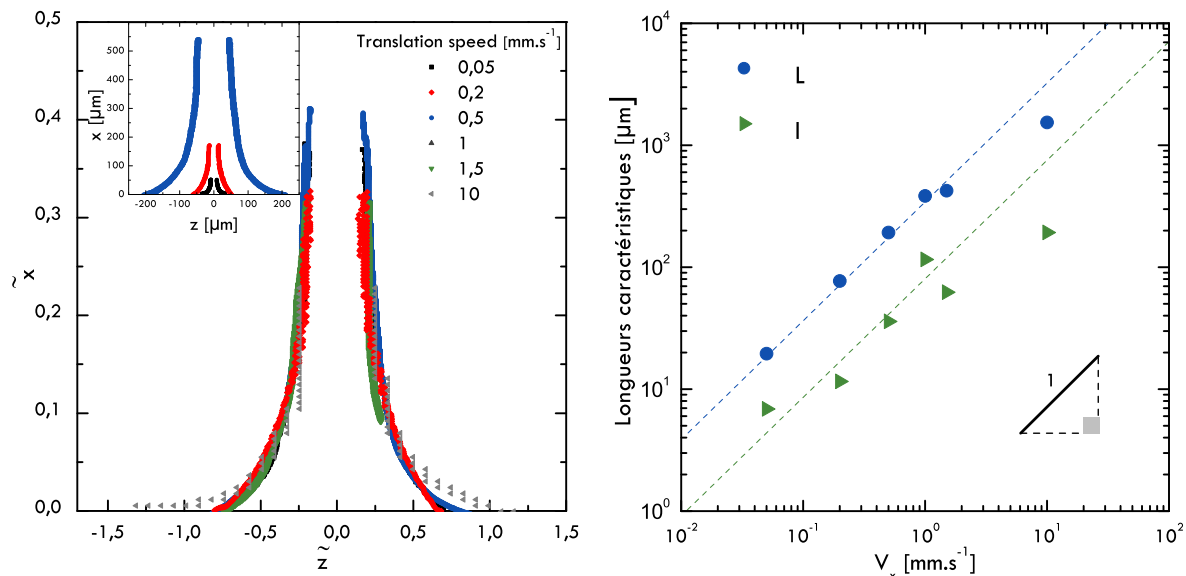


**FIGURE 3.21** – Distance moyenne entre deux filaments de polymères (PAA 18M) pour  $V_x = 0.25\text{mm.s}^{-1}$ . Lorsque la distance  $\lambda$  augmente dans le temps, un nouveau filament nucléé entre deux voisins : images (i) et (ii). À l'inverse, si deux filaments se trouvent trop proches l'un de l'autre, ils fusionnent pour ne former qu'un filament : images (iii), (iv), (v).

une courbure trop importante de la ligne de contact impliquant la fusion de deux filaments. À l'inverse, une courbure plus petite donne naissance à la nucléation d'un nouveau filament. L'insert de la figure 3.22 montre une étude de la forme des filaments prise pour plusieurs vitesses d'étalement (de  $50\mu\text{m.s}^{-1}$  à  $1\text{cm.s}^{-1}$ ). Plus la vitesse est importante, plus les filaments déposés sur le substrat sont larges, ce qui nécessite de passer d'une observation sous microscope optique (dispositif figure 3.1) à une visualisation macroscopique (cf. fig. 3.7). Ces contours peuvent être adimensionnés par une longueur caractéristique  $L$ , longueur au bout de laquelle, la largeur du filament,  $l$ , devient constante. La forme du filament selon l'axe de l'écoulement  $x$  est ainsi adimensionnée par  $L$  et la direction spatiale transverse  $z$  par  $l$  :

$$\tilde{x} = \frac{x}{L} \text{ et } \tilde{z} = \frac{z}{l} \quad (3.12)$$

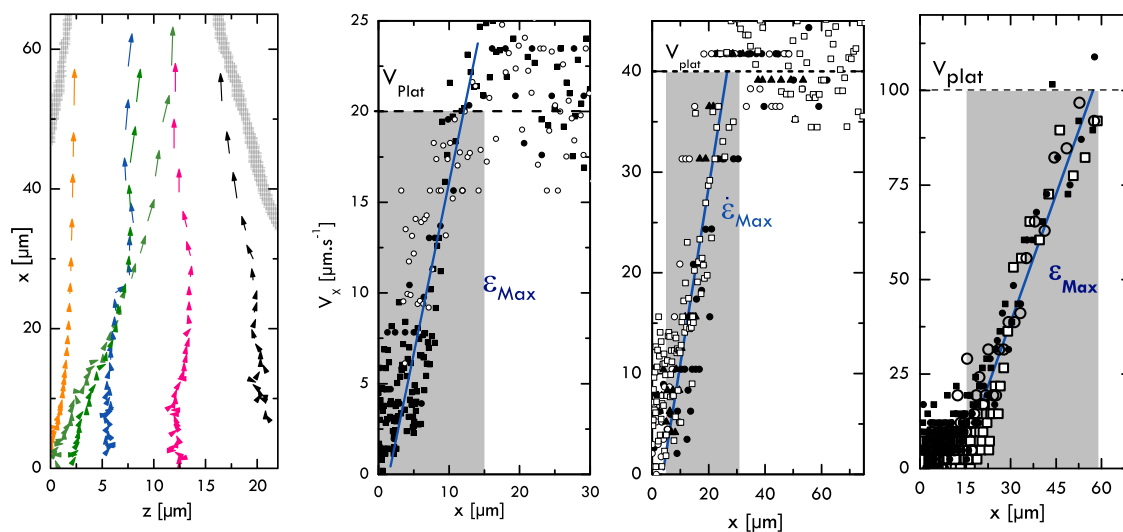
Le résultat de l'adimensionnement est présenté dans la figure principale 3.22 et révèle que les profils se superposent indépendamment de la vitesse d'étalement imposée  $V_x$  : une forme auto-similaire est sélectionnée au cours de l'entraînement de la solution visco-élastique. Les déviations notables à cette forme universelle, à plus forte vitesse, ( $1\text{cm.s}^{-1}$ ) sont dues à la détection du contour du filament, qui dans ce cas, utilisait un objectif macroscopique avec une résolution spatiale plus faible. Les paramètres d'adimensionnement  $L$  et  $l$  précédemment définis, sont tracés pour chaque vitesse en figure 3.22 (figure de droite); les deux grandeurs varient linéairement avec la vitesse d'étalement et sont proportionnelles entre elles.



**FIGURE 3.22** – À gauche, La forme du filament est reportée pour différentes vitesses d'étalement. Cette forme, tracée en inset, peut être adimensionnée par une longueur caractéristique  $L$  et une largeur  $l$  du filament. À droite, Ces deux grandeurs varient linéairement avec la vitesse d'entraînement du fluide, révélant une proportionnalité entre elles.

### 3.2.4.2 Sélection du taux d'élongation

Une seconde observation intéressante concerne le taux d'élongation choisi par la solution au cours de son étalement. Les solutions de polymères de PAA et PEO ont été préalablement ensemencées par des particules de PMMA de  $1\mu\text{m}$ . Des mesures de suivi de ces particules au cours de l'étalement permettent de mesurer la vitesse du fluide au centre des filaments. La figure 3.23 (gauche) montre un exemple de suivi de particules au

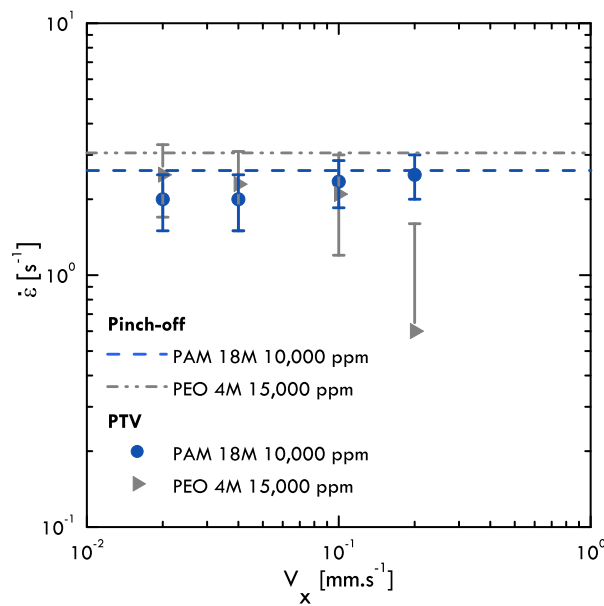


**FIGURE 3.23** – Suivi de particules au cours du temps ; les vitesses des particules suivies sont tracées sur l'axe de l'écoulement  $x$ . Le taux d'élongation  $\dot{\epsilon} = \frac{dV_x}{dx}$  dans les filaments formés peut ainsi être extrait pour différentes vitesses d'étalement. De gauche à droite :  $V_x = 20\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $40\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $100\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

sein d'un filament, au cours de son étalement sur le substrat. On peut définir un taux d'élongation moyen dans la direction de l'écoulement  $x$  :

$$\dot{\epsilon} = \frac{dV_x}{dx} \quad (3.13)$$

Le taux d'élongation maximum est mesuré lorsque le fluide quitte le ménisque (vitesse faible) pour rejoindre le filament de polymères qui se dépose à la vitesse imposée par la platine  $V_{plat}$  ; le  $\dot{\epsilon}_{max}$  est tiré de ce gradient de vitesses sur l'axe de l'écoulement (voir figure 3.23). Pour les deux solutions de polymères étudiées,  $\dot{\epsilon}$  est constant et indépendant de la vitesse d'étalement  $V_x$  (figure 3.24). Ce taux d'élongation ne dépend que du temps



**FIGURE 3.24** – Taux d'élongation  $\dot{\epsilon}$  en fonction de la vitesse d'étalement imposée  $V_x$ . Ce taux ne semble pas dépendre de la vitesse d'entraînement  $V_x$  et est proche des temps caractéristiques de relaxation des solutions de polymères (PAA et PEO), mesurés d'autre part par des expériences de rupture de filaments (représentées en pointillés).

caractéristique  $\tau$  de ces solutions visco-élastiques, déterminé précédemment par des mesures de rupture de gouttes (voir la partie 3.2.3) [54, 55, 65] ; les résultats de ces mesures sont tracés en pointillés sur le graphique 3.19. Ces observations expérimentales montrent que la dynamique de formation des filaments et leur élongation au cours de l'étalement, sont similaires à la dynamique de rupture exponentielle d'une goutte qui se détache d'un capillaire, et sont contrôlées par le temps caractéristique  $\tau$  de relaxation de la solution. En d'autres termes, les solutions visco-élastiques semblent ici vouloir conserver un taux d'élongation constant indépendamment de la vitesse d'entraînement. Tout se passe comme si la solution, pour s'étaler, impose à la ligne de contact une courbure, dont la géométrie est fixée par son temps caractéristique d'élongation  $\dot{\epsilon}$ . D'ailleurs, en utilisant la longueur caractéristique  $L$  définie précédemment, et la vitesse imposée au substrat  $V_x$ , un taux

d'élongation moyen peut être estimé simplement par :

$$\bar{\epsilon} = \frac{V_x}{L} \quad (3.14)$$

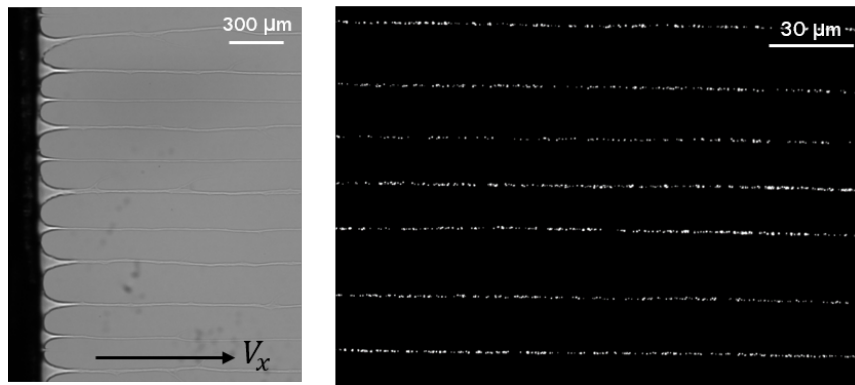
Cette estimation du taux d'élongation à partir de la vitesse d'étalement imposée et de la longueur caractéristique  $L$  définie précédemment, indique que  $L$  se doit d'être proportionnelle à la vitesse de la plaque  $V_x$ , afin de conserver un taux d'élongation constant. La figure 3.22 (À droite) montrant une augmentation linéaire de  $L$  avec la vitesse appuie ce constat. Ainsi, la forme auto-similaire prise par les filaments mais aussi la propriété élongationnelle, intrinsèque, des solutions visco-élastiques, sont des ingrédients importants pour comprendre l'organisation spatiale de ces structures.

### 3.3 Contrôler l'instabilité pour texturer une surface : applications

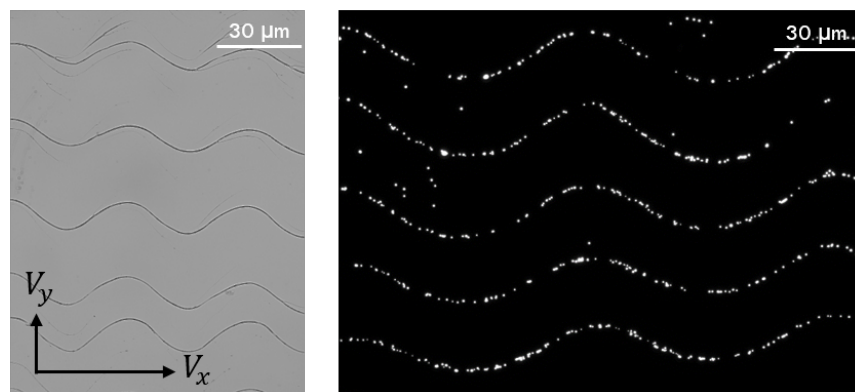
Comme on a pu le voir, il est possible de jouer sur les propriétés rhéologiques de la solution, afin d'imprimer des structures sur le substrat [66–70]. Leur périodicité spatiale ou encore leurs tailles caractéristiques sont contrôlables via la simple régulation de la vitesse d'étalement. Ce contrôle de l'instabilité ouvre la voie à différentes stratégies de déposition et d'application en termes de structurations à différentes échelles du substrat. On discute dans cette partie de quelques exemples d'applications, allant par exemple, du dépôt de particules à la filtration de solutions.

#### 3.3.1 Dépôts anisotropes de particules

Profitons de la formation de ces structures, dont la périodicité peut être contrôlée pour déposer des matériaux fonctionnels dans le sens de l'écoulement. En ensemençant, par exemple, la solution de polymères avec des particules, il est possible de les déposer en ligne avec une périodicité spatiale bien contrôlée, dépendant de la vitesse d'étalement. Un exemple de dépôt de particules de  $1\mu\text{m}$  de diamètre est montré en figure 3.25. Toujours en profitant de la formation des filaments dans la direction de l'écoulement, il est possible d'imposer à la platine une vitesse sinusoïdale dans le plan du substrat, afin de déposer les particules sous forme de vagues. La figure 3.26 montre un exemple de motif sinusoïdal obtenu en ayant ajouté un mouvement de translation transversal lors de l'écoulement. Bien sûr, la formation de ce type de structures anisotropes peut donner lieu à un grand nombre d'applications comme des réseaux optiques (dont le pas peut varier à des échelles différentes) et des matériaux fonctionnels tels que des revêtements conducteurs privilégiant une direction.



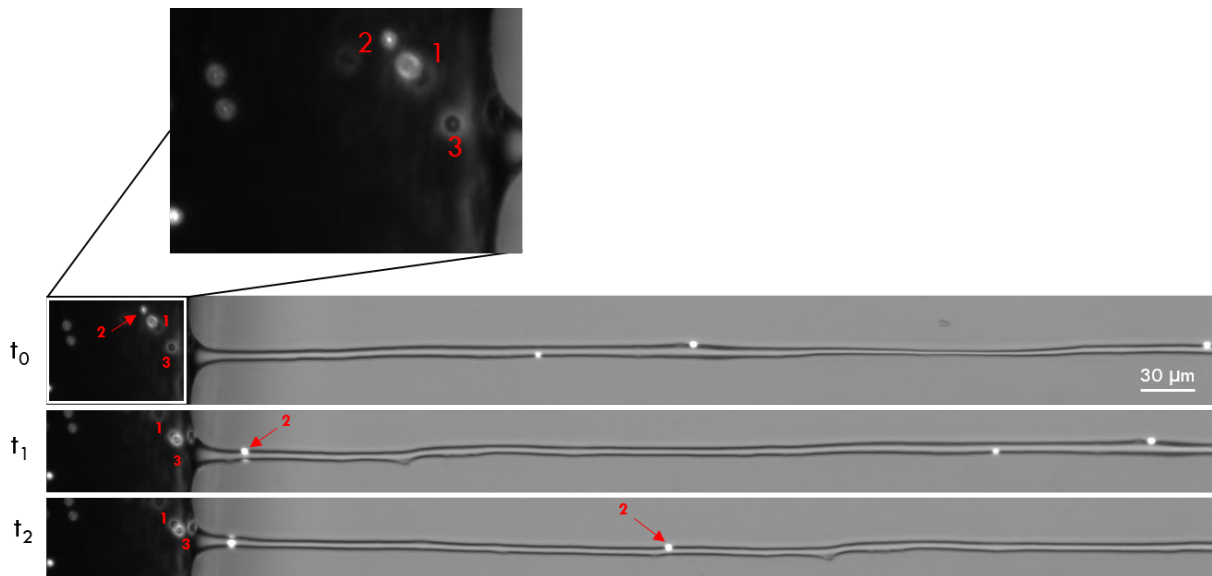
**FIGURE 3.25** – Dépôts de filaments contenant des particules fluorescentes de  $1\mu\text{m}$  de diamètre. En utilisant l'instabilité, on peut déposer les particules en lignes droites, et l'espacement entre les lignes peut être modifiée en faisant varier la vitesse d'étalement.



**FIGURE 3.26** – Une autre forme de dépôt possible : les particules sont déposées en "vagues". Ces structures sont obtenues en appliquant une vitesse d'étalement sinusoïdale dans le plan du substrat.

### 3.3.2 Filtrer une solution de particules

Une autre possibilité d'utilisation de l'instabilité de la ligne de contact est d'utiliser la capacité des filaments à s'adapter en terme de périodicité spatiale, mais aussi de dimensions afin de filtrer une solution. L'exemple choisi, ici, est une solution de polymères contenant un mélange de particules de  $6\mu\text{m}$  de diamètre (non fluorescentes et apparaissant en noir) et de  $1\mu\text{m}$  de diamètre (fluorescentes et apparaissant en brillant). La figure 3.27 illustre, par une série de photographies temporelles, le processus de filtration de la solution de polymères, par la formation d'un filament de dimension adaptée. En choisissant une vitesse d'entraînement qui permet de sélectionner des filaments de taille caractéristique  $l$  supérieure à  $1\mu\text{m}$  et inférieure à  $6\mu\text{m}$ , seules les particules de  $1\mu\text{m}$  sont déposées en ligne sur le substrat (suivre la particule 2 dans le temps, présente dans le ménisque à  $t_0$ , rentrer dans le filament à  $t_1$ , pour se déposer dans le filament sur le substrat à  $t_2$ ). À contrario et comme il a été prédit théoriquement [71], les particules de tailles plus importantes restent piégées dans le ménisque entre le raclor et le substrat (suivre les particules 1 et 3), ne rentrent pas dans le filament, et ne peuvent ainsi se déposer sur la plaque. Le fluide est

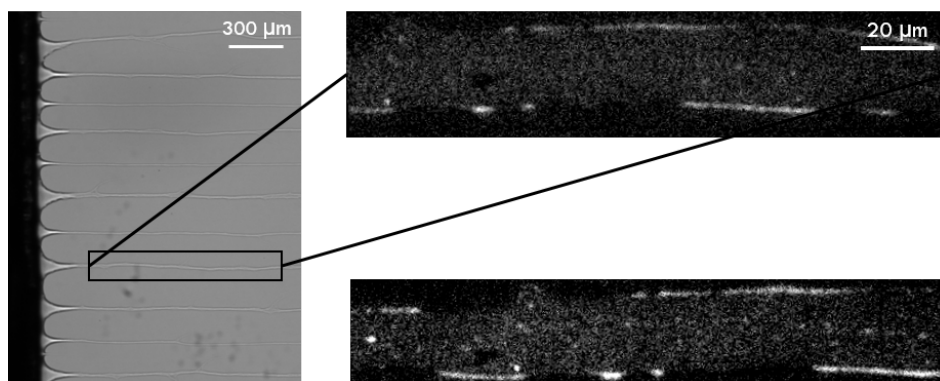


**FIGURE 3.27** – Une application au contrôle de l’instabilité : le filtrage. Ici, la solution visco-élastique contient des particules de  $1\mu\text{m}$  (fluorescentes) et  $6\mu\text{m}$  (noires). Alors que les particules plus petites (2) peuvent circuler librement dans le filament de polymères, les plus grosses (1 et 3) restent piégées au niveau du ménisque, et ne peuvent ainsi rejoindre le substrat. Les trois photographies ont été prises aux temps  $t_0$ ,  $t_1 = 10.9\text{s}$  et  $t_2 = 21.3\text{s}$ .

ainsi filtré en piégeant les particules de tailles plus importantes, par le simple contrôle de la vitesse d’étalement.

### 3.3.3 Étirer des brins d’ADN

L’impression de molécules d’ADN étirées [72, 73] sur une surface peut trouver un large panel d’applications en biologie et notamment pour le séquençage de l’ADN. Une dernière observation a été faite en ajoutant des molécules d’ADN à la solution visco-élastique. Les



**FIGURE 3.28** – Un autre exemple d’application de l’instabilité. Lors de la formation des filaments, des brins d’ADN peuvent être entraînés et étirés. Les photographies montrent des observations microscopiques des brins d’ADN rendus fluorescents, et étirés d’environ  $1/2$  de leur longueur totale à l’intérieur des filaments de polymères déposés sur le substrat.

molécules d’ADN utilisées sont des ADN T4 GT7 (du fournisseur Nippon Gene) rendues

fluorescentes grâce à l'intercalant POPO3 (de chez Molecular Probes). Le marqueur a été ajouté dans les proportions de 1 pour 5 paires pour obtenir les conditions d'émission adaptées à sa détection. D'autre part, la solution de polymères contenant l'ADN a été faite avec une solution tampon de Tris-EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid, de la société Fluka) à pH contrôlé ( $\text{pH} = 8$ ). La longueur totale d'une chaîne d'ADN T4 totalement étirée est estimée à  $72\mu\text{m}$ . Comme on l'a déjà évoqué, la formation de filaments au cours de l'étalement implique l'existence d'un taux d'élongation  $\tau$ , caractéristique de la solution. Ce taux d'élongation permet l'étirement des brins d'ADN au cours de leur entraînement dans les filaments, comme déjà montré par *Ingremeau et al.* [55], qui sont ensuite déposés sur le substrat. Les photographies de la figure 3.28, obtenues par microscopie de fluorescence, montrent les molécules d'ADN étirées dans les filaments de polymères après leur étalement. Les brins d'ADN sont étirés dans les filaments de polymères jusqu'à la moitié de leur taille totale, soit environ  $40\mu\text{m}$ .

Ces observations révèlent le fort potentiel d'applications de la formation de telles structures ; d'autres macromolécules, nanotubes de carbone ou matériaux fonctionnels peuvent être déposés de manière anisotrope, tout en contrôlant leur espacement.

### 3.4 Bilan

On a pu voir que le simple acte d'étaler une solution modèle visco-élastique telle qu'une solution de polymères, pouvait conduire à de nombreux scénarios, qui, maîtrisés, permettent d'accéder à des applications intéressantes.

#### En résumé de ce chapitre :

- L'étalement d'une solution de polymères donne lieu à la formation de filaments dont la distance moyenne entre chaque voisin est une fonction croissante de la vitesse d'étalement.
- Les propriétés rhéo-fluidifiantes des solutions de polymères permettent de maintenir la formation des filaments sur une large gamme de vitesses d'étalement. D'autre part, les importants temps de relaxation caractéristiques de ces solutions visco-élastiques, permettent de stabiliser la formation des filaments.
- Enfin, le contrôle de cette instabilité ouvre la voie à de nombreuses applications directes comme l'impression de structures anisotropes, variables en périodicité spatiale ainsi qu'en taille.

### **3.5 Annexe : Article publié**

Ce travail portant sur l'étalement d'une solution modèle viscoélastique, a conduit à la publication d'un article en août 2016, dans la revue Nature Communications.



## ARTICLE

Received 8 Apr 2016 | Accepted 6 Jul 2016 | Published 10 Aug 2016

DOI: [10.1038/ncomms12458](https://doi.org/10.1038/ncomms12458)

OPEN

# Taming contact line instability for pattern formation

A. Deblais<sup>1</sup>, R. Harich<sup>1</sup>, A. Colin<sup>2</sup> & H. Kellay<sup>1</sup>

Coating surfaces with different fluids is prone to instability producing inhomogeneous films and patterns. The contact line between the coating fluid and the surface to be coated is host to different instabilities, limiting the use of a variety of coating techniques. Here we take advantage of the instability of a receding contact line towards cusp and droplet formation to produce linear patterns of variable spacings. We stabilize the instability of the cusps towards droplet formation by using polymer solutions that inhibit this secondary instability and give rise to long slender cylindrical filaments. We vary the speed of deposition to change the spacing between these filaments. The combination of the two gives rise to linear patterns into which different colloidal particles can be embedded, long DNA molecules can be stretched and particles filtered by size. The technique is therefore suitable to prepare anisotropic structures with variable properties.

<sup>1</sup>LOMA, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (UMR 5798), Université de Bordeaux—CNRS, 33405 Talence, France. <sup>2</sup>ESPCI, CNRS, SIMM UMR 7615, 11 rue Vauquelin, 75005 Paris, France. Correspondence and requests for materials should be addressed to H.K. (email: [hamid.kellay@u-bordeaux.fr](mailto:hamid.kellay@u-bordeaux.fr)).

Coating surfaces with Newtonian fluids and complex fluids is essential in numerous industrial processes such as making functional or flexible thin films with applications spanning microfluidics, sensor arrays<sup>1</sup>, electronics and biomedical devices<sup>2</sup>. Different coating techniques exist, such as dip and spin coating, rigid or flexible blade coating. The stability of the contact line between the fluid and the surface plays a key role in the control of the final deposit<sup>3,4</sup>. An example of an instability that occurs for advancing contact lines is the fingering instability, which takes place when a thin liquid film flows down an inclined plane. Previous work has shed light on this instability both experimentally<sup>5,6</sup> and theoretically<sup>7,8</sup>, whereas others offer different interesting ways to control the fingering<sup>9</sup> and thus the coating patterns.

While much work has focused on understanding the instability of an advancing contact line driven by gravity<sup>10,11</sup> or temperature gradients<sup>12</sup>, less work has focused on the case of receding contact lines, as in the case of dip or blade coating, which are supposedly stable for Newtonian liquids<sup>13</sup>. Despite this stability with respect to undulations and formation of fingers, receding contact lines can show the formation of particular patterns as they are prone to cusp formation producing triangular-like films with properties set by the receding velocity of the front. This has been demonstrated in dip-coating experiments<sup>14</sup>, as well as in experiments using drops flowing down an inclined plane where the rear of the drop produces cusps<sup>15</sup>. These cusps give rise to the formation of rivulets breaking up into even smaller droplets<sup>16</sup>. The conditions for the formation of such structures have been studied in detail and are understood<sup>15–18</sup>, at least partially.

Here, we show that the instability of a receding contact line towards cusp and droplet formation can be tamed through the use of viscoelastic fluids to produce linear patterns of variable spacings. These patterns can then be used to embed different colloidal particles, stretch long DNA molecules and filter particles by size. The preparation of tunable patterns of oriented well-spaced lines with different embedded objects can be useful in many applications.

## Results

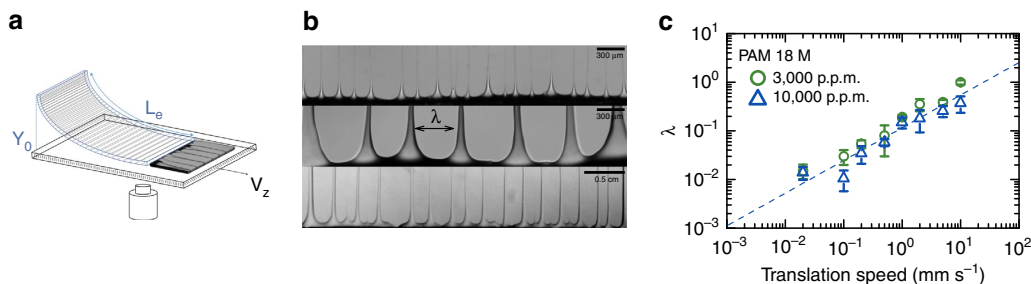
**Filament formation.** Here, and by using a viscoelastic polymer solution, a non-Newtonian fluid, the receding contact line obtained in blade-coating experiments shows the formation of cusp-like patterns, resembling their Newtonian counterparts, but which give rise to long slender filaments instead of droplets. Figure 1 illustrates the patterns obtained with a high-molecular-weight polymer solution in coating experiments using a flexible blade (polyacrylamide (PAM), see Methods and Supplementary Figs 1 and 2). Long, slender and spatially organized filaments are obtained over large extended areas of the surface and for a wide

range of velocities. The typical spacing between the filaments is an increasing function of the coating velocity, Fig. 1, in stark contrast with the fingering instability of advancing contact lines where the spacing between fingers is a decreasing function of this velocity.

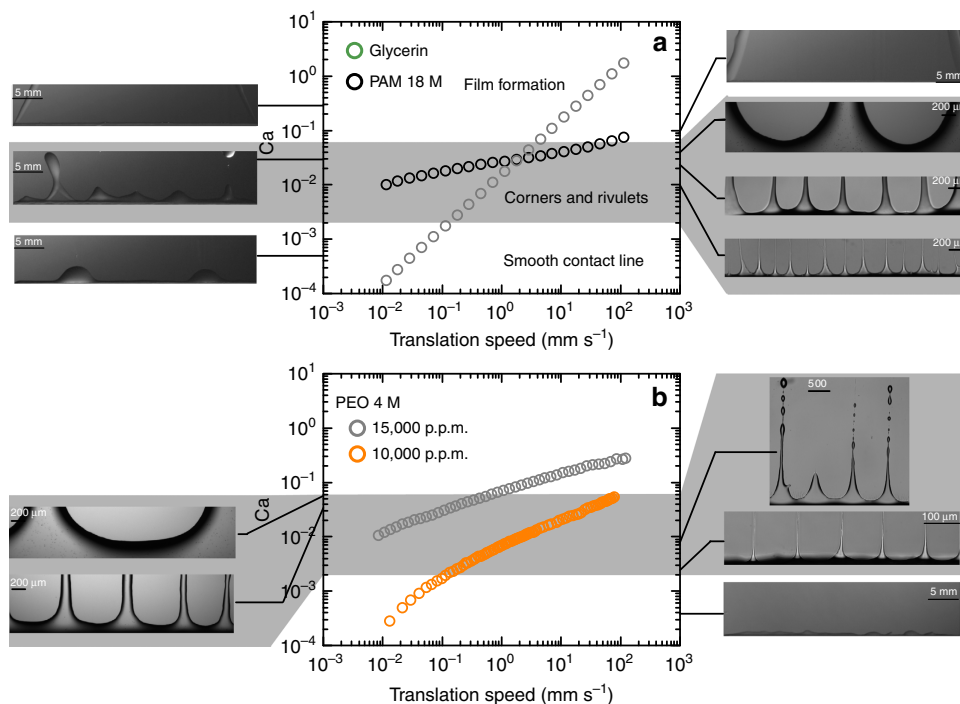
**Phase diagram for filament formation.** To gain insight into this filament formation, we compare in Fig. 2 the observed behaviour with that of a Newtonian fluid, Glycerine. The contact angle of the polymer solution and that of Glycerine on the surface used is close to 90° (Supplementary Fig. 3 and Supplementary Table 1). It is expected that in such experiments the fluid coats the surface with a homogeneous film at velocities exceeding a certain threshold (Supplementary Note 1)<sup>4,19</sup>. Below this threshold, neither solution produces homogeneous films. In general, a capillary number, comparing viscous to capillary stresses,  $Ca = \eta V / \sigma$  is defined, where  $\eta$  is the viscosity of the solution,  $V$  is the velocity of the substrate and  $\sigma$  is the liquid surface tension. The transition to film formation and therefore wetting occurs for capillary numbers, which depend on the contact angle; the smaller the contact angle, the smaller the critical capillary number for the wetting transition. Since the viscosity of the polymer solutions used here depends on the shear rate, the capillary number will have to be redefined as  $Ca = \eta(\dot{\gamma}) V / \sigma$ , where  $\eta(\dot{\gamma})$  is the viscosity at the specified shear rate  $\dot{\gamma}$  (Supplementary Fig. 2). Here, the shear rate is fixed by the velocity and the thickness of the fluid underneath the flexible blade (Supplementary Fig. 4 and Supplementary Note 1).

Consider first the Newtonian fluid. At low velocities, the contact line is smooth with some undulations present. In fact the fluid dewets and this dewetting induces these sinusoidal-like deformations<sup>13</sup>. The length scale separating these undulations decreases with the driving velocity. Above a certain velocity or capillary number, these undulations become cusp-like, giving rise to rivulet formation, as seen before at the rear of drops flowing down a substrate<sup>15</sup>. These rivulets are unstable and small drops are produced, as seen in Fig. 2a. At even higher velocities, the cusp angle at the base increases and the increase in velocity, and therefore capillary number, gives rise to film formation and therefore wetting, as shown in Fig. 2a (Supplementary Figs 5 and 6 and Supplementary Note 1). This scenario has been observed before in dip-coating experiments<sup>14</sup>. In the wetting diagram presented in Fig. 2, the capillary number increases linearly with the plate velocity for the Newtonian fluid and two thresholds can be identified: the first threshold for cusp formation and the second threshold for film formation and wetting<sup>14,15</sup>.

Consider now the polymer solution (PAM, see Methods). Because the shear viscosity decreases with shear rate as  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.8}$  (Supplementary Fig. 2), the capillary number varies



**Figure 1 | Deposition of a polymer solution.** (a) Schematic of the flexible blade set-up. A glass surface is translated below the blade, which is fixed to entrain fluid underneath the blade. The meniscus between the fluid and the surface resists wetting the latter and recedes as it is dragged by the bottom surface. (b) Photographs of filaments near the blade for different velocities ( $V = 0.2, 0.5, 10 \text{ mm s}^{-1}$ ). Note the change in scale as the velocity is increased. (c) Wavelength versus deposition velocity for two different concentrations (3,000 and 10,000 p.p.m.) of PAM of molecular weight 18 M. The error bars in c represent the s.d. More details are shown in Supplementary Fig. 1.

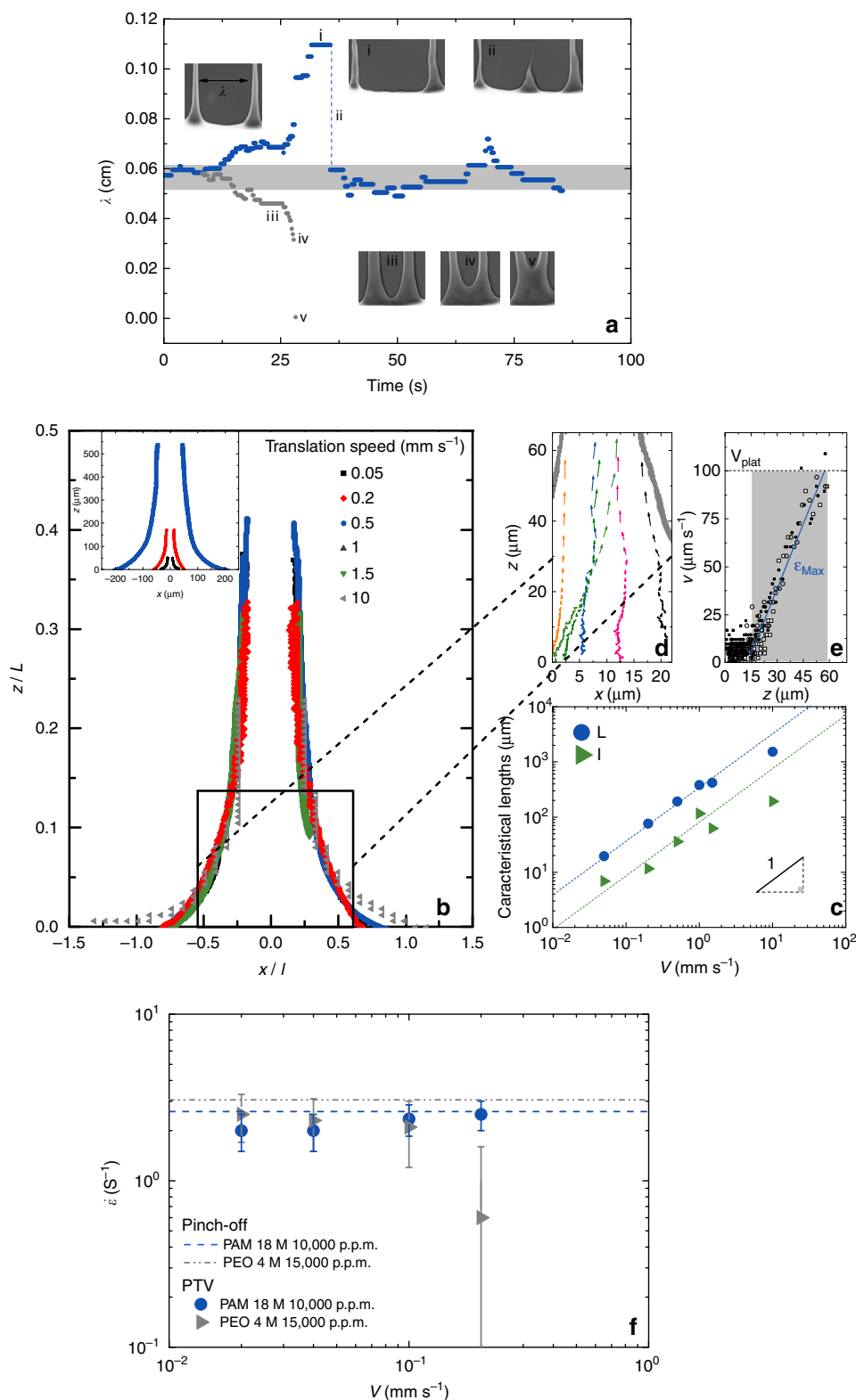


**Figure 2 | Capillary number versus velocity.** (a) For Glycerine and for a PAM solution at 10,000 p.p.m. For Glycerine the capillary number  $Ca$  is linear versus velocity. It is not for PAM because of shear thinning. The grey area designates the region where cusps form as the meniscus is being dragged by the bottom plate. At higher velocities and therefore higher values of  $Ca$ , a film forms on the surface. For PAM, the values of  $Ca$  reside mainly in the grey region, giving rise to cusps and filaments. Left images are for Glycerine, right images are for PAM. Panel (b) shows a similar plot for another polymer solution PEO of molecular weight 4 M at two different concentrations. By increasing the concentration the  $Ca$  can be made to reside mainly in the grey region and cusps giving rise to filaments can be made stable. For the lower concentration (right images), the filaments break up into drops as the characteristic time for filament break-up is smaller than for the higher concentration (left images).

much more slowly with the driving velocity. This slow variation makes for capillary numbers, which are basically between the two threshold values observed for the Newtonian fluid. Cusp formation therefore occurs even at low velocities and continues to exist at much higher ones. These cusps therefore occur over a much wider velocity range than for Glycerine. Film formation and therefore wetting for the polymer solution is observed only at the high-velocity end. Rivulets form for this solution, but they are not prone to drop formation, as shown in Fig. 2a, and remain as filaments. Polymer solutions are known to form filamentary structures stabilized by the extensional properties of the fluid<sup>20</sup>. Just like in droplet pinch-off experiments, the presence of polymers inhibits the break-up of the fluid necks and threads and gives rise to long slender filaments with a long lifetime<sup>20,21</sup> (Supplementary Fig. 7 and Supplementary Note 2). This property plays a similar role here and inhibits droplet formation from rivulets, thereby stabilizing the filaments emanating from the cusps. We believe that this filament stability is responsible for the long filaments observed here as the filaments persist only when the filament lifetime, measured in complementary experiments (Supplementary Fig. 7 and Supplementary Note 2), is long enough.

**Filament stability.** Two factors therefore conspire to give rise to robust filaments over an extended velocity range: shear thinning, which limits the range of capillary numbers to the cusp formation region, and the extensional properties of the polymer solution, which stabilize the filaments. To test this scenario, other polymer solutions can be prepared and made to undergo a similar transition. Consider the case of another polymer solution

(polyethylene oxide (PEO 10,000 p.p.m.), see Methods). The shear viscosity of this solution varies as  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.5}$  (Supplementary Fig. 2), so the capillary number varies more rapidly than for the first polymer solution, but more slowly than for the Glycerine solution, as seen in Fig. 2b. Now, for low velocities and therefore capillary numbers below the first threshold, only mild undulations are observed, as for Glycerine. For intermediate velocities for which the capillary number is greater than the first threshold, cusps can be seen and rivulet formation occurs. These rivulets are more unstable towards drop formation even though filament-like structures are still observed near the meniscus (Fig. 2b). At even higher velocities, the capillary number exceeds the second threshold and film formation occurs. The main difference between the two polymer solutions is the stability of filament structures; for the first solution the characteristic time for filament thinning as measured in complementary drop detachment experiments is larger than for the second solution (see complementary experiments in Supplementary Note 2 and Supplementary Fig. 7). If now we use a higher concentration of polymer (PEO 15,000 p.p.m.), the shear thinning behaviour turns out to be  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.66}$  (Supplementary Fig. 2) and the characteristic time for filament thinning in drop detachment experiments increases (see complementary experiments in Supplementary Note 2 and Supplementary Fig. 7). As seen in Fig. 2b, filament formation is again obtained (drop formation is inhibited) and the wetting phase diagram becomes close to that of the first solution. Increasing the filament lifetime increases the stability of the filaments in this case. The wavelength here again increases with the capillary number. The combination of shear thinning (to control the capillary number and give it values in the cusp formation region) and the capability of the solution to give rise to



**Figure 3 | Filament characteristics.** (a) A schematic showing the distance between two filaments for  $V = 0.25 \text{ mm s}^{-1}$ . As this distance increases with time, a new filament emerges between the two. In another event depicted in this graph, as two filaments approach each other, they merge and give rise to a single filament. The images show the state of the filaments at the different instants denoted by a small numbering. (b) The shape of the base of the filaments is portrayed for different velocities. This shape, shown in the inset, can be made dimensionless (main figure) by rescaling the vertical and horizontal axes using characteristic scales  $L$  and  $l$ , respectively. (c) Both length scales vary linearly with velocity indicating a proportionality between the two lengths. The ratio  $V/L$  then defines a time scale found in good agreement with the stretching rate in the filament itself and measured using particle tracking shown in (d,e) where the velocity of tracer particles in the direction of the filaments  $v_z$  is plotted versus distance along the filament  $z$ . (f) The stretching rate  $\dot{\epsilon}$  obtained from  $dv_z/dz$  turns out to be constant versus plate velocity  $V$  and given by the characteristic time of the polymer solution measured using droplet pinch off experiments (see Supplementary Note 2 and Supplementary figures 6 & 7). The error bars in f represent the min and max values.

filament formation (through high extensional stresses<sup>20,21</sup>) is at the core of the patterns obtained. As we have shown above, tuning the fluid properties to have both characteristics brings forth the regular patterns in the case of both polymer solutions.

### Discussion

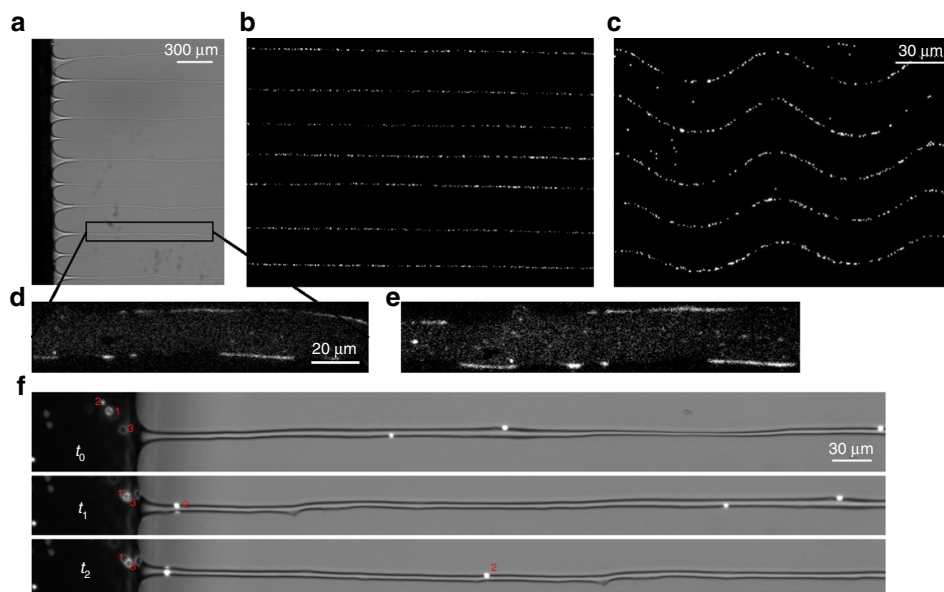
These filaments then form an organized pattern on the surface with a well-defined wavelength. While cusp formation and eventual formation of rivulets and droplets has been observed before, the spatial organization into an organized pattern has not been seen before. Further, the observed wavelength increases as the velocity of the receding contact line increases in stark contrast to the known fingering instabilities observed for advancing contact lines, where the wavelength is a decreasing function of the velocity.

While no theory exists to describe the wavelength variation with velocity in our experiments, we believe that the dynamics of coalescence between neighbouring cusps and filaments attached as well as the viscoelastic character of the solutions used here is at the origin of these properties. Figure 3a illustrates this dynamics: as two filaments drift apart from each other, a third filament appears in the spacing between them. Further, and as two filaments approach each other, coalescence occurs. The creation of new filaments and the coalescence of nearby ones regulates the selection of the wavelength. This dynamics seems to be related to the shape of these filaments near their base; as two filaments approach each other, the lateral curvature of the contact line between the two filaments increases and a merger occurs (see Supplementary Movies SV01, SV02 and SV03 corresponding to the images of Fig. 1b). Figure 3b shows a close-up of this shape for different velocities. Note that the functional shape is self-similar and independent of velocity: rescaling the shape by two characteristic scales,  $l$  for the width and  $L$  for the length, as shown in Fig. 3b,c, collapses all filaments onto a universal shape. Deviations from this shape are observed near the base mostly due to the difficulty of detecting the meniscus and its fluctuations.

Another feature characterizes these filaments. Through measurements of the velocity of the fluid within these filaments and

along the centreline,  $v_z$  (Fig. 3d,e), the mean extension rate  $dv_z/dz$  in the flow direction  $z$  is independent of velocity  $V$ . This extension rate depends only on the characteristic time of these viscoelastic solutions, which we estimate from droplet detachment experiments as seen in Fig. 3f (refs 20–22) (Supplementary Figs 7 and 8 and Supplementary Note 2). This observation shows that filament dynamics and stretching, whether in suspended filaments as in droplet detachment where the solution forms long slender filaments that thin exponentially in time (Supplementary Fig. 7) or in slender filaments deposited on a surface, are similar and are controlled by the relaxation time of the polymer solution. By using the characteristic length of the filament  $L$  and the velocity of the plate  $V$ , this mean extension rate can be estimated as  $V/L$ , indicating that  $L$  should be proportional to the velocity  $V$  to keep the extension rate constant. This is borne out experimentally in Fig. 3c. We believe that these two ingredients, the self-similar shape of the filaments and the fixed nature of the characteristic extension rate, coupled to the fact that if the spacing between two filaments is wide enough a new filament ensues, are crucial in determining the spatial organization of these patterns. Since the width of the fingers  $l$  increases with their characteristic length  $L$  and both increase with velocity (Fig. 3f) while keeping the extension rate constant, the wavelength will have to increase so that coalescence between fingers is avoided.

The above results and discussion show that by tuning the liquid properties, the deposition of the fluid on the surface in dip coating experiments or in blade-coating studies can be modified controllably. It is by taming the instability of receding contact lines towards cusp and droplet formation through the use of viscoelastic fluids that such control can be achieved. This tunability and controllability may open new possibilities and directions in coating flows. The spatially organized and tunable properties of the patterns found here can actually be useful as they may allow to print a variety of linear patterns. This capability to print such tunable and anisotropic structures may be used for printing optical gratings or making directional conductive coatings. To illustrate the possibilities offered by these results, we show the possibility to control the linear deposition of different additives (Supplementary Note 3). In Fig. 4a,b, we show



**Figure 4 | Useful patterns.** Photographs of the filaments (a) with embedded fluorescent colloidal particles of 1  $\mu\text{m}$  in diameter (b). (c) Wavy filaments with the same fluorescent particles as in b obtained by translating the plate with a sinusoidal velocity in the plane of the substrate. (d,e) Stretched fluorescent DNA molecules, up to 1/3 of their total extension, embedded in the filaments of photo (a). (f) Filtering by size of 1 and 6  $\mu\text{m}$  particles. The fluorescent 1  $\mu\text{m}$  particles (such as particle 2) enter the thin filaments while the 6  $\mu\text{m}$  (particles 1 and 3) do not. The three photographs at are times  $t_0$ ,  $t_1 = 10.9$  s,  $t_2 = 21.3$  s.



that colloidal particles embedded into the polymer solution can be deposited on the substrate to form a pattern of oriented lines with regular spacings. Further and by simply using a sinusoidal velocity for the substrate, wavy patterns can be deposited, as seen in Fig. 4c. Along these lines, additional macromolecules such as DNA embedded into the polymer solution can also be deposited in a stretched configuration imposed by the direction of the filaments, as seen in Fig. 4d,e, suggesting the possibility of printing filaments with embedded anisotropy<sup>23–29</sup>. The tunability of the obtained structures both in wavelength and in dimensions also allows to use these patterns to filter different size additives. Here, particles of 6 and 1  $\mu\text{m}$  diameter are mixed together in solution. As they approach the contact line, only the smaller particles manage to enter the thin filaments while the larger ones stay blocked near the meniscus, as has been anticipated theoretically<sup>30</sup>: particle filtering by size during deposition can therefore be achieved, as seen in Fig. 4f (Supplementary Movie SV04). The sizes to be filtered can actually be tuned by simply using higher or lower velocities for which the finger width can be increased or decreased (Figs 3 and 4). In short, the ability to change fluid properties using viscoelastic solutions opens new directions in the control of instabilities in coating flows.

## Methods

**Coating set-up.** The experimental set-up consists of a thin flexible blade (mylar sheet of dimensions  $4 \times 3 \text{ cm}^2$  and thickness  $200 \mu\text{m}$ ) held fixed vertically. The spacing  $y_0$  between the glass plate and the upper end of the flexible blade can be adjusted with a translation stage with  $10 \mu\text{m}$  precision; the length  $L_c$  of this scraper can be also adjusted. The polymer solution is deposited on a hydrophobic glass substrate with dimensions  $6 \times 15 \text{ cm}^2$  and 2 mm thickness. The substrate is then translated in the  $z$  direction with a precision motorized translation stage (Marzhauser Wetzlar SCAN IM 130  $\times$  100) capable of moving at stable speeds ranging from 0.1 to  $10 \text{ mm s}^{-1}$ . This set-up is mounted on an inverted microscope stage (Axio observer A1 from Zeiss).

**Substrate preparation.** The glass substrates were coated with octadecyltrichlorosilane to render them hydrophobic by following the protocol below: The glass plates were cleaned with an industrial cleaning agent (Decon at 2%) and rinsed with pure water. They were dried in an oven. To get rid of possible grease residues, we placed them in a plasma cleaner during 15 min. The substrates are placed during 30 min in a solution of iso-octane (2,2,4-trimethylpentane from Sigma Aldrich) with 1% of octadecyltrichlorosilane (from Sigma Aldrich). Otherwise, they are simply cleaned in a plasma cleaner to render them hydrophilic. The contact angles of our polymer solutions on the glass substrates were measured using photographs of small droplets (Supplementary Fig. 3). A summary of this data is given in Supplementary Table 1.

**Formulation of solutions.** Our experiments were performed with glycerine (99.9% from Sigma Aldrich), PAM and PEO solutions (from Polysciences and Sigma-Aldrich) dissolved in pure water. For PAM, 10 mM NaCl was added to the solution. For PAM solutions, we used polymers with two different molecular weights  $M_w = 10 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  and  $18 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ . For PEO solutions, the molecular weight was  $M_w = 4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ . Both polymer solutions were made at different concentrations  $C_p$  from 3,000 to 15,000 parts per million by weight (p.p.m.). To carry out PTV measurements within the deposited structures, we seeded the solutions with small particles of 1 or  $6 \mu\text{m}$  diameter (PMMA or polystyrene fluorescent particles from Polysciences and Molecular Probes) and tracked their trajectories from video imaging. The DNA T4 GT7 (from Nippon Gene) are made fluorescent thanks to the intercalator POPO3 (from Molecular Probes). It was added in the proportion of one to five base pairs. The DNA and polymer solutions are made with Tris EDTA buffer solution (from Fluka) with pH 8. The total length of DNA T4 with fluorescent molecules is estimated as  $72 \mu\text{m}$ .

**Rheometry.** The rheological properties of the polymer solutions used have been measured with an ARG2 rheometer using a cone-plate geometry with 50 mm diameter cone and a  $1^\circ$  angle. The high concentration polymer solutions used are non-Newtonian and have a shear thinning behaviour with a viscosity  $\eta$  decreasing versus the shear rate  $\dot{\gamma}$  as a power law  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.8}$  for PAM solutions at high concentrations (10,000 p.p.m.), as  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.66}$  for a concentration of 3,000 p.p.m. and PEO 4 M at 15,000 p.p.m., and as  $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0.5}$  for PEO 4 M at 10,000 p.p.m (Supplementary Fig. 2). The higher the molecular weight and the concentration, the stronger the shear thinning.

**Imaging techniques.** We recorded movies of the contact line region at two different scales: using a microscope equipped with a camera (Hamamatsu Orca 2.8 and 4.0) and a sensitive camera (Hamamatsu EM-CCD), or simply a CCD camera (Giuppy Pro from R&D Visions) equipped with a macrolens, depending on the size and the spacing between the fingers. PTV measurements were performed with a homemade routine using Matlab and ImageJ.

**Data availability.** All relevant data presented in the paper is available upon request.

## References

- Lyuksyutov, S. F. *et al.* Electrostatic nanolithography in polymers using atomic force microscopy. *Nat. Mater.* **2**, 468 (2003).
- Hollister, S. J. Porous scaffold design for tissue engineering. *Nat. Mater.* **4**, 518 (2005).
- Spaid, M. A. & Homsy, G. Stability of viscoelastic dynamic contact lines: an experimental study. *Phys. Fluids* **9**, 4 (1997).
- Bonn, D., Eggers, J., Indekeu, J., Meunier, J. & Rolley, E. Wetting and spreading. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 739 (2009).
- Jerrett John, M. & de Bruyn, J. R. Fingering instability of a gravitationally driven contact line. *Phys. Fluids A* **4**, 2 (1992).
- de Bruyn, J. R. Contact line instabilities of thin liquid films. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4 (2001).
- Troian, S. M., Herbolzheimer, E., Safran, A. & Joanny, J. F. Fingering instabilities of driven spreading films. *Europhys. Lett.* **10**, 25 (1989).
- Brenner, M. P. Instability mechanism at driven contact lines. *Phys. Rev. E* **47**, 6 (1993).
- Garnier, N., Grigoriev, R. O. & Schatz, M. F. Optical manipulation of microscale fluid flow. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 5 (2003).
- Brenner, M. P. & Bertozzi, A. L. Linear stability and transient growth in driven contact lines. *Phys. Fluids* **9**, 3 (1997).
- Silvi, N. & Dussan, E. B. On the rewetting of an inclined solid surface by a liquid. *Phys. Fluids* **28**, 1 (1985).
- Fanton, X. & Cazabat, A. M. Spreading and instabilities induced by a solutal Marangoni effect. *Langmuir* **14**, 2554 (1998).
- Snoeijer, J. H., Andreotti, B., Delon, G. & Fermigier, M. Relaxation of a dewetting contact line. Part I. A full scale hydrodynamic calculation. *J. Fluid Mech.* **579**, 63 (2007).
- Blake, T. D. & Ruschak, K. J. A maximum speed of wetting. *Nature* **282**, 489 (1979).
- Podgorski, T., Flesselles, J.-M. & Limat, L. Corners, cusps, and pearls in running drops. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 3 (2001).
- Snoeijer, J. H., Le Grand-Piteira, N., Limat, L., Stone, H. A. & Eggers, J. Cornered drops and rivulets. *Phys. Fluids* **19**, 042104 (2007).
- Stone, H. A., Limat, L., Wilson, S. K., Flesselles, J.-M. & Podgorski, T. Singularite anguleuse d'une ligne de contact en mouvement sur un substrat solide. *C. R. Phys.* **3**, 103 (2002).
- Ben Amar, M., Cummings, L. J. & Pomeau, Y. Transition of a moving contact line from smooth to angular. *Phys. Fluids* **15**, 10 (2003).
- Snoeijer, J. H. & Andreotti, B. Moving contact lines: scales, regimes, and dynamical transitions. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **45**, 269 (2013).
- McKinley, G. H. Visco-Elasto-Capillary thinning and break-up of complex fluids. *Rheol. Rev.* **3**, 1–48 (2005).
- Ingremau, F. & Kellay, H. Stretching polymers in droplet-pinch-off-experiments. *Phys. Rev. X* **3**, 041002 (2013).
- Entov, V. M. & Hinch, E. J. Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **72**, 31 (1997).
- Yabu, H. & Shimomura, M. Preparation of self-organized mesoscale polymer patterns on a solid substrate: continuous pattern formation from a receding meniscus. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 575 (2005).
- Gonuguntla, M. & Sharma, A. Polymer patterns in evaporating droplets on dissolving substrates. *Langmuir* **20**, 3456 (2004).
- Van Hameren, R. *et al.* Macroscopic hierarchical surface patterning of porphyrin trimers via self-assembly and dewetting. *Science* **314**, 1433 (2006).
- Kopf, M. H., Gurevich, S. V., Friedrich, R. & Chi, L. Pattern formation in monolayer transfer systems with substrate-mediated condensation. *Langmuir* **26**, 10444 (2010).
- Huang, J., Kim, F., Tao, A. R., Connor, S. & Yang, P. Spontaneous formation of nanoparticle stripe patterns through dewetting. *Nat. Mater.* **4**, 896 (2005).
- Yokota, H. *et al.* A new method for straightening DNA molecules for optical restriction mapping. *Nucleic Acids Res.* **25**, 1064 (1997).
- Bensimon, D., Simon, A. J., Croquette, V. & Bensimon, A. Stretching DNA with a receding meniscus: experiments and models. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 23 (1995).
- Colosqui, C. E., Morris, J. F. & Stone, H. A. Hydrodynamically driven colloidal assembly in dip coating. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 188302 (2013).

## Acknowledgements

We would like to acknowledge the LabEx AMADEus, ANR-10-LABX-0042-AMADEUS, along with the program of Excellence Initiative IdEx Bordeaux, grant no. ANR-10-IDEX-0003-02, for financial support. Also, we acknowledge the help of the machine shop (E. Maillard, S. Bosio and L. Haelman) for the manufacturing of the scraper set-up. H. Kellay acknowledges support from IUF.

## Author contributions

A.D. and R.H. carried out the experiments with the help of H.K. A.C. and H.K. designed the experiment. All authors contributed to data analysis and interpretations. H.K. wrote the paper with contributions from all authors.

## Additional information

**Supplementary Information** accompanies this paper at <http://www.nature.com/naturecommunications>

**Competing financial interests:** The authors declare no competing financial interests.

**Reprints and permission** information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>

**How to cite this article:** Deblais, A. *et al.* Taming contact line instability for pattern formation. *Nat. Commun.* 7:12458 doi: 10.1038/ncomms12458 (2016).



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

© The Author(s) 2016

# Conclusion de l'étude

Cette étude portant sur l'étalement de fluides complexes a mis en évidence la riche phénoménologie d'un acte simple : celui d'étaler avec un racloir une émulsion ou une solution de polymères sur un substrat. Dans chacun des cas étudiés, nous avons montré que les paramètres d'étalement, comme la hauteur du racloir et la vitesse d'étalement, mais surtout la rhéologie des solutions, doivent être pris en compte pour comprendre leur transition vers le recouvrement total du substrat.

Dans le cas de l'émulsion, nous avons mené une étude systématique du processus d'étalement pour différentes vitesses d'étalement, différentes hauteurs de racloir et en utilisant deux systèmes d'émulsion différents. Deux différents régimes sont observés, séparés par des paramètres d'étalement bien définis : la déstabilisation de l'émulsion en-dessous d'une hauteur de racloir critique, et son étalement au-delà. Les mouillabilités différentes des phases dispersées et continues des deux systèmes d'émulsion, ont un impact important sur la stabilité des émulsions et leur inversion au cours de l'étalement, ainsi que sur les structures finales déposées. La transition entre les deux régimes peut être décrite en tenant compte du caractère à seuil des émulsions mais aussi de leur caractère rhéofluidifiant.

Dans le cas des solutions de polymères, trois différents régimes ont été observés en faisant varier de façon systématique la vitesse d'étalement et les propriétés rhéologiques des solutions. La ligne de contact du fluide tirée au cours du processus d'étalement, ondule à faible vitesse pour former des filaments de polymères aux vitesses intermédiaires. La formation de telles structures peut être maintenue sur de larges gammes de vitesses d'étalement en exacerbant les propriétés rhéofluidifiantes du fluide visco-élastique (en maintenant un nombre capillaire constant). D'autre part, les propriétés élongationnelles de telles solutions participent à la stabilité de ces filaments sur le substrat (en s'opposant à leur rupture et à leur déstabilisation), mais aussi en imposant une courbure déterminée contrôlant la distance moyenne entre chacun des filaments. La longueur d'onde entre chaque filament de la solution de polymères peut être simplement contrôlée par la vitesse d'étalement, ouvrant la voie à de nombreuses applications. Enfin, ce régime singulier cesse d'exister une fois un nombre capillaire critique atteint, conduisant au régime de mouillage total de la solution polymérique sur le substrat.





# Chapitre 4

## Annexe : Étude de la rhéologie extensionnelle d'une solution de particules Non-Browniennes.

### Sommaire

---

4.0.1	Motivations . . . . .	92
<b>4.1</b>	<b>Partie expérimentale . . . . .</b>	<b>92</b>
4.1.1	Protocole de préparation des solutions . . . . .	92
4.1.2	Dispositif d'étude de la rupture . . . . .	92
<b>4.2</b>	<b>Rhéologie du mélange polymère-particules non Browniennes</b>	<b>93</b>
4.2.1	Mesure de la viscosité de cisaillement . . . . .	93
4.2.2	Étude de la viscosité élongationnelle : rupture et effets conjoints du polymère et des particules . . . . .	94
<b>4.3</b>	<b>Étalement de la solution polymères-particules : premiers dé- pôts . . . . .</b>	<b>98</b>
<b>4.4</b>	<b>Article publié . . . . .</b>	<b>99</b>

---

### 4.0.1 Motivations

Ce chapitre rapporte les résultats d'une étude préliminaire menée sur la rhéologie élongationnelle d'une solution de polymères et de particules. La motivation première était d'étudier le comportement d'une telle solution lors de son entraînement par le même dispositif d'étalement utilisé pour les émulsions ainsi que les solutions de polymères. Le questionnement sous-jacent était : est-ce que l'ajout de polymères dans une solution de particules pourrait favoriser un dépôt homogène des particules sur le substrat, en introduisant une force attractive entre les particules ?

Avant même d'étaler ce type de fluide, il nous est apparu important de chercher à connaître la rhéologie d'une telle solution et à comprendre comment son comportement pouvait varier avec ses constituants. Un des moyens les plus simples pour étudier la réponse d'un fluide dans un écoulement "simple", est d'étudier la rupture d'une goutte de celui-ci. On se contentera ici d'évoquer rapidement le contexte de cette étude, les outils expérimentaux utilisés (mise au point des solutions modèles et dispositif optique), ainsi que de résumer les résultats liés à cette étude. Ces résultats sont regroupés dans l'article "Depletion forces induce visco-elasto-capillary thinning of non-Brownian suspensions", dans la partie 4.4, à la fin de ce chapitre.

## 4.1 Partie expérimentale

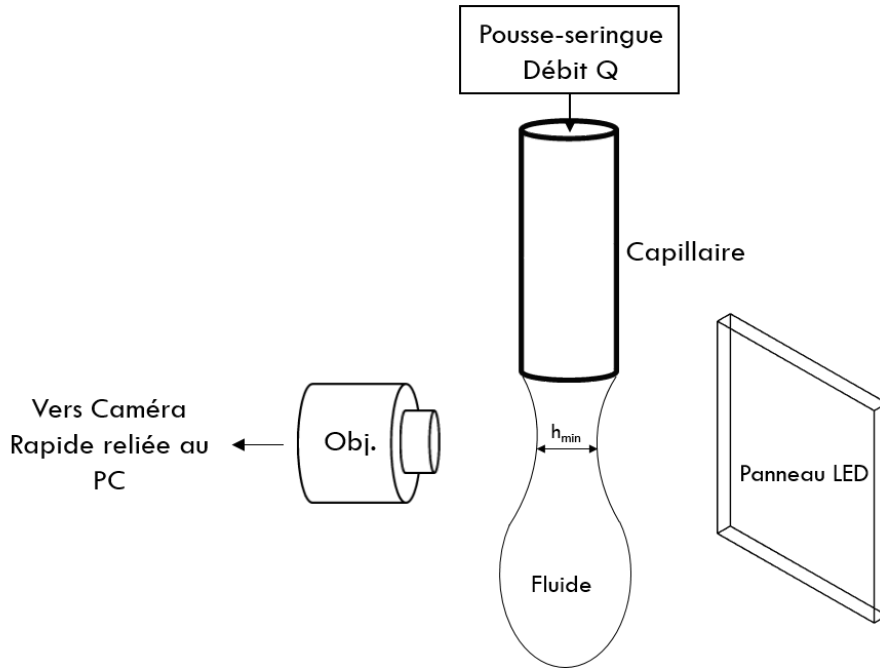
### 4.1.1 Protocole de préparation des solutions

Les solutions étudiées dans ce chapitre ont été préparées selon un protocole rigoureux. Les mélanges polymères-particules, ont été préparés en utilisant des particules de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) d'un diamètre de  $6\mu\text{m}$  et de courtes chaînes de polymère de polyéthylène glycol (PEG), de masse moléculaire  $M_w = 35000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les particules (polysciences) de PMMA de  $6\mu\text{m}$  sont dans un premier temps lavées à l'eau pure 6 fois et centrifugées. D'autre part, le polymère (PEG, sa formule chimique est détaillé dans le chapitre 3, étalement de polymères) sous forme de poudre, est dissout dans de l'eau ultra-pure avec 20% de glycérine afin de minimiser la sédimentation des particules (les particules sont matchées en densité vis-à-vis du solvant). Les solutions sont alors préparées à différentes concentrations en polymères  $C_p$  et différentes concentrations en particules  $\phi$ .

### 4.1.2 Dispositif d'étude de la rupture

Pour étudier la dynamique de rupture des solutions, nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit en figure 4.1. Celui-ci permet l'injection de la solution à débit  $Q = 0.5\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$  suffisamment faible pour que le flux de liquide n'ait pas d'incidence sur la dynamique de rupture. La seringue est reliée à un capillaire de  $4\text{mm}$  de diamètre. La faible

circulation de liquide permet le détachement de la goutte du capillaire. La dynamique de



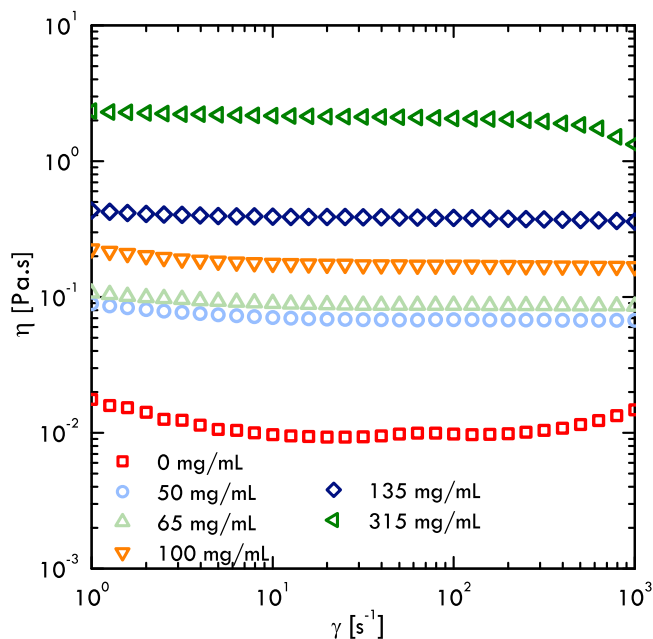
**FIGURE 4.1** – Montage expérimental permettant de suivre la dynamique de rupture du cou de la solution au cours du temps. La solution est injectée dans une seringue débit faible à l'aide d'un pousse seringue et reliée à un capillaire. Le suivi de l'amincissement du cou au cours de sa rupture, est assuré par une caméra rapide.

rupture est suivie dans le temps grâce à une caméra rapide (Phantom V641) permettant d'atteindre des résolutions temporelles de 50 000 fps, et à différentes résolutions spatiales. Il est important de s'assurer de l'homogénéité de l'éclairage dans ce type d'expérience, afin que le contour de la colonne de liquide au cours du temps soit facilement détectable. Le profil du cou est suivi au cours du temps grâce à une routine élaborée sous le logiciel Matlab; les images brutes sont d'abord binarisées par l'application d'un seuillage et le diamètre minimum est déterminé à chaque instant par sommation des pixels.

## 4.2 Rhéologie du mélange polymère-particules non Browniennes

### 4.2.1 Mesure de la viscosité de cisaillement

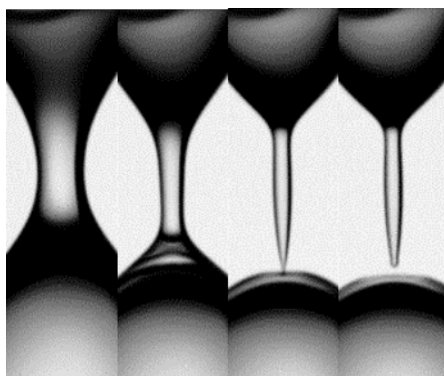
Les viscosités de cisaillement des différentes solutions ont été mesurées par rhéologie classique, en géométrie cône-plan ( $R_{cône} = 25mm$  et  $\alpha_{cône} = 1^\circ$ ). Ces mesures de viscosités sont présentées en figure 4.2. Pour les fractions volumiques mises en jeu ici ( $\phi \leq 40\%$ ), la viscosité des solutions est constante et indépendante du taux de cisaillement appliqué; aux concentrations utilisées, les solutions sont donc newtoniennes sous cisaillement.



**FIGURE 4.2** – Mesures de rhéologie d’une solution de particules de PMMA ( $6 \mu\text{m}$  de diamètre) à 35% à différentes concentrations en polymères (PEG).

#### 4.2.2 Étude de la viscosité élongationnelle : rupture et effets conjoints du polymère et des particules

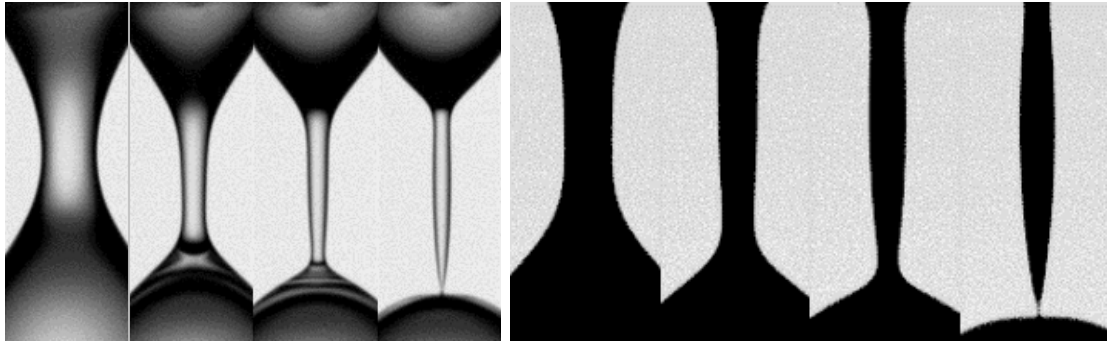
Lors de la rupture d’un fluide newtonien de faible viscosité, le profil du cou peut être modélisé par une forme auto-similaire proche de la rupture ; ce régime est appelé régime capillaro-inertiel et le diamètre minimum suit une loi d’échelle en  $t^{2/3}$  [74, 75]. Cependant,



**FIGURE 4.3** – Chronophotographie de la rupture d’une goutte d’eau à 2.47, 0.82, 0.082 et 0ms avant la rupture du cou.

lorsque l’on en vient aux fluides complexes, la dynamique de rupture est dans ce cas tout autre ; elle peut en effet exhiber un comportement dont la dynamique d’amincissement est représentée par un temps caractéristique de décroissance exponentielle [55, 76–78]. Les solutions de polymères ou encore des suspensions colloïdales ou de particules non-Browniennes concentrées montrent un tel comportement [79, 80]. Ce régime, appelé ré-

gime visco-elasto-capillaire n'est pas encore bien compris pour les solutions de particules, et peu d'études font le lien entre ce comportement et la dynamique des constituants, composant la solution, au cours de son écoulement. Les travaux expérimentaux récents de *Ingreneau et ses collaborateurs* [55] vont dans ce sens, en reliant l'extension des polymères aux propriétés macroscopiques de l'écoulement. Dans le cas des suspensions de particules, *Pan et al.* ont établi le rôle des contraintes normales dans le milieu, mais leurs rôles dans la loi d'amincissement ne sont pas encore clairement déterminés. On montre ici, qu'en introduisant des forces attractives entre les particules de PMMA (neutres), le régime d'amincissement exponentiel peut être retrouvé. Ces forces attractives peuvent être induites par un effet de déplétion des chaînes de polymères entre les particules. Ces chaînes courtes de polymères (PEG,  $M_w = 35000g.mol^{-1}$ ) sont ajoutées à la solution de particules non-Browniennes (particules de PMMA de  $6\mu m$  de diamètre) selon le protocole décrit précédemment, et à différentes concentrations. Les observations principales sont

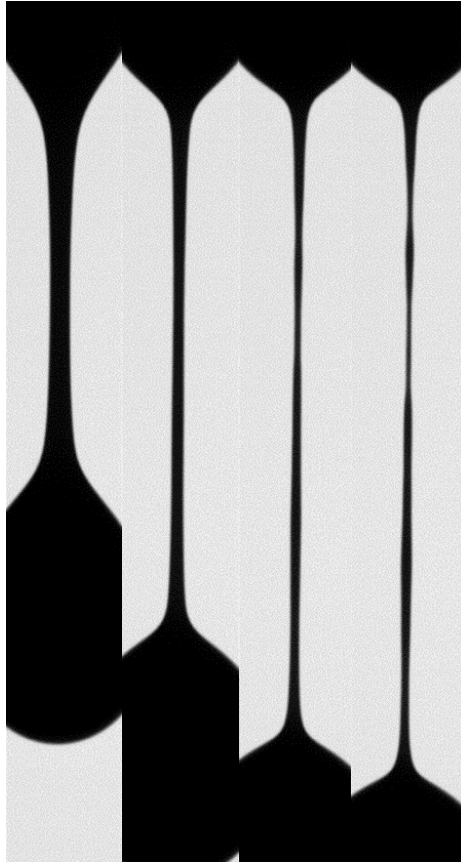


**FIGURE 4.4 – À gauche.** Chronophotographies représentatives de la rupture d'une goutte de solution de polymères pour des fractions volumiques inférieures à 45%, aux temps 4.77, 1.48, 0.66 et 0.083 ms avant la rupture. **À droite.** Profil d'une goutte d'une suspension de particules ( $\phi < 45\%$  de PMMA au cours de sa rupture, aux temps 2.16, 1.08, 0.54 et 0.027ms.

reportées en figure 4.4. Les solutions de polymères et suspensions de particules ont un comportement semblable à celui de l'eau pour des faibles concentrations respectives en polymères et en particules ( $\phi < 45\%$ ). Dans ces cas, la dynamique de rupture est gouvernée par l'inertie et la capillarité aux derniers instants avant la rupture et le diamètre minimum du cou  $D_{min}$  suit la loi temporelle suivante :

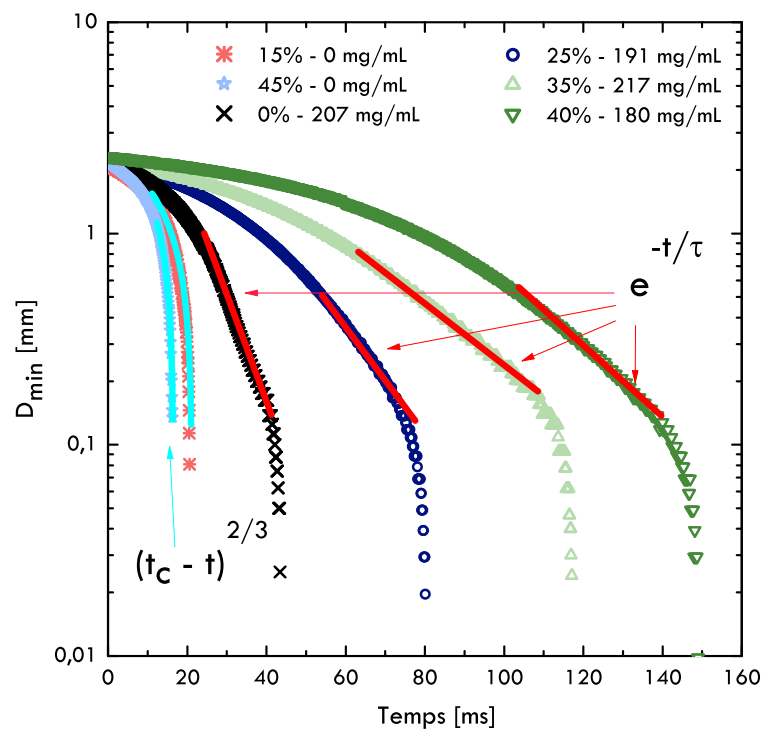
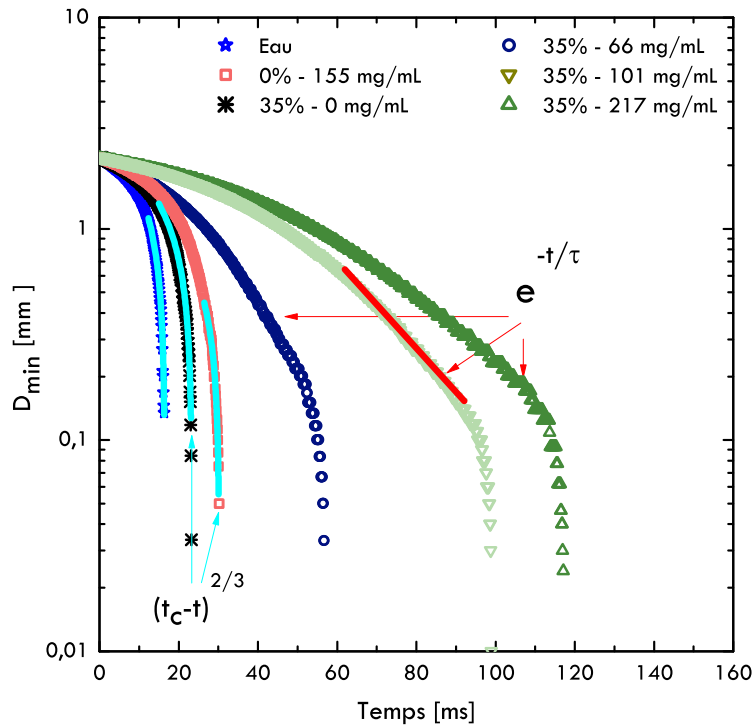
$$D_{min} = 0.7\left(\frac{\gamma}{\rho}\right)^{1/3}(t_c - t)^{2/3} \quad (4.1)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface du liquide,  $\rho$  sa masse volumique et  $t_c$  le temps critique où a lieu la rupture de la solution. Mais, dès que le polymère est ajouté à la suspension de particules, le comportement de la solution au cours de son écoulement change radicalement. La figure 4.5 illustre le changement drastique de la réaction de la solution lors de sa rupture ; le temps de rupture augmente de façon importante et le cou s'allonge pour former un long filament caractéristique du régime visco-elasto-capillaire, observable lors



**FIGURE 4.5** – Photographies temporelles de la rupture de la solution de polymères-particules à 16.75, 8.42, 3.42 et 1.75 ms avant la rupture. La forme du cou est strictement différente des cas précédents et on remarque la formation d'un long filament cylindrique au cours de son détachement.

du détachement d'une solution de polymères à plus fortes concentrations [54]. Une étude systématique de l'effet de la concentration des polymères sur une solution de particules pour plusieurs fractions volumiques  $\phi$  a été menée (voir figure 4.6). On peut clairement distinguer la transition du régime inertiel pour une concentration nulle en polymères, à la transition vers une décroissance exponentielle pour une concentration de  $66\text{mg.ml}^{-1}$ . D'autre part, le temps caractéristique de décroissance du régime exponentiel  $\tau$  augmente avec la concentration en polymères. L'effet de l'ajout de particules a également été testé sur une solution de polymères ; l'augmentation de la concentration en particules provoque de la même façon une transition vers le régime visco-elasto-capillaire avec une augmentation du temps caractéristique  $\tau$ . Ceci montre clairement l'effet conjoint des polymères et des particules sur l'écoulement élongationnel durant la rupture d'une goutte pendante, donnant lieu à un régime élastique. Pour plus de détails on se référera à l'article joint à la fin de cette partie 4.4.

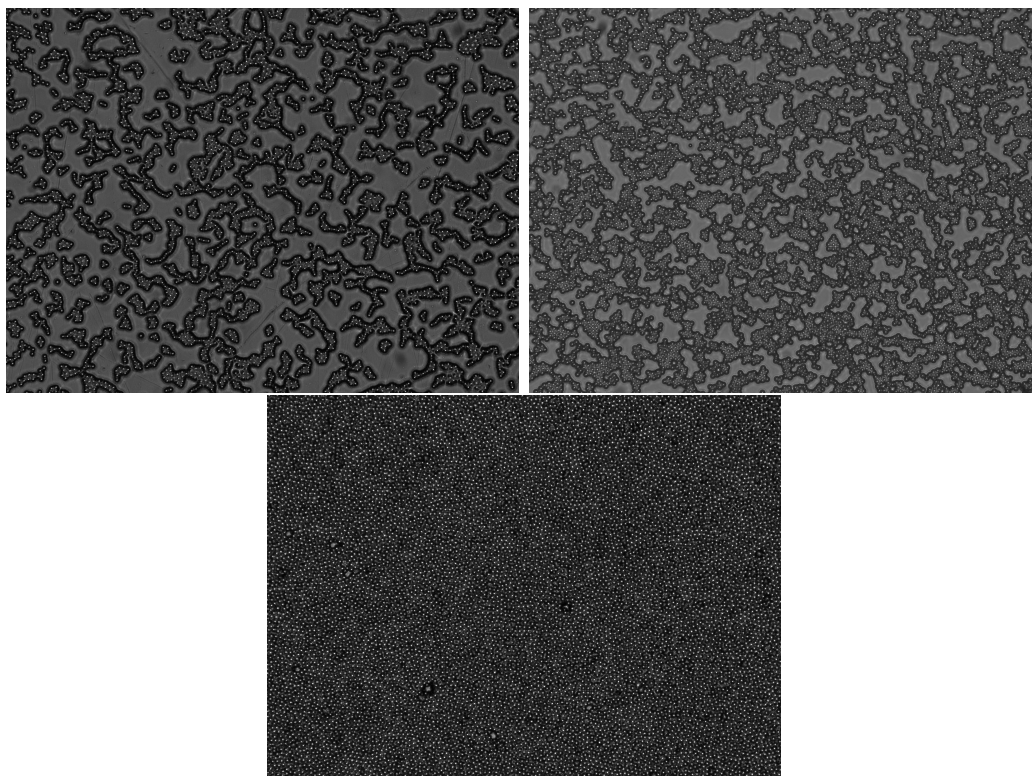


**FIGURE 4.6** – Courbes d'amincissement  $D_{min}$  en fonction du temps  $t$  pour les différentes solutions utilisées. **En haut.** Effet de la concentration en polymères sur une solution de particules à une concentration volumique de 35%. **En bas.** Effet de la concentration en particules sur une solution de polymères. Dans chacun des cas, une ligne rouge indique un régime où une loi exponentielle est utilisée pour approximer l'amincissement.



### 4.3 Étalement de la solution polymères-particules : premiers dépôts

L'entraînement de la solution est assuré ici par le dispositif d'étalement en configuration "racloir souple". Comme pour le cas de l'étalement des solutions visco-élastiques du chapitre 4 précédent, les paramètres de la raclette sont inchangés ; sa hauteur est fixée à  $y_0 = 3\text{cm}$  et sa longueur à  $L_e = 3\text{cm}$ . Seules des premières observations des dépôts obtenus ont été faites dans ce cas. La figure 4.7 montre 3 clichés de structures finales



**FIGURE 4.7** – Photographies des dépôts obtenus après étalement de la solution du mélange polymères ( $C_p = 200\text{mg.mL}^{-1}$ ) - particules ( $\phi = 35\%$ ) pour 3 différentes vitesses d'entraînement, croissantes de gauche à droite.

obtenues après étalement à différentes vitesses  $V_x$  et séchage de la solution. La solution considérée ici est une solution de particules à  $\phi = 35\%$  et à une concentration en polymères  $C_p = 200\text{mg.mL}^{-1}$ . Les particules semblent former des îlots de particules aux plus basses vitesses ( $V_x = 0.1\text{mm.s}^{-1}$  et  $V_x = 0.5\text{mm.s}^{-1}$ ) alors qu'à plus forte vitesse ( $V_x = 4\text{mm.s}^{-1}$ ) la solution semble transiter vers un dépôt homogène. Pour l'instant aucun lien n'a été établi entre la formation de ce type de dépôts et la rhéologie du mélange polymères-particules. Ces premières observations laissent entrevoir des perspectives très intéressantes sur les structures pouvant être formées lors de l'étalement de cette famille de fluides ; le contrôle des forces attractives entre les particules via la concentration en polymère, par exemple, pourrait être responsable de la formation de telles agrégations.

Les paramètres d'étalement (vitesse d'entraînement, géométrie du racloir), tout comme les constituants de la solution, sont autant de pistes à investiguer dans le processus d'étalement pour expliquer la formation de tels dépôts.

## **4.4 Article publié**

Ma contribution au travail portant sur l'étude de la rhéologie élongationnelle du mélange polymères-particules, a conduit à la publication d'un article en juin 2016, dans la revue *Europhysics Letter* (epl).

# Depletion forces induce visco-elasto-capillary thinning of non-Brownian suspensions

R. HARICH<sup>1</sup>, A. DEBLAIS<sup>1</sup>, A. COLIN<sup>2</sup> and H. KELLAY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Université de Bordeaux, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, (UMR 5798 CNRS) - 351 cours de la Libération, 33405 Talence France*

<sup>2</sup> *ESPCI, CNRS, SIMM UMR 7615 - 11 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

received 22 March 2016; accepted in final form 15 June 2016  
published online 7 July 2016

PACS 82.70.Kj – Emulsions and suspensions

PACS 83.80.Rs – Polymer solutions

PACS 83.50.Jf – Extensional flow and combined shear and extension

**Abstract** – Droplet pinch-off, which occurs when a drop of liquid detaches from a capillary, can be strongly modified in the presence of complex fluids such as polymer solutions and suspensions giving rise to long and slender filaments that thin slowly in time. While for polymers, the molecular conformations of the molecules in the filament are responsible for such a behavior, in suspensions the mechanisms at play remain to be deciphered. Here we show, experimentally, that while liquid bridges of non-Brownian suspensions of moderate concentrations have a thinning behavior very close to that of the solvent, the addition of short-chain polymers inducing depletion attractions between the particles in the suspension changes the thinning dynamics and gives rise to exponential thinning in time. The characteristic time of this dynamics increases with polymer concentration and therefore the intensity of the depletion forces at play. The tunability of this dynamics may be important for inkjet and 3D printing applications where short rupture times are sought for or in other situations where drop formation has to be minimized or inhibited.

Copyright © EPLA, 2016

Complex fluids exhibit an array of properties that set them apart from Newtonian fluids like water [1,2]. A major difference between these types of liquids is the presence of mesoscopic constituents, such as polymers, surfactant aggregates, colloidal or non-Brownian particles which render the interaction of the complex fluid with any perturbation complicated due to the multiplicity of length and time scales that may come into play [1,2]. The understanding of the complicated interactions between the constituents in a complex fluid as well as their interactions with an external perturbation such as a flow field is essential for the taming of such fluids which are relevant to a variety of applications. Particle suspensions are an important class of complex fluids, they are familiar to us in our daily lives and extremely important for industrial applications in the food industry, in paint production and for building materials. They are mixtures of soft or solid particles in a liquid with the particle volume fraction playing an important role in determining their behavior: at low volume fraction they behave like a Newtonian fluid with a constant viscosity but at high enough volume fractions, these systems have other rheological responses and

notably shear thickening [3–5]. In general model suspensions are constituted of non-Brownian particles with no particular interactions apart from hard sphere repulsion. Real suspensions on the other hand are made of particles and other entities and interactions between the constituents may be important.

In a model suspension of particles the interactions can be tuned by different methods such as the addition of polymers, the addition of salts, or by designing particles with embedded properties for example. These additives or modifications give rise to (or inhibit) different particle-particle interactions such as depletion forces, hydrophilic/hydrophobic interactions, electrostatic interactions, or magnetic interactions among others. Understanding and controlling the role of interparticle interactions in the behavior of suspensions is essential in numerous areas of technology, ranging from inkjet printing to the behavior of concentrated bacterial solutions for biotechnology [6,7]. Different studies have focused on the role of interactions in setting the shear rheology of suspensions and important results on the role of interactions in setting the yield stress or the shear thickening behavior of

these suspensions have been obtained [8]. Much less work concerns their extensional behavior and its modification by particle interactions.

A powerful way to study the extensional behavior of complex fluids is the thinning and the ensuing rupture of liquid columns [2,9–22]. The rupture of Newtonian liquid cylinders can be modeled using self-similar solutions for the neck profile and power laws for the thinning of the neck [23]. Some complex fluids, however, exhibit an inhibition of such singular dynamics which is replaced, in a sudden fashion, by single time dynamics represented by exponential thinning of the neck [15–18]. Different classes of complex fluids have shown such a phenomenology: polymer solutions, corn starch solutions [24], and micellar phases of surfactant [25]. Even more recently, concentrated colloidal suspensions and non-Brownian suspensions of particles have been shown to exhibit such a behavior [24,26]. This exponential thinning has become a powerful tool to characterize complex fluids [2,16,18–20,27]. Despite the generality of such a thinning law, known as the visco-elasto-capillary regime, the exact reasons behind its existence or the tailoring of fluid properties to obtain such a law has been lacking [2]. Only few experiments make a link between such a behavior and the interaction between the flow and the dynamics of the constituents of the complex fluid. Such work has been carried out for polymer solutions [22] but for other classes of complex fluids such as suspensions much less is known. For example in two recent papers, the exponential behavior signaling the presence of extensional stresses has been observed in corn starch suspensions as well as concentrated non-Brownian and Brownian suspensions [24,26]. A link has been made with the normal stresses in the medium but the exact role of these stresses in the appearance of this thinning law is still unclear.

Here we show that the introduction of attractive forces between otherwise non-interacting particles can induce this exponential thinning behavior. In order to do so we use suspensions of non-Brownian particles suspended in short-chain polymer solutions at different concentrations. Our main observation is that while the solvent (water), the polymer solution, or the suspension in water at volume fractions up to 40% all behave as inviscid liquids for the pinch-off behavior, the suspension with addition of polymers shows a much slower thinning dynamics which is well approximated by visco-elasto-capillary pinch-off. This transition occurs for relatively low polymer concentrations for which the polymer solution shows a power law thinning behavior. The characteristic time of the observed exponential thinning increases with increasing polymer concentration and increasing particle volume fraction. The change in polymer concentration allows to tune the depletion potential between the particles and the characteristic time is found to increase linearly with the depth of this potential. We suggest that the formation of aggregates and their eventual breakup by the extensional flow in the liquid bridge is at the origin of this behavior.

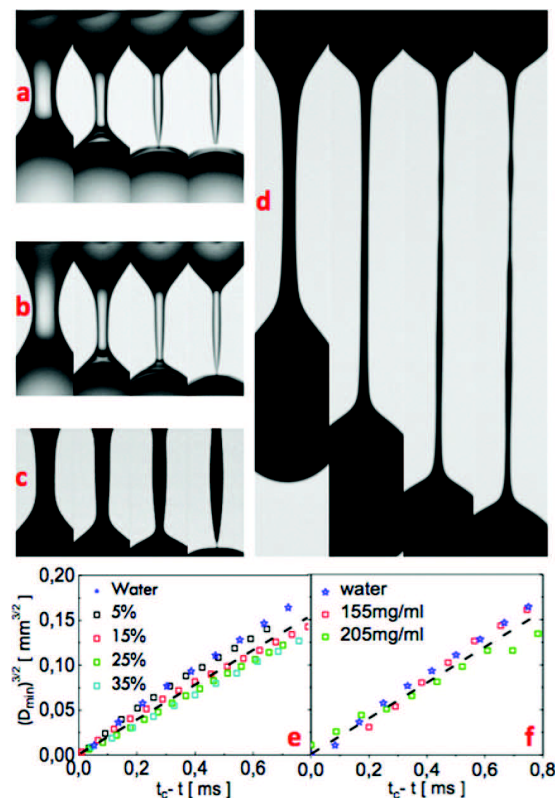


Fig. 1: (Colour online) Pictures showing droplet breakup for (a) water at 2.47, 0.82, 0.082 and 0 ms before rupture, (b) polymer solution at 4.77, 1.48, 0.66 and 0.083 ms before rupture, (c) particle suspension at 2.16, 1.08, 0.54 and 0.027 ms before rupture, (d) polymer-particle suspension at 16.75, 8.42, 3.42 and 1.75 ms before rupture. The width of the images is 1.65 mm except for (b) for which it is 2.25 mm. Thinning curves  $D_{min}^{3/2}$  as a function of  $t_c - t$  for particle suspensions at different volume fractions (e) and polymer solutions at different concentrations (f). The dashed lines show the expected inertial-capillary thinning law before neck breakup with a surface tension of 70 mN/m.

Our solutions were prepared using PMMA particles with a diameter of  $6\ \mu\text{m}$ , a short-chain polymer PEG of molecular weight 35000 in water. Glycerol (at 20% by weight) was added to the water to minimize the sedimentation of particles. The PMMA particles, obtained as a powder, were washed several times and centrifuged in water to obtain a concentrated paste. The polymer was used as received and dissolved in water at different concentrations. Solutions of different concentrations of polymer in water and for different particle volume fractions were then prepared. The solutions were made to drip from a capillary of 4 mm diameter connected to a syringe. A syringe pump was used to inject the solution (at rates of 0.5 ml/h) and induce droplet detachment. Images were recorded using a fast camera (Phantom V641) working at rates up to 50000 frames/s and equipped with different lenses allowing to reach a spatial resolution near  $10\ \mu\text{m}$  per pixel.

Our main observation is reported in the images of fig. 1. Here a sequence of images at different times before rupture

is displayed for the pure solvent (water), for the polymer solution, and for the suspension. All three cases show similar pinch-off behavior and dynamics. The behavior obtained is that of rupture controlled by inertia and capillarity at the late instants before neck breakup. The minimum neck diameter in this case varies in time  $t$  as  $D_{min} = 0.7(\gamma/\rho)^{1/3}(t_c - t)^{2/3}$ , where  $\gamma$  is the surface tension,  $\rho$  is the density and  $t_c$  is the breakup time. The data for the three samples (water, suspensions of different volume fractions (e) and different-concentration polymer solutions (f)) agrees with this expression as shown in fig. 1(f) albeit for the constant 0.7; the dashed lines use 0.8 which seems to give a better agreement for a surface tension of 70 mN/m. Variations in slope between the different samples may be due to small variations in this surface tension. The polymer solutions and the suspensions behave as inviscid fluids as found previously [26] for volume fractions less than 45%. When the polymer is added to the suspension, the behavior changes. The rupture time increases drastically and the neck elongates to form a long filament reminiscent of visco-elasto-capillary thinning often observed with polymer solutions [2]. While the neck shapes at breakup are similar for the three control samples as expected for the inertial capillary regime (fig. 1(e)), the suspension with added polymer has a neck shape that is drastically different, symmetric, and cylindrical. This large change in behavior is obtained with other combinations of polymer concentration and particle volume fraction.

To quantify this behavior, we plot, in fig. 2(a), the thinning dynamics of the different solutions. This dynamics is fast for the first three solutions (water, polymer solution, and the suspension), follows the 2/3 power law characteristic of inertial capillary thinning, but becomes slower and slower as the concentration of polymer in the suspension increases. This slowing-down is much more important compared to the polymer solution behavior as illustrated in this figure where a polymer solution ruptures much faster than a suspension with much less polymer. Figure 2(b) shows the slowing-down caused by the increase in the volume fraction of the particles while the polymer concentration varies over a small range. Even if the polymer slows down the dynamics, the slowing-down caused by the presence of the particles is much more important and increases in importance (with respect to the suspension without added polymer or to the polymer solution itself) as the suspension volume fraction increases. Note here that the last instants before breakup seem to follow an inertial capillary thinning dynamics as observed before for suspensions. For these last instants, the decrease of the suspension volume fraction is generally observed giving rise to dynamics dominated by the solvent properties [11,28,29]. Figure 2(c) shows the thinning dynamics of 2 suspensions at a volume fraction of 35% with 60 and 120 mg/mL of added polymer. Different thinning laws are used to model the full thinning dynamics; the latest instants are fit to a power law dynamics with an exponent

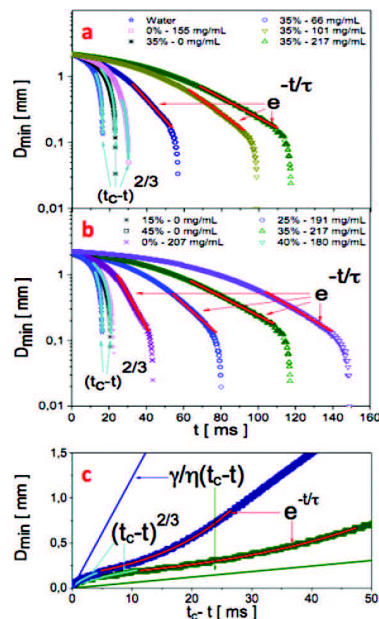


Fig. 2: (Colour online) Thinning curves  $D_{min}$  as a function of  $t$  for the different solutions used. (a) Effect of polymer concentration on the breakup of a suspension at 35% volume fraction. Water, the polymer solution, and the suspension without addition of polymers are also displayed. (b) Effect of polymer on suspensions with different volume fractions. Water (same symbol as in (a)), suspensions without polymer as well as the polymer solution are also shown. The red lines indicate the thinning region where an exponential law is used to approximate the thinning behavior. The final instants show fast thinning reminiscent of inertial capillary breakup. (c) Thinning curves  $D_{min}$  as a function of  $t_c - t$ , the light blue lines at the latest instants before breakup are fits with power law of 2/3 and the red lines at intermediate times are exponential fits, the green and blue straight lines show the expected visco-capillary breakup with a linear thinning law  $0.14\frac{\gamma}{\eta}(t_c - t)$ . Here we have used a surface tension  $\gamma = 72$  mN/m and solution viscosities  $\eta$  of 0.1 (for the 60 mg/mL solution) and 1.6 Pa · s (for the 217 mg/mL solution).

of 2/3 characteristic of the inertial-capillary regime while an exponential thinning law is used to approximate the dynamics at intermediate times. The straight lines in this figure are the expected visco-capillary breakup dynamics with a linear thinning law  $D_{min} = 0.14\frac{\gamma}{\eta}(t_c - t)$ , with the viscosity  $\eta$  determined using rheology measurements to be shown below. Note that the solutions used have dynamics which is difficult to reconcile with the visco-capillary thinning expected for the Newtonian suspensions studied here. The indicated exponential thinning works better.

Two important features characterize the thinning curves in the presence of particles and polymers shown in fig. 2(a) and (b). While at the late times before rupture, the dynamics seems similar and fast for all volume fractions, the intermediate time region shows a roughly exponential behavior. The dynamics for this part can be reasonably approximated by  $D_{min} = A \exp(-t/\tau)$ .



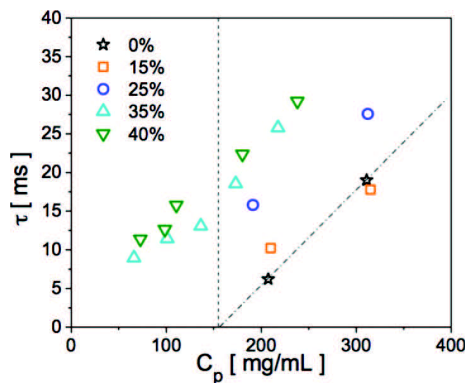


Fig. 3: (Colour online) Decay time of the exponential thinning regime *vs.* polymer concentration and for different suspension volume fractions. Also reported in this graph, the decay times of the polymer solution without added particles, the dot-dashed line. The vertical dashed line indicates the polymer concentration below which no exponential thinning is observed for the polymer solution without added particles.

This regime appears linear in the semi-log representation of fig. 2. The characteristic time  $\tau$  of this exponential regime increases with polymer concentration and with particle volume fraction as seen in fig. 2. The variation of this characteristic time is displayed in fig. 3 *vs.* polymer concentration and for different volume fractions of particles. Note that for each volume fraction this time increases roughly linearly with polymer concentration. Also, and for the smallest volume fraction (15%), the characteristic time is relatively close to that measured in the bare polymer solution for high enough concentrations; the exponential regime is not observed for polymer concentrations below a certain value (vertical dashed line) for the low suspension volume fractions or for polymer solutions without added particles. Otherwise and for higher volume fractions ( $> 15\%$ ), the exponential regime is present even for polymer concentrations not exhibiting the exponential regime. The appearance of this exponential regime seems to occur above a threshold polymer concentration which increases as the volume fraction decreases. For the 15% suspensions, this transition occurs very close to the concentration for which the bare polymer solution also shows a transition to an exponential regime. This indicates that the effect at 15% is difficult to attribute to the mixture instead of the polymer alone; even the characteristic times seem to be very close. For the higher volume fractions the effect is very clear and robust and even if the polymer solution shows an exponential regime for high enough polymer concentrations, the characteristic time of the polymer laden suspension is much larger.

The question then is why the mixture (polymer and added particles) gives rise to such a slowing-down of its thinning behavior which is characteristic of viscoelastic fluids such as polymer solutions? Observations of similar exponential thinning in colloidal as well as non-Brownian suspensions have been made but at

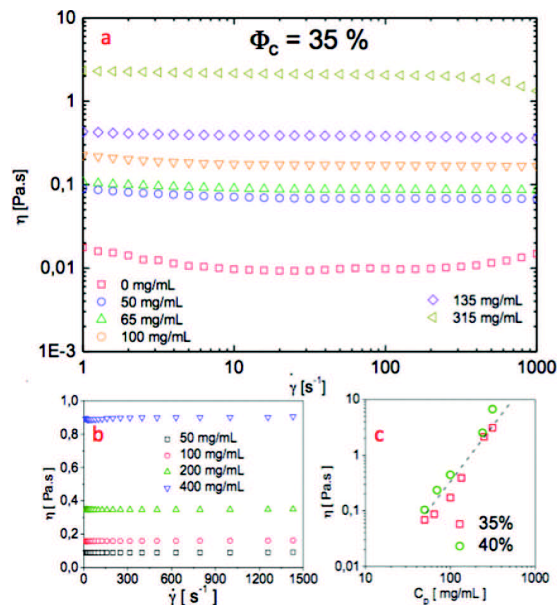


Fig. 4: (Colour online) Rheological measurements: (a) Shear viscosity *vs.* shear rate for 35% suspensions with different polymer concentrations. (b) Shear viscosity *vs.* shear rate for polymer solutions. (c) Suspension viscosity *vs.* polymer concentration for 35 and 40% volume fractions. The dashed line indicates a quadratic increase of the viscosity *vs.* polymer concentration.

concentrations sufficiently high that normal stresses are important. The emergence of this behavior, at least for non-Brownian suspensions, has been shown to be directly related to the appearance of positive normal stresses in the system [24,26]. The characteristic time of the exponential dynamics in such systems has been found to correlate very well with the inverse shear rate,  $\dot{\gamma}_N$ , for the onset of positive normal stresses ( $3/\dot{\gamma}_N = \tau$ ) pointing to their role in setting the characteristic time of viscoelastic pinch-off [24,26]. *A priori*, and for the volume fractions used here ( $\leq 40\%$ ), the viscosity of the solutions is constant and independent of shear rate and the onset of positive normal stresses does not occur (or if it occurs it does so at much higher shear rates) according to our rheological measurements shown in fig. 4. Since at onset of positive normal stresses, concentrated solutions usually show a shear thickening behavior, our solutions which remain Newtonian at shear rates higher than  $3/\tau$  as shown in figs. 3 and 4(a) do not obey this simple criterion. The viscosity of the polymer laden suspensions is roughly constant for shear rates in the range 1 to  $1000 \text{ s}^{-1}$ , fig. 4(a), and simply increase as the polymer concentration increases as found in other measurements [30]. The bare polymer solutions (without added particles) are also Newtonian in this range of shear rates, fig. 4(b). Some shear thinning is observed for the polymer laden suspensions but only for high polymer concentrations. Our own measurements of normal stresses in these solutions do not show positive normal stresses and when they are present seem to

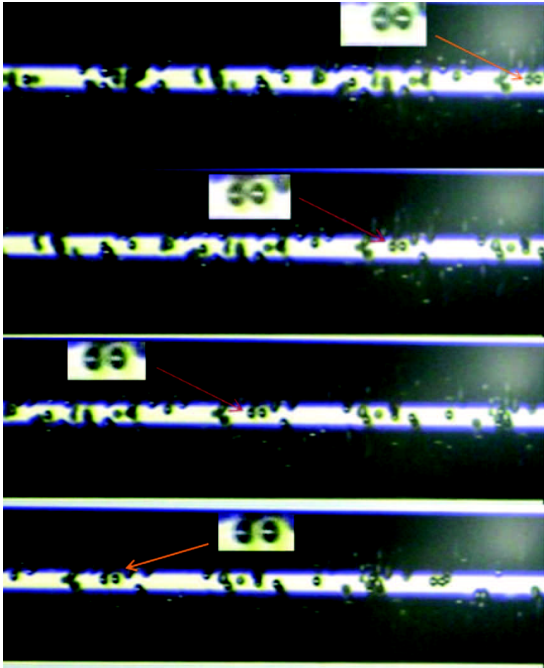


Fig. 5: (Colour online) Pictures of an aggregate of two particles in the thinning neck of a low volume fraction suspension (less than 1%) in the presence of 200 mg/mL of polymer, note that the aggregate slowly separates as the thinning of the neck proceeds.

be rather small and negative. Other explanations need to be found for the appearance of the exponential thinning regime.

The main effect of the polymer in such mixtures is to introduce depletion interactions between particles [31,32]. As they come close to each other during the flow (they are non-Brownian but in the flowing suspensions relative movements of particles may occur), the particles may stick to each other and eventually form clusters. The strength of the depletion potential in the chosen case (small radius of gyration compared to particle radius) is very large making these aggregates quite strong. The extensional flow in the neck will end up breaking these aggregates. We have confirmed this scenario by using small volume fraction samples (less than 1%) and observed this behavior by video imaging as shown in the series of photographs in fig. 5 where a cluster of two beads is seen to undergo separation during the thinning of the neck. Experiments using biofibers [33] have also used extensional thinning to break the fibers. Along these lines, we suggest an argument leading to the thinning law observed here. The extensional stress  $\eta\dot{\epsilon}$  in the liquid bridge is balanced by the stress needed to break the aggregates. The stress due to the presence of numerous pairs of particles held together by the depletion attraction due to the presence of polymers is proportional to the depletion force  $F_{dep}$  given by  $\pi n_p k T R R_g$  for  $\xi = \frac{R_g}{R} \ll 1$  (for the 35000 molecular-weight PEG this ratio is  $3 \cdot 10^{-3}$  in the dilute regime) [34]. Here  $k$  is the

Boltzman constant,  $T$  is the temperature,  $n_p$  is the polymer number density in the free volume,  $R$  is the radius of the particle and  $R_g$  the polymer radius of gyration for low  $n_p$  or a characteristic blob size for high  $n_p$  [34,35]. The extension rate is  $\dot{\epsilon} = -\frac{2}{h_{min}} \frac{dh_{min}}{dt}$  with  $h_{min} = D_{min}/2$  and the extensional viscosity  $\eta$  of the suspension is assumed to be  $3\eta_s$  with  $\eta_s$  the shear viscosity of the polymer laden suspension as for a Newtonian fluid. From the stress balance we have  $-\eta \frac{2}{h_{min}} \frac{dh_{min}}{dt} \sim \pi n_p k T R R_g / (\alpha 4\pi R^2)$ . The factor  $\alpha 4\pi R^2$  represents the area over which the depletion force acts between two adjacent particles and is taken as a small fraction  $\alpha$  of the surface of a particle. This equation has a decaying exponential solution for  $h_{min}$ . The decay time of this solution is proportional to  $(\frac{2\eta\alpha 4\pi R^2}{\pi n_p k T R R_g})$ . The viscosity of the suspensions at constant volume fraction depends on the polymer concentration  $C_p$  and therefore on  $n_p$  in a quadratic fashion (see fig. 4) giving the linear dependence of the decay time on this volume fraction which is born out experimentally. Note that this decay time should increase with the viscosity of the suspension which is also born out experimentally since the decay times increase with the particle volume fraction. Using the measurements of fig. 3 and the rheology measurements, the unknown parameter  $\alpha$  turns out to be roughly  $10^{-3}$ . This gives a depletion force which decays to zero when the separation between two adjacent particles is of roughly one radius of gyration of the polymer molecules which seems reasonable. A further test of this proposal has been carried out by using a smaller-molecular-weight polymer (8000) at a concentration of 200 mg/ml in a 35% suspension. By taking into account the variation of  $R_g$  (or blob size) with  $n_p$  and the measured  $\eta$ , we find a ratio of roughly 2.8 for the decay times of the 35000 by the 8000 molecular-weight polymers. Experimentally we found a ratio of 2. The trend is correct and the value is of the same order of magnitude as the calculated ratio but the use of a similar value of  $\alpha$  for the two polymer weights is not strictly justified making the estimate just that, an estimate. Note that the extensional stress can be estimated using  $\gamma/h_{min}$ , this stress is of order  $10^3$  Pa which is reached in shear rheology measurements only for high suspension volume fractions and high shear rates. This is a probable reason why despite the Newtonian aspect of the solutions, their extensional properties are more sensitive to the presence of aggregates and therefore show dramatic changes in the presence of polymer. While these considerations attempt to link the small scale structures to the macroscopic thinning behavior in a qualitative fashion, a more stringent test where the presence of aggregates is shown directly remains to be done in the concentrated suspensions used here where optical measurements become difficult to carry out. Other scenarios are also possible to explain the emergence of visco-elasto-capillary pinch-off in systems of attractive particles: the polymers and most probably the polymer network may be strongly perturbed in the small spacings between the particles in the presence of relative velocities between these particles and the

solvent. Nonetheless our simple argument gives the correct qualitative scaling of the thinning time.

In conclusion, we show that the addition of attractive depletion interactions in non-Brownian suspensions gives rise to an elastic regime in the extensional flow of such suspensions which are nonetheless Newtonian under shear. The large difference between the extensional measurements carried out here and the shear measurements of these suspensions brings forth fundamental questions about the nature of the rheological response of particle laden fluids.

\* \* \*

We would like to acknowledge the Labex AMADEus, ANR-10-LABX-0042-AMADEUS along with the program of Excellence Initiative Idex Bordeaux, Grant No. ANR-10-IDEX-0003-02 for financial support. Z. PAN's help with the rheology measurements is also acknowledged.

## REFERENCES

- [1] LARSON R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University, New York) 1999.
- [2] MCKINLEY G. H., *Rheol. Rev.* (2005) 1.
- [3] LIN N. Y. C. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **115** (2015) 228304.
- [4] FALL A. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 018301.
- [5] SETO R. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2013) 018301.
- [6] KULKARNI A. M. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1999) 4554.
- [7] TANAKA S. and ATAKA M., *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 3504.
- [8] BROWN E. *et al.*, *Nat. Mater.*, **9** (2010) 220.
- [9] MISKIN M. Z. and JAEGER H. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109** (2012) 4389.
- [10] FURBANK R. J. and MORRIS J. F., *Phys. Fluids*, **16** (2004) 1777.
- [11] BERTRAND T. *et al.*, *Granular Matter*, **14** (2012) 169.
- [12] SMITH M. I. *et al.*, *Nat. Commun.*, **1** (2010) 114.
- [13] DOSHI P. *et al.*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **113** (2003) 1; DOSHI P. and BASARAN O. A., *Phys. Fluids*, **16** (2004) 585; SURYO R. and BASARAN O. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **138** (2006) 134.
- [14] HUISMAN F. M., FRIEDMAN S. R. and TABOREK P., *Soft Matter*, **8** (2012) 6767.
- [15] AMAROUCHENE Y. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 3558.
- [16] ANNA S. L. and MCKINLEY G., *J. Rheol.*, **45** (2001) 115.
- [17] SATTLER R., KITYK A. and WAGNER C., *Phys. Rev. E*, **75** (2007) 1.
- [18] MCKINLEY G. H. and SRIDHAR T., *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **34** (2002) 375.
- [19] STELTER M. *et al.*, *J. Rheol.*, **46** (2002) 507.
- [20] ENTOV V. M. and HINCH E. J., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **72** (1997) 31.
- [21] LOUVET N., BONN D. and KELLAY H., *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014) 218302.
- [22] INGREMEAU F. and KELLAY H., *Phys. Rev. X*, **3** (2013) 041002.
- [23] EGGERS J., *Rev. Mod. Phys.*, **69** (1997) 1833; EGGERS J. and VILLERMAUX E., *Rep. Prog. Phys.*, **71** (2008) 036601.
- [24] ROCHÉ M., KELLAY H. and STONE H. A., *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011) 134503.
- [25] ROTHSTEIN J. P., *J. Rheol.*, **47** (2003) 1227.
- [26] PAN Z. *et al.*, *Phys. Rev. E*, **92** (2015) 052203.
- [27] TIRTAATMADJA V. T. and SRIDHAR T., *J. Rheol.*, **37** (1993) 1081.
- [28] MATHUES W. *et al.*, *Phys. Fluids*, **27** (2015) 093301; MCILROY C. and HARLEN O. G., *Phys. Fluids*, **26** (2014) 033101.
- [29] ZHAO H. *et al.*, *Phys. Fluids*, **27** (2015) 063303.
- [30] ABDUL HALEEM B. and NOTT PRABHU R., *J. Rheol.*, **53** (2009) 383.
- [31] LEKKERKERKER H. N. W. and TUINIER R., *Colloids and the depletion interaction*, in *Lect. Notes Phys.*, Vol. **833** (Springer) 2011.
- [32] BERGENHOLTZ J., POON W. C. K. and FUCHS M., *Langmuir*, **19** (2003) 4493.
- [33] KROES-NIJBOER A. *et al.*, *Langmuir*, **26** (2010) 13097.
- [34] VERMA R. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 4004.
- [35] LI J. *et al.*, *Polymer*, **80** (2015) 205.





# Bibliographie

- [1] Site WEB : <http://www.commentpeindre.fr/conseil-peinture/peindre-au-rouleau/>, 2016.
- [2] IDEAL WORK : <http://www.idealwork.fr/equipements/regle-a-tirer-le-beton.html>, 2016.
- [3] GRAZIA : <http://www.grazia.fr/article/les-soins-du-visage-a-faire-l-hiver-en-mode-cocooning-805354>, 2016.
- [4] L.D. LANDAU et B. LEVICH : Dragging of a Liquid by a Moving Plate. *Acta Physicochim. URSS*, 17:42–54, 1942.
- [5] B. DERJAGUIN : Thickness of liquid layer adhering to walls of vessels on their emptying and the theory of photo-and motion-picture film coating. *In CR (Dokl.) Acad. Sci. URSS*, volume 39, pages 13–16, 1943.
- [6] Zeiss GROUP : [http://www.zeiss.co.uk/vision-care/en\\_gb/eye-care-professionals/optical-k](http://www.zeiss.co.uk/vision-care/en_gb/eye-care-professionals/optical-k), 2016.
- [7] Tresu GROUP : <http://www.tresu.com/ancillary/ancillary/tresuanci>, 2016.
- [8] Anna HOFMANN, Wiljan SMAAL, Muhammad MUMTAZ, Dimitrios KATSIGIANNPOULOS, Cyril BROCHON, Falk SCHÜTZE, Olaf R HILD, Eric CLOUTET et Georges HADZHIOANNOU : An Alternative Anionic Polyelectrolyte for Aqueous PEDOT Dispersions : Toward Printable Transparent Electrodes. *Angewandte Chemie*, 127(29): 8626–8630, 2015.
- [9] Gilles DELON : Nature de la transition de Landau-Levich. pages 1–191, 2007.
- [10] Jacopo SEIWERT, David QUÉRÉ et Christophe CLANET : Flexible scraping of viscous fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 715:424–435, jan 2013.
- [11] Gilles DELON, Marc FERMIGIER, Jacco H. SNOEIJER et Bruno ANDREOTTI : Relaxation of a dewetting contact line Part 2 : Experiments. *Journal of Fluid Mechanics*, 604(2008):55, 2008.
- [12] Jacco H. SNOEIJER et Bruno ANDREOTTI : Moving Contact Lines : Scales, Regimes, and Dynamical Transitions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45(1):269–292, jan 2013.

- [13] Jens EGGERS : Hydrodynamic theory of forced dewetting. *Physical Review Letters*, 93(9):1–4, 2004.
- [14] Terence D. BLAKE et K. J. RUSCHAK : A maximum speed of wetting, 1979.
- [15] Jacco H. SNOEIJER, Gilles DELON, Marc FERMIGIER et Bruno ANDREOTTI : Avoided critical behavior in dynamically forced wetting. *Physical Review Letters*, 96(17):1–4, 2006.
- [16] Timothy M. SULLIVAN et Stanley MIDDLEMAN : Film thickness in blade coating of viscous and viscoelastic liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 21(1):13–38, 1986.
- [17] Maël LE BERRE, Yong CHEN et Damien BAIGL : From convective assembly to landau - Levich deposition of multilayered phospholipid films of controlled thickness. *Langmuir*, 25(5):2554–2557, 2009.
- [18] Raleigh L. DAVIS, Sahana JAYARAMAN, Paul M. CHAIKIN et Richard A. REGISTER : Creating controlled thickness gradients in polymer thin films via flowcoating. *Langmuir*, 30(19):5637–5644, 2014.
- [19] Mathilde MAILLARD, Jalila BOUJLEL et Philippe COUSSOT : Solid-solid transition in landau-levich flow with soft-jammed systems. *Physical Review Letters*, 112(6):12–16, 2014.
- [20] Mathilde MAILLARD, Jalila BOUJLEL et Philippe COUSSOT : Flow characteristics around a plate withdrawn from a bath of yield stress fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 220:33–43, 2015.
- [21] Chun HUH et L E SCRIVEN : Hydrodynamic model of steady movement of a solid/liquid/fluid contact line. *Journal of Colloid and Interface Science*, 35(1):85–101, 1971.
- [22] E B DUSSAN : On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 11(1):371–400, 1979.
- [23] O V VOINOV : Hydrodynamics of wetting. *Fluid Dynamics*, 11(5):714–721, 1976.
- [24] R G COX : The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 2. Surfactants. *Journal of Fluid Mechanics*, 168:195–220, 1986.
- [25] E. RAMÉ et S. GAROFF : Microscopic and macroscopic dynamic interface shapes and the interpretation of dynamic contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(0026):234–244, 1996.
- [26] L. M HOCKING : The spreading of a thin drop by gravity and capillarity. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 36(1):55–69, 1983.
- [27] Martine Ben AMAR, L J CUMMINGS et Yves POMEAU : Transition of a moving contact line from smooth to angular. *Physics of Fluids (1994-present)*, 15(10):2949–2960, 2003.

- [28] Emanuelle RIO, Adrian DAERR, Bruno ANDREOTTI et Laurent LIMAT : Boundary conditions in the vicinity of a dynamic contact line : Experimental investigation of viscous drops sliding down an inclined plane. *Physical Review Letters*, 94(2):1–4, 2005.
- [29] F S GOUCHER et H WARD : Films adhering to large wires upon withdrawal from liquid baths. *Phil. Mag*, 44:1002, 1922.
- [30] B. DERJAGUIN : On the thickness of the liquid film adhering to the walls of a vessel after emptying. *Progress in Surface Science*, 43(1-4):134–137, 1993.
- [31] O V VOINOV et V V VOINOV : Numerical method of calculating nonstationary motions of an ideal incompressible fluid with free surfaces. *In Soviet Physics Doklady*, volume 20, page 179, 1975.
- [32] Jean-François JOANNY et Pierre-Gilles DE GENNES : A model for contact angle hysteresis. *The journal of chemical physics*, 81(1):552–562, 1984.
- [33] V S Nikolayev BEYSENS et D A : Equation of motion of the triple contact line along an inhomogeneous surface. *EPL (Europhysics Letters)*, 64(6):763, 2003.
- [34] L. M HOCKING : Meniscus draw-up and draining. *European Journal of Applied Mathematics*, 12(3):195–208, 2001.
- [35] Jens EGGERS : Existence of receding and advancing contact lines. *Physics of Fluids*, 17(8):1–10, 2005.
- [36] T PODGORSKI, J M FLESSELLES et L LIMAT : Dry arches within flowing films. *Phys. Fluids*, 11(1999):845–852, 1999.
- [37] L LIMAT et H A STONE : Three-dimensional lubrication model of a contact line corner singularity. *EPL (Europhysics Letters)*, 65(3):365, 2004.
- [38] Frederik C. KREBS : Fabrication and processing of polymer solar cells : A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412, 2009.
- [39] C ZAKRI et Philippe POULIN : Phase behavior of nanotube suspensions : from attraction induced percolation to liquid crystalline phases. *Journal of Materials Chemistry*, 16(42):4095–4098, 2006.
- [40] José PAREDES, Matthias A. J. MICHELS et Daniel BONN : Rheology across the Zero-Temperature Jamming Transition. *Physical Review Letters*, 111(1):015701, jul 2013.
- [41] Julie GOYON, Annie COLIN et Lyderic BOCQUET : How does a soft glassy material flow : finite size effects, non local rheology, and flow cooperativity. *Soft Matter*, 6(12):2668, 2010.
- [42] Jacopo SEIWERT : Jacopo Seiwert Entraînements visqueux. 2010.

- [43] Eugene Cook BINGHAM : *Fluidity and plasticity*, volume 2. McGraw-Hill Book Compny, Incorporated, 1922.
- [44] W H HERSCHEL et R BULKLEY : Model for time dependent behavior of fluids. *In Proc. American Society of Testing Materials*, volume 26, pages 621–629, 1926.
- [45] Volfango BERTOLA, F BERTRAND, H TABUTEAU, Daniel BONN et Philippe COUS-SOT : Wall slip and yielding in pasty materials. *Journal of Rheology (1978-present)*, 47(5):1211–1226, 2003.
- [46] P C F MOLLER, Abdoulaye FALL et Daniel BONN : Origin of apparent viscosity in yield stress fluids below yielding. *EPL (Europhysics Letters)*, 87(3):38004, 2009.
- [47] Julie GOYON, Annie COLIN, Guillaume OVARLEZ, Armand AJDARI et Lyderic BOCQUET : Spatial cooperativity in soft glassy flows. *Nature*, 454(July):84–87, 2008.
- [48] F P BRETHERTON : The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10(02):166–188, 1961.
- [49] Justin C. T. KAO, Andrea L. BLAKEMORE et A. E. HOSOI : Pulling bubbles from a bath. *Physics of Fluids*, 22(6):061705, 2010.
- [50] Fernando LEAL-CALDERON, Véronique SCHMITT et Jérôme BIBETTE : *Emulsion Science Basic Principles*. Springer, second edi édition, 2007.
- [51] Huanhuan FENG, Joris SPRAKEL, Dmitry ERSHOV, Thomas KREBS, Martien a. COHEN STUART et Jasper VAN DER GUCHT : Two modes of phase inversion in a drying emulsion. *Soft Matter*, 9(10):2810–2815, 2013.
- [52] Bénédicte DEMINIÈRE, Annie COLIN, Fernando LEAL-CALDERON, Jean-François MUZY et Jérôme BIBETTE : Cell Growth in a 3D Cellular System Undergoing Coalescence. *Physical Review Letters*, 82(1):229–232, 1999.
- [53] Antonio PERAZZO, Valentina PREZIOSI et Stefano GUIDO : Phase inversion emulsification : Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222:581–599, 2015.
- [54] Gareth H MCKINLEY : Visco-elasto-capillary thinning and break-up of complex fluids. 2005.
- [55] François INGREMEAU et Hamid KELLAY : Stretching polymers in droplet-pinch-off experiments. *Physical Review X*, 3(4):41002, 2013.
- [56] S M TROIAN, E HERBOLZHEIMER, S A SAFRAN et Jean-François JOANNY : Fingering instabilities of driven spreading films. *EPL (Europhysics Letters)*, 10(1):25, 1989.
- [57] John M JERRETT et John R de BRUYN : Fingering instability of a gravitationally driven contact line. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 4(2):234–242, 1992.

- [58] Xavier FANTON et Anne-Marie CAZABAT : Spreading and instabilities induced by a solutal Marangoni effect. *Langmuir*, 14(9):2554–2561, 1998.
- [59] John R de BRUYN : Growth of fingers at a driven three-phase contact line. *Physical Review A*, 46(8):R4500, 1992.
- [60] Michael P. BRENNER : Instability mechanism at driven contact lines. *Physical Review E*, 47(6):4597, 1993.
- [61] Andrea BERTOZZI et Michael P. BRENNER : Linear stability and transient growth in driven contact lines. *Physics of Fluids (1994-present)*, 9(3):530–539, 1997.
- [62] Daniel BONN, Jens EGGERS, Joseph INDEKEU, Jacques MEUNIER et Etienne ROLLEY : Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81(2):739–805, may 2009.
- [63] J G OLDROYD : The effect of interfacial stabilizing films on the elastic and viscous properties of emulsions. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 232, pages 567–577. The Royal Society, 1955.
- [64] Kristi E HOLLOWAY, Piotr HADBAS, Naeim SEMSARILLAR, Kim BURFITT et John R de BRUYN : Spreading and fingering in spin coating. *Physical Review E*, 75(4):46308, 2007.
- [65] V M ENTOV et E J HINCH : Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 72(1):31–53, 1997.
- [66] Jiaxing HUANG, Franklin KIM, Andrea R TAO, Stephen CONNOR et Peidong YANG : Spontaneous formation of nanoparticle stripe patterns through dewetting. *Nature Materials*, 4(12):896–900, 2005.
- [67] Michael H. KÖPF, Svetlana V. GUREVICH, Rudolf FRIEDRICH et Lifeng CHI : Pattern formation in monolayer transfer systems with substrate-mediated condensation. *Langmuir*, 26(13):10444–10447, 2010.
- [68] Richard van HAMEREN, Peter SCHÖN, Arend M van BUUL, Johan HOOGBOOM, Sergiy V LAZARENKO, Jan W GERRITSEN, Hans ENGELKAMP, Peter C M CHRISTIANEN, Hans a HEUS, Jan C MAAN, Theo RASING, Sylvia SPELLER, Alan E ROWAN, Johannes a a W ELEMANS et Roeland J M NOLTE : Macroscopic hierarchical surface patterning of porphyrin trimers via self-assembly and dewetting. *Science (New York, N. Y.)*, 314(2006):1433–1436, 2006.
- [69] Manoj GONUGUNTLA et Ashutosh SHARMA : Polymer patterns in evaporating droplets on dissolving substrates. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 20(8):3456–3463, 2004.
- [70] Hiroshi YABU et Masatsugu SHIMOMURA : Preparation of self-organized mesoscale polymer patterns on a solid substrate : Continuous pattern formation from a receding meniscus. *Advanced Functional Materials*, 15(4):575–581, 2005.

- [71] Carlos E. COLOSQUI, Jeffrey F. MORRIS et Howard A. STONE : Hydrodynamically driven colloidal assembly in dip coating. *Physical Review Letters*, 110(18):1–5, 2013.
- [72] Hiroki YOKOTA, Forrester JOHNSON, Hongbo LU, R. Maxwell ROBINSON, Anna M. BELU, Michael D. GARRISON, Buddy D. RATNER, Barbara J. TRASK et David L. MILLER : A new method for straightening DNA molecules for optical restriction mapping. *Nucleic Acids Research*, 25(5):1064–1070, 1997.
- [73] D. BENSIMON, A. J. SIMON, V. CROQUETTE et A. BENSIMON : Stretching DNA with a receding meniscus : Experiments and models. *Physical Review Letters*, 74(23):4754–4757, 1995.
- [74] Jens EGGERS : Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of Modern Physics*, 69(3):865–929, 1997.
- [75] Jens EGGERS et Emmanuel VILLERMAUX : Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, 71(0001):1–79, 2008.
- [76] Yacine AMAROUCHE, Daniel BONN, Jacques MEUNIER et Hamid KELLAY : Inhibition of the finite-time singularity during droplet fission of a polymeric fluid. *Physical Review Letters*, 86(16):3558–3561, 2001.
- [77] Gareth H MCKINLEY et Tamarapu SRIDHAR : Filament-stretching rheometry of complex fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 34(1):375–415, 2002.
- [78] R. SATTLER, A. KITYK et Christian WAGNER : Molecular configurations in the droplet detachment process of a complex liquid. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 75(5), 2007.
- [79] Mathieu ROCHÉ et Hamid KELLAY : Pinch-off in the presence of surface-active polymers. *EPL (Europhysics Letters)*, 95(5):54003, 2011.
- [80] Zhongcheng PAN, Nicolas LOUVET, Yves HENNEQUIN, Hamid KELLAY et Daniel BONN : Drop formation in shear-thickening granular suspensions To cite this version : . 2016.