



HAL
open science

Évolutions du film lubrifiant dans des seringues médicales

Marine Borocco

► **To cite this version:**

Marine Borocco. Évolutions du film lubrifiant dans des seringues médicales. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT: 2019SACLX032 . tel-03227507

HAL Id: tel-03227507

<https://theses.hal.science/tel-03227507>

Submitted on 17 May 2021

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.

Évolutions du film lubrifiant dans des seringues médicales

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'École polytechnique

École doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques,
matériaux et géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat: Mécanique des Fluides

Thèse présentée et soutenue à Paris, le 10 juillet 2019, par

Marine Borocco

Composition du Jury :

Marie-Laurence Giorgi Professeur, Centrale-Supélec, LGPM	Présidente
Anne Perwuelz Professeur, ENSAIT	Rapportrice
Isabelle Pezron Professeur, Université de Technologie de Compiègne, IMID	Rapportrice
Jean-René Authelin Docteur, Sanofi R&D	Examineur
David Quéré Directeur de Recherche, ESPCI, PMMH	Directeur de thèse
Christophe Clanet Directeur de Recherche, École polytechnique, LadHyX	Co-Directeur de thèse
Cinzia Rotella Docteur, Sanofi R&D	Invitée

Remerciements

Merci tout d'abord à Anne Perwuelz et Isabelle Pezron, pour avoir accepté d'être rapportrices de cette thèse ainsi que pour leurs remarques judicieuses avant la soutenance de thèse. Je tiens également à remercier Marie-Laurence Giorgi, qui a présidé le jury de thèse.

Du côté de Sanofi, un grand merci à Jean-René Authelin pour avoir rendu cette thèse possible mais aussi pour le grand intérêt qu'il a porté à son développement ; merci beaucoup à Cinzia Rotella pour ses bons conseils et sa grande disponibilité pendant les quelques mois que j'ai passés à Vitry. Et merci à tous les autres chercheurs et techniciens qui m'ont apporté leur aide pendant ce séjour à Vitry.

Merci bien sûr à mes deux encadrants de thèse, David Quéré et Christophe Claret, qui m'ont donné beaucoup de bonnes idées lors des *group meetings* ; merci en particulier à David pour avoir pris le temps de relire mon manuscrit de thèse. Un grand merci également à tous les doctorants et chercheurs avec qui j'ai eu la chance de passer quelques temps au PMMH et au LadHyX, en particulier aux membres de l'équipe de recherche *Compagnie des Interfaces*, des vieux français coincheurs aux jeunes indiens non-coincheurs, pour leur bonne humeur et leurs super idées.

Merci aussi à tous les collègues et amis qui m'ont soutenue pendant ces années de maladie.

Et merci à tante Sabine, pour tout.

Table des matières

Symboles	9
1 Introduction : auto-injecteurs et seringues	11
1.1 Auto-injecteur	12
1.1.1 Description	12
1.1.2 Forces en présence	12
1.1.3 Défaillances observées	14
1.2 Processus de fabrication des seringues	14
1.2.1 Corps de la seringue	14
1.2.2 Couche de silicone	15
1.2.3 Ajout du produit	17
1.3 Études menées	18
2 Seringues siliconées	19
2.1 Observation de la couche de silicone	20
2.1.1 Matériel utilisé	20
2.1.1.1 Seringues	20
2.1.1.2 RapID	20
2.1.2 Première série de mesures	21
2.1.2.1 Images locales	21
2.1.2.2 Profil d'ensemble d'une bonne seringue	25
2.1.2.3 Autres seringues de 2,25 mL	28
2.1.2.4 Seringue de 1 mL	30
2.2 Premier modèle	32
2.2.1 Drainage gravitaire du silicone	32
2.2.2 Irrégularités du profil	34
2.2.3 Trous	36
2.2.4 Anneau	37
2.2.5 Gouttes	38
2.2.6 Bande rugueuse centrale	41

TABLE DES MATIÈRES

2.3	Seconde série de mesures	43
2.3.1	Faiblesse du rapID	43
2.3.2	Seringues d'âge différent	46
2.3.2.1	Seringues âgées	46
2.3.2.2	Seringues jeunes	50
2.3.2.3	Similarités et différences	52
2.3.3	Vieillesse au contact de l'air ambiant	53
2.3.4	Observation de la bande texturée	54
3	Gouttes et coulures	59
3.1	État de l'art	61
3.1.1	Tension de surface	61
3.1.2	Loi de Young-Dupré	61
3.1.3	Différents types de mouillage	62
3.1.4	Surfaces réelles	63
3.1.5	Étalement d'une goutte sur une surface horizontale	63
3.1.5.1	Régime de Tanner	63
3.1.5.2	Régime de Huppert	66
3.1.5.3	Autres régimes d'étalement	67
3.2	Dispositif expérimental	68
3.2.1	Matériel utilisé	68
3.2.1.1	Lame de verre	68
3.2.1.2	Huile de silicone	68
3.2.1.3	Écoulement de l'huile de silicone	68
3.2.2	Système optique	69
3.3	Expériences à volume constant	72
3.3.1	Expériences sur une lame de microscope	72
3.3.1.1	Observation d'une coulure	72
3.3.1.2	Reproductibilité expérimentale	74
3.3.1.3	Variation de la viscosité	75
3.3.2	Vitre inclinée	76
3.3.2.1	Gamme de viscosité	76
3.3.2.2	Résultats expérimentaux	77
3.4	Modèle	79
3.4.1	Simplification de la géométrie	79
3.4.2	Forces en présence	79
3.4.2.1	Poids	80
3.4.2.2	Inertie et friction visqueuse	80
3.4.2.3	Forces localisées près de la ligne de contact	80

TABLE DES MATIÈRES

3.4.3	Équilibre des forces	82
3.5	Expériences à débit constant	84
3.5.1	Modifications du dispositif expérimental	84
3.5.2	Résultats expérimentaux	84
3.5.3	Modèle théorique	87
3.5.3.1	Temps longs	87
3.5.3.2	Temps intermédiaires	87
4	Mouillage différentiel silicone/eau	91
4.1	Mouillage différentiel	93
4.1.1	Tension interfaciale silicone/eau	93
4.1.2	Forces volumiques	94
4.2	Film de silicone immergé	96
4.2.1	Fabrication d'un film uniforme	96
4.2.1.1	Théorie de Landau-Levich	96
4.2.1.2	Matériel utilisé	98
4.2.1.3	Fabrication d'un film	99
4.2.1.4	Conditions de validité du modèle	99
4.2.2	Immersion dans l'eau	100
4.2.2.1	Dispositif expérimental	100
4.2.2.2	Résultats expérimentaux	101
4.2.2.3	Discussion	106
4.3	Expérience de Hoffman adaptée	107
4.3.1	Expérience originale	107
4.3.2	Protocole expérimental	108
4.3.2.1	Paramètres considérés	108
4.3.2.2	Dispositif expérimental	109
4.3.3	Résultats expérimentaux	111
4.3.3.1	Angles d'avancée	111
4.3.3.1.1	Huile de viscosité $\eta = 970$ mPa.s	112
4.3.3.1.2	Huile de viscosité $\eta = 48$ mPa.s	113
4.3.3.1.3	Huile de viscosité $\eta = 4,6$ mPa.s	114
4.3.3.2	Angles de recul	115
4.3.4	Discussion	117
4.3.4.1	Mécanisme d'adsorption du silicone	117
4.3.4.2	Test de l'hypothèse	119
4.3.4.3	Ajout de tensioactifs	122

TABLE DES MATIÈRES

5	Démouillage dans les seringues	127
5.1	Matériel utilisé	129
5.1.1	Seringues	129
5.1.2	Zebra	129
5.2	Observation du démouillage	134
5.2.1	Démouillage en présence d'eau	134
5.2.1.1	À $X \approx 35$ mm	135
5.2.1.2	À $X \approx 46$ mm	136
5.2.1.3	Image d'ensemble de la seringue	137
5.2.2	Démouillage en présence de produit	141
5.3	Mécanismes de démouillage	144
5.3.1	Démouillage spinodal	144
5.3.2	Démouillage autour de défauts	150
5.3.3	Concurrence des mécanismes de démouillage	152
5.3.4	Textures du verre	152
5.4	Évolution des gouttes de silicone	154
5.4.1	Après 48 h	154
5.4.2	Vieillessement à 55°C	157
	Conclusion générale	163
	Bibliographie	170

Symboles

a	longueur moléculaire
A	facteur logarithmique
\mathcal{A}	constante de Hamaker
α	angle d'inclinaison du substrat
$Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$	nombre capillaire
γ	tension de surface
γ_{SA}	tension interfaciale solide/air
γ_{LS}	tension interfaciale liquide/solide
d	largeur moyenne de la coulure
d^*	largeur de la coulure au point d'impact
$\Delta\rho$	différence de masse volumique entre deux fluides
ζ	longueur d'onde de la destabilisation spinodale
η	viscosité dynamique
θ	angle de contact
θ_{eq}	angle de contact à l'équilibre
θ_A	angle de contact d'avancée
θ_{Aeq}	angle de contact d'avancée à l'équilibre
θ_R	angle de contact de recul
θ_{Req}	angle de contact de recul à l'équilibre
F_γ	force due à la tension de surface
F_I	force inertielle
F_L	force de friction visqueuse de ligne
F_V	force de friction visqueuse
f_{VdW}	force volumique de Van der Waals
g	accélération de la pesanteur à la surface de la Terre
h	épaisseur moyenne de silicone
H	épaisseur maximale d'une goutte ou coulure
i_X	angle d'incidence d'un rayon lumineux dans le milieu X

Symboles

l	longueur du ménisque dynamique de Landau-Levich
L	longueur caractéristique d'une coulure, mesurée entre le point d'impact de la goutte originelle et l'extrémité inférieure de la coulure
L'	distance séparant le point d'impact du point de la coulure situé le plus haut sur la lame de verre
$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$	longueur capillaire
n_a	indice de réfraction de l'air
n_s	indice de réfraction de l'huile de silicone
n_v	indice de réfraction du verre
n_w	indice de réfraction de l'eau
$P = \rho g \sin \alpha$	composante du poids projetée selon un axe incliné d'un angle α par rapport à l'horizontale
r_i	rayon de la calotte sphérique i
R	rayon d'une goutte ou d'un capillaire
$Re = \frac{F_I}{F_V}$	nombre de Reynolds
ρ	masse volumique
t	temps
τ	temps caractéristique d'un phénomène
V	vitesse moyenne du système considéré
X	distance depuis la collerette d'une seringue ou depuis l'origine des points de mesure
ω	débit du liquide
Ω	volume de liquide considéré

Chapitre 1

Introduction : auto-injecteurs et seringues

Sommaire

1.1	Auto-injecteur	12
1.1.1	Description	12
1.1.2	Forces en présence	12
1.1.3	Défaillances observées	14
1.2	Processus de fabrication des seringues	14
1.2.1	Corps de la seringue	14
1.2.2	Couche de silicone	15
1.2.3	Ajout du produit	17
1.3	Études menées	18

Le travail de recherche mené lors de cette thèse est motivé par un problème pratique rencontré chez Sanofi lors du développement d'auto-injecteurs : lors de l'injection du produit pharmaceutique, les essais montrent parfois un blocage du système d'auto-injection suite à la friction élevée du piston à l'intérieur des seringues. Afin d'expliquer cette possible défaillance et de proposer des solutions pour y remédier, nous allons chercher à mieux comprendre ce qu'il se passe à l'intérieur des seringues d'auto-injecteur, de leur fabrication à leur utilisation.

1.1 Auto-injecteur

1.1.1 Description

Les auto-injecteurs sont des objets à usage unique permettant l'injection automatique du contenu d'une seringue. Ceux commercialisés par Sanofi sont sous forme de stylets ; quelques modèles sont présentés sur la figure 1.1.



FIGURE 1.1: Quelques modèles commerciaux d'auto-injecteurs.

Le patient applique une extrémité de l'auto-injecteur sur sa peau et appuie sur un bouton. À l'intérieur de l'auto-injecteur, cela déplace la seringue, dont l'aiguille vient se planter dans la peau du patient. Un ressort est ensuite libéré et fait pression sur le piston de la seringue, ce qui permet l'injection du médicament. Afin de minimiser la friction du piston à l'intérieur de la seringue de verre, la paroi interne de la seringue est tapissée d'une mince couche lubrifiante d'huile de silicone. Cette couche de silicone est donc au contact à la fois du verre et de la solution médicamenteuse.

1.1.2 Forces en présence

Dans ce système, la force motrice est celle fournie par le ressort ; lui résistent principalement la résistance hydraulique dans l'aiguille et la friction de l'extrémité du piston sur la paroi de la seringue. Plaçons-nous dans la situation que nous cherchons à éviter : celle où le contenu de la seringue n'est pas entièrement injecté. Cela revient à dire que la force fournie par le ressort n'est pas suffisamment élevée, et il y a donc deux possibilités :

(1). L'aiguille est bouchée par une particule solide, ou, par suite de l'accumulation de matière sur ses bords, sa section est trop restreinte pour que le liquide puisse

1.1. AUTO-INJECTEUR

s'écouler rapidement. La résistance hydraulique est alors très élevée. Ce cas de figure a été étudié par Charles Duchêne lors de sa thèse [1]. Dans la suite de ce chapitre, nous ne traiterons pas du rôle de la résistance hydraulique, considérant une force motrice de la forme $F = F_{ressort} - F_{hydraulique}$.

(2). La friction de l'extrémité du piston sur la paroi interne de la seringue devient trop élevée pour que le ressort suffise à faire avancer le piston. Celui-ci s'arrête alors avant que la seringue ne soit vide et le patient ne reçoit pas une dose complète de médicament.

En retirant l'aiguille de la seringue, ce qui supprime l'effet de la résistance hydraulique, il est possible de mesurer la force nécessaire pour faire avancer le piston au cours du temps. Sur la figure 1.2 sont tracées ces mesures pour deux seringues différentes. Dans les deux cas, le piston parcourt une distance totale de 18 mm, soit toute la longueur de la seringue. Au début de son parcours, une force d'environ 2 N est nécessaire pour détacher l'extrémité du piston de sa position initiale sur la paroi. Une fois le mouvement amorcé, la force permettant de faire avancer le piston devient plus faible (1 N), mais elle augmente à mesure que le piston avance. Enfin, le piston arrive en butée au bout de la seringue, ce qui se traduit par une très forte augmentation de la force.

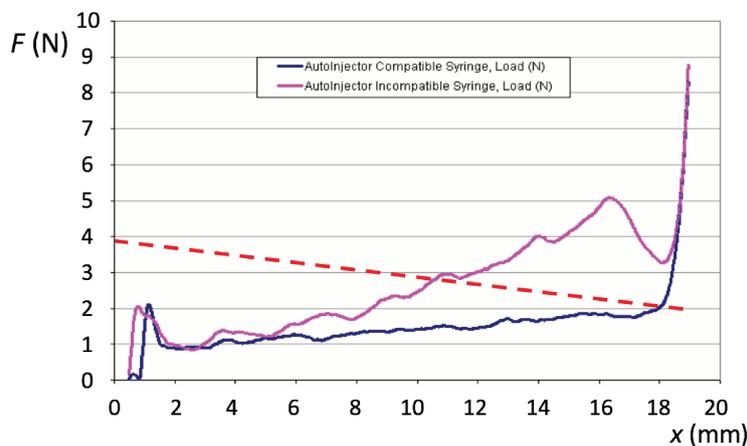


FIGURE 1.2: Force nécessaire pour faire avancer le piston d'une seringue, pour deux seringues différentes (courbes bleue et rose). Ces tracés sont issus de la présentation *Auto-Injector Compatible syringes* par Jeffri Johari, présentée au PharmaEd's Pre-Filled Syringes Forum de juin 2008 [2]. La courbe en pointillés rouges schématise quant à elle la force que fournit le ressort en fonction de la distance parcourue par le piston.

La force nécessaire pour faire avancer le piston est fournie par un ressort. Elle est donc proportionnelle à la valeur absolue de l'écart entre la longueur de ce dernier à un instant donné et sa longueur d'équilibre. Dans le cas présent, la longueur

d'équilibre du ressort est supérieure à son élongation totale lorsque le piston arrive en fin de parcours, ce qui revient à dire que le ressort est toujours moteur.

Revenons à la figure 1.2 : pour que le contenu de la seringue soit entièrement injecté, il faut que la force de friction exercée sur le piston soit toujours inférieure à la force motrice que peut fournir le ressort, indiquée en pointillés rouges. Sur la figure 1.2, c'est bien le cas pour la seringue correspondant à la courbe bleu foncé, qui ne croise pas la droite pointillée avant que le piston n'arrive en butée à l'extrémité de la seringue. En revanche, la courbe rose présente une augmentation de la friction appliquée au piston entre 2 et 16 mm 4 fois supérieure à celle de la courbe bleue. En conséquence de cette augmentation, la courbe rose intersecte la droite peu après 10 mm. Si cette seringue venait à être commercialisée, elle ne permettrait l'injection que d'un peu plus de la moitié de son contenu.

1.1.3 Défaillances observées

Les observations de seringues font état d'une augmentation de la friction en fonction de la distance parcourue, alors qu'il n'y a a priori pas de raison pour que cette force augmente, puisque le réservoir de la seringue est supposé être un cylindre de dimension et de composition constantes sur toute sa longueur.

Par ailleurs, l'amplitude exacte de cette augmentation varie beaucoup d'une seringue à l'autre. Nous allons tenter de déterminer quels paramètres causent cette variation, et comment mieux les contrôler, afin d'éviter des dysfonctionnements dont les conséquences peuvent s'avérer dramatiques pour un patient.

1.2 Processus de fabrication des seringues

Dans le but d'identifier à quel niveau pourrait se situer une défaillance, nous allons passer en revue les différentes étapes de la fabrication des seringues d'autoinjecteur.

1.2.1 Corps de la seringue

Une seringue en verre proprement dite est constituée de verre borosilicate de type 1, comme le sont la plupart des récipients de verre à usage pharmaceutique. Cette catégorie de verre présente un faible coefficient de dilatation thermique, ce qui

1.2. PROCESSUS DE FABRICATION DES SERINGUES

confère aux seringues une bonne résistance aux chocs thermiques.

Le verre est tout d'abord étiré sous forme de cannes creuses, de diamètres intérieur et extérieur constants sur toute la longueur de la canne. Après refroidissement, chaque canne est sectionnée en plusieurs cylindres, dont les dimensions sont proches de celles de la seringue finale. Le cylindre est chauffé localement à une température suffisamment élevée pour que le verre qui le constitue devienne malléable à ses deux extrémités, et déformé pour former une collerette d'un côté, et la constriction qui accueillera l'aiguille de l'autre. Hors du voisinage des extrémités, le cylindre de verre conserve un diamètre interne constant. L'augmentation de la force de friction en fonction de la position du piston dans la seringue ne peut donc être due à une diminution progressive du diamètre sur la longueur de la seringue.

Même si ce diamètre n'était pas constant, ses variations seraient liées à des variations du diamètre de la canne de verre originelle, qui ne peuvent être monotones, puisque la canne est fabriquée en continu. De même, les éventuelles variations ne peuvent pas être périodiques, puisque la longueur des seringues obtenues dans l'état final n'a pas d'influence sur le processus de fabrication des cannes. Si variations il y a, celles-ci ne représentent donc qu'un facteur aléatoire, sans influence sur la moyenne des forces de friction observées pour de nombreuses seringues. Or cette friction moyennée présente bien une augmentation monotone en fonction de la position du piston dans la seringue.



FIGURE 1.3: Schéma d'une seringue vide. Le réservoir cylindrique se termine à une extrémité (à gauche sur l'image) par une collerette, et à l'autre extrémité par une fine aiguille métallique.

Après refroidissement, une aiguille est fixée par un point de colle sur la seringue, et l'ensemble, telle qu'il est présenté sur la figure 1.3, est prêt à être siliconé. On le stérilise à la vapeur d'eau, puis commence le processus de siliconisation.

1.2.2 Couche de silicone

Il existe plusieurs façons d'étaler une couche de silicone sur la surface intérieure et plusieurs compositions pour cette couche. Dans tous les cas, le silicone est pulvérisé

sous forme de gouttelettes à l'intérieur de la seringue. Par le passé, la buse d'où étaient éjectées ces fines gouttelettes de silicone était placée à une position fixe à l'intérieur de la seringue. Différentes études ([3], [4]) ont démontré que ce positionnement induisait une inhomogénéité de la répartition du silicone : les zones de la paroi situées au plus près de la buse reçoivent donc plus de gouttelettes que celles qui en sont éloignées, induisant une grande variabilité de la force de friction appliquée au piston. Certaines parties de la seringue, situées près de l'aiguille, peuvent même être totalement dénuées de cette couche lubrifiante.

Nous savons donc qu'une inhomogénéité de la répartition du silicone peut induire une augmentation de la force de friction. Les techniques actuelles de pulvérisation du silicone font donc appel à une buse mobile [3], qui éjecte des gouttes de silicone tout en se déplaçant à l'intérieur de la seringue. La seringue est placée aiguille vers le haut sur la chaîne de fabrication, et la buse est introduite à son extrémité inférieure. Tout en éjectant des gouttelettes de silicone, la buse fait un aller-retour à vitesse constante, ce qui a pour conséquence que la densité moyenne en silicone est en principe constante sur toute la longueur de la seringue. Les fabricants de seringues n'utilisent pas tous des chaînes de siliconisation identiques, ce qui peut causer des différences de performance entre les modèles de seringues, mais la technique reste la même.

La couche de silicone est soit liquide, soit solide. Dans le premier cas, une huile polydiméthylsiloxane (PDMS) de viscosité élevée ($\eta = 970$ mPa.s, soit environ 1000 fois la viscosité de l'eau) est pulvérisée à l'intérieur des seringues. Sa faible tension de surface cause un étalement des gouttelettes, qui coalescent et forment une couche continue de silicone liquide sur la paroi interne de la seringue. La friction tracée sur la figure 1.2 correspond à des seringues siliconées de cette façon.

Dans le second cas, l'huile de silicone est mélangée à un agent réticulant, qui permet que des liens se forment entre les chaînes de PDMS. Le liquide pulvérisé est cette fois une émulsion de gouttelettes de silicone en phase aqueuse stabilisée par des agents tensio-actifs. Après étalement de l'émulsion sur sa surface intérieure, la seringue est chauffée à une température de l'ordre de 130°C , ce qui accélère l'action du réticulant et permet l'évaporation de l'eau. La couche de silicone devient alors solide.

Des données industrielles fournies par Sanofi indiquent que la force de friction exercée par la couche de silicone solide sur le piston est à peu près constante au cours de sa progression à l'intérieur de la seringue. L'utilisation de silicone « cuit » semble donc une bonne méthode pour éviter que le piston ne s'arrête en cours de route. Par

1.2. PROCESSUS DE FABRICATION DES SERINGUES

ailleurs, les différences constatées entre silicones liquide et solide indiquent que les défaillances observées proviennent au moins en partie de l'utilisation d'une couche lubrifiante d'huile de silicone à l'intérieur des seringues.

Nous allons donc plus particulièrement nous pencher sur le cas des seringues dont la couche de silicone est liquide. Après siliconisation, les seringues sont stockées dans des boîtes stériles durant 6 mois à 3 ans, aiguille vers le haut, afin d'éviter que le silicone ne bouche l'aiguille en coulant. Elles sont ensuite envoyées vers les chaînes de production, où elles seront remplies de solution médicamenteuse.

1.2.3 Ajout du produit

La seringue siliconée précédemment décrite (figure 1.4a) est placée aiguille vers le bas et est remplie d'une quantité précise de médicament (figure 1.4b). Puis le vide est fait au-dessus des seringues et le piston est inséré. Lorsque la pression extérieure revient à la normale, la différence de pression entre les deux côtés du piston conduit à l'enfoncement de celui-ci à l'intérieur de la seringue (figure 1.4c). Une bulle d'air demeure parfois dans la seringue, le vide étant nécessairement partiel.

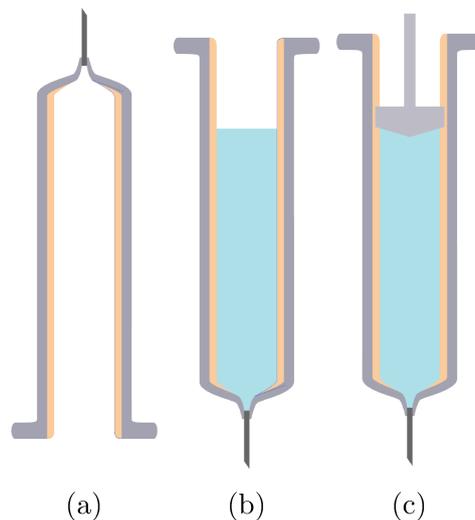


FIGURE 1.4: (a). Avant remplissage, l'intérieur de la seringue est tapissé d'une mince couche d'huile de silicone et la seringue est stockée aiguille vers le haut. (b). Puis la seringue est retournée et remplie d'une quantité définie de produit. (c). Enfin, un piston vient boucher la seringue. Tout le processus de remplissage est réalisé en conditions stériles.

Après remplissage, les seringues sont placées au cœur des autoinjecteurs, qui peuvent être stockés jusqu'à 2 ans au réfrigérateur ou en chambre froide avant d'être utilisés par le patient. Avant comme après le remplissage des seringues, les périodes

d'attente peuvent avoir pour conséquence un vieillissement du système, possiblement néfaste pour la qualité de la lubrification fournie par la couche de silicone.

1.3 Études menées

Au cours de cette thèse, nous cherchons à comprendre comment évolue au cours du temps la couche lubrifiante tapissant l'intérieur des seringues. Nous observons donc de plus près le film de silicone avant remplissage (chapitre 2) et proposons des modèles expliquant aussi bien le profil général de la couche de silicone que certains de ses défauts (gouttes, coulures, trous). La richesse des phénomènes physiques observés à l'intérieur des seringues nous incite à nous focaliser sur un des phénomènes étudiés, et nous consacrons le chapitre 3 à décrire l'allure et la dynamique de coulures visqueuses.

Dans les chapitres suivants, nous nous intéressons à la compétition entre silicone et solution aqueuse pour mouiller un substrat de verre. Nous discutons alors la notion de mouillage différentiel, puis proposons deux expériences permettant de mesurer l'angle de contact entre verre, silicone et eau (chapitre 4). Les résultats fondamentaux sont ensuite appliqués au cas des seringues d'auto-injecteurs (chapitre 5) : la couche de silicone est observée au cours du temps après ajout d'eau ou de médicament à l'intérieur de la seringue. Nous proposons alors plusieurs modèles permettant d'expliquer les phénomènes observés.

Chapitre 2

Seringues siliconées

Sommaire

2.1	Observation de la couche de silicone	20
2.1.1	Matériel utilisé	20
2.1.2	Première série de mesures	21
2.2	Premier modèle	32
2.2.1	Drainage gravitaire du silicone	32
2.2.2	Irrégularités du profil	34
2.2.3	Trous	36
2.2.4	Anneau	37
2.2.5	Gouttes	38
2.2.6	Bande rugueuse centrale	41
2.3	Seconde série de mesures	43
2.3.1	Faiblesse du rapID	43
2.3.2	Seringues d'âge différent	46
2.3.3	Vieillessement au contact de l'air ambiant	53
2.3.4	Observation de la bande texturée	54

Après le processus de siliconisation décrit au chapitre précédent, nous disposons de seringues dont la paroi intérieure est couverte d'une couche de silicone liquide en théorie uniforme. Nous cherchons à présent à vérifier (ou à infirmer) cette hypothèse en observant par interférométrie l'état du film de silicone contenu dans nos seringues.

2.1 Observation de la couche de silicone

2.1.1 Matériel utilisé

2.1.1.1 Seringues

Les seringues étudiées ont été préalablement siliconées par Ompi, l'un des fournisseurs de Sanofi, puis stockées pendant un temps variable. Deux formats de seringues sont utilisés : des seringues pouvant contenir 2,25 mL de produit, et des seringues de 1 mL, de même longueur mais de diamètre plus faible. Dans ces seringues ont été pulvérisées des gouttelettes de silicone dont le volume total correspond en théorie à une couche uniforme de 200 nm d'épaisseur.

Des expériences menées par les chercheurs de Sanofi indiquent que les seringues de 2,25 mL seraient plus sujettes à des augmentations de la force de friction à mesure que le piston progresse dans la seringue : nous allons donc tenter de comprendre ce comportement en observant de plus près la couche lubrifiante d'huile de silicone dans de telles seringues.

2.1.1.2 RapID

Nous utilisons un interféromètre conçu spécialement pour mesurer l'épaisseur d'une couche transparente située à l'intérieur d'une seringue : le rapID Layer Explorer. Celui-ci est composé d'une platine, qui permet de contrôler le déplacement de la seringue dans un plan horizontal et selon l'axe vertical, et également de la faire pivoter selon son axe. Un faisceau de lumière blanche éclaire la seringue. Au-dessus de la platine, une caméra sur laquelle est fixé un objectif de microscope fournit des images en temps réel de la couche de silicone. Les dimensions de ces images sont d'environ $500 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$. Au centre de l'image, dans une zone de $50 \mu\text{m}$ de diamètre, un capteur mesure l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde sur tout le spectre visible. Un programme informatique compare automatiquement ces valeurs à celles qui seraient observées pour différentes épaisseurs et en déduit l'épaisseur probable de la couche de silicone. L'utilisateur n'a cependant accès ni à la plage de longueur d'onde pour lesquelles l'intensité lumineuse est mesurée, ni aux programmes d'ajustement utilisés par le logiciel.

Les séries de mesures réalisées sur la surface intérieure de la seringue peuvent être automatisées. Sur une même ligne parallèle à l'axe de la seringue, le rapID peut effectuer jusqu'à 200 mesures espacées entre elles d'un intervalle constant. Par ailleurs, la rotation de la platine d'un angle d'au minimum 5° permet de mesurer

2.1. OBSERVATION DE LA COUCHE DE SILICONE

l'épaisseur de la couche de silicone sur plusieurs lignes parallèles, jusqu'à 36 par série de mesures. Deux séries successives de mesures permettent donc de déterminer l'épaisseur du silicone en $200 \times 72 = 14\,400$ points. À l'intérieur d'une seringue de 2,25 mL, les mesures d'épaisseur peuvent être réalisées sur une distance de 47 mm selon l'axe de la seringue. Puisque le diamètre interne d'une telle seringue est de 8,63 mm, les points du maillage sont séparés entre eux de $235\ \mu\text{m}$ selon l'axe de la seringue et de $377\ \mu\text{m}$ selon son périmètre.

La principale limitation du rapID concerne la gamme d'épaisseur qu'il peut mesurer en lumière blanche : si l'épaisseur maximale mesurable (une dizaine de microns) est largement supérieure à ce que l'on attend dans une seringue siliconée, l'épaisseur minimale est quant à elle de l'ordre de 80 nm, soit du même ordre de grandeur que l'épaisseur théorique de silicone. Lorsque l'épaisseur locale de silicone est inférieure à 80 nm, qu'une couche de silicone soit effectivement présente ou non, le rapID indique son incapacité à mesurer l'épaisseur par la mention « LOD » (limit of detection). Par ailleurs, quand l'épaisseur de la couche de silicone présente des variations élevées dans la zone de détection ou parfois sans raison apparente, le programme n'est pas en mesure de faire correspondre les intensités lumineuses observées à des courbes théoriques. Cette absence de mesure se solde également par la mention « LOD » sur les données fournies par le programme. Mais pour la majorité des points de mesure, le programme est fiable.

2.1.2 Première série de mesures

Une première campagne de mesures a été menée pendant l'hiver 2018. À cette occasion, j'ai observé au RapID une vingtaine de seringues de 2,25 mL appartenant au même lot de production et stockées dans le même *tub* (boîte stérile où les seringues sont placées après siliconisation), ainsi que quelques seringues de 1 mL. Pour ces deux groupes, la date de siliconisation n'est pas connue avec précision, mais nous estimons que l'âge des seringues est compris entre un et trois ans. Des mesures d'épaisseur précises ont été réalisées sur huit seringues de 2,25 mL et une seringue de 1 mL.

2.1.2.1 Images locales

Tout d'abord, examinons les images prises en différents endroits d'une seringue de 2,25 mL, telles qu'elles sont présentées sur la figure 2.1. La hauteur d'une image est de $500\ \mu\text{m}$ selon l'axe de la seringue ; le bas de l'image est plus proche de la colerette, tandis que le haut pointe vers l'aiguille. La largeur correspond à une fraction du périmètre de la seringue et mesure $400\ \mu\text{m}$.

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

Les couleurs de ces images sont des teintes de Newton [5], qui indiquent les épaisseurs locales de la couche de silicone. Les valeurs tabulées permettent de les faire correspondre aux couleurs observées. En effet, ces teintes sont très caractéristiques : blanc pour une épaisseur nulle, puis beige, brun, gris, gris ardoise, bleu pâle ($h \approx 100$ nm), blanc, jaune pâle, jaune ($h \approx 200$ nm), orange, rose, violet, indigo ($h \approx 300$ nm), bleu, émeraude, vert sale ($h \approx 400$ nm), et ainsi de suite. Pour des films plus épais, les couleurs observées sont principalement une alternance de tons vert et rose, qui perdent en saturation à mesure que l'épaisseur augmente.

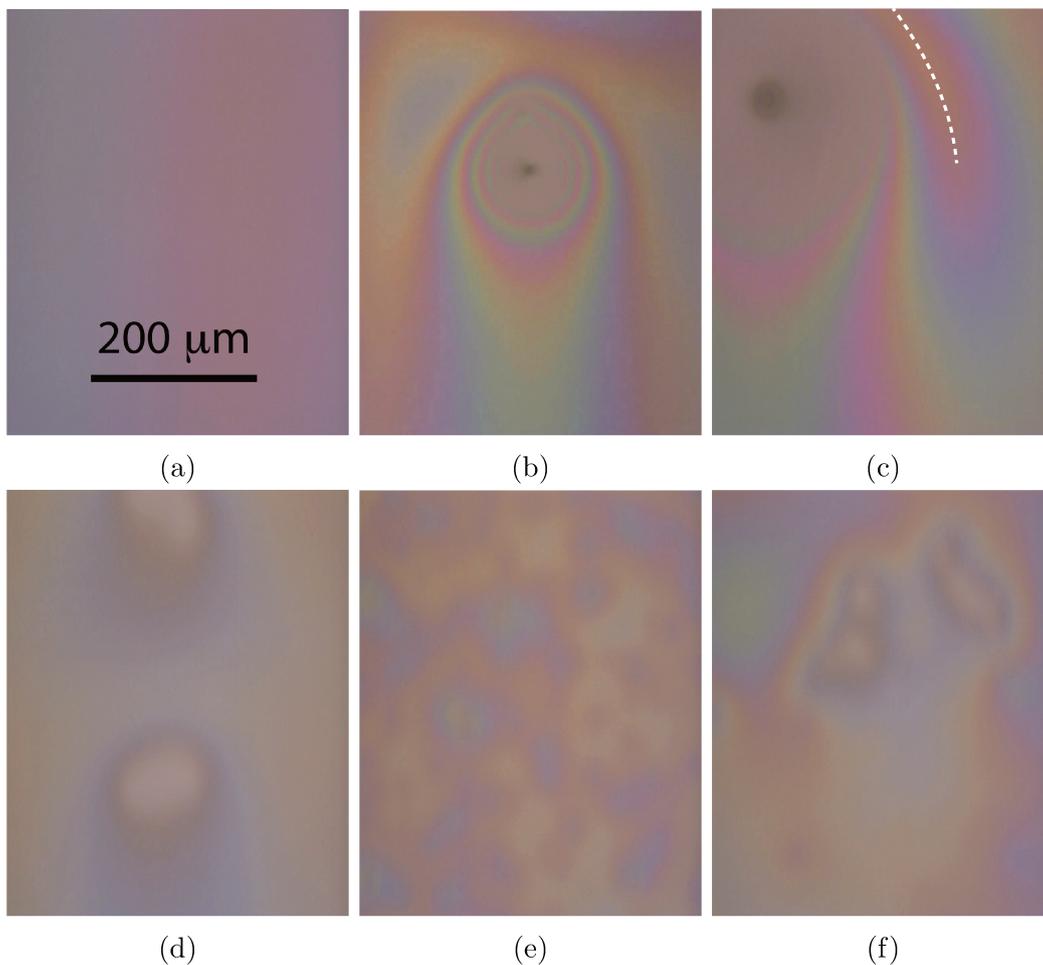


FIGURE 2.1: Images de la couche de silicone présente à l'intérieur d'une seringue. L'échelle commune à toutes ces images est indiquée sur la figure (a); dans chaque cas, le haut de l'image est dirigé vers le côté de l'aiguille et le bas est plus proche de la collerette. Ces six images sont caractéristiques de différents états de la couche de silicone (voir texte) : (a) coulures, (b) petite goutte, (c) grosse goutte, (d) trous, (e) bande centrale d'épaisseur hétérogène présente dans les seringues de 2,25 mL, (f) zone située sous la bande centrale.

Sur l'image 2.1a, une couche de silicone est bien présente, comme en attestent les couleurs de l'image, qui varient du rose orangé à l'indigo. Remarquons que les

2.1. OBSERVATION DE LA COUCHE DE SILICONE

variations de couleur, et donc d'épaisseur, sont nettement plus fortes selon l'axe horizontal que selon l'axe vertical. À gauche de l'image, la couleur bleu indigo indique une épaisseur de la couche de silicone $h \approx 300$ nm ; à mesure qu'on se déplace vers la droite, la couleur passe au violet, puis au rose et au rose orangé ($h \approx 240$ nm), avant de revenir vers un ton rose violacé ($h \approx 260$ nm). Si les couleurs, et donc les épaisseurs observées, ne sont pas les mêmes partout dans la seringue, la structure de cette image est analogue à ce que l'on observe sur les trois quarts de la surface : la couche de silicone présente une structure en « tôle ondulée » pouvant se comprendre comme une succession de coulures parallèles à l'axe de la seringue. Des variations d'épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres se produisent sur des distances de $300 \mu\text{m}$ selon le périmètre.

Le fond de l'image 2.1b varie du bleu pâle à l'orange, soit des épaisseurs comprises entre $h \approx 100$ et 220 nm. Mais nous remarquons surtout la présence de nombreuses franges d'interférence concentriques dont le rayon varie entre $100 \mu\text{m}$ et quelques dizaines de micromètres autour d'un point gris foncé. La première frange rose correspond à $h \approx 500$ nm, puis l'épaisseur augmente à mesure que l'on s'approche du centre. La troisième frange rose visible correspond ainsi à une épaisseur $h \approx 1 \mu\text{m}$, ce qui signifie que, dans un disque de $100 \mu\text{m}$ de diamètre autour du point gris central, l'épaisseur de la couche de silicone est supérieure à cette valeur. Sur une distance de $50 \mu\text{m}$, plusieurs franges d'interférence se succèdent : l'épaisseur varie de plusieurs centaines de nanomètre. Le RapID est alors incapable d'évaluer l'épaisseur de cette « goutte » de silicone, mais nous pouvons tout de même observer grâce à la succession de franges d'interférence que, près du centre, elle est supérieure à quelques micromètres.

Sous cette goutte, nous observons une bande verticale verte d'épaisseur $h \approx 400$ nm, supérieure à l'épaisseur du fond de l'image. En bas de l'image 2.1b, les variations colorées sont similaires à celles de l'image 2.1a : la couleur, c'est-à-dire l'épaisseur de silicone, varie peu selon l'axe vertical, mais beaucoup plus selon l'axe horizontal. Sous l'image, du côté de la collerette, la structure de la couche d'huile reste la même, avec une bande plus épaisse au centre. De telles gouttes sont présentes sur toute la surface de la seringue. Selon les seringues, nous en comptons de quelques dizaines à quelques centaines. Leur diamètre varie de $50 \mu\text{m}$ à 1 mm et leur épaisseur fluctue en conséquence. Les plus petites gouttes ne sont que de quelques centaines de nanomètres plus épaisses que la couche environnante, tandis que les plus grosses, comme celle visible sur l'image 2.1c, sont suffisamment empâtées pour être visibles à l'œil nu, avec une épaisseur de quelques dizaines de microns. À chaque fois, en dessous de la goutte, une coulure verticale plus épaisse continue vers le côté de la

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

collerette.

Observons d'ailleurs l'image 2.1c : une grosse goutte de silicone est visible sur le côté gauche. En dessous de cette goutte, les franges d'interférence rose et verte délimitent la coulure qu'elle engendre. À droite sur l'image, le trait pointillé passe dans une zone de couleur rose orangé ($h \approx 240$ nm), bordée de part et d'autre par des franges d'interférence bleue, verte puis jaune orangé. Cela signifie que la couche de silicone épaisit à mesure que l'on s'écarte du trait pointillé. Cette zone plus mince a une forme de fer à cheval, entourant la goutte à droite, en haut et à gauche. Ce phénomène est visible autour de la plupart des gouttes observées.

Sur l'image 2.1d, la couleur est relativement uniforme (gris ardoise à jaune pâle, $h \approx 100$ nm), à l'exception de deux zones blanches entourées de franges sombres. Une telle teinte de Newton correspond soit à un trou dans la couche de silicone, soit à une zone dont l'épaisseur est suffisamment faible pour n'être pas visible au réflectomètre ($h < 20$ nm). La succession rapide de teintes de Newton à proximité de ces zones blanches indique une couche de silicone relativement pentue, comparée à ce qu'il se passe d'ordinaire (image 2.1a). Au voisinage de ces zones, la couche s'aminuit brutalement, avant d'atteindre une valeur constante (ou, du moins, présentant uniquement de faibles variations) dans la zone blanche proprement dite. Autour de ces trous ou zones peu épaisses, les tons gris bleu, gris ardoise et brun foncé correspondent à des hauteurs inférieures à 80 nm, qui ne sont donc pas mesurables par réflectométrie en lumière blanche. Lors des mesures au RapID, la surface effectivement dénuée d'huile de silicone est donc surestimée.

L'état de la couche de silicone présentée sur l'image 2.1e est également très intéressant : le fond de l'image est jaune, ce qui correspond à une épaisseur $h \approx 200$ nm, mais il est parsemé de taches colorées où la couche de silicone est localement plus épaisse. Ces variations d'épaisseur se font à une échelle bien inférieure à la maille du réseau de mesures : en $50 \mu\text{m}$, l'épaisseur peut varier de $\Delta h = 100$ nm. Ce phénomène est observé uniquement sur les seringues de 2,25 mL : à mi-hauteur, celles-ci présentent une bande d'un centimètre de large environ où la couche de silicone présente de telles variations d'épaisseur. En référence à son épaisseur hétérogène, nous donnons à cette zone le nom de « bande rugueuse ».

L'image 2.1f a été prise dans une seringue de 2,25 mL, juste en dessous de la bande rugueuse, soit un peu plus près de la collerette que l'image 2.1e. Dans la partie basse de l'image, la couleur et donc l'épaisseur varie peu (jaune pâle, $h \approx 150$ nm). La zone verte visible en haut à gauche correspond à une épaisseur plus importante

2.1. OBSERVATION DE LA COUCHE DE SILICONE

($h \approx 400$ nm), tandis que les deux zones blanches entourées de franges sombres sont analogues à celles visibles sur l'image 2.1d : il s'agit soit de trous, soit de zones dont l'épaisseur est inférieure à 20 nm. De telles zones appauvries en silicone sont souvent visibles dans les seringues de 2,25 mL, immédiatement sous la bande rugueuse.

Les images fournies par la caméra permettent d'observer les variations d'épaisseur se produisant aux échelles comprises entre quelques dizaines et quelques centaines de micromètres. À plus grande échelle, le maillage de points du rapID permet d'obtenir des images d'ensemble de la couche de silicone.

2.1.2.2 Profil d'ensemble d'une bonne seringue

Les graphes fournis par le rapID (carte de la répartition du silicone, moyennes le long de la seringue) ne tiennent pas compte des points en limite de détection, ce qui induit une surestimation de la quantité totale de silicone. Afin d'avoir un meilleur contrôle des données affichées, nous extrayons les épaisseurs mesurées par le réflectomètre. Pour les points situés en limite de détection, la mention « LOD » est remplacée dans la matrice des mesures d'épaisseur par « 0 », ce qui cause à présent une sous-estimation systématique de l'épaisseur lorsque celle-ci est inférieure à 80 nm. Ces cartes de la répartition en silicone sont ensuite tracées dans Matlab. La figure 2.2 présente un tel graphe, pour une seringue considérée comme « de bonne qualité ».

Sur le schéma de la seringue, à gauche, est indiquée la longueur du réservoir sur laquelle sont faites les mesures : les séries de mesures commencent un millimètre environ sous la collerette et s'arrêtent quelques millimètres avant l'aiguille, de sorte que la surface intérieure de la seringue demeure à la même distance de l'objectif sur toute la longueur mesurée. À droite de l'image, une échelle colorée indique les épaisseurs associées aux couleurs du graphe : les tons rouges correspondent aux plus faibles épaisseurs, et les tons verts aux zones les plus épaisses. Les trous et points situés en limite de détection sont indiqués en noir ; les rares gouttes dont l'épaisseur est supérieure à 700 nm apparaissent du même vert que si leur épaisseur valait 700 nm. Cette échelle colorée sera commune à toutes les cartes de seringues à venir.

Notons d'abord que l'épaisseur moyenne de la couche de silicone semble varier en fonction de X : il y a plus de points rouges ($h \approx 100$ nm) en haut de l'image. À mesure que X diminue apparaissent des zones orange, jaunes ($h \approx 350$ nm) puis vertes. Les variations colorées entre pixels adjacents sont par ailleurs plus faibles dans la partie supérieure de l'image que dans la partie inférieure : la couche de sili-

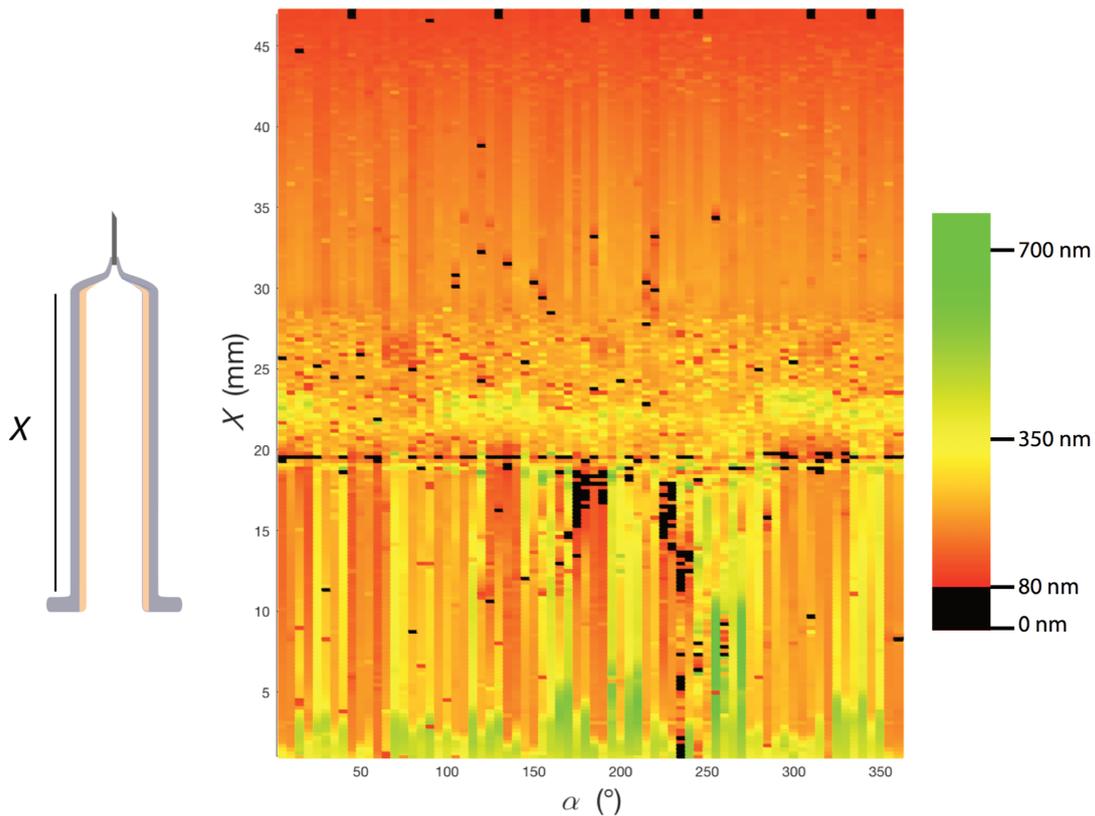


FIGURE 2.2: Carte de la répartition en silicone, tracée à partir de mesures fournies par le rapid Layer Explorer. Le bas de l'image est le plus proche de la collerette et le haut de l'aiguille. L'échelle colorée (à droite) codant l'épaisseur du film sera également utilisée pour toutes les autres images de seringues.

cone est plus lisse en haut de l'image, près de l'aiguille.

Par ailleurs, nous retrouvons certaines des observations faites en regardant les photographies de la couche de silicone. Tout d'abord, les coulures verticales sont bien visibles, surtout dans la partie inférieure de la seringue. La plupart d'entre elles mesure une vingtaine de millimètres, entre la collerette et la bande rugueuse centrale. Leur largeur caractéristique est de 200 à 300 μm , soit du même ordre de grandeur que l'écart selon le périmètre entre deux points de mesure (377 μm). Dans cette région de la figure 2.2, il y a donc peu de perte d'information : le maillage de points de mesure rend bien compte de la réalité. Ces bandes verticales sont d'épaisseur variable, entre 100 nm ($\alpha = 190^\circ$) et 700 nm ($\alpha = 270^\circ$).

La bande centrale, quant à elle, est visible entre 20 et 28 mm. Puisque l'échelle des textures est inférieure au pas du maillage de mesures, il y a perte d'information, mais l'aspect pixellisé de cette zone de la figure 2.2 traduit tout de même l'hétérogénéité de l'épaisseur. On note également la présence à $X = 20$ mm d'une bande horizontale

2.1. OBSERVATION DE LA COUCHE DE SILICONE

où la moitié environ des points de mesure sont noirs. Sur les images fournies par la caméra, telles que la photo 2.1f, cela correspond à une alternance de zones très amincies ($h < 80$ nm) et de « trous » ($h < 20$ nm). Dans ce fin anneau situé sous la bande rugueuse, l'épaisseur moyenne de silicone est donc très faible.

Enfin, entre l'aiguille et la bande rugueuse, il y a également des coulures parallèles, mais leur amplitude est moins élevée que sur la partie basse de la seringue : entre deux coulures parallèles on a, $\Delta h < 100$ nm. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre les coordonnées α des coulures des parties haute et basse de la seringue.

Les gouttes et les trous observés sur les images de la figure 2.1 sont moins visibles ici. Là où une mesure a été réalisée sur une goutte, l'épaisseur h codée par la couleur est plus importante que celle des points de mesure environnants. À l'inverse, lorsque la mesure a été faite au centre d'un « trou », un point noir apparaît sur le graphique. Dans la partie haute de la seringue, entre la bande centrale et l'aiguille, ces points noirs sont souvent entourés d'une zone rouge plus sombre, indiquant une faible épaisseur à proximité du trou. C'est par exemple le cas en ($\alpha = 105^\circ$, $X = 30$ mm). Dans la partie basse, il arrive qu'entre deux coulures, la couche de silicone soit très mince, comme c'est le cas autour de 180 et 230° sur l'image 2.2. Les points noirs correspondent alors soit à des trous, soit à des zones d'épaisseur inférieure à 80 nm. De même, les points noirs situés en haut de l'image, au plus près de l'aiguille, correspondent souvent à une couche de silicone peu épaisse.

Comme nous l'avons vu plus haut, l'épaisseur moyenne varie avec la hauteur X : il y a plus de silicone du côté de la collerette et moins à proximité de l'aiguille. Afin de quantifier la répartition du liquide, les mesures réalisées à une même distance de la collerette sont moyennées et tracées en fonction de X (figure 2.3).

Sur ce graphe, la collerette est située vers la gauche et l'aiguille vers la droite. L'épaisseur moyenne de la couche de silicone est proche de 400 nm près de la collerette et légèrement inférieure à 100 nm du côté de l'aiguille. Cependant, la variation entre ces deux extrémités n'est pas monotone : il y a une accumulation d'huile entre 20 et 25 mm, dans la bande rugueuse observée sur la figure 2.2. En aval de cette bande, un anneau situé à 20 mm contient une relativement faible quantité de silicone. Si l'on en croit la courbe bleue, pour laquelle nous avons considéré que toutes les zones situées en limite de détection correspondent à une épaisseur nulle (une hypothèse que l'observation des images à cet endroit de la seringue semble corroborer), l'épaisseur moyenne n'y vaut qu'environ 100 nanomètres. Immédiatement à

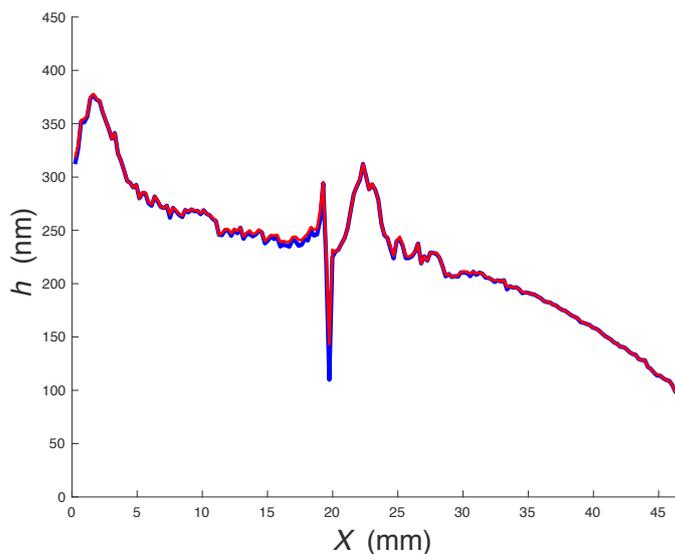


FIGURE 2.3: Épaisseur moyenne h de la couche de silicone en fonction de la position X à l'intérieur de la seringue, de la collerette ($X = 0$) à l'aiguille ($X = 47$ mm). Pour la courbe bleue, les valeurs situées en limite de détection sont supposées égales à 0, tandis que la courbe rouge est obtenue en les supposant égales à 80 nm, la limite inférieure de détection du réflectomètre.

gauche de cet anneau, vers 19 mm, comme dans la bande rugueuse ($X \approx 22$ mm) l'épaisseur atteint un maximum local de l'ordre de 300 nm. Mais à l'exception de ce comportement spécifique à la bande rugueuse, l'épaisseur moyenne croît à mesure que l'on se rapproche de la collerette.

2.1.2.3 Autres seringues de 2,25 mL

La seringue décrite dans la section précédente était l'une des plus homogènes du lot étudié, en dépit de ses variations d'épaisseur. Des cartes de l'épaisseur de silicone de 72×200 points ont été établies pour quatre autres seringues de 2,25 mL. Deux de ces cartes, assorties des épaisseurs moyennes en fonction de la distance X , sont présentées sur la figure 2.4.

À l'instar de la première seringue étudiée, ces deux seringues présentent des coupures parallèles à leur axe de symétrie et une bande rugueuse d'environ un centimètre de largeur situé environ à mi-seringue. Il y a également des gouttes plus épaisses et des trous dans la couche de silicone. Les images de la couche de silicone observées lors des mesures indiquent que ces trous sont nettement plus nombreux pour les deuxième et troisième seringues, et l'observation des points noirs sur les cartes de la figure 2.4 va aussi dans ce sens : si les points situés en limite de détection ne couvriraient que 1,4 % de la surface imagée de la première seringue, cette valeur atteint

2.1. OBSERVATION DE LA COUCHE DE SILICONE

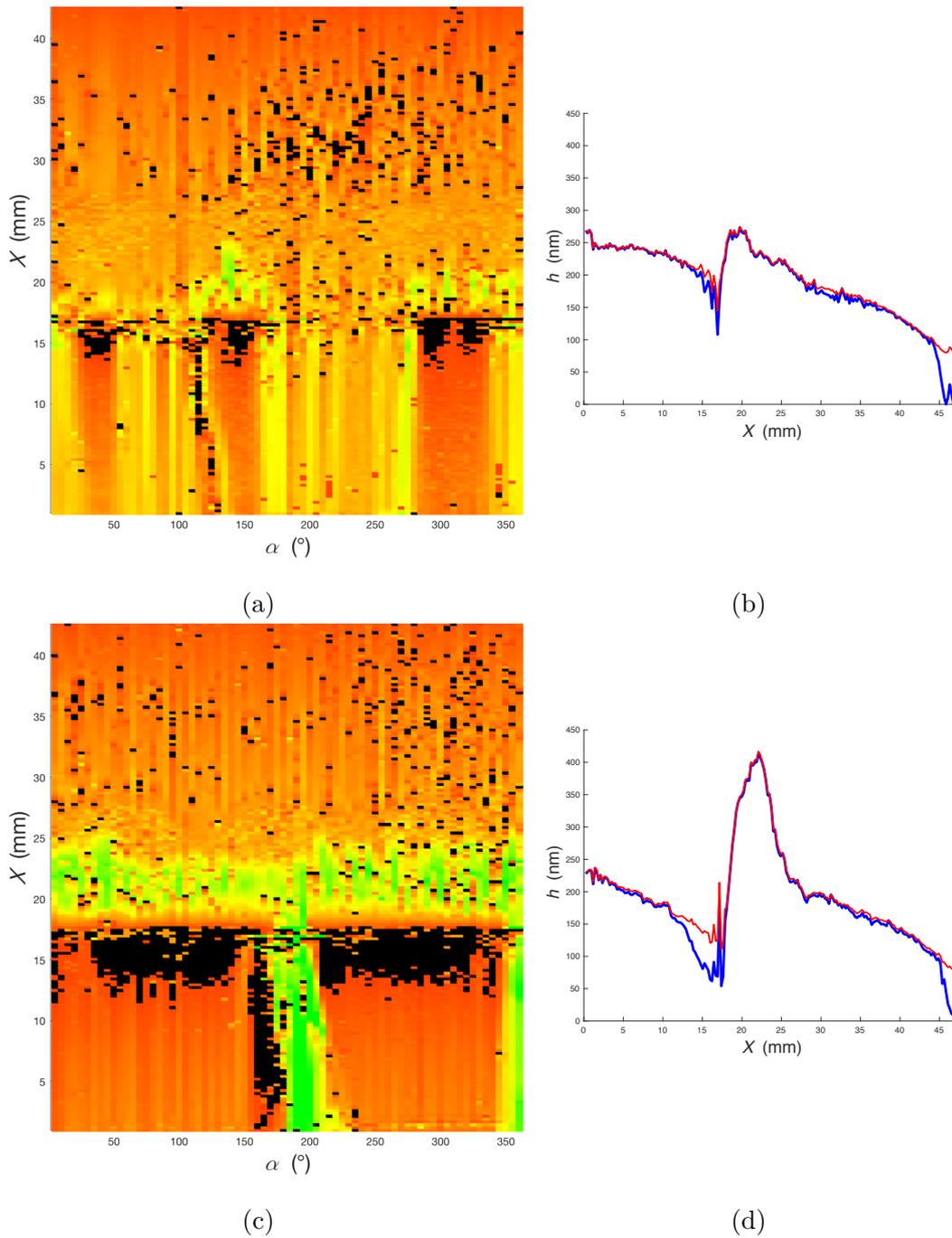


FIGURE 2.4: Cartes de l'épaisseur du silicone obtenues pour deux autres seringues de 2,25 mL; l'échelle est la même que sur la figure 2.2. À chaque carte est associé la mesure de l'épaisseur moyenne h en fonction de la distance X , selon que les points noirs sont considérés comme des trous (courbes bleues) ou que leur épaisseur est fixée à 80 nm, la limite de détection de l'appareil (courbes rouges).

9 % pour la deuxième seringue et 13 % pour la troisième. Cependant, comme on l'a vu plus haut, ces points dont l'épaisseur ne peut être mesurée ne correspondent pas nécessairement tous à des trous. C'est en particulier le cas sur l'image 2.4c, pour 13

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

$\text{mm} < X < 17 \text{ mm}$: les images fournies par la caméra révèlent la présence de nombreux trous, mais cette région n'est pas pour autant totalement dénuée de silicone : son épaisseur est inférieure à 80 nm, ce qui explique qu'elle ne soit pas détectée par le RapID.

La différence majeure avec la première seringue est que les coulures de silicone de la partie inférieure sont ici moins uniformément réparties : là où ces coulures plus épaisses sont absentes (autour de 40, 150 et 300° pour la deuxième seringue et sur la plupart du périmètre de la troisième seringue), l'épaisseur de la couche de silicone est analogue à celle près de l'aiguille.

Observons par ailleurs que la surépaisseur de liquide dans la bande rugueuse est particulièrement élevée pour la troisième seringue : le graphe 2.4d indique que l'épaisseur moyenne y atteint 400 nm en $X = 22 \text{ mm}$, alors que, cinq millimètres plus près de l'aiguille, l'épaisseur moyenne devient inférieure à 150 nm. Par ailleurs, les deux coulures visibles dans la partie basse de cette seringue sont très épaisses : en $\alpha = 190^\circ$, la couleur des points du graphe atteint sa valeur de saturation, correspondant à $h = 700 \text{ nm}$. L'épaisseur mesurée en certains points dépasse même le micromètre.

2.1.2.4 Seringue de 1 mL

À titre de comparaison, une seringue de 1 mL est également caractérisée au rapID (figure 2.5). L'épaisseur est mesurée sur 36 lignes de 200 points, soit un total de 7 200 points. Par rapport aux seringues de 2,25 mL, l'observation des images révèle peu de défauts : il y a très peu de gouttes et de trous dans la couche de silicone et la seringue ne présente plus de bande rugueuse centrale. Les coulures parallèles observées sur les seringues de 2,25 mL sont ici aussi présentes, de même que les variations d'épaisseur en fonction de la distance X . En absence d'une bande centrale rugueuse, la courbe 2.5b devient monotone, l'épaisseur augmentant à mesure que l'on s'approche de la collerette, où elle atteint des valeurs de l'ordre de 250 nm.

Du côté de l'aiguille, l'épaisseur est en revanche inférieure à 80 nm, ce qui la place sous la limite de détection du réflectomètre : sur la figure 2.5a, cela correspond à une bande noire horizontale. L'observation des images de la couche de silicone prises en cet endroit révèle que l'épaisseur de silicone n'est pas nulle, mais seulement légèrement inférieure à 80 nm : la courbe rouge de la figure 2.5b est donc, dans ce cas, la plus proche de l'épaisseur réelle à l'intérieur de cette seringue. Cette observation est conforme à ce qu'on déduit de la figure 2.5b : si l'on suppose une épaisseur nulle près de l'aiguille (courbe bleue), le profil présente une rupture d'épaisseur difficile à

2.1. OBSERVATION DE LA COUCHE DE SILICONE

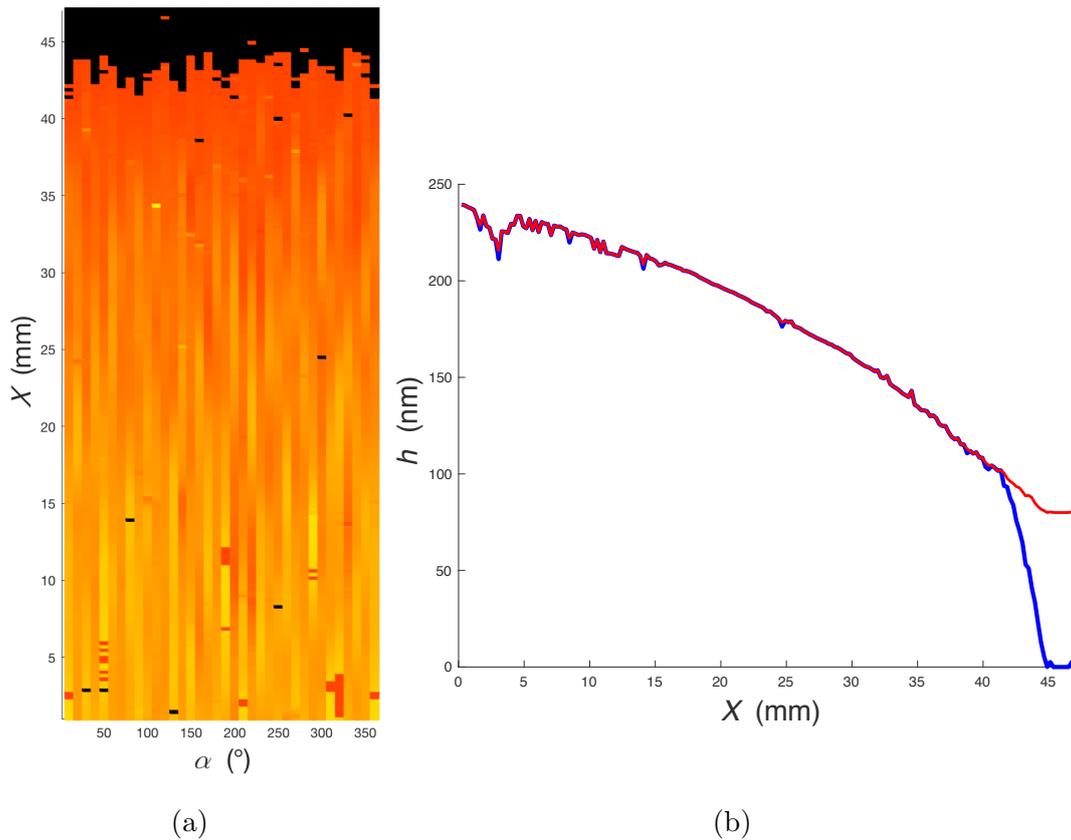


FIGURE 2.5: (a). Carte de l'épaisseur de silicone obtenue pour une seringue de 1 mL ; l'échelle de couleurs est la même que celle utilisée pour les seringues de 2,25 mL : les couleurs du rouge au jaune correspondent à des épaisseurs de 80 à 450 nm. (b). Profil d'épaisseur moyenne de la couche de silicone en fonction de la distance X . La courbe bleue est obtenue en associant aux points noirs une épaisseur nulle ; la courbe rouge leur associe une épaisseur de 80 nm, correspondant cette fois mieux aux observations.

justifier physiquement – l'huile de silicone mouillant le verre, nous nous attendons à ce que la surface reste partout couverte d'une mince couche de liquide.

L'épaisseur moyennée sur toute la seringue vaut alors 170 nm, une épaisseur nettement plus faible que pour les seringues de 2,25 mL. Quelques autres seringues de 1 mL ont été passées au rapID, confirmant une répartition de silicone analogue à celle présentée sur la figure 2.5 : il semble y avoir moins de variabilité entre seringues de 1 mL qu'entre celles de 2,25 mL.

2.2 Premier modèle

2.2.1 Drainage gravitaire du silicone

Que ce soit dans les seringues de 2,25 mL ou dans celles de 1 mL, il y a toujours plus de silicone du côté de la collerette que du côté de l'aiguille. Si nous supposons que la répartition initiale est uniforme, cette asymétrie résulte des années de stockage, pendant lesquelles la seringue est placée aiguille vers le haut. Afin de déterminer si l'asymétrie constatée est bien la conséquence d'un drainage gravitaire, nous allons comparer le temps nécessaire à l'établissement d'un tel profil à la durée du stockage.

Considérons une plaque de verre verticale et couverte d'une mince couche d'épaisseur h d'un liquide entièrement mouillant. Cette plaque a une hauteur L et sa largeur est considérée comme infinie : elle ne jouera pas de rôle dans cette étude à deux dimensions.

La force motrice du mouvement est le poids ; pour un élément de volume, celui-ci s'exprime comme $p = \rho g$, où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur. La force volumique visqueuse s'écrit alors en loi d'échelle comme $f_V \sim \frac{\eta V}{h^2}$, et la force inertielle comme $f_I \sim \frac{\rho V^2}{L}$. Pour les épaisseurs considérées ($h < 1 \mu\text{m}$), et sachant que l'huile de silicone utilisée dans les seringues a une viscosité η environ mille fois plus élevée que celle de l'eau, nous pouvons a priori établir que le nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho V h^2}{\eta L}$, rapport des forces inertielle et visqueuse s'appliquant au liquide, est très faible devant 1 : en supposant $V \approx 1 \text{ nm/s}$, nous obtenons $Re \approx 10^{-16}$. La principale force résistant au déplacement du liquide est donc sa viscosité.

L'équilibre de ces deux forces, $p \sim f_V$, permet d'exprimer la vitesse V à laquelle le liquide s'écoule :

$$V \sim \frac{\rho g h^2}{\eta} \quad (2.1)$$

Avec $h \approx 200 \text{ nm}$ (épaisseur moyenne indiquée par le fournisseur), $\rho = 970 \text{ kg.m}^{-3}$, $\eta = 0,97 \text{ Pa.s}$ et $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$, nous obtenons une vitesse caractéristique très faible, $V \approx 1 \text{ nm/s}$, ce qui justifie le choix fait pour calculer le nombre de Reynolds.

Un point de la surface est à une distance $L - X$ de l'aiguille. Utilisant cette

2.2. PREMIER MODÈLE

définition naturelle de la variable spatiale, nous exprimons la vitesse comme $V \sim (L - X)/t$, où t est le temps de drainage. En remplaçant cette expression dans l'équation 2.1, nous obtenons la loi :

$$h(X, t) \sim \sqrt{\frac{\eta(L - X)}{\rho g t}} \quad (2.2)$$

Cette équation a été établie par Jeffreys en 1930 [6]. Elle implique un drainage lent (en $1/\sqrt{t}$), et de plus en plus lent au cours du temps, une signature de l'action de la viscosité. En outre, h dépend à la fois de t et de X : à un temps t donné, le film liquide a donc un profil parabolique.

Le temps peut être traité comme un paramètre ajustable permettant d'obtenir une courbe théorique correspondant le mieux possible aux expériences. Sur la figure 2.6, la courbe correspondant à un temps $t = 8.10^7$ s (en trait plein noir), soit environ deux ans et demi, est comparée à la courbe de la répartition moyenne en silicone dans une seringue de 1 mL (en rouge). Hormis à proximité des extrémités de la zone mesurée, la répartition en huile de silicone suit bien un profil parabolique.

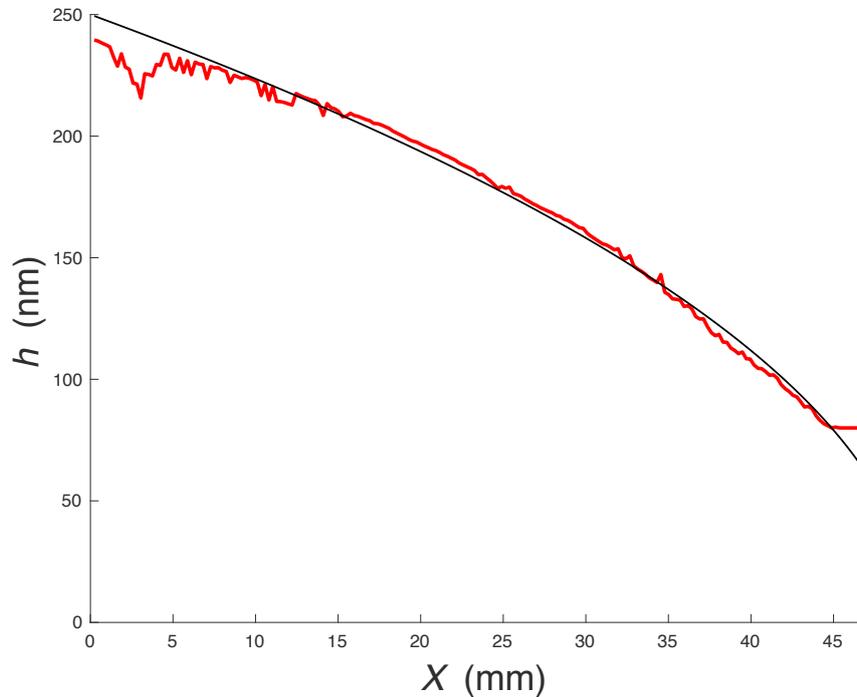


FIGURE 2.6: Mesure de l'épaisseur moyenne de la couche de silicone présentée sur la figure 2.5b, en ne conservant que la courbe rouge ($h_{min} = 80$ nm), plus proche de la réalité. La parabole noire a pour équation $h(X) = \sqrt{\frac{\eta(L-X)}{\rho g t}}$, pour $t = 8.10^7$ s.

Le temps choisi pour l’ajustement est cohérent avec le temps de stockage réel des seringues, dont on sait qu’il est compris entre six mois et trois ans. Pour cette seringue dénuée de bande texturée centrale, l’épaisseur de la couche s’explique donc parfaitement par le drainage gravitaire de l’huile au cours du stockage.

2.2.2 Irrégularités du profil

Mais les seringues n’ont pas toutes un profil d’épaisseur aussi régulier : toutes les seringues de 2,25 mL observées lors de cette première campagne de mesures présentent une bande rugueuse de 1 cm de large situé à mi-longueur environ. Dans cette région, l’épaisseur de silicone est hétérogène, mais elle est en moyenne plus élevée que dans les zones situées en amont et immédiatement en aval. Sur la figure 2.7, nous comparons le profil d’épaisseur théorique (courbe noire, équation 2.2 pour $t = 4.10^7$ s) avec le profil moyen de la figure 2.3.

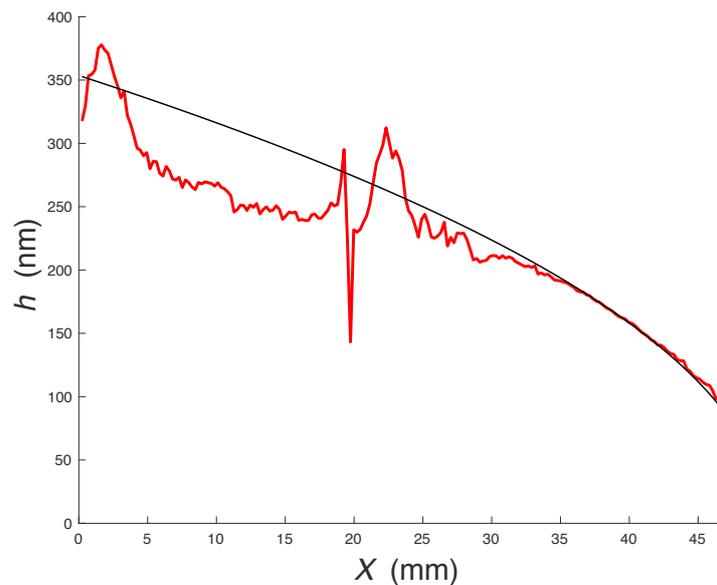


FIGURE 2.7: Épaisseur moyenne de la couche de silicone pour $h_{min} = 80$ nm, données de la figure 2.3. La parabole noire obéit à l’équation 2.2 pour $t = 4.10^7$ s.

Près de l’aiguille (à droite sur la figure), le tracé de l’épaisseur moyenne se confond avec la courbe théorique : dans cette zone, l’épaisseur de la couche de silicone est déterminée par le drainage gravitaire. En revanche, l’épaisseur pour $X < 25$ mm fluctue nettement, tour à tour plus élevée ($X \approx 22$ mm) et plus faible ($X < 18$ mm) que prévu. La plus grande quantité de silicone en $X \approx 2$ mm s’explique par le fait que la seringue, contrairement à la plaque infinie du raisonnement théorique, s’arrête

2.2. PREMIER MODÈLE

au niveau de la collerette. Le silicone ayant subi un drainage gravitaire s'accumule donc à l'extrémité de la seringue, à gauche sur le graphe 2.7.

L'écart à la théorie est encore plus patent pour les seringues moins régulières, comme on le constate sur les figures 2.4c et 2.4d. La moyenne d'épaisseur sur tout le périmètre n'a alors plus beaucoup d'utilité en dessous de la bande rugueuse, où l'épaisseur présente de grandes hétérogénéités entre les deux coulures très épaisses (en vert sur la figure 2.4c) et le reste de la seringue, d'épaisseur bien plus faible (en rouge).

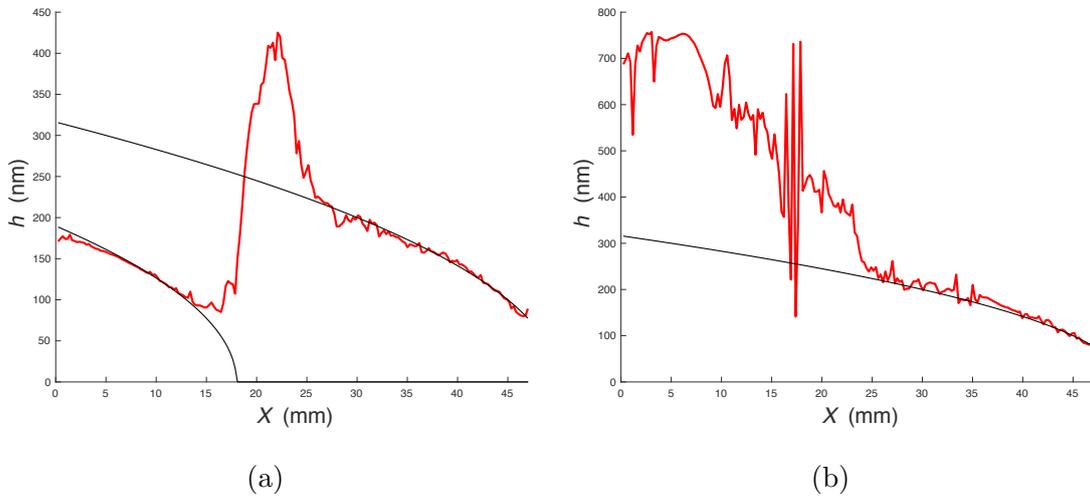


FIGURE 2.8: (a). Épaisseur moyenne de la couche de silicone décrite sur la figure 2.4c, avec $h_{min} = 80$ nm, pour des angles α compris entre 0 et 150° . Les deux paraboles ont pour équation respectivement $h_1(X) = \sqrt{\frac{\eta(l-X)}{\rho g t}}$ et $h_2(X) = \sqrt{\frac{\eta(L-X)}{\rho g t}}$, avec $l = 18$ mm et $t = 5.10^7$ s. (b). Épaisseur moyennée sur quatre colonnes de données, correspondant à la coulure verticale située au centre de la figure 2.4c. La parabole noire est la même que h_2 sur l'image (a).

Nous traçons donc deux moyennes d'épaisseur différentes, correspondant respectivement aux zones peu garnies en silicone et à une coulure plus épaisse. La figure 2.8a montre l'épaisseur moyenne de la couche de silicone en fonction de X pour des angles α compris entre 0 et 150° , ce qui correspond à une zone de faible épaisseur. Du côté de l'aiguille, le profil reste bien décrit par un drainage gravitaire ; mais du côté de la collerette, tout se passe comme si l'huile ne parvenait pas à traverser la bande rugueuse centrale. Sous la bande, l'épaisseur de la couche peut en effet être modélisée de façon satisfaisante par une translation de la courbe théorique d'épaisseur selon l'axe X (en noir). La couche de silicone se comporte comme deux systèmes découplés, pour $X < 18$ mm et $X > 18$ mm, sans échange de matière entre eux. L'huile provenant du drainage gravitaire de la partie supérieure s'accu-

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

mule entre $X = 19$ et $X = 25$ mm, ce qui conduit à cette forte surépaisseur moyenne au niveau de la bande rugueuse ($h \approx 400$ nm, contre une épaisseur inférieure à 200 nm partout ailleurs).

La seconde moyenne d'épaisseur est réalisée sur quatre colonnes de données, correspondant à la coulure épaisse située aux environs de 200° sur la figure 2.4c. Le résultat, assorti de la parabole théorique, est tracé sur la figure 2.8b. La courbe est plus bruitée, une conséquence du fait que la moyenne est faite sur moins de données que dans les cas précédents. À droite de l'image, l'épaisseur correspond toujours bien à la courbe théorique ; mais sous la bande rugueuse, l'épaisseur réelle vaut plus du double de la valeur attendue. Sur la figure 2.8a, nous pouvons constater que l'excédent d'huile de silicone présent dans la bande centrale (aire comprise entre la courbe rouge et la parabole h_2 , là où la courbe moyenne est au-dessus de la parabole) ne suffit pas à compenser la lacune en huile sous la bande rugueuse, dans les régions peu fournies en silicone. Il est donc légitime de supposer que l'huile manquante a été redirigée vers les coulures verticales.

Observons à présent ce qu'il se passe au voisinage des défauts de la couche de silicone, gouttes et trous.

2.2.3 Trous

Intéressons-nous tout d'abord aux trous, ces zones où l'épaisseur de silicone est inférieure à 20 nm. Ils sont présents sur toute la surface des seringues, mais leur densité est plus importante dans les régions les moins épaisses. Nous cherchons à savoir s'il s'agit effectivement de zones d'épaisseur $h < 20$ nm, ou bien de trous totalement dénués de silicone.

Nous avons vu plus haut qu'un profil d'épaisseur parabolique s'établit sous l'effet du drainage gravitaire au cours du stockage des seringues. La vitesse caractéristique de ce drainage est $V \approx 1$ nm/s ; en considérant un « trou » de diamètre $100 \mu\text{m}$, comme ceux visibles sur l'image 2.1d, il suffit d'attendre un temps $t \approx 10^5$ s ≈ 1 jour pour que l'écoulement gravitaire de l'huile de silicone fasse disparaître ce trou. Puisque ces zones sont encore visibles dans l'état final, elles sont donc maintenues par des forces locales devant lesquelles la gravité est négligeable.

Supposons tout d'abord que ces zones ont une épaisseur $h \approx 10$ nm. Le film de silicone est alors soumis à la force de Van der Waals, une interaction moléculaire à longue portée. Intégrée sur le système considéré (verre, film de silicone et air), la

2.2. PREMIER MODÈLE

force de Van der Waals est à l'origine d'une pression s'exerçant sur les interfaces de la couche de silicone et qui s'exprime comme :

$$P(h) \sim \frac{\mathcal{A}}{h^3} \quad (2.3)$$

\mathcal{A} est la constante de Hamaker, qui dépend des fluides ou solides en présence. Selon que cette grandeur soit positive ou négative, les interfaces tendent à se rapprocher ou à s'écartier ; or, pour un film d'huile de silicone sur du verre, \mathcal{A} est négative [7]. Sous l'effet de la pression de disjonction, un film de silicone d'épaisseur $h \approx 10$ nm a tendance à s'épaissir, les forces de Van der Waals ne permettant pas de stabiliser ce mince film de silicone.

À cette échelle, une autre force pouvant jouer un rôle dans l'évolution du système est la tension de surface. Nous la définirons plus en détail au chapitre suivant, mais il s'agit du coût en énergie par unité de surface γ associée à une interface. La minimisation de l'énergie du système nécessite donc le plus souvent celle de la surface des interfaces. Dans le cas d'un creux dans la couche de silicone, il serait plus rentable, du point de vue de la tension de surface, que ce trou soit comblé : une interface lisse coûte moins d'énergie qu'une surface présentant des variations d'épaisseur.

Parmi les forces déterminant l'évolution d'un film mince de silicone, aucune ne pourrait stabiliser une zone d'épaisseur $h < 20$ nm entourée d'un film dix fois plus épais. Les trous apparaissant sur les images du RapID semblent donc être des zones d'où l'huile de silicone est absente.

C'est un résultat étonnant : a priori, l'huile de silicone est censée mouiller parfaitement le verre. L'observation de trous dans la couche de silicone (figure 2.1) semble donc contradictoire avec ce fait. On peut toutefois invoquer la présence d'hétérogénéités chimiques à la surface du verre pour expliquer cette perte d'affinité locale du verre vis-à-vis du silicone, mais il reste encore à expliquer les raisons de l'existence de ces hétérogénéités. Une possibilité serait que le film d'eau adsorbé à la surface du verre suite à la stérilisation des seringues à la vapeur d'eau, avant pulvérisation du silicone, engendre une moins bonne affinité du substrat pour l'huile de silicone [8].

2.2.4 Anneau

Immédiatement sous la bande rugueuse centrale, nous observons un fin anneau (1 mm de large) constitué d'une succession de trous. Il est situé à $X \approx 20$ mm sur la figure 2.2 et à $X \approx 17$ mm sur les images 2.4a et 2.4c.

Revenons à la carte 2.2. Pour des valeurs de α comprises entre 125° et 140° , le RapID ne mesure pas de silicone sur l’anneau, en $X \approx 20$ mm ; l’observation des images à cet endroit permet d’affirmer que le verre est effectivement dénué de silicone. En dessous de l’anneau, l’épaisseur de silicone dans la partie inférieure de la seringue est faible ($h \approx 150$ nm). A contrario, si nous nous plaçons en $\alpha = 120^\circ$ ou $\alpha = 145^\circ$, le RapID indique cette fois des épaisseurs de silicone élevées ($h > 400$ nm) en $X = 20$ mm à $X \approx 20$ mm. En dessous de ces points, la couche de silicone forme des coulures plus épaisses.

Cette observation peut être étendue aux autres angles α de la figure 2.2, mais c’est encore plus visible sur les images 2.4a et 2.4c. En dessous de zones d’où le silicone est absent, le film est moins épais : les trous empêchent le silicone provenant de la partie supérieure de la seringue de s’écouler vers le bas. L’huile s’accumule donc au-dessus de l’anneau, dans la bande rugueuse. C’est pour cette raison que, sur la figure 2.8a, l’épaisseur du film de silicone peut être modélisée par deux systèmes découplés.

Selon les seringues étudiées, la fraction du périmètre où les trous retiennent l’huile de silicone est plus ou moins grande. Ainsi, pour la seringue 2.4c, seuls deux points de l’anneau permettent le passage de l’huile, ce qui conduit à une répartition très inhomogène du silicone dans la partie basse. À l’inverse, les trous de l’anneau central de la seringue 2.2 ne sont pas continus, et l’huile parvient en de nombreux points à rejoindre la partie basse de la seringue.

2.2.5 Gouttes

Comme nous l’avons vu plus haut, des gouttes sont présentes sur toute la surface des seringues. Leur hauteur varie entre 100 nm et quelques micromètres, tandis que leur diamètre est compris entre $100 \mu\text{m}$ et quelques millimètres. Or la tension de surface tend à lisser l’interface et le drainage gravitaire de l’huile devrait faire disparaître des gouttes contenant uniquement de l’huile de silicone en quelques jours : ces accumulations locales d’huile sont donc maintenues par des objets physiques.

Considérons un substrat sur lequel est placée une particule solide dont la taille caractéristique vaut plusieurs centaines de nanomètres (figure 2.9a). Il peut s’agir soit d’une texture du substrat lui-même, soit d’une poussière qui s’y est déposée. Ce substrat est ensuite couvert d’une couche de silicone dont l’épaisseur h est légèrement

2.2. PREMIER MODÈLE

inférieure au diamètre de la particule (figure 2.9b).

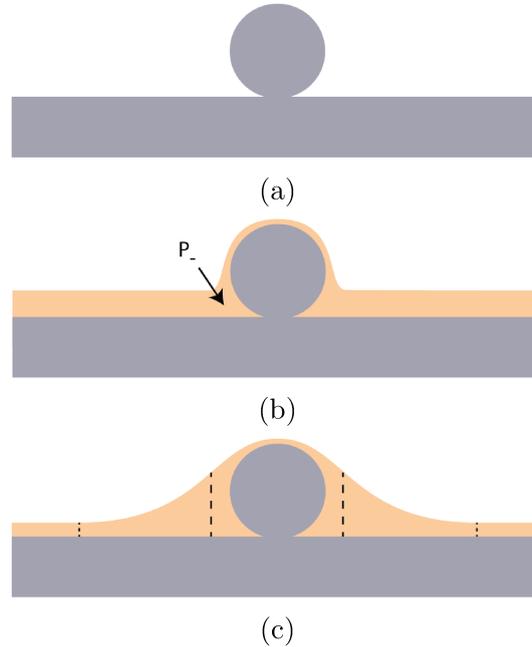


FIGURE 2.9: (a). Schéma d'un substrat de verre sur lequel est disposée une particule solide de quelques centaines de nanomètres de rayon. (b). Aspect du système immédiatement après dépôt d'un mince film d'huile de silicone (en orange). (c). État d'équilibre de la couche de silicone autour de la particule solide.

Nous savons que le liquide tend à minimiser sa surface ; en termes de pression, cela se traduit par l'existence au sein du fluide d'une surpression de Laplace :

$$P_\gamma = \frac{\gamma}{r} \quad (2.4)$$

Où r est le rayon de courbure local de l'interface. Pour une surface plane, ce rayon de courbure est infini et P_γ est nulle. Mais dès que l'interface n'est pas plane, une pression positive (interface convexe) ou négative (interface concave) apparaît. En particulier, dans l'état transitoire après dépôt d'un film mince de silicone schématisé sur la figure 2.9b, l'interface silicone/air présente une concavité élevée à la base de la particule. Il y a donc en cet endroit une dépression de Laplace (notée P_- sur la figure 2.9b) qui aspire à elle le liquide environnant.

Loin de la goutte, l'interface est plane : le liquide est à la pression atmosphérique, sans surpression de Laplace. Au cours du temps, le système évolue donc de sorte que la pression soit en tout point constante. Cet état d'équilibre est schématisé sur la figure 2.9c. Le film de silicone peut être séparé en trois régions, définies par des traits pointillés : la région centrale, située près de la particule et où l'interface silicone/air

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

est convexe, la région intermédiaire, où l'interface est concave, et la région lointaine, où l'interface est plane.

Dans la région centrale, l'interface silicone/air est convexe. Son rayon de courbure est celui de la particule sphérique, R . Il y a donc localement une surpression de Laplace, qui conduit à l'évacuation de l'huile de silicone de cette région jusqu'à ce que le film atteigne une épaisseur nulle. Mais, comme nous l'avons vu plus haut, les forces de Van der Waals s'opposent à l'amincissement du film. L'équilibre des pressions $P(h) \sim P_\gamma$ conduit donc à l'expression suivante de l'épaisseur d'équilibre du film de silicone sur la particule :

$$h \sim \left(\frac{\mathcal{A}R}{\gamma} \right)^{1/3} \quad (2.5)$$

La constante de Hamaker vaut typiquement $\mathcal{A} \approx 10^{-20}$ J ([9], [10]) et nous utiliserons donc cette valeur dans nos calculs. La tension de surface du silicone a été mesurée (voir chapitre 3), et vaut $\gamma = 20 \pm 1$ mN/m. Pour une particule sphérique de rayon compris entre 100 nm et 1 μ m, la couche de silicone couvrant cette particule a alors une épaisseur stable $h \approx 10$ nm.

Passons à présent à la région intermédiaire. La courbure de l'interface schématisée sur la figure 2.9c est négative : cette région semble en dépression de Laplace, et devrait aspirer à elle le liquide environnant. Mais c'est sans tenir compte du fait que le système est tridimensionnel : en plaçant l'origine du repère au centre de la particule, dans la région intermédiaire, la courbure radiale de l'interface silicone/air est négative, tandis que sa courbure orthoradiale est positive. Lorsqu'en tout point de la région intermédiaire ces deux courbures ont des valeurs identiques mais de signes opposés, la pression de Laplace est nulle : le système est à l'équilibre.

Les objets que nous appelions « gouttes » de silicone peuvent donc résulter de l'accumulation d'huile autour de particules solides. Elles ne sont cependant pas dans l'état d'équilibre schématisé sur l'image 2.9c. En effet, la loi de Poiseuille favorisant l'écoulement dans les parties épaisses du film, le liquide situé près de la particule coule plus vite dans le champ de la pesanteur, ce qui engendre des coulures sous les gouttes (figure 2.1b). Puisque cette zone est alors en dépression de Laplace, le liquide y est aspiré horizontalement, à l'instar de ce qui se passe près de la bordure de Plateau d'un film de savon [11]. Cela engendre alors un amincissement local autour de la goutte, visible par exemple sur l'image 2.1c.

2.2.6 Bande rugueuse centrale

Cette bande est présente à l'intérieur des seringues de 2,25 mL, mais absente des seringues de 1 mL. Elle est toujours observée en corrélation avec l'anneau contenant peu de silicone dont nous avons discuté plus haut. Sur les images fournies par le RapID (figure 2.1e), cette bande ressemble à la juxtaposition de nombreuses petites « gouttes » maintenues par autant de particules solides.

L'accumulation d'huile dans cette bande texturée est due à la présence d'un anneau ayant peu d'affinité pour le silicone situé sous cette bande. Mais il reste à savoir ce qui cause l'apparition de cette rugosité : peut-être s'agit-il d'une texture du substrat, formée lors de la fabrication des seringues de verre, mais il est aussi possible qu'elle soit due à une accumulation de poussières à cet endroit.

Dans le premier cas, la texture du verre serait apparue lors de la fabrication des réservoirs des seringues. Une différence entre les procédés de fabrication des seringues de 2,25 et de 1 mL expliquerait alors cette différence. Il est par exemple possible que la rugosité du verre provienne d'impuretés initialement présentes aux extrémités de la section de canne. Lors du réchauffage du verre à ses extrémités pour former la collerette et la constriction qui accueillera l'aiguille, ces impuretés se subliment, avant de se recondenser sur la partie la plus froide des seringues, qui correspond à la bande centrale des seringues de 2,25 mL. Les seringues de 1 mL, refroidies différemment, ne permettraient pas le dépôt de ces impuretés à l'intérieur du réservoir.

Dans la seconde hypothèse, des poussières se déposeraient au cours du stockage des seringues sur toute la surface du silicone, voire seraient initialement présentes dans l'huile pulvérisée à l'intérieur des seringues. Autour de ces particules, l'huile de silicone s'accumule ; mais contrairement aux gouttes dont nous avons discuté plus haut, ces particules ne sont pas au contact du verre. Sous l'effet de la gravité, elles sont attirées vers le bas en même temps que la couche liquide. Et de même que la couche de silicone, les particules déposées dans la partie supérieure de la seringue s'accumulent en amont de l'anneau central, formant une bande rugueuse.

Ces deux hypothèses font appel à des phénomènes dont nous n'avons pas prouvé l'existence, respectivement une texturation du verre et la présence de particules (poussières ou impuretés de l'huile). Un an après la première série de mesures, nous avons réalisé une nouvelle série d'expériences. L'objectif est de compléter les résultats précédents, en mesurant notamment l'épaisseur de silicone à l'intérieur de seringues

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

d'âges différents, et d'observer de plus près la bande texturée présente à mi-hauteur des seringues de 2,25 mL.

2.3 Seconde série de mesures

Lors de cette seconde campagne de mesure, nous observons les couches de silicone de seringues de 1 mL âgées de 6 mois et d'environ 4 ans. Pour chaque lot, des mesures précises d'épaisseur sont réalisées au rapID pour cinq seringues, permettant de comparer les seringues d'âge différent.

Par ailleurs, nous examinons également au rapID des seringues provenant du même lot que celle de la figure 2.5a, âgées à présent de plus de trois ans. La boîte stérile dans laquelle étaient conservées ces seringues a été ouverte un an plus tôt, puis refermée de façon non hermétique : nous cherchons à savoir si cela a eu une influence sur le vieillissement des seringues.

Enfin, nous observons une vingtaine de seringues de 2,25 mL afin de mieux comprendre en quoi consiste la bande texturée. Ces seringues proviennent du même lot que celles étudiées l'année précédente, mais sont issues d'autres boîtes scellées hermétiquement après fabrication.

2.3.1 Faiblesse du rapID

Au cours de ces séries de mesures, nous avons fait une observation surprenante : les courbes d'épaisseur fournies par le RapID semblent continues par morceaux. Il arrive que l'épaisseur mesurée chute brutalement à des valeurs de l'ordre de la centaine de nanomètres, alors qu'elle est partout ailleurs comprise entre 200 et 350 nm. Considérons ainsi la figure 2.10 : la courbe bleue correspond à une colonne de données fournies par le rapID, soit à une ligne de 200 points mesurés parallèlement à l'axe de la seringue. Puisque l'observation directe de la couche de silicone ne trahit pas la présence de trous, les mentions « LOD » ont été remplacées par des épaisseurs de 80 nm.

Autour de $X = 20$ mm et $X = 30$ mm, l'épaisseur mesurée pendant quelques millimètres est $h \approx 90$ nm, alors que les épaisseurs mesurées de part et d'autre de ces régions sont comprises entre $h = 270$ et 290 nm. Nous pouvons également observer les images fournies par la caméra du RapID au cours de la série de mesures. Sur ces images, nous n'observons pas de discontinuités soudaines de l'épaisseur ; par ailleurs, les teintes de Newton visibles correspondent à des épaisseurs comprises entre 250 et 300 nm, y compris là où les mesures indiquent une épaisseur de 90 nm.

Nous interprétons donc cette observation comme découlant d'un défaut de l'appa-

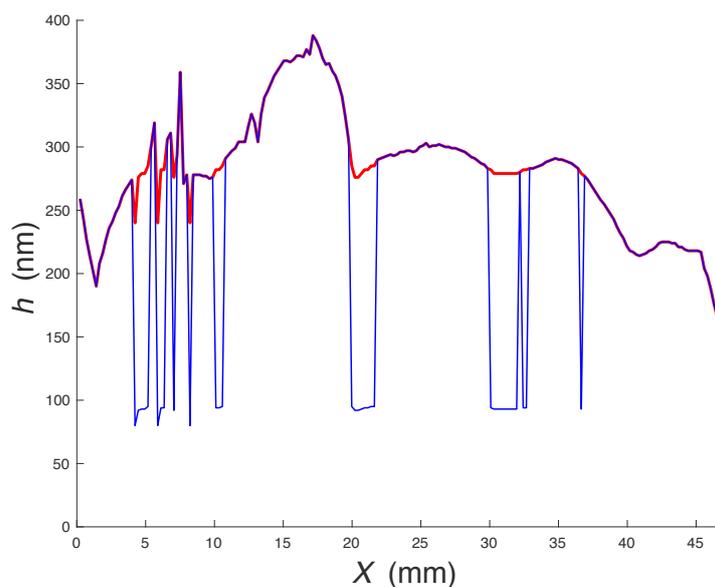


FIGURE 2.10: Épaisseur de la couche de silicone mesurée en 200 points à l’intérieur d’une seringue jeune, sur une ligne allant de la collerette (à gauche) à l’aiguille (à droite). La courbe bleue correspond aux données fournies par le rapID, à ceci près que la mention « LOD » y est remplacée par une hauteur de 80 nm. Pour obtenir la courbe continue rouge, nous avons multiplié par trois les épaisseurs inférieures à 100 nm.

reil. En effet, le capteur spectral du RapID perçoit une courbe d’intensité lumineuse en fonction de la longueur d’onde, $I(\lambda)$; il trace alors sur cette courbe expérimentale une courbe théorique, ajustant au mieux les maxima et minima d’intensité de sorte que les deux courbes soient le plus similaires possible. Malheureusement, nous ne disposons ni de la plage de longueur d’onde sur laquelle est effectuée cette mesure d’intensité lumineuse, ni de la formule théorique utilisée, ni non plus de la technique d’ajustement utilisée. Cependant, la figure 2.11 présente un schéma inspiré de la fenêtre du RapID montrant les courbes expérimentale et théorique ajustée par le logiciel pour $h \approx 280$ nm.

Sur cette figure, la droite pointillée correspond à l’intensité lumineuse normalisée mesurée en l’absence d’interférences. Puisque les rayons lumineux sont réfractés dans la couche de silicone, la courbe expérimentale présente une succession de maxima et de minima locaux. Même si nous ne connaissons pas exactement la plage de longueur d’onde $\Delta\lambda$ sur laquelle les mesures d’intensité sont effectuées, nous savons que la source lumineuse éclairant la seringue émet une lumière blanche : il est donc vraisemblable que le spectre étudié corresponde aux longueurs d’onde visibles, du bleu (à gauche du graphe 2.11) au rouge (à droite). La courbe a un maximum dans le bleu et un autre dans le rouge, avec un minimum dans les tons vert et jaune : la lumière résultant de cette interférence lumineuse apparaît donc violette. Cela cor-

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

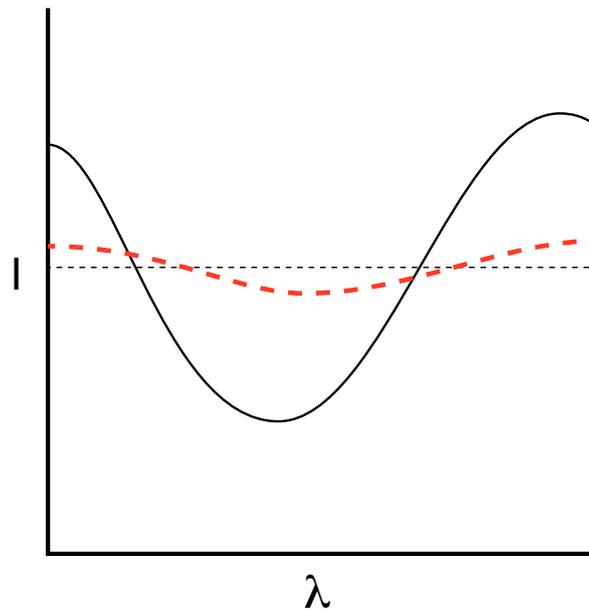


FIGURE 2.11: Schéma de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde après interférence dans une couche de silicone d'épaisseur $h \approx 280$ nm (courbe noire). La droite pointillée noire correspond à l'intensité lumineuse moyenne en l'absence d'interférences. Quant à la courbe d'ajustement incorrecte appliquée par le logiciel du RapID, elle est tracée en pointillés rouges.

respond bien à la teinte de Newton obtenue pour $h \approx 280$ nm.

Pour la plupart des mesures, le programme du RapID fait correspondre à cette courbe expérimentale une courbe théorique se superposant presque parfaitement aux mesures expérimentales d'intensité. Ici, cependant, la courbe théorique (en pointillés rouges) a une amplitude bien inférieure à la courbe expérimentale ; par ailleurs, ses extrema sont décalés vers la droite, donc vers les longueurs d'onde élevées. Puisque l'amplitude des variations est plus faible, cela correspond à une couleur moins saturée. Et puisque le pic d'intensité dans le bleu est plus étalé, et celui dans le rouge moins large que dans le cas précédent, la couleur résultant de cette interférence doit être plus proche du bleu : la courbe théorique correspond donc à un gris ardoise, soit à la teinte de Newton associée à $h \approx 90$ nm.

Ces deux courbes présentent des maxima et minima similaires : si le logiciel ajuste la courbe théorique aux mesures expérimentales en se fondant sur ces points, plutôt que sur une correspondance de l'ensemble de la courbe, cela explique la sous-estimation de l'épaisseur. Ce problème ne se pose plus aux épaisseurs supérieures à 300 nm, pour lesquelles d'autres extrema apparaissent, ni pour les épaisseurs inférieures à 240 nm : les courbes similaires correspondent alors à des épaisseurs inférieures à la limite de détection de l'appareil.

Quant au fait que cette erreur soit uniquement apparue lors de la seconde série d'expériences, nous pouvons l'expliquer par un vieillissement de l'ampoule ou du système de détection du RapID. L'intensité lumineuse $I(\lambda)$ perçue est alors différente de sa valeur théorique, au point que le logiciel considère que la courbe correspondant à une épaisseur $h \approx 90$ nm est une meilleure approximation de la courbe obtenue.

Sans entrer dans les détails des calculs d'intensité lumineuse, nous constatons qu'un facteur multiplicatif unique $f = 3$ appliqué à ces épaisseurs faibles permet de lisser la courbe $h(X)$ en remplaçant les valeurs aberrantes par des valeurs plus réalistes. Le résultat de cette opération est la courbe rouge visible sur la figure 2.10. Si nous l'observons en $X = 20$ mm ou $X = 30$ mm, nous remarquons cette fois que les discontinuités ont totalement disparu. Dans la suite de ce chapitre, les cartes d'épaisseur de la couche de silicone seront systématiquement traitées de la sorte là où de telles aberrations apparaissent.

2.3.2 Seringues d'âge différent

2.3.2.1 Seringues âgées

La date exacte de siliconisation des seringues les plus âgées que nous avons observées n'est pas connue, mais nous savons que ces seringues ont été livrées à Sanofi en 2016. Puisqu'elles ont vraisemblablement été siliconisées au moins un an plus tôt, nous estimons leur âge en 2019 à quatre ans – au lieu de 2 à 3 ans pour les premiers lots étudiés, ce qui justifie le terme « âgé » que nous leur réservons.

Les images au RapID de la couche de silicone de ces seringues âgées sont similaires à celles qui sont décrites au paragraphe 1.2.2.4, pour une seringue de 1 mL âgée d'environ trois ans : la couche de silicone ne présente que peu de défauts ponctuels (gouttes et trous). Elle a un aspect en « tôle ondulée » dû à une succession de coulures d'une fraction de millimètre de large et quasi-parallèles à l'axe de la seringue (image 2.12a). Ces coulures proviennent parfois des défauts de la couche de silicone : une goutte plus épaisse engendre, sous l'action du drainage gravitaire, une coulure qui descend vers la collerette (image 2.12b), tandis qu'un trou conduit à la formation d'une « anti-coulure », zone en sous-épaisseur (image 2.12c).

La couche est plus mince du côté de l'aiguille, où l'épaisseur devient de l'ordre de la limite de détection de l'interféromètre (image 2.12d), sans pour autant que des trous ne s'y forment. Pour ces seringues, la majorité des zones en limite de détection correspond à des épaisseurs légèrement inférieures à 80 nm. À mesure que

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

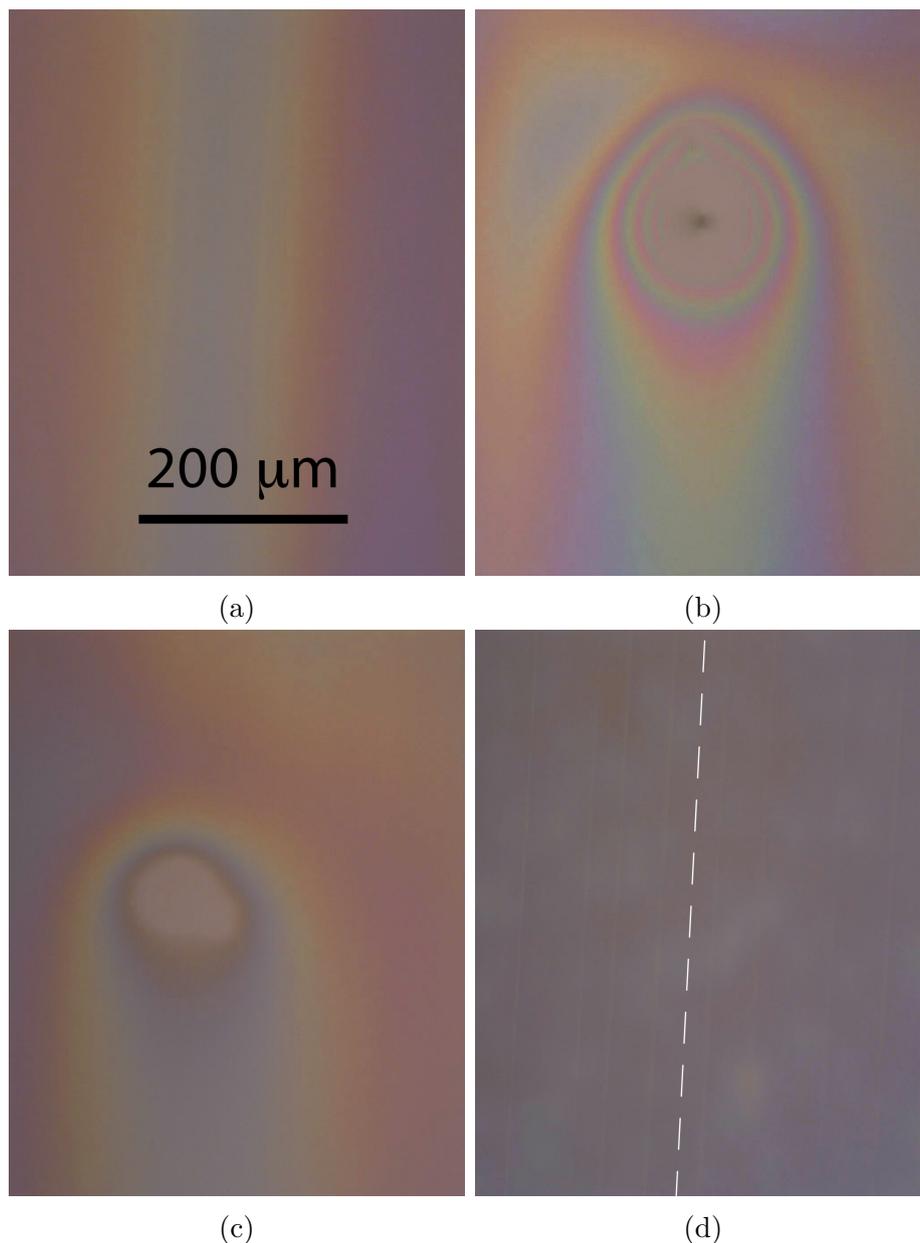


FIGURE 2.12: Quatre images de la couche de silicone à l'intérieur de seringues Omnipi 1 mL âgées. L'échelle commune est indiquée sur la figure (a) ; à chaque fois, le haut de l'image est dirigé vers l'aiguille, tandis que le bas est plus proche de la collerette. (a) : Couloires parallèles, présentes sur la majorité de la surface interne de la seringue. (b) : Goutte plus épaisse de silicone engendrant une coulure. (c) : Trou dans la couche de silicone, engendrant une « anti-coulure » moins épaisse que la couche environnante. (d) : Aspect de la couche de silicone là où elle est la plus mince, près de l'aiguille. La droite pointillée indique la direction des fines rainures (difficilement) visibles sur cette image ainsi que sur la photo (a).

l'on s'approche de la collerette, l'épaisseur moyenne de silicone augmente, comme nous pouvons le constater sur la figure 2.13. Au voisinage immédiat de la collerette ($X < 5$ mm), il y a une forte accumulation d'huile de silicone. L'échelle colorée de

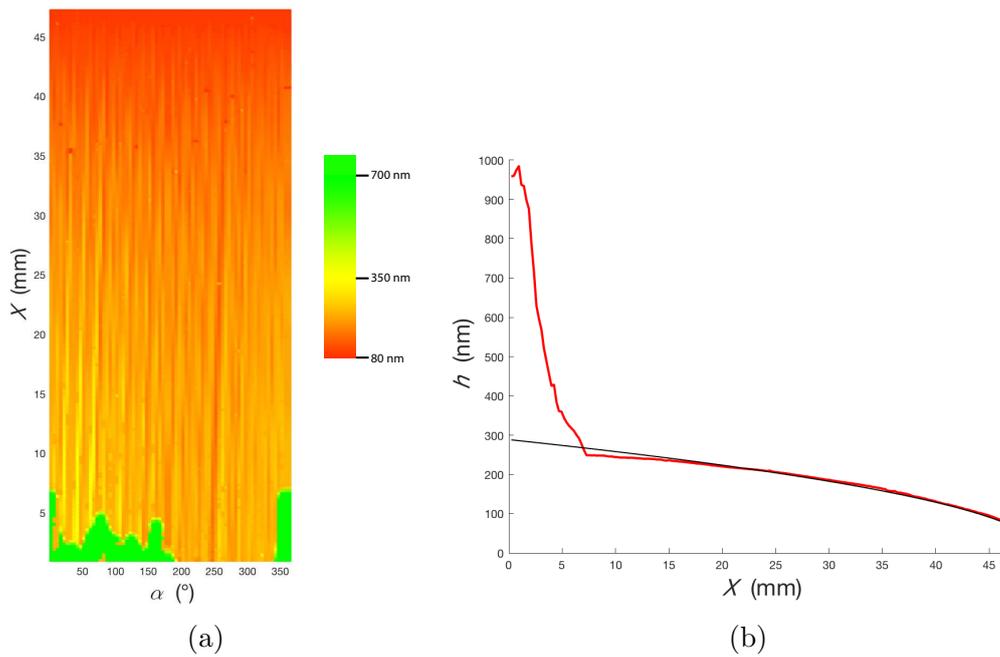


FIGURE 2.13: (a). Carte de l'épaisseur de la couche de silicone dans une seringue de 1 mL « âgée », où les incohérences de la mesure ont été corrigées comme indiqué au paragraphe 1.4.1. L'échelle d'épaisseur est placée à droite de la carte. (b). Épaisseur moyenne de la couche de silicone en fonction de X . La courbe théorique, en noir, correspond à l'équation 2.2 au temps $t \approx 6.10^7$ s.

la figure 2.13a est choisie pour donner plus de clarté à la figure en se restreignant à $h < 700 \mu\text{m}$, mais ne permet pas de déterminer avec précision l'épaisseur de silicone accumulée. Cependant, le RapID nous donne accès à des épaisseurs pouvant atteindre quelques microns : la figure 2.13b indique que l'épaisseur moyenne vaut $1 \mu\text{m}$ près de la collerette. Localement, l'épaisseur mesurée par le rapID dépasse parfois même $3 \mu\text{m}$. La présence d'un excédent d'huile près de la collerette est une signature de l'âge des seringues.

La quantité de silicone accumulée près de la collerette varie d'une seringue à l'autre, sur les cinq dont nous avons étudié les cartes de répartition du silicone ; celle présentée sur la figure 2.13a est dans la moyenne. Il y a souvent autant de silicone dans les 10 millimètres les plus proches de la collerette que dans tout le reste de la seringue, une accumulation d'ailleurs visible à l'œil nu. A priori, cette accumulation ne devrait pas poser de problèmes lors de l'injection du contenu de la seringue, puisque la position initiale du piston en début d'injection est située plus loin à l'intérieur du réservoir. Loin de la collerette, nous retrouvons bien le profil parabolique d'épaisseur attendu en présence de drainage gravitaire. Le temps d'attente correspondant à la courbe théorique tracée sur la figure 2.13b est $t \approx 6.10^7$ s ≈ 2 ans, une valeur du même ordre de grandeur, mais tout de même inférieure à la durée réelle ($t \sim 4$ ans).

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

Nous observons enfin, sur les figures 2.12a et 2.13a, que les coulures parallèles ne sont pas parfaitement verticales : toutes sont inclinées d'un angle d'environ $1,5^\circ$, formant autour de l'axe de la seringue des spirales au pas de vis largement supérieur à la longueur du réservoir. Ce phénomène ne peut pas être dû à une inclinaison de la seringue lors du stockage, puisque les coulures ne seraient alors pas parallèles, mais simplement déviées dans la direction de la gravité.

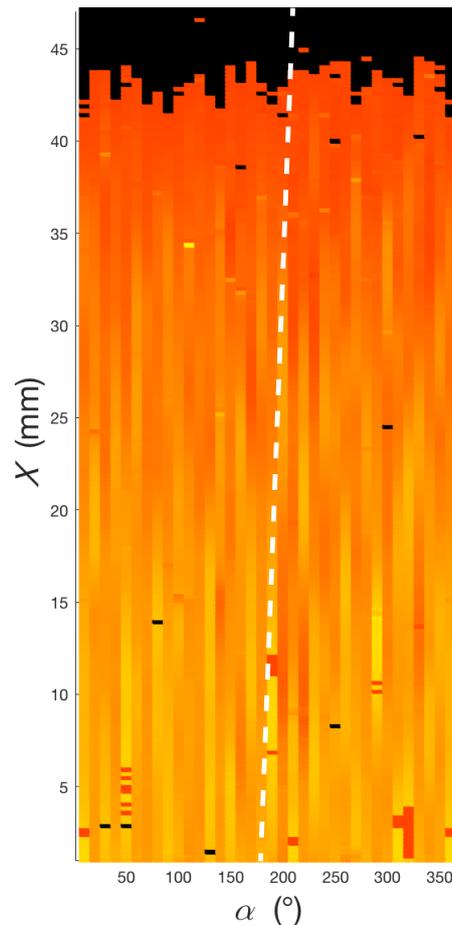


FIGURE 2.14: Carte de la répartition du silicone de la figure 2.5a, obtenue un an auparavant. La ligne pointillée indique l'inclinaison des coulures.

L'inclinaison des coulures est présente sur toutes les seringues de 1 mL, y compris pour la première série de mesures : sur l'image 2.14, considérons par exemple le motif de trois coulures épaisses alternant avec deux « anti-coulures » minces situées aux environs de 200° . Une ligne pointillée blanche permet de mieux visualiser ces coulures. Entre $X \approx 10$ mm et $X \approx 30$ mm, ce motif est translaté d'un pixel, soit de $550 \mu\text{m}$. Sur la figure 2.13a, la zone mince située aux environs de 250° est inclinée du même rapport : lorsque l'on avance de 20 mm le long de l'axe de la seringue,

elle se décale de 0,5 mm environ selon le périmètre, soit un angle d'inclinaison de $1,5^\circ$.

Afin de comprendre l'origine de cette inclinaison, observons de plus près les images de la couche de silicone, en particulier la photo 2.12d. Une dizaine de fines lignes parallèles et légèrement inclinées par rapport à la verticale traversent l'image. Un trait pointillé blanc parallèle aux lignes a été tracé sur l'image. Ces lignes sont présentes sur toute la longueur de la seringue, plus ou moins visibles en fonction de l'épaisseur de la couche de silicone, et leur inclinaison correspond à celle des coulures.

Étant donné leur échelle et leur symétrie, ces lignes ne peuvent être situées à la surface de la couche de silicone, puisque la tension de surface les aurait fait disparaître. Il s'agit donc d'une texturation de la surface du verre, vraisemblablement apparue lors de la formation des cannes. Après dépôt du silicone, ces fines textures parallèles dirigent l'étalement des gouttes d'huile et orientent les coulures par rapport à la verticale. Nous verrons une preuve directe de l'existence de ces textures au chapitre 4.

2.3.2.2 Seringues jeunes

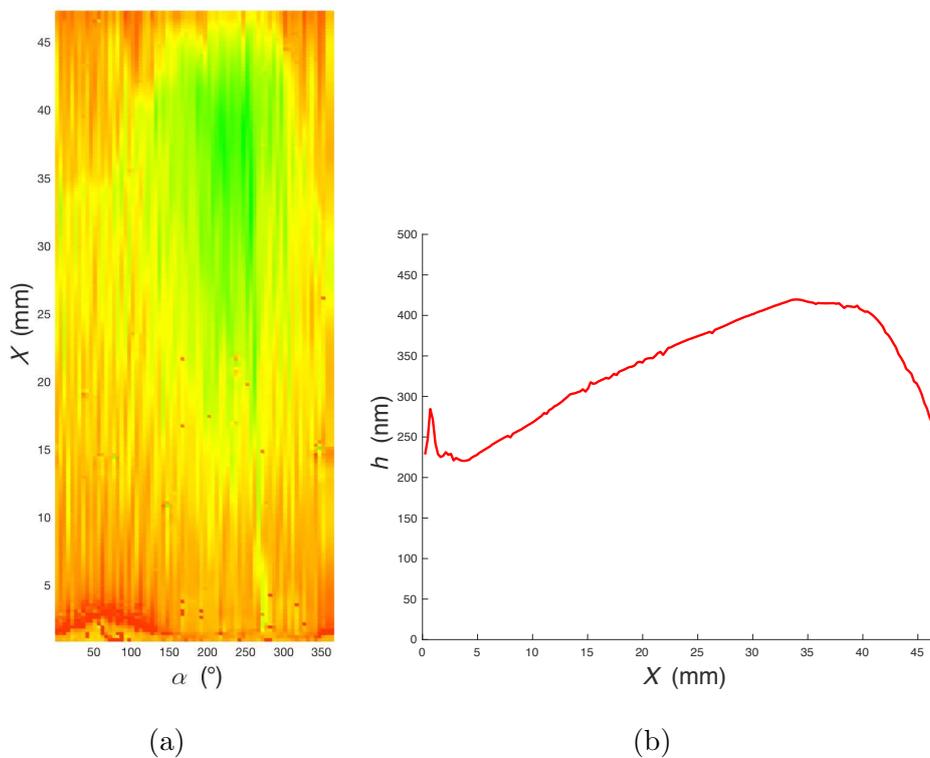


FIGURE 2.15: (a). Carte de l'épaisseur de la couche de silicone pour une seringue jeune de 1 mL. L'échelle d'épaisseur est la même que sur la figure 2.13a. (b). Épaisseur moyenne de silicone en fonction de X .

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

Nous observons à présent des seringues de 1 mL siliconées six mois avant leur observation au rapID. De même que pour les seringues âgées, les cartes de répartition du silicone de 5 seringues sont tracées avec précision, tandis qu'une douzaine d'autres seringues provenant du même lot sont observées plus qualitativement afin de vérifier que celles dont nous mesurons l'épaisseur avec précision ne soient pas des exceptions.

La figure 2.15a est l'une des cartes ainsi tracées. La répartition du silicone y est très différente de celle dans les seringues plus âgées : le profil d'ensemble n'est pas caractéristique du drainage gravitaire. Il y a une plus grande quantité de silicone entre $X = 20$ mm et $X = 45$ mm que dans le centimètre le plus proche de la collerette. Sur l'ensemble de la surface intérieure, la quantité de silicone est d'ailleurs très élevée, comme nous le constatons sur le graphe 2.15b, où l'épaisseur moyenne est toujours supérieure à 200 nm. Près de la collerette, cependant, nous observons de façon récurrente une zone où la couche de silicone est absente ; la figure 2.16 montre une image de cette région.

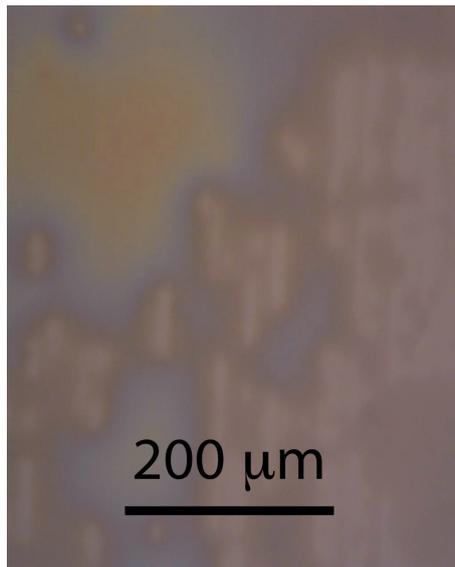


FIGURE 2.16: Image de la couche de silicone à proximité de la collerette d'une seringue jeune. Cette zone apparaît à présent à la fois inhomogène et très appauvrie en silicone.

La moitié de la zone visible sur cette image n'est pas couverte de silicone (zones blanches) ; les trous semblent alignés selon les rainures texturant le verre. Là où le silicone est bien présent, son épaisseur reste faible, souvent inférieure à la limite de détection du rapID.

Dans ces seringues siliconées 6 mois plus tôt, la couche de silicone ne présente pas encore l'aspect caractéristique du drainage gravitaire : c'est vraisemblablement

dû au fait que son épaisseur initiale n'est pas homogène, et que la gravité n'a pas eu le temps d'agir pleinement. En particulier, il est possible que la région appauvrie en silicone, près de la collerette, n'ait tout simplement pas été siliconée, au contraire de la zone verte sur la figure 2.15a où il y a eu dépôt d'un excès de gouttelettes. L'utilisation du RapID à temps « court » permet donc de diagnostiquer la qualité du dépôt d'huile, et elle confirme le fort impact du temps de vieillissement des seringues sur la qualité du dépôt.

2.3.2.3 Similarités et différences

Dans toutes les seringues observées, jeunes ou vieilles, nous avons constaté la présence de très peu de défauts ponctuels (gouttes ou trous) : sur la majorité de la surface interne des seringues, les variations d'épaisseur se produisent à des échelles comparables au pas du maillage de mesures. Sur toutes les seringues, en particulier là où la couche de silicone est mince, nous observons par ailleurs la présence de rainures parallèles canalisant le drainage de l'huile de silicone similaires à celles observées dans les seringues âgées.

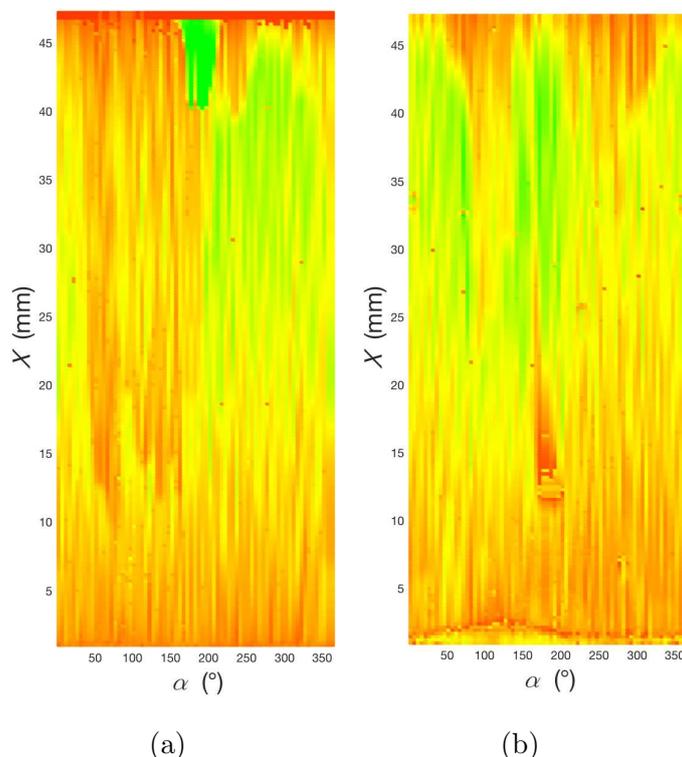


FIGURE 2.17: Autres exemples de cartes d'épaisseur de la couche de silicone dans des seringues jeunes de 1 mL. L'échelle colorée est la même que précédemment.

La couche de silicone n'a cependant pas le même aspect selon que les seringues ont été siliconées six mois ou quatre ans plus tôt. Pour les seringues les plus âgées,

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

elle a, en haut du profil, la forme parabolique caractéristique du drainage gravitaire, tandis que l'huile drainée s'accumule à proximité de la collerette. En revanche, l'aspect des seringues jeunes est plus variable : l'huile de silicone est le plus souvent absente du voisinage immédiat de la collerette et sa répartition dans le reste de la seringue présente de fortes inhomogénéités.

Nous appuyons ce propos avec les cartes d'épaisseur de deux autres seringues jeunes (figure 2.17). Sur ces images, comme sur la figure 2.15a l'aspect de la couche de silicone n'est pas uniforme à X constant, ce qui confirme le caractère non homogène du dépôt. Sur la figure 2.17a, l'épaisseur de silicone en $X \approx 35$ mm est ainsi d'environ 250 nm dans la moitié gauche de la carte et elle est deux fois plus élevée dans la moitié droite.

2.3.3 Vieillesse au contact de l'air ambiant

Une seringue provenant du même lot que celle de la figure 2.5 a été observée au rapID un an plus tard. Durant ce temps de stockage, elle était placée aiguille vers le haut, de sorte que l'huile de silicone coule classiquement vers sa collerette ; la boîte contenant cette seringue était fermée de façon non hermétique par une feuille de papier. Sur la figure 2.18 sont placées côte-à-côte les cartes d'épaisseur de silicone de la figure 2.5a et de cette seringue âgée d'un an de plus.

Dans les deux cas, la couche de silicone est plus mince du côté de l'aiguille que du côté de la collerette. Les zones noires en haut des images 2.18a et 2.18b correspondent le plus souvent à une couche d'épaisseur légèrement inférieure à 80 nm (zones noires), mais toujours présente. Près de la collerette, les épaisseurs sont également similaires : de l'ordre de 230 nm pour la seringue jeune et de 210 nm pour la seringue plus âgée.

Cependant, il y a aussi des différences. La plus visible est que la carte 2.18b présente un aspect « rugueux », qui n'est pas sans rappeler la bande texturée des seringues de 2,25 mL. Les images obtenues lors des mesures d'épaisseur de silicone dans cette seringue de 1 mL sont d'ailleurs très similaires à l'image 2.1e : l'épaisseur varie sur une échelle inférieure au pas du réseau de mesures. Par ailleurs, l'observation des images fournies par la caméra révèle la présence de gouttes et de trous en nombre nettement plus élevé dans la seringue la plus âgée.

D'autres seringues ayant vieilli dans les mêmes conditions présentent des aspects similaires : la couche de silicone a toujours, dans l'ensemble, un profil parabolique

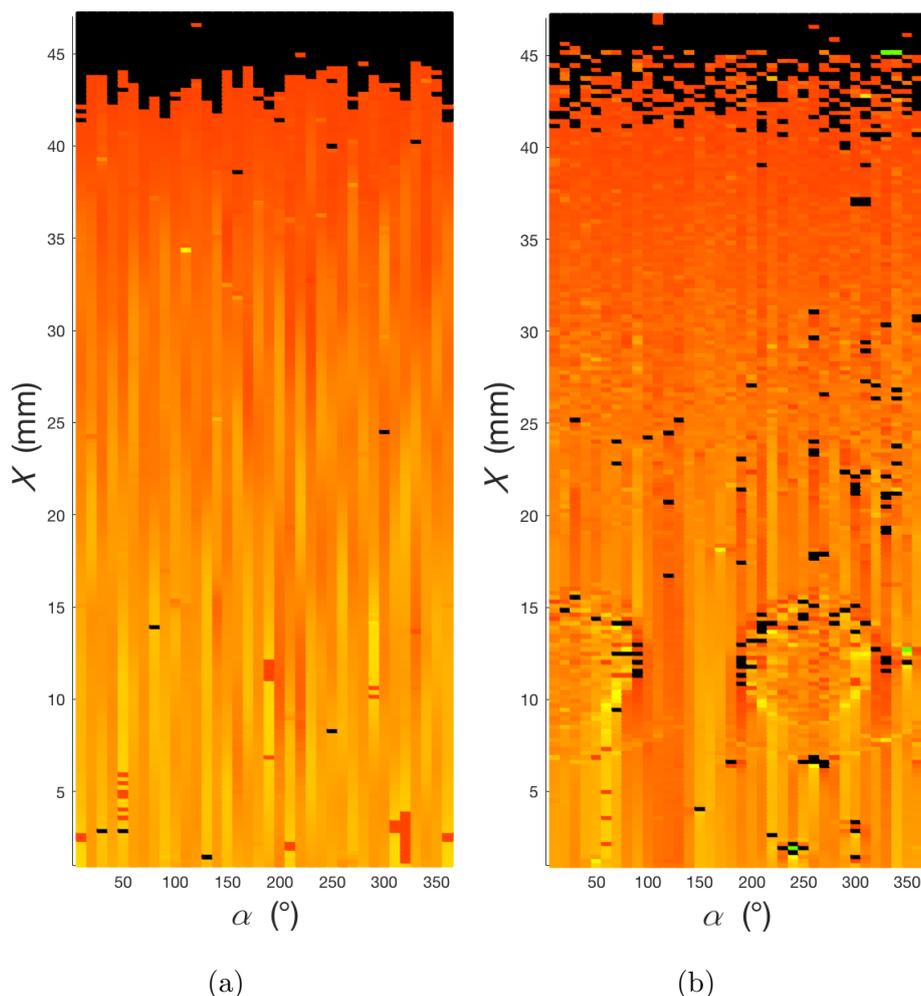


FIGURE 2.18: (a). Carte de l'épaisseur de la couche de silicone pour une seringue de 1 mL, identique à la figure 2.5a. (b). Carte de l'épaisseur de la couche de silicone d'une seringue provenant du même lot mais âgée d'un an de plus et stockée aiguille vers le haut dans une boîte non hermétique. L'échelle colorée de ces deux images est la même que précédemment.

issu du drainage gravitaire, mais elle est plus rugueuse que pour les seringues n'ayant été au contact de l'air ambiant que pendant un court laps de temps. Cette rugosité, observée uniquement pour des seringues ayant été longtemps au contact d'une atmosphère contenant des poussières, est donc vraisemblablement due au dépôt de particules sur la couche de silicone. L'hypothèse faite sur la nature de la bande texturée présente dans les seringues de 2,25 mL trouve donc ici une forme de confirmation.

2.3.4 Observation de la bande texturée

Nous cherchons à présent à caractériser la bande texturée située à l'intérieur des seringues de 2,25 mL. L'idéal serait d'observer directement la surface du verre d'une

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

seringue présentant une telle bande, au profilomètre ou par microscopie électronique.

Pour cela, nous observons une trentaine de seringues au RapID : vingt proviennent du même lot de seringues que celles observées plus tôt (dans lesquelles nous avons constaté la présence d'une bande texturée) mais d'une boîte différente, et les dix autres d'un lot plus jeune.

Or, parmi ces seringues, aucune ne présente plus de bande texturée semblable à celles précédemment observées. Les quelques rugosités (trous et gouttes) sont à présent uniformément réparties sur toute la surface, comme dans les seringues de 1 mL (figure 2.19). Certaines de ces seringues sont marquées à mi-hauteur d'un fin anneau peu couvert de silicone similaire à celui présent à $X = 20$ mm sur la carte 2.2, mais la plupart des seringues de 2,25 mL de de cette série de mesures sont semblables à celle que montre la figure 2.19.

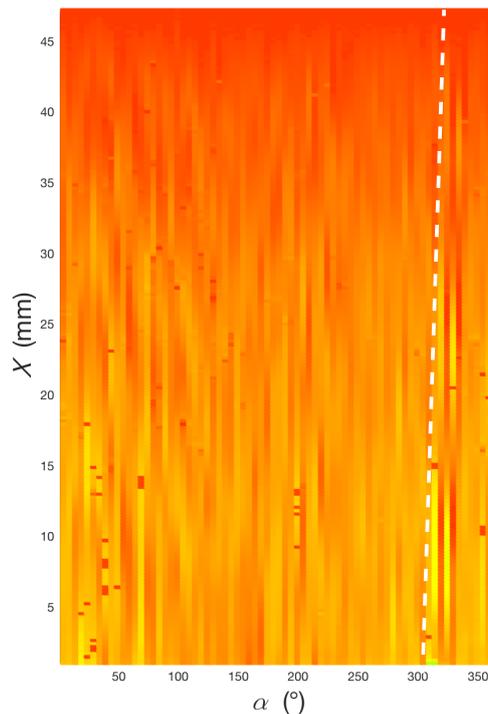


FIGURE 2.19: Carte de répartition du silicone à l'intérieur d'une seringue de 2,25 mL provenant du même lot de production que celles conduisant à l'observation d'une bande texturée, mais issue d'une boîte différente. La bande texturée n'est ici plus présente. L'échelle colorée est la même que pour les cartes précédentes.

En l'absence de bande texturée, la répartition du silicone est très similaire à ce qu'il se passe à l'intérieur des seringues de 1 mL : l'épaisseur moyenne correspond à celle attendue lors d'un drainage gravitaire, et il y a peu de défauts ponctuels

CHAPITRE 2. SERINGUES SILICONÉES

dans la couche de silicone. Ces seringues de 2,25 mL engendrent également les coulures légèrement obliques mises en évidence dans les seringues de 1 mL – comme le montre par exemple sur l’image 2.19 l’alternance des deux coulures épaisses et des deux minces entre $\alpha = 300^\circ$ et 350° , qui est légèrement inclinée par rapport à la verticale. Un trait pointillé blanc a été tracé sur la figure afin de favoriser l’observation de cette inclinaison.

Le fait que nous ne réussissions pas à observer de nouveau la bande texturée signifie que ce phénomène était propre à la boîte contenant les seringues observées un an auparavant. Il est donc probable que la bande texturée ne corresponde pas à une rugosité sous-jacente du verre, mais à des conditions de stockage différentes au sein d’un même lot de fabrication.

Considérons par ailleurs la carte de répartition du silicone 2.18b obtenue pour une seringue ayant été stockée à l’air libre. La rugosité qu’elle présente est très similaire à celle de la bande texturée ; or, nous savons que ces rugosités sont dues au stockage des seringues. Il est donc plus probable que les bandes texturées observées soient dues à des poussières déposées sur la surface du silicone qu’à des textures du verre. Ceci montre que l’observation au RapID est aussi un outil de diagnostic d’un stockage non rigoureux : la présence de contaminants (poussière) susceptibles d’altérer la qualité du produit injectable y est décelée grâce à leur impact sur la topographie de la couche de silicone.

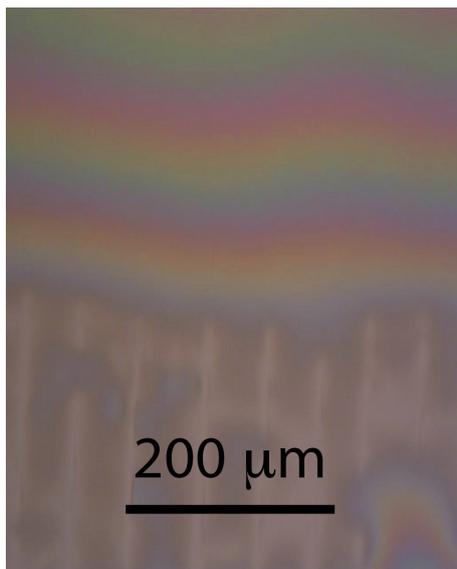


FIGURE 2.20: Image de la couche de silicone au niveau de l’anneau peu couvert de silicone.

Nous avons aussi vu que certaines seringues de 2,25 mL ne présentant pas de

2.3. SECONDE SÉRIE DE MESURES

bande texturée sont néanmoins pourvues d'un anneau pauvre en silicone. Lors du drainage gravitaire, l'huile de silicone provenant de la partie supérieure de la seringue vient s'accumuler en amont de cet anneau, comme nous le voyons sur l'image 2.20 : les interférences lumineuses visibles dans la partie supérieure de l'image indiquent la présence d'une surépaisseur (plusieurs centaines de nanomètres) retenue par l'anneau. Mais, contrairement au cas des bandes texturées, cette zone plus épaisse est lisse.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes penchés sur l'état de la couche de silicone après stockage. L'observation de cette couche a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes physiques et paramètres influant sur l'état final des seringues. Ainsi, nous avons pu établir que l'aspect d'ensemble de la couche de silicone est déterminé par son drainage gravitaire au cours du temps de stockage. La structure en coulures parallèles, quant à elle, est liée à différents facteurs : la présence de poussières autour desquelles s'accumulent des « gouttes » de silicone, mais également la texturation de la surface du verre par des lignes parallèles.

Nous proposons également une explication à la présence d'une bande texturée dans certaines seringues de 2,25 mL. Supposons qu'initialement, les seringues aient été au contact d'une atmosphère chargée en poussières. Celles-ci se déposent alors uniformément sur toute la surface de l'huile. Lors du stockage, le silicone s'écoule lentement vers le bas ; puisque les impuretés se sont déposées à l'interface libre silicone/air, elles sont entraînées vers le côté de la collerette. Dans certaines seringues, cependant, il y a un anneau peu fourni en silicone situé environ à mi-hauteur et probablement dû à une siliconisation non uniforme du réservoir. L'huile provenant du côté de l'aiguille y reste bloquée jusqu'à ce que ces points de percolation s'y forment. Lorsque la seringue a été exposée à des poussières au début de son stockage, celles-ci forment alors la bande texturée observée lors de la première série de mesures.

Nous avons enfin été amenés à mettre en évidence quelques limites du rapID Layer Explorer, un appareil souvent utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour mesurer les épaisseurs de couches de silicones, et à proposer des solutions pour y remédier.

Chapitre 3

Gouttes et coulures

Sommaire

3.1	État de l'art	61
3.1.1	Tension de surface	61
3.1.2	Loi de Young-Dupré	61
3.1.3	Différents types de mouillage	62
3.1.4	Surfaces réelles	63
3.1.5	Étalement d'une goutte sur une surface horizontale	63
3.2	Dispositif expérimental	68
3.2.1	Matériel utilisé	68
3.2.2	Système optique	69
3.3	Expériences à volume constant	72
3.3.1	Expériences sur une lame de microscope	72
3.3.2	Vitre inclinée	76
3.4	Modèle	79
3.4.1	Simplification de la géométrie	79
3.4.2	Forces en présence	79
3.4.3	Équilibre des forces	82
3.5	Expériences à débit constant	84
3.5.1	Modifications du dispositif expérimental	84
3.5.2	Résultats expérimentaux	84
3.5.3	Modèle théorique	87

CHAPITRE 3. GOUTTES ET COULURES

Dans le chapitre précédent, nous avons pu constater la présence de coulures verticales sur la paroi interne des seringues siliconées. Ces coulures apparaissent par exemple suite au drainage gravitaire d'une couche de silicone d'épaisseur initialement inégale, en présence d'impuretés autour desquelles s'accumule l'huile de silicone. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à un phénomène analogue, visible à une échelle macroscopique : l'évolution d'une goutte de liquide parfaitement mouillant déposée sur une surface inclinée.

Cette fois, nous n'observons plus les nombreuses coulures formées lors du drainage gravitaire d'un film de silicone, mais un seul doigt liquide. La surface de verre ne présente plus non plus de textures, ce qui simplifie encore le système. La majorité des expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées par Yumi Inoue lors de son stage au PMMH.

3.1 État de l'art

Avant de nous pencher sur l'observation de coulures d'huile de silicone, nous allons tout d'abord établir quelques définitions, et présenter des résultats obtenus par le passé.

3.1.1 Tension de surface

La tension de surface d'un fluide provient de l'affinité des molécules le composant pour les molécules identiques : le fluide maintient sa cohésion parce que chacune d'entre elles minimise son énergie en étant au voisinage d'autres molécules de fluide. À la surface d'un fluide correspond donc un coût en énergie par unité de surface, que l'on appelle la tension de surface et que l'on note γ . L'énergie totale, intégrée sur l'ensemble de la surface est alors minimale lorsque le fluide adopte une forme sphérique [12]. Tout corps solide possède également une tension de surface, bien qu'il ne puisse en général pas modifier sa forme pour la minimiser.

Enfin, si la tension de surface proprement dite correspond généralement à une interface entre le fluide (ou le solide) considéré et l'air, une tension interfaciale peut être associée à toute interface, que ce soit l'interface eau/verre qui apparaît lorsque des gouttes de pluie tombent sur une vitre ou l'interface huile/vinaigre d'une vinaigrette. La valeur de cette tension interfaciale dépend de l'affinité entre les molécules constituant les deux corps considérés. Par exemple, le vinaigre a plus d'affinité pour l'huile que pour l'air et γ_{vh} (associée à l'interface vinaigre/huile) est donc inférieure à γ_{va} (associée à l'interface vinaigre/air).

3.1.2 Loi de Young-Dupré

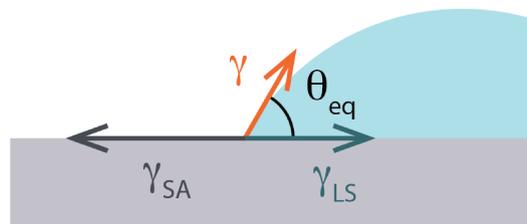


FIGURE 3.1: Schéma des forces linéiques s'appliquant sur la ligne triple, ici entre un solide (gris), une goutte de liquide (bleu) et l'air (blanc). L'équilibre de ces forces dépend de l'angle de contact θ_{eq} .

La tension de surface étant une énergie par unité de surface, elle peut aussi s'ex-

primer comme une force par unité de longueur. Lorsqu'une goutte d'un liquide non volatil entourée d'air (ou de tout autre fluide) est déposée sur un solide, trois interfaces entrent en jeu : les interface liquide/air, liquide/solide et solide/air ; chacune d'elles possède sa propre tension de surface, respectivement $\gamma_{LA} = \gamma$, γ_{LS} et γ_{SA} . Chacune de ces interfaces tend à minimiser sa surface, et tire donc sur la ligne triple où sont présentes les trois phases considérées. La figure 3.1 montre un schéma des forces en présence. Projeté sur l'axe horizontal, l'équilibre des forces s'écrit :

$$\gamma_{SA} = \gamma_{LS} + \gamma \cos \theta_{eq} \quad (3.1)$$

soit

$$\cos \theta_{eq} = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{LS}}{\gamma} \quad (3.2)$$

Cette relation porte le nom de loi de Young-Dupré [13]. La valeur de l'angle de contact à l'équilibre θ_{eq} d'une goutte d'un liquide donné sur une surface plane donnée dépend donc directement des valeurs de ces tensions interfaciales. L'interface air/liquide, flexible, peut s'adapter afin que l'équilibre des forces soit respecté, imposant un angle de contact commun à tout le périmètre de la goutte.

3.1.3 Différents types de mouillage

Plus la valeur de γ_{SA} est élevée par rapport à celles des deux autres tensions en présence, plus la goutte sera étalée sur le substrat. Dès lors que γ_{SA} est supérieure à la somme $\gamma_{LS} + \gamma$, le substrat est entièrement couvert d'une couche de liquide : il s'agit d'une situation de mouillage total. À l'inverse, si la valeur de γ_{LS} est élevée par rapport aux autres tensions interfaciales, le liquide tendra à minimiser sa surface au contact du solide et la goutte présentera une forme plus sphérique.

Si le liquide considéré est de l'eau, un substrat sur lequel la goutte d'eau repose sera dit hydrophile lorsque θ_{eq} a une valeur inférieure à 90° et hydrophobe lorsque $\theta_{eq} > 90^\circ$. Par convention, une surface totalement mouillée par l'eau est dite superhydrophile, tandis qu'une surface présentant si peu d'affinités avec l'eau que l'angle de contact est supérieur à 150° est superhydrophobe. Pour tout autre liquide, il n'y a pas réellement de terme consacré, mais rien n'interdit de créer des néologismes : on peut par exemple parler de siliconophobie pour décrire l'état d'une surface ayant peu d'affinité pour l'huile de silicone, ou de supersiliconophilie si l'huile de silicone s'y étale totalement.

3.1. ÉTAT DE L'ART

3.1.4 Surfaces réelles

Les raisonnements précédents supposent les fluides ou le solide constitués de matière parfaitement uniforme, identique aux échelles macroscopique et microscopique. En pratique, ce n'est jamais le cas : observée d'assez près, toute surface présente des irrégularités, qu'il s'agisse d'une rugosité physique, de microscopiques poussières, de molécules d'une autre nature présentes à la surface, et ainsi de suite.

Lorsqu'une goutte de liquide se déplace sur un solide, sa ligne de contact se déplace également, rencontrant ces irrégularités sur son parcours et pouvant s'y accrocher. Selon que la goutte s'étale ou se rétracte, l'angle de contact apparent n'est pas le même : c'est le phénomène d'hystérésis de l'angle de contact [12]. Pour un même système (solide, liquide, air) sont donc en réalité définis deux angles d'équilibre différents, l'angle d'équilibre d'avancée θ_{Aeq} mesuré lorsque la ligne triple est immobile, mais sur le point d'avancer, et, de même, l'angle d'équilibre de recul θ_{Req} . Ces angles vérifient $\theta_{Req} < \theta_{eq} < \theta_{Aeq}$; dès lors qu'elle présente un angle de contact compris entre θ_{Req} et θ_{Aeq} , la ligne triple ne bouge pas.

Hors de cet intervalle, un angle de contact d'avancée θ_A ou de recul θ_R est nécessairement dynamique. Ainsi, lorsqu'une goutte d'un liquide totalement mouillant est déposée sur une surface horizontale, le liquide va s'étaler jusqu'à ce qu'il couvre l'entièreté du substrat, ou bien que le film liquide atteigne une épaisseur nanométrique correspondant à une monocouche de molécules. Lors de cet étalement, le système n'est pas à l'équilibre, et la loi de Young-Dupré n'est pas respectée : la ligne triple présente un angle de contact $\theta_A \neq 0$. Nous allons à présent nous pencher sur la dynamique d'étalement d'une telle goutte.

3.1.5 Étalement d'une goutte sur une surface horizontale

Au cours des quarante dernières années, de nombreux articles ont porté sur l'étalement d'un liquide mouillant sur un substrat horizontal, à différentes échelles de taille et de temps. En fonction des valeurs de ces variables, les forces déterminant l'évolution du système voient leur hiérarchie se modifier, ce qui conduit à l'apparition de régimes d'étalement distincts.

3.1.5.1 Régime de Tanner

Tanner est le premier dont les expériences portent sur l'étalement d'une goutte d'huile de silicone (vérifiant $\theta_{Aeq} = 0$) déposée sur une plaque horizontale de verre [14]. Les gouttes qu'il décrit dans son article ont une taille initiale de l'ordre de la

longueur capillaire λ_c , une viscosité très élevée ($\eta = 1$ à $100 Pa.s$), et l'échelle de temps est choisie de sorte que, hors du voisinage immédiat des bords, les gouttes aient la forme de calottes sphériques. Tanner observe que la courbure de la surface présente une inflexion à proximité des bords; cette courbure inversée induit une dépression de Laplace sur le pourtour de la goutte, favorisant l'étalement du liquide. À cette force motrice résiste la viscosité du liquide dans le coin considéré. L'équation décrivant l'évolution de la goutte peut alors être obtenue à partir de l'équation de Navier-Stokes.

Cependant, nous pouvons aussi prédire cette évolution par un raisonnement en loi d'échelle. La tension de surface tend à faire adopter à la goutte sa forme d'équilibre, définie uniquement par l'angle de contact à l'équilibre θ_{eq} . Toute déviation par rapport à cet équilibre se traduit donc par une force de rappel proportionnelle à γ , et s'appliquant sur tout le périmètre de la goutte, dans le plan horizontal. Cette force peut s'exprimer comme :

$$F_\gamma = 2\pi R\gamma(\cos\theta_{eq} - \cos\theta) \quad (3.3)$$

Donc, pour $\theta_{eq} = 0$ et en considérant des angles θ faibles,

$$F_\gamma \approx \pi R\gamma\theta^2 \quad (3.4)$$

À cette déformation de l'interface résiste la dissipation visqueuse dans l'épaisseur du liquide, intégrée au voisinage de la ligne triple caractérisée par l'angle θ . En un point de coordonnées polaires (r, σ) centrées sur la goutte, cette force visqueuse s'exprime comme :

$$f_L = \frac{\eta V(r, \sigma)}{h(r, \sigma)} \quad (3.5)$$

où $h(r, \sigma)$ est l'épaisseur locale du liquide en (r, σ) , et $V(r, \sigma)$ sa vitesse moyenne. Plus h est faible, ce qui se produit lorsque r se rapproche de R , le rayon de la goutte, plus cette dissipation est importante : elle tend vers l'infini quand r tend vers R . En réalité, lorsque h atteint des valeurs de l'ordre du nanomètre, il n'est plus possible de considérer que le fluide est homogène : les molécules le composant jouent aussi un rôle. Dans notre intégration, cela se traduit par une longueur de coupure moléculaire $h = a \approx 1$ nm en-dessous de laquelle le calcul de la force de friction par la formule 3.5 n'a plus de sens.

Inversement, aux grandes épaisseurs, la friction visqueuse est bien plus faible, et une borne supérieure pour l'intégration de f_L peut être fixée en H , épaisseur

3.1. ÉTAT DE L'ART

maximale de la goutte. Avec r_1 et r_2 les rayons de la goutte correspondant aux épaisseurs minimale et maximale, l'intégrale s'écrit donc :

$$F_L = \int_{r_1}^{r_2} \int_0^{2\pi} f_L r dr d\sigma \quad (3.6)$$

$$= 2\pi \int_{r_1}^{r_2} \frac{\eta V(r)}{h(r)} r dr \quad (3.7)$$

puisque la goutte présente une symétrie cylindrique. Considérons le coin de liquide présenté sur la figure 3.2. Ce coin est alimenté par une réserve infinie de liquide, à droite de la figure : en pratique, cette approximation fonctionne si le coin de liquide ne correspond qu'à la partie de la goutte proche de la ligne de contact. Le coin de liquide étant toujours soumis aux mêmes conditions au cours du temps, sa vitesse de déplacement V est constante et sa géométrie ne change pas. En particulier, l'angle θ ne varie pas avec t . Par ailleurs, puisque nous avons approximé la pente par une valeur constante, et en supposant θ faible, nous obtenons : $r \approx R - \frac{h}{\theta}$. Dès lors,

$$F_L = 2\pi \frac{\eta V}{\theta} \int_a^H \frac{R}{h} dh \quad (3.8)$$

$$= 2\pi R \frac{\eta V}{\theta} \ln \frac{H}{a} \quad (3.9)$$

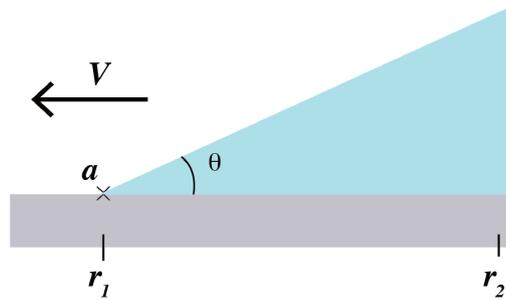


FIGURE 3.2: Coin de liquide (en bleu) caractérisé par son angle de contact dynamique θ , et se déplaçant à la vitesse V .

De l'égalité des forces F_L et F_γ découle l'équation de Cox-Voinov [15] :

$$\theta^3 \sim \frac{\eta V}{\gamma} \ln \frac{H}{a} \quad (3.10)$$

En approximant la goutte entière par un cône de volume $\Omega \sim R^2 H$, avec $\theta = \frac{H}{R}$, cette équation devient :

$$\frac{\Omega^3}{R^9} \sim \frac{\eta}{\gamma} \ln\left(\frac{H}{a}\right) \frac{dR}{dt} \quad (3.11)$$

Le facteur logarithmique varie peu avec H . En effet, pour $H = 1$ mm, $\ln(\frac{H}{a}) \approx 14$, tandis que si nous considérons une goutte bien plus étalée, pour laquelle $H = 1$ μ m, le facteur logarithmique vaut environ 7. $\ln(\frac{H}{a})$ passe du simple au double quand H augmente d'un facteur 1000 : en loi d'échelle, ce logarithme peut donc être supposé constant, $\ln(\frac{H}{a}) = A \approx 10$. Cela permet de simplifier l'équation 3.11, qui peut alors aisément être intégrée, conduisant à la loi de Tanner :

$$R(t) \sim \left[\frac{\gamma \Omega^3}{\eta} \right]^{1/10} t^{1/10} \quad (3.12)$$

L'étalement de la goutte résultant de la compétition de la tension de surface et de la dissipation visqueuse dans l'angle d'avancée se fait donc selon une loi temporelle bien définie, rapide à temps court mais particulièrement lente à temps long. Considérons par exemple une gouttelette d'huile de silicone de volume $\Omega = 1$ mm³, viscosité $\eta = 1$ mPa.s et tension de surface $\gamma = 20$ mN.m⁻¹. Le temps nécessaire pour que le rayon de la goutte atteigne la longueur capillaire $\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ est alors de l'ordre de la seconde.

3.1.5.2 Régime de Huppert

La loi de Tanner donne la valeur du temps auquel le rayon de la goutte en expansion dépasse la longueur capillaire $\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$. Passée cette valeur, le poids du liquide devient un moteur de l'étalement plus fort que sa tension de surface, et les forces s'appliquant dans tout le volume de la goutte l'emportent sur celles qui s'appliquent uniquement sur son périmètre [16]. Dans le coin de liquide décrit sur la figure 3.2, le liquide applique en un point de rayon r une pression $P(r) = \rho g h(r)$. En loi d'échelle, le gradient de cette pression peut s'exprimer comme :

$$p \sim \rho g \frac{H}{R} \quad (3.13)$$

Au déplacement de liquide à l'intérieur de la goutte s'oppose la force de friction visqueuse, qui, en tout point suffisamment éloigné des bords, s'exprime comme : $f_V = \eta \frac{V(r)}{h^2(r)}$, soit en loi d'échelle :

$$f_V \sim \eta \frac{V}{H^2} \quad (3.14)$$

En tenant compte de la conservation du volume, $\Omega \sim HR^2$, l'équilibre de ces forces permet d'obtenir la loi de Huppert [17] :

3.1. ÉTAT DE L'ART

$$R(t) \sim \left[\frac{\rho g \Omega^3}{\eta} \right]^{1/8} t^{1/8} \quad (3.15)$$

L'étalement de la goutte sous l'effet de son poids est donc, à temps long, un peu moins lent que dans le cas capillaire. Cependant, un tel régime d'étalement demeure très lent : pour la gouttelette évoquée au paragraphe précédent ($\Omega = 1 \text{ mm}^3$, $\eta = 1 \text{ mPa.s}$ et $\gamma = 20 \text{ mN.m}^{-1}$), quatre minutes sont nécessaires pour que le rayon passe de λ_c à $2\lambda_c$. Mais pour doubler de nouveau le rayon de la goutte, il faudra ensuite attendre une vingtaine d'heures, et 200 jours de plus pour que le rayon passe de $4\lambda_c$ à $8\lambda_c$.

3.1.5.3 Autres régimes d'étalement

Comme nous avons pu le constater dans les paragraphes précédents, les forces dominantes ne sont pas toujours les mêmes. Lorsqu'une seule force motrice et une seule force résistant au mouvement jouent un rôle non négligeable, alors il est possible d'exprimer la dépendance en temps du rayon de la goutte. Au cours de son étalement, une goutte déposée sur une surface plane passe par différents régimes. Immédiatement après son dépôt, elle rencontre un court régime inertiel, durant lequel l'accélération joue un rôle majeur [18], avant que ne s'imposent les régimes de Tanner et Huppert discutés ci-dessus. Aux temps beaucoup plus longs, un liquide parfaitement mouillant peut s'étaler jusqu'à être assez mince pour que les forces moléculaires ([19],[20]) ne soient plus négligeables, modifiant ainsi le comportement du liquide. Dans certains cas, elles peuvent même bloquer l'étalement, si leur effet est de gonfler la crêpe liquide, comme cela se produit souvent pour un liquide mouillant.

Lorsqu'au lieu d'être plan, le substrat est incliné, les forces s'appliquant à la goutte ne sont plus exactement les mêmes. C'est ce que nous allons étudier dans la suite de ce chapitre.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 Matériel utilisé

3.2.1.1 lame de verre

La goutte de silicone dont nous observons l'évolution est déposée sur une lame de verre inclinée d'un angle $\alpha = 70^\circ$ par rapport à l'horizontale. Dans les premières expériences, il s'agit d'une lame de microscope de format standard (2,6 x 7,6 cm), mais par la suite, nous utiliserons des surfaces plus longues, de dimensions 25 x 5 cm.

3.2.1.2 Huile de silicone

Pour nos expériences, nous utilisons des huiles de silicone polydiméthylsiloxanes de trois viscosités différentes : $\eta = 48, 340$ et 970 mPa.s, partageant la même tension de surface $\gamma = 20.9 \pm 0.2$ mN/m et la même densité $\rho = 965 \pm 5$ kg/m³. Nos expériences sont restreintes à cette gamme de viscosités parce que des huiles moins visqueuses ($\eta = 10$ mPa.s) pourraient s'évaporer [20], faussant ainsi l'estimation du volume instantané des gouttes, tandis que des huiles plus visqueuses mettraient trop de temps pour couler sur toute la longueur de nos lames de verre – les expériences portant sur des gouttes de viscosité 970 mPa.s durant déjà plusieurs heures.

3.2.1.3 Écoulement de l'huile de silicone

L'huile est initialement contenue dans une seringue placée sur un pousse-seringue (AL-1000, World Precision Instruments), ce qui permet d'obtenir un débit d'huile constant. À la sortie de la seringue, le silicone circule dans un tube flexible d'une soixantaine de centimètres de longueur, avant de parvenir à une aiguille, qui dispense un flux d'huile constant au cours du temps. Si l'aiguille est maintenue loin de la surface de verre, elle laisse s'écouler des gouttes de volume contrôlé à intervalle de temps constant. En revanche, si elle est placée au contact de la lame de verre, un flux constant d'huile s'en échappe.

Cependant, lorsque le pousse-seringue est mis en marche, l'établissement de ce régime constant n'est pas instantané. Car si l'huile peut être considérée comme un fluide incompressible, le tube flexible, lui, se dilate lorsque la pression du liquide qu'il contient augmente. Avec une longueur de tube de 60 cm, il est nécessaire d'attendre plusieurs minutes avant que le régime stationnaire ne s'établisse. Le temps d'attente approximatif peut être estimé en mesurant soit les volumes des gouttes de silicone qui se détachent de l'aiguille, soit les intervalles de temps entre deux gouttes

3.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

successives. En effet, le volume des gouttes n'est constant qu'en régime permanent ; et de même, l'intervalle de temps séparant le détachement de deux gouttes successives ne devient régulier qu'au bout d'un certain temps. Puisque notre balance de précision ne peut mesurer les volumes des gouttes qu'avec une précision de 1 mg, cette seconde méthode est la plus précise.

En plus du temps qu'il est nécessaire d'attendre pour atteindre le régime permanent, nous cherchons à obtenir une valeur plus précise du volume des gouttes délivrées. Pour cela, nous laissons les gouttes tomber une à une dans une coupelle placée sur une balance de précision. Au début de l'expérience, quand le pousse-seringue est mis en marche, un chronomètre est lancé, qui nous permettra par la suite de mesurer les intervalles de temps entre deux gouttes successives. Le poids indiqué par la balance est noté après la chute de chaque goutte.

L'analyse des résultats est simple : à partir du moment où l'intervalle de temps entre deux gouttes est constant (à un quart de seconde près, pour tenir compte de l'erreur humaine lors du chronométrage), nous considérons que le régime stationnaire est établi. Afin d'être assurés de la reproductibilité de nos expériences en compensant d'éventuelles différences d'état initial d'une expérience à l'autre, nous attendons par la suite un temps égal à deux fois cette valeur avant de considérer que le régime permanent est établi et de commencer l'expérience proprement dite.

En outre, le volume total d'huile récolté lors de la phase constante, une fois divisé par le nombre de gouttes, donne la valeur du volume d'une seule goutte avec plus de précision que ce qu'une seule mesure permettrait d'obtenir. À une valeur de la pression imposée par le pousse-seringue et un diamètre d'aiguille correspond donc un volume de goutte bien déterminé et très reproductible.

3.2.2 Système optique

La source lumineuse, une dalle LED de 56 x 26 cm, est placée derrière la lame, éclairant la goutte de silicone par en-dessous. De même, la caméra (une μ eye de la marque IDS) est positionnée derrière le substrat, inclinée de sorte que son axe optique soit quasiment perpendiculaire à la lame de verre.

Ainsi, les rayons lumineux qui parviennent jusqu'à la caméra proviennent de la source lumineuse, mais ils ont été réfléchis et réfractés par la lame de verre et l'huile. En effet, les rayons émis par la source et parvenus jusqu'au dispositif expérimental (composé du verre et de l'huile) suivent a priori l'un des quatre trajets décrits sur

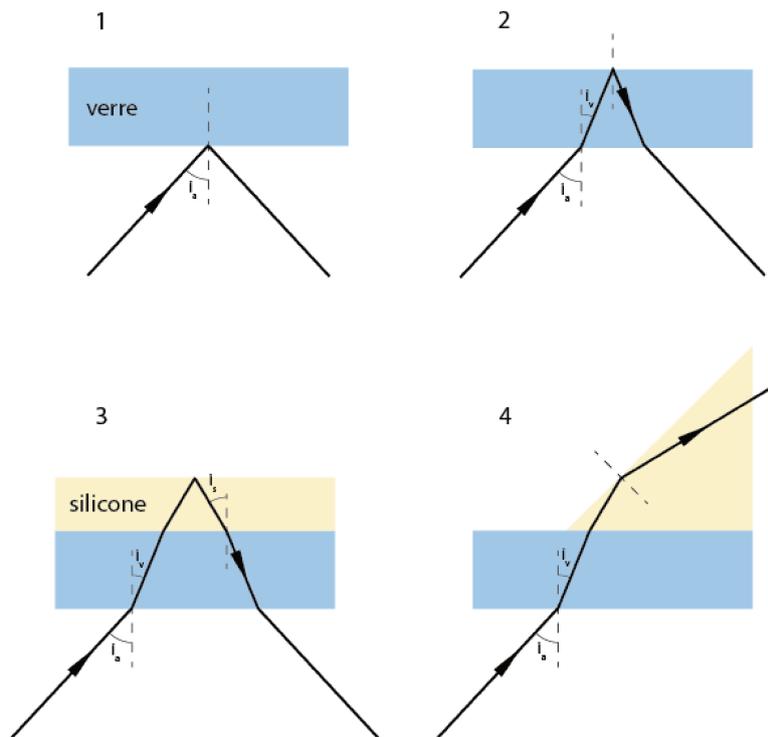


FIGURE 3.3: Quatre trajets que peuvent suivre les rayons lumineux arrivant sur la lame de verre. Le verre (en bleu sur l'image) a un indice de réfraction n_v plus élevé que l'huile de silicone (en jaune), dont l'indice de réfraction n_s est à son tour supérieur à celui de l'air, n_a , ce qui conduit à la relation suivante sur les angles d'incidence : $i_a > i_s > i_v$, par application de la relation de Snell-Descartes. Sur les schémas, les valeurs des angles d'incidence sont exagérées et les épaisseurs des différentes couches ne sont pas à l'échelle.

la figure 3.3 :

(1). Ils ont été réfléchis par la surface inférieure de la lame de verre et sont revenus vers la caméra.

(2). Ils ont été réfractés lors du passage à l'interface air/verre, puis réfléchis à l'intérieur de la lame de verre sur la seconde interface verre/air, avant d'être de nouveau réfractés par la première interface air/verre et de revenir vers la caméra.

(3). Ils ont été réfractés par les interfaces air/verre puis verre/huile, avant d'être réfléchis à l'interface huile/air et de faire ce trajet en sens inverse.

(4). Ils ont été réfractés aux interfaces air/verre puis verre/huile, mais ont atteint l'interface huile/air à un endroit où elle est très inclinée par rapport à la surface de la lame de verre. Les rayons réfléchis n'ont alors pas été renvoyés dans la direction de la caméra, alors qu'ils l'auraient été si l'interface avait été parallèle à la surface du verre.

Pour être plus précis, il faudrait ajouter à ces trajets les cas de réflexions multiples à l'intérieur de la lame de verre ou de la couche de silicone, mais leur influence sur l'image observée peut être négligée.

3.2. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

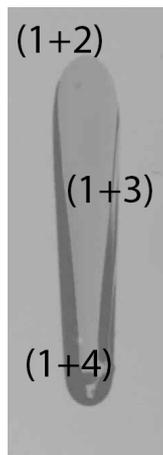


FIGURE 3.4: Image d'une goutte coulant sur une lame de verre inclinée à 70° , peu après son dépôt. On y distingue trois tons de gris différents, correspondant aux trajets indiqués : (1+2) pour le plus clair, (1+3) pour le ton intermédiaire, et (1+4) pour le plus sombre.

Sur les images expérimentales (3.4), nous pouvons observer des régions de trois tons de gris différents. Ces tons correspondent respectivement aux trajets (1+2), (1+3) et (1+4), par ordre de luminosité décroissante. En effet, les rayons ayant effectué le trajet (1) se sont indifféremment réfléchis sur toute la surface de la lame de verre. Ceux ayant suivi le trajet (2), là où le verre n'est pas couvert de silicone, n'ont été que deux fois réfractés, tandis que ceux qui ont suivi le trajet (3) l'ont été quatre fois, perdant à chaque réfraction en intensité lumineuse. Ceci explique que la zone mouillée par l'huile de silicone apparaisse plus sombre sur les images. Enfin, près des bords de la goutte, l'interface silicone/air est trop inclinée par rapport au plan de la lame de verre pour que les rayons lumineux puissent suivre le trajet (3) : ils suivent alors le trajet (4) et la faible luminosité de cette zone est entièrement due aux rayons lumineux se réfléchissant sous la lame de verre, le reste de la lumière étant alors perdue.

La zone mouillée par le silicone, loin des bords de la goutte, est donc d'un gris uniforme. Puisque l'essentiel de la perte en intensité lumineuse se produit aux interfaces, c'est un résultat attendu ; mais une conséquence en est que de telles images ne donnent pas d'informations sur l'épaisseur de la couche de silicone.

3.3 Expériences à volume constant

Dans la littérature, plusieurs articles portent sur l'écoulement d'un volume défini de liquide complètement mouillant déposé sur une surface verticale ou inclinée. Il s'agit parfois d'une goutte, de dimension similaire [21] ou inférieure [20] à la longueur capillaire. Mais le plus souvent, les volumes considérés sont bien supérieurs à celui d'une seule goutte, et lors du drainage gravitaire, plusieurs doigts de liquide parallèles peuvent se former à l'interface en mouvement ([22], [23], [24]), dès lors que le flot de liquide est suffisamment large, quel que soit le volume total [25].

Afin d'éviter la formation de coulures multiples, nous nous concentrerons sur le cas d'une seule goutte d'huile de silicone.

3.3.1 Expériences sur une lame de microscope

3.3.1.1 Observation d'une coulure

Les premières expériences portent sur l'écoulement de gouttes de volume contrôlé coulant sur des lames de microscope inclinées à 70° par rapport à l'horizontale. Sur la figure 3.5, nous pouvons observer les images réalisées par la caméra à intervalles de temps réguliers :

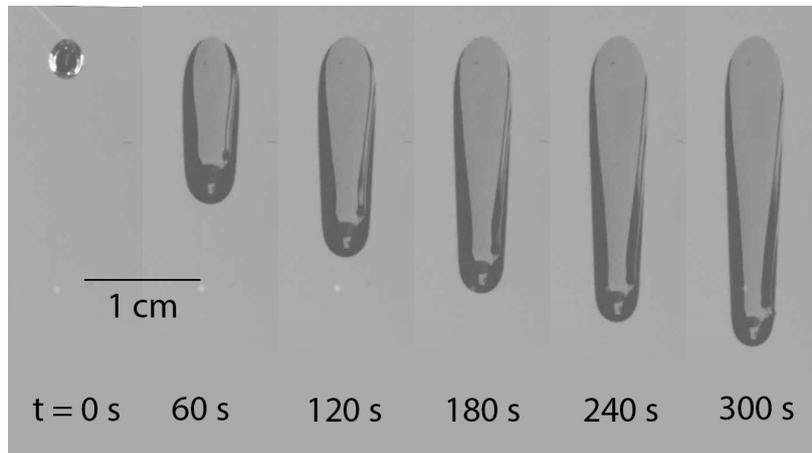


FIGURE 3.5: Images successives d'une goutte de viscosité $\eta = 970$ mPa.s et de volume $\Omega = 6,2$ mm³ coulant le long d'une lame de microscope inclinée à 70° .

Nous constatons tout d'abord que l'élongation de la goutte n'est pas linéaire en temps : la vitesse d'élongation décroît avec le temps. Quant à l'étalement latéral de la goutte, il est très faible par rapport à son élongation selon la pente du substrat.

3.3. EXPÉRIENCES À VOLUME CONSTANT

De ces images, nous pouvons extraire des mesures des différentes longueurs caractérisant la goutte en fonction du temps : la longueur L séparant le point d'impact du point de la goutte qui en est le plus éloigné, mais aussi la largeur au point d'impact d^* , et la distance L' séparant le point d'impact du point de la goutte situé le plus haut sur la lame de verre. Ces trois distances sont indiquées sur l'image 3.6a, et L , L' et $d^*/2$ sont tracées en fonction du temps sur le graphe 3.6b.

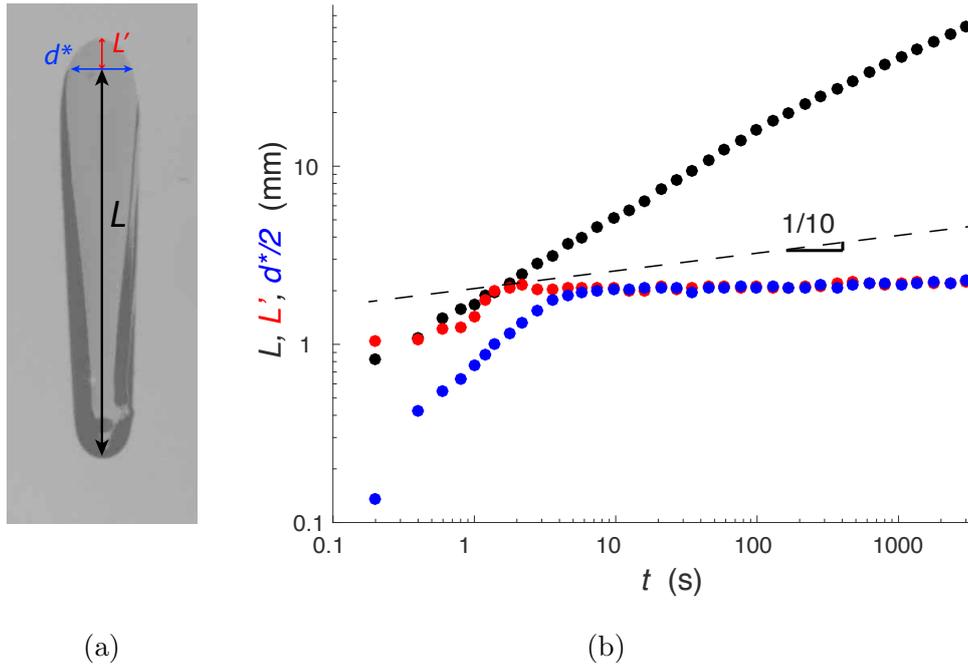


FIGURE 3.6: (a) Les longueurs L , L' et d^* sont explicitées sur cette image d'une goutte de silicone coulant sur une lame de microscope inclinée d'un angle de 70° . (b) Variations de L , L' et de la demi-largeur $d^*/2$ en fonction du temps, pour une goutte donnée, tracées en échelle logarithmique.

Comme nous pouvons le constater, l'augmentation des grandeurs d^* et L' au cours du temps est négligeable devant celle de L . En particulier, il est possible de comparer la vitesse d'étalement latéral à celle observée pour une goutte s'étalant sur une surface horizontale, sous l'effet de la tension de surface. C'est dans ce but qu'a été tracée une droite de pente 1/10 sur la figure 3.6b. Dans les coordonnées logarithmiques adoptées sur la figure, la courbe issue des mesures de largeur de la coulure a une pente bien inférieure à celle qu'on observerait dans le régime de Tanner [14] : ce régime ne permet donc pas de décrire l'étalement latéral de la goutte.

Ce résultat est peu surprenant : si la tension de surface joue bien un rôle moteur dans l'étalement latéral d'une section de la coulure, la quantité de liquide dans chaque section horizontale décroît au cours du temps, par suite du drainage gra-

vitaine de l'huile. Puisque l'épaisseur diminue, la friction visqueuse augmente plus rapidement que dans le cas horizontal, et l'étalement latéral ou vers le haut de la coulure est plus lent.

Sur la durée étudiée, les évolutions temporelles de L' et d^* sont difficilement mesurables avec précision, du fait de la très faible pente de ces courbes. Tout au plus peut-on affirmer qu'elles sont toutes deux du même ordre de grandeur, et largement négligeables devant l'augmentation de L . Dans la suite des expériences, nous mesurerons donc principalement la longueur parcourue par la coulure depuis le point d'impact initial. L'échelle logarithmique du graphe 3.6b met en évidence le ralentissement de l'élongation de la goutte aux temps longs : la pente moyenne de cette courbe est en effet inférieure à 1. Si cette huile de viscosité 970 mPa.s met environ 160 s à atteindre une distance de 2 cm, il lui faut 840 s de plus pour passer de 2 à 4 cm.

3.3.1.2 Reproductibilité expérimentale

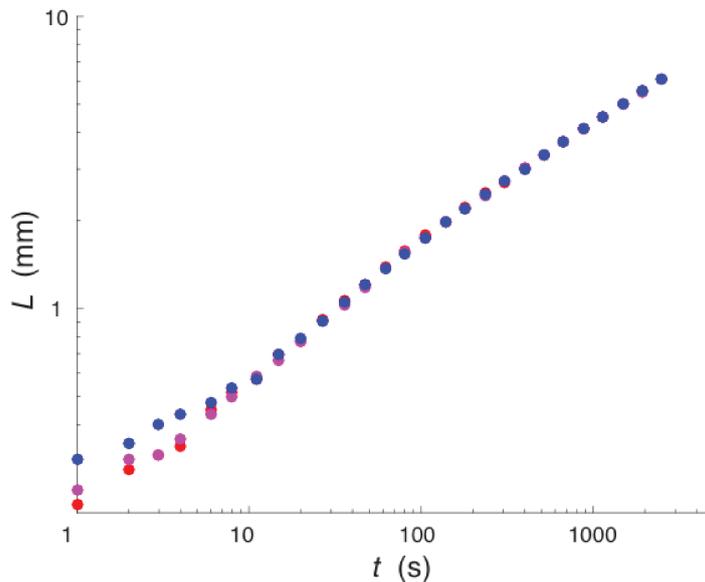


FIGURE 3.7: Mesure au cours du temps de la longueur L du doigt de liquide. Les trois couleurs correspondent à trois expériences différentes, pour des gouttes de même viscosité $\eta = 970$ mPa.s et même volume $\Omega = 6,2$ mm³.

Afin de tester la reproductibilité de nos expériences, nous réalisons à présent la même expérience à trois reprises. À chaque fois, une goutte d'huile de silicone de viscosité $\eta = 970$ mPa.s et de volume $\Omega = 6,2$ mm³ est lâchée quelques millimètres au-dessus d'une lame de microscope inclinée, et la longueur L est mesurée au cours du temps. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.7, les courbes correspondant

3.3. EXPÉRIENCES À VOLUME CONSTANT

aux trois expériences se superposent presque parfaitement aux temps longs, attestant de la bonne reproductibilité de nos expériences.

Les courbes expérimentales se superposent cependant beaucoup moins bien aux temps courts. Cela peut être relié à une incertitude sur les mesures effectuées peu après dépôt de la goutte. Considérons tout d'abord l'incertitude en espace : une erreur de mesure d'un pixel sur les vidéos correspond à une différence de $50 \mu\text{m}$ environ. À elle seule, cette source d'incertitude ne permet pas d'expliquer les différences entre les courbes dans l'état initial : comme nous pouvons le constater sur la figure 3.7, la différence entre les tailles des gouttes correspondant aux séries de mesure rouge et bleue est de l'ordre du millimètre lors de la première mesure, ce qui est bien supérieur au résultat d'une erreur de mesure de quelques pixels.

Or une autre source d'incertitude est à l'œuvre à temps court : l'incertitude sur la détermination du temps écoulé entre l'impact initial et une image donnée. Nous avons choisi pour origine des temps la première image sur laquelle la goutte est en contact avec le substrat. Dans le cas des courbes tracées sur la figure 3.7, une seconde sépare deux images successives, engendrant une incertitude qui permet d'expliquer des variations de l'étalement initial de l'ordre du millimètre. Afin de pouvoir négliger cette source d'incertitude, nous nous placerons par la suite à des temps suffisamment longs pour que les courbes correspondant aux mêmes paramètres soient superposées.

3.3.1.3 Variation de la viscosité

Lorsque la viscosité des gouttes d'huile de silicone varie, la courbe $L(t)$ garde un aspect similaire : elle est croissante, et, en échelle logarithmique, sa pente semble diminuer légèrement à temps long. Cette similarité des courbes observées nous incite à chercher un modèle commun à toutes ces expériences.

Aux temps les plus longs, ces courbes ont, en coordonnées logarithmiques, des pentes de l'ordre de $0,40 \pm 0,03$, ce qui correspond aux résultats expérimentaux obtenus par Tanner lors de son étude de l'étalement de gouttes sur un substrat vertical [21]. Cependant, rien ne laisse à penser qu'il s'agisse là d'une asymptote : il semble que la pente de ces courbes continue de décroître lorsque la distance parcourue par la coulure augmente au-delà de la longueur de nos lames de microscope. Afin d'obtenir de meilleures informations sur le comportement des coulures à temps long, nous allons à présent réaliser nos expériences sur une vitre d'une longueur totale de 25 cm.

3.3.2 Vitre inclinée

Ce nouveau dispositif permet d’explorer le comportement des coulures dont la longueur L est inférieure à 24 cm. Par rapport au cas précédent ($L < 5$ cm), cela correspond à moins d’une décade supplémentaire en espace. Mais puisque la courbe $L(t)$ a, en échelle logarithmique, une pente de l’ordre de 0,4 (cf. 3.1.3), ce facteur ~ 5 en espace correspond à un facteur en temps de l’ordre de 60, soit presque deux décades de plus pour observer l’évolution temporelle des coulures.

3.3.2.1 Gamme de viscosité

Expérience	A	B	C	D	E	F
η (mPa.s)	48	48	48	340	970	970
Ω mm ³	11,9	10,4	8,9	10,8	11,5	11

TABLE 3.1: Liste des couples (η, Ω) utilisés pour nos expériences.

Les différentes viscosités et volumes des gouttes de PDMS sont notées dans le tableau 3.1. Le volume des gouttes varie peu, avec une différence de 34 % entre la plus petite et la plus grosse. Cette restriction est principalement due au matériel expérimental utilisé : afin d’obtenir des gouttes de volume identique, nous avons utilisé des aiguilles de seringue de différents diamètres aux environs du millimètre. Mais quel que soit notre choix d’aiguille et de débit imposé par le pousse-seringue, la goutte obtenue aura toujours des dimensions similaires à la longueur capillaire $\lambda_c \approx 1,4$ mm. Par exemple, à une goutte de volume 10 mm³ correspond un rayon d’environ 1,3 mm.

D’autres dispositifs expérimentaux permettent d’obtenir des volumes plus faibles. Pour ses expériences portant sur l’étalement d’une goutte sur une surface verticale, Tanner [21] utilise ainsi un fin fil couvert d’huile de silicone. La couche cylindrique d’huile de silicone étant instable, elle se déstabilise en une série de gouttelettes. Lorsque le fil est placé à la verticale, les gouttes glissent jusqu’à son extrémité la plus basse et peuvent alors être déposées sur le substrat. L’inconvénient de cette technique est que le volume des gouttes est beaucoup moins bien déterminé que dans nos expériences et qu’il est donc difficile de reproduire plusieurs fois la même expérience. C’est cette technique qu’ont utilisée Daniel Beilharz et Gaurav Prabhudesai pour une série d’expériences portant sur le comportement d’un tel système à des échelles de temps et d’espace plus petites [26] que celles que Yumi Inoue (dont j’ai encadré le stage) et moi-même avons étudié.

3.3. EXPÉRIENCES À VOLUME CONSTANT

3.3.2.2 Résultats expérimentaux

Pour chaque couple (η, Ω) , trois mesures sont réalisées. De même que lorsque des lames de microscope servaient de substrat, les courbes correspondant aux trois expériences se superposent bien. Sur la figure 3.8, nous pouvons constater qu'il y a bien continuité entre les expériences décrites dans les sections 3.1 et 3.2. La pente de la courbe aux temps longs semble néanmoins différente de celles que nous observées sur de plus courtes distances.

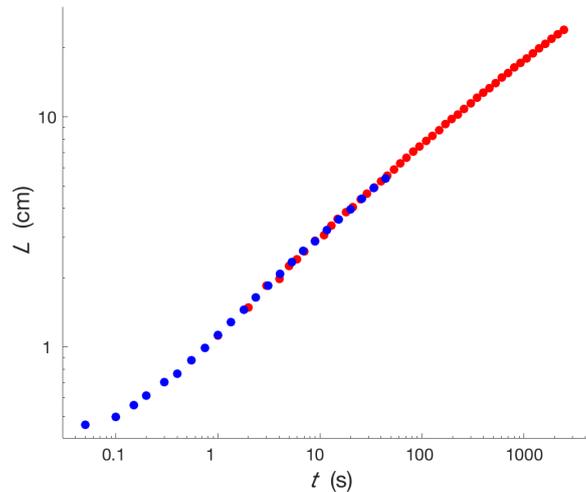


FIGURE 3.8: Pour une viscosité $\eta = 48$ mPa.s et des volumes respectifs $\Omega = 12,2$ mm³ et $\Omega = 11,9$ mm³, longueur de la coulure mesurée au cours du temps sur une lame de microscope (en bleu) et sur une vitre de 25 cm (en rouge).

Pour chacune de ces expériences, la courbe $L(t)$ est tracée sur la figure 3.9. Comme nous nous y attendons, ces courbes présentent toutes un aspect similaire. En échelle logarithmique, elles ressemblent à des droites, mais leurs pentes sont en réalité légèrement plus élevées à temps court qu'à temps long. Expérimentalement, les pentes de ces six courbes sont d'abord dans l'intervalle $0,40 \pm 0,05$, avant de décroître jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de $0,33 \pm 0,02$. Cette dernière valeur est reportée sur la figure 3.9.

Par ailleurs, nous pouvons constater sur la figure 3.9 que plus la viscosité de l'huile de silicone est faible, plus l'élongation de la coulure est rapide. Ainsi, une goutte de l'huile la moins visqueuse (séries de données en bleu) atteint une distance de 10 cm en environ 5 minutes, tandis qu'une goutte de l'huile la plus visqueuse n'y parvient qu'au bout d'environ 1h30. Une augmentation de la viscosité d'un facteur 20 se traduit donc par une augmentation du temps de parcours du même facteur.

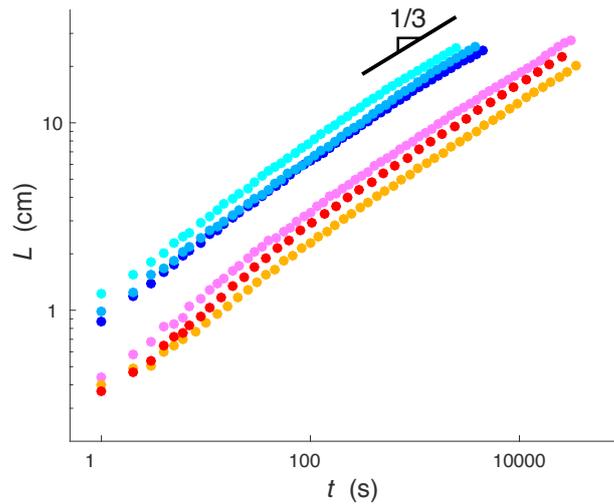


FIGURE 3.9: Longueur L de la coulure pour les expériences A (bleu clair), B (bleu), C (bleu foncé), D (rose), E (rouge) et F (orange). La pente $1/3$ notée sur la figure est une bonne approximation des pentes de ces courbes aux temps longs.

Dans une moindre mesure, le volume des gouttes influe aussi sur leur vitesse. En considérant par exemple les trois courbes bleues, nous pouvons en effet constater que les plus grosses gouttes (en bleu cyan) coulent plus rapidement que les plus petites (bleu foncé). Mais puisque la variation en volume est nettement plus faible que celle en viscosité, il est difficile de déduire quantitativement des données expérimentales le rôle que joue Ω dans le préfacteur de la courbe $L(t)$.

3.4 Modèle

Forts de ces observations, nous cherchons à présent à établir un modèle simple permettant d'expliquer le comportement du système.

3.4.1 Simplification de la géométrie

Les gouttes s'étalant sur une surface de verre inclinée ont une forme bien déterminée : la trace d'une coulure sur le substrat peut être approximée par deux demi-disques reliés par un trapèze allongé. Nos expériences ne fournissent pas de données concernant l'épaisseur de ces coulures ; tout au plus pouvons-nous observer que les coulures présentent une « tête » de courbure élevée à leur extrémité basse, et une « queue », dont les variations d'épaisseur sont moins importantes. En ordre de grandeur, les variations de largeur de la coulure entre ses deux extrémités sont faibles. Comme nous l'avons observé sur les images de gouttes (figure 3.4 et suivantes), la courbure est la plus élevée sur le pourtour de la goutte, ainsi qu'au niveau de la « tête ». Hors de ces zones, les variations d'épaisseurs sont faibles, ce que confirment les profils d'épaisseurs de telles gouttes observés par Tanner [21].

Cela nous amène à proposer une simplification radicale de la géométrie de la coulure : dans la suite de cette section, celle-ci sera approximée par un parallélépipède liquide de longueur L , largeur d (correspondant à la largeur moyenne de la goutte réelle) et hauteur h (hauteur moyenne de la coulure réelle). Dès lors que $L > 1$ cm, ces grandeurs vérifient la hiérarchie $h \ll d \ll L$. Par ailleurs, nous considérerons d constant au cours du temps, et égal au diamètre de la goutte sphérique initiale : $d \approx 2R$. Puisque le volume d'une coulure $\Omega = hdL = \frac{4\pi}{3}R^3$ est constant, la hauteur h peut s'exprimer en fonction des variables L et R :

$$h \sim \frac{R^2}{L} \quad (3.16)$$

Nous cherchons à présent à déterminer les forces s'appliquant sur ce parallélépipède liquide.

3.4.2 Forces en présence

Différentes forces s'appliquent sur la coulure : des forces volumiques, globales ou plus localisées, à l'origine du mouvement ou lui résistant... Passons en revue celles qui pourraient contribuer à expliquer le comportement de notre système.

3.4.2.1 Poids

Nous savons que le poids des gouttes joue un rôle majeur dans leur étalement : en effet, les coulures s'allongent selon la direction de la pesanteur. Le poids est une force volumique, qui, intégrée sur tout le volume de la goutte, s'exprime comme $P_{tot} = \rho g \Omega$, où g est l'accélération de la pesanteur, et est dirigé selon l'axe vertical dans le référentiel du laboratoire. Sa composante selon l'axe d'élongation de la goutte vaut alors $P = \rho g \Omega \sin \alpha$.

3.4.2.2 Inertie et friction visqueuse

Le nombre de Reynolds, défini comme $Re = \frac{f_I}{f_V}$, où f_I est la force inertielle volumique et f_V la friction visqueuse par unité de volume, permet d'évaluer laquelle de ces deux forces l'emporte. Dans l'approximation d'une goutte en forme de parallélépipède liquide dont les dimensions vérifient $h \ll R \sim d \ll L$, ces forces volumiques s'expriment respectivement comme $f_I \sim \frac{\rho V^2}{L}$ et $f_V \sim \frac{\eta V}{h^2}$.

Plaçons-nous dans le cas où la force inertielle est à son maximum : aux temps les plus courts mesurés expérimentalement, pour l'huile la moins visqueuse et les plus grosses gouttes. Il s'agit de l'expérience A, pour laquelle le premier point de mesure est réalisé à 1 s, alors que la coulure a une longueur L d'1 cm. En utilisant les données expérimentales dans l'expression du nombre de Reynolds, nous obtenons $Re \approx 3.10^{-3}$, ce qui est bien inférieur à 1. Dans toutes nos expériences, l'inertie du système est donc négligeable devant les forces visqueuses qui s'appliquent dans l'épaisseur de la coulure.

En tenant compte de l'équation 3.16, la friction visqueuse intégrée sur le volume Ω de la coulure s'écrit :

$$F_V \sim \frac{\gamma Ca L^2}{R} \quad (3.17)$$

3.4.2.3 Forces localisées près de la ligne de contact

Si nous avons simplifié la forme de la goutte afin de pouvoir exprimer plus aisément la friction visqueuse, il est nécessaire de garder à l'esprit que le contour de la goutte sur la plaque de verre correspond à une ligne triple entre verre, silicone et air. Sur tout ce pourtour, et en particulier sur le demi-cercle formé par le front liquide à l'extrémité inférieure de la coulure, l'huile de silicone a un angle d'avancée aigu. Comme nous l'avons vu au paragraphe pourtant sur la loi de Tanner, la friction de ligne F_L s'exprime alors comme : $F_L = \pi R \frac{\eta V}{\theta} \ln \frac{h}{a}$.

3.4. MODÈLE

L'angle θ étant une propriété de la ligne de contact, sa valeur est donnée par la loi de Cox-Voinov ([15], [27]), qui s'écrit dans le cas d'un liquide parfaitement mouillant :

$$\theta^3 = 9 \frac{\eta V}{\gamma} \ln\left(\frac{h}{a}\right) \quad (3.18)$$

Avec le nombre capillaire $\text{Ca} = \frac{\eta V}{\gamma}$ et en posant $A = \ln\left(\frac{h}{a}\right) \approx 10$, la friction de ligne s'écrit donc :

$$F_L \sim \gamma R \text{Ca}^{2/3} A^{2/3} \quad (3.19)$$

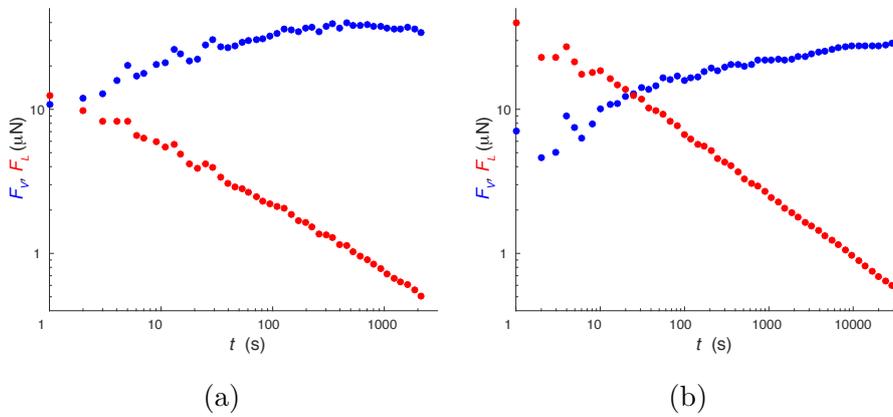


FIGURE 3.10: Comparaison entre les forces de friction visqueuse F_V (en bleu) et F_L (en rouge) calculées à partir des mesures expérimentales. (a) correspond à l'expérience A, soit une goutte de viscosité $\eta = 48$ mPa.s et de volume $\Omega = 11,9$ mm³, tandis que (b) correspond à l'expérience F ($\eta = 970$ mPa.s, $\Omega = 11$ mm³).

La figure 3.10 présente l'évolution temporelle de F_V et F_L calculées à partir des mesures de longueur et de vitesse d'étalement obtenues lors des expériences A et F, en utilisant les équations 3.17 et 3.19. Dans ces deux cas, les courbes présentent des aspects très similaires. Pour l'expérience A, F_V commence aux environs de 10 μN , puis croît de plus en plus lentement, jusqu'à des valeurs de l'ordre de 50 μN au terme de l'expérience. Pour l'expérience F (figure 3.10b), les variations de F_V sont les mêmes, mais sa valeur est divisée par 2. F_L , quant à elle, décroît au cours du temps, et cette évolution semble suivre une droite en échelle logarithmique. En effet, F_L dépend de V uniquement, soit la dérivée de L . Nous avons vu que l'évolution de L au cours du temps pouvait être approximée par une droite de pente $1/3$. Par conséquent, nous nous attendons à ce que $F_L(t)$ ait une pente $-4/9$ en échelle logarithmique. Cette valeur est en effet très proche des pentes des courbes de la figure 3.10, qui valent respectivement $0,45 \pm 0,01$ et $0,43 \pm 0,02$ pour les graphes (a) et (b).

Comme nous le constatons, la valeur calculée de la friction volumique domine de plus d'un ordre de grandeur celle de la friction de ligne aux temps longs (à partir de 100 s pour l'expérience A, 1000 s pour l'expérience F). Mais aux temps plus courts, les deux frictions jouent un rôle comparable, et plus la viscosité est importante, plus F_L domine. Les courbes $F_L(t)$ et $F_V(t)$ se croisent à $t \approx 1$ s pour l'expérience A, et à $t \approx 20$ s pour l'expérience F. En nous référant à la figure 3.9, nous pouvons observer que ces temps différents correspondent en réalité à des longueurs similaires : $L \approx 1$ cm. Au-delà de cette longueur, F_V domine la dissipation dans le ménisque, mais F_L joue encore un rôle non négligeable pendant plus d'un ordre de grandeur en temps.

3.4.3 Équilibre des forces

À temps long, nos expériences peuvent être modélisées par un équilibre des forces volumiques, $P = F_V$. Nous parvenons alors à un modèle simple de la dynamique du système :

$$L(t) \sim \left[\frac{\rho g \sin \alpha R^4}{\eta} \right]^{1/3} t^{1/3} \quad (3.20)$$

Cette équation prédit une pente 1/3, en bon accord avec les résultats expérimentaux à temps long. À un temps donné, l'équation prédit également que L devrait décroître lorsque η augmente, ou que Ω diminue, ce qui est encore une fois en accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi, cette équation nous permet d'adimensionner nos données, en normalisant la distance L par le rayon de la goutte R , et le temps t par $\tau = \eta / \rho g \sin \alpha$, un temps caractéristique de l'ordre de 10 ms dans les expériences. Les résultats renormalisés sont tracés sur la figure 3.11. Comme nous pouvons le constater, toutes les courbes tendent vers une même droite d'équation $L(t)/R = (t/\tau)^{1/3}$.

À temps court, les courbes $L(t)$ pour différents paramètres expérimentaux ont des pentes proches de 0,4 (cf. paragraphe 1.3.2.2). Ce chiffre est compris entre 1/3, la pente en présence de la friction volumique uniquement, et 1, celle qu'on devrait observer si le poids n'était contrebalancé que par la friction de ligne. Cette valeur intermédiaire correspond donc à un régime où aucune des deux forces dissipatives ne peut être négligée.

3.4. MODÈLE

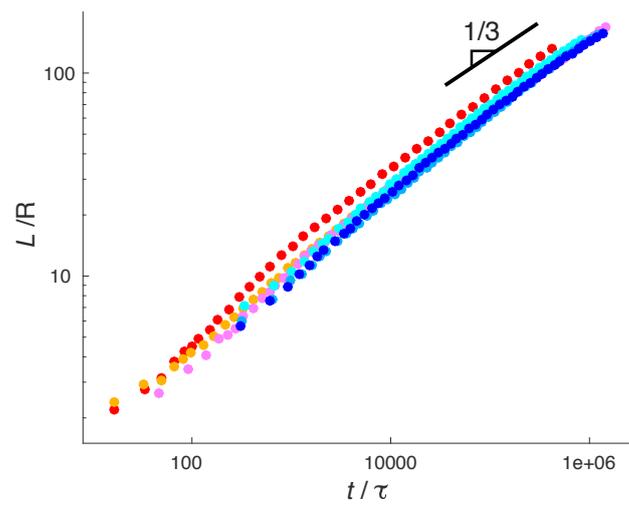


FIGURE 3.11: Données de la figure 3.9, renormalisées par le rayon initial de la goutte R et $\tau = \eta/\rho g \sin \alpha$.

3.5 Expériences à débit constant

Nous avons observé le mouvement d'une goutte d'huile de silicone s'étalant en coulure sur une plaque de verre inclinée, et en avons déduit un modèle simple permettant d'expliquer la dynamique d'élongation de cette coulure. Nous nous intéressons à présent à un autre cas, souvent mentionné dans la littérature [28] : celui d'une coulure de liquide provenant d'une source infinie. Une telle géométrie a été obtenue, par le passé, en remplissant de liquide un réservoir placé en haut de la lame de verre. Le liquide s'écoule ensuite par une ouverture située à la base du réservoir, que l'on peut considérer comme infini à l'échelle de la coulure.

Le dispositif que nous utilisons est celui décrit dans la section 2, modifié de sorte qu'un débit constant d'huile de silicone soit fourni.

3.5.1 Modifications du dispositif expérimental

La modification majeure apportée au dispositif expérimental est la suivante : une fois le régime permanent d'écoulement atteint, l'aiguille de la seringue est placée au contact de la lame de verre, laissant s'écouler un flux d'huile constant. Nous pouvons contrôler ce débit, le faisant varier sur plusieurs ordres de grandeur. Les différentes valeurs du débit ω figurent dans le tableau 3.2. À un instant t donné, le volume de la coulure s'exprime donc comme $\Omega = \omega t$.

Expérience	G	H	I	J	K	L	M	N	O
ω (mm ³ /s)	0,053	0,28	0,70	1,4	2,1	2,8	6,8	14	20

TABLE 3.2: Liste des débits ω utilisés pour les expériences à débit constant. Pour chacun d'entre eux, au moins trois expériences sont réalisées.

La viscosité est un autre paramètre naturel, comme nous l'avons vu lors de l'étude d'une coulure de volume constant. Mais suite à des limitations expérimentales (notre pousse-seringue ne permettant pas d'injecter les huiles de viscosité supérieure à 100 mPa.s à des vitesses suffisamment élevées), nous nous contenterons des résultats obtenus pour l'huile de viscosité $\eta = 48$ mPa.s.

3.5.2 Résultats expérimentaux

Noous observons sur la figure 3.12 l'évolution au cours du temps d'une coulure alimentée par un flux constant. Afin de rendre les images plus lisibles, les coulures

3.5. EXPÉRIENCES À DÉBIT CONSTANT

ont été détournées et le fond teint en gris. Les taches plus claires correspondent à des parties métalliques du dispositif expérimental, sur lesquelles la lumière issue de la source lumineuse se réfléchit. L'extrémité de l'aiguille elle-même est visible en haut du doigt d'huile.

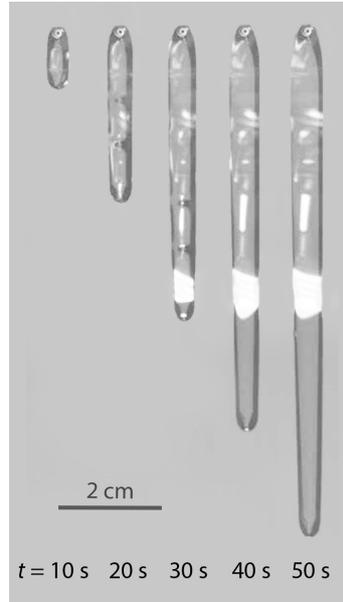


FIGURE 3.12: Images prises à intervalles de temps constants $\Delta t = 10$ s d'une coulure d'huile de silicone de viscosité $\eta = 48$ mPa.s nourrie par un débit $\omega = 2,1$ mm³/s (expérience K), s'étalant sur une surface de verre inclinée à 70°.

Par rapport au cas d'une goutte de volume constant, nous constatons plusieurs différences. Tout d'abord, la présence d'un contour sombre autour de la coulure indique que l'interface silicone/air forme, près des bords, un angle élevé avec le verre et que la coulure est donc plus épaisse que celles étudiées dans les sections précédentes. Par ailleurs, la coulure semble s'allonger linéairement : pour avoir un meilleur aperçu du phénomène, nous mesurons la longueur L entre le centre de l'aiguille et le front inférieur en fonction du temps. Quatre courbes, correspondant aux expériences G, H, L et O, sont tracées sur la figure 3.13 en échelles linéaire et logarithmique. Enfin, il est à noter que, contrairement au cas de gouttes de volume constant, un léger étalement latéral est observable sur ces images.

Les courbes présentées sur la figure 3.13a sont quasiment droites, mais leur pente locale diminue en réalité légèrement au cours du temps. Nous remarquons également que plus le débit est élevé, plus l'élongation de la coulure est rapide. Les pentes moyennes de ces courbes semblent varier sur plus d'un ordre de grandeur, ce qui rend difficile la lecture de cette première figure. La figure 3.13b donne une meilleure

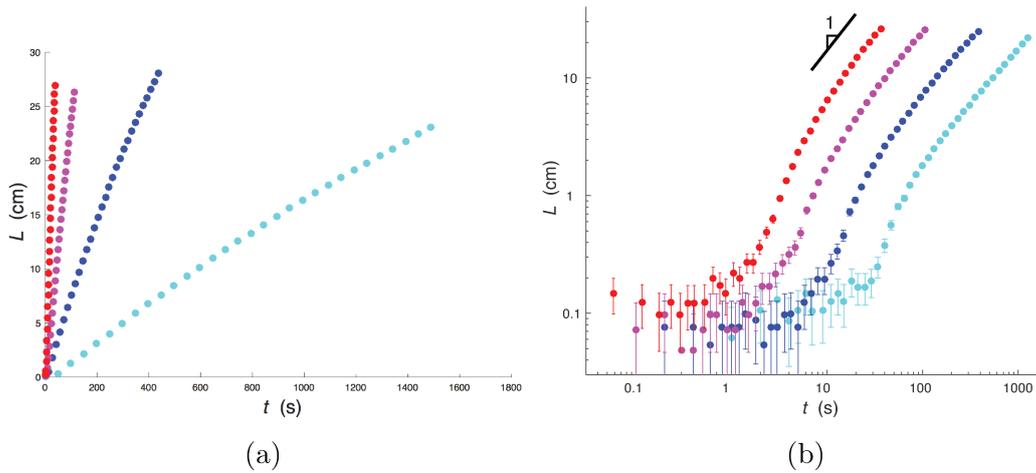


FIGURE 3.13: Courbes $L(t)$ pour les expériences G ($\omega = 0,053$, en bleu clair), H ($\omega = 0,28$, en bleu), L ($\omega = 2,8$, en magenta) et O ($\omega = 20$, en rouge). La sous-figure 3.13a les présente en échelle linéaire, et ces mêmes courbes sont tracées en échelle logarithmique dans la figure 3.13b. Les barres d'erreur indiquent les incertitudes expérimentales de mesure, de l'ordre de quelques pixels.

vue d'ensemble et plus d'informations sur le comportement des coulures aux temps courts. Les quatre courbes y ont des aspects similaires, mais plus le débit est élevé, plus la courbe est décalée vers la gauche. Par exemple, la courbe G (données en bleu clair) atteint la distance de 10 cm en environ 600 s, tandis que la courbe O (données en rouge), correspondant à un débit 380 fois supérieur, y parvient en 14 s, soit environ 45 fois plus vite. Le rapport entre débit et vitesse ne semble donc pas évident.

Chacune de ces courbes peut être définie comme la succession de trois régimes.

(1). Tout d'abord, aux temps et distances faibles ($L \approx 1$ mm), les mesures sont très bruitées, puisqu'elles approchent la limite de résolution des images, tout en formant une courbe de pente nettement inférieure à 1. Les images présentées sur la figure 3.14 montrent que l'étalement de l'huile de silicone se produit alors de façon isotrope. L'huile de silicone est retenue par sa tension de surface autour de l'aiguille, et ce jusqu'à ce que la gravité domine la tension de surface – soit jusqu'à ce que les dimensions de la goutte soient comparables à la longueur capillaire λ_c .

(2). Puis la pente augmente très fortement, et sa valeur maximale, mesurée pour $L \in [3; 10]$ mm, vaut $2,6 \pm 0,2$.

3.5. EXPÉRIENCES À DÉBIT CONSTANT

(3). Enfin, la pente décroît et semble tendre vers un régime de pente 1. Ce régime asymptotique est atteint à des distances moindres lorsque le débit est plus faible : la courbe bleu clair de l'expérience G semble suivre cette pente asymptotique dès $L \approx 2$ cm, tandis que la courbe rouge de l'expérience O ne l'atteint qu'à partir de $L \approx 10$ cm.

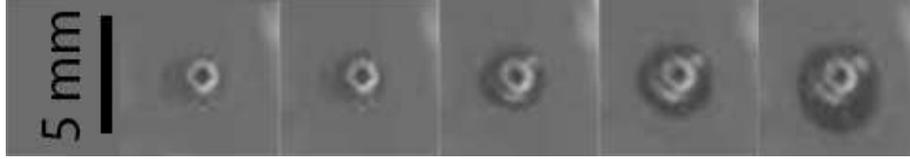


FIGURE 3.14: Images de l'étalement de l'huile de silicone à temps court. Les cinq images successives ont été obtenues pour l'expérience K (débit $\omega = 2,1$ mm³/s), à l'instant où l'aiguille est placée au contact de la lame de verre, puis 1, 2, 3 et 4 secondes après. Le cercle clair visible à l'intérieur de la goutte d'huile de silicone correspond à l'extrémité de l'aiguille. Sur ces images, la gravité est dirigée vers le bas.

3.5.3 Modèle théorique

3.5.3.1 Temps longs

Afin d'établir un modèle décrivant le comportement asymptotique de ce système, nous allons nous appuyer sur l'équation 3.20 obtenue dans la section précédente, puisqu'il est vraisemblable que les forces dominant l'évolution du système aux temps longs demeurent les mêmes. En tenant compte du fait que le volume s'exprime désormais $\Omega = \omega t$, et en supposant la largeur d de la coulure constante, l'expression de $L(t)$ prend la forme :

$$L(t) \sim \left(\frac{\rho g \omega^2 \sin \alpha}{\eta d^2} \right)^{1/3} t \quad (3.21)$$

Nous trouvons bien dans cette équation la croissance linéaire de L en fonction de t . Par ailleurs, la dépendance en $\omega^{2/3}$ correspond, entre les expériences G et O, à un facteur d'environ 52, proche de la valeur de 45 observée expérimentalement. Cette correspondance entre théorie et expériences n'est cependant pas parfaite.

3.5.3.2 Temps intermédiaires

Comme lors de l'étude d'une goutte de volume constant, nous pouvons comparer les frictions s'exerçant dans le volume de la coulure et dans la ligne de contact, en supposant que la vitesse soit suffisamment faible pour que l'angle d'avancée reste aigu. En loi d'échelle, ces deux forces s'expriment comme :

$$F_V(t) \sim \frac{\eta d^2 V L^2}{\omega t} \quad (3.22)$$

$$F_L(t) \sim d\gamma^{1/3} A^{2/3} \eta^{2/3} V^{2/3} \quad (3.23)$$

Où le facteur logarithmique A peut encore être approximé par $A \approx 10$, même lorsque l'épaisseur de la coulure augmente de plus d'un ordre de grandeur. Une fois de plus, les courbes correspondant aux équations 3.23 et 3.22 pour les données expérimentales peuvent être tracées. La figure 3.15 présente deux de ces comparaisons, réalisées pour les flux le plus faible et le plus élevé. Bien que les valeurs des forces et du temps diffèrent de plusieurs ordres de grandeur entre ces deux graphiques, l'aspect de la figure demeure très similaire. De même, les courbes correspondant aux flux intermédiaires, non reproduites ici, présentent des aspects similaires.

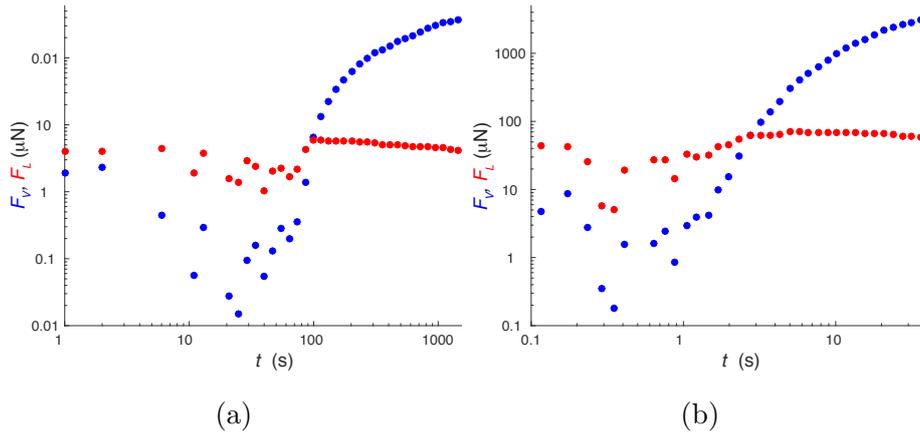


FIGURE 3.15: Comparaison entre les forces de friction visqueuse F_V (en bleu) et F_L (en rouge) calculées à partir des mesures expérimentales. (a) correspond à l'expérience G, soit un flux $\omega = 0,053 \text{ mm}^3/\text{s}$, tandis que (b) correspond à l'expérience O ($\omega = 20 \text{ mm}^3/\text{s}$).

Dans tous ces cas, nous constatons que la friction de ligne varie relativement peu (sur un ordre de grandeur environ) au cours du temps, tandis que les variations de la friction volumique sont nettement plus marquées : F_V augmente en effet sur plus de quatre ordres de grandeur. Comme pour les expériences à volume constant, les forces volumiques dominent à long terme ; mais aux temps intermédiaires, correspondant à des longueurs inférieures au centimètre (moins de 100 s pour l'expérience G, 3 s pour l'expérience O), la friction de ligne prédomine.

Sur la figure 3.13b, les courbes expérimentales présentent un point d'inflexion pour des distances L situées entre 0,3 et 1 cm. La tangente en ce point d'inflexion est proche de la pente $5/2$ attendue lors d'un équilibre entre poids et friction de

3.5. EXPÉRIENCES À DÉBIT CONSTANT

ligne $P = F_L$, puisque l'expression de $L(t)$ est alors :

$$L(t) \sim \frac{(\rho\omega g \sin \alpha)^{3/2}}{\gamma^{1/2}d^{3/2}A\eta}t^{5/2} \quad (3.24)$$

Cependant, cette mesure est réalisée en un point où, d'après la figure 3.15, la friction volumique n'est pas totalement négligeable : il y a donc soit une imprécision du modèle, soit influence d'autres forces – probablement de la tension de surface, qui joue un rôle prépondérant à temps très court.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions théoriques nécessaires à l'étude d'un liquide s'étalant sur une surface : tension de surface, angle de contact, frictions visqueuses, rôle du poids, ... Ces outils nous ont permis de fournir des modèles en loi d'échelle s'appliquant à deux systèmes observés expérimentalement : l'écoulement d'un fluide totalement mouillant sur une surface inclinée, selon que le volume de liquide ou son flux soit constant.

Nous avons pu mettre en évidence la succession de différents régimes d'étalement au cours du temps et préciser la dynamique d'élongation d'une coulure : à temps long, un doigt de liquide résultant de l'action de la gravité sur une goutte de volume fixé s'allonge en $t^{1/3}$, tandis qu'une coulure alimentée d'un flux constant de liquide s'allonge à vitesse constante.

Les coulures de peinture qui compliquent la vie des peintres en bâtiment et des ingénieurs revêtant par *dip-coating* des pièces mécaniques de films minces se situent, quant à elles, dans un régime intermédiaire, de même d'ailleurs que celles qui apparaissent dans nos seringues. La coulure ne provient alors pas d'une goutte unique, puisqu'elle est alimentée par tout le film. Cependant, le flux de liquide que reçoit la coulure diminue au cours du temps, suite au drainage gravitaire de l'ensemble du film ou à l'évaporation des solvants. Le cas d'un liquide s'évaporant, en particulier, peut être très intéressant à étudier, à condition de bien définir les mécanismes chimiques et forces en présence.

Chapitre 4

Mouillage différentiel silicone/eau

Sommaire

4.1	Mouillage différentiel	93
4.1.1	Tension interfaciale silicone/eau	93
4.1.2	Forces volumiques	94
4.2	Film de silicone immergé	96
4.2.1	Fabrication d'un film uniforme	96
4.2.2	Immersion dans l'eau	100
4.3	Expérience de Hoffman adaptée	107
4.3.1	Expérience originale	107
4.3.2	Protocole expérimental	108
4.3.3	Résultats expérimentaux	111
4.3.4	Discussion	117

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté d'un problème de mouillage dynamique : le drainage gravitaire d'un liquide complètement mouillant sur une surface inclinée. Lorsqu'une goutte de silicone est déposée sur du verre, l'huile aura tendance à s'étaler. Mais que se passe-t-il lorsque le verre est initialement en présence d'un autre liquide ? Une goutte de silicone peut-elle s'étaler sur une plaque de verre immergée dans un bain d'eau ? Inversement, comment se comportera une surface initialement couverte de silicone après immersion en phase aqueuse ?

Ces situations de mouillage différentiel présentent des utilités diverses. Lorsqu'on nettoie une casserole ayant contenu du beurre, il est souhaitable que l'eau savonneuse parvienne à chasser la graisse tapissant l'intérieur de la casserole. De même, lors de l'extraction du pétrole infiltré dans une roche poreuse, l'injection d'une so-

lution aqueuse contenant de puissants tensioactifs, en chassant le pétrole des pores du matériau, permet un meilleur rendement d'extraction [29]. À l'inverse, le but recherché est parfois le maintien d'une couche huileuse en situation de mouillage total à la surface du substrat. C'est par exemple le cas des traitements gras anti-rouille, qui évitent que le métal sur lequel ils ont été étalés n'entre en contact avec des gouttelettes d'eau, ou de revêtements anti-biofouling à base de gel de silicone [30], protégeant le matériel médical de la contamination par un biofilm, en empêchant le contact entre la surface solide et la solution aqueuse contenant des bactéries.

À l'intérieur de nos seringues, le film d'huile de silicone a pour vocation d'assurer la lubrification du piston, malgré la présence d'une solution aqueuse contenant des tensioactifs. Nous avons évoqué différents cas dans lesquels l'eau parvient à remplacer l'huile à la surface du solide ou à l'inverse dans lesquels le film d'huile n'est pas chassé du substrat : a priori, il n'y a pas de règle générale nous permettant de savoir laquelle des deux phases l'emporte. Afin de comprendre ce qu'il se passe après ajout d'une solution aqueuse à l'intérieur des seringues, nous recourons donc à plusieurs systèmes modèle, permettant d'observer le comportement en mouillage d'une surface de verre mise en présence d'eau et d'huile de silicone.

4.1 Mouillage différentiel

Les lois du mouillage, telles qu'elles ont été définies dans la première section du chapitre précédent, sont a priori valables pour tout choix de deux fluides non miscibles et d'un solide ([31], [32]). La condition de non-miscibilité (et également de non-solubilité du solide) permet de considérer des interfaces bien définies, auxquelles sont associées des tensions interfaciales. Pour une situation de mouillage différentiel entre deux liquides et un solide, les tensions de surface des différentes phases dans l'air ne jouent donc plus de rôle : seules comptent les tensions interfaciales entre les trois phases considérées.

Nous allons ainsi nous intéresser à la valeur de la tension interfaciale entre huile de silicone et eau.

4.1.1 Tension interfaciale silicone/eau

La valeur de cette tension peut être mesurée par la technique de la goutte pendante. Celle-ci consiste à former, à l'extrémité d'une aiguille de seringue non bisautée et placée à la verticale, une goutte du liquide le plus dense à l'intérieur du second fluide. La goutte doit être la plus grosse possible, sans pour autant se détacher de l'aiguille. Elle est alors dans une position d'équilibre, attirée vers le bas par la force volumique (résultante du poids et de la poussée d'Archimède), mais retenue à l'aiguille par sa tension interfaciale [33]. Connaître les valeurs des densités des deux fluides considérés, ainsi que l'échelle de l'image, permet alors d'établir la valeur de la tension interfaciale.

En pratique, ce calcul est réalisé par un programme Matlab, hérité d'anciens membres de l'équipe. Les images photographiées, similaires à celles que montre la figure 4.1, sont transformées afin d'être plus lisibles par le programme : sur chaque image, la goutte pendante et l'aiguille sont emplies d'un noir uniforme, et tout l'extérieur de blanc. Cela permet de définir avec précision la forme de la goutte. Pour les valeurs des masses volumiques et l'échelle en espace choisies, le programme trace les contours de gouttes associés à différentes tensions de surface. La modélisation correspondant le mieux à l'image est affichée, et la tension de surface correspondante donnée. La précision sur ce résultat est de ± 1 mN/m.

Lorsque la goutte est moins dense que le fluide environnant, la technique utilisée est celle de la goutte montante : l'aiguille est coudée, de sorte que son extrémité pointe vers le haut. Les forces volumiques attirent la goutte dans cette direction,

tandis que sa tension de surface la tire vers le bas.

Pour de l'eau et de l'huile de silicone, des dizaines d'expériences sont réalisées, pour des gouttes pendantes d'eau dans l'huile ou montantes d'huile dans l'eau. L'eau est distillée par une machine Millipore, et une huile de viscosité $\eta = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, soit mille fois la viscosité de l'eau, et de masse volumique $\rho = 970 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ est utilisée. La tension interfaciale mesurée vaut alors $39 \pm 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Puisque la tension interfaciale des huiles de silicone dépend peu de leur viscosité, nous conserverons cette valeur pour les autres huiles utilisées. Par ailleurs, les tensions de surface d'une goutte d'eau et d'une goutte de silicone dans l'air ont aussi été mesurées; elles valent respectivement 72 ± 2 et $20 \pm 1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

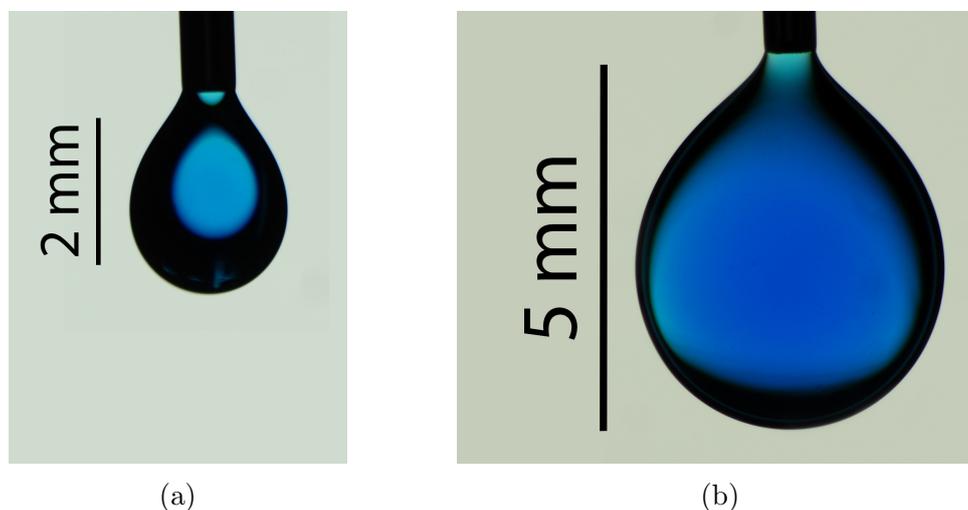


FIGURE 4.1: Gouttes d'eau (colorée en bleu) pendante dans l'air (a) ou dans l'huile de silicone (b). Les deux images sont à la même échelle et l'aiguille utilisée pour former les gouttes est la même.

4.1.2 Forces volumiques

Il est également intéressant de noter que les gouttes d'eau dans le silicone, ou de silicone dans l'eau, ont des tailles caractéristiques de l'ordre du centimètre (figure 4.1b), ce qui est inhabituel pour nous qui sommes habitués aux gouttes de pluie millimétriques. En effet, une goutte de liquide immergée dans un autre liquide est soumise à la poussée d'Archimède, dont la direction est la même que celle du poids, l'axe vertical z . La résultante de ces deux forces peut alors s'exprimer comme $\pm\Delta\rho g$, où $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre les deux fluides et g est l'accélération de la pesanteur. Dans le cas limite d'une goutte de pluie dans l'air, la pression d'Archimède devient négligeable, tandis que le poids d'une bulle d'air dans

4.1. MOUILLAGE DIFFÉRENTIEL

un bain liquide peut être négligé.

Pour les situations de mouillage différentiel, $\Delta\rho$ doit être substitué à ρ dans les calculs. Par exemple, la longueur capillaire, exprimée comme $\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$ pour le mouillage dans l'air, devient $\sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}}$. Plus $\Delta\rho$ est faible, plus la taille maximale qu'une goutte peut atteindre est grande. Avec nos paramètres, $\rho_w = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ la masse volumique de l'eau, $\rho_s = 918 \text{ kg.m}^{-3}$ celle du silicone et $\gamma = 41,5 \text{ mN.m}^{-1}$ la tension interfaciale eau/silicone, la longueur capillaire du système vaut 7,3 mm, si bien que les forces capillaires jouent un rôle non négligeable jusqu'à l'échelle du centimètre. Cette valeur est bien supérieure à celles de la longueur capillaire du silicone dans l'air ($\lambda_c = 1,5 \text{ mm}$ pour $\gamma = 20 \text{ mN.m}^{-1}$) ou de l'eau dans l'air ($\lambda_c = 2,7 \text{ mm}$ pour $\gamma = 72 \text{ mN.m}^{-1}$).

Dans le cas limite où les deux liquides immiscibles auraient la même densité, la méthode de la goutte pendante ne fonctionnerait pas, puisque le poids et la poussée d'Archimède s'annuleraient. Ceci dit, l'observation d'un tel système serait certainement très intéressante, puisque l'annulation de la gravité permet à des phénomènes normalement négligeables à de telles échelles (pour des tailles caractéristiques de l'ordre du décimètre) de jouer un rôle dans l'évolution du système.

4.2 Film de silicone immergé

Afin d'étudier le mouillage différentiel du verre entre eau et huile de silicone, nous réalisons une première expérience, qui consiste à observer l'évolution d'un film d'huile de silicone tapissant initialement une lame de verre après immersion dans un bain d'eau distillée. Ce système est analogue à ce qu'il se passe à l'intérieur des auto-injecteurs, où le réservoir de la seringue, initialement couvert d'un film mince de silicone, est rempli d'une solution aqueuse. Cependant, plusieurs simplifications sont faites : la solution aqueuse est remplacée par de l'eau distillée, la couche de silicone a une épaisseur constante et micrométrique, plutôt qu'une épaisseur variant autour de la centaine de nanomètres et la seringue est remplacée par une lame de microscope.

4.2.1 Fabrication d'un film uniforme

Intéressons-nous tout d'abord à la façon de réaliser un film de silicone d'épaisseur uniforme sur un substrat lisse. Deux méthodes sont souvent utilisées : le *spin coating*, ou revêtement par centrifugation, et le *dip coating*, ou revêtement au trempé [34]. Avec le matériel dont nous disposons, le *dip coating* permet d'atteindre les épaisseurs de film les plus faibles, c'est pourquoi nous nous concentrerons sur cette technique.

4.2.1.1 Théorie de Landau-Levich

Lorsqu'une plaque solide initialement plongée dans un bain de liquide totalement mouillant est tirée hors de ce bain, elle entraîne avec elle une couche de liquide. L'épaisseur en tout point de cette couche a été établie dès 1942 par Landau et Levich [35] pour les nombres capillaires faibles ($Ca \ll 1$), et étendue par Derjaguin aux nombres capillaires plus élevés [36].

Dans nos expériences, la vitesse maximale est de l'ordre du millimètre par seconde et l'huile la plus visqueuse utilisée a une viscosité de 1 Pa.s environ, pour une tension de surface de 20 mN/m : même dans ce cas limite, la relation $Ca \ll 1$ est vérifiée.

La plaque est initialement au repos, verticale et partiellement immergée dans le bain de liquide. Le liquide forme alors un ménisque statique d'angle de contact nul (figure 4.2a). Puisque ce ménisque résulte d'un équilibre entre gravité et pression de Laplace, sa hauteur est fixée par la longueur capillaire $\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$, et la courbure en haut du ménisque vaut $1/\lambda_c$, en loi d'échelle. Lorsque la plaque est tirée hors du bain à une vitesse constante V , la ligne triple est également entraînée vers le haut,

4.2. FILM DE SILICONE IMMERGÉ

et un film d'épaisseur h demeure sur la plaque (figure 4.2b). Reste à évaluer cette épaisseur en fonction des données du problème.

Pour cela, intéressons-nous à ce qu'il se passe du côté du ménisque : quand la plaque est en mouvement, le ménisque ne se raccorde plus à la surface du solide, mais au film liquide. Il un ménisque dynamique de longueur l , raccordant le ménisque statique au film d'épaisseur h , comme indiqué sur la figure 4.2b. Ce ménisque dynamique a une épaisseur d'ordre h , si bien que la force visqueuse s'y appliquant peut être approximée dans l'hypothèse de lubrification par $f_V \sim \frac{\eta V}{h^2}$. Par ailleurs, sa courbure varie entre $1/\lambda_c$ en haut du ménisque statique et 0 là où le ménisque dynamique se raccorde au film liquide. Le gradient de pression de Laplace sur la longueur l s'exprime donc comme $f_\gamma \sim \frac{\gamma}{\lambda_c l}$.

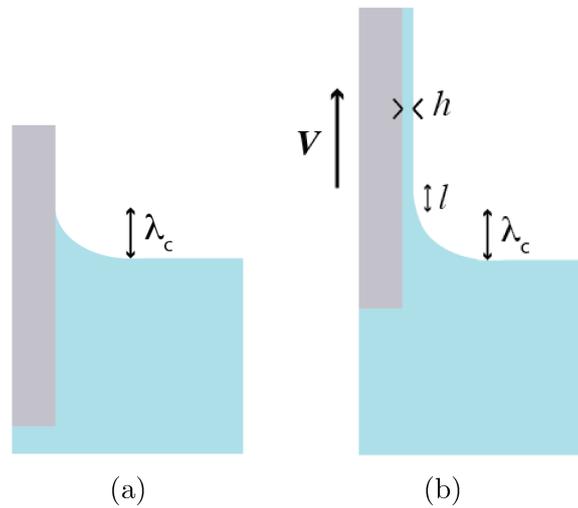


FIGURE 4.2: Plaque verticale (en gris) plongée dans un bain de liquide complètement mouillant (en bleu). (a) Lorsque la plaque est immobile, le liquide forme un ménisque de taille caractéristique λ_c . (b) Lorsque la plaque est tirée verticalement hors du bain à vitesse V , il se forme un ménisque dynamique de taille l et un film liquide d'épaisseur h constante se dépose à la surface de la plaque.

Nous nous plaçons dans le cas où les forces inertielles sont négligeables ($Re \ll 1$) et où la tension de surface l'emporte sur la gravité dans le ménisque dynamique : $\rho g \ll \frac{\gamma}{\lambda_c l}$, soit :

$$l \ll \lambda_c \quad (4.1)$$

Les deux forces déterminant le système sont alors la force visqueuse et la tension de surface. Leur équilibre s'écrit :

$$\frac{\eta V}{h^2} \sim \frac{\gamma}{\lambda_c l} \quad (4.2)$$

Par ailleurs, puisque le ménisque dynamique prolonge le ménisque statique, l'interface liquide/air ne forme pas d'angle entre les deux ménisques (ou, en terme de pression de Laplace, la pression à l'intérieur du liquide est une fonction continue de la hauteur z). La courbure $1/\lambda_c$ en haut du ménisque statique est la même que celle en bas du ménisque dynamique. Puisque l'épaisseur de ce ménisque dynamique présente des variations faibles, son rayon de courbure peut être approximé par la dérivée seconde de l'épaisseur. La condition d'égalité des courbures s'écrit donc :

$$\frac{1}{\lambda_c} \sim \frac{h}{l^2} \quad (4.3)$$

En injectant la valeur de l donnée par l'équation 4.3 dans l'équation 4.2, nous obtenons la valeur de l'épaisseur en fonction de la longueur et du nombre capillaires :

$$h \sim \lambda_c Ca^{2/3} \quad (4.4)$$

Le calcul plus précis mené par Landau et Levich [35] fournit la valeur du coefficient numérique de cette équation :

$$h = 0,94\lambda_c Ca^{2/3} \quad (4.5)$$

Par ailleurs, la condition 4.1 sur le fait que le poids soit négligeable devient :

$$Ca^{1/3} < 1 \quad (4.6)$$

ce qui, comme nous l'avons vu plus haut, est bien vérifié par notre système.

4.2.1.2 Matériel utilisé

La lame de microscope servant de support au film est un verre flotté, lisse jusqu'aux échelles moléculaires [37]. Avant d'être utilisées, les lames de verres sont lavées à l'eau et au liquide vaisselle, puis à l'éthanol, et enfin rincées à l'eau distillée. Le séchage se fait sous un flux d'air comprimé. Les lames sont ensuite passées au plasma d'oxygène, afin d'extraire de la surface les molécules organiques qui y seraient adsorbées [37]. Enfin, les lames de verres sont collées dos-à-dos par groupes de deux : une gouttelette d'eau distillée est déposée sur le dos d'une des lames, et le dos de l'autre lame est lentement approché, de sorte que les deux plaques adhèrent entre elles par capillarité. Cela permet que le film de silicone ne se forme que sur l'une des faces de chaque lame, rendant son observation plus aisée. Un moteur permet de déplacer les lames de verre selon l'axe vertical, à une vitesse constante comprise

4.2. FILM DE SILICONE IMMERGÉ

entre 1 et 500 $\mu\text{m/s}$. Pour une huile de viscosité $\eta = 100$ mPa.s, cela permet le dépôt de films d'épaisseur comprise entre 0,4 et 25 μm . Durant sa thèse, Mathilde Reyssat a vérifié par réflectométrie la validité de la loi de Landau-Levich dans cet intervalle d'épaisseur [38].

4.2.1.3 Fabrication d'un film

Les grandeurs caractéristiques de chaque huile utilisée sont connues : η et ρ sont données par le fabricant, et γ a été mesurée. Nous sommes donc en mesure de déterminer l'épaisseur h de la couche de silicone obtenue pour toute vitesse V fixée par le moteur.

4.2.1.4 Conditions de validité du modèle

Comme nous l'avons vu plus haut, le système doit vérifier $Ca \ll 1$ pour que l'épaisseur du film puisse être donnée par la loi de Landau-Levich. Entre autres conséquences, cela signifie que le film doit être bien plus mince que la longueur capillaire du liquide, qui, pour l'huile de silicone, vaut environ 1,5 mm. Nous étudierons des films d'épaisseur inférieure à 50 μm , soit une décade et demie en dessous de λ_c .

Par ailleurs, l'épaisseur du film doit être constante en tout point, hors d'un certain voisinage des bords : le drainage gravitaire décrit au premier chapitre doit avoir un rôle négligeable sur la durée de l'expérience, ce qui revient à dire que le temps caractéristique du drainage gravitaire $\tau \sim \frac{\eta L}{\rho g h^2}$ doit être bien plus élevé que la durée de l'expérience $T = \frac{L}{V}$. En tenant compte de l'expression de h en fonction de V (4.4), cette condition devient :

$$\frac{\eta L}{\gamma} \left(\frac{\lambda_c}{h} \right)^{3/2} \ll \frac{\eta L}{\rho g h^2} \quad (4.7)$$

Ceci conduit à la condition déjà supposée sur h et λ_c :

$$h \ll \lambda_c$$

Lorsque h diminue, le modèle de Landau-Levich n'est plus valide à partir du moment où les forces moléculaires à longue portée commencent à jouer un rôle. Cela se produit dès lors que l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres [10]. En pratique, pour une huile d'une viscosité de 100 mPa.s, de telles épaisseurs sont de toute façon difficilement atteignables par dip-coating. Ainsi, la formation d'une couche uniforme d'épaisseur 100 nm nécessiterait que la vitesse soit de l'ordre de 10^{-7} m/s. Sur 5 cm de longueur, cela correspond à une durée totale d'environ 5 jours.

Par ailleurs, une couche trop mince serait difficilement observable à la caméra dans la suite de l'expérience. Les épaisseurs optimales sont donc situées entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres.

4.2.2 Immersion dans l'eau

Nous disposons à présent d'une lame de verre couverte d'une épaisseur connue d'huile de silicone. Nous cherchons à observer le comportement de cette couche d'huile au contact de l'eau.

4.2.2.1 Dispositif expérimental

La lame de microscope est placée verticalement, retenue en haut par une pince. La caméra est positionnée de sorte que son axe optique soit perpendiculaire à la surface du verre. Une cuve parallélépipédique contenant de l'eau distillée est placée sous la lame de verre, comme indiqué sur la figure 4.3. Au début de l'expérience, la cuve est rapidement élevée, de sorte que la couche de silicone se trouve entièrement plongée dans l'eau. Afin que l'image obtenue par la caméra ne soit pas déformée, les faces avant et arrière de la cuve sont parallèles à la surface du verre.

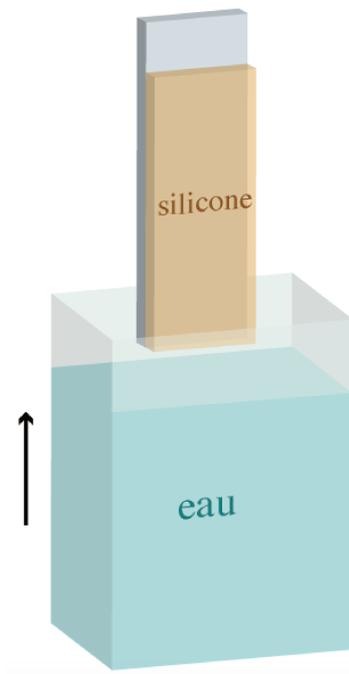


FIGURE 4.3: Schéma du dispositif expérimental : une lame de microscope en verre, couverte d'une mince couche d'huile de silicone, est plongée dans une cuve d'eau distillée.

Derrière la cuve, la source lumineuse est couverte d'un papier strié de lignes noires verticales. Ces lignes parallèles permettent de mieux détecter d'éventuelles

4.2. FILM DE SILICONE IMMERGÉ

variations d'indice de réfraction au niveau de la couche de silicone, ou en d'autres termes, de mieux observer les endroits où la couche de silicone serait remplacée par de l'eau.

La caméra permet d'obtenir jusqu'à 500 images par seconde. Elle est déclenchée quelques secondes avant l'immersion de la couche de silicone, et filme pendant une trentaine de secondes. Les images obtenues sont ensuite traitées sous ImageJ.

4.2.2.2 Résultats expérimentaux

À partir du moment où la couche de silicone entre en contact avec l'eau, elle n'est plus stable, et commence à démouiller. Le temps que dure ce processus de démouillage varie selon les plaques entre quelques fractions de seconde, et quelques dizaines de secondes. Une image complète d'une plaque en cours d'immersion dans l'eau est présentée sur la figure 4.4.

Comme nous pouvons le constater en observant l'image 4.4, le démouillage se produit de deux façons différentes : à partir des bords, et à partir de centres de nucléation ponctuels. Le premier mécanisme s'observe en particulier de part et d'autre de la lame, dans le premier centimètre sous l'interface air/eau visible sur la figure 4.4 : la couche de silicone y est chassée du substrat par l'eau, en commençant par les bords de la lame de verre. La ligne triple, visible en clair sur le fond noir, est de plus en plus loin du bord à mesure que l'on s'éloigne de l'interface eau/air. En effet, cette interface se déplace vers le haut lorsque la plaque est immergée dans un bain d'eau. Le fait que la ligne triple soit rectiligne dans le premier centimètre sous l'interface, alors que la vitesse d'immersion de la plaque est environ constante, indique que la vitesse de démouillage est constante au cours du temps.

Le démouillage à partir des bords n'a de rôle, pour la plaque visible sur l'image 4.4, que sur une distance d'un demi-centimètre environ, sur les bords de la lame. En effet, des centres de nucléation présents sur toute la surface causent également un démouillage radial. Sur la figure 4.5, une telle zone de démouillage est suivie au cours du temps.

Comme nous pouvons le constater, pour l'épaisseur $h \approx 5 \mu\text{m}$ et la viscosité $\eta = 96 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ considérées, le démouillage de la couche d'huile de silicone est rapide : seulement 0,24 seconde s'est écoulée entre les images 4.5a et 4.5d, ce qui implique une vitesse de démouillage de l'ordre de 10 mm/s.

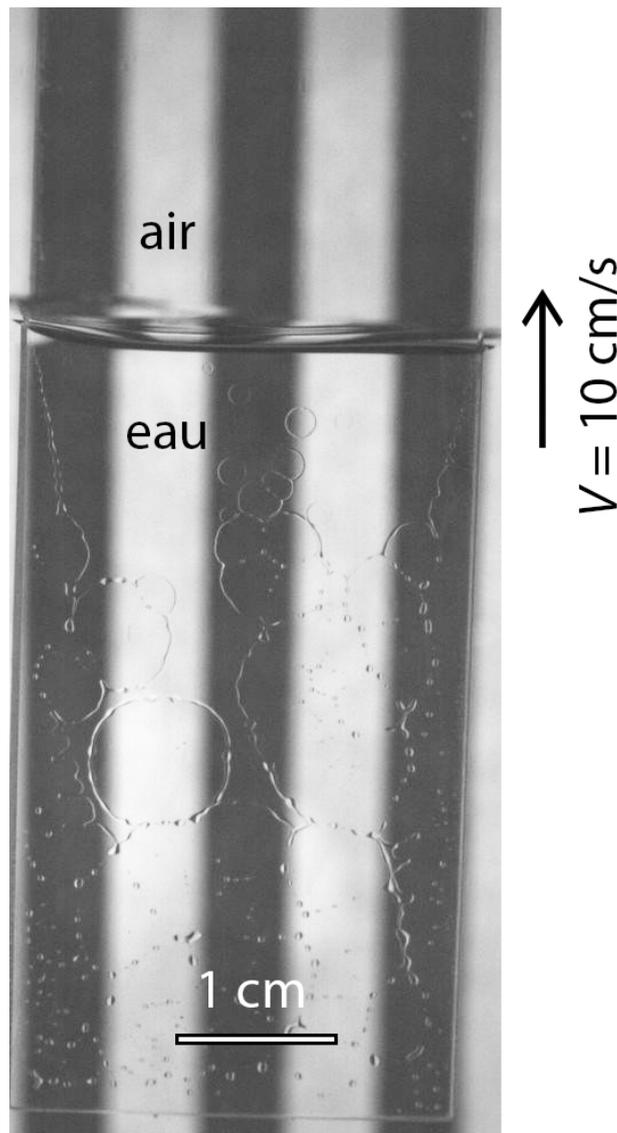


FIGURE 4.4: Lame de microscope mesurant 25 mm de largeur couverte d'une couche d'huile de silicone ($\eta = 96$ mPa.s) d'épaisseur $h \sim 5 \mu\text{m}$, en cours d'immersion à vitesse $V \approx 10$ cm/s dans un bain d'eau. Plus des deux tiers de la lame de verre sont alors immergés ; le contour de la partie supérieure de la lame, situé hors du plan focal par suite de la différence d'indices de réfraction entre air et eau, n'est pas visible sur cette image. Les rayures noires et blanches du fond servent à mettre en évidence les zones de démoillage. Celles-ci sont visibles sous la forme de petits cercles (sous l'interface eau/air), de bourrelets liquides, et de gouttes d'huile de silicone (en bas de la lame).

Tout d'abord (figure 4.5a), un petit trou dans la couche de silicone se forme, probablement à cause de la présence à cet endroit d'une poussière ou d'un défaut du solide. Puis ce trou s'étend, formant une zone circulaire (figure 4.5b, [39]) où la couche de silicone a été remplacée par de l'eau. Le silicone chassé de cette zone se retrouve dans un bourrelet s'écartant du centre de nucléation à vitesse constante en tout point du périmètre, comme en atteste sa forme circulaire. La zone de démoillage

4.2. FILM DE SILICONE IMMERGÉ

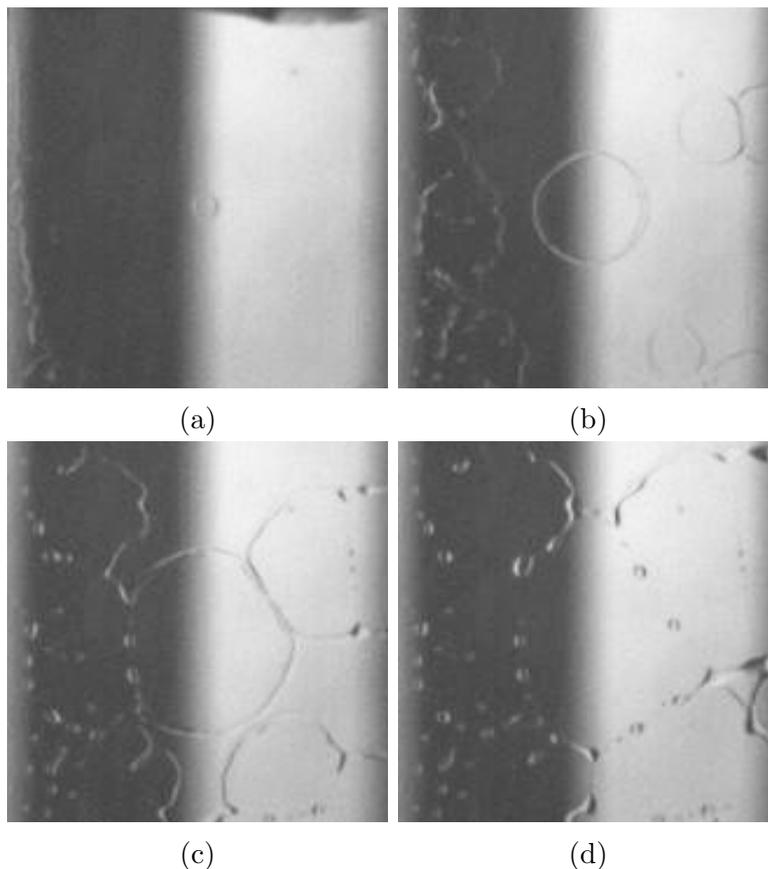


FIGURE 4.5: Images prises à intervalles de temps réguliers ($\Delta t = 0,08$ s) d'une partie de la lame de microscope visible sur la figure 4.4, après son immersion dans l'eau. Chaque image mesure 1 cm de côté.

s'étend jusqu'à ce que les bourrelets de silicone issus de deux centres de nucléation adjacents se rencontrent (figure 4.5c). La ligne de silicone ainsi formée n'est pas stable : elle est soumise à l'instabilité de Rayleigh-Plateau [40]. Au cours du temps, elle se déstabilise en gouttelettes d'huile (figure 4.5d), lesquelles évoluent à leur tour afin d'adopter une configuration d'équilibre définie par l'angle de recul à l'équilibre du silicone dans l'eau, θ_{Req} .

Après démouillage du silicone, la plaque de verre est couverte de chapelets de gouttelettes formant des figures polygonales. En fonction de l'épaisseur initiale du film de silicone, la densité des centres de nucléation et donc la densité de gouttes dans l'état final varient grandement. Sur la figure 4.6 sont présentées les figures de démouillage observées après immersion dans un bain d'eau de couches de silicone d'épaisseurs respectivement égales à $2 \mu\text{m}$ pour l'image (a), et à $25 \mu\text{m}$ pour l'image (b). Tant la densité en gouttes par centimètre carré que le volume de ces gouttes dépendent de l'épaisseur initiale h .

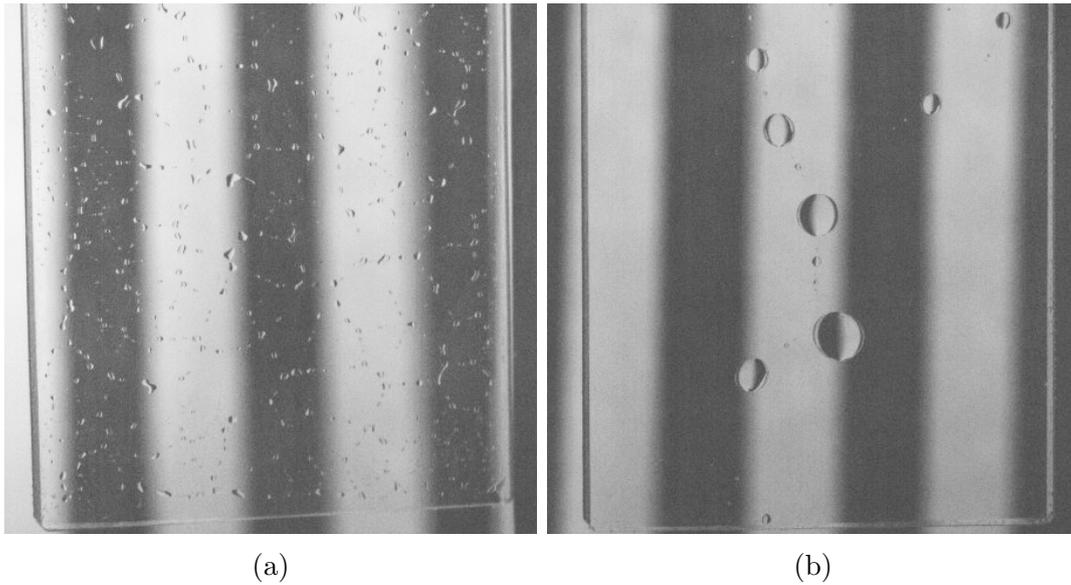


FIGURE 4.6: Figures de démouillage au bas de deux lames de microscope de 2,5 cm de large, toutes deux initialement couvertes d’huile de viscosité $\eta = 96$ mPa.s, ayant respectivement des épaisseurs initiales $h \approx 2 \mu\text{m}$ pour l’image (a) et $h \approx 25 \mu\text{m}$ pour l’image (b). Chaque image mesure 3 cm de large.

Nous souhaitons alors réaliser des statistiques sur le nombre et le volume des gouttes de silicone en fonction de l’épaisseur initiale de la couche ainsi que de sa viscosité. Pour cela, nous devons tout d’abord nous assurer que ces grandeurs restent constantes pour des plaques préparées ensemble, pour lesquelles les conditions expérimentales sont a priori les mêmes. Considérons par exemple les deux images présentées sur la figure 4.7 : les deux lames de microscope ont été simultanément couvertes d’une couche d’épaisseur $h \sim 2 \mu\text{m}$ d’huile de viscosité $\eta = 96$ mPa.s.

Comme nous pouvons le constater, la densité en gouttelettes de silicone varie non seulement entre des plaques couvertes de différentes épaisseurs de silicone, mais aussi entre des plaques supposées être identiques. On trace sur le graphe 4.8 le rayon r des zones de démouillage en fonction du temps t pour deux zones différentes : l’une située sur l’image 4.7a (série de données en bleu), et l’autre sur la lame 4.7b (série de données rouge).

La zone de démouillage située sur la première lame (4.7a) étant plus petite, le rayon $r(t)$ du trou en démouillage est plus faible et les mesures de distance moins précises, puisque r est alors plus proche de la limite de résolution de la caméra. Pour les deux séries de données, une régression linéaire permet d’obtenir la valeur de la vitesse de démouillage : $V \approx 4$ mm/s pour la série de données provenant de l’image 4.7a et $V \approx 2$ mm/s pour la série de données provenant de l’image 4.7b.

4.2. FILM DE SILICONE IMMERGÉ

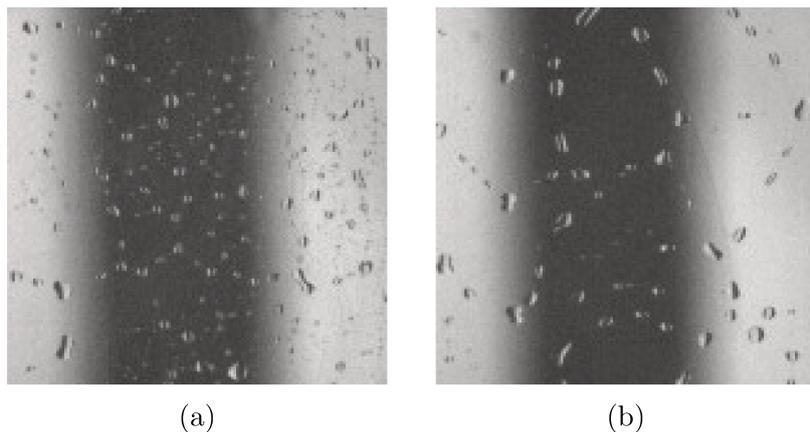


FIGURE 4.7: Figures de démouillage sur sur deux lames de verre couvertes initialement d'une couche de silicone d'épaisseur $h \sim 2 \mu\text{m}$ et de viscosité $\eta = 96 \text{ mPa.s}$. Ces deux images mesurent chacune 1 cm de côté.

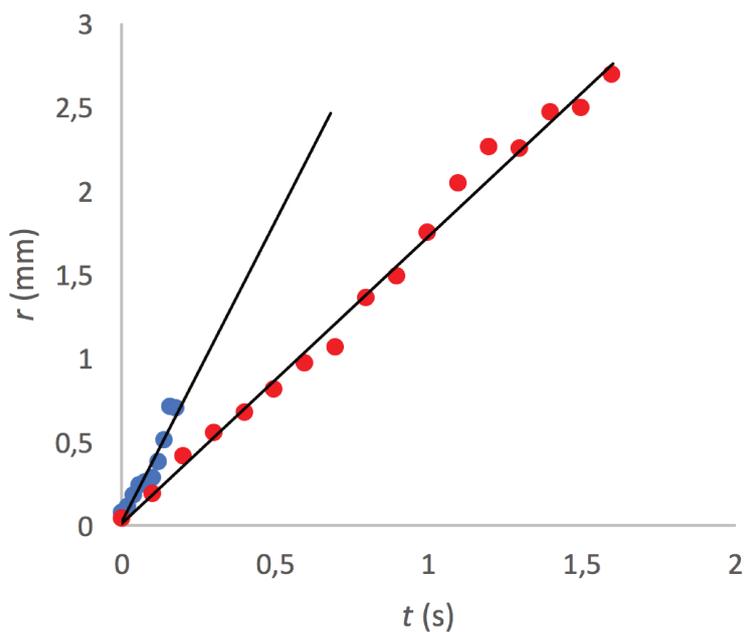


FIGURE 4.8: Rayons de deux zones de démouillage au cours du temps, pour les plaques présentées sur la figure 4.7. L'origine du temps est fixée au moment où le bourrelet de démouillage commence à être visible. La série de données bleue correspond à l'une des nombreuses petites zones de démouillage de l'image 4.7a, tandis que la série rouge correspond à une zone de démouillage située sur l'image 4.7b. Les deux courbes sont assorties de régressions linéaires, dont les pentes valent respectivement $V \approx 4 \text{ mm/s}$ pour les points bleus et $V \approx 2 \text{ mm/s}$ pour la série de données rouge.

4.2.2.3 Discussion

Une telle variation de la vitesse de démoillage nous empêche de réaliser des mesures précises. A priori, rien ne permet de justifier cette variation du simple au double sur des plaques préparées de la même façon : l'épaisseur de la couche de silicone est identique, de même que la viscosité et que la température de la pièce. Il y a toutefois une différence entre les deux expériences : l'une des plaques est immergée environ cinq minutes après la formation de la couche de silicone, et l'autre deux heures plus tard. Le temps qu'a passé le verre au contact de la couche de silicone avant immersion n'est donc pas le même pour les deux plaques.

Des expériences menées sur des plaques qu'on a laissé reposer une nuit avant de les immerger semblent indiquer que, plus ce temps d'attente est long, plus le démoillage est lent. Toutes les mesures réalisées sur ces lames de verres dépendent de ce phénomène de vieillissement, ce qui rend leur interprétation hasardeuse dès lors que nous ne connaissons pas précisément le rôle du temps d'attente et la façon dont il influe sur l'angle de contact eau/huile/verre. Afin d'étudier de plus près les variations d'angle de contact dues à ce vieillissement, nous allons nous concentrer sur un dispositif expérimental où le temps d'attente est mieux contrôlé.

4.3 Expérience de Hoffman adaptée

Nous avons donc constaté que le temps écoulé depuis la préparation des films de silicone joue un rôle sur la vitesse de démouillage, et donc sur l'angle de contact dynamique entre les deux liquides [15]. Nous cherchons donc à présent à mesurer avec plus de précision les angles de contact correspondant à différents temps de stockage. Pour cela, nous utilisons la géométrie étudiée par Hoffman dans son article de 1974 [41].

4.3.1 Expérience originale

Cette expérience consiste à faire avancer à vitesse constante un liquide à l'intérieur d'un capillaire cylindrique initialement rempli d'air et à mesurer l'angle de contact dynamique correspondant. Les vitesses explorées sont suffisamment faibles pour que l'inertie du système puisse être négligée [41] : les forces dominantes sont alors la tension de surface et la friction visqueuse.

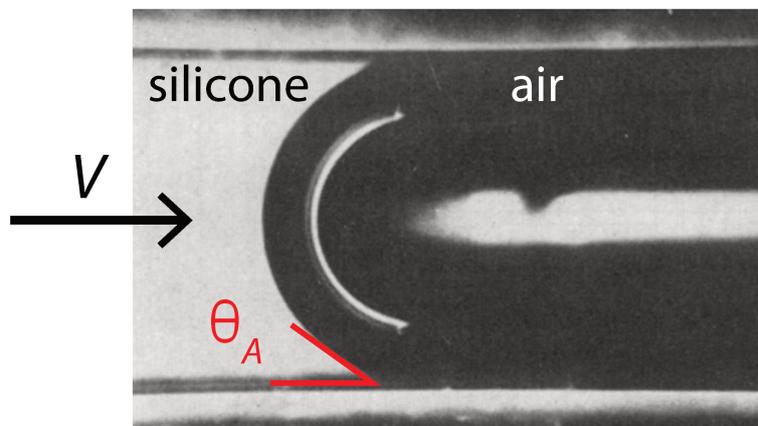


FIGURE 4.9: Photo tirée de l'article de Hoffman, *A Study of the Advancing Interface* [41], représentant une interface silicone/air avançant à vitesse V à l'intérieur d'un capillaire cylindrique de 1 mm de diamètre interne. θ_A est ici l'angle d'avancée du silicone dans l'air.

Hoffman démontre ainsi expérimentalement une correspondance entre l'angle de contact d'avancée θ_A et le nombre capillaire $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$, anticipant de quelques années la loi théorique de Cox-Voinov [15]. Cette équation a été écrite au chapitre précédent pour un liquide totalement mouillant dans l'air, mais dans le cas plus général d'un liquide présentant un angle de contact d'avancée à l'équilibre non nul θ_{Aeq} , toujours dans la limite des faibles angles de contact, elle devient :

$$\theta_A^3 - \theta_{Aeq}^3 = 9Ca \ln\left(\frac{H}{a}\right) \quad (4.8)$$

où a est une longueur de coupure moléculaire, et H est cette fois de l'ordre du rayon du capillaire. Cette loi peut être obtenue par un développement limité pour les angles faibles, dont le cosinus peut être approximé par $1 - \frac{\theta_A^2}{2}$, mais les résultats expérimentaux de Hoffman indiquent qu'elle reste valable pour des valeurs de θ_A supérieures à 100° .

4.3.2 Protocole expérimental

L'expérience de Hoffman va à présent être adaptée pour observer non plus l'avancée d'un liquide dans l'air, mais celle d'une goutte d'eau à l'intérieur d'un capillaire initialement rempli d'huile de silicone. Des situations similaires, dans lesquelles un liquide chasse partiellement un autre liquide saturant un pore, ont été étudiées dans le cas où le premier liquide mouille entièrement le substrat ([42], [43]), un tel système étant analogue à ce qui se produit lors de l'extraction de pétrole. Dans notre cas cependant, les deux liquides peuvent mouiller la surface du verre, et l'angle de contact que forme l'interface est non nul.

4.3.2.1 Paramètres considérés

Par rapport à l'expérience de Hoffman, la différence majeure est que nous souhaitons faire varier le temps pendant lequel le verre du capillaire aura été au contact de l'huile de silicone. Le moment précis, à la minute près, auquel chaque capillaire est rempli d'huile est donc noté lors du remplissage. Nous notons également le laps de temps écoulé entre le remplissage et l'expérience. Lors de nos expériences, cet intervalle varie entre quelques minutes et plusieurs semaines, ce qui permet d'obtenir des données expérimentales couvrant plus de quatre décades en temps.

Par ailleurs, pour chaque temps d'attente, la vitesse imposée aux liquides peut également être contrôlée. La vitesse la plus faible atteignable par le pousse-seringue est de $0,5 \mu\text{m/s}$. Pour un capillaire rempli une dizaine de minutes auparavant d'une huile de viscosité $\eta \approx 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, la vitesse typique où l'on observe un angle d'avancée de 180° est de $200 \mu\text{m/s}$. Le pousse-seringue peut déplacer les liquides à des vitesses mille fois supérieures, mais l'angle sature alors à 180° .

Enfin, nous faisons varier la viscosité de l'huile de silicone. Les huiles utilisées pour ces expériences ont des viscosités de $4,6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $48 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, et $970 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

4.3.2.2 Dispositif expérimental

Les capillaires de verre ont un diamètre d'un millimètre, comme ceux utilisés par Hoffman dans ses expériences [41]. Un capillaire est initialement rempli d'huile de silicone et une goutte d'eau distillée d'une longueur de 1 cm environ (soit une trentaine de microlitres) est injectée à l'une des extrémités du capillaire. Puis le capillaire est connecté du côté de la goutte d'eau à une seringue remplie de la même huile de silicone par un tube flexible, lui aussi rempli d'huile, de sorte qu'aucune bulle d'air ne soit présente dans le système. Un autre tube flexible, enserrant l'autre extrémité du capillaire, permet d'évacuer l'huile en sortie du système.

Lors de l'observation d'un tel système, la difficulté majeure provient du fait que les indices de réfraction mesurés à une longueur d'onde de 589 nm et une température de 20°C sont très différents entre l'air ($n_a = 1$) et le verre ($n_v \approx 1,47$ pour le verre borosilicate de type 3.3 utilisé [44]). Puisque la surface extérieure est courbe, la réfraction des rayons lumineux à l'intérieur du verre entraîne une déformation des images de la goutte d'eau avançant à l'intérieur du silicone. Pour tenir compte de ce fait, Hoffman [41] calcule les distortions à appliquer aux images des interfaces pour que les angles de contact mesurés correspondent bien à la réalité.

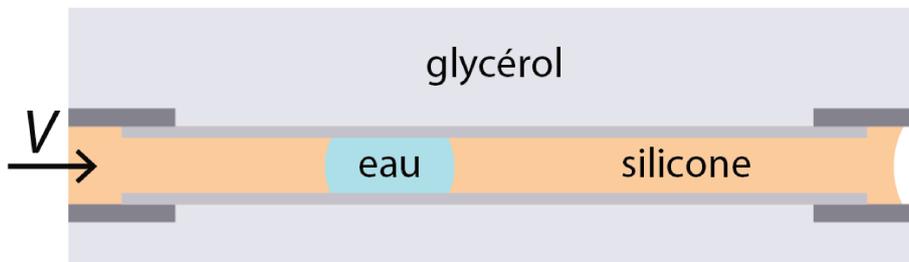


FIGURE 4.10: Schéma du dispositif expérimental : un capillaire de verre, prolongé à ses deux extrémités par des tuyaux souples et contenant de l'eau (en bleu) et de l'huile de silicone (en orange) est plongé dans un bain de glycérol. Les liquides sont poussés à la vitesse V .

En ce qui nous concerne, nous avons mis au point un système plus simple, schématisé sur la figure 4.10 : une fois le capillaire connecté à la seringue, il est déposé au fond d'un cristalliseur rempli de glycérol. Le glycérol présente en effet un indice de réfraction très proche de celui du verre ($n_g = 1,47$ [44]), ce qui permet de négliger la réfraction sur la surface extérieure du capillaire [45]. Optiquement parlant, le système peut être considéré comme un parallélépipède de verre, percé d'un trou cylindrique d'axe parallèle aux surfaces inférieure et supérieure du parallélépipède, à l'intérieur duquel circulent l'huile de silicone et l'eau. L'inconvénient de ce système est que le glycérol, mis au contact de l'air, s'hydrate au cours du

temps, ce qui entraîne une baisse de son indice de réfraction. Il est alors nécessaire de changer régulièrement le glycérol dans lequel baignent les capillaires.

Le capillaire est éclairé par dessous au moyen d'une dalle LED d'une quinzaine de centimètres de diamètre, ce qui permet d'obtenir un champ lumineux uniforme sur la zone observée. Afin de rendre les interfaces plus visibles, une feuille de papier rayée de bandes noires est placée sous le cristalliseur. Une caméra est disposée quelques centimètres au-dessus du cristalliseur, de sorte que son axe optique soit perpendiculaire à la surface du glycérol. Au grossissement utilisé, un millimètre (le diamètre interne du capillaire) correspond à environ 230 pixels. Le champ total capturé par la caméra est de 1936 pixels de long, soit une longueur de 8,4 mm selon l'axe du capillaire. La figure 4.11 présente une telle image.

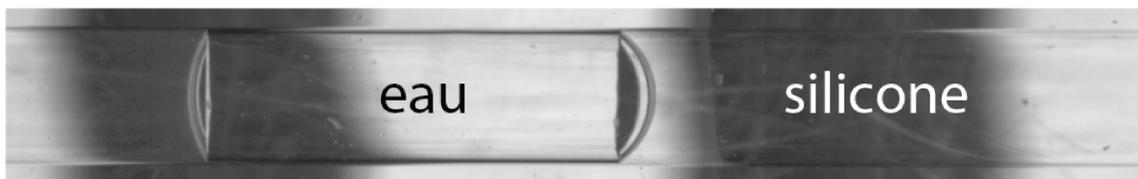


FIGURE 4.11: Capillaire de verre d'un millimètre de diamètre interne plongé dans un bain de glycérol. Le capillaire est initialement rempli d'huile de silicone et une goutte d'eau y est injectée.

Les huiles considérées ont un indice de réfraction $n_S \in [1,39; 1,47]$ ([44], [45]) légèrement inférieur à celui du verre, tandis que l'indice de l'eau distillée ($n_W = 1,33$) est inférieur à celui du silicone. Mais ces différences sont faibles ($\Delta n = 0,14$ entre le verre et l'eau), si bien que nous pourrions considérer, pour la mesure des angles de contact dynamiques apparents entre huile et eau, que les distortions de l'image dues aux réfractances des rayons lumineux au niveau de la paroi interne des capillaires peuvent être négligées. Par ailleurs, puisque l'eau présente la plus grande différence d'indice avec le verre, la phase aqueuse est reconnaissable à sa bordure sombre (figure 4.11).

Une fois le capillaire bien positionné au fond du cristalliseur, il faut encore attendre que la goutte d'eau entre en contact avec la paroi interne du capillaire, et adopte une forme d'équilibre statique. Puis le pousse-seringue est mis en marche, à un débit fixé. L'avancée de la goutte d'eau à l'intérieur du capillaire est filmée ; une fois que sa vitesse de translation est constante, un équilibre dynamique est atteint. Les deux angles d'avancée visibles à l'avant de la goutte d'eau et les deux angles de recul à l'arrière de la goutte d'eau sont alors mesurés. Pour chaque expérience, la moyenne des deux angles d'avancée mesurés est calculée, permettant une meilleure

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

précision des mesures. Les angles de recul sont moyennés de la même manière.

4.3.3 Résultats expérimentaux

4.3.3.1 Angles d'avancée

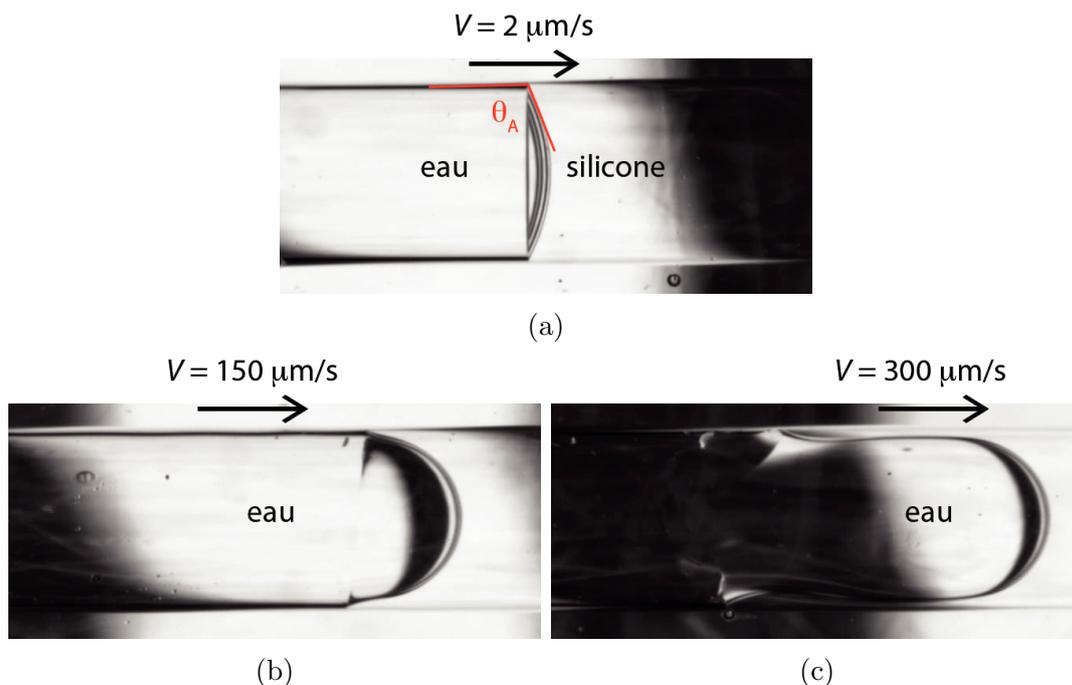


FIGURE 4.12: Images de l'interface eau/silicone avançant à l'intérieur du capillaire de verre (1 mm de diamètre interne). L'angle de contact de l'eau dans le silicone, sur une surface de verre, peut être mesuré en haut et en bas de cette interface bombée. Ici, le silicone a une viscosité de 1 Pa.s, mais les images obtenues pour des huiles moins visqueuses sont très similaires. Le capillaire est resté une dizaine de minutes au contact du silicone uniquement. On observe l'interface eau/huile à vitesse croissante : (a). Angle de contact d'avancée θ_A relativement faible, de l'ordre de 110° . (b). Cas où $\theta_A = 180^\circ$: la goutte d'eau dans son ensemble est légèrement plus rapide que la ligne triple. La vitesse qu'a alors la ligne triple est la vitesse maximale que peut atteindre la goutte sans perdre sa forme de « bouchon liquide ». (c). Déformation de l'interface eau/silicone lorsque la vitesse de déplacement forcé est supérieure à celle que peut atteindre la ligne triple : un film d'huile se dépose en arrière du ménisque.

En fonction de la vitesse d'avancée de la goutte d'eau et du temps écoulé depuis le remplissage des capillaires, les interfaces eau/silicone ne présentent pas le même aspect. L'angle de contact, mesuré pour la goutte d'eau, est toujours obtus, mais sa valeur varie entre 100° environ (figure 4.12a) et 180° (figure 4.12b), ce qui correspond au cas où l'eau ne parvient pas à chasser l'huile de silicone de la surface du verre. Lorsqu'une goutte dont l'angle d'avancée vaut 180° avance dans le capillaire, elle se déplace plus vite que la ligne triple (figure 4.12c), jusqu'au moment où cette

dernière rejoint l'autre extrémité de la goutte d'eau ; par la suite, l'eau n'a plus aucun contact avec le verre.

Pour chaque viscosité d'huile, l'angle d'avancée θ_A est porté sur un graphe en fonction de t , le temps écoulé depuis le remplissage du capillaire, et $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$, le nombre capillaire. La couleur des points affichés correspond à la valeur de l'angle de contact. Une échelle de couleurs commune à tous les graphes est fixée. Les points de coordonnées (t, Ca) correspondant à des angles de 180° sont colorés en noir, et un continuum de couleurs comprises entre le rouge ($\theta_A \rightarrow 180^\circ$) et le vert ($\theta_A = 100^\circ$), en passant par le jaune ($\theta_A = 140^\circ$), permet une bonne visualisation des valeurs des angles d'avancée.

4.3.3.1.1 Huile de viscosité $\eta = 970$ mPa.s Les angles d'avancée d'une goutte d'eau distillée avançant à l'intérieur d'un capillaire initialement rempli de silicone d'une viscosité de 970 mPa.s sont placés sur la figure 4.13 en fonction du temps d'attente t et du nombre capillaire $Ca = \frac{\eta V}{\gamma}$. t varie sur quatre décades, de quelques minutes à quelques semaines, et Ca est ici compris entre 3.10^{-5} et 10^{-2} .

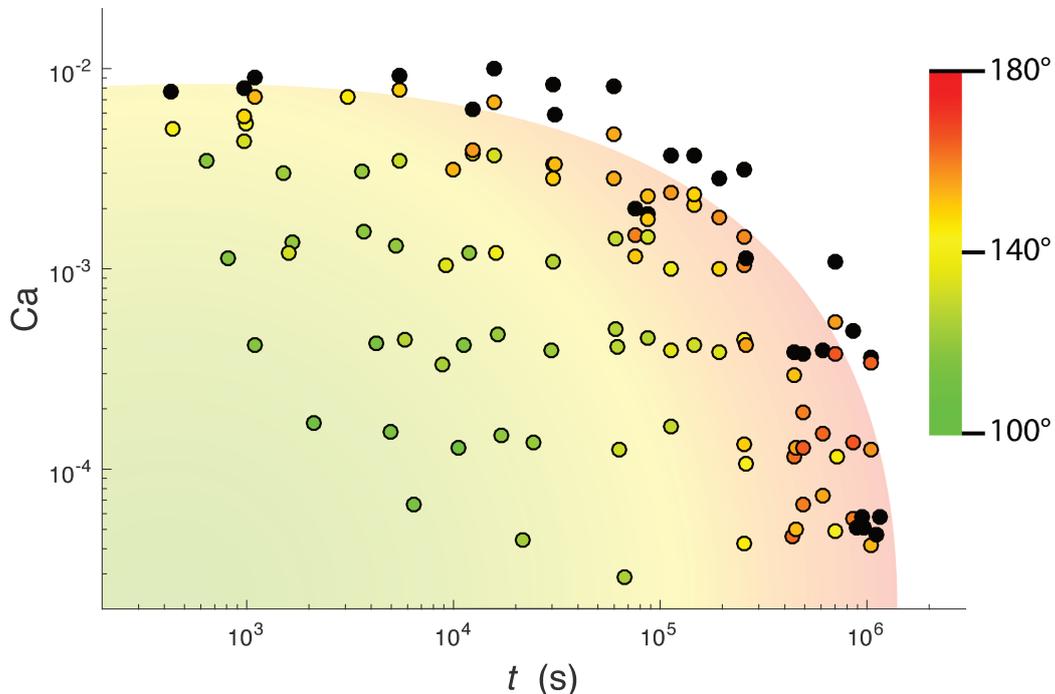


FIGURE 4.13: Angle de contact d'avancée θ_A d'une goutte d'eau distillée dans de l'huile de silicone de viscosité $\eta = 970$ mPa.s, en fonction du temps t durant lequel le capillaire a été mis au contact du silicone et du nombre capillaire Ca . L'échelle de couleur des angles est indiquée à droite de l'image ; le fond coloré est ajouté dans un souci de clarté.

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

Les valeurs de ces angles d'avancée varient entre 108° , pour $t = 2.10^3$ s et $Ca = 1,7.10^{-4}$, et 180° , atteint par exemple pour $t = 10^3$ s et $Ca = 9.10^{-3}$, ou pour $t = 10^6$ s et $Ca = 5.10^{-5}$. À t constant, plus la vitesse, et donc le nombre capillaire, augmente, plus l'angle d'avancée augmente, jusqu'à atteindre 180° . Au vu des expériences de Hoffman [41], ces résultats étaient attendus. Mais il est intéressant de noter qu'à Ca fixé, θ_A augmente avec l'âge de vieillissement du capillaire mouillé à l'huile : plus un capillaire reste longtemps au contact du silicone avant injection de la goutte d'eau, plus il est hydrophobe.

Les points noirs sur la figure 4.13, qui correspondent à des angles de 180° , délimitent les bornes supérieures en t et Ca de la zone qu'il nous est possible d'explorer. Il est par exemple inutile de mesurer les angles de contact à des nombres capillaires supérieurs à 10^{-2} , puisque les angles mesurés seront nécessairement de 180° . Remarquons par ailleurs que les angles maximaux atteints avant décrochage de la ligne de contact varient avec le temps : plus t est élevé, plus ces angles maximaux le sont également. Par exemple, à $t \sim 10^3$ s, l'angle de contact le plus élevé mesuré vaut 151° (point jaune orangé sur la figure 4.13). Aux temps de stockage plus longs ($t \sim 10^6$ s \sim 2 semaines), les angles de contact maximaux mesurés atteignent 166° (en rouge sur la figure 4.13).

De tels graphes peuvent être tracés pour d'autres valeurs de la viscosité. En particulier, nous réalisons des mesures similaires pour des huiles de silicone de viscosités 48 mPa.s et 4,6 mPa.s. Les résultats sont présentés sur la figure 4.14. Comme pour la figure 4.13, chaque point correspond à la moyenne de deux mesures d'angles, et l'axe t va de 2.10^2 à 3.10^6 s. L'échelle de couleur des angles θ_A reste également la même.

4.3.3.1.2 Huile de viscosité $\eta = 48$ mPa.s Considérons tout d'abord le graphe 4.14a, obtenu pour une huile de viscosité $\eta = 48$ mPa.s. L'aspect général de l'image est le même : lorsque t ou Ca augmente, l'angle de contact d'avancée augmente également, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 180° . Mais par rapport aux mesures réalisées sur une huile de $\eta = 970$ mPa.s, la gamme de nombres capillaires explorés est plus large : les mesures sont réalisées entre $Ca = 10^{-6}$ et $Ca = 3.10^{-3}$. La première valeur correspond à la vitesse minimale que peut atteindre le pousse-seringue, mais puisque la viscosité de l'huile est plus faible, le nombre capillaire l'est aussi. La seconde valeur est un nombre capillaire limite, au-dessus duquel l'angle de contact vaut toujours 180° . A priori, nous nous attendrions à ce que ce nombre capillaire maximal soit le même quelle que soit la viscosité de

l'huile ; en réalité, pour cette huile de viscosité $\eta = 48$ mPa.s, il est inférieur à la moitié des plus grandes valeurs de Ca obtenues pour l'huile $\eta = 970$ mPa.s.

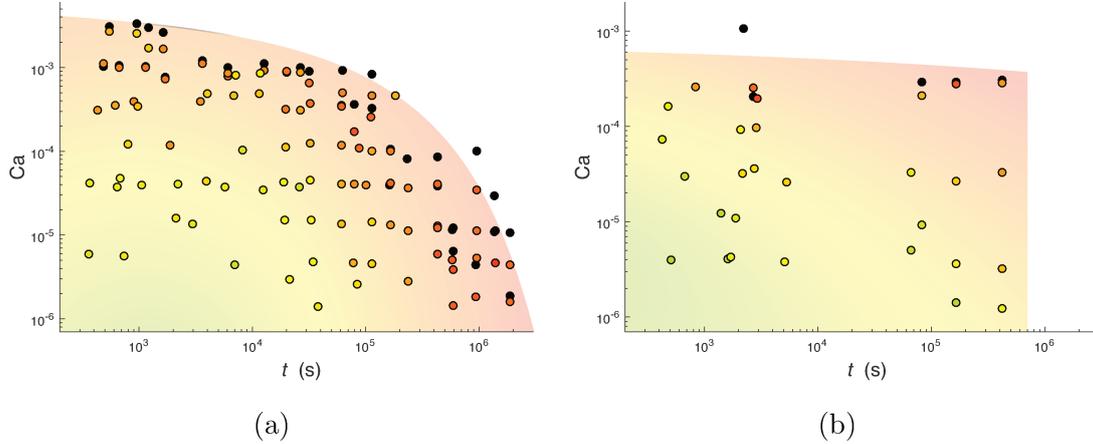


FIGURE 4.14: Angle θ_A tracé en fonction de t et Ca , pour des huiles de viscosités $\eta = 48$ mPa.s (a) et $\eta = 4,6$ mPa.s (b). L'échelle colorée des points est la même que celle de la figure 4.13. L'axe t parcourt les mêmes valeurs que sur la figure 4.13, mais l'axe Ca change selon la figure considérée.

Par ailleurs, les valeurs de θ_A sont en moyenne plus élevées que dans le cas précédent : le plus faible angle mesuré est de 133° , et l'angle le plus élevé (mais inférieur à 180°) est de 171° . Même aux plus faibles valeurs de t et Ca , l'angle de contact est de 25° supérieur à ce que nous observions dans le cas précédent.

Comparons à présent les aspects des figures 4.13 et 4.14a aux temps longs : à $t > 10^6$ s, dans les deux cas, les angles de contact mesurés à $Ca \sim 4 \cdot 10^{-5}$ valent 180° . Mais pour l'huile $\eta = 48$ mPa.s, nous pouvons étendre nos observations à des nombres capillaires plus faibles, et donc à des temps plus longs. Ainsi, à $Ca \sim 2 \cdot 10^{-6}$, un angle de 180° est atteint à $t \sim 2 \cdot 10^6$, soit au bout d'environ un mois. Cela laisse à penser que, s'il était possible d'explorer des nombres capillaires plus faibles encore, le temps au bout duquel un angle de 180° apparaîtrait serait plus long encore. C'est ce que nous cherchons à faire en remplaçant l'huile de $\eta = 48$ mPa.s par une huile de viscosité $\eta = 4,6$ mPa.s.

4.3.3.1.3 Huile de viscosité $\eta = 4,6$ mPa.s Cette huile de silicone présente l'inconvénient d'être volatile. Durant le temps de stockage des capillaires, il est alors nécessaire de les sceller aux deux extrémités. Mais au bout de quelques jours, l'huile initialement contenue dans un capillaire scellé par des bouchons de cire ou de pâte adhésive parvient tout de même à s'en échapper. Puisque cette huile est constituée

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

de très courts polymères, il est possible qu'elle parvienne tout simplement à s'infiltrer à l'intérieur des solides utilisés pour sceller le capillaire, ou, plus simplement, à l'interface verre/solide. Par ailleurs, le fait de devoir utiliser un produit autre que du verre ou de l'eau pour maintenir l'huile dans le capillaire augmente les risques de contamination du système, ce qui peut influencer sur les angles de contact mesurés.

Les mesures de θ_A (figure 4.14b) ont été réalisées sur des temps variant entre quelques minutes et six jours. Aux temps explorés, des angles de contact de 180° sont obtenus pour $Ca > 3 \cdot 10^{-3}$; cette valeur limite ne présente pas de variation notable au cours du temps. Cependant, le temps de stockage a bien un effet sur la valeur de l'angle d'avancée : pour $Ca \sim 3 \cdot 10^{-6}$, θ_A augmente de 129° pour $t = 500$ s à 150° pour $t = 4 \cdot 10^5$ s. Cette évolution vers des angles de contact plus élevés est également observée à d'autres valeurs de Ca .

Comme dans les cas précédents, θ_A augmente toujours bien avec Ca , même si le nombre capillaire maximal atteint ($Ca \sim 3 \cdot 10^{-4}$) est encore une fois inférieur à ceux mesurés pour des huiles de viscosités $\eta = 970$ et $\eta = 48$ mPa.s. Au cours du temps, le système devient de plus en plus hydrophobe et "siliconophile", mais cette évolution se fait plus lentement que pour les autres viscosités étudiées.

4.3.3.2 Angles de recul

De même que nous avons mesuré les angles d'avancée d'une goutte d'eau dans un capillaire initialement rempli d'huile de silicone, nous pouvons mesurer ses angles de recul θ_R . À chaque point des trois graphes précédents correspond une moyenne des deux angles de recul mesurés, à ceci près qu'il est plus difficile de mesurer un angle de recul lorsque l'angle d'avancée vaut 180° : la ligne triple initialement située à l'avant de la goutte rejoignant en effet au bout de quelque temps celle située à l'arrière de la goutte (figure 4.12c). Les résultats obtenus pour les trois huiles de silicone étudiées sont tracés dans la figure 4.15, toujours en fonction de t et Ca .

Cette fois encore, les graphes ont une échelle de couleur commune, indiquée à côté du graphe 4.15a : les angles de contact les plus faibles (à partir de 70°) sont notés en vert, et les plus élevés (jusqu'à 150°) en rouge. Les trois figures présentent le même aspect : les angles de recul varient sur les mêmes gammes de valeurs, de 70° à 140° pour les figures 4.15a et 4.15c, et de 70° à 150° pour la figure 4.15b. θ_R diminue quand Ca augmente, ce qui est cohérent avec l'expérience de Hoffman [41] : l'angle d'avancée du silicone situé derrière la goutte d'eau vaut en effet $180^\circ - \theta_R$, et il augmente bien avec Ca .

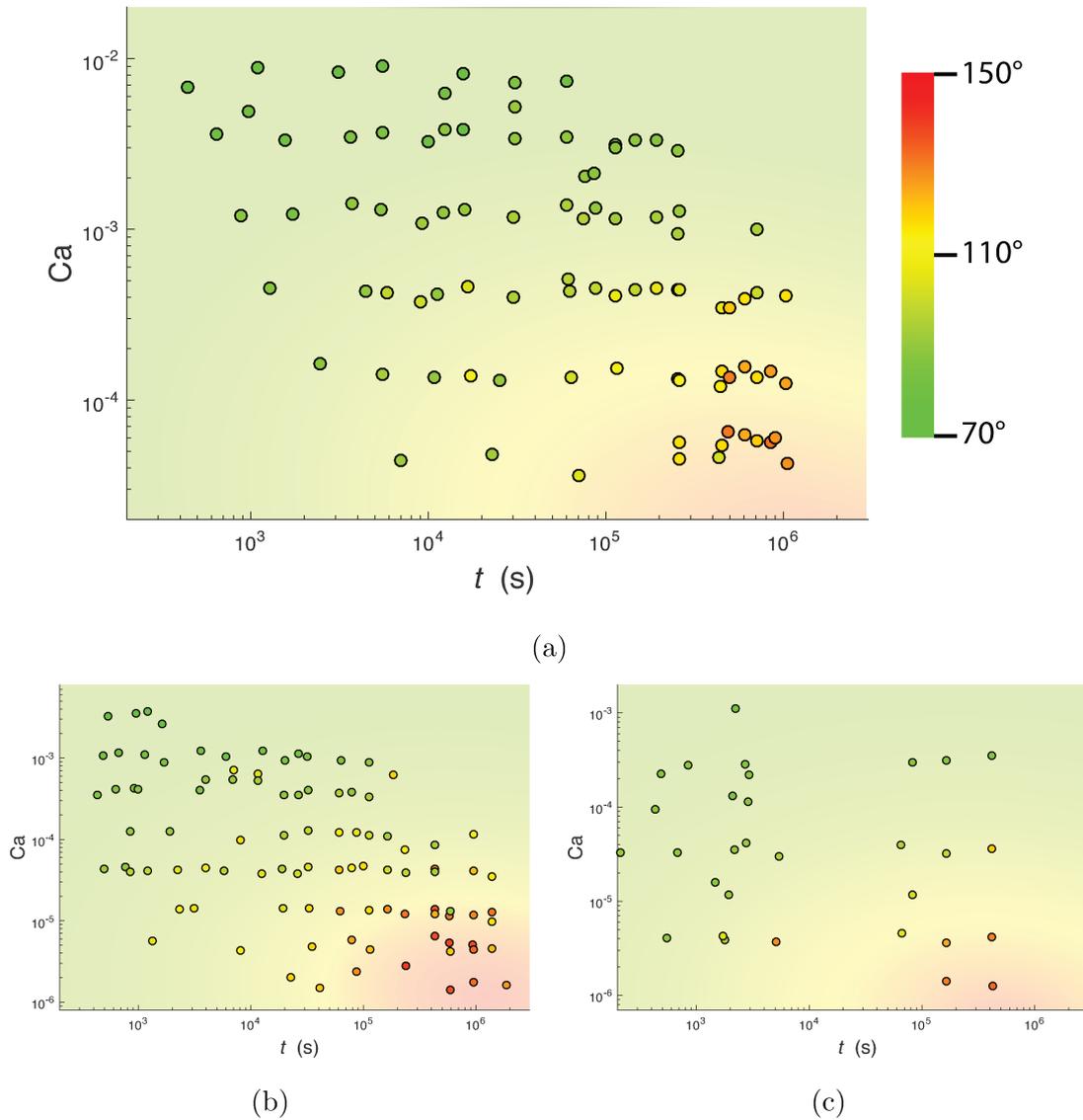


FIGURE 4.15: θ_R tracé en fonction de t et Ca , pour des huiles de viscosités $\eta = 970$ mPa.s (a), $\eta = 48$ mPa.s (b) et $\eta = 4,6$ mPa.s (c). L'échelle colorée des points est la même pour tous les graphes. L'axe t parcourt les mêmes valeurs sur les trois figures, mais les valeurs de Ca explorées varient avec l'huile étudiée. Le fond coloré est ajouté par souci de clarté.

Lorsque le temps de stockage en présence de silicone uniquement augmente, θ_R augmente, tout comme θ_A , quelle que soit l'huile étudiée. Cela revient à dire que plus le temps passé au contact de l'huile est long, plus la surface du verre est hydrophobe et siliconophile, ce qui est bien cohérent avec les mesures de θ_A . Nous allons à présent chercher à expliquer ce phénomène.

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

4.3.4 Discussion

Le temps passé par le verre au contact du silicone influe sur l'affinité entre silicone et verre : en d'autres termes, l'état de surface du verre se modifie lentement au cours du temps lorsque le verre est placé en présence d'huile de silicone. De tels phénomènes de vieillissement ont été étudiés par le passé ([46], [47], [48], [49]), souvent dans le cas de particules de silice en suspension dans des huiles de silicone.

Initialement, le capillaire de verre n'est pas au contact du silicone, ni de quelque liquide que ce soit. Cependant, une surface de verre propre ayant une tension de surface élevée, des molécules d'eau issues de l'air ambiant s'adsorbent à sa surface [8], réduisant ainsi l'énergie associée à cette interface. Ces molécules s'adsorbent souvent sur le substrat par formation de liaisons hydrogène avec les groupements silanol ($-\text{Si}-\text{O}-\text{H}$) présents à la surface du verre. C'est ce verre modifié au contact de vapeur d'eau qui est ensuite mis en présence de silicone.

4.3.4.1 Mécanisme d'adsorption du silicone

L'huile de silicone employée dans nos expériences est du poly(diméthylsiloxane), ou PDMS, dont la formule s'écrit :



Plus la valeur moyenne n du nombre de monomères est élevée, plus l'huile est visqueuse. Tout comme l'eau, les chaînes de PDMS peuvent s'adsorber à la surface du verre par formation de liaisons hydrogène entre les groupes silanol du verre et les atomes d'oxygène des chaînes de silicone [46]. Lorsque la surface du verre est mise en présence de silicone, les liaisons hydrogène se font et se défont ; peu à peu, les molécules d'eau initialement adsorbées quittent le substrat, remplacées par des chaînes de silicone [48].

L'adsorption d'une quantité de plus en plus élevée de chaînes de PDMS à la surface du verre conduit à une hydrophobie de plus en plus forte. D'après Marinova et al. [49], ce processus se produit sur un temps caractéristique de quelques minutes, bien en-deçà de la durée pendant laquelle notre système évolue. Un autre phénomène est donc à l'œuvre.

La synthèse industrielle du PDMS se fait en deux étapes [50] : dans un premier temps, des polymères de formule $\text{HO} - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n - \text{H}$ terminés de part et d'autre par des groupes $-\text{OH}$ sont formés. Par la suite, ces chaînes peuvent être réticulées

entre elles pour former un solide, fonctionnalisées à leurs extrémités en vue d'une application spécifique, ou dans le cas général des huiles de silicone terminées par des groupements méthyle pour obtenir la formule 4.9. Dans tous les cas, ces réactions chimiques ont une part d'aléatoire : les chaînes ne sont pas toutes constituées de la même quantité de monomères, présentent parfois des embranchements imprévus, et ainsi de suite. En particulier, l'huile de silicone utilisée dans nos expériences contient encore quelques chaînes terminées par des groupes hydroxyle.

Ces groupes peuvent réagir avec les $-OH$ présents à la surface du verre [49], conduisant à la formation de liaisons covalentes entre verre et PDMS :



Une telle réaction se produit sur des temps caractéristiques bien plus longs que ceux qui caractérisent la formation des liaisons hydrogène entre verre et PDMS. En effet, les centres réactionnels sont plus rares : il s'agit des extrémités d'une minorité de chaînes de PDMS, contre chaque monomère de chaque chaîne pour les liaisons hydrogène. Par ailleurs, il est nécessaire que les groupes silanol du verre et du PDMS puissent entrer en contact, malgré la présence de chaînes de PDMS déjà adsorbées. Enfin, il faut que la barrière énergétique de cette réaction chimique soit dépassée, grâce par exemple à des fluctuations thermiques. La rareté de ces réactions permet ainsi d'expliquer qualitativement que la siliconophilie du verre augmente sur des durées de l'ordre du mois, voire de plusieurs années [46].

Plus quantitativement, les graphes 4.13 et 4.14a indiquent que, pour un nombre capillaire $Ca = 10^{-4}$, l'angle d'avancée θ_A atteint 180° après $t \approx 10^6$ s pour l'huile la plus visqueuse ($\eta \approx 1$ Pa.s), mais seulement après $t \approx 10^5$ s pour une huile vingt fois moins visqueuse. Cette observation, de même que les angles de contact plus élevés reportés sur la figure 4.14a par rapport à la figure 4.13, semblent indiquer que la vitesse de réaction augmente quand la viscosité de l'huile diminue. Ce résultat est cohérent avec notre hypothèse : dans une huile moins visqueuse, les chaînes terminées $-OH$ sont plus mobiles, et se retrouvent donc en un temps plus court à proximité des groupements $-OH$ de la surface du verre.

Mais lorsque la viscosité de l'huile varie, rien ne permet d'affirmer que la proportion de molécules terminées $-OH$ reste la même. Les huiles proviennent de deux fournisseurs différents (Sigma-Aldrich pour l'huile de viscosité $\eta = 48$ mPa.s et Dow Corning Corporation pour la plus visqueuse), et rien ne garantit que leurs techniques de fabrication produisent des proportions similaires de chaînes terminées par

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

des groupes hydroxyle. Nous n'avons pas non plus d'informations au sujet de la longueur des chaînes terminées $-OH$ contenues dans les différentes huiles de silicone.

4.3.4.2 Test de l'hypothèse

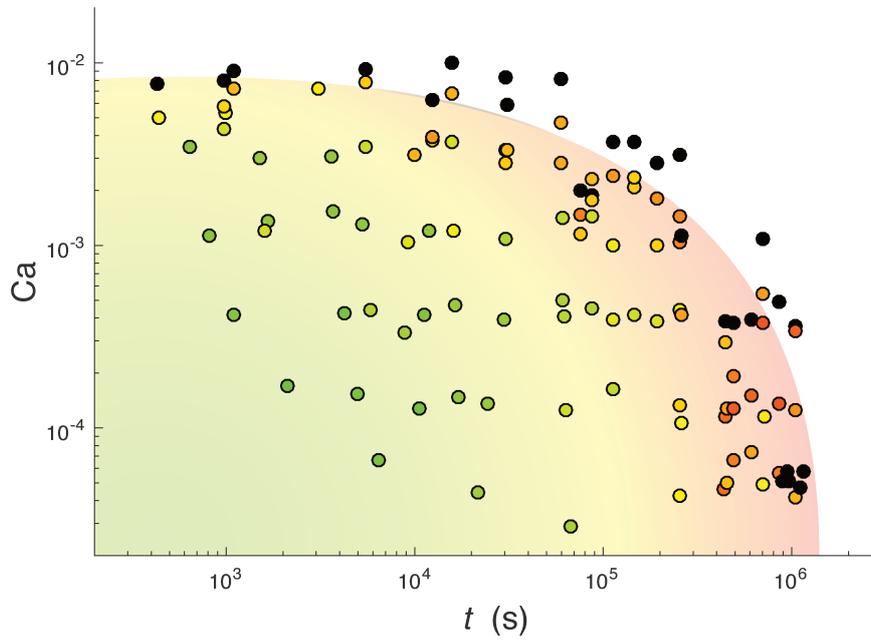
Afin de ne plus dépendre d'une concentration inconnue, nous réalisons une nouvelle expérience d'avancée d'une goutte d'eau dans un capillaire, en utilisant une huile de silicone terminée par des groupements hydroxyle. Elle a pour densité $\rho = 980 \text{ kg/m}^3$ et pour viscosité $\eta = 3,43 \text{ Pa.s}$. De même que lors des expériences précédentes, nous mesurons les angles d'avancée et de recul d'une goutte d'eau poussée à vitesse déterminée à l'intérieur d'un capillaire rempli d'huile pendant un temps d'incubation t . Les valeurs de l'angle d'avancée sont indiqués sur la figure 4.16b, en dessous du graphe déjà obtenu pour l'huile de viscosité $\eta = 970 \text{ mPa.s}$ (4.16a).

Sur les deux images, les échelles des axes t et Ca ainsi que les couleurs associées aux différentes valeurs de θ_A sont les mêmes. L'huile terminée par des groupes $-OH$, plus visqueuse, ne permet pas d'atteindre des valeurs de Ca aussi faibles que celles atteintes par l'huile de viscosité $\eta = 970 \text{ mPa.s}$. En revanche, les valeurs maximales de Ca sont similaires.

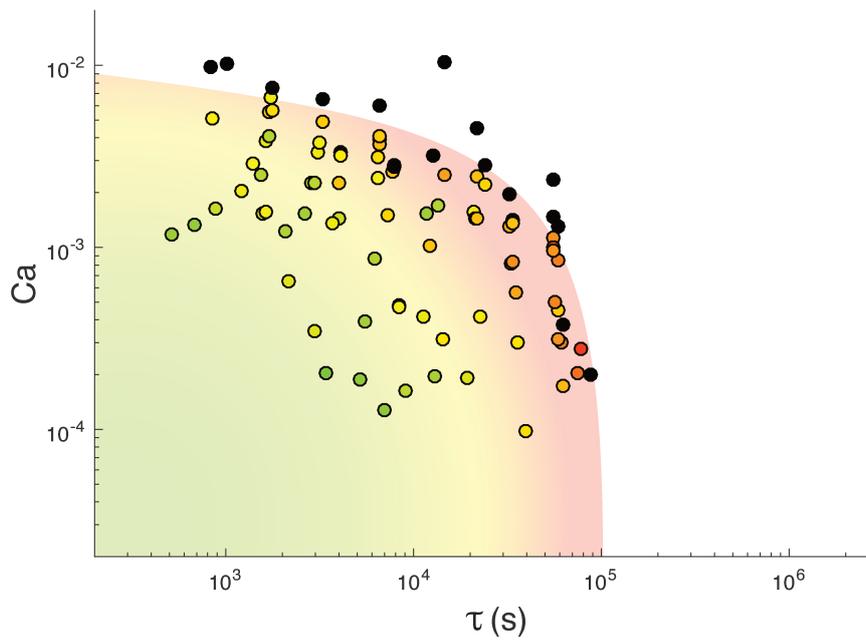
La courbe 4.16b est similaire à celles obtenues pour les huiles terminées $-CH_3$: quand t ou Ca augmente, θ_A augmente également. Cependant, à nombre capillaire donné, la valeur de t au bout de laquelle un angle de contact de 180° est atteint n'est plus la même : plaçons-nous par exemple à $Ca = 3.10^4$. Pour l'huile majoritairement terminée $-CH_3$ (figure 4.16a), un tel angle est obtenu pour un temps d'attente de 6.10^5 s environ, contre 6.10^4 s pour l'huile terminée $-OH$. Le vieillissement du verre au contact d'un PDMS terminé par des groupes $-OH$ se fait donc dix fois plus vite, en accord avec les résultats obtenus dans la littérature [47].

L'angle de recul est également mesuré ; les résultats sont reportés sur la figure 4.17. Ce graphe présente un aspect similaire à ceux de la figure 4.15 : la valeur de θ_R augmente quand t augmente, et à temps long quand Ca diminue. La plage de valeurs de t explorée est plus faible que dans les cas précédents : comme pour les mesures d'angle d'avancée, le temps de stockage nécessaire pour atteindre les valeurs les plus élevées observables de l'angle de recul est dix fois plus court que pour les huiles habituelles.

L'utilisation d'une huile terminée par des groupes $-OH$ a donc bien une influence



(a)



(b)

FIGURE 4.16: θ_A tracé en fonction de t et Ca , pour des huiles respectivement terminées majoritairement par des groupes $-\text{CH}_3$ ((a), de viscosité $\eta = 970$ mPa.s), et $-\text{OH}$ ((b), avec $\eta = 3,43$ Pa.s). La première image est la même que la figure 4.13. Les échelles des axes et des couleurs sont les mêmes pour les deux images, permettant une comparaison directe.

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

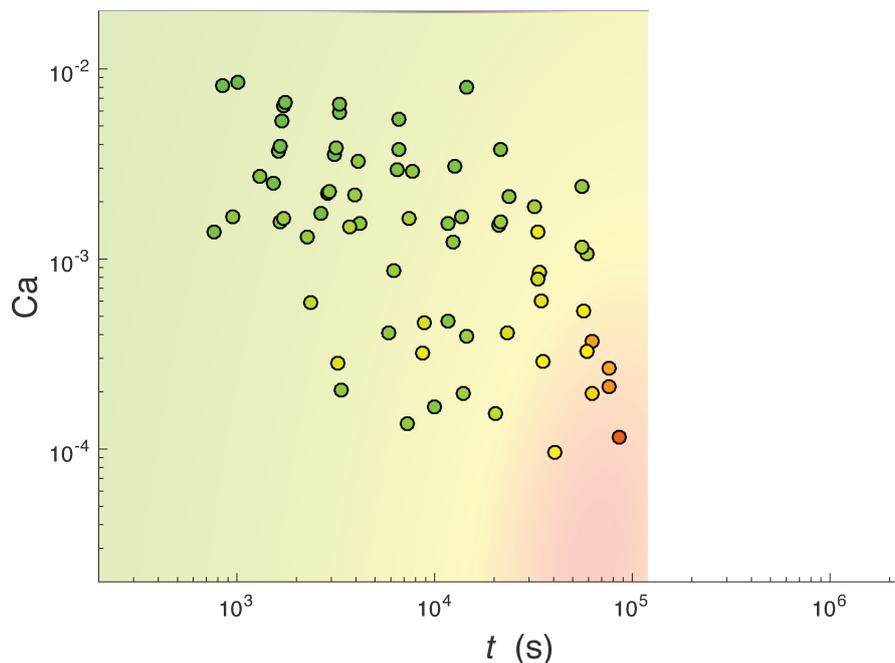


FIGURE 4.17: Angle θ_R en fonction de t et Ca , pour une huile de viscosité 3,43 Pa.s, dont les chaînes sont terminées par des groupes $-OH$. Les échelles (axes et couleurs) sont les mêmes que celles de la figure 4.15a.

prépondérante sur la vitesse à laquelle l'hydrophobie d'une surface mise en contact avec de l'huile de silicone augmente. Il est donc légitime de supposer qu'en présence des huiles de silicone habituelles, l'augmentation de l'hydrophobie du verre est due à la formation de liaisons entre les chaînes de PDMS terminées $-OH$ et la surface du verre.

Si nous revenons au problème initial, le vieillissement des seringues d'autoinjecteur utilisées par Sanofi, nous obtenons un résultat paradoxal : comme nous l'avons vu au chapitre 1, le long temps de stockage à vide des seringues siliconées a un effet néfaste, le drainage gravitaire de l'huile de silicone au cours du temps. Mais ce temps de stockage de l'ordre de l'année a aussi une conséquence positive : le verre est devenu plus hydrophobe et siliconophile. La couche de silicone se maintient alors mieux sur la paroi du verre, et joue donc mieux son rôle de lubrifiant.

Reste tout de même à étudier comment se comporte cette couche de silicone lorsqu'elle est mise au contact d'une solution aqueuse contenant des surfactants.

4.3.4.3 Ajout de tensioactifs

Les solutions pharmaceutiques contiennent généralement une quantité élevée de tensioactifs, qui servent à maintenir les protéines (le médicament proprement dit) dans une configuration métastable. En l'absence de surfactants, les protéines s'agglutinent et s'adsorbent à la surface de verre [51], si bien que leurs centres réactionnels sont moins disponibles lors de l'injection du médicament.

Or les tensioactifs ont généralement un impact négatif sur la stabilité de couches d'huile : pensons notamment au liquide vaisselle, qui permet de mieux retirer la graisse d'assiettes sales. Lorsqu'une goutte de silicone est étalée sur une lame de microscope, puis que cette lame de verre est plongée dans une solution aqueuse, les observations diffèrent selon que la solution soit de l'eau distillée seule, ou de l'eau additionnée de polysorbate 20 (en concentration très grande devant la concentration micellaire critique), un tensioactif également utilisé dans les préparations médicales de Sanofi.

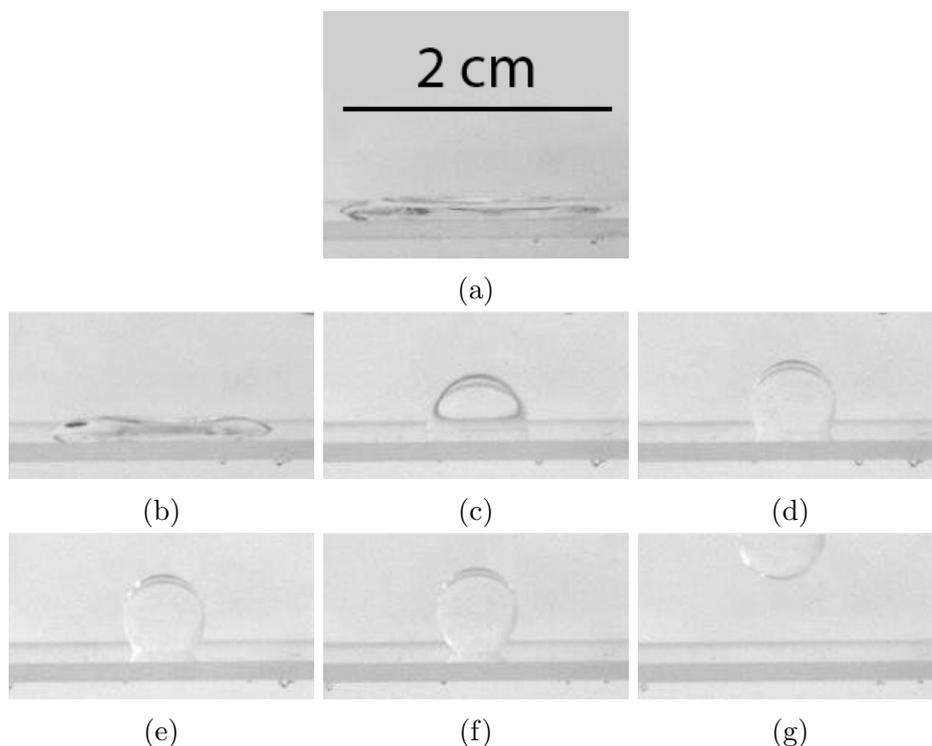


FIGURE 4.18: Images successives d'une goutte de silicone placée sur une lame de verre et plongée dans un bain d'eau contenant une concentration de polysorbate 20 bien supérieure à sa concentration micellaire critique. L'échelle commune à toutes les images est indiquée sur la figure (a). Le temps écoulé depuis l'immersion dans la solution aqueuse vaut : (a) 2 secondes, (b) 3 s, (c) 8 s, (d) 20 s, (e) 60 s, (f) 180 s, et (g) 440 s. On constate que le silicone démouille complètement du verre, au point de s'en détacher spontanément.

4.3. EXPÉRIENCE DE HOFFMAN ADAPTÉE

Lorsque la lame de verre est plongée dans l'eau distillée une minute environ après dépôt de l'huile, le silicone démouille rapidement pour former en moins d'une seconde une goutte d'angle de contact fixe se maintenant à la surface du verre. En revanche, en présence de surfactants mais toujours pour un temps d'attente de l'ordre de la minute, le démouillage se fait plus lentement, comme indiqué sur la figure 4.18, mais il est aussi total. Dans ce cas particulier, le démouillage se produit en l'espace de 400 s, soit 400 fois plus lentement que pour la même expérience réalisée en présence d'eau distillée uniquement.

Ce ralentissement du démouillage est un résultat attendu : les tensioactifs qui se placent à l'interface eau/huile réduisent sa tension de surface, soit la force qu'elle exerce sur la ligne triple. Mais, puisqu'en présence de surfactants, la tension de surface γ_{VS} (entre le verre et l'huile de silicone) est supérieure à la somme des tensions interfaciales associées aux interfaces chargées en surfactants, $\gamma_{VW} + \gamma_{SW}$, la goutte de silicone se détache entièrement du verre.

Cependant, nous avons vu que le vieillissement du verre au contact du silicone conduit à un meilleur maintien du silicone sur la surface de verre. Afin d'étudier ce qu'il se passe lorsque vieillissement et tensioactifs jouent tous deux un rôle, nous réalisons une fois de plus l'expérience de Hoffman pour une huile de $\eta = 970$ mPa.s, à ceci près que la phase aqueuse contient maintenant du polysorbate 80. La concentration en polysorbate est de 0,5% environ, une concentration bien supérieure à la concentration micellaire critique. La figure 4.19 présente l'aspect d'une telle goutte lorsque les liquides sont mis en mouvement.

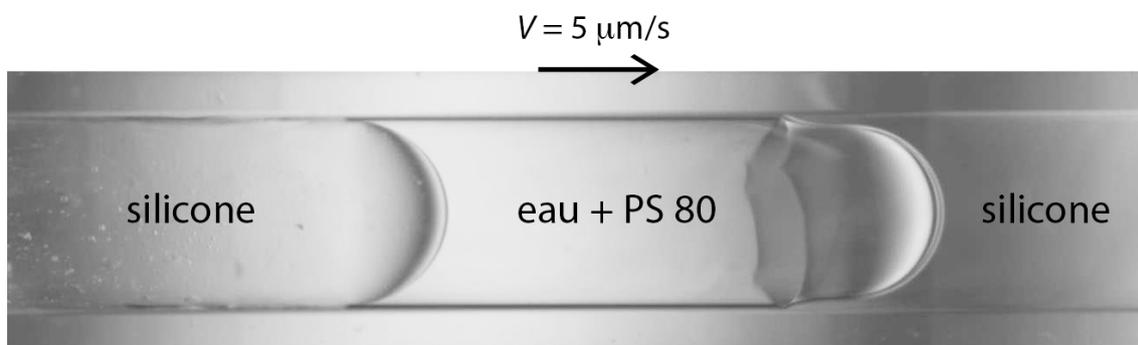


FIGURE 4.19: Goutte d'eau contenant une concentration élevée de polysorbate 80 (PS 80), injectée dans un capillaire de verre (1 mm de diamètre interne) initialement rempli d'huile de silicone de viscosité 970 mPa.s. La goutte d'eau est poussée vers la droite à une vitesse V de l'ordre de $5 \mu\text{m/s}$.

Quelle que soit la vitesse à laquelle les liquides se translatent, l'angle de recul de la goutte est alors toujours nul. En effet, après le passage de la goutte d'eau, la surface du verre est convertie de surfactants, si bien qu'une mince couche d'eau demeure à la surface du verre : une fois que le verre a été exposé à une solution aqueuse chargée en surfactants, l'huile de silicone ne peut plus y adhérer. En revanche, les quelques mesures d'angle dynamique d'avancée réalisées indiquent que le comportement de θ_A en présence de surfactants est très similaire à ce qu'il se passe pour une goutte d'eau pure : quand la vitesse de déplacement ou le temps de vieillissement du capillaire augmentent, θ_A augmente aussi.

La différence majeure entre ce qu'il se passe en l'absence et en présence de surfactants est que les surfactants empêchent l'huile de silicone de revenir au contact du verre une fois que l'eau l'en a chassée. À l'intérieur des seringues, cette différence n'a pas d'importance lors du stockage en présence de produit, puisque l'huile couvre initialement la surface du verre. S'il est possible que cette couche démouille au cours du temps, il n'y a au contraire pas de raison pour que de l'huile de silicone chasse à son tour l'eau du substrat. L'angle de recul de l'eau n'a donc aucune influence sur ce qu'il se passe lors de cette phase de stockage.

En revanche, lors de l'injection du médicament, le piston pousse à la fois le produit et l'huile de silicone. Le fait que l'eau chargée en surfactants ait un angle de recul de 0° a pour conséquence que l'huile de silicone chassée du substrat par le piston ne peut plus y adhérer de nouveau, ce qui diminue sa capacité à lubrifier le mouvement du piston.

Conclusion

Lors de ce chapitre, nous avons étudié le comportement de verre initialement couvert d'huile de silicone et placé ensuite en présence d'eau. Pour cela, nous avons tout d'abord utilisé un système modèle directement inspiré des seringues de Sanofi : une plaque de verre couverte d'une couche d'épaisseur constante d'huile de silicone, plongée dans une cuve d'eau. Nous avons alors pu observer le démouillage de la couche de silicone à partir de centres de nucléation. Cependant, la vitesse de démouillage de l'huile variait grandement entre les différentes plaques, voire sur une même plaque...

La théorie habituelle du mouillage ne permettant pas d'expliquer ces différences, nous avons supposé que l'angle de contact entre silicone, eau et verre dépendait du temps passé par le verre au contact du silicone uniquement. Afin de mieux comprendre cette dépendance, nous avons mesuré les angles de contact dynamiques d'avancée et de recul d'une goutte d'eau injectée dans un capillaire de verre initialement rempli d'huile. La valeur des angles de contact a alors été tracée en fonction du temps passé par le verre au contact de l'huile et du nombre capillaire, lequel, en l'absence de vieillissement, suffit à déterminer la valeur des angles dynamiques.

Lorsque Ca augmente, ces angles deviennent plus élevés, conformément à la théorie ; et quand t augmente, le verre devient de plus en plus siliconophile. On explique ce phénomène en supposant que les chaînes de PDMS terminées par des groupes $-OH$ s'adsorbent au cours du temps à la surface du verre. En effet, une huile majoritairement terminée $-OH$ fait évoluer la siliconophile du verre dix fois plus rapidement que les huiles habituelles. Le fait que le vieillissement du système soit gouverné par des impuretés présentes dans l'huile permet également d'expliquer le fait que les courbes obtenues pour des huiles de viscosités différentes, et donc de compositions différentes, ne soient pas exactement les mêmes.

Enfin, nous avons considéré le cas où l'eau distillée est remplacée par une solution à forte concentration en tensioactifs. Dans ce cas, l'angle d'avancée de l'eau reste similaire à celui que présente une goutte d'eau pure, mais l'angle de recul vaut 0° . Une fois que l'eau distillée a chassé l'huile du substrat, une couche de surfactants s'y est déposée, et l'huile ne peut plus revenir au contact du verre.

Dans le chapitre suivant, nous allons mettre en application ces observations en étudiant l'évolution de la couche de silicone présente à l'intérieur des seringues, après leur remplissage par le produit.

Chapitre 5

Démouillage dans les seringues

Sommaire

5.1	Matériel utilisé	129
5.1.1	Seringues	129
5.1.2	Zebra	129
5.2	Observation du démouillage	134
5.2.1	Démouillage en présence d'eau	134
5.2.2	Démouillage en présence de produit	141
5.3	Mécanismes de démouillage	144
5.3.1	Démouillage spinodal	144
5.3.2	Démouillage autour de défauts	150
5.3.3	Concurrence des mécanismes de démouillage	152
5.3.4	Textures du verre	152
5.4	Évolution des gouttes de silicone	154
5.4.1	Après 48 h	154
5.4.2	Vieillessement à 55°C	157

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié un système modèle dans le but de déterminer le comportement de la couche de silicone tapissant l'intérieur des seringues en présence d'eau. Nous avons constaté qu'en présence d'une solution aqueuse, l'huile de silicone n'est plus en situation de mouillage total sur du verre. Pour une couche mince d'huile, cela signifie que la couche n'est plus stable : en certains endroits, elle va démouiller du verre. Cependant, plus le temps passé par l'huile au contact du verre est long, plus celui-ci est siliconophile et plus l'angle de contact de l'huile sur le verre est faible.

CHAPITRE 5. DÉMOUILLAGE DANS LES SERINGUES

Revenons à présent au système qui nous intéresse plus particulièrement : les seringues d'auto-injecteurs, dans lesquelles la lubrification du piston est assurée par une couche de silicone couvrant la paroi intérieure du réservoir. Dans le premier chapitre, nous avons observé l'aspect de la couche de silicone avant ajout de l'eau et l'avons expliqué par la concurrence de différents phénomènes : drainage gravitaire, dépôt de poussières et textures de la surface du verre.

Nous cherchons à présent à observer directement l'évolution de la couche de silicone après remplissage des seringues d'eau ou de médicament.

5.1 Matériel utilisé

5.1.1 Seringues

Pour la plupart des expériences menées, les seringues utilisées ont été observées au RapID (cf. chapitre 1) avant d'être remplies de solution aqueuse. Il est donc possible de mettre en parallèle l'épaisseur initiale de la couche de silicone, et l'aspect du silicone après ajout de l'eau.

Les seringues de 1 mL et 2,25 mL ont toutes été fabriquées par Ompi, sur une chaîne de montage Gröninger. Leur réservoir mesure 50 millimètres, et leur diamètre interne est de 6,35 mm pour les seringues de 1 mL et de 8,65 mm pour celles de 2,25 mL.

5.1.2 Zebra

La couche de silicone est imagée à l'aide d'un Zebra, un appareil utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour déterminer la quantité de silicone présente à la surface du verre. La seringue remplie de produit est placée verticalement, aiguille vers le bas, et éclairée par une source lumineuse couverte de barres opaques parallèles, un système d'éclairage analogue à celui employé dans le chapitre précédent. Cette fois encore, le but est de rendre les interfaces plus visibles. De l'autre côté de la seringue, une caméra est placée de sorte que l'interface verre/liquide la plus proche soit dans son plan objet. La profondeur de champ est suffisamment faible pour que l'autre côté de la seringue perturbe peu l'image.

Le Zebra permet d'obtenir des photographies de toute la partie remplie de la seringue, soit une hauteur d'une trentaine de millimètres à partir de l'aiguille. La caméra prend deux photos successives de 15 mm de haut, translatées selon l'axe vertical. Il est également possible d'imager une zone plus étendue, en prenant une troisième image de la seringue. Puis la seringue effectue une rotation de 40° selon son axe, la caméra enregistre de nouveau deux images, et ainsi de suite. Après une rotation complète, ces neuf groupes de deux photos sont recollés de façon à fournir une image de toute la couche de silicone présente à la surface du verre (5.1). Nous observons une alternance de bandes horizontales claires et sombres, correspondant au peigne placé devant la source lumineuse. Les dix-huit images photographiées séparément par le Zebra sont délimitées par des lignes noires. Sur l'image finale, l'aiguille de la seringue pointe vers le haut, comme sur les images obtenues plus tôt à l'aide d'un RapID.

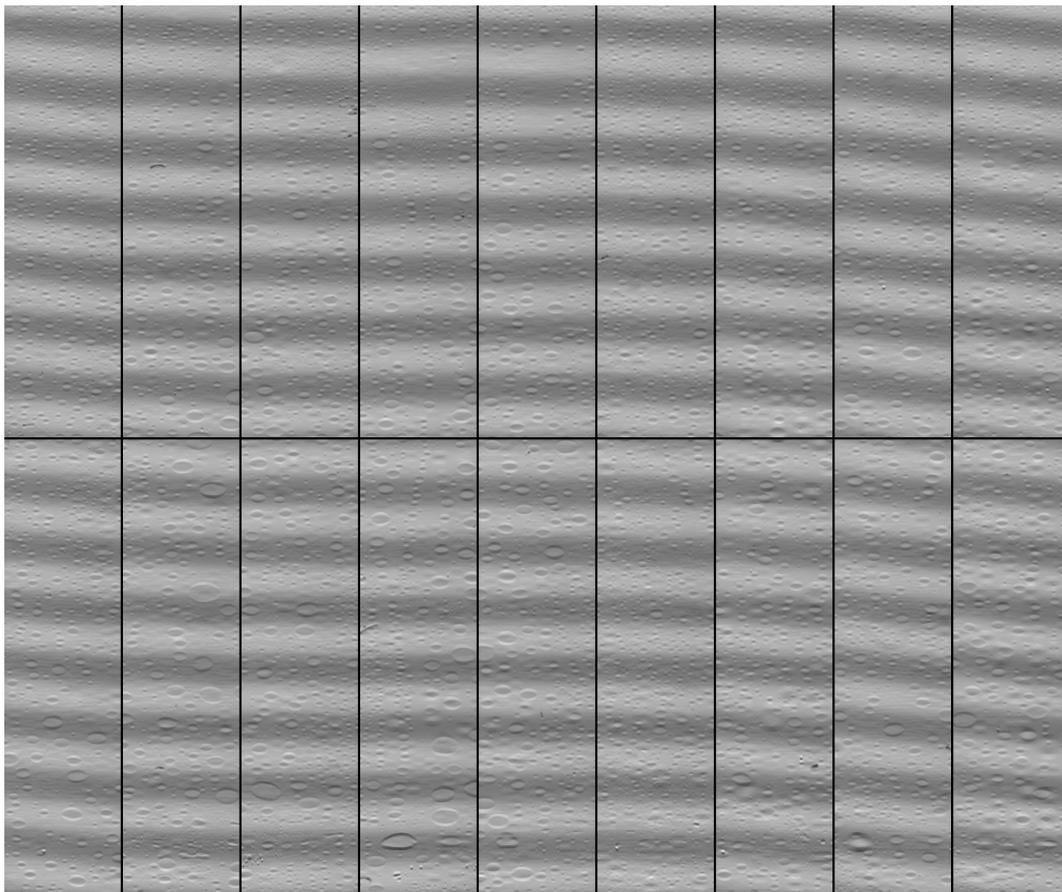


FIGURE 5.1: Image brute fournie par le Zebra d'une seringue de 2,25 mL ayant été remplie d'eau distillée onze jours auparavant. L'image mesure 29,7 mm de haut.

Sur l'image 5.1, la surface du verre est couverte de gouttelettes : il s'agit de la couche de silicone, qui a démoillé. Dans la suite de ce chapitre, nous nous pencherons de plus près sur le mécanisme de démoillage ; mais pour le moment, observons que ces gouttes apparaissent elliptiques, étirées selon le périmètre de la seringue. Par ailleurs, les images prises par le Zebra ne sont pas réellement jointives. Observons la distance apparente entre deux gouttes voisines, selon qu'elles apparaissent toutes deux sur la même bande verticale ou sur des bandes adjacentes, sur la figure 5.2. Sur la photo 5.2a, la distance selon le périmètre de la seringue (axe horizontal) entre les deux points rouges est de 420 pixels, contre 200 pixels sur l'image 5.2b. Cela signifie qu'entre ces deux bandes verticales imagées par le Zebra, une partie de la seringue n'apparaît pas sur l'image finale.

Nous pouvons ainsi mesurer les distances séparant chacune des dix-huit sections de l'image de ses voisines. Les groupes verticaux de deux images, correspondant à chaque fois au bas et au haut de la seringue, se recollent bien : il ne manque aucun pixel entre les parties haute et basse de l'image. En revanche, selon les mesures

5.1. MATÉRIEL UTILISÉ

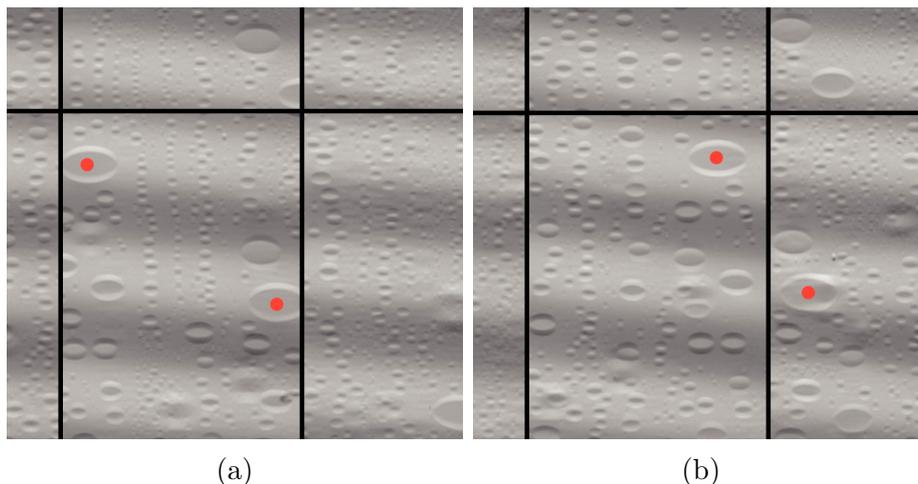


FIGURE 5.2: Fractions de deux images de la même seringue fournies par le Zebra, après quelques jours d'attente et une rotation de quelques degrés selon l'axe de la seringue. Les images mesurent toutes deux 7 millimètres en hauteur, et sur les deux images, les gouttes dont les centres sont marqués de points rouges sont les mêmes.

effectuées, la distance entre deux sections de l'image situées côte-à-côte varie entre 165 et 245 pixels. En particulier, la seringue n'étant jamais parfaitement verticale (comme nous pouvons le voir sur la figure 5.1 où les bandes horizontales sont parfois légèrement inclinées), l'écart entre deux sections n'est pas le même selon qu'on le mesure en haut ou en bas des sections. La valeur moyenne de cet écart peut être estimée à 200 pixels. Les zones non imagées (en noir sur la figure 5.3) correspondent alors à près de 30 % de la surface totale étudiée.

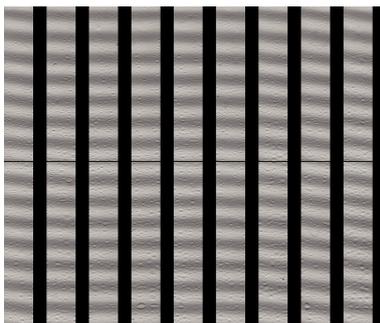


FIGURE 5.3: Image de la figure 5.1 remise à l'échelle en tenant compte des zones non photographiées.

Or la zone étudiée mesure 29,7 millimètres de long par 27,1 de large (cela correspond au périmètre interne de la seringue). À l'inverse, l'image Zebra est plus large que haute. Afin de la mettre à l'échelle, nous devons donc la comprimer latéralement à hauteur constante, en tenant compte à la fois des bandes verticales non imagées et du non-respect des proportions entre seringue et images. Pour les dimensions de

CHAPITRE 5. DÉMOUILLAGE DANS LES SERINGUES

l'image fournie par le Zebra (4742 x 3996 pixels), cela revient à faire passer la largeur de 4742 pixels à 2662 pixels. L'image de la figure 5.1, ainsi remise à l'échelle, est présentée sur la figure 5.4. Une telle image mesure 29,7 millimètres de haut et 19,8 de large, soit 73 % du périmètre de la seringue.

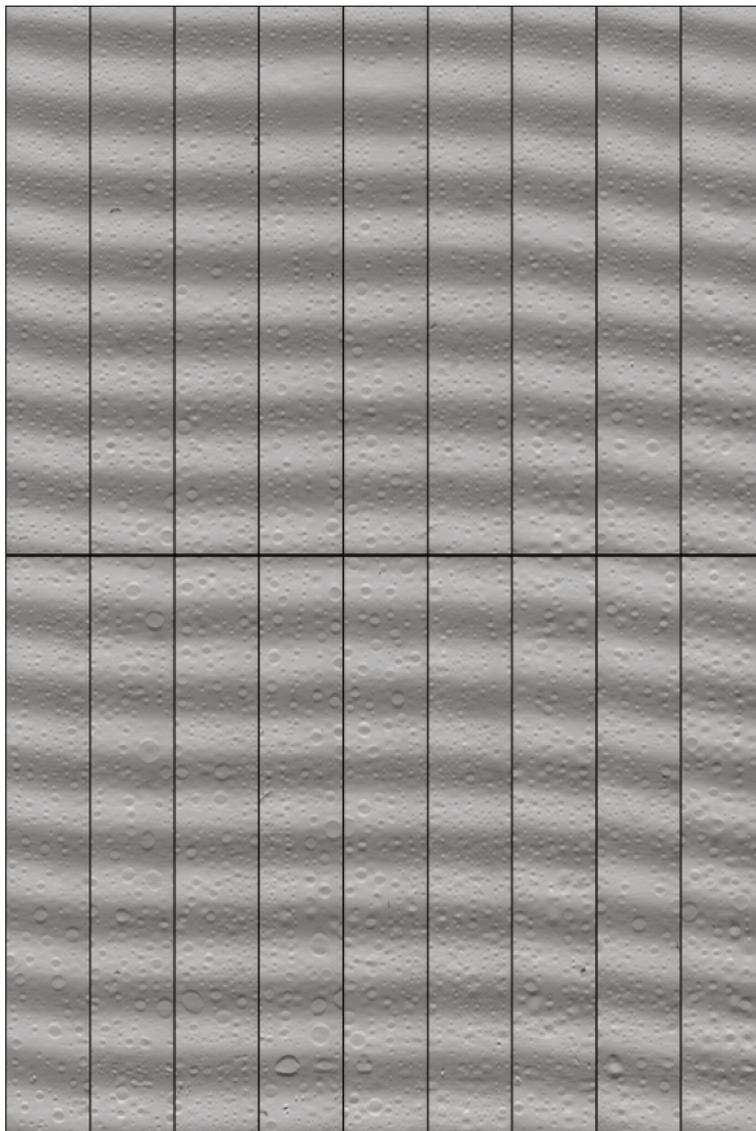


FIGURE 5.4: Image de la figure 5.1 remise à l'échelle pour que les proportions des gouttes correspondent à la réalité. Cette image mesure 29,7 mm de haut.

Notons également que les gouttes de silicone apparaissant sur la figure 5.4 sont bien circulaires, ce qui est plutôt rassurant : si des inhomogénéités de l'état de surface du verre peuvent causer des déformations de la ligne triple, il n'y a aucune raison pour que toutes les gouttes soient déformées de la même façon. Cette forme elliptique des gouttes est un artefact engendré par le Zebra.

5.1. MATÉRIEL UTILISÉ

Les mêmes mesures et calculs sont réalisés pour des images de seringues de 1 mL. Nous observons alors que l'image fournie par le Zebra correspond à 71 % du périmètre réel de la seringue, soit 14,2 mm.

Dans la suite de ce travail, toutes les images utilisées auront préalablement été remises à l'échelle, comme la figure 5.4. Il nous faut cependant garder à l'esprit que les sections verticales, apparemment jointives, sont en réalité séparées de quelques millimètres et ne sont pas parallèles.

5.2 Observation du démouillage

Des seringues ont été remplies de solution aqueuse, puis imagées au Zebra sur des durées de plusieurs jours.

5.2.1 Démouillage en présence d'eau

Dans un premier temps, nous remplissons d'eau plusieurs seringues préalablement observées au rapID. Ces seringues sont celles étudiées au premier chapitre : des seringues de 2,25 mL siliconées environ deux ans plus tôt, ainsi que des seringues de 1 mL âgées (siliconées environ quatre ans plus tôt), d'âge intermédiaire (siliconées environ deux ans plus tôt) et jeunes (siliconées six mois auparavant). Dans tous les cas, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le verre est resté au contact du silicone pendant un temps long, et est donc devenu siliconophile. Mais au cours de ce temps de stockage, un drainage gravitaire a également eu lieu, affinant peu à peu la couche de silicone.

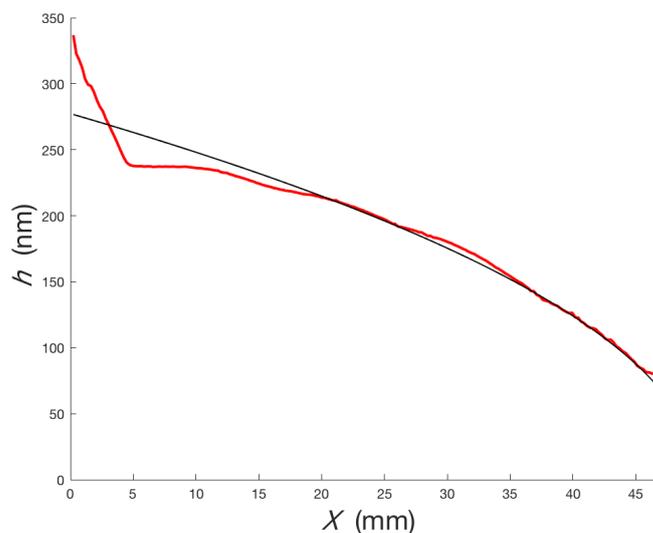


FIGURE 5.5: Épaisseur moyenne de la couche de silicone à l'intérieur d'une seringue de 1 mL. La distance X est mesurée à partir de la base de la collerette et la courbe noire correspond à l'épaisseur obtenue suite au drainage gravitaire lorsque la seringue a été stockée verticalement, aiguille vers le haut. Le temps de stockage correspondant à cette courbe théorique est $t \approx 2$ ans.

Observons tout d'abord une seringue de 1 mL dont l'épaisseur moyenne de silicone avant remplissage d'eau est tracée sur la figure 5.5 en fonction de la distance X à partir de la collerette. Le Zebra permet d'imager une hauteur de 34 mm à partir de l'aiguille : l'image obtenue correspond alors aux valeurs de X comprises entre

5.2. OBSERVATION DU DÉMOUILLAGE

13 et 47 mm. La courbe d'épaisseur moyenne indique que l'épaisseur de la couche de silicone varie alors entre 230 nm, en bas de la zone imagée par le Zebra, et des valeurs inférieures à 80 nm, près de l'aiguille.

5.2.1.1 À $X \approx 35$ mm

Plaçons-nous à $X \approx 35$ mm, où l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 150 nm d'après la figure 5.5. La seringue est remplie d'eau à $t = 0$ s puis photographiée à plusieurs reprises. Les images d'une même zone de la couche de silicone sont présentées sur la figure 5.6 en fonction du temps.

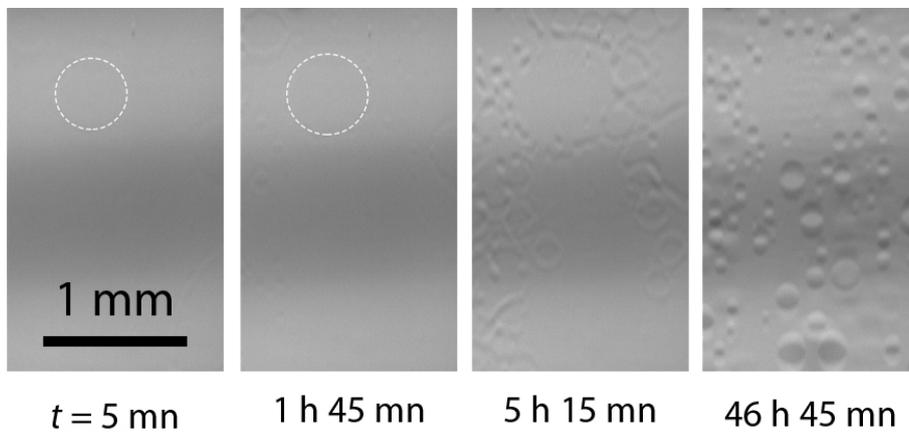


FIGURE 5.6: Images successives de la même zone, à $X \approx 35$ mm, de la couche de silicone en présence d'eau. Ces images sont orientées comme la figure 5.4 : le haut est plus proche de l'aiguille et le bas de la collerette. Le temps écoulé depuis le remplissage de la seringue est indiqué sous chaque image.

À $t = 5$ mn, les régions d'où la couche de silicone est absente sont peu visibles, probablement à cause de faibles angles de contact. Nous pouvons cependant remarquer la présence dans le tiers supérieur de l'image d'un cercle de démouillage (souligné par les pointillés) dont le diamètre est de l'ordre de 0,5 mm. D'autres cercles de démouillage sont moins visibles, mais également présents.

1 h 40 plus tard, le principal cercle de démouillage s'est légèrement élargi et d'autres trous dans la couche de silicone ont commencé à s'ouvrir. Ces petits cercles sont principalement visibles sur la gauche de l'image. Les variations d'épaisseur sont plus marquées que pour la première image, ce qui correspond à l'apparition et au développement de pentes de l'interface eau/huile.

À $t = 5$ h 15 mn, de nombreux trous se sont formés dans la couche de silicone. Comme nous l'avons également vu au chapitre précédent, les bourrelets formés suite à la rencontre de deux fronts de démouillage ne sont pas stables et se déstabilisent en gouttes.

Enfin, deux jours environ après le remplissage de la seringue, une dernière photo est prise. L'huile de silicone ne forme alors plus que des gouttes à la surface du verre. Celles déjà présentes sur l'image précédente sont toujours là : remarquons en particulier celles situées sur le pourtour de la large zone de démouillage visible dès le début de l'expérience. Les tailles de ces gouttes varient ; en moyenne, les gouttes des zones ayant démouillé dans les premières heures sont les plus fines, tandis que les gouttes issues du démouillage de zones encore intactes à $t = 5$ h 15 mn sont nettement plus larges.

5.2.1.2 À $X \approx 46$ mm

Considérons à présent une autre section de la seringue située plus près de l'aiguille ($X = 46$ mm). L'épaisseur moyenne indiquée par le graphe 5.5 y est de 80 nm. De même que dans le cas précédent, la couche de silicone est photographiée au cours de son démouillage par le Zebra. Cinq images successives sont présentées sur la figure 5.7.

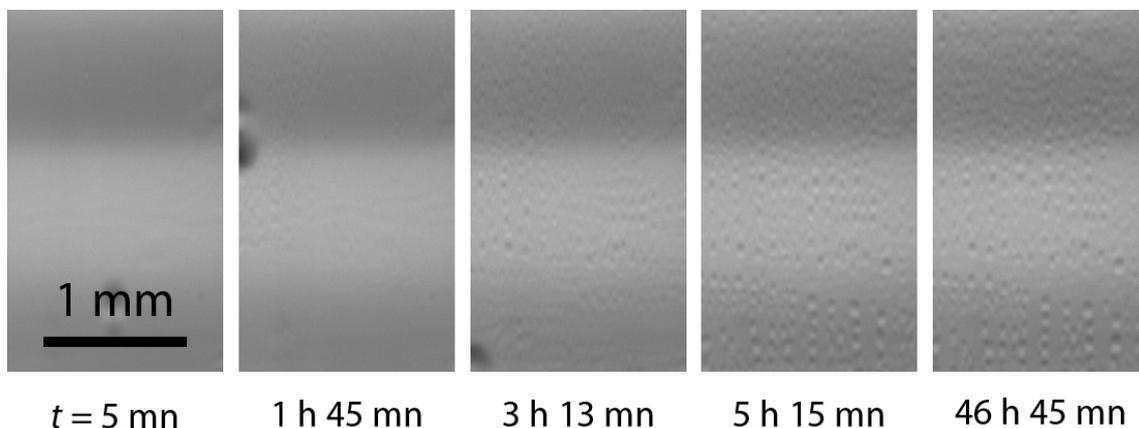


FIGURE 5.7: Images successives de la même zone, à $X \approx 46$ mm, montrant le démouillage d'une très mince couche de silicone ($h \approx 80$ nm) en présence d'eau. Les taches sombres visibles sur les trois premières images sont des bulles d'air.

À l'exception de l'image centrale, photographiée trois heures et treize minutes après remplissage de la seringue, les photos proviennent des mêmes images d'ensemble que celles de la figure 5.6. Les figures de démouillage sont cependant très différentes. Les gouttes observées deux jours après remplissage sont beaucoup plus

5.2. OBSERVATION DU DÉMOUILLAGE

petites et nombreuses dans la zone située près de l'aiguille. Par ailleurs, le silicone évolue peu entre 5 h 15 mn, où il est déjà présent sous forme de gouttes, et 46 h 48 mn : le démouillage est dix fois plus rapide que dans le cas précédent.

À temps plus court ($t = 1$ h 45 mn), nous observons déjà des gouttelettes de silicone, mais pas de cercles de démouillage – peut-être parce que ces cercles sont plus petits que la résolution de la caméra. Mais il est aussi possible que le mécanisme de démouillage soit différent : en effet, nous observons au centre des deuxième et troisième images des oscillations horizontales qui se transforment par la suite en séries de gouttelettes.

5.2.1.3 Image d'ensemble de la seringue

Nous avons observé l'évolution de la couche de silicone après remplissage à l'eau en deux zones de quelques millimètres carrés ; observons à présent l'aspect général de la couche de silicone après deux jours en présence d'eau. L'image photographiée par le Zebra puis remise à l'échelle est présentée sur la figure 5.8.

Les gouttes visibles sur cette image sont en moyenne plus petites et plus nombreuses à mesure que l'on s'approche du haut de l'image, où la couche de silicone initiale est plus mince. Nous observons aussi que les gouttes de silicone forment souvent des chapelets de gouttes de taille similaire et alignés selon des axes quasi-verticaux. La figure 5.9 permet de mieux visualiser ces alignements ; il s'agit de l'image 5.8 traitée par un programme de détection des bords inclus dans le logiciel du Zebra. Celui-ci détecte les zones de fort contraste lumineux correspondant au pourtour des gouttes de silicone et les trace en blanc sur fond noir, à la même échelle que l'image 5.8.

Les chapelets de gouttes ne sont pas sans rappeler les coulures d'huile alignées selon les rainures du verre observées au premier chapitre. D'ailleurs, les rainures sont bel et bien visible en bas des figure 5.8 et 5.9, où elles forment des lignes légèrement inclinées par rapport à la verticale et correspondant bien à la direction des alignements de gouttes.

Cependant, si la seringue présentée sur ces images est bien représentative de la majorité des seringues observées pour ce qui est de la variation de taille (et de densité) des gouttes en fonction de X et de la présence de chapelets de gouttes, les rainures sont rarement aussi visibles que sur cette image. Sur la majorité des images obtenues au Zebra, les rainures sont peu visibles, voire impossibles à distinguer.

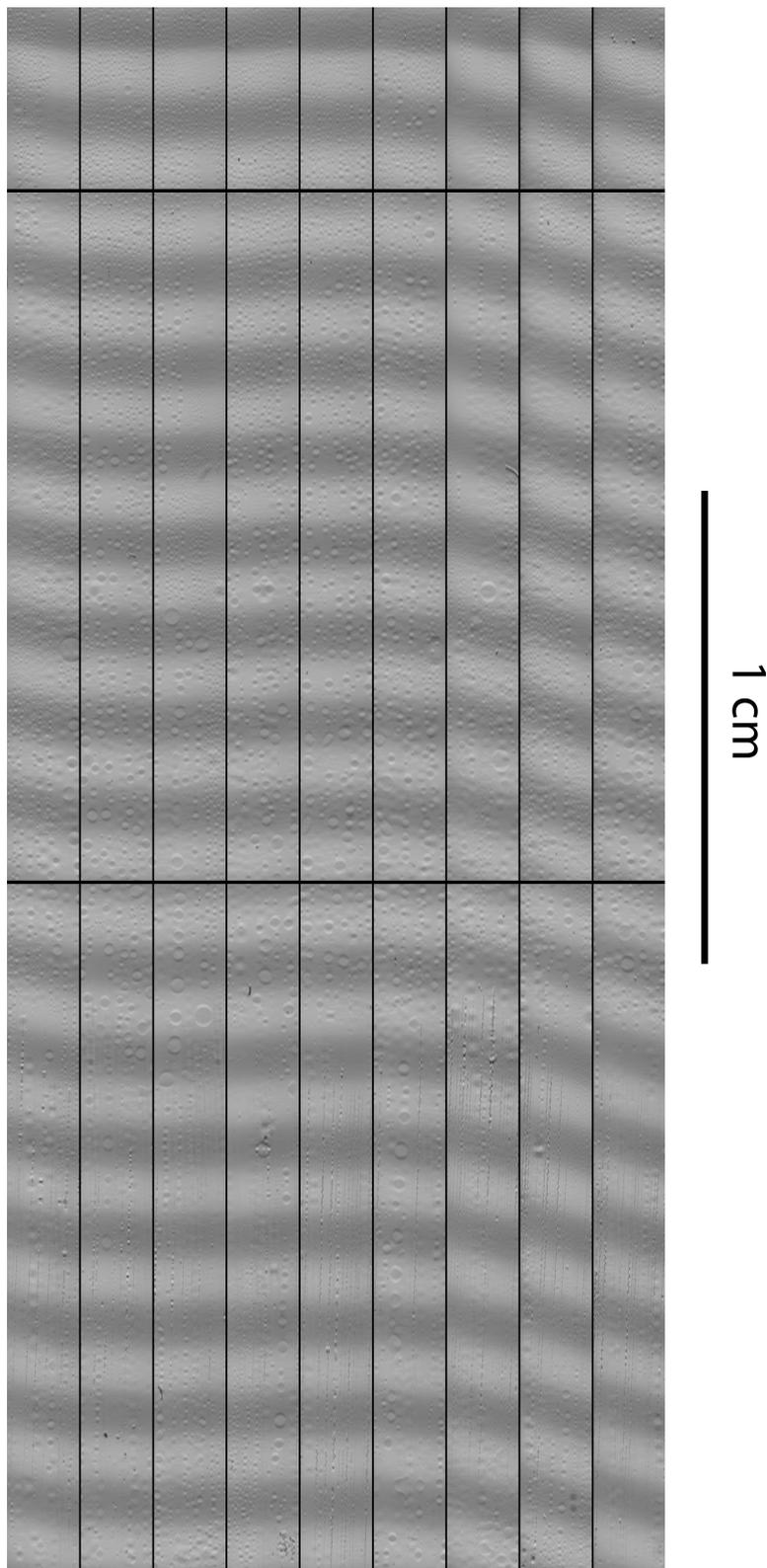


FIGURE 5.8: Image totale de la couche de silicone, 46 h 45 mn après remplissage de la seringue. Comme sur l'image 5.4, l'aiguille de la seringue est située au-dessus de l'image.

5.2. OBSERVATION DU DÉMOUILLAGE

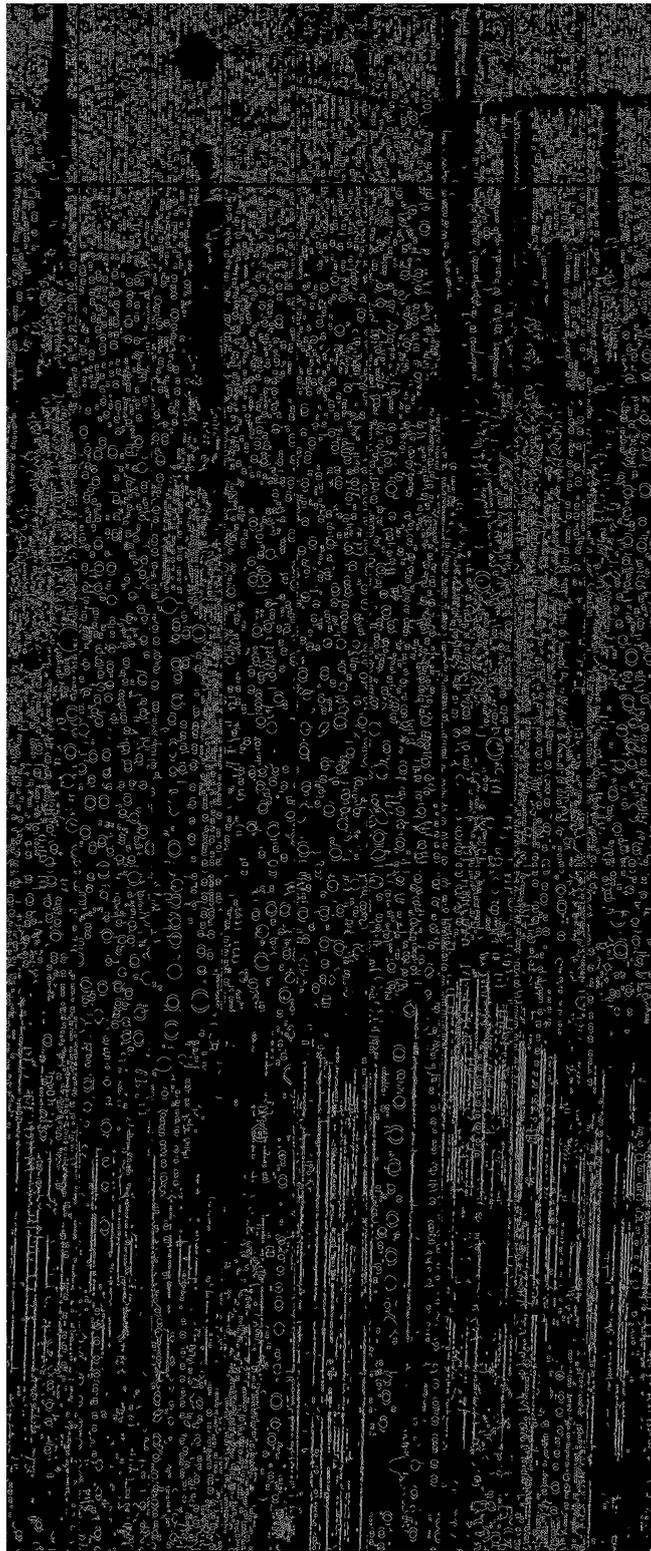


FIGURE 5.9: Figure 5.8 traitée par le programme de détection des bords décrit dans le texte. L'échelle et l'orientation sont les mêmes que sur la figure précédente. On voit alors apparaître les rainures fines et légèrement inclinées présentes à la surface du verre et mentionnées au chapitre 2.

Il y a peu de différences entre les seringues de 2,25 mL et celles de 1 mL d'âge moyen ou élevé (de 2 à 4 ans) imagées au Zebra. En particulier, la bande texturée qui était présente à l'intérieur de certaines seringues de 2,25 mL n'influe pas sur la figure de démoillage. Les seringues jeunes de 1 mL, quant à elles, sont différentes des autres : les gouttes d'huile y sont plus grosses, en particulier du côté de l'aiguille. La figure 5.10 compare ces deux types de seringues en $X \approx 40$ mm après quelques jours de démoillage : l'image 5.10a correspond à une seringue âgée de 1 mL et l'image 5.10b à une seringue siliconée 6 mois plus tôt. Les gouttes présentes sur la surface intérieure de la seringue jeune sont à la fois plus grosses (leur diamètre dépasse parfois $700 \mu\text{m}$, contre un diamètre maximal de $100 \mu\text{m}$ sur l'image 5.10a) et beaucoup moins nombreuses : il n'y a qu'une dizaine de gouttes de silicone sur toute la surface de l'image 5.10b, contre près de 200 sur l'image 5.10a.

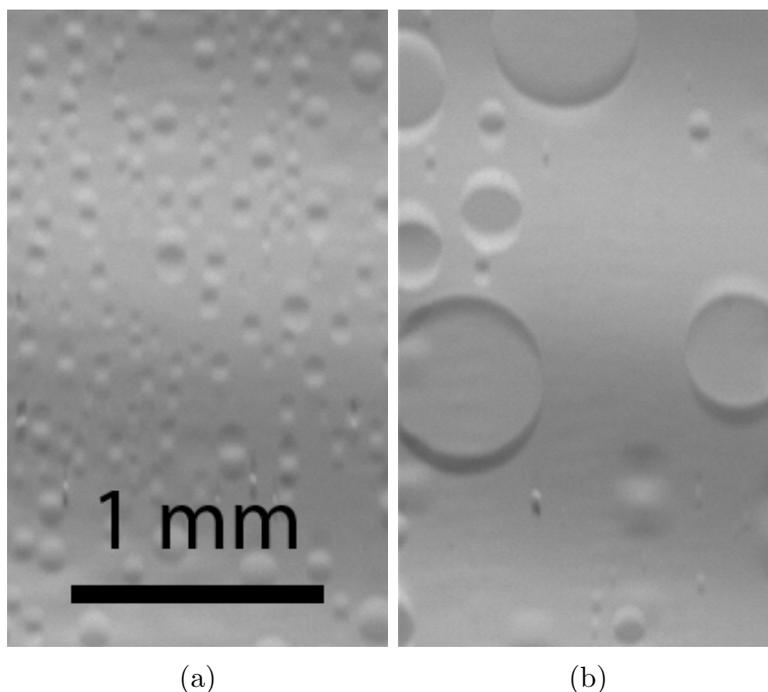


FIGURE 5.10: Gouttes résultant du démoillage de la couche de silicone à l'intérieur d'une seringue âgée (4 ans) (a) jeune (6 mois) (b). L'échelle et l'abscisse $X \approx 40$ mm sont les mêmes pour ces deux image, prises respectivement deux et quatre jours après ajout de l'eau.

Pour la seringue jeune, le drainage gravitaire a moins aminci la couche de silicone que pour la seringue âgée, ce qui modifie profondément la taille des gouttes après démoillage. Avant d'interpréter plus en détail les différents phénomènes observés, observons ce qu'il se passe lorsque la seringue n'est plus remplie d'eau, mais de solution médicamenteuse.

5.2.2 Démouillage en présence de produit

Une solution médicamenteuse, à laquelle nous donnons le nom de « produit X », est fournie par Sanofi. Elle contient des protéines, soit le principe actif proprement dit, mais aussi une concentration élevée (largement supérieure à la concentration micellaire critique) en surfactant, ainsi que d'autres excipients, dont le rôle est de stabiliser les protéines actives.

Comme dans le cas précédent, des seringues de 2,25 et 1 mL sont remplies de produit X et le démouillage de la couche de silicone est observé au Zebra. Concentrons-nous sur une seringue de 1 mL dont l'épaisseur moyenne de silicone en fonction de X est donnée sur la figure 5.11. La courbe d'épaisseur moyenne est très similaire à celle de la figure 5.5 pour $X > 7$ mm, l'ajustement parabolique correspondant d'ailleurs au même temps de stockage ($t \approx 2$ ans). Une différence majeure entre les deux courbes est l'accumulation de silicone en $X < 7$ mm sur la figure 5.11, mais elle sera sans influence sur l'image Zebra, puisque cette zone n'y est pas photographiée.

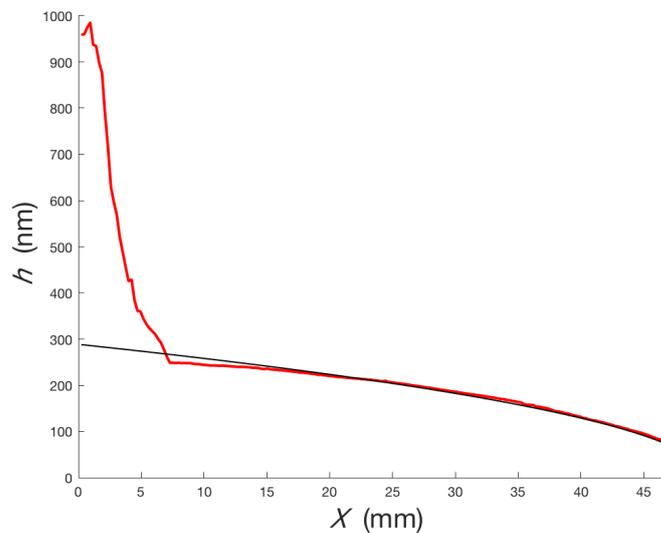


FIGURE 5.11: Épaisseur moyenne de la couche de silicone à l'intérieur d'une seringue de 1 mL. La distance X est mesurée à partir de la base de la collerette et la courbe noire correspond à l'épaisseur obtenue suite au drainage gravitaire lorsque la seringue a été stockée verticalement, aiguille vers le haut. Le temps de stockage correspondant à cette courbe théorique est $t \approx 2$ ans.

Observons à présent l'aspect de la couche de silicone en fonction du temps à la position $X \approx 35$ mm. Les images prises à des intervalles de temps similaires à ceux choisis pour la figure 5.7 sont présentées sur la figure 5.12.

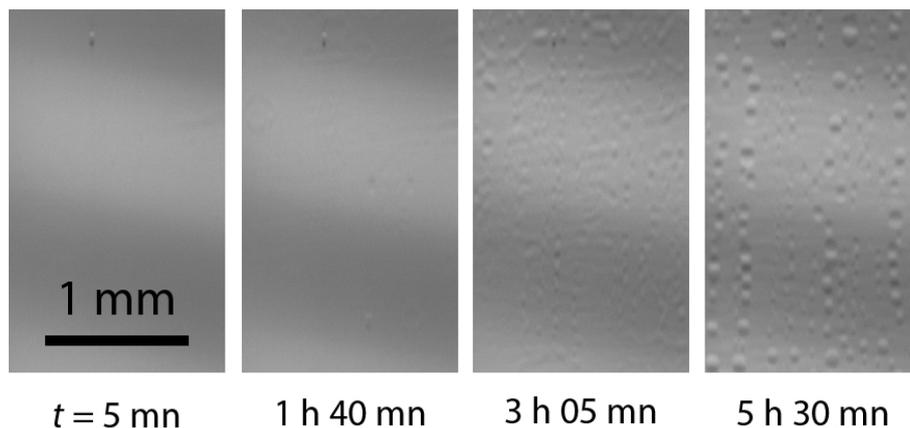


FIGURE 5.12: Images successives de la même zone, à $X \approx 35$ mm dans une seringue de 1 mL âgée, lors du démouillage de la couche de silicone en présence de produit. L'échelle commune à ces photographies est indiquée sur la première image ; le haut de chaque image est plus proche de l'aiguille et le bas de la collerette.

Comparé au cas du silicone en présence d'eau à épaisseur identique (figure 5.6), le démouillage en présence de solution médicamenteuse est plus de 10 fois plus rapide. Au bout de 5 h 30, le silicone est uniquement présent sous forme de gouttes, à comparer aux deux jours d'attente nécessaires au démouillage présenté sur la figure 5.6. En outre, les gouttes formées dans l'état final sont plus fines que celles obtenues en présence d'eau, tout en restant alignées en chapelets verticaux.

Concentrons-nous à présent sur le mode de démouillage. Si la première image apparaît très lisse, sans perturbations visibles, nous pouvons en revanche observer sur la photo prise 1 h 40 après remplissage de la seringue la présence de plusieurs cercles de démouillage ainsi que de quelques zones où la surface présente des oscillations. Sur la troisième image, au bout de trois heures au contact du produit X, les zones de démouillage se sont étendues, principalement selon l'axe de la seringue. Des bandes verticales dénuées de silicone se sont ainsi formées, bordées de part et d'autre de chapelets de gouttes. Là où la couche de silicone est encore présente, nous retrouvons souvent les oscillations de l'interface silicone/eau visibles sur l'image précédente. Enfin, au bout de cinq heures et demie, la couche de silicone a entièrement démouillé.

Comme pour le démouillage en présence d'eau, les gouttes de silicones visibles dans l'état final sont plus fines du côté de la seringue, là où la couche de silicone initiale est la plus mince, et plus grosses du côté de la collerette. Cette variation des tailles des gouttes est visible dans les autres seringues présentant un profil d'épaisseur initial similaire (seringues de 2,25 mL, seringues de 1 mL de 2 et 4 ans). Dans toutes les seringues remplies de produit, nous retrouvons l'organisation des gouttes en cha-

5.2. OBSERVATION DU DÉMOUILLAGE

pelets quasi-parallèles à l'axe de la seringue.

Selon que la seringue a été remplie d'eau ou de produit, le mécanisme de dé mouillage semble similaire. Cependant, il est dix fois plus rapide en présence de produit, et les gouttes observées sont alors plus petites. Nous allons à présent discuter un modèle expliquant non seulement le dé mouillage, mais aussi les différences entre eau et produit X.

5.3 Mécanismes de dé mouillage

En dessous de la longueur capillaire, une couche de liquide couvrant l'intégralité d'un substrat alors qu'elle n'est pas totalement mouillante est instable : elle tend à dé mouiller. La cause de ce dé mouillage, la minimisation de l'énergie du système, est bien comprise, mais la façon dont il se produit l'est moins.

Si le substrat a des bords, le front de dé mouillage peut se propager à partir de ces bords ; de même, si on vient percer un trou dans la couche liquide, exposant le substrat au fluide environnant, un front de dé mouillage peut se propager à partir de ce trou. Dans tous les cas, le front de dé mouillage avance de la même façon, à partir des zones où la couche liquide ne couvre pas le substrat. Mais si le substrat ne présente pas de bords, ou si la couche liquide reste intègre, comment le dé mouillage peut-il se produire ?

Par le passé, plusieurs équipes ([10], [52], [53], [54]) se sont penchées sur cette question, proposant deux principaux mécanismes d'initiation du dé mouillage, qui présentent cependant plusieurs points communs : le dé mouillage spinodal et le dé mouillage à partir de défauts.

5.3.1 Dé mouillage spinodal

À petite échelle (en dessous de quelques centaines de nanomètres), les couches minces sont soumises à d'autres forces que celles que nous avons jusqu'à présent discutées : à la tension de surface, à la dissipation visqueuse et au poids viennent s'ajouter les interactions à longue portée, interactions intermoléculaires agissant à des échelles bien plus grandes que celle d'une molécule. De telles forces jouent un rôle jusqu'à des distances de quelques centaines de nanomètres [10], dans la gamme d'épaisseur qui nous occupe.

Parmi ces interactions à longue portée, celles qui dominant sont souvent les forces de Van der Waals, que nous avons brièvement décrites au chapitre 2. Une fois intégrées sur le système, elles sont à l'origine d'une pression s'exerçant sur les interfaces de la couche de silicone. Selon que cette pression est positive ou négative, les interfaces tendent à se rapprocher ou à s'écartier, ce qui correspond respectivement à un amincissement ou un épaissement de la couche d'huile. Cette pression, dite de conjonction dans le premier cas ou de disjonction dans le second, s'exprime en valeur absolue pour un film d'épaisseur h comme :

5.3. MÉCANISMES DE DÉMOUILLAGE

$$P(h) \sim \frac{\mathcal{A}}{h^3} \quad (5.1)$$

où \mathcal{A} est la constante de Hamaker, une grandeur dépendant des fluides ou des solides en présence (eau, silicone et verre). Nous utiliserons dans nos calculs sa valeur typique mentionné dans le chapitre 2, $\mathcal{A} \approx 10^{-20}$ J, soit quelques fois l'énergie thermique.

Plaçons-nous dans le cas où le film tend à s'amincir, ce qui est susceptible de se produire pour un empilement verre/silicone/eau – la composante dispersive de la tension interfaciale de l'eau, $\gamma_d \approx 21,8$ mN/m, étant supérieure à la tension de surface de l'huile ($\gamma \approx 20$ mN/m). Sans perte de matière, les deux interfaces ne peuvent rester parallèles tout en s'approchant l'une de l'autre. Le seul moyen pour que la couche s'amincisse localement est donc une déstabilisation de l'interface silicone/eau. À cette déstabilisation s'oppose la tension de surface γ entre l'eau et l'huile, qui tend à aplanir l'interface. La pression de Laplace associée à une déstabilisation de l'interface de longueur d'onde ζ s'écrit en loi d'échelle :

$$P_\gamma \sim \gamma \frac{h}{\zeta^2} \quad (5.2)$$

En effet, lorsque la courbure de l'interface silicone/eau est faible, elle est dominée par la dérivée seconde de h . Nous retrouvons cette loi d'échelle en observant que ζ^2/h est le rayon de courbure d'une calotte sphérique de hauteur h et de rayon ζ . P_γ varie donc en $1/\zeta^2$, ce qui revient à dire que la tension de surface favorise les grandes longueurs d'onde.

L'égalité des pressions de conjonction et de Laplace permet d'obtenir la longueur d'onde favorisée lors d'une déstabilisation spinodale, résultant d'une compétition des forces de Van der Waals et de la tension de surface :

$$\zeta \sim \frac{h^2}{a} \quad (5.3)$$

où $a = \sqrt{\frac{\mathcal{A}}{\gamma}}$ a la dimension d'une distance. Nous savons que la tension de surface entre eau et silicone vaut 40 mN/m ; en utilisant la technique de la goutte pendante, nous mesurons une tension de surface de 4 mN/m entre huile de silicone et produit X, soit une valeur dix fois plus faible. Pour $\mathcal{A} = 10^{-20}$ J, on a donc $a = 0,5$ nm pour de l'eau et $a = 1,6$ nm en présence de produit. Dans tous les cas, a est une longueur moléculaire.

Après démouillage spinodal, la distance moyenne séparant les gouttes est fixée

CHAPITRE 5. DÉMOUILLAGE DANS LES SERINGUES

par la longueur ζ . Afin de tester la validité de cette description, nous observons différentes zones où le démouillage semble se produire par déstabilisation spontanée de l'interface. Dans chaque cas, nous connaissons l'épaisseur moyenne de la couche de silicone dans la zone et donc le ζ théorique correspondant.

Considérons l'image 5.13, où la couche de silicone présente initialement des variations d'épaisseur. Dans un premier temps, la déstabilisation est amplifiée ($t = 10$ mn); puis des longueurs d'onde supérieures à celle de l'instabilité initiale sont sélectionnées ($t = 2$ h 30 mn) et amplifiées. Le démouillage commence lorsque les « vallées » se creusent jusqu'à atteindre la surface du verre ($t = 1$ j 2 h) et il continue jusqu'à ce que le silicone ne soit présent que sous forme de gouttelettes ($t = 3$ j 20 h). Les positions de ces gouttes correspondent, dans l'ensemble, aux bosses qui se sont formées lors du démouillage spinodal.

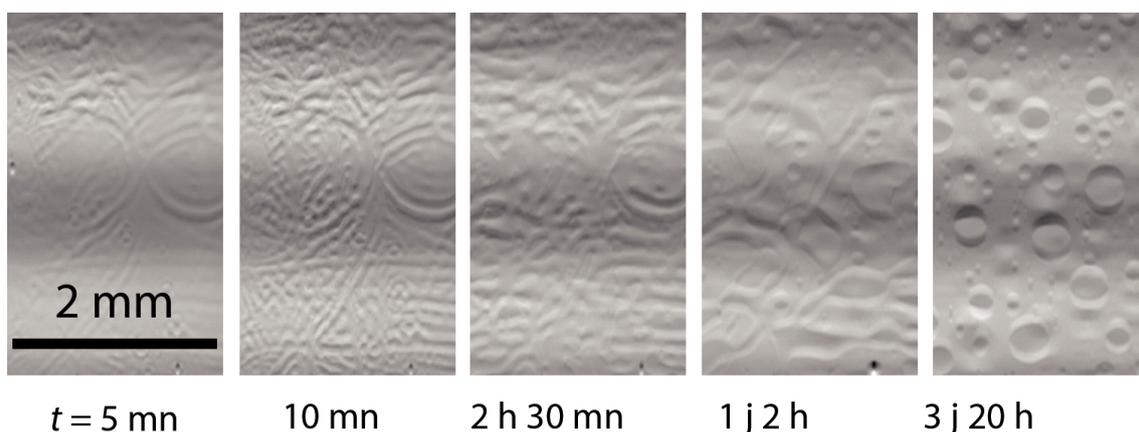


FIGURE 5.13: Images successives de la même zone, à $X \approx 34$ mm, dans une seringue de 2,25 mL, lors du démouillage de la couche de silicone en présence d'eau. L'échelle commune à ces photographies est indiquée sur la première image; le haut de chaque image est plus proche de l'aiguille et le bas de la collerette.

Nous savons que l'épaisseur moyenne de cette zone est $h \approx 200$ nm. La distance expérimentale entre gouttes, moyenne des 168 distances mesurées sur la figure 5.14, est $\zeta = 260 \pm 100$ μm . Ce résultat est du même ordre de grandeur que la distance $\zeta = \frac{h^2}{a}$, qui vaut 80 μm .

200 nm est l'épaisseur initiale la plus élevée pour laquelle nous avons observé un démouillage spinodal. Le plus souvent, h est plutôt de l'ordre de la centaine de nanomètres, ce qui correspond aux zones où la couche de silicone est la plus mince. Les longueurs d'onde ζ obtenues sont données en regard de h et du ζ théorique dans le tableau 5.1.

5.3. MÉCANISMES DE DÉMOUILLAGE

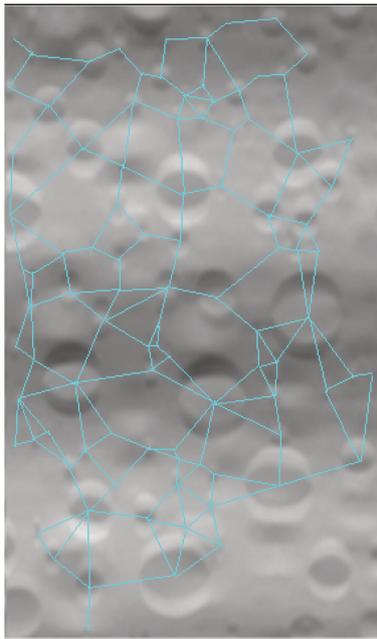


FIGURE 5.14: Dernière image de la figure 5.13, sur laquelle sont tracées en bleu cyan les distances mesurées entre les gouttes. Comme sur la figure précédente, l'image mesure 2,1 mm de large.

Épaisseur initiale h (nm)	solution utilisée	ζ mesuré (μm)	ζ théorique (μm)
200	eau	260 ± 100	80
100	eau	160 ± 40	20
200	produit X	110 ± 50	25
100	produit X	60 ± 20	6

TABLE 5.1: Valeurs moyennes des distances entre gouttes les plus proches mesurées à l'intérieur des différentes seringues. Les moyennes expérimentales sont toutes réalisées sur plus de cent mesures. Dans chaque cas sont mentionnées l'épaisseur moyenne h , la nature de la solution aqueuse et la longueur d'onde en loi d'échelle.

Les valeurs mesurées de ζ sont, dans l'ensemble, du même ordre de grandeur que celles fournies par la théorie, mais elles sont systématiquement supérieures. Cela peut être dû à la valeur choisie pour la constante de Hamaker \mathcal{A} ou encore à notre choix de travailler en loi d'échelle. Notons enfin que le liquide peut se réorganiser au cours du démoillage, si bien que la distance entre gouttes peut différer de la longueur d'onde de l'instabilité. Tous ces effets peuvent permettre de comprendre l'écart entre théorie et observations.

Lorsque l'épaisseur h diminue à tension de surface γ constante, ou que γ diminue à h constant, nous observons une baisse de la distance moyenne ζ entre gouttes voisines, en accord avec la théorie. La formule 5.3 indique qu'une division par 10

de γ diminue ζ d'un facteur 3, ce qui est proche des résultats expérimentaux. Elle indique également qu'un doublement de la hauteur h devrait correspondre à une multiplication par 4 de ζ , ce qui ne correspond en revanche pas aux mesures : le facteur expérimental entre $\zeta(100 \text{ nm})$ et $\zeta(200 \text{ nm})$ est plus proche de 2, en présence d'eau comme de produit.

Cependant, nous n'avons pas tenu compte d'une limite de notre système de mesure : certaines gouttes ont parfois une taille caractéristique du même ordre de grandeur que la résolution de la caméra, voire inférieure à celle-ci. Observons par exemple l'image 5.15, résultant du démouillage d'une couche d'épaisseur $h \approx 100 \text{ nm}$ en présence de produit X. Si nous parvenons bien à observer de fines gouttes de silicone, il nous serait impossible de les dénombrer avec précision. Les effets de diffraction lumineuse des bandes horizontales par chaque goutte peuvent en effet masquer la présence d'autres gouttelettes, qui échappent donc à la mesure.

Par ailleurs, sur l'image 5.14, nous pouvons voir que si certaines gouttes sont relativement grosses et visibles, il y a également de nombreuses gouttes plus fines, dont la taille est proche de la limite de résolution de la caméra. Le démouillage d'une couche de $h = 100 \text{ nm}$ en présence de produit X a lieu à une échelle inférieure : les plus grosses gouttes sont déjà en limite de résolution. S'il y a des gouttes plus petites, comme c'est le cas sur l'image 5.14, celles-ci ne sont simplement pas visibles, ce qui fausse notre estimation des distances moyennes entre gouttes.

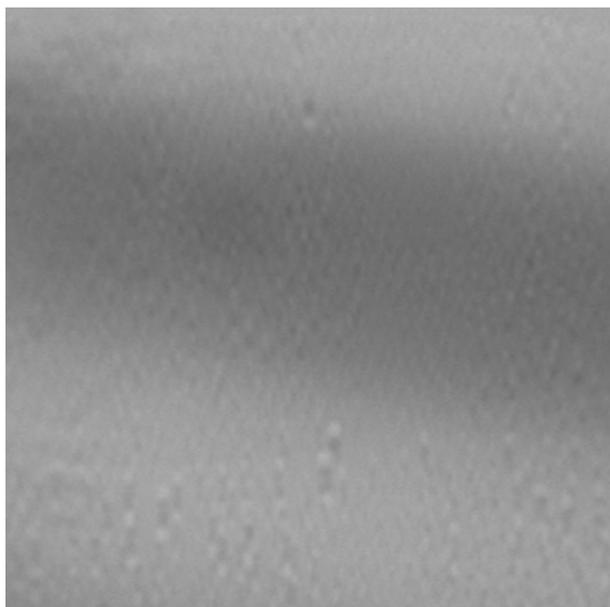


FIGURE 5.15: Image de 2 mm de côté d'une couche de silicone d'épaisseur initiale $h = 100 \text{ nm}$, après démouillage en présence de produit X.

5.3. MÉCANISMES DE DÉMOUILLAGE

Il est donc vraisemblable que la distance entre plus proches voisines a été sur-estimée, ce qui permet d'interpréter l'écart reporté sur la table 5.1 entre théorie et expérience.

On peut aussi s'intéresser au temps caractéristique de démouillage spinodal. Ce temps est conditionné par la force de friction visqueuse accompagnant les mouvements de l'huile. En loi d'échelle et dans l'approximation de lubrification, elle s'écrit $f_V \sim \frac{\eta V}{h^2}$. L'évolution du système résulte alors de l'interaction de trois forces : f_V , $f_{vdW} = -\nabla P(h)$ et $f_\gamma = -\nabla P_\gamma$. Mais pour $\zeta \approx h^2/a$, ces deux dernières ont la même expression en loi d'échelle. On a alors :

$$f_V \sim \frac{P(h)}{\zeta} \quad (5.4)$$

Ce qui conduit à l'expression suivante du temps caractéristique de démouillage [9] :

$$\tau \sim \frac{\eta h^5}{\gamma a^4} \quad (5.5)$$

τ a une très forte dépendance en h : une multiplication par 10 de l'épaisseur entraîne une multiplication par 10^5 du temps nécessaire pour que le démouillage spinodal se produise. Avec $\gamma = 10$ mN/m et $\eta = 1$ Pa.s, un film d'épaisseur $h \approx 100$ nm démouille en moins de vingt minutes, tandis qu'il faut attendre trois ans pour qu'une couche d'épaisseur $h \approx 1$ μ m démouille sous l'action des forces de Van der Waals, et que ce temps tomberait à 10 s pour $h \approx 10$ nm. Sans être aussi spectaculaire, la dépendance de τ en γ n'est pas négligeable : une division de γ par 10, comme cela se produit dans nos expériences lorsque nous remplaçons l'eau par du produit X, conduit à un démouillage spinodal 10 fois plus rapide. Les valeurs expérimentales et théoriques de τ sont données dans le tableau 5.2.

Épaisseur initiale h (nm)	solution utilisée	τ mesuré	τ théorique
200	eau	1 j	1,5 j
100	eau	3 h	1 h
200	produit X	3 h	4 h
100	produit X	50 mn	10 mn

TABLE 5.2: Temps caractéristiques expérimentaux et théoriques du démouillage spinodal pour les valeurs observées de h et γ . Le temps expérimental choisi est celui de la première image sur laquelle les « vallées » se sont creusées jusqu'à atteindre la surface du verre.

Les temps d'établissement du démouillage sont remarquablement proches des durées théoriques ; leurs variations en fonction de γ et h sont également similaires à celles prédites par la théorie. L'écart le plus important se produit pour $h = 100$ nm

et $\gamma = 4$ mPa.s, où le temps τ expérimental est cinq fois plus élevé que sa valeur théorique. Cette fois encore, ce pourrait être dû au fait que la taille caractéristique des gouttes est de l'ordre de la résolution des images : les variations d'épaisseur ne sont visibles que lorsque la pente locale de l'interface silicone/eau devient suffisamment élevée, ce qui peut se produire après le démoillage en gouttes.

La théorie du démoillage spinodal permet d'expliquer qualitativement ce qui se produit dans certaines régions de nos seringues, là où l'épaisseur initiale de la couche de silicone est faible. Dans l'état final, les gouttes sont alors homogénément réparties. Pour des épaisseurs plus élevées, le temps caractéristique τ de démoillage spinodal devient très long : pour $h = 300$ nm et de l'eau, il faudrait ainsi attendre 11 jours avant que la destabilisation spinodale de l'interface ait des effets visibles. Or, au bout de quelques jours après ajout de l'eau, toute la couche de silicone a démoillé en gouttelettes. En outre, sur l'essentiel de la surface, les gouttes sont alignées, comme nous pouvons le voir sur l'image 5.9. Nous allons à présent chercher à comprendre comment de tels alignements se mettent en place.

5.3.2 Démoillage autour de défauts

Dans la plupart des cas habituels, et en particulier dans nos seringues, la couche liquide n'est pas parfaitement homogène. Ainsi, nous avons observé au RapID la présence de trous dans la couche de silicone initiale. Dès le remplissage des seringues, un front de démoillage est présent et le trou s'agrandit au cours du temps. Le plus grand cercle de démoillage de la figure 5.6, visible 5 minutes après remplissage de la seringue, est vraisemblablement dû à un trou déjà initialement présent, ce qui explique son apparition bien antérieure à celle de la majorité des zones de démoillage.

Les trous ne sont pas les seuls défauts de la couche de silicone : comme nous l'avons vu au premier chapitre, le dépôt de poussières à la surface de l'huile entraîne la formation de « gouttes » plus épaisses que la couche environnante. La courbure de l'interface étant plus élevée au voisinage de la poussière que sur la surface alentour, la dépression de Laplace occasionnée aspire le liquide environnant. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.16, cela conduit à une accumulation importante de liquide autour de la poussière (présence de nombreuses franges colorées), mais aussi à l'apparition de zones où l'épaisseur du silicone est plus faible que la moyenne locale. Sur l'image 5.16, ce sont les zones bleu pâle situées de part et d'autre de la goutte : leur épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres, alors que la couche de silicone située plus loin de la goutte a une épaisseur comprise entre 200 et 300 nm.

5.3. MÉCANISMES DE DÉMOUILLAGE

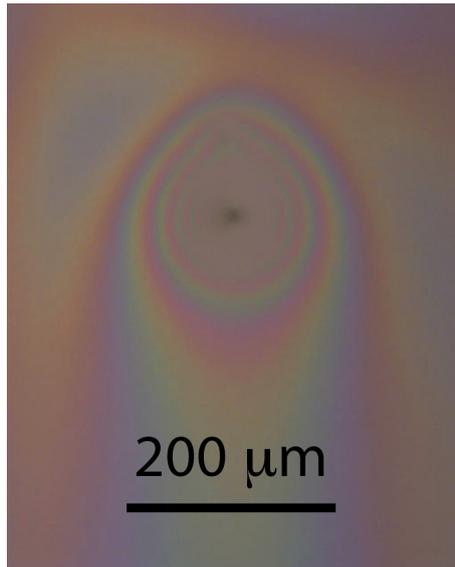


FIGURE 5.16: Goutte de silicone observée au RapID à l'intérieur d'une seringue de 1 mL âgée, avant remplissage de la seringue.

Dans ces zones plus minces, comme dans les régions plus étendues où la couche de silicone a une épaisseur inférieure à 100 nm, le démoillage spinodal peut se produire en un temps court. Les oscillations de la surface conduisent alors à la formation d'un ou plusieurs trous, et donc à des fronts de démoillage qui se propagent au cours du temps jusque dans les régions avoisinantes où la couche de silicone est plus épaisse.

La vitesse V de propagation du front de démoillage est alors liée à l'angle de contact par la loi de Cox-Voinov [15] :

$$\theta_R^3 - \theta_{Req}^3 = 9 \frac{\eta V}{\gamma} \ln\left(\frac{h}{b}\right) \quad (5.6)$$

où θ_R est l'angle de recul dynamique de l'huile de silicone, θ_{Req} son angle de recul statique, h l'épaisseur du film et b une longueur moléculaire. Nous avons vu au chapitre précédent que l'angle de recul de l'huile de silicone dans l'eau est faible, mais nous ne connaissons pas la valeur exacte de θ_{Req} . Cependant, nous pouvons mesurer les vitesses de démoillage. Dans la seringue âgée de 1 mL remplie d'eau dont des images sont visibles sur la figure 5.6, la vitesse d'ouverture des trous est constante : $V \approx 10$ nm/s, que ce soit dans la région visible sur la figure ou à d'autres abscisses X . Cela signifie que la surface est homogénément siliconophile là où le front de démoillage se propage ; puisque toute la surface du verre est restée aussi longtemps au contact du silicone, c'est un résultat attendu. Par ailleurs, cette vitesse est faible : si un seul front de démoillage se propageait sur toute la longueur de la seringue, il faudrait attendre deux mois pour que tout le silicone démouille. Mais en réalité, de

nombreux trous s'ouvrent dans la couche de silicone. Leurs tailles caractéristiques sont de quelques centaines de micromètres, et le front de démouillage parcourt 300 μm en 8 h. Une dizaine d'heures après l'ouverture de trous dans la couche de silicone, le démouillage s'achève.

5.3.3 Concurrence des mécanismes de démouillage

Si la vitesse du démouillage spinodal dépend grandement de l'épaisseur du film, celle du démouillage autour de défauts est quasi constante lorsque l'épaisseur varie. On peut donc définir une durée maximale $t(h)$ en deçà de laquelle le démouillage se produit par déstabilisation spinodale, et au-delà de laquelle le mécanisme dominant est le démouillage à partir de trous. En réalité, c'est un peu plus compliqué, puisque, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, le démouillage à partir de trous nécessite que de tels trous se soient formés.

Dans les seringues étudiées, dès ajout de la solution aqueuse, les premiers cercles de démouillage se forment autour des trous de la couche de silicone (voir chapitre 2), et la déstabilisation de l'interface par les forces de Van der Waals débute. Plus la couche est mince, plus vite l'huile de silicone démouille ; autour de défauts ponctuels, des cercles de démouillage se forment, tandis que les zones fines plus étendues se déstabilisent en petites gouttelettes. Au cours du temps, les zones de plus en plus épaisses se déstabilisent à leur tour, conduisant à la formation de gouttes de plus en plus grosses, tandis que les fronts de démouillage déjà formés avancent.

Dans l'état final, le verre est couvert à la fois des gouttelettes séparées d'une distance constante résultant d'un démouillage spinodal et des chapelets de gouttes caractéristiques du démouillage à partir de défauts.

5.3.4 Textures du verre

Au chapitre 2, nous avons mentionné la présence de rainures visibles à la surface du verre, dont la direction guide les coulures de silicone. Sur les images Zebra de certaines seringues, comme celle de la figure 5.8, ces rainures sont par endroits visibles. Le long des rainures sont présentes des séries de gouttes : lors de son démouillage, l'huile de silicone est retenue par ces textures du verre.

Même là où les rainures ne sont pas visibles sur les images Zebra, les gouttes

5.3. MÉCANISMES DE DÉMOUILLAGE

de silicone sont alignées dans leur direction. Peut-être est-ce parce que les « anti-coulures » plus fines où se percent des trous dans la couche de silicone par démouillage spinodal sont alignées dans la même direction, mais il est également possible que, lors du démouillage, la ligne de contact du silicone soit accrochée par ces textures, localisant les gouttes de silicone sur ces lignes parallèles. Plus vraisemblablement, ces phénomènes jouent tous deux un rôle dans l'apparition de séries de gouttes légèrement inclinées par rapport à la verticale : les trous se percent le long des anti-coulures, puis les fronts de démouillage se propagent latéralement, jusqu'à se retrouver bloqués au niveau de rainures plus profondes. Le bourrelet de silicone ainsi formé se destabilise ensuite en gouttelettes.

5.4 Évolution des gouttes de silicone

Nous nous intéressons à présent à un problème un peu différent : disposant d'images de la paroi interne des seringues après démouillage, nous cherchons à caractériser la distribution des gouttes et à la corrélérer au profil d'épaisseur initial de la couche de silicone.

5.4.1 Après 48 h

Une seringue de 1 mL remplie de produit X est observée au Zebra 48 h après remplissage. Sa surface intérieure révèle que le silicone a entièrement démouillé sous forme de gouttelettes. Nous sélectionnons alors l'une des neuf bandes verticales de l'image Zebra. Sur cette bande de 1,5 mm de large et 29,5 mm de long, il y a près de 2000 gouttes, dont nous mesurons systématiquement la surface apparente et le rayon. Les rayons obtenus sont tracés dans la figure 5.17 en fonction de la distance X mesurée depuis le bas de l'image. Notons que l'origine de X n'est pas située immédiatement sous la collerette, comme sur les images obtenues au Rapid : sur cette image-ci, l'aiguille est située en $X = 30$ mm, juste au-delà de la zone étudiée. La collerette est donc placée en $X = -20$ mm. La bande sur laquelle ont été mesurés les rayons des gouttes est ajoutée en dessous du graphe. Les points de mesure ont été tracés sur le graphe avec une opacité de 10%, de sorte de mieux visualiser les superpositions de plusieurs points : puisque l'opacité est additive, une superposition de dix points de mesure ou plus apparaît comme une zone bleue opaque.

Les rayons varient entre quelques micromètres et $150 \mu\text{m}$. Plus X est élevé, plus la dispersion des mesures est faible ; ainsi, la majorité des gouttes a un rayon inférieur à $20 \mu\text{m}$ dans les 5 derniers millimètres. Par ailleurs, les points de mesure sont plus nombreux à mesure que X augmente : la densité en gouttes est nettement plus élevée du côté de l'aiguille, en particulier dans les quatre derniers millimètres où la superposition des points les rend opaque. Ces observations sont comparables à celles réalisées dans des seringues siliconées 2 à 4 ans plus tôt, dans lesquelles de telles répartitions de gouttes avaient été observées (section 5.2). La répartition des gouttes correspond donc qualitativement à l'épaisseur initiale du silicone : plus le film est mince, plus les gouttes obtenues sont petites et nombreuses.

À partir de la courbe d'épaisseur moyenne (figure 2.5b) d'une seringue de 1 mL présentant après démouillage un aspect similaire, nous estimons l'épaisseur moyenne dans les 30 millimètres les plus proches de l'aiguille : $\langle h \rangle \approx 130$ nm. Le volume total de silicone contenu dans la bande observée est alors $\Omega \approx 6.10^{-3} \text{ mm}^3$. Dans l'état

5.4. ÉVOLUTION DES GOUTTES DE SILICONE

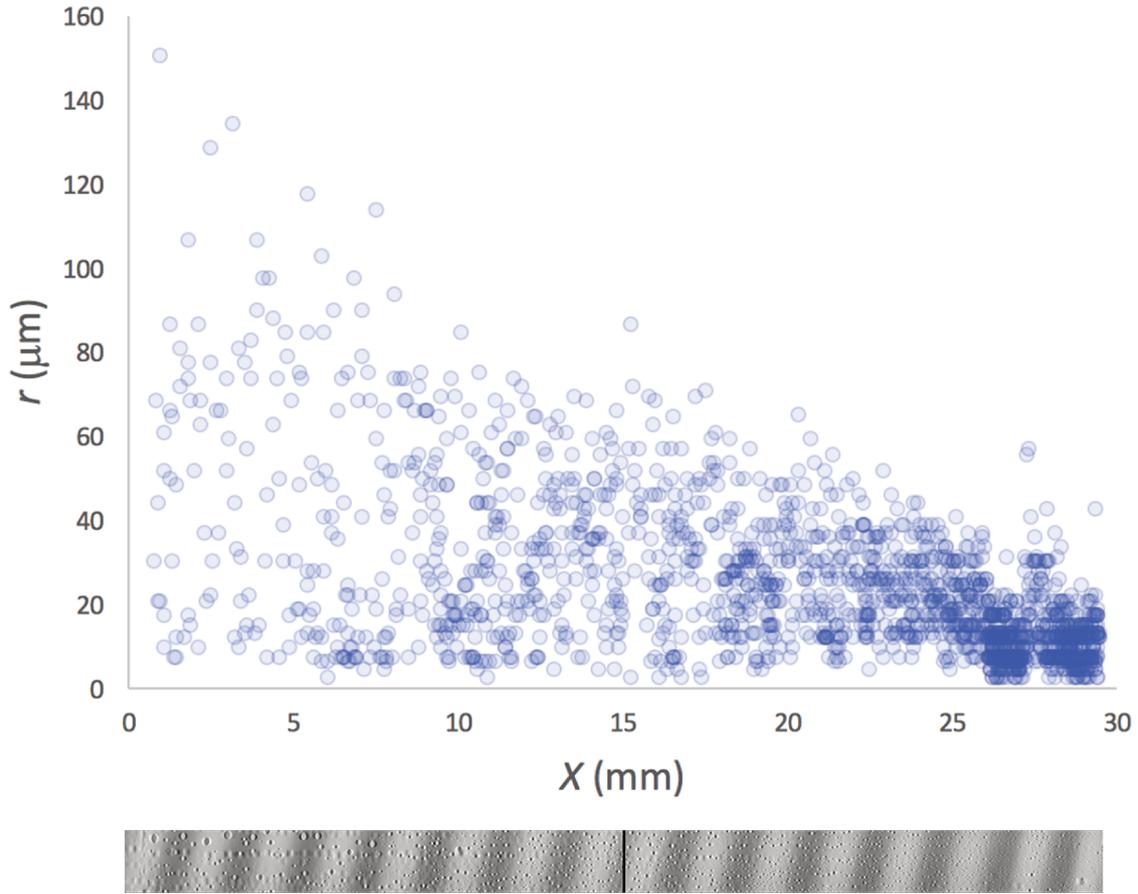


FIGURE 5.17: Rayons des gouttes de silicone visibles à l'intérieur de la seringue en fonction de la distance X . La bande de l'image Zebra sur laquelle ont été réalisées ces mesures est reportée en dessous du graphe de sorte que les distances X sont les mêmes sur le graphe et la photographie.

final, ce volume est redistribué dans les gouttelettes de silicone de volume individuel Ω_i :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i \quad (5.7)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la surface du verre est devenue très siliconophile au cours des années de stockage de la seringue. Nous supposons donc que les gouttes de silicone sont des calottes sphériques aplaties, caractérisées par un angle de contact faible et commun à toutes les gouttes. Dans cette approximation, le volume d'une calotte s'écrit comme $\Omega_i \approx \frac{\pi}{4}\theta r_i^3$, où θ est l'angle de contact du silicone sur le verre en présence de solution aqueuse et r_i le rayon de contact de la gouttelette i . Le volume total s'exprime alors comme :

$$\Omega \approx \theta \sum_i r_i^3 \quad (5.8)$$

Avec la valeur supposée connue de Ω et les r_i expérimentaux, nous obtenons un angle de contact $\theta \approx 5^\circ$, en accord avec l'hypothèse sur sa valeur faible : les gouttes apparaissant sur l'image obtenue au Zebra sont des calottes sphériques minces. Nous connaissons le volume de chacune de ces gouttes, ce qui nous permet d'exprimer l'épaisseur moyenne h en fonction de X . L'image est séparée en 30 sections successives d'un millimètre de large chacune, et l'épaisseur de chaque section est calculée à partir du volume des gouttes qu'elle contient. Le résultat est tracé sur la figure 5.18.

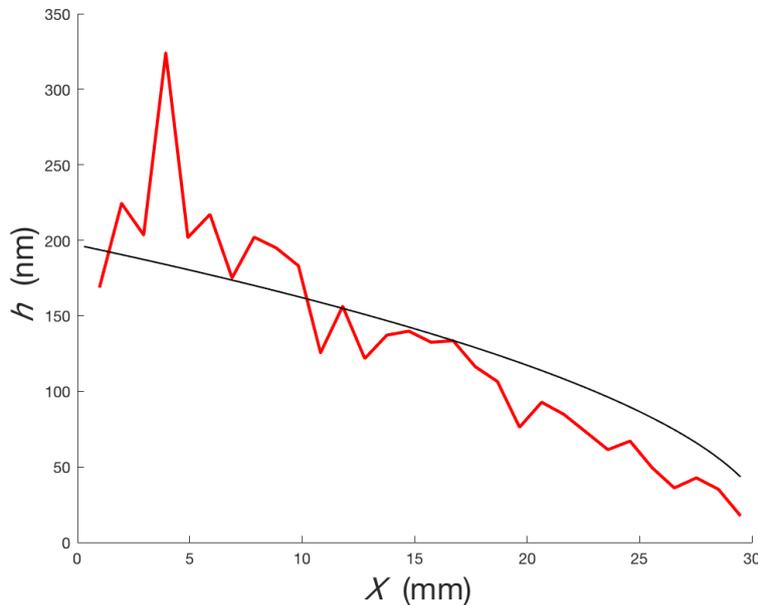


FIGURE 5.18: Épaisseur moyenne h de la couche de silicone dans chacune des 30 sections successives selon X , obtenue en sommant les volumes individuels des gouttelettes présentes dans chaque section. La courbe noire montre le profil attendu après drainage gravitaire ($t \approx 8.10^7$ s).

L'épaisseur moyenne tracée sur cette figure décroît à mesure que l'on s'approche de l'aiguille, ce qui confirme le fait que des gouttes plus fines et plus nombreuses correspondent à une épaisseur plus faible. Les valeurs de h sont du même ordre de grandeur que celles que nous observons dans d'autres seringues âgées de plus d'un an, mais ce n'est pas surprenant : nous avons en effet choisi $\langle h \rangle$ afin d'obtenir de telles valeurs. Cependant, On peut aussi noter que l'épaisseur obtenue par cette technique de mesure descend apparemment en dessous de 100 nm dans les 10 millimètres les plus proches de l'aiguille ($X > 20$ mm), voire en dessous de 50 nm dans les derniers 5 millimètres. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour des seringues similaires observées au Rapid, où la couche de silicone, même près de

5.4. ÉVOLUTION DES GOUTTES DE SILICONE

l'aiguille, a toujours une épaisseur supérieure à 50 nm.

Cette seringue ayant subi le drainage gravitaire habituel, on attend un profil parabolique pour l'épaisseur de sa couche de silicone. Un ajustement parabolique est comparé aux mesures sur la figure 5.18, avec $t = 8.10^7$ s. Il les épouse de façon convaincante, sauf à faible épaisseur – confirmant qu'on a sans doute alors sous-estimé la quantité d'huile. Comme nous l'avons vu plus haut, la taille caractéristique des gouttes dans cette région est du même ordre que la résolution des images. Il est vraisemblable que cela induise une sous-estimation des rayons des gouttes, voire que des gouttes plus petites n'aient pas été prises en compte.

Mais même si les résultats obtenus pour de très fines gouttelettes sont à prendre avec des pincettes, l'observation des gouttes à l'intérieur des seringues est un outil alternatif pour caractériser les variations relatives d'épaisseur de la couche de silicone initiale : plus les gouttes sont larges et espacées, plus le film de silicone initial est épais.

5.4.2 Vieillessement à 55°C

La seringue observée au paragraphe précédent a ensuite été stockée pendant 8 jours à une température de 55°C. Il s'agit d'une technique utilisée fréquemment dans l'industrie pharmaceutique pour étudier la stabilité chimique au cours du temps des solutions médicamenteuses [55]. Après ce laps de temps, nous observons une seconde fois la seringue au Zebra.

La figure 5.19 montre deux images prises à $X \approx 2$ mm, avant et après 8 jours à 55°C. Les gouttes encerclées forment les mêmes alignements sur les deux images (et, de même, les autres gouttes peuvent être appariées) : la zone photographiée est donc la même. Le diamètre apparent des gouttes est systématiquement plus petit sur la seconde image : soit les gouttes ont diminué en volume, soit elles ont conservé le même volume mais ont diminué leur surface au contact du verre, ce qui implique un angle de contact plus élevé. S'il y a perte de matière, par exemple suite à l'action des surfactants présents dans la solution aqueuse, les plus petites gouttes de silicone devraient avoir disparu avant que les plus grosses ne se soient résorbées de façon significative. Or ces petites gouttes sont toujours présentes sur la seconde image : le volume des gouttes est donc toujours le même, mais leur angle de contact a augmenté au cours du stockage à 55°C.

Afin d'éviter que les plus petites gouttes ne faussent notre estimation du volume,

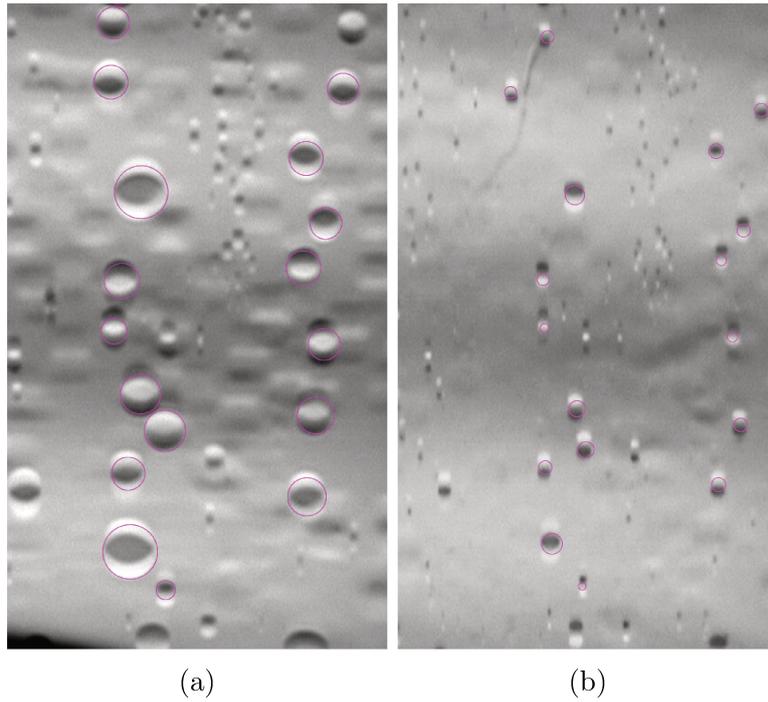


FIGURE 5.19: Images prises à $X \approx 2$ mm des gouttelettes de silicone d'une seringue ayant été remplie de produit X 48 h auparavant (a) puis chauffée à 55°C pendant 8 jours (b). Les gouttes entourées en magenta sur les deux images sont les mêmes avant et après vieillissement. Chaque image a une largeur de 1,5 mm.

concentrons-nous sur les gouttes les plus grosses, bien visibles avant vieillissement, comme celles entourées en magenta sur la figure 5.19. Nous choisissons ainsi une centaine de gouttes réparties sur toute la longueur de la seringue et comparons leurs rayons avant (r_i) et après (r_f) stockage de la seringue à 55°C . Les résultats sont tracés sur la figure 5.20.

Les points de ce graphe sont tous situés sous la ligne $r_f = r_i$: les gouttes sont plus petites après vieillissement. Plus précisément, la plupart des points du graphe s'alignent selon une droite de pente 0,4. Mais le volume d'une goutte variant en r^3 , ce facteur 0,4 a une grande influence sur la valeur de l'angle de contact. En reprenant l'expression du volume d'une goutte, $\Omega_i = \frac{\pi}{4}\theta r_i^3$, l'angle de contact semble être devenu 80° , un angle 16 fois plus élevé que l'angle de contact initial. Mais cette expression provient d'un développement limité en θ au voisinage de 0, une approximation qui n'est plus valide. Dans le cas général, le volume d'une calotte sphérique de rayon r_i vaut :

$$\Omega_i = \frac{\pi}{3} r_i^3 \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{\sin^3 \theta} \quad (5.9)$$

En calculant le volume total obtenu pour différentes valeurs de θ , nous obtenons un

5.4. ÉVOLUTION DES GOUTTES DE SILICONE

angle de contact final $\theta \approx 50^\circ$ dix fois plus élevé que l'angle de contact initial.

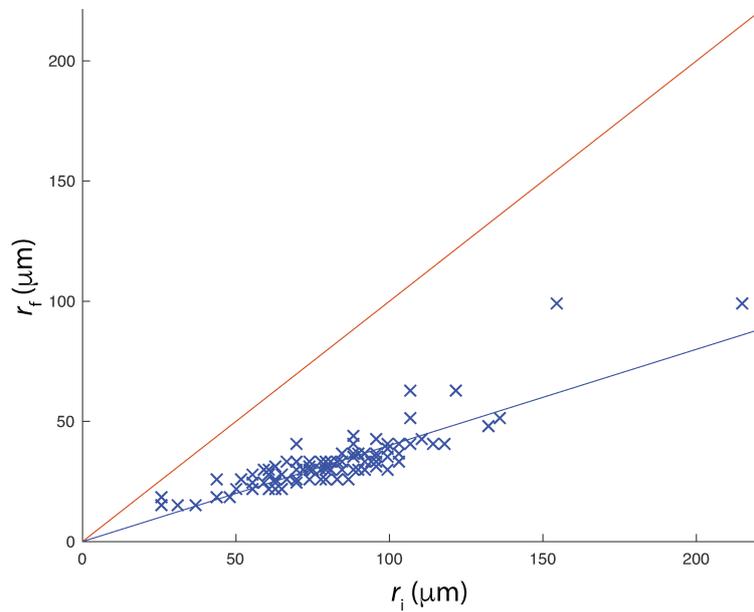


FIGURE 5.20: Rayons des gouttes de silicone après vieillissement de 8 jours à 55°C en fonction de leur valeur avant vieillissement. La droite rouge correspond à un rapport de 1 entre les valeurs initiales et finales des rayons ; celle en bleu correspond à un rapport 0,4.

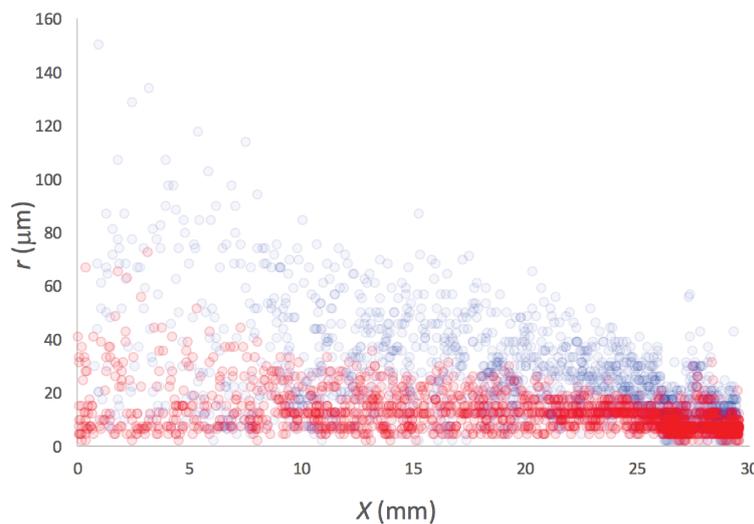


FIGURE 5.21: Rayons des gouttes présentes à l'intérieur de la seringue avant (points bleus) et après vieillissement (points rouges), en fonction de X .

Nous pouvons également mesurer les rayons de toutes les gouttes présentes sur une bande verticale, comme nous l'avons fait au paragraphe précédent. Ces mesures sont ensuite superposées aux points de la figure 5.17 (graphe 5.21). En moyenne, les rayons mesurés après vieillissement (en rouge) sont plus faibles que ceux mesurés 48

h après remplissage de la seringue. Ils varient entre 0 et $80 \mu\text{m}$, contre le double pour les mesures réalisées 8 jours auparavant. De plus, entre $X = 0$ et $X = 25$ mm, les rayons après vieillissement sont toujours compris dans un intervalle deux fois plus faible que les rayons initialement mesurés. Près de l'aiguille, cependant, l'écart entre rayons initiaux et finaux semble plus faible.

Afin de mieux quantifier le rapport r_f/r_i sur toute la longueur de la seringue, nous calculons les rayons moyens dans chacune des 30 sections de la seringue définies plus haut, puis nous traçons le rapport r_f/r_i avant et après vieillissement en fonction de X (figure 5.22). Comme nous pouvons le constater, ce rapport augmente en moyenne avec X : il est compris entre 0,3 et 0,5 dans les 15 premiers millimètres, ce qui correspond à la valeur obtenue en suivant une centaine de grosses gouttes (graphe 5.20), mais prend une valeur comprise entre 0,6 et 0,7 dans les deux millimètres les plus proches de l'aiguille.

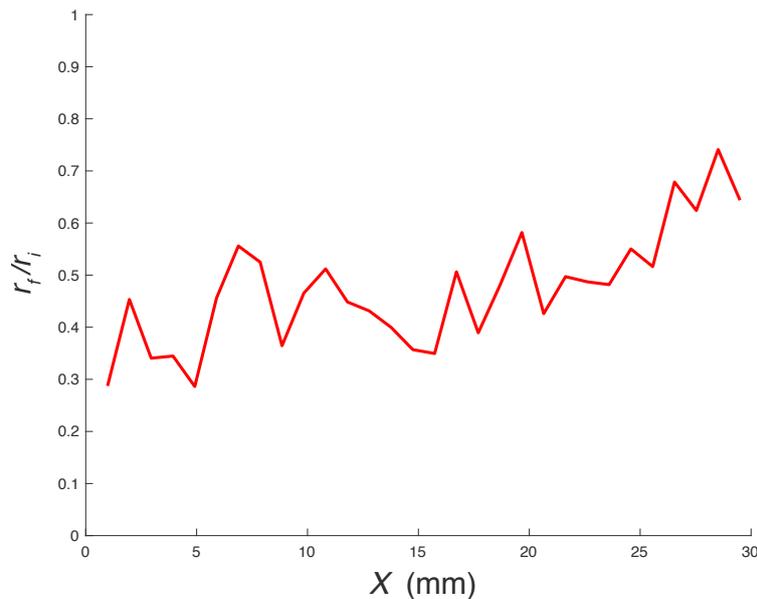


FIGURE 5.22: Rapport entre les rayons moyens après (r_f) et avant (r_i) vieillissement, en fonction de X .

La valeur de ce rapport semble corrélée à la taille des gouttes : certes, la dimension des plus petites gouttes est proche de la limite de résolution des images, mais il est aussi possible que la valeur plus élevée du rapport r_f/r_i soit due à l'accrochage de la ligne de contact lors du démoillage, un phénomène d'autant plus sensible que les gouttes sont petites.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'évolution de la couche de silicone après remplissage des seringues grâce à des images photographiées au Zebra. Afin de mener à bien cette étude, nous avons tout d'abord corrigé les artéfacts de la technique (déformation des gouttelettes, existence de zones non couvertes par les mesures). Puis nous avons observé le démouillage en présence d'eau et de solution médicamenteuse et proposé deux mécanismes de démouillage complémentaires : la déstabilisation spinodale et le démouillage à partir de défauts. Ces types de démouillage sont tous deux observés dans nos seringues.

Nous avons enfin observé la répartition des gouttes de silicone à l'intérieur des seringues, puis leur évolution : il s'avère que l'angle de contact des gouttes augmente au cours du temps. Dans l'intervalle de temps étudié, malgré le remplissage à l'eau et les facteurs aggravants (présence de surfactants, minceur de la couche initiale et vieillissement accéléré), la quantité d'huile présente sur la paroi reste constante. La couche de silicone est certes morcelée, mais sans les pertes qu'on attendrait de la détergence par les tensioactifs ou d'un démouillage complet. Nous n'avons pu observer les gouttes de silicone que pendant une durée d'une dizaine de jours, mais il serait intéressant, dans une étude future, de suivre l'évolution de l'angle de contact sur des temps plus longs, ce qui permettrait de mieux modéliser la stabilité à long terme du silicone contenu dans les seringues d'auto-injecteurs.

Conclusion générale

Lors de cette thèse, nous avons cherché à comprendre l'origine de l'augmentation de la friction du piston dans les seringues d'auto-injecteur. Pour ce faire, nous avons observé la couche de silicone liquide censée lubrifier le piston de la seringue. Nous nous sommes d'abord aperçus que son profil d'épaisseur n'est pas uniforme : le silicone liquide a subi un drainage gravitaire pendant le temps de stockage. Puisque les seringues sont rangées verticalement, aiguille vers le haut, la couche de silicone adopte un profil d'épaisseur parabolique d'épaisseur nulle au niveau de l'aiguille et qui va en s'épaississant à mesure qu'on s'approche de la collerette. Cette variation d'épaisseur correspond à l'augmentation de la force de friction : plus on s'approche de l'aiguille, plus la couche de silicone est mince et plus la friction dans la seringue remplie est élevée. Mais le film de silicone est toujours présent dans les seringues avant remplissage : bien que son épaisseur soit faible, il devrait toujours jouer son rôle de lubrifiant.

Un autre phénomène est donc à l'œuvre. Nous avons alors suivi l'évolution d'une couche de silicone en présence d'eau ou d'une solution aqueuse. Un tel film n'est pas stable : il démouille, formant des gouttelettes. Contrairement à ce que nous avons initialement supposé, le silicone situé à l'intérieur de seringues ne forme plus un film continu, mais une succession de gouttes. Plus grave encore : lorsque la solution aqueuse est chargée en surfactants, ce démouillage est total, c'est-à-dire que le silicone quitte entièrement le verre.

Des imprécisions lors des mesures de vitesse de démouillage du silicone nous ont incités à étudier l'influence du temps pendant lequel le verre est resté au contact du silicone, avant ajout de la solution aqueuse : nous nous sommes alors aperçus d'une baisse de l'angle de contact du silicone sur le verre à mesure que le temps de stockage augmente. En d'autres termes, plus les seringues siliconées ont été stockées longtemps, plus le verre est siliconophile. La couche de silicone démouille toujours après ajout d'une solution aqueuse, mais les gouttelettes qui résultent de ce démouillage ne se détachent plus du verre en quelques minutes, ce qui se produirait si les seringues

étaient remplies de produit juste après leur siliconisation.

Nous pouvons à présent proposer une réponse plus précise à la question posée dans l'introduction : qu'est-ce qui cause l'augmentation de la friction du piston à l'intérieur de seringues d'auto-injecteur ?

Lorsqu'il avance à l'intérieur de la seringue, le piston rencontre des gouttes de silicone. Si ces gouttes sont suffisamment grosses, il peut les étaler à mesure qu'il avance, formant un film lubrifiant même là où aucune goutte n'était présente. Si ces gouttes sont trop petites, en revanche, comme c'est le cas à proximité de l'aiguille, ce film lubrifiant ne peut pas se former. Le piston rencontre alors de plus en plus de zones dénuées de silicone, ce qui freine de plus en plus sa progression à mesure qu'il avance vers l'aiguille. Si la friction est trop élevée, le piston s'arrête en cours de parcours et le contenu de la seringue n'est pas entièrement injecté.

Des études menées au département de R&D de Sanofi indiquent deux autres phénomènes. D'une part, la force de friction exercée sur le piston varie beaucoup d'un lot de seringues à l'autre ou selon la solution médicamenteuse avec laquelle les seringues ont été remplies. D'autre part, l'état des seringues remplies empire en fonction de la durée pendant laquelle elles ont été stockées après remplissage : plus une seringue a été stockée longtemps, plus la friction du piston sur le silicone est élevée.

Penchons-nous d'abord sur la première observation. Entre deux lots de seringues, voire, comme nous l'avons vu au chapitre 2, entre deux boîtes de seringues issues du même lot, l'état de la couche de silicone avant remplissage varie beaucoup. Ces différences initiales de siliconisation conduisent alors à des répartitions différentes des gouttelettes après remplissage, et donc à des profils de friction différents.

Par ailleurs, lorsque le produit dont les seringues sont remplies varie, la tension de surface entre silicone et solution aqueuse change également. Ces différences engendrent des variations de la répartition des gouttes, comme nous l'avons constaté au chapitre 5. En outre, la tension de surface influe sur l'angle de contact d'équilibre qu'atteignent les gouttelettes de silicone. Dans nos expériences, nous n'avons pas cherché à atteindre un état final stable ; mais l'influence du temps de stockage notée par les chercheurs de Sanofi laisse à penser qu'un tel état n'existe pas réellement. Quoi qu'il en soit, nous avons observé un angle de contact du silicone de 50° en présence de produit X. Une solution plus détergente peut conduire à l'apparition d'angles de contact supérieurs à 90° et donc à des gouttes risquant de se détacher

5.4. ÉVOLUTION DES GOUTTES DE SILICONE

du verre si l'on agite les seringues. De telles gouttes peuvent même être chassées du verre lors du passage du piston au lieu de former une couche lubrifiante.

Comment, alors, lutter contre l'augmentation de la friction ? Une solution intuitive serait d'augmenter l'épaisseur initiale de la couche de silicone. Mais, comme nous l'avons vu au chapitre 2, le profil parabolique d'épaisseur qui s'installe au bout d'un certain temps dans les seringues ne dépend pas de l'épaisseur initiale. Un bon compromis serait d'utiliser des seringues suffisamment âgées pour que le verre ait eu le temps de devenir siliconophile, mais suffisamment jeunes pour que l'épaisseur reste élevée sur la plupart du parcours du piston. Des seringues siliconées quelques mois avant leur remplissage de produit devraient convenir. En effet, dans nos seringues « jeunes », nous avons constaté que les gouttes résultant du démouillage de la couche de silicone sont grandes même près de l'aiguille.

Il serait également possible de remplacer l'huile de silicone pulvérisée dans les seringues par une huile terminée $-OH$ semblable à celle utilisée au chapitre 4. Les chaînes de silicone s'accrocheraient alors mieux à la paroi de verre, et après remplissage des seringues, la fraction de la surface couverte de silicone serait plus élevée.

Une solution plus radicale serait de changer le processus de siliconisation. Nous avons mentionné au chapitre 1 le fait qu'une couche de silicone solide engendre une friction constante sur toute la longueur de la seringue [3]. L'inconvénient est que cette friction est plus élevée que dans le cas d'une couche de silicone liquide idéale. Pour pallier ce problème, il est possible d'utiliser un gel de silicone [56] : une première couche de PDMS est pulvérisée à l'intérieur de la seringue, puis réticulée par chauffage ou après quelques jours d'attente. Des gouttelettes d'huile de silicone sont ensuite pulvérisées sur cette couche solide. Au cours du temps, les chaînes libres de silicone pénètrent à l'intérieur du silicone solide, formant un gel dont l'état de surface et donc la qualité lubrifiante sont ceux d'un silicone liquide.

Bibliographie

- [1] Charles Duchêne. *Etude d'agrégats d'anticorps monoclonaux sous écoulement de solutions de protéines : étude microfluidique*. PhD thesis, Sorbonne Paris Cité, ESPCI, 2018.
- [2] Jeffri Johari. Autoinjector compatible syringes. In *PharmaED's Pre-filled Syringes Forum*, 2008.
- [3] Bruno Reuter and Claudia Petersen. Syringe siliconization. *TechnoPharm*, 2(4) :238–244, 2012.
- [4] Edwin Chan, Aaron Hubbard, Samir Sane, and Yuh-Fun Maa. Syringe siliconization process investigation and optimization. *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology*, (66) :136–150, 2012.
- [5] Isaac Newton. *Opticks : or, a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light*, volume II., part II. 1704.
- [6] H. Jeffreys. The draining of a vertical plate. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(2) :204–205, 1930.
- [7] H. P. Kavehpour, B. Ovryn, and G. H. McKinley. The microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops. *Physical Review Letters*, 91(19), 2003.
- [8] M. K. Bennett and W. A. Zisman. Effect of adsorbed water on wetting properties of borosilicate glass, quartz, and sapphire. *Journal of Colloid and Interface Science*, 29(3) :413–423, 1969.
- [9] F Brochard-Wyart and J. Daillant. Drying of solids wetted by thin liquid films. *Canadian Journal of Physics*, 68(9) :1084–1088, 1990.
- [10] G. Reiter, A. Sharma, A. Casoli, M.-O. David, R. Khanna, and P. Auroy. Thin film instability induced by long-range forces. *Langmuir*, 15(7) :2551–2558, 1999.
- [11] A. Aradian, E. Raphaël, and P.-G. de Gennes. Marginal pinching in soap films. *Europhysics Letters*, 55(6), 2001.
- [12] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes*. Belin, 2005.

BIBLIOGRAPHIE

- [13] J. H. Snoeijer and B. Andreotti. Moving contact lines : Scales, regimes, and dynamical transitions. *Annual Reviews of Fluid Mechanics*, 45 :269–292, 2013.
- [14] L. H. Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 12, 1979.
- [15] R. G. Cox. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. part 1. viscous flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 168 :169–194, 1986.
- [16] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley. Wetting and spreading. *Reviews of Modern Physics*, 81 :739–805, 2009.
- [17] H. E. Huppert. The propagation of two-dimensional and axisymmetric viscous gravity currents over a rigid horizontal surface. *Journal of Fluid Mechanics*, 121 :43–58, 1982.
- [18] A.-L. Biance, C. Clanet, and D. Quéré. First steps in the spreading of a liquid droplet. *Physical Review E*, 69, 2004.
- [19] A. Stocco and H. Möhwald. The influence of long-range surface forces on the contact angle of nanometric droplets and bubbles. *Langmuir*, 31 :11835–11841, 2015.
- [20] R. P. Haskett and S. Mukhopadhyay. Dynamics of perfectly wetting drops under gravity. *Physical Review E*, 76, 2007.
- [21] L. H. Tanner. The form and motion of draining oil drops. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 18 :1311–1326, 1985.
- [22] H. E. Huppert. Flow and instability of a viscous current down a slope. *Nature*, 300 :427–429, 1982.
- [23] J. R. de Bruyn. Growth of fingers at a driven three-phase contact line. *Physical Review A*, 46(8), 1992.
- [24] S. M. Troian, E. Herbolzheimer, S. A. Safran, and J. F. Joanny. Fingering instabilities of driven spreading films. *Europhysics Letters*, 10(1) :25–30, 1989.
- [25] A. G. Gonzalez, J. Diez, J. Gomba, and R. Gratton. Spreading of a thin two-dimensional strip of fluid on a vertical plane : Experiments and modeling. *Physical Review E*, 70, 2004.
- [26] D. Beilharz. *Liquides guidés par des textures*. PhD thesis, ESPCI, École polytechnique, 2018.
- [27] O. V. Voinov. Hydrodynamics of wetting. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Mekhanika Zhidkosti i Gaza*, (5) :76–84, 1976.
- [28] J. R. Lister. Viscous flows down an inclined plane from point and line sources. *Journal of Fluid Mechanics*, 242(631-653), 1992.

BIBLIOGRAPHIE

- [29] C. E. Brown, T. J. Jones, and E. L. Neustadter. The influence of interfacial properties on immiscible displacement behavior. *Springer Science and Business Media*, 1981.
- [30] N. MacCallum et al. Liquid-infused silicone as a biofouling-free medical material. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 1 :43–51, 2015.
- [31] C. Huh and 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.
- [32] H. Gouin. The wetting problem of fluids on solid surfaces : Dynamics of lines and contact angle hysteresis. *Journal de Physique IV*, 11 :261–268, 2001.
- [33] C. E. Stauffer. The measurement of surface tension by the pendant drop technique. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(6) :1933–1938, 1965.
- [34] L. E. Scriven. Physics and applications of dip coating and spin coating. *Materials Research Society Symposium Procedure*, 121 :717–729, 1988.
- [35] L. Landau and B. Levich. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 17(1-2) :141–153, 1942.
- [36] B. V. Derjaguin and S. M. Levi. *Film Coating Theory*. Focal Press, 1964.
- [37] S. Takeda, K. Yamamoto, Y. Hayasaka, and K. Matsumoto. Surface -oh group governing wettability of commercial glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (249) :41–46, 1999.
- [38] M. Maleki, M. Reyssat, F. Restagno, D. Quéré, and C. Clanet. Landau-levich menisci. *Journal of Colloid and Interface Science*, (354) :359–363, 2011.
- [39] F. E. C. Culick. Comments on a ruptured soap film. *Journal of Applied Physics*, (31) :1128–1129, 1960.
- [40] Lord Rayleigh. On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary force. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1892.
- [41] R. L. Hoffman. A study of the advancing interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50(2) :228–241, 1974.
- [42] É. Kiss, J. Pintér, and E. Wolfram. Flow patterns of immiscible liquid/fluid displacement in a capillary tube. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 70 :113–118, 1985.
- [43] E. J. Soares, M. S. Carvalho, and P. R. Souza Mendes. Immiscible liquid-liquid displacement in capillary tubes. *Journal of Fluids Engineering*, 127 :24–31, 2005.
- [44] Wikipedia. List of refractive indices.

BIBLIOGRAPHIE

- [45] R. Budwig. Refractive index matching methods for liquid flow investigation. *Experiments in Fluids*, 17 :350–355, 1994.
- [46] J.-P. Cohen-Addad, P. Huchot, P. Jost, and A. Pouchelon. Hydroxyl or methyl terminated poly(dimethylsiloxane) chains : kinetics of adsorption on silica in mechanical mixtures. *Polymer*, 30 :143–146, 1989.
- [47] J.-P. Cohen-Addad and R. Ebengou. Silica-siloxane mixtures. investigations into adsorption properties of end-methylated and end-hydroxylated chains. *Polymer*, 33(2) :379–383, 1992.
- [48] Jr. J. V. DeGroot and C. W. Macosko. Aging phenomena in silica-filled polydimethylsiloxane. *Journal of Colloid and Interface Science*, (217) :86–93, 1999.
- [49] K. G. Marinova, D. Christova, S. Tcholakova, E. Efremov, and N. D. Denkov. Hydrophobization of glass surface by adsorption of poly(dimethylsiloxane). *Langmuir*, 21(25) :11729–11737, 2005.
- [50] Silicone chemistry overview. Dow Corning Corporation, 1997.
- [51] C. J. Burke, B. L. Steadman, D. B. Volkin, P.-K. Tsai, M. W. Bruner, and C. R. Middaugh. The adsorption of proteins to pharmaceutical container surfaces. *International Journal of Pharmaceutics*, (86) :89–93, 1992.
- [52] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, and R. A. Weiss. Spinodal dewetting of thin polymer films. *Physical Review Letters*, 81(6) :1251–1254, 1988.
- [53] A. Sharma and G. Reiter. Instability of thin polymer films on coated substrates : Rupture, dewetting, and drop formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 178 :383–399, 1966.
- [54] K. Jacobs and S. Herminghaus. Thin liquid polymer films rupture via defects. *Langmuir*, 14 :965–969, 1998.
- [55] K. C. Waterman and R. C. Adami. Accelerated aging : Prediction of chemical stability of pharmaceuticals. *International Journal of Pharmaceutics*, 293 :101–125, 2005.
- [56] C. Wei, G. Zhang, Q. Zhang, X. Zhan, and F. Chen. Silicone oil infused slippery surfaces based on sol gel process induced nanocomposite coatings. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8 :34810–34819, 2016.

Titre : Évolutions du film lubrifiant dans des seringues médicales

Mots clés : mouillage différentiel, démouillage, drainage gravitaire, vieillissement.

Résumé : Cette thèse est motivée par un problème pratique rencontré dans l'industrie pharmaceutique lors du développement d'auto-injecteurs : lors de l'injection du produit thérapeutique, les essais montrent parfois un blocage du système d'auto-injection lié à une augmentation de la friction du piston à l'intérieur des seringues. Afin de mieux comprendre ce phénomène et de proposer des solutions pour y remédier, nous observons de plus près la couche d'huile de silicone lubrifiant le piston. Nous nous apercevons alors que l'épaisseur de ce film n'est pas uniforme : au cours de son stockage, le silicone a adopté un profil d'épaisseur parabolique caractéristique d'un drainage gravitaire.

Nous nous intéressons ensuite à la compétition de mouillage entre silicone et solution aqueuse sur un substrat de verre (le matériau des seringues). Nous proposons deux expériences permettant de mesurer l'angle de contact entre verre, silicone et eau. Ces expériences mettent en évidence la « siliconophilie » croissante du verre avec le temps passé par ce dernier

au contact de l'huile – le mouillage de l'huile en présence d'eau basculant progressivement d'un extrême (hydrophilie) à un autre (siliconophilie).

Ces résultats sont appliqués au cas des auto-injecteurs : la couche de silicone est observée au cours du temps après ajout d'eau ou de médicament à l'intérieur de la seringue. Nous observons alors son démouillage partiel et proposons plusieurs mécanismes pour le comprendre. Ces résultats nous amènent à mieux prévoir certaines défaillances des seringues d'auto-injecteur et fournissent des moyens d'y remédier.

En outre, nous avons complété l'étude sur le drainage des films par l'observation des coulures d'un liquide mouillant sur un substrat incliné. Nous avons considéré deux cas, celui d'un doigt de liquide issu d'une goutte de volume fixé ou celui où la coulure est nourrie par un flux constant de liquide. Nous proposons un modèle qui permet de rendre compte des différentes observations.

Title : Evolutions of the lubricating silicone oil layer in medical syringes

Keywords : differential wetting, dewetting, gravitational drainage, aging phenomena.

Abstract : This PhD thesis is motivated by a practical problem encountered in the pharmaceutical industry when testing new autoinjector syringes: during injection of the medical product, the plunger sometimes stalls before reaching the end of the syringe barrel, due to an increase in the friction of the plunger stopper inside the syringe. We aim at understanding what causes this increase of friction; to that end, we take a closer look at the lubricating silicone oil layer covering the inner wall of the syringe. Its average thickness is not constant: during its storage, the oil layer undergoes gravitational drainage, which results in a parabolic thickness profile.

Then, we explore the competition between silicone oil and aqueous solution to wet glass (the material syringes are made of). We propose two experiments to measure the contact angle between water, oil and glass. These experiments showcase the increase in

“siliconophilicity” as the time spent by the glass in contact with oil increases – the wetting by oil in presence of water evolves from an unfavorable case at short time (hydrophilicity) to a much more favorable one at long time (siliconophilicity).

We apply these results to the case of autoinjector syringes. The silicone oil layer is observed over time after the syringe is filled with water or drug: it is not stable anymore, and it dewets into droplets. We propose mechanisms explaining these phenomena, which in turn leads to better predictions of the defects of the autoinjector syringes.

A related study, that of a fully wetting liquid finger flowing down a glass incline, is also developed. Two different cases are explored: the finger either originates from a drop with constant volume or it is fed by a constant influx of liquid. We derive a scaling law model that explains the various observations.

