



HAL
open science

Synthèse de surfaces superhydrophobes et glissantes magnétiques et élastomères : rôle des réorganisations de surface sur le mouillage

Sarra Nouma

► **To cite this version:**

Sarra Nouma. Synthèse de surfaces superhydrophobes et glissantes magnétiques et élastomères : rôle des réorganisations de surface sur le mouillage. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS441 . tel-04443909

HAL Id: tel-04443909

<https://theses.hal.science/tel-04443909>

Submitted on 7 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE SORBONNE UNIVERSITÉ
Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388)

Synthèse de surfaces superhydrophobes et glissantes magnétiques et élastomères : rôle des réorganisations de surface sur le mouillage

Sarra Nouma

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Jérôme Fresnais

Devant un jury composé de :

José Bico	PMMH - ESPCI	Rapporteur
Olivier Sandre	ENSCP - Université de Bordeaux	Rapporteur
Camille Duprat	LadHyX - École polytechnique	Examineur
Céline Cohen	INPHYNI - Université de côte d'azur	Examineur
Artem Kovalenko	SIMM - ESPCI	Examineur
Etienne Barthel	SIMM - ESPCI	Invité



Remerciements

C'est terminé, trois ans, qui aurait pu imaginer qu'ils s'écouleraient si rapidement ? Une page se tourne, laissant place à un nouveau départ.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Jérôme Fresnais, pour son soutien et son accompagnement exceptionnels tout au long de mon parcours doctoral. Son expertise, sa patience et son engagement ont été essentiels pour la réussite de ma thèse.

Sa capacité à stimuler ma réflexion, à m'inciter à repousser mes limites et à m'encourager à explorer de nouvelles perspectives a constitué une source d'inspiration constante. Sa disponibilité pour discuter de mes recherches, répondre à mes interrogations et prodiguer des conseils précieux ont grandement contribué à mon développement en tant que chercheur.

Par-dessus tout, son aptitude à me guider et à me soutenir dans mon travail, même lors des moments les plus complexes et exigeants, s'est avérée inestimable.

Un immense merci à tous les membres du laboratoire INPHYNI, plus précisément à Céline Cohen, Xabier Nobelin et Amandine Le Chantre, qui font partie intégrante du projet ANR et ont apporté une aide inestimable. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers Etienne Barthel pour m'avoir généreusement accueillie dans son laboratoire, et pour avoir consacré du temps à l'analyse d'échantillons et à la transmission de ses avis précieux, ainsi que de ses idées remarquables qui ont contribué à faire progresser ma thèse.

Je tiens évidemment à remercier tous les membres du laboratoire PHENIX pour tous ces moments passés ensemble. Je tiens à adresser un immense merci à Frédéric pour son aide précieuse dans la création et la mise en place des expériences cruciales pour ma thèse. Mes remerciements s'adressent également à tous les membres permanents de l'équipe CIN pour leur soutien inestimable et pour avoir contribué à créer un environnement de travail extrêmement plaisant. Plus particulièrement, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers : Olifie, Enzo, Melody, Sirine, Aurélia, Alexis, Soumaya et Abdel.

De plus, je suis profondément reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de collaborer avec Stefan Rouach, qui a été à la fois un partenaire de laboratoire et un ami tout au long de ce projet. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance spéciale à Perla, ma meilleure amie, avec qui j'ai eu le privilège de passer deux années exceptionnelles au laboratoire. Je la remercie pour son soutien, ses conseils et surtout pour avoir été présente pour moi dans les moments les plus difficiles.

Une mention spéciale à ma famille, sans laquelle je n'aurais jamais pu atteindre le point où je suis aujourd'hui. Un immense merci à ma mère, Saoussen, qui a été à mes côtés depuis le tout début, me soutenant toujours et croyant en moi. Merci pour ta confiance et ton amour inconditionnel. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mon père, Mounir, qui a toujours eu foi en moi et en mes rêves, me soutenant et me poussant à aller de l'avant.

J'envoie également tout mon amour à mes frères et sœurs, Mohamed, Youssef et Yasmine, qui ont également cru en moi et en ma réussite. Je souhaite également remercier tous les membres de ma famille. Vous êtes nombreux, et il me faudrait deux pages pour vous citer tous. Vous avez tous été ma force et ma principale source d'inspiration tout au long de mon parcours.

À ma chère grand-mère, qui nous a quittés pendant ma première année de thèse, je dédie ce travail avec tout mon amour et ma reconnaissance. Ta présence bienveillante et ton soutien inconditionnel ont toujours été une source d'inspiration pour moi. Bien que tu ne sois plus parmi nous physiquement, ton esprit continue de m'accompagner dans cette aventure académique.

Ta sagesse, ta gentillesse, et ton amour resteront à jamais gravés dans mon cœur. J'espère que, d'où tu es, tu es fière de mes réalisations et de cet accomplissement que je te dédie. Tu me manques profondément, et cette thèse est un hommage à ton héritage, à ta mémoire, et à tout l'amour que tu as répandu dans nos vies. Repose en paix, ma YAYA.

Cette thèse est dédiée en mémoire de ma grand-mère

Halima Nouma ♥

Table des matières

Introduction	6
1 Les surfaces non mouillantes, élastomères, et magnétiquement déformable	10
1.1 D'une surface modèle vers une surface réelle :	11
1.1.1 Énergie de surface et angle d'Young.....	11
1.1.2 Les Modèles de Wenzel et Cassie-Baxter	14
1.1.3 Transition d'un état à l'autre (Cassie – Wenzel)	16
1.2 Surfaces magnétiquement déformables : cas des surfaces modèles	18
1.2.1 Fabrication des surfaces magnétiquement déformables.....	18
1.2.2 Propriété des piliers magnétiquement déformable.....	23
1.2.3 Mouillage des surfaces magnétiquement déformable :	32
1.3 Imprégnation des surfaces texturées :.....	35
1.3.1 Condition d'imprégnation :	35
1.3.2 Dynamique de l'imprégnation (Hémi-wicking) :	40
1.4 Surfaces glissantes	54
1.4.1 Comportement des gouttes sur surfaces glissantes :	55
1.4.2 Manipulation des gouttes sur surfaces glissantes	59
2 Réalisation des réseaux de piliers et caractérisations :	68
2.1 Préparation des réseaux de piliers par photolithographie	70
2.1.1 Optimisation des paramètres de la photolithographie.....	70
2.1.2 Films solides photosensibles déposés par laminage à chaud	72
2.2 Préparation des réseaux de piliers magnétiques	82
2.2.1 Préparation des contre-moules en PDMS.....	82
2.2.2 Piliers magnétiques.....	84
2.2.3 Optimisations du remplissage des piliers par les particules magnétiques.....	87
2.3 Actionnements magnétiques des réseaux de piliers	89
2.3.1 Caractérisation de la déflexion des piliers :	92
2.3.2 Optimisation des paramètres magnétiques pour les piliers en contact :	96
3 Imprégnation des réseaux de piliers par une huile mouillante.....	103
3.1 Choix de l'huile hydrophobe pour l'imprégnation de la surface	103
3.2 Déplacement du front d'huile	107
3.2.1 Transition Wenzel/Hemiwicking	109
3.3 Dynamique d'imprégnation :.....	113
3.3.1 Caractérisation du déplacement du front d'huile :	113
3.3.2 Effet Zipping:.....	122
3.3.3 Effet du rapport d'aspect sur l'imprégnation.....	128
3.4 Mouvement des piliers lors du passage de l'huile.....	132

3.4.1	Étude de l'effet du front d'huile sur le déplacement des piliers lors de l'imprégnation : en Wenzel	133
3.4.2	Étude de l'effet du front d'huile sur le déplacement des piliers lors de l'imprégnation : en hemiwicking	135
4	<i>Étude du mouillage des surfaces superhydrophobes et glissantes magnétiquement déformables :</i>	141
4.1	Déplacement de goutte sous champ magnétique :	141
4.1.1	Sur surface superhydrophobe.....	141
4.1.2	Sur surface glissante :	143
	<i>Conclusion & perspectives</i>	147
	<i>Références</i>	149

Introduction

L'étude des surfaces naturelles a révélé une fascinante diversité de caractéristiques, notamment des propriétés superhydrophobes et glissantes. Ces particularités sont étroitement liées à la microrugosité présente à l'échelle microscopique (figure 1a) sur des feuilles telles que celles du lotus et du glaïeul¹. Cette structure micrométrique donne à ces feuilles la capacité de repousser l'eau et de permettre à celle-ci de glisser sur leur surface, emportant avec elle les saletés et les impuretés.

D'autres plantes présentent des surfaces intéressantes comme celles des plantes carnivores. La Nepenthes (Figure 1b) en est un bon exemple. Elle possède une surface glissante, démontrant un mécanisme de capture remarquablement simple pour piéger ses proies. L'efficacité de ce piège repose sur la structure microscopique de la plante. L'observation microscopique de la surface interne de la feuille révèle la présence de microrugosités hautement hydrophiles recouvertes d'un film mince de liquide² (figure 1c). Une fourmi qui s'aventure au sommet de la plante, attirée par le parfum du nectar, se retrouve soudainement à marcher sur ce film liquide. Ne trouvant aucune prise sur les parois, la fourmi glisse à l'intérieur de la plante.

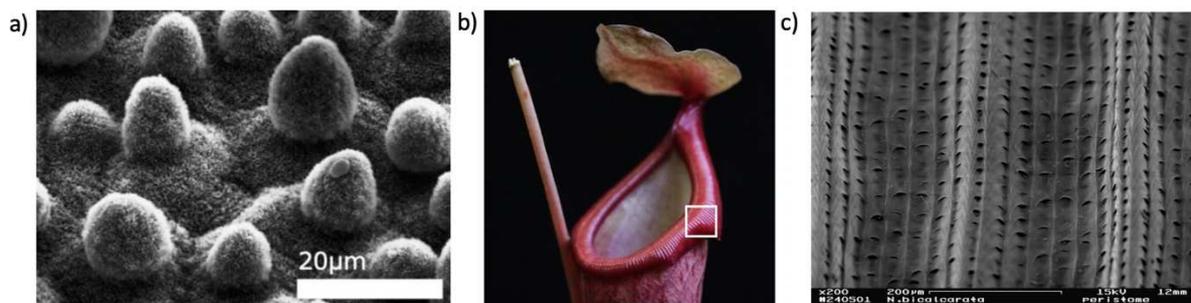


Figure 0-1 : a. Feuille de lotus observée en microscopie à balayage électronique¹. b. Image photographique de Nepenthes. c. Image de microscopie électronique représentant la rugosité hydrophile du Nepenthes³.

L'utilisation des surfaces superhydrophobes et glissantes revêt une importance cruciale dans une variété de domaines et de secteurs. Ces surfaces innovantes offrent des solutions précieuses pour des défis tels que l'efficacité énergétique, la durabilité environnementale et la santé publique⁴. Dans le domaine industriel, les surfaces superhydrophobes sont exploitées pour leurs propriétés autonettoyantes, réduisant la nécessité d'entretien fréquent et les coûts associés. Ces surfaces sont également mises à profit dans des applications antigivre, où elles empêchent la formation de glace sur les surfaces, améliorant la sécurité et la performance de diverses infrastructures. Par ailleurs, les surfaces glissantes trouvent leur utilité dans le conditionnement et le transport, contribuant à la réduction des déchets et à l'efficacité des

processus industriels⁵⁴. Dans le domaine biomédical, ces surfaces jouent un rôle majeur dans la prévention des infections hospitalières grâce à leurs propriétés antibactériennes, tandis que leur application dans les domaines aéronautique et microfluidique améliore respectivement la résistance au givre et la manipulation de fluides.

Récemment, la synthèse de surfaces superhydrophobes a suscité un grand intérêt dans la littérature, et diverses techniques ont été développées pour réaliser de telles surfaces. Par exemple, on peut modifier chimiquement un matériau plan pour obtenir des surfaces superhydrophobes en lui apportant la rugosité idoine⁶.

Contrairement aux surfaces naturelles, les surfaces superhydrophobes synthétisées possèdent une géométrie ou une rugosité déterminée au moment de leur synthèse. Notre objectif est donc de modifier dynamiquement la mouillabilité d'une surface. Pour ce faire, nous allons mettre en œuvre une géométrie de surface modèle composée de piliers micrométriques, dotés de propriétés élastiques et magnétiques variables.

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons poursuivre les travaux initiés par Blandine Bolteau⁷ dans l'investigation du comportement de mouillage sur les surfaces superhydrophobes. Cependant, notre attention se porte désormais vers l'exploration de la mouillabilité des réseaux de piliers élastomères et magnétiques en interaction dynamique, présentant des propriétés superhydrophobes, mais pouvant également présenter des propriétés glissantes (« slippery surfaces »), par l'imbibition d'une huile hydrophobe. Par conséquent, ma recherche vise à préparer des réseaux de piliers avec des propriétés élastomères et magnétiques, à suivre leur imprégnation avec une huile hydrophobe magnétique et à étudier leurs propriétés de mouillage. L'objectif principal consiste à étudier la transition entre les états de superhydrophobie et de glissement.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres, le premier étant le chapitre bibliographique. L'objectif de ce chapitre est de définir, examiner en détail et mettre en évidence les différentes recherches effectuées sur la synthèse de surfaces superhydrophobe et magnétiquement déformable, ainsi que les différentes techniques et approches pour contrôler le mouvement des piliers magnétiques. Nous allons aussi explorer les différentes méthodes d'imprégnations citées dans la littérature où est analysée la dynamique d'imprégnations dans des réseaux de piliers. Enfin, nous explorerons des exemples de surfaces glissantes présentes dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre de ce document, je vais vous présenter en détail le protocole de préparation des réseaux de piliers. Nous allons explorer les différentes étapes de ce processus tout en mettant en avant une nouvelle méthode de fabrication que nous avons adoptée, qui repose sur l'utilisation de films de résine photosensible. Cette approche s'est avérée particulièrement bénéfique pour obtenir des résultats reproductibles.

Parallèlement, j'ai optimisé le protocole en vue de la fonctionnalisation magnétique de mes réseaux de piliers. Pour ce faire, j'ai optimisé une méthode pour remplir les piliers avec des particules magnétiques. Cette approche s'est avérée très efficace pour garantir une répartition homogène des particules magnétiques dans les piliers. L'impact positif de cette amélioration s'est manifesté par une augmentation de la flexion observée lorsque les structures ciliaires étaient soumises à un champ magnétique. En somme, cette optimisation du processus de fonctionnalisation a eu pour effet d'accentuer la réponse des structures aux forces magnétiques, ouvrant ainsi la voie à de potentielles applications plus performantes dans des domaines tels que la microfluidique et la bio-ingénierie.

Le troisième chapitre est entièrement consacré à l'étude de l'imprégnation des réseaux de piliers avec une huile hydrophobe. Dans cette section, nous avons d'abord expliqué notre choix de l'huile minérale comme agent d'imprégnation. Par la suite, nous avons examiné en détail la dynamique de l'imprégnation, en mettant particulièrement l'accent sur un phénomène qui a été récemment observé et qui demeure peu exploré et seulement de manière qualitative dans la littérature. Ce phénomène, connu sous le nom de « zipping », a attiré notre attention et fait l'objet d'une analyse approfondie dans ce chapitre. L'utilisation de piliers élastiques permet également d'évaluer les forces exercées par l'huile sur le réseau de piliers. Enfin le chapitre quatre sera consacré aux surfaces glissantes et surtout à l'étude de déplacement de gouttes sur surfaces glissantes sous l'influence d'un champ magnétique.

CHAPITRE I

1 Les surfaces non mouillantes, élastomères, et magnétiquement déformable

Ce chapitre a pour objectif de présenter et discuter les résultats récents portant sur les propriétés non mouillantes des matériaux hydrophobes rugueux secs (surfaces superhydrophobes) ou imbibés d'huile (surfaces glissantes).

Pour commencer, je vais définir les grandeurs usuelles qui caractérisent les surfaces idéales, afin de mieux appréhender les propriétés des surfaces superhydrophobes. J'aborderai les caractéristiques essentielles des surfaces superhydrophobes, en mettant l'accent sur les surfaces modèles réalisées à partir d'élastomères déformables. Ces surfaces en élastomères déformables offrent une flexibilité et une adaptabilité particulières, les rendant ainsi idéales pour étudier les phénomènes de mouillage. J'examinerai les mécanismes sous-jacents qui confèrent à ces surfaces leurs propriétés superhydrophobes, en analysant les effets de la rugosité, de la chimie de surface et de la déformabilité des élastomères.

Dans cette étude, j'aborderai également les différents types de stimuli externes qui peuvent être utilisés pour moduler le mouillage des surfaces superhydrophobes. En particulier, j'explorerai l'utilisation du champ magnétique comme moyen de modifier la topologie de surface de ces surfaces. J'analyserai en détail les propriétés des élastomères magnétiques, qui permettent une déformation contrôlée des surfaces superhydrophobes, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans la conception de surfaces magnétiquement déformable.

Ensuite, j'aborderai l'imprégnation des surfaces superhydrophobes élastiques et magnétiquement déformables. J'étudierai les processus d'imprégnation d'huiles et d'autres liquides dans ces surfaces, en mettant en évidence les mécanismes qui favorisent l'imprégnation de liquides, ce qui confère aux surfaces des propriétés glissantes et autolubrifiantes.

Enfin, je présenterai un aperçu des travaux existants dans la littérature sur les surfaces superhydrophobes glissantes et magnétiquement déformables. Je mettrai en évidence les avancées récentes et les résultats significatifs obtenus dans ce domaine, tout en identifiant les défis et les perspectives pour le développement et l'application de ces surfaces dans divers domaines tels que la microfluidique, la fabrication de surfaces autonettoyantes et la réduction de la friction.

Ce chapitre vise à approfondir notre compréhension des surfaces superhydrophobes, magnétiques et glissantes, en explorant les mécanismes fondamentaux, les propriétés matérielles et les applications potentielles de ces surfaces.

1.1 D'une surface modèle vers une surface réelle :

1.1.1 Énergie de surface et angle d'Young

De par son anisotropie de composition par rapport au bulk, une surface présente un excédent d'énergie. Cette énergie interfaciale est facilement mesurable par l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur le matériau considéré.

L'angle de contact, défini par Young, permet de quantifier ces interactions surfaces / liquides. Bien que théoriquement limitée dans son application aux surfaces lisses uniformes chimiquement, la détermination de l'angle de contact permet néanmoins de quantifier l'énergie de surface de matériaux réels. Cette énergie dépend notamment des interactions attractives ou répulsives entre la nature chimique du matériau et la tension de surface du liquide.

Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une surface solide plane et lisse, la goutte adopte un angle de contact d'équilibre avec le solide qui minimise l'énergie du système constitué du substrat, de la goutte et de la vapeur du liquide utilisé. Lorsque la ligne triple, qui correspond à la ligne de contact entre la goutte, la surface solide et l'air, se déplace sur la surface, cela entraîne une variation d'énergie dE . Cette variation d'énergie est due au déplacement dx de l'extension latérale par unité de largeur de la ligne de contact (illustré dans la Figure 1.1). Cette variation d'énergie est donnée par l'équation 1.1 :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma \cos \theta dx \quad (1.1)$$

Avec γ_{SL} , γ_{SV} et γ les tensions interfaciales solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur respectivement, et θ l'angle de contact entre la goutte et la surface solide.

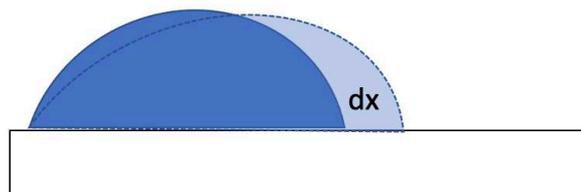


Figure 1-1 : Déplacement de ligne de contact sur une surface plane

Cet angle joue un rôle crucial dans la compréhension et la caractérisation des propriétés de mouillage des surfaces. Comme on peut l'observer sur la figure 1.2 lorsque l'angle de contact θ est inférieur à 90 degrés, la ligne de contact se déplace jusqu'à trouver un équilibre correspondant à l'angle de contact, ici pour une surface hydrophile. Au contraire, lorsque θ est supérieur à 90 degrés, la goutte se présente sous une forme plus sphérique et la surface est dite hydrophobe, enfin si θ est supérieur à 150 degrés la surface est dite superhydrophobe (même si cette seule valeur ne suffit pas à définir le caractère superhydrophobe d'une surface).

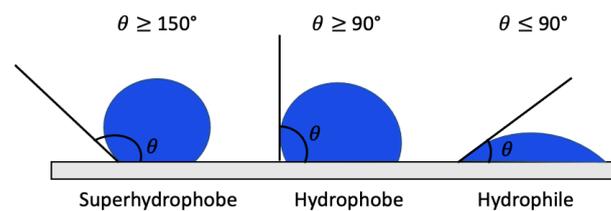


Figure 1-2 : Surface Superhydrophobe, hydrophobe et hydrophile

Lorsque le système atteint l'équilibre, ce qui correspond à un minimum d'énergie de surface, la variation d'énergie s'annule ($dE = 0$), conduisant à la relation d'Young ^{8,9}:

$$\cos \theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.2)$$

Cette relation établit une corrélation entre l'angle de contact, la tension superficielle et les énergies interfaciales. La relation d'Young peut être utilisée pour caractériser le mouillage des liquides et fonctionne relativement bien sur des surfaces solides réelles. Elle permet de quantifier la force d'adhésion ou de cohésion entre le liquide et la surface solide, en fournissant une mesure de l'affinité entre les deux. L'utilisation de liquides aux propriétés différentes permet de remonter aux différentes contributions à l'origine de la tension interfaciale du matériau.

Toutefois, cette définition trouve ses limites dès lors que la surface devient hétérogène chimiquement, ou si sa rugosité évolue significativement. Ainsi, des expressions adaptées de la définition initiale de l'angle de contact ont été proposées.

Dans le cas des surfaces rugueuses, deux types de mouillage sont définis : l'état Wenzel¹⁰ et l'état Cassie¹¹. Dans l'état Wenzel, la goutte explore toutes les aspérités de la surface, ce qui augmente significativement la surface de contact avec le solide. En revanche, dans l'état

Cassie, la goutte repose au sommet des aspérités, créant ainsi des poches d'air piégé entre la goutte et la surface.

De plus, dans le contexte des surfaces réelles, il se produit une hystérèse de mouillage qui joue un rôle significatif dans l'interaction entre les liquides et les surfaces solides. Cette hystérèse se réfère à la différence entre l'angle de contact d'une goutte de liquide lorsqu'elle avance sur une surface (appelé angle d'avancée θ_a) et l'angle de contact lorsqu'elle se retire de la même surface (appelé angle de retrait θ_r), comme illustré dans la figure 1.3. Elle est influencée par divers facteurs tels que la rugosité, la chimie et la texture de la surface, ainsi que les propriétés spécifiques du liquide. Une hystérèse de mouillage faible indique une adhésion plus faible entre la surface et le liquide, ce qui peut avoir des conséquences importantes dans différents domaines¹².

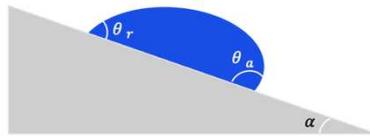


Figure 1-3 : Angles représentatifs du mouillage d'une surface.

Onda T et collab.¹³ ont étudié les conditions d'hystérèse de mouillage. Ils ont observé que l'hystérèse de mouillage était fortement influencée par la rugosité de la surface. Ils ont constaté que pour obtenir une hystérèse de mouillage significativement faible, la surface devait présenter une structure fractale avec des caractéristiques multicouches. Plus précisément, une surface fractale composée de microstructures primaires (comme des aspérités) avec des microstructures secondaires (comme des nanofils) montrait une hystérèse de mouillage plus faible. Les microstructures primaires agissent comme des pièges d'air emprisonné, ce qui entraîne une augmentation de l'angle de contact lors de l'avancée de la goutte. Les microstructures secondaires renforcent cet effet en fournissant des espaces supplémentaires pour piéger l'air. L'interdépendance entre la rugosité fractale, les microstructures primaires et secondaires ont donc été identifiées comme une condition essentielle pour générer une hystérèse de mouillage significative sur les surfaces superhydrophobes. Cette étude souligne l'importance de la conception et de la fabrication précise de surfaces fractales pour contrôler et optimiser l'hystérèse de mouillage, ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour de nombreuses applications pratiques.

En combinant des approches mathématiques et expérimentales, Quéré et collab.⁸ ont étudié les conditions d'angles de contact et d'hystérèse pour déterminer le volume critique V d'une goutte, au-delà duquel celle-ci glisse sur une surface plane inclinée. En utilisant la hauteur de

la calotte a et le rayon de la goutte R comme paramètres clés, leur objectif était de déterminer le seuil de volume de la goutte critique V :

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} - \frac{\pi a^3}{3}(3R - a) \quad (1.3)$$

Ce seuil correspond à une hystérèse avec un angle de contact inférieur à 30° , indiquant une faible adhérence entre la goutte et la surface. Cette situation implique deux forces principales, à savoir la force de gravité et la force capillaire ou de rétention. La force de rétention a été initialement définie par Furmidge ¹⁴ par l'équation :

$$F_{rétention} = \gamma R(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.4)$$

Avec R représentant la zone de contact entre la goutte et le substrat. Lorsque la force de gravité dépasse la force capillaire^{15 16} le glissement de la goutte se produit. En d'autres termes, lorsque la force gravitationnelle exercée sur la goutte devient plus importante que la force capillaire qui la retient, le mouvement de glissement se déclenche, soit :

$$mg \sin \alpha > \gamma R(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.5)$$

en considérant m comme la masse de la goutte et g comme la constante gravitationnelle, ils ont démontré que l'hystérèse joue un rôle crucial sur la mobilité de la goutte sur la surface. Plus l'hystérèse est élevée, plus il y a de risques que la goutte reste piégée sur la surface, tandis qu'un angle de contact plus élevé réduit ce risque.

1.1.2 Les Modèles de Wenzel et Cassie-Baxter :

État Wenzel

L'état Wenzel est l'un des deux états de mouillage définis pour les surfaces rugueuses ou présentant des hétérogénéités physiques ou chimiques. Dans cet état, la goutte d'un liquide est empalée dans les aspérités de la surface, ce qui augmente considérablement la surface de contact entre la goutte et le solide (figure1.4)¹⁰.

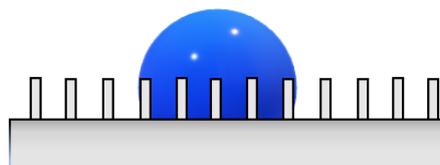


Figure 1-4 : Goutte sur une surface rugueuse en état Wenzel

Dans ce cas, la loi de Young ne s'applique plus et Wenzel a alors introduit un paramètre de rugosité r , défini comme suit :

$$r = \frac{\text{Surface réelle}}{\text{Surface apparente}} \quad (1.6)$$

Maintenant lorsque la ligne de contact se déplace le long des aspérités de la surface, l'énergie associée à ce déplacement dx , est donnée par l'équation suivante :

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma \cos \theta dx \quad (1.7)$$

À l'équilibre, cette énergie est nulle ($dE = 0$). En utilisant l'équation de Young (équation 1.2), on obtient la relation connue sous le nom de loi de Wenzel :

$$\cos \theta = r \cos \theta_y \quad (1.8)$$

Avec θ_y l'angle d'Young sur une surface lisse.

Dans l'état Wenzel, le mouillage de la surface dépend uniquement de la rugosité et de l'angle de contact d'Young sur une surface lisse de même composition chimique, l'état de mouillage de Wenzel, cependant, est généralement restreint aux surfaces présentant une rugosité relativement faible ou une fraction de surface élevée. Ce modèle ne parvient toutefois pas à expliquer les angles de contact extrêmement élevés ni les hystérèses faibles observées sur les surfaces naturelles ou synthétiques.

État Cassie

Cassie et Wenzel se sont intéressés aux surfaces de compositions multiples (chimiquement ou topologiquement), nourries des observations sur des surfaces naturelles. Dans certains cas, la goutte semble reposer sur une couche hybride composée du matériau et d'air¹².

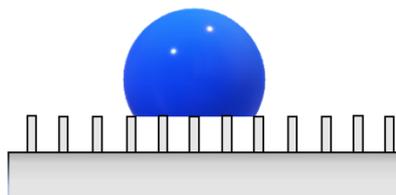


Figure 1-5 : Goutte sur une surface rugueuse en état Cassie

Dans ce cas, la variation d'énergie dE lors du déplacement dx de la ligne triple dépend de la fraction de surface ϕ_s , cette énergie dE est donnée par la relation suivante :

$$dE = \phi_s(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + (1 + \phi_s)\gamma dx + \gamma \cos \theta dx \quad (1.9)$$

Avec :

$$\phi_s = \frac{\text{Surface au sommet des aspérités}}{\text{Surface apparente}} \quad (1.10)$$

En combinant cette équation avec la loi d'Young (1,2) et on se plaçant à l'équilibre avec $dE = 0$ on obtient la loi de Cassie qui est la suivante :

$$\cos \theta_{CB} = \phi_s(\cos \theta_0 + 1) - 1 \quad (1.11)$$

1.1.3 Transition d'un état à l'autre [Cassie - Wenzel]

Les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter représentent des régimes de mouillage distincts qui dépendent des propriétés de la surface et des interactions liquide-solide.

Dans l'état de Wenzel, les gouttes sont intimement "incrustées" dans la texture de la surface, ce qui les rend difficilement mobiles. Les angles de contact dans cet état sont généralement modérés (environ 120-140 degrés), tandis que l'hystérèse est significativement élevée (de l'ordre de 50-100 degrés)¹⁰. Cette configuration confère aux gouttes une adhérence prononcée au substrat, les rendant "collantes". En revanche, l'état de Cassie-Baxter se caractérise par des angles de contact très élevés (typiquement 150-160 degrés) et une hystérèse réduite (environ 5 à 20 degrés)⁹. Dans cet état, les gouttes reposent sur les sommets des aspérités de surface, minimisant le contact avec le solide⁸. Cette configuration confère aux gouttes une faible adhérence, car elles ont tendance à glisser facilement sur la surface.

Bico et Quéré¹⁷ ont réalisé une étude approfondie sur la détermination de l'angle critique de transition entre les états Wenzel et Cassie-Baxter¹². Leur objectif était de déterminer l'état dans lequel une goutte d'eau serait stable sur une surface rugueuse. Pour ce faire, ils ont exprimé les deux lois (équations 1.8 et 1.5) en fonction du cosinus de l'angle de contact (θ) et du cosinus de l'angle de contact apparent (θ_0), qui sont illustrés sur la Figure 1.6. Ces travaux de recherche fournissent des informations précieuses sur les conditions qui régissent la transition entre les états Wenzel et Cassie-Baxter et permettent de mieux comprendre les phénomènes de mouillage sur des surfaces structurées.

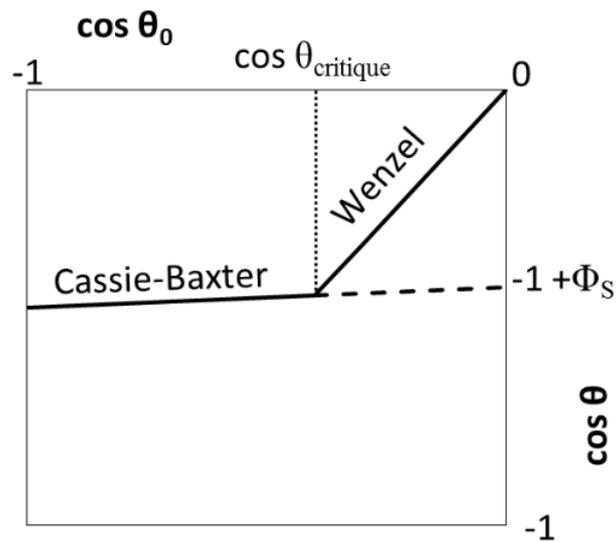


Figure 1-6 : Relations entre les angles de contact macroscopique (θ) et de contact local (θ_0) pour une surface superhydrophobe, illustrant les équations de Cassie-Baxter et de Wenzel¹⁸.

Lorsque l'angle de contact local (θ_0) devient inférieur à l'angle critique (θ_{critique}), qui dépend de la fraction de surface et de la rugosité de la surface :

$$\cos \theta_{\text{critique}} = \frac{\phi_S - 1}{r - \phi_S} \quad (1.12)$$

L'imprégnation de la goutte par la surface, correspondant à donc l'état Wenzel.

Dorrer et collab.¹⁹ ont démontré que, bien que l'état Wenzel nécessite moins d'énergie que l'état Cassie en général, il est possible d'observer des transitions de gouttes de l'état Wenzel vers l'état Cassie lors de la condensation. En effet, la coalescence d'une goutte en état Wenzel avec une goutte en état Cassie, située au-dessus, apporte de l'énergie cinétique au système en éliminant la zone interfaciale liquide-air. Cette énergie est utilisée pour surmonter la barrière énergétique de transition de l'état Wenzel vers l'état Cassie. De manière similaire, Li et collab.²⁰ ont démontré qu'une rugosité à double échelle de la surface permet une transition réversible de l'état Cassie à l'état Wenzel, à condition que la relation $1 - \Phi_S < -\cos \theta_r$ soit satisfaite. Cette condition, également obtenue par Bico et Quéré¹⁷ dans l'équation 1.12, permet de prédire la transition entre l'état Cassie et l'état Wenzel. Ainsi, elle permet de prédire la transition entre les deux états, quel que soit l'état initial de la goutte.

L'état d'une goutte sur une surface dépend non seulement de la géométrie de la surface, mais aussi de la manière dont la goutte est déposée. Il est possible d'observer une goutte dans l'état Cassie-Baxter sur une surface où l'état théoriquement le plus stable serait l'état Wenzel. Dans ce cas, la goutte se trouve dans un état métastable²¹. Cela signifie qu'une certaine

quantité d'énergie d'activation est nécessaire pour permettre la transition de l'état Cassie-Baxter à l'état Wenzel^{22,23}.

Dans les nombreux exemples de la littérature, la structure fine de la surface est figée lors de sa synthèse. Pour pouvoir moduler les interactions entre un liquide déposé sur une surface, il est alors nécessaire de rendre cette surface déformable. Le cas des surfaces modèles représente une part importante des résultats expérimentaux et théoriques sur les surfaces superhydrophobes, car elles permettent de rationaliser quantitativement les surfaces en contact entre le liquide et la goutte, et donc les forces d'interactions. En combinant l'élasticité des piliers avec un matériau sensible à un stimulus externe, il est alors possible de piloter les interactions statiques et dynamiques entre une goutte d'eau et le matériau. Pour avancer dans cette direction, il est essentiel d'examiner les travaux existants dans ce domaine. Pour cela, nous nous étudierons dans la section 1.2 les recherches réalisées qui ont démontré la faisabilité de cette approche en utilisant l'élasticité des piliers pour créer des surfaces déformables et en appliquant un champ magnétique pour contrôler ces déformations.

1.2 Surfaces magnétiquement déformables : cas des surfaces modèles

1.2.1 Fabrication des surfaces magnétiquement déformables

Le protocole de fabrication des réseaux de piliers magnétiques comprend généralement plusieurs étapes clés. Dans la littérature, on distingue deux types de protocoles : ceux qui sont basés sur la fabrication de réseaux de piliers sans l'utilisation d'un moule maître, et ceux qui utilisent un moule maître²⁴.

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur la fabrication des réseaux de piliers en utilisant la méthode du contre-moule. Cette approche implique la création de moules en résines photosensibles (appelés master dans ce document) robustes et réutilisables, qui présentent les géométries sélectionnées de piliers. Ces masters sont généralement fabriqués en utilisant des techniques telles que l'impression 3D ou la lithographie, en utilisant des matériaux résistants aux conditions rigoureuses de moulage, comme les résines. Les contre-moules sont ensuite coulés à partir de ces masters en utilisant des polymères ou des élastomères capables de supporter les conditions de moulage et suffisamment souples pour se détacher facilement des masters sans les endommager. Cette méthode de contre-moule offre une grande flexibilité dans le processus de fabrication, permettant la production de plusieurs échantillons identiques à partir d'un seul master. Ce master peut être produit par impression 3D, micro-usinage, ou photolithographie, en fonction de la précision et des dimensions voulues (des plus gros aux plus petits piliers). Les forts rapports d'aspects sont également privilégiés, afin de garantir une forte déflexion des piliers. Il n'est toutefois pas toujours simple d'obtenir des résolutions élevées avec des piliers de faible diamètre et de rapport d'aspect supérieurs à 10.

En ce qui concerne l'impression 3D, des réseaux de piliers magnétiques ont été réalisés avec différents types de particules magnétiques. Zhou L. Y. et collab.²⁵, ont utilisé l'impression 3D pour créer des piliers magnétiques en incorporant des nanoparticules de magnétite dans une résine photopolymère. Ils ont démontré que les piliers magnétiques ainsi fabriqués pouvaient être manipulés et déformés grâce à l'application d'un champ magnétique externe.

Une autre recherche réalisée par Gu et collab.²⁶ a exploré l'utilisation de l'impression 3D pour fabriquer des structures magnétiques flexibles à partir de matériaux composites magnétiques et élastomères. Les résultats ont montré que les structures obtenues pouvaient être modulées en fonction de la direction et de l'intensité du champ magnétique appliqué.

En outre, une étude menée par Liu F. et collab.²⁷ a utilisé l'impression 3D pour créer des microstructures magnétiques à base de fer. Ils ont utilisé une encre magnétique composée de particules de fer et de polymères et ont réussi à fabriquer des piliers magnétiques de différentes formes et tailles, démontrant ainsi la faisabilité de cette approche pour la fabrication de structures magnétiques personnalisées.

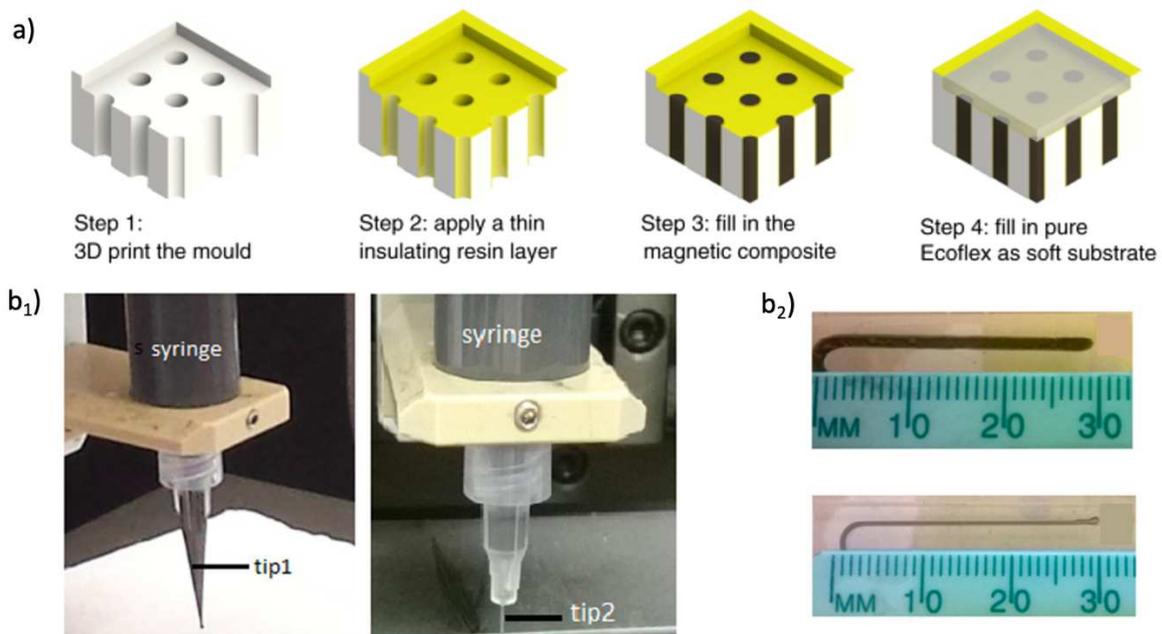


Figure 1-7 : a. Schéma représentant la fabrication des piliers en PDMS magnétique à partir d'un moule maître imprimé en 3D.²⁶. b. 1. Impression 3D directe de piliers en PDMS magnétique à l'aide des pointes de seringue de différentes précisions. b.2. des piliers de dimensions variées obtenues grâce à la méthode d'impression 3D.²⁷.

La technologie d'impression 3D continue de se développer et de présenter des avancées significatives. Bien qu'elle soit encore en cours de développement, elle suscite un grand intérêt dans l'avenir de la microfluidique. Cependant, en ce qui concerne la fabrication de réseaux de piliers, l'utilisation de cette technique est actuellement limitée en raison de la résolution relativement faible des imprimantes 3D disponibles. Les structures imprimées sont souvent à l'échelle millimétrique, ce qui restreint les possibilités d'application.

La deuxième méthode couramment utilisée dans la littérature est celle de la photolithographie, cette technique repose sur l'utilisation de masques photométriques et de polymères photosensibles pour créer des motifs précis sur des substrats. La photolithographie est appréciée pour sa capacité à produire des motifs de haute résolution et sa compatibilité avec une variété de matériaux et de processus de fabrication.

Ke Ni et collab.²⁸ ont développé des structures à piliers magnétiques, pour cela, des nanoparticules magnétiques sont dispersées dans une matrice de résine liquide, qui est ensuite solidifiée pour former un noyau magnétique à l'intérieur de coques élastomères creuses (figure1.8). Cette approche permet de moduler de manière dynamique la répartition spatiale et le profil de magnétisation des nanoparticules, ce qui offre une grande flexibilité dans les déformations des piliers magnétiques lors de leur activation.

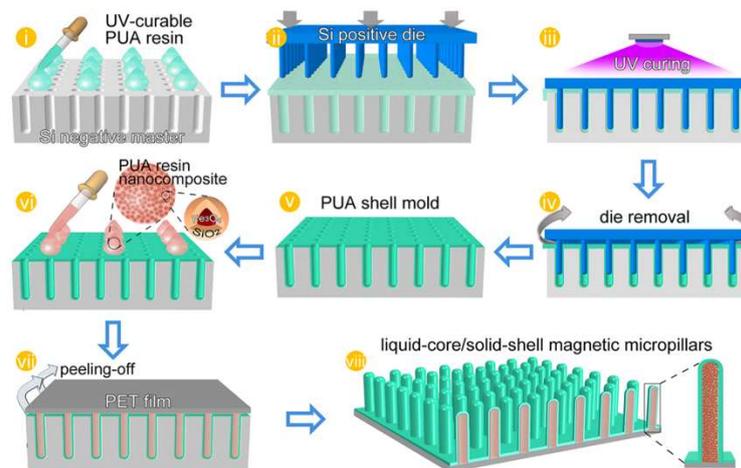


Figure 1-8 : Schéma représentant les étapes de fabrication des micropiliers magnétiques à coque interne mis au point par²⁸.

Chen et collab.²⁹ ont mis au point une méthode de fabrication de piliers magnétiques en utilisant un processus de moulage négatif basé sur un modèle. Dans cette méthode, un master acrylique micromachiné est utilisé pour créer un motif de puits. Un composite liquide composé de PDMS et de particules magnétiques de néodyme-fer-bore (NIB) de 5 μm est ensuite utilisé pour remplir les réseaux de trous préparés à partir d'un master à l'aide d'un vide. Une fois saturé, l'excès de composite est essuyé, puis une couche de PDMS transparent est versée pour former le substrat des piliers une fois qu'il est réticulé (figure1.9). Les piliers obtenus ont un diamètre de 50 μm et une longueur de 200 μm . Cette méthode a permis à Chen de créer des réseaux de piliers efficaces pour des applications telles que la microfluidique et l'étude de la fertilité, comme décrite dans les études ultérieures de Chen et collab. [15], Huang et collab.³⁰ et Wu et collab.¹⁵. Cette approche de fabrication a également été utilisée pour développer différents modèles et explorer des profils d'actionnement plus complexes en dispersant dynamiquement des particules magnétiques dans les piliers (Lu et collab.³¹ et, Sahadevan et collab.³²)

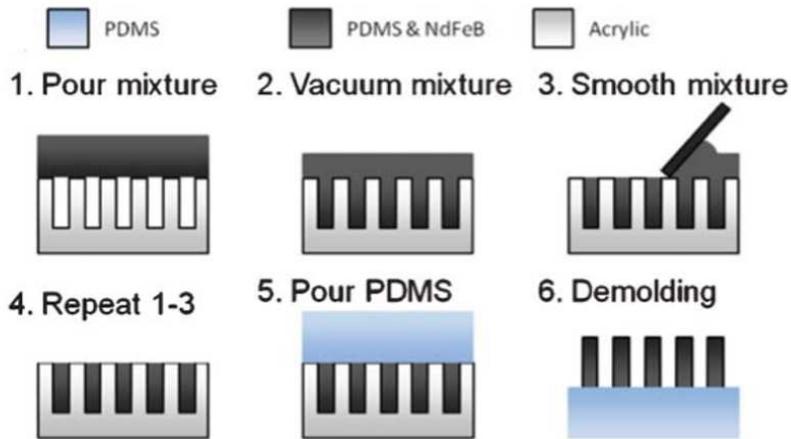


Figure 1-9 : Schémas illustrant le processus de fabrication des réseaux de piliers.²⁹

L'étude menée par Wang Z. et collab.³³ décrit une méthode de fabrication de micropiliers magnétiques hétérogènes utilisant une technique de moulage assistée magnétiquement. Dans cette méthode représentée dans la figure 1-10, des cavités structurées sont remplies avec une résine nanocomposite à base de polyuréthane acrylate (PUA) contenant des nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques revêtues de coquilles de silice. Un film en polytéréphtalate d'éthylène (PET) est utilisé comme couche de support. La polymérisation aux UV de la résine infiltrée est réalisée, puis les micropiliers uniformes (UPs) avec une répartition homogène des nanoparticules magnétiques sont obtenus en décollant le composite durci du moule en silicium. Pour obtenir des micropiliers hétérogènes, un gradient de champ magnétique est appliqué avant la polymérisation pour guider les nanoparticules magnétiques dans des directions spécifiques à l'intérieur des canaux de chaque cavité. Cette technique permet de contrôler précisément la disposition des nanoparticules magnétiques à l'intérieur des micropiliers, offrant ainsi des possibilités de conception et de fonctionnalité avancées.

Les auteurs ont aussi démontré que la répartition de particules à l'intérieur des piliers joue un rôle crucial dans leurs déformations. Lorsque les particules magnétiques sont réparties de manière homogène dans toute la structure du pilier, cela entraîne une rigidité uniforme, ce qui peut limiter les déformations. En revanche, si les particules sont concentrées soit au niveau de la pointe, soit à la base du pilier, cela crée une distribution asymétrique de la rigidité. Des pointes rigides et des bases flexibles résultent en une déformation de flexion plus importante lorsqu'une force d'actionnement est appliquée. D'autre part, des pointes flexibles et des bases rigides peuvent entraîner des déformations plus prononcées dans d'autres directions. Ainsi, la répartition sélective de particules dans les piliers permet de contrôler et d'ajuster leurs déplacements sous l'effet d'un champ magnétique.

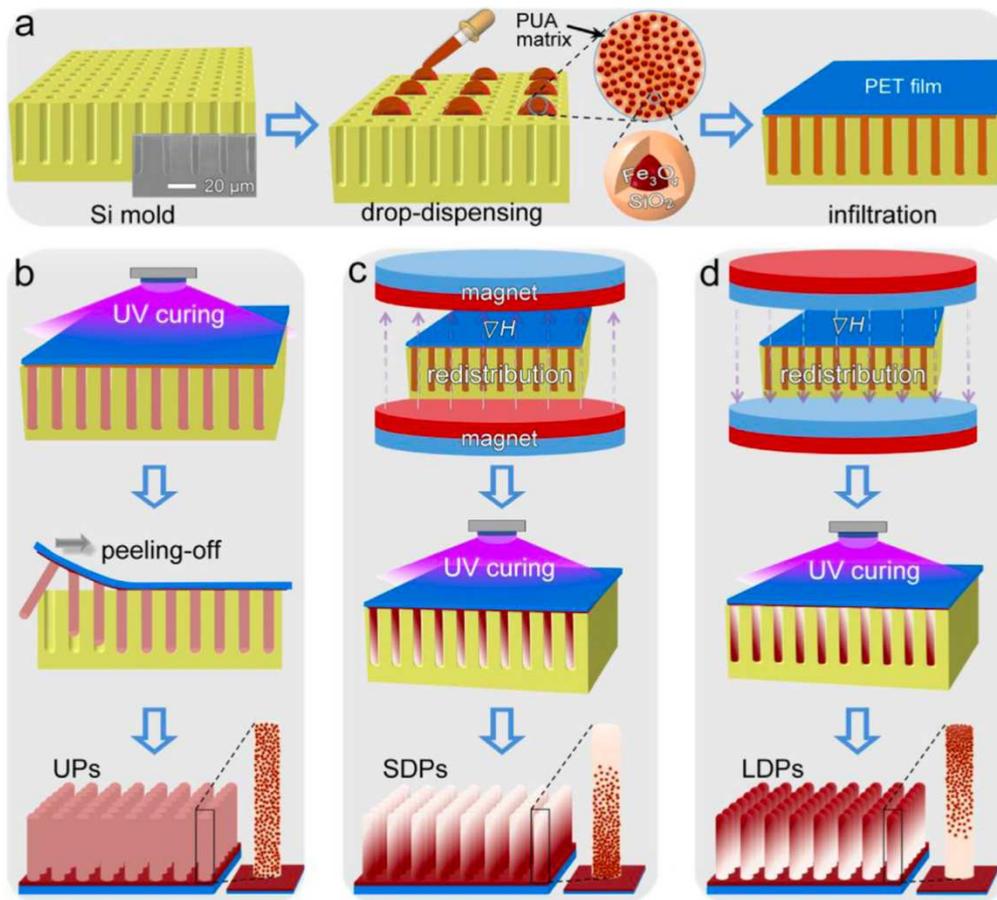


Figure 1-10 : Schéma représentant la fabrication des réseaux de piliers magnétiques. (a) Remplissage des trous du moule en silicium avec une résine nanocomposite PUA/Fe₃O₄@SiO₂ homogène. (b) Obtention de micropiliers uniformes (UPs) en polymérisant directement la résine infiltrée aux UV. (c) Obtention de micropiliers (SDPs) avec les nanoparticules magnétiques concentrées en bas des piliers, grâce à une redistribution magnétiquement induite des nanoparticules. (d) Obtention de micropiliers à grande déformation (LDPs) avec les nanoparticules magnétiques concentrées en haut, grâce à une redistribution inversée magnétiquement induite des nanoparticules³³.

Drotlef D. M. et collab.³⁴, ont également utilisé la méthode de photolithographie pour fabriquer des moules en PDMS souples en reproduisant des modèles maîtres SU-8 comportant des réseaux de micropiliers. Les moules en PDMS ont été traités avec un plasma d'oxygène pour activer la surface en créant des radicaux, puis exposés à l'hexadécafluoro-1, 1, 2, 2-tétrahydrooctyltrichlorosilane pour éviter l'adhérence. Ensuite, un mélange de prépolymère SYLGARD 184 et d'agent de réticulation dans un rapport de 10:1 a été mélangé avec des microparticules de fer carbonyle CIP (20 % en poids). Ce mélange PDMS/CIP a été coulé sur le moule en PDMS. La densité des particules magnétiques dans les cavités du moule a été augmentée en exposant le moule à un aimant permanent pendant une durée optimale de 10 minutes, ce qui a permis d'obtenir une réponse magnétique homogène et maximale sur tout le champ du motif. Enfin, l'échantillon a été durci à 90 °C pendant 1 heure dans un four sous vide et en présence de l'aimant, ce qui a permis d'obtenir des champs de PDMS

micropatternés avec des réseaux de piliers circulaires présentant des dimensions spécifiques (figure 1.11).

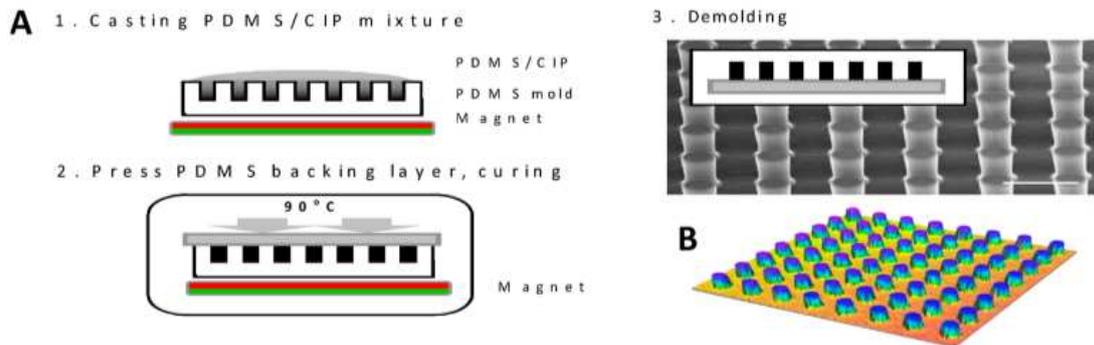


Figure 1-11 : (A) Schéma illustrant les étapes de fabrication des motifs de micropiliers. L'image au microscope électronique à balayage (MEB) à l'étape 3 montre le motif obtenu de piliers en PDMS magnétique. (B) Image au microscope confocal du motif d'élastomère magnétique³⁴.

La littérature met en évidence une grande diversité de techniques de fabrication de piliers magnétiques. Des approches telles que l'impression 3D magnétique, la lithographie, la microfabrication et l'utilisation d'hydrogels ont été explorées avec succès pour créer ces structures. Chaque technique présente ses avantages et ses limitations, offrant ainsi des options variées pour la fabrication de piliers magnétiques adaptés à des applications spécifiques.

Il n'y a cependant que peu d'études qui présentent des résultats systématiques sur des réseaux de piliers déformables. De plus, l'ensemble de ces travaux présentent des mouvements de piliers coordonnés, sans interactions entre eux. La méthode de synthèse est donc cruciale pour piloter les interactions entre des liquides et ces réseaux de piliers. Nous aborderons par la suite l'étude des propriétés magnétiques de ces structures, en examinant leur comportement en présence de champs magnétiques externes, et leur réponse magnétique.

1.2.2 Propriété des piliers magnétiquement déformable

Après avoir étudié les différentes techniques de fabrication utilisées dans la littérature pour les piliers magnétiquement déformables, nous allons maintenant nous intéresser aux diverses méthodes d'activation utilisées pour provoquer le mouvement de ces structures. Il est couramment mentionné que de nombreux modèles de piliers sont conçus avec une susceptibilité magnétique, ce qui leur permet d'être activés grâce à un champ magnétique. Nous approfondirons cette notion, mais nous commencerons par examiner brièvement l'influence de plusieurs paramètres tels que la géométrie, l'élasticité et le remplissage des piliers sur leurs déformations.

Digabel. J. et collab.³⁵ ont étudié la déviation en relation avec le module d'Young des piliers en hydrogel incorporant des nanoparticules de maghémite. Les travaux menés par ces chercheurs se distinguent par le fait qu'ils ont été réalisés sur des hydrogels, mais l'objectif

final des résultats est identique. De plus, les auteurs mentionnent que la rigidité des gels de PAM peut être facilement contrôlée en modifiant la proportion de bis/acrylamide. Les auteurs ont manipulé la rigidité du substrat, représentée par le module de Young, dans une plage allant de 100 kPa à 250 kPa, afin d'obtenir des substrats à micropiliers présentant des propriétés mécaniques adaptées. Les dimensions des piliers ainsi que le module de Young E du gel joue un rôle déterminant dans la rigidité effective du pilier^{36 37}. Pour évaluer la déformation du pilier, une première approximation de la force élastique F associée a été formulée³⁵ :

$$F = K\Delta x = \frac{3}{4}\pi E \frac{r^4}{L^3} \Delta x. \quad (1.13)$$

Avec K , Δx , r et L représentant respectivement le constant ressort, la déflexion, le rayon et la hauteur des piliers.

Les chercheurs ont ensuite mesuré la déflexion des micropiliers par rapport à leur distance par rapport à la pointe de l'aiguille magnétique afin d'estimer la force magnétique. Dans la figure 1,12 b, les déplacements des micropiliers de dimensions similaires, mais de modules de Young différents (120 et 240 kPa) sont présentés sous un gradient magnétique. Les résultats ont montré que la déflexion des micropiliers diminuait fortement avec la distance, D , par rapport à la pointe magnétique. De plus, les gels plus mous (avec un module de Young de 120 kPa) présentaient des déformations plus importantes induites par le gradient de champ magnétique que les gels plus rigides (avec un module de Young de 240 kPa).

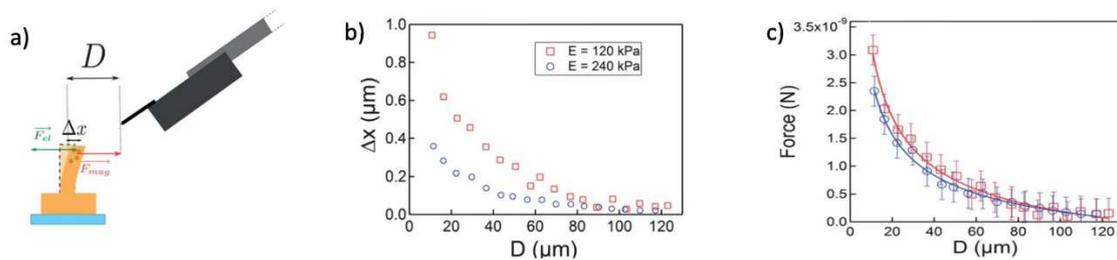


Figure 1-12 : a. Schéma illustrant la configuration expérimentale utilisée pour créer des gradients de champ magnétique, et les forces exercées sur un pilier magnétique : une force magnétique induite par le gradient de champ et la force élastique de rappel. Δx représente le déplacement du pilier, D sa distance par rapport à la pointe magnétique. b. Représentation des données expérimentales du déplacement des piliers en fonction de leur distance par rapport à la pointe de l'aiguille pour deux rigidités différentes, 120 et 240 kPa représentés respectivement par les courbes A (en rouge) et B (en bleu). c. Représentation de la force calculée à partir des données expérimentales des déplacements selon l'équation (1,13) en fonction de D ³⁵.

Les résultats ont démontré la possibilité d'induire une déflexion des micropiliers en utilisant un gradient de champ magnétique, ce qui permet un actionnement local ou global des substrats. Les chercheurs ont observé que la déflexion des micropiliers diminuait avec la distance par rapport à la pointe magnétique, et aucune déviation significative n'a été détectée au-delà d'une certaine distance. De plus, les gels plus mous ont montré des déformations plus

importantes que les gels plus rigides sous le même gradient de champ magnétique. Cette méthode offre donc un contrôle précis des déformations du substrat à l'aide de la force magnétique.

Dans une étude réalisée par Riahi et Alizadeh³⁸, l'influence de la hauteur et du diamètre des piliers en PDMS avec l'incorporation de microparticules de fer sur la déflexion du cône a été examinée de manière détaillée. Les résultats ont révélé que la hauteur des piliers joue un rôle crucial dans la déformation de ce dernier, ainsi que son diamètre. Plus précisément, il a été constaté que plus le rapport d'aspect, est élevé, plus la déflexion du pilier est importante. Cette observation met en évidence l'importance de la géométrie des structures de micropiliers magnétiques dans leur comportement mécanique. En ajustant la hauteur et le diamètre des piliers, il est possible de contrôler et de moduler la déflexion des micropiliers sous l'influence d'un champ magnétique.

Une autre étude menée par Luo Z. et collab.³⁹ s'est intéressée à l'influence du rapport d'aspect sur la déflexion des piliers magnétiques. Leurs résultats ont montré que lorsque la hauteur des piliers augmente, le déplacement observé devient plus important (figure 1,12 g). En outre, les chercheurs ont modélisé le déplacement des piliers d en fonction du rapport d'aspect :

$$d = \frac{\mu_0 M^2 \rho_m^2}{E} \left(\frac{L}{D}\right)^2 L \quad (1.14)$$

Avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide, M l'aimantation, ρ_m la densité de masse, E le module de Young. L la hauteur du pilier, D son diamètre, et L/D représente le rapport hauteur/diamètre (AR).

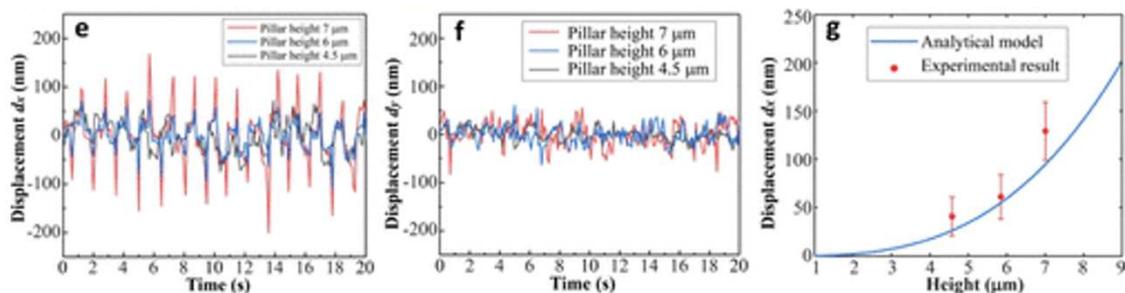


Figure 1-13 : Figure représentative de : (e) Déplacement en fonction du temps dans la direction x d_x du sommet du pilier avec différentes hauteurs de pilier. (f) Déplacement en fonction du temps dans la direction y d_y du sommet du pilier. (g) Relation entre la hauteur du pilier et d_x basée sur le modèle analytique et les résultats expérimentaux.³⁹

En outre, des recherches supplémentaires ont révélé que la déflexion des piliers était fortement influencée par le champ magnétique appliqué, des études récentes ont montré que les aimants permanents offrent des avantages en termes d'activation grâce à leur capacité à générer des champs magnétiques intenses, tout en étant moins coûteux et plus faciles à mettre en œuvre^{40,41}.

Evans⁴² a été le premier à réaliser un mouvement dans des micropiliers à rapport d'aspect élevé, dans leurs travaux, ils ont produit des réseaux de micro- et nanopiliers en utilisant un matériau composite de PDMS et de nanoparticules d'oxyde de fer, ce qui donne des piliers super paramagnétiques flexibles pouvant être actionné par des champs magnétiques externes appliqués. L'actionnement des réseaux de piliers est induit par un champ magnétique externe appliqué, produit par des aimants permanents en néodyme-fer-bore (NFeB). Toutefois, la nature de la force magnétique n'est pas déterminée avec clarté.

Tsumori et collab.⁴¹, ont préparé des piliers élastomères magnétiques contenant des agrégats de particules magnétiques disposées en chaînes. Ils ont soigneusement réglé l'orientation des chaînes dans chaque pilier afin que chaque pilier subisse une déformation avec une phase différente. Ainsi, le mouvement des piliers peut être contrôlé en tenant compte à la fois des chaînes de particules magnétiques et de la direction du champ magnétique, comme illustré à la Figure 1.13.

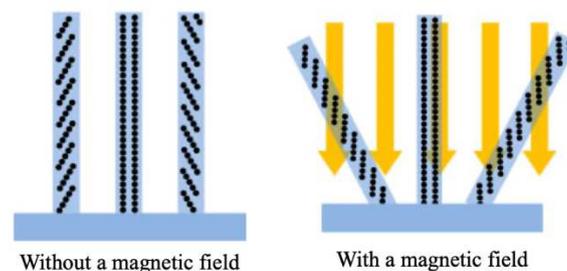


Figure 1-14 : Vue schématique des structures en pilier avec des amas en forme de chaîne. Les piliers se déformeront lorsque les amas en forme de chaîne seront parallèles au flux magnétique⁴¹.

Dans cet exemple, trois piliers contiennent des amas de chaînes orientées différemment. Ces piliers se déforment de manière différente avec un champ magnétique vertical identique. Les auteurs ont précédemment rapporté qu'il était possible d'induire un mouvement avec une différence de phase en utilisant une structure de pilier unique. Cependant, il était difficile de développer un réseau de piliers dans lequel chaque pilier contient des amas de chaînes d'orientation différente.

Yang et collab.⁴³ ont observé que plus le champ magnétique appliqué est intense, plus la déflexion des piliers est grande (figure 1.15 c et d). Ils ont également tenté de modéliser la déflexion des piliers élastomères et magnétiques sous l'effet du champ magnétique, en estimant l'angle de déflexion du pilier β :

$$\beta = \frac{V_m M B}{K_{eq}} \sin(\alpha - \beta) \quad (1,15)$$

Avec V_m le volume total des matériaux magnétiques présent dans le pilier, M représentant l'aimantation de l'aimant, B le champ magnétique externe, K_{eq} la constante de torsion du pilier, et α l'angle du champ magnétique.

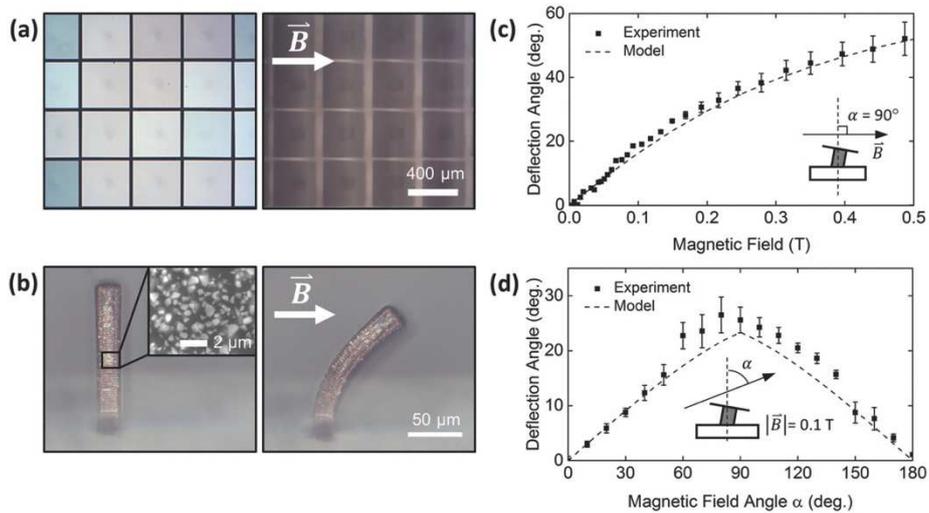


Figure 1-15: Caractéristiques magnétomécaniques des micropiliers. a) Images microscopiques optiques montrant la vue de dessus des échelles en silicium. b) Images microscopiques optiques montrant la vue latérale d'un micropilier avec (à droite) et sans (à gauche) champ magnétique appliqué. Le zoom représente une image de MEB montrant la distribution de particules ferromagnétiques sur la surface d'un micropilier. c,d) Déflexion mécanique des micropiliers en fonction de l'intensité (c) et de l'orientation (d) d'un champ magnétique appliqué⁴³.

En ajustant à la fois la force et la direction du champ magnétique, il est possible de moduler avec précision la déformation des micropiliers. La constance de la force magnétique permet de déterminer la direction de déformation des micropiliers en fonction de la direction du champ magnétique⁴⁴. De plus, en fixant la direction du champ magnétique, l'augmentation de la force magnétique engendre une augmentation de la déviation des micropiliers⁴⁵.

Yuang collab.⁴⁶, ont réalisé une expérience visant à étudier la déformation unidirectionnelle magnétiquement actionnée des réseaux de piliers, un sujet déjà exploré par d'autre équipe^{42,47}. Cependant, afin de répondre à un problème clé dans le domaine de la conception de surfaces fonctionnelles, ils proposent une méthode simple, mais efficace pour contrôler la déformation directionnelle des micropiliers. Leur approche consiste à faire tourner un aimant autour d'une surface fixe de micropiliers disposés en une demi-circulaire de rayon d comme représentés sur la figure 1.15.

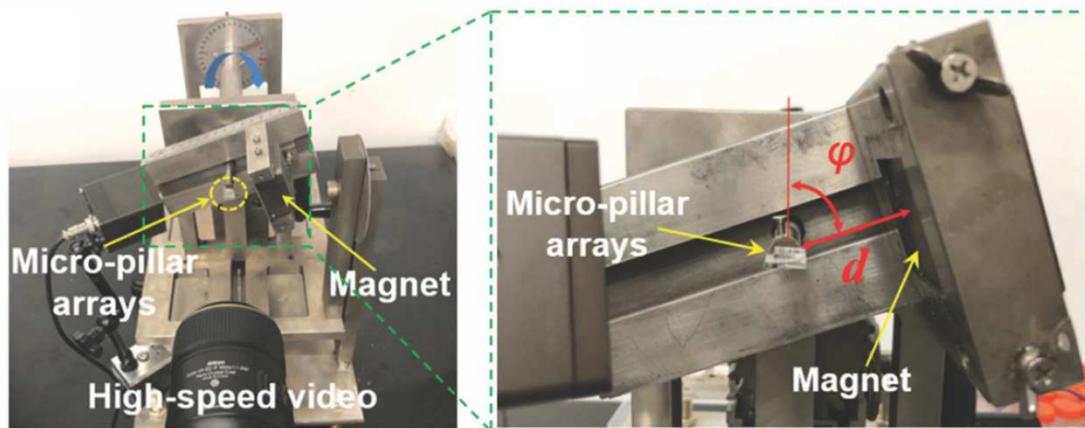


Figure 1-16 : dispositif expérimental permettant d'observer la déformation des micropiliers actionnés par champ magnétique. Image agrandie localement pour observer l'échantillon de micropiliers et les positions des aimants⁴⁸.

En ajustant la force et la direction du champ magnétique, il est possible de contrôler la déformation des micropiliers.

La force du champ magnétique exerce une influence sur l'amplitude de la déformation des micropiliers, ce qui a été confirmé en modifiant la distance entre l'aimant et les micropiliers⁴⁹. Plus spécifiquement, une augmentation de la force du champ magnétique entraîne une déformation plus importante des micropiliers.

De plus, il a été observé que la direction du champ magnétique a un impact significatif non seulement sur l'amplitude de la déformation, mais aussi sur la direction dans laquelle les micropiliers se déforment. Une relation a été établie entre la direction du champ magnétique et la déformation des micropiliers. Par conséquent, en contrôlant à la fois la force et la direction du champ magnétique, il devient possible d'obtenir une déformation directionnelle précise des micropiliers.

Wang et collab. ont démontré que les déformations en flexion des micropiliers magnétiques pouvaient être précisément contrôlées en ajustant à la fois la conception structurelle interne, telle que la distribution spatiale des nanoparticules magnétiques à l'intérieur des piliers, et la configuration de l'actionnement externe, comme la distance entre l'aimant et l'échantillon. Ces chercheurs ont ainsi montré qu'il était possible d'obtenir des déformations en flexion et des configurations spécifiques des micropiliers grâce à des actuations magnétiques simples et reproductibles.

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur les interactions entre piliers, mettant en évidence des phénomènes d'autoassemblage. Les chercheurs se sont particulièrement intéressés aux interactions magnétiques entre les piliers magnétiques adjacents, révélant des comportements collectifs remarquables tels que l'alignement et l'assemblage en chaîne. Lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué, les interactions dipôle-dipôle entre les particules magnétiques entraînent la formation de chaînes de

particules le long de la direction du champ magnétique. Ces chaînes sont le résultat des forces attractives entre les moments magnétiques des particules, favorisant ainsi leur alignement dans la direction du champ magnétique appliqué^{26,46}.

Park J. E. et collab.⁵⁰ ont réalisé une étude sur l'autoassemblage magnétique collectif et réversible en utilisant des réseaux périodiques de micropiliers polymères contenant des particules magnétiques. Les particules de fer intégrées dans les micropiliers sont magnétisées individuellement, mais leur aimantation est influencée par la proximité des micropiliers dans le composite⁴⁶. Lorsqu'un champ magnétique uniforme est appliqué par deux aimants permanents, les micropiliers à forte concentration de particules se comportent comme des micros aimants avec des dipôles magnétiques induits. Les particules magnétiques sont fixées dans une matrice polymère, donc elles ne forment pas de chaînes, mais leurs spins s'orientent tous dans la même direction parallèle au champ magnétique externe^{26,51}.

Park J. E. et collab.⁵² ont donc développé une méthode étape par étape pour obtenir un assemblage magnétique contrôlé en augmentant la densité de flux magnétique. Pour cela, ils ont ajusté la distance (d) entre deux aimants permanents en utilisant une plateforme motorisée spécialement conçue (figure 1.16a). Cela leur a permis de contrôler précisément la variation de la distance entre les aimants. Ils ont pu ainsi explorer une plage de densité de flux magnétique allant de 0,05 à 0,6 Tesla (figure 1,16 b).

Les auteurs ont réalisé leurs expériences avec des micropiliers rectangulaires qui possèdent des longueurs différentes ($w_x \neq w_y$) et un angle de décalage ($\phi > 0^\circ$), ce qui leur permet de se plier sous l'influence d'un champ magnétique. Lorsque l'angle de décalage qui correspond à l'angle entre la direction du champ magnétique et l'axe long des micropiliers rectangulaires dans le plan xy , est de 45° ($\phi = 45^\circ$), les micropiliers sont tordus dans le sens des aiguilles d'une montre et sont regroupés par quatre à mesure que la densité de flux magnétique augmente. Comme le montre la figure 1.14c, les micropiliers dipolaires sont tordus dans le sens des aiguilles d'une montre (flèche verte), puis deux piliers sont magnétiquement assemblés (flèche jaune). Les micropiliers appariés adjacents, qui sont tordus, s'attirent mutuellement (flèche orange) en raison de leur proximité, formant ainsi des groupes de quatre micropiliers assemblés. À mesure que la densité de flux magnétique augmente, l'angle de déflexion θ_{xy} continue à augmenter, et une attraction par paires se produit simultanément entre les groupes de micropiliers quadruplés (figure 1,16 d).

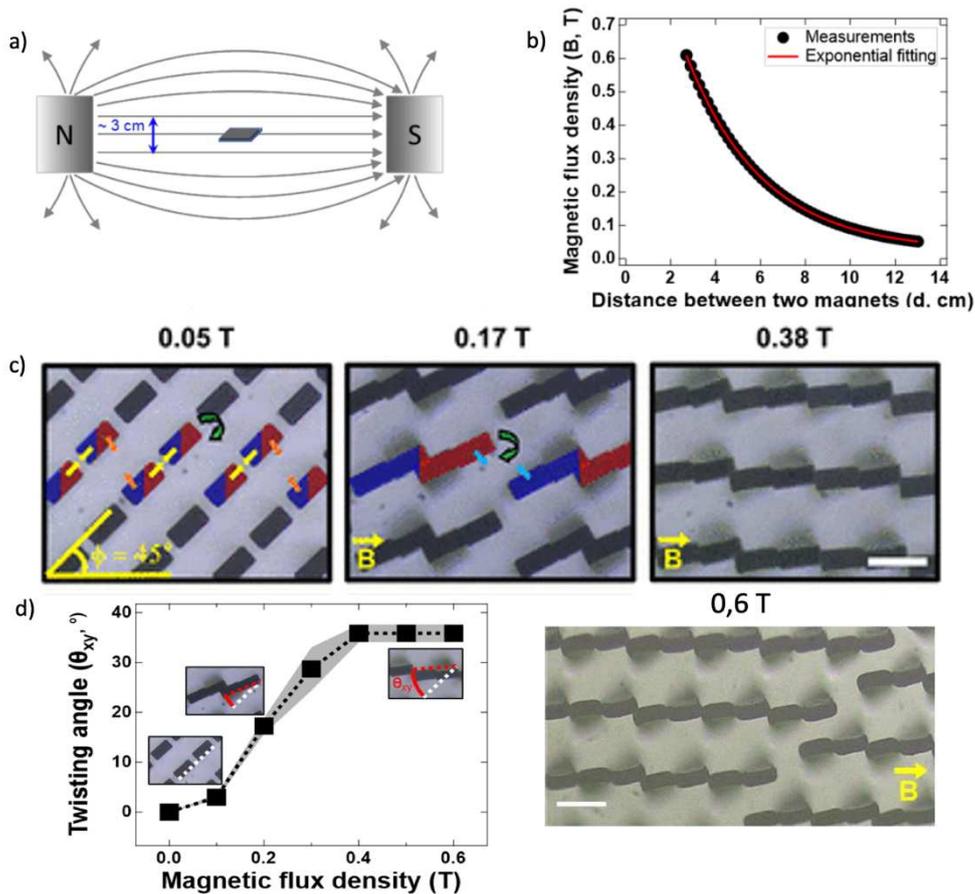


Figure 1-17 (a) Schéma du dispositif linéaire motorisée de deux aimants permanents (Néodyme, N42, 50φ, 20 T) se rapprochent l'un de l'autre à une vitesse constante (0,31 cm/s). (b) Représentation de la densité de flux magnétique en fonction de la distance entre deux aimants. Avec une vitesse de déplacement des aimants de 0,31 cm/s. (c) clichés de microscopie optique (vue de dessus) des micropiliers droits, appariés et en interaction. Les couleurs bleu et rouge représentent respectivement les pôles S (sud) et N (nord). Les géométries et dimensions des micropiliers sont les suivantes : les pas le long de l'axe x (p_x) et de l'axe y (p_y) sont de 46 et 52 μm respectivement, les largeurs le long de l'axe x (w_x) et de l'axe y (w_y) sont de 37 et 18 μm respectivement, et la hauteur du pilier est de 50 μm . Les flèches jaunes indiquent l'attraction entre les pôles opposés. (d) Représentation de l'angle de déflexion (θ_{xy}) en fonction de la densité de flux magnétique (B).⁵⁰.

L'actionnement magnétique est souvent associé dans la littérature au couple magnétique entre la direction du champ magnétique et celle des piliers^{35,39-41,43,50}. Cependant, il peut être difficile de déterminer précisément l'origine de l'actionnement magnétique. Bolteau B. et collab.⁷ se sont concentrées sur la caractérisation magnétique d'un système et sur la manière dont elle permet de déterminer la force magnétique en relation avec la charge magnétique. Dans l'étude présentée, ils ont émis l'hypothèse que la déflexion des piliers résultait principalement du gradient magnétique. Ce dernier se réfère à la variation de l'intensité du champ magnétique sur une distance, en l'occurrence à travers la surface superhydrophobe. Cette variation du champ magnétique crée une force sur les particules ou les piliers magnétiques, entraînant ainsi leur déflexion ou leur mouvement. Selon les auteurs, le gradient magnétique est le principal mécanisme d'actionnement magnétique de leur système, plutôt que le couple magnétique entre la direction du champ magnétique et celle des piliers. Ils ont aussi démontré que la déflexion du pilier peut être ajustée en fonction de la fraction

volumique des particules présente dans les piliers en PDMS et de la distance entre l'aimant et la surface à piliers, qui est le gradient magnétique (figure 1,18 b).

Ils ont aussi observé que le rapport d'aspect ainsi que la fraction de surface jouent un rôle important dans la déflexion des piliers sous l'influence du champ magnétique. La déflexion des piliers est généralement proportionnelle au rapport hauteur/largeur à la puissance de 4, comme il a été démontré par plusieurs chercheurs^{21,53,54}, sauf pour quelques échantillons et ceci est dû aux interactions générées entre piliers (figures 1.18c).

De plus, les interactions magnétiques dipolaires entre les piliers ont été identifiées comme des facteurs clés qui peuvent influencer la déflexion de manière à la fois constructive et destructive, selon la fraction de surface considérée.

La figure 1.18d montre qu'à de faibles fractions de surface, les piliers se comportent de manière indépendante les uns des autres. Cependant, à mesure que la fraction de surface augmente, des interactions dipolaires entre les piliers commencent à se produire, entraînant l'augmentation de la déflexion des piliers. Cependant, à des fractions de surface plus élevées, les interactions dipolaires peuvent entraîner des interactions répulsives entre les piliers, ce qui diminue l'amplitude de déflexion. À des fractions de surface encore plus importantes, les interactions dipolaires peuvent même conduire à l'enchaînement de piliers à la surface, démontrant ainsi que l'aimantation des piliers induit ces interactions dipolaires.

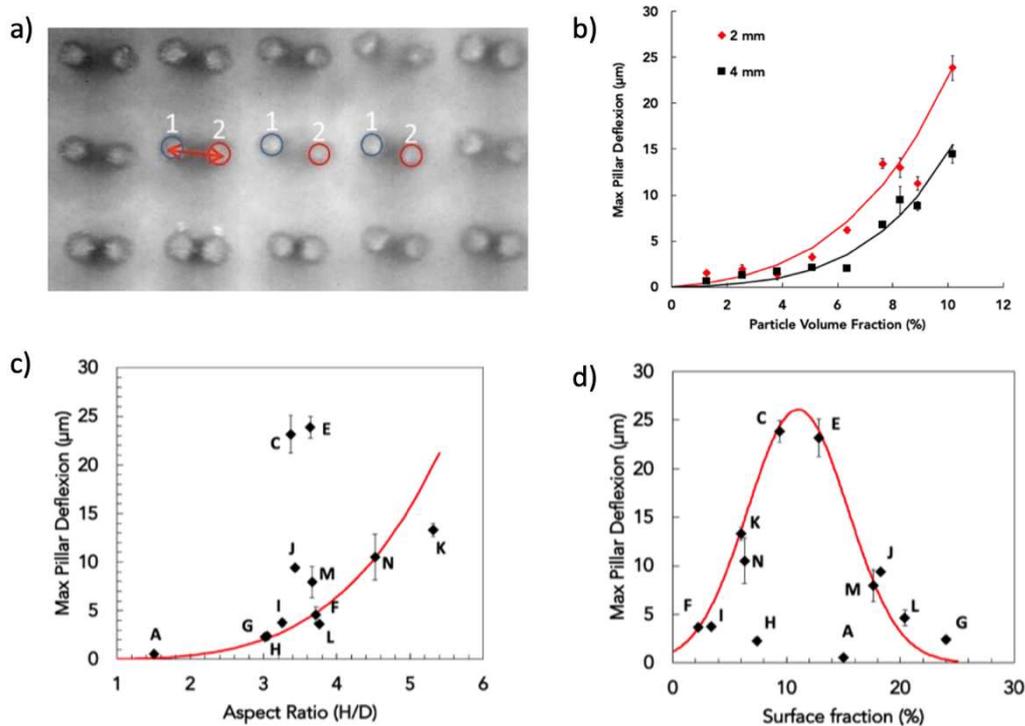


Figure 1-18 : a. Superpositions de deux images du réseau de piliers dans deux positions [surface C; 10,2 % de particules]. Représentation de la déflexion maximum des piliers en fonction b. de la fraction volumique à deux distances entre les piliers et l'aimant [rouge : 2 mm; noir : 4 mm]. c. du rapport d'aspect d. de la fraction de surface⁷.

L'utilisation du champ magnétique comme moyen de contrôle de la déformation des micropiliers présente une grande potentialité dans le domaine de la conception de surfaces fonctionnelles. En ajustant à la fois la force et la direction du champ magnétique, il est possible de moduler avec précision la déformation des micropiliers. La constance de la force magnétique permet de déterminer la direction de déformation des micropiliers en fonction de la direction du champ magnétique. De plus, en fixant la direction du champ magnétique, l'augmentation de la force magnétique engendre une augmentation de la déviation des micropiliers.

En conclusion, les études précédentes ont mis en évidence plusieurs facteurs qui influencent la déflexion des piliers magnétiques. Il a été démontré que le rapport d'aspect (hauteur/diamètre) des piliers joue un rôle significatif, où une hauteur plus importante entraîne un déplacement plus important. De plus, la position de l'aimant par rapport à la surface des piliers et la distance entre l'aimant et l'échantillon ont été identifiées comme des paramètres clés qui permettent de contrôler avec précision les déformations en flexion des piliers. Les caractéristiques du matériau, telles que le module d'Young et l'élasticité, ainsi que la distribution spatiale des nanoparticules magnétiques à l'intérieur des piliers, ont également été identifiées comme des facteurs importants.

1.2.3 Mouillage des surfaces magnétiquement déformable :

Au cours des dernières années, la littérature a consacré de nombreuses études approfondies aux micropiliers magnétiquement déformables en raison de leurs applications potentielles dans les domaines du mouillage anisotrope bioinspiré et de l'administration unidirectionnelle de liquides^{3,18,30,44,48,49,55,56}. L'activation magnétique de ces micropiliers leur confère la capacité d'être contrôlés au moyen d'un champ magnétique externe, ouvrant ainsi la voie à des possibilités de manipulation et de contrôle précis.

Dans une étude réalisée par Zhu et collab.³, un réseau de micropiliers hydrophobes en nickel lié à un support en PDMS flexible a été fabriqué. Les résultats de leur étude ont démontré que l'angle d'inclinaison de ces piliers pouvait varier de 0° à 57° sous l'influence d'un champ magnétique. Cette propriété modulable confère à la structure la capacité de contrôler le déplacement d'un liquide à la surface. Les chercheurs ont observé que l'augmentation de l'inclinaison des piliers entraînait une diminution de la surface de contact entre les piliers et la goutte d'eau, ce qui modifiait la morphologie de l'interface entre la goutte et la surface. Lorsque la goutte se dépose sur la surface de piliers, elle se propage dans la direction d'inclinaison des piliers lorsqu'elle se gonfle. De manière intéressante, cette direction de propagation peut être inversée en modifiant l'inclinaison des piliers pendant le gonflement de la goutte. Ces résultats soulignent ainsi la capacité des piliers magnétiquement réactifs à influencer de manière précise et réversible le comportement des gouttes d'eau, offrant de nouvelles perspectives dans la manipulation de liquides et la conception de surfaces fonctionnelles.

Ben et collab.⁵⁵ ont étudié le déplacement d'une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe magnétique. Ils ont développé une surface composée d'un réseau de microcils magnétiques superhydrophobes et ont démontré la capacité de cette surface à manipuler de manière contrôlée les gouttelettes. En appliquant un champ magnétique externe, ils ont pu modifier la configuration des microcils, entraînant ainsi des changements dans la structure de surface superhydrophobe. Lorsque la goutte d'eau était déposée sur cette surface, les microcils se dressaient pour soutenir la goutte, offrant une faible adhérence. En activant le champ magnétique, les microcils se regroupaient, permettant à la goutte de s'enfoncer entre eux. De plus, l'intensité du champ magnétique pouvait être ajustée pour contrôler précisément le déplacement de la goutte le long de la surface.

Les travaux de Sangyeun Park et collab.⁵² ont porté sur le contrôle du déplacement de gouttes en utilisant des films MCMA (magnetic controllable micro-patterned wall array) superhydrophobes. En appliquant une force magnétique, ils ont évalué les caractéristiques de flexion et les schémas de transport des gouttes sur les films MCMA à différentes hauteurs. Ils ont observé que les films MCMA, en raison de leur rapport d'aspect élevé, interagissaient les uns avec les autres pendant le processus de commande, formant ainsi une surface concave continue lorsqu'ils étaient pliés par un aimant. La forme concave de la surface a varié en fonction de la hauteur des MCMA, ce qui a entraîné des différences dans la distance de transport arrière lors de la manipulation des gouttes. Les résultats de cette étude ont permis d'obtenir des informations précieuses sur le contrôle du déplacement des gouttes en utilisant des films MCMA.

Lin. Y. et collab.²⁰ ont démontré que, généralement, une goutte ne peut pas se déplacer sur une surface sans l'action d'une force motrice. Cependant, grâce à l'utilisation du MNA (Magnetic Nanoactuator), un mécanisme novateur a été développé pour contrôler le déplacement des gouttes aux interfaces solide-liquide-gaz. Ce mécanisme repose sur des structures dynamiques dotées d'angles d'inclinaison continuellement changeants et d'une faible adhérence résultant de l'actuation magnétique. L'expérience a révélé que la goutte peut être déplacée d'un pilier à un autre en appliquant une force de rétention F_r et une force motrice F_d sur la goutte.

$$F_d = \int_{l_0}^{l_f} 2\gamma \sin \frac{\theta_{x0} + \theta_{a0}}{2} \sin \left(\beta + \frac{\theta_{a0} + \theta_{x0}}{2} \right) dl \quad (1.16)$$

La force motrice F_d est générée par le déséquilibre des forces de tension de surface agissant sur les côtés opposés de la goutte sur la surface inclinée. Les résultats expérimentaux ont également montré que la présence de nano/micropiliers avec des angles d'inclinaison plus importants conduit à une adhérence plus faible, favorisant ainsi le déplacement de la goutte. Cette étude ouvre de nouvelles perspectives dans le contrôle et la manipulation des gouttes

aux interfaces solide-liquide-gaz en exploitant les propriétés dynamiques des surfaces structurées et l'actuation magnétique du MNA.

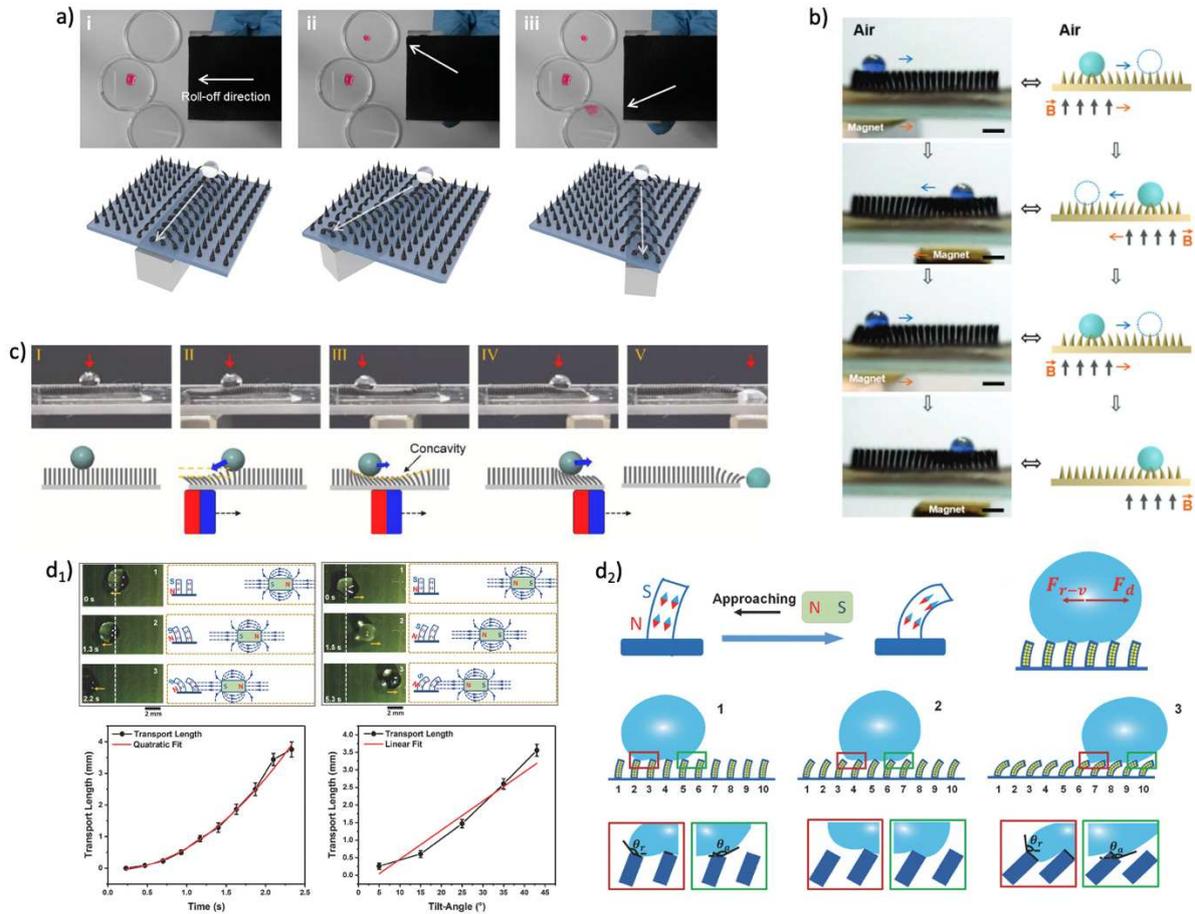


Figure 1-19 a) Déplacement guidé de la gouttelette vers des endroits ciblés. Les réseaux de piliers sur un aimant sont aplatis sur le substrat le long de la direction du champ magnétique, formant un canal ouvert sur la surface³. b) Images optiques et illustration schématique du processus de transport des gouttelettes sur la surface superhydrophobe MMA sous l'influence d'un champ magnétique externe appliqué. Lorsque l'aimant se déplace vers la droite ou la gauche, la gouttelette suit l'aimant vers la droite ou la gauche, respectivement. c) mécanisme de manipulation de la goutte à l'aide du film MCMA est illustré par Sangyeun Park et collab⁵². d) Modélisation de la relation dynamique entre les micropiliers et la goutte. d₁) Illustration de la flexion des nano/micropiliers dans la direction de l'aimant. d₂) Analyse des forces. Deux types de forces (la force de rétention (F_r) et la force motrice (F_d)) sont appliquées à la goutte.⁴⁴.

En conclusion, de nombreuses études mettent en évidence les avancées significatives réalisées dans la manipulation des gouttelettes sur des surfaces grâce à l'actionnement magnétique. Ces avancées sont d'une grande importance pour de nombreux domaines, notamment la microfluidique, la science des matériaux et la biotechnologie. Grâce à l'actionnement magnétique, il est désormais possible de manipuler et de déplacer les gouttelettes sur des surfaces de manière contrôlée, offrant ainsi de nouvelles perspectives pour des applications telles que le tri de particules, la manipulation de liquides dans les dispositifs sur puce et la création de systèmes microfluidiques avancés.

1.3 Imprégnation des surfaces texturées :

Les surfaces à piliers, également appelées surfaces texturées, présentent une architecture microscopique composée de structures allongées ou de piliers régulièrement espacés. Cette topographie particulière confère aux surfaces à piliers des propriétés uniques, notamment une hydrophobie accrue et une réduction de l'adhérence. Lorsque ces surfaces sont en contact avec un liquide mouillant, un processus d'imprégnation se produit, où ce liquide pénètre dans les espaces entre les piliers, modifiant ainsi les propriétés de surface.

L'étude de l'imprégnation des surfaces à piliers permet de comprendre les mécanismes d'interaction huile-surface, ainsi que les effets de la géométrie des piliers sur l'imprégnation et les propriétés résultantes. Cette section vise à explorer les avancées récentes dans ce domaine, mettant en évidence les différentes conditions d'imprégnation, et les facteurs influençant ce processus.

1.3.1 Condition d'imprégnation :

Une surface rugueuse (ou texturée) est considérée comme un milieu poreux bidimensionnel, susceptible d'être envahi par un liquide. Lorsqu'une goutte est mise en contact avec le solide, on peut imaginer qu'un film se propage à l'intérieur de la rugosité, de sorte que la goutte finisse par coexister avec ce film. Quelle est la condition pour une telle propagation ?

Pour simplifier, considérons une surface solide texturée avec des piliers, comme illustré dans la figure 1.20.

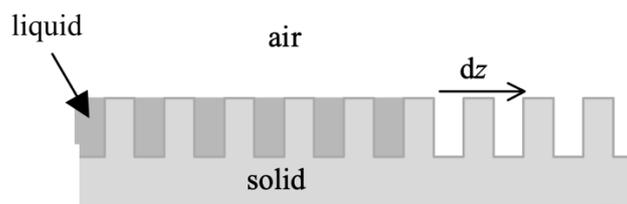


Figure 1-20 : Schéma représentant le déplacement du liquide dans le réseau de piliers

Lorsque le front de liquide se déplace de manière infinitésimale (dz), une interface solide-air d'aire $(r - \phi_S)dz$ est substituée par une interface solide-liquide. De plus, une interface liquide-air d'aire $(1 - \phi_S) dz$ se forme, ce qui entraîne la variation d'énergie suivante :

$$dE = (r - \phi_S)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dz + \gamma(1 - \phi_S)dz \quad (1.17)$$

Dans cette situation, les caractéristiques de rugosité (r) et de fraction de surface (ϕ_S), définies précédemment, jouent un rôle crucial. Comme l'ont souligné Dettre R et collab.⁵⁷, l'énergie associée au premier terme de cette équation est favorable lorsque la tension superficielle liquide-solide (γ_{SL}) est inférieure à la tension superficielle liquide-vapeur (γ_{SV}), ce qui implique que l'angle de contact du liquide sur le solide est inférieur à 90° . Cette condition est essentielle pour l'imprégnation d'un matériau poreux. En revanche, le second terme, comme mentionné

par Extrand C et collab.⁵⁸, reflète le fait que le matériau poreux est ouvert, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie du système. Il convient de souligner que la relation précédente (1,16) est spécifiquement applicable aux textures en créneaux, comme l'ont démontré Quéré et collab.⁵³. Cependant, dans une approche plus générale, il est nécessaire de prendre en compte à la fois les fractions de surface solide-air et liquide-air (ϕ_s et ϕ_{air}), lesquelles dépendent de l'angle de contact θ , comme observé dans le cas d'une surface hydrophobe avec des picots bosselés, comme l'ont étudié Bico et collab.¹².

D'un point de vue thermodynamique, lorsque la variation d'énergie dE est négative, le front de liquide avance spontanément. En utilisant la relation de Young (1,2) dans l'expression (1,16), cette condition se formule de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \theta < \theta_0 \\ \text{Avec} \\ \cos \theta_0 = \frac{1-\phi_s}{r-\phi_s} \end{aligned} \quad (1.18)$$

Pour mieux comprendre ce concept, prenons l'exemple d'une goutte d'eau en contact avec une surface lisse et chimiquement identique. Dans cette situation, l'angle de contact d'équilibre θ est de 0° , ce qui signifie que la goutte s'étale complètement sur la surface. La variation d'énergie est négative, car la surface solide et la goutte sont bien mouillées, et il y a une interaction favorable entre elles.

Maintenant, considérons un autre exemple où la surface présente une rugosité. Dans ce cas, le facteur de rugosité r est supérieur à 1, ce qui indique que la surface est texturée ou poreuse. Si l'angle de contact θ est inférieur à 90° , cela signifie que la goutte pénètre à l'intérieur des aspérités ou des pores de la surface. La variation d'énergie est encore négative, car la goutte peut mouiller partiellement la surface rugueuse, ce qui réduit l'énergie du système.

En revanche, si l'angle de contact θ est supérieur à 90° , la goutte ne peut pas pénétrer complètement dans les pores de la surface rugueuse. Dans ce cas, la variation d'énergie devient positive, ce qui signifie que l'énergie du système augmente. La goutte ne peut pas se répandre uniformément sur la surface rugueuse et forme plutôt une forme de gouttelette avec un contact partiel.

Ainsi, l'angle de contact d'équilibre θ joue un rôle crucial dans la façon dont le liquide interagit avec la surface rugueuse. Il détermine si le liquide peut envahir les aspérités ou les pores de la surface, ce qui dépend du facteur de rugosité r et de la géométrie de la surface.

Lorsque le liquide présente un caractère suffisamment mouillant, c'est-à-dire lorsque l'angle de contact θ entre le liquide et la surface est inférieur à un angle critique θ_0 , la rugosité de la surface est envahie par le liquide à l'avant de la ligne de contact. Cela signifie que le liquide s'étale et pénètre dans les aspérités de la texture de la surface. Cependant, pour un

échantillon de dimensions modestes, tel qu'un échantillon de l'ordre du centimètre, une goutte millimétrique ne peut pas être complètement absorbée par la texture de la surface. Dans cette situation, la goutte repose sur une surface mixte qui est maintenant composée à la fois des sommets des picots de la texture et du liquide qui a rempli les vallées entre les picots. Cela crée une interface complexe entre le liquide et la texture de la surface. L'illustration de cette configuration est présentée dans la figure 1.21, où l'on peut observer la goutte reposant partiellement sur les sommets des picots et remplissant les vallées de la texture.

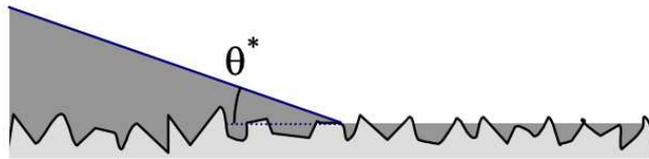


Figure 1-21 : Représentation de l'angle de contact apparent θ^* sur une structure imprégnée²¹

Pour déterminer l'angle de contact apparent θ^* dans cette configuration, on utilise la relation de Cassie-Baxter (1,8), qui permet de calculer l'angle de contact d'un liquide sur une surface texturée. Il convient de noter que dans cette expression, l'angle de contact du liquide sur lui-même est considéré comme nul. En prenant en compte cette relation, nous obtenons une expression précise pour l'angle de contact apparent θ^* dans le cas de la surface mixte :

$$\cos \theta^* = \phi_S \cos \theta + \phi_{liq} \quad (1.19)$$

En résumé, lorsque le liquide est suffisamment mouillant et que l'angle de contact est inférieur à l'angle critique θ_0 , la rugosité de la surface est envahie par le liquide, et une goutte reposant partiellement sur les sommets des picots et remplissant les vallées de la texture est formée, Ce phénomène est aussi appelé hemiwicking.

Les caractéristiques de mouillage d'une surface rugueuse diffèrent de celles d'une surface non rugueuse, car la transition entre le régime de Wenzel et le régime hemiwicking n'est pas aussi abrupte que le saut de l'angle de contact associé à la formation des poches d'air. Cette observation expérimentale est illustrée dans les mesures effectuées par Onda et collab.¹³. Les trois régimes superhydrophobes, Wenzel et hemiwicking semblent clairement identifiables (figure 1.22).

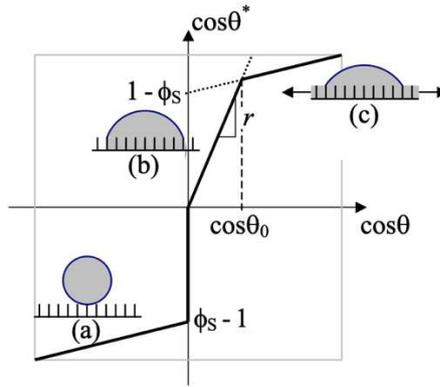


Figure 1-22 : Trois régimes de mouillages sur une surface texturée¹².

Il est important de noter que le régime de Wenzel a été tracé en utilisant le facteur de rugosité r mesuré par les auteurs, tandis que la fraction de surface ϕS a été ajustée pour obtenir une meilleure correspondance avec les données expérimentales. Cette observation suggère que les propriétés de mouillage des surfaces rugueuses sont influencées à la fois par la rugosité de la surface et par la quantité de surface réelle en contact avec le liquide.

En résumé, les propriétés de mouillage d'une surface rugueuse présentent une transition graduelle entre le régime de Wenzel et l'hemiwicking, contrairement au changement brusque associé à l'apparition des poches d'air sur une surface non rugueuse. Ces observations expérimentales soulignent l'importance de prendre en compte à la fois la rugosité de la surface et la fraction de surface en contact avec le liquide pour décrire de manière précise les propriétés de mouillage des surfaces rugueuses.

Mc Hale G et collab. ⁵⁹ ont eux aussi étudié les conditions d'imprégnations selon 3 différents cas (figure 1.15). Le premier est celui d'une surface plane (figure 1.15a), la condition pour un mouillage complet est que la puissance d'expansion, S , soit positive, ce qui peut être exprimé comme :

$$S = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) > 0.$$

Si la puissance d'expansion est négative, cela signifie qu'un angle de contact d'équilibre non nul existe, et la goutte ne se propagera pas complètement.

Le second cas est celui d'une surface rugueuse (figure 1,15 b), la condition pour un mouillage complet en Wenzel est que :

$$S_w(r) = r_s(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) - \gamma_{LV} > 0.$$

Ici, r_s représente le facteur de rugosité qui modifie la contribution au changement d'énergie libre de surface. Si $S_w(r)$ est négatif, cela indique la présence d'un angle de contact d'équilibre, en utilisant l'équation de Wenzel (1,5) on obtient :

$$S_w(r) = (\cos \theta_w - 1) \gamma_{LV} \quad (1.20)$$

Le troisième cas est celui de l'hemiwicking, dans ce cas, le liquide se propage à l'intérieur des aspérités de surface, mais ne recouvre pas les sommets des aspérités (figure 1,15 d). Cette observation a été étudiée en détail par Quéré et collab. ⁵³, en mettant au point la condition d'imprégnation suivante:

$$\frac{r_s - \phi_s}{1 - \phi_s} (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) - \gamma_{LV} > 0 \quad (1.21)$$

Grâce à la condition (1,20), l'équation de la puissance d'expansion exprimée par Mc Hale G et collab. ⁶⁰, est :

$$S_{HW}(r_s, \phi_s) = \left(\frac{r_s - \phi_s}{1 - \phi_s} \cos \theta_e - 1 \right) \gamma_{LV} \quad (1.22)$$

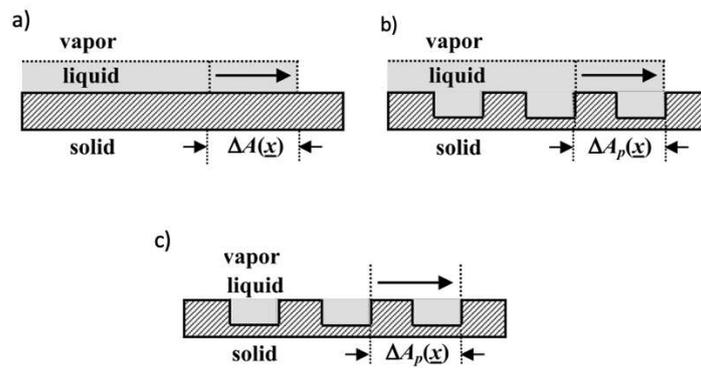


Figure 1-23 : imprégnation d'un film liquide sur a) une surface plane. b) une surface rugueuse (régime Wenzel). c) Imprégnation du liquide en hemiwicking⁵⁹.

En conclusion, l'imprégnation d'une surface rugueuse dépend de plusieurs facteurs clés. Tout d'abord, la mouillabilité du liquide, si le liquide est suffisamment mouillant, il a la capacité de pénétrer dans les aspérités de la surface. Ensuite, la géométrie et la rugosité de la surface jouent un rôle important. Une surface avec une rugosité élevée, caractérisée par un rapport élevé entre la surface réelle et la surface apparente, favorise l'imprégnation en fournissant davantage de sites d'ancrage pour le liquide. De plus, la fraction de surface influence également l'imprégnation. Une fraction de surface faible peut faciliter l'infiltration du liquide entre les aspérités.

Il est important de noter que les conditions d'imprégnation peuvent varier en fonction de la nature du liquide et des propriétés de surface spécifiques. Les lois théoriques, telles que la loi de Wenzel et la loi de Cassie-Baxter, fournissent une compréhension théorique précieuse de l'imprégnation des surfaces rugueuses, dans la suite de notre étude, nous aborderons l'imprégnation sous un angle dynamique en nous appuyant sur plusieurs modèles présents

dans la littérature scientifique. Ces modèles fournissent des outils et des cadres théoriques pour comprendre les mécanismes qui régissent l'imprégnation des surfaces rugueuses. En examinant ces modèles, nous pourrions explorer plus en détail les différents phénomènes impliqués dans le processus d'imprégnation, tels que la propagation de la goutte, les interactions avec la topographie de surface, les forces de tension superficielle et les propriétés du liquide.

1.3.2 Dynamique de l'imprégnation [Hémi-wicking] :

Jusqu'à présent, nous avons principalement abordé l'imprégnation de la rugosité d'un point de vue statique. Cependant, il est également essentiel de comprendre la dynamique de l'imprégnation, notamment dans le contexte du phénomène d'hemiwicking.

Pour examiner cette dynamique, Bico et collab.²¹, ont réalisé une expérience de suivi de la montée du front. Dans cette expérience, une surface rugueuse est maintenue verticale et mise en contact avec un réservoir de liquide non volatil. Les auteurs ont mesuré la hauteur moyenne de ce front en fonction du temps (figure 1.15), en utilisant de l'huile de silicone d'une viscosité de 16 cP et d'une tension de surface de 20,6 mN/m. Cette huile, caractérisée par une faible tension de surface, présente un mouillage parfait sur la surface ($\theta = 0^\circ$).

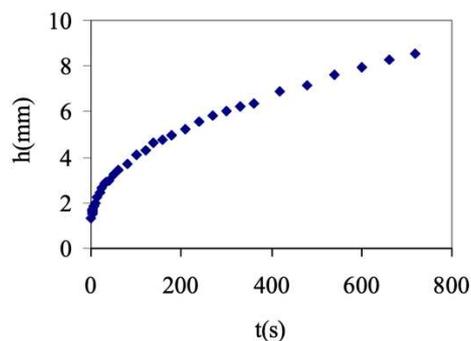


Figure 1-24 : Propagation d'une huile de silicone à fort mouillage sur une surface texturée¹².

La montée du liquide dans les micropiliers présente une caractéristique intéressante : elle est initialement rapide, puis ralentit progressivement au fur et à mesure de son avancée. Ce phénomène rappelle la montée capillaire observée dans les matériaux poreux, qui est généralement décrite par la loi de Washburn⁶¹. Selon cette loi, une pression capillaire constante équilibre une dissipation visqueuse de type Darcy, ce qui conduit à une loi de diffusion pour le processus d'imprégnation. En analysant le phénomène du ménisque, où la position z représente la progression du liquide et η la viscosité du liquide, on retrouve la célèbre loi de Washburn selon laquelle la position du ménisque augmente proportionnellement à la racine carrée du temps :

$$z \sim (Dt)^{1/2} \quad (1.23)$$

La relation entre ces phénomènes est vérifiée par un coefficient dynamique D , lequel est influencé par la nature du liquide, le rayon du tube et les propriétés de la surface étudiée. Par conséquent, la loi de Washburn démontre une résistance face à la complexité des systèmes "réels" et peut être observée lorsque du liquide s'écoule sur des surfaces rugueuses.

Une étude menée par Mai T. T. et collab.⁶², s'est appuyée sur la méthode utilisée par Bico et collab.²¹ pour dériver un coefficient D indépendant du déplacement et du temps dans le contexte de l'effet d'hemiwicking sur des piliers de silicium. Pour ce faire, les chercheurs ont fait l'hypothèse d'un écoulement de Poiseuille, qui est un type d'écoulement laminaire se produisant dans des tubes ou des canaux longs et étroits. L'écoulement de Poiseuille est caractérisé par un profil de vitesse parabolique, avec une vitesse maximale au centre du canal qui diminue vers les parois. En assimilant l'effet de mèche à un écoulement de Poiseuille, Bico et collab.²¹ ont pu établir une équivalence entre la pression capillaire motrice et la pression de ralentissement due aux pertes visqueuses. La pression capillaire correspond à la différence de pression à travers l'interface entre le liquide et le solide, qui provoque la montée ou la descente du liquide dans un tube étroit. Les pertes visqueuses se réfèrent à l'énergie dissipée en raison du frottement entre le liquide et la surface solide, s'opposant ainsi au mouvement du liquide. En établissant cette équivalence, Bico et collab.²¹ ont pu dériver un coefficient D qui décrit la dynamique de l'effet d'imprégnation sur les piliers de silicium :

$$D = \frac{2\gamma h}{3\mu\beta} \frac{\cos\theta - \cos\theta_c}{\cos\theta_c} \quad (1.24)$$

On peut voir ici que D , le coefficient de diffusion est influencé par plusieurs facteurs, notamment la hauteur des piliers (h), la tension de surface (γ), la viscosité (μ), l'angle de contact du liquide sur la surface (θ), (θ_c) qui est l'angle critique du liquide, et (β) représente un facteur géométrique qui dépend de la forme des piliers.

D'après l'équation (1,24), la dynamique d'imprégnation est influencée par trois paramètres ; γ , μ et β . Les valeurs de γ et μ sont facilement disponibles pour une grande variété de liquides, ce qui signifie qu'elles peuvent être facilement obtenues par des expériences ou en consultant la littérature scientifique.

Néanmoins, il est nécessaire de déterminer expérimentalement la valeur de β .

Mai T. T. et collab.⁶³ ont mis au point théoriquement, une équation permettant de calculer β et ont ensuite vérifié cette équation en utilisant des valeurs expérimentales :

$$\beta = \frac{4h^2}{w^2} + 1 \quad (1.25)$$

Avec w , la distance entre piliers.

Les expériences réalisées par C. Ishino et collab.⁶⁴ ont consisté à observer la progression d'un film d'huile de silicone le long de différents matériaux. Dans un premier temps, ils ont constaté

que la loi de Washburn était toujours respectée, avec une augmentation linéaire de la position z du front liquide en fonction de la racine carrée du temps t . En mesurant le coefficient dynamique D à partir des données, ils ont observé que celui-ci augmentait avec la hauteur des piliers, avant de se stabiliser à des hauteurs plus importantes (Figure 1.16a), de plus, pour une même surface, le coefficient D diminuait avec l'augmentation de la viscosité de l'huile, ce qui met en évidence la nature visqueuse de la friction. Cette relation inverse entre D et la viscosité a été vérifiée pour tous les échantillons étudiés (figure 1,21 b).

$$D_1 = \frac{4\pi \gamma h^2 b}{3 \eta p^2} \quad (1.26)$$

Avec b et p le rayon et la distance entre piliers respectivement.

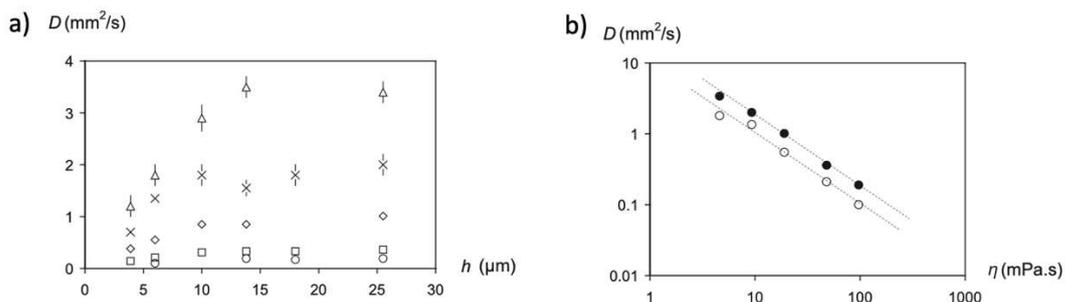


Figure 1-25 : a. Variation du coefficient dynamique d'imbibition D en fonction de la hauteur des piliers, exprimée en micromètres. b. Variation du coefficient dynamique D en fonction de la viscosité de l'huile, exprimée en $\text{mPa}\cdot\text{s}$, avec des valeurs allant de 4,6 à 97 $\text{mPa}\cdot\text{s}$.⁶⁴

Une autre étude, menée par Kim B S et collab.⁶⁵, a mis en évidence l'importance de la résistance fluidique et de la pression capillaire dans le processus d'imprégnation. Selon ces travaux, la capacité d'imprégnation d'un liquide à travers des structures interfaciales peut être modélisée en utilisant le modèle de Poiseuille pour un écoulement laminaire. Ainsi, la distance d'imprégnation, x , peut être exprimée comme une fonction du temps et des caractéristiques géométriques des passages d'imprégnation :

$$x = \left(\frac{2}{3\beta} \frac{\cos \theta^* - \cos \theta_c}{\cos \theta_c} \frac{\gamma h}{\mu} \times t \right)^{1/2} = D \times t^{1/2} \quad (1.27)$$

où, γ est la tension superficielle du liquide, μ est la viscosité du liquide, t est le temps et β est un facteur de forme dépendant des dimensions et de la forme des structures des piliers définies dans l'équation (1,27)⁶³. Ces valeurs sont déterminées de manière empirique. Plusieurs études, menées notamment par Ishino et collab.⁶⁴ et Mai T et al.⁶², ont examiné l'influence de ces paramètres sur le comportement d'imprégnation. Par exemple, lorsque le volume de la goutte de liquide est suffisant et que le passage d'imprégnation présente une section transversale rectangulaire permettant une propagation directe, le coefficient

d'imprégnation peut être contrôlé en ajustant l'espacement entre les piliers. Les figures 1.17 (c) et (d) présentent des exemples où la présence de piliers favorise l'hemiwicking interfacial, conduisant à des coefficients d'imprégnation de 0,73, 0,98 et 1,28 mm/s^{0,5} pour différents cas. En respectant les conditions préalables à l'hemiwicking, l'augmentation de l'espacement entre les piliers renforce la capacité d'imprégnation en réduisant la résistance hydraulique. Cette observation corrobore les conclusions d'études antérieures mettant en évidence l'importance de minimiser la résistance à la propagation du liquide afin d'améliorer les performances d'imprégnation¹².

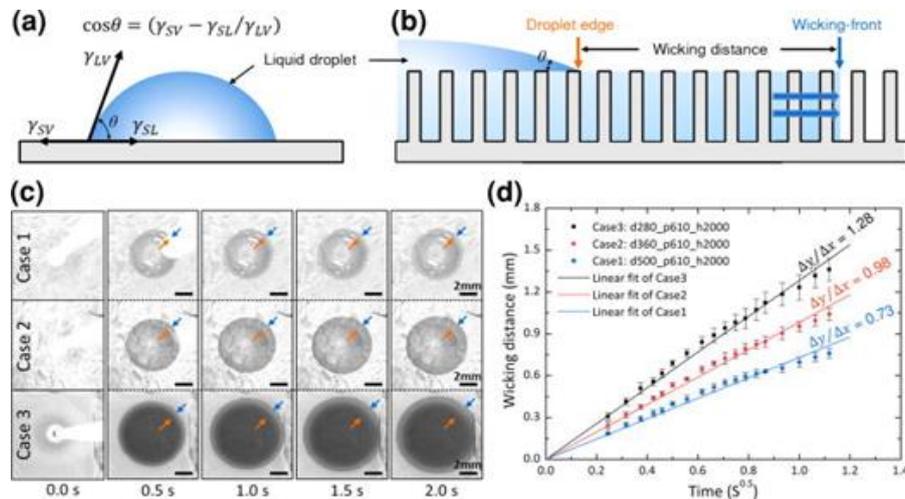


Figure 1-26 : (a) schéma décrivant la stabilité thermodynamique d'une goutte sur un solide plan et (b) l'état hemiwicking sur une surface rugueuse ; (c) imprégnation par une goutte d'eau sur les piliers. (d) graphiques de propagation de l'imprégnation en fonction du temps. Le coefficient d'imprégnation (D) est défini par la pente moyenne de la distance d'imprégnation en fonction de la racine carrée du temps⁶⁶.

Les recherches menées par Ding C. et collab.⁶⁷ se sont concentrées sur l'utilisation de structures bitexturées (BTS) en titane afin de créer des surfaces à mouillabilité réglable, notamment dans le contexte des caloducs. Les chercheurs ont constaté que la rugosité d'une surface pouvait modifier l'angle de contact apparent d'une goutte de liquide, ainsi que la vitesse d'imprégnation, et que la supermouillabilité pouvait être obtenue en ajustant la rugosité. Dans leurs études, ils ont observé que le comportement d'imprégnation dans leurs réseaux de piliers suivait la loi de Washburn, comme illustré dans la figure 1.26a où ils ont tracé $x^2 = Dt$ pour trois surfaces différentes présentant des rapports diamètre/espacement entre les piliers variés. La figure 1,23 b représente la vitesse d'imprégnation en fonction de la distance parcourue par le liquide. Cette vitesse a été calculée à l'aide de l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{2x} \quad (1.28)$$

Selon l'équation (1,28), la vitesse de propagation du flux est proportionnelle à l'inverse de la distance parcourue. Cela signifie que lorsque la distance parcourue augmente, la vitesse de

propagation diminue, les auteurs observent que la vitesse de mouillage dans le sens du rayon est beaucoup plus rapide au début du processus de mouillage, ce qui est probablement dû au contact initial entre la gouttelette d'eau et la surface du BTS, et enfin en comparant les vitesses de propagation, la figure 1,26 b a permis de constater que l'échantillon avec un BTS de 100 $\mu\text{m}/20 \mu\text{m}$ (diamètre/espacement) se répand beaucoup plus rapidement que le BTS de 5 $\mu\text{m}/5 \mu\text{m}$ (diamètre/espacement), même s'ils ont la même profondeur. Cette différence s'explique par le fait que le rapport diamètre/espacement plus élevé offre une plus grande surface pour que l'eau puisse se répandre, accélérant ainsi le processus de mouillage.

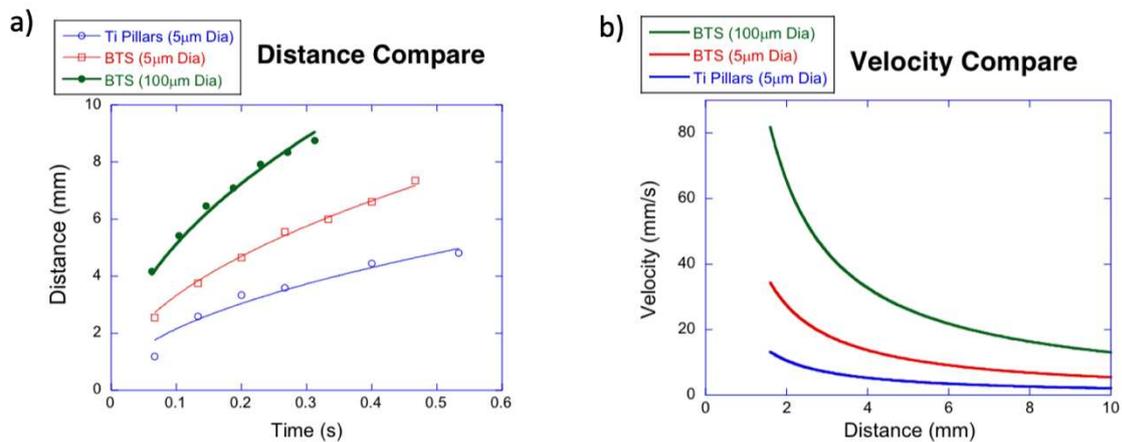


Figure 1-27 : Graphique représentant a. La distance parcourue par le liquide en fonction du temps b. la vitesse d'imprégnation calculée à partir de l'équation (1,26) en fonction de la distance parcourue par le liquide⁶⁷.

En conclusion, les recherches menées ont permis de comprendre les différents paramètres influençant le coefficient de diffusion D selon la loi de Washburn lors de l'imprégnation d'une surface rugueuse. La topographie de la surface, la viscosité du liquide et les interactions entre le liquide et la surface jouent toutes un rôle crucial dans la dynamique d'imprégnation. La rugosité de la surface peut créer des obstacles ou des canaux pour le liquide, tandis que la viscosité du liquide influence sa vitesse d'étalement. Les forces de tension superficielle entre le liquide et la surface influencent également la forme et l'étalement de la goutte. De plus, les conditions environnementales telles que la température et l'humidité peuvent affecter la viscosité du liquide et les propriétés de surface, impactant ainsi la dynamique d'imprégnation.

Cependant, un phénomène récent appelé le "zipping" a attiré une attention particulière. Il a été observé que lorsque le front liquide atteint un pilier isolé dans une colonne suivante, il se propage perpendiculairement à la direction d'étalement à une vitesse accrue par rapport au front liquide se déplaçant vers la colonne suivante. Ce comportement microscopique complexe suggère l'existence de mécanismes subtils qui influencent la propagation du liquide sur les surfaces rugueuses. Un exemple de ce comportement microscopique de "zipping" a été identifié par Sbragaglia et collab.⁶⁸, Pirat et collab.⁶⁹ et Courbain L. et collab.⁷⁰. Ce comportement, illustré dans la figure 1-27, montre que lorsque le front liquide atteint un pilier isolé dans une colonne suivante, le liquide se propage immédiatement perpendiculairement

à la direction d'étalement à une vitesse plus élevée par rapport au front liquide se déplaçant vers la colonne suivante.

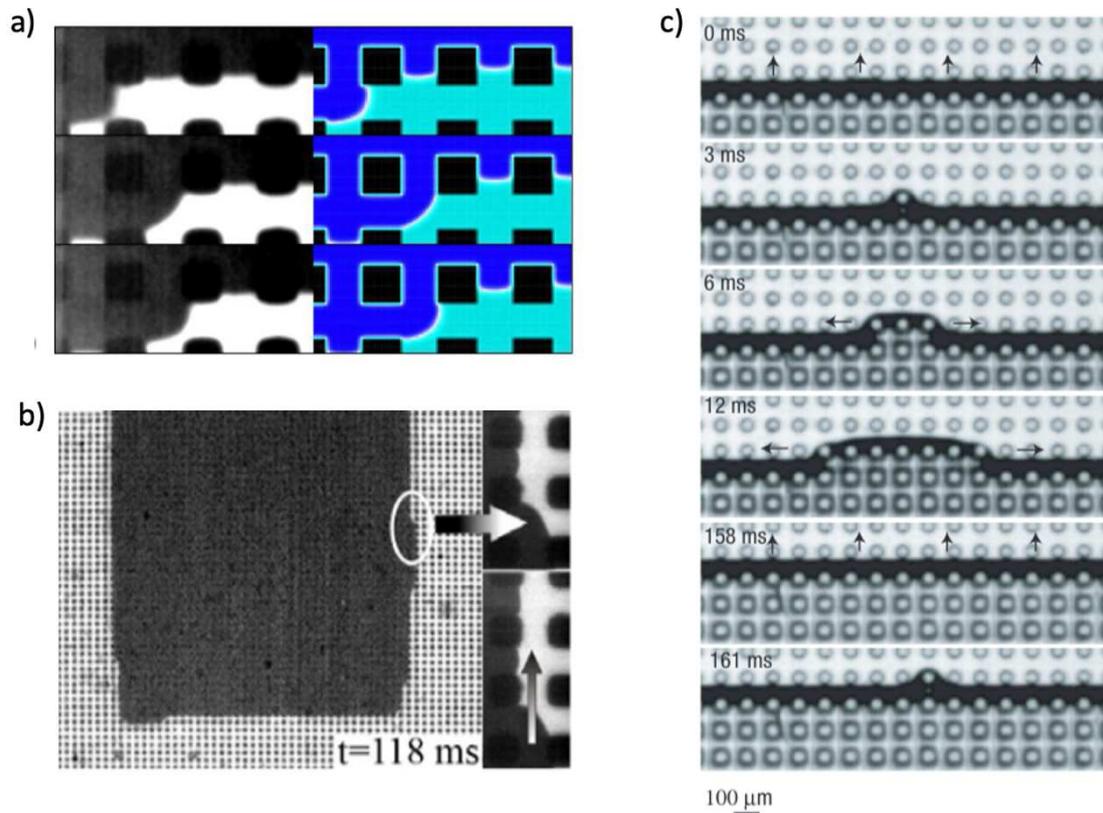


Figure 1-28 : Représentation du phénomène de zipping observé par différents auteurs : a. Sragaglia et collab. 2007⁶⁸ b. Pirat et collab. 2008⁶⁹ c. Courbain L. et collab. 2007⁷⁰.

Xiao R. et collab.⁷¹, ont observé la propagation macroscopique du liquide sur une large gamme de géométries de micropiliers (Figure 1-28a). L'imprégnation suit la loi de Washburn (Figure 1-28b). Néanmoins, ils ont observé des différences significatives des coefficients de diffusion par rapport aux valeurs théoriques⁷² dans les réseaux de piliers (Figure 1-28c).

La Figure 1-28d présente une série d'images en accéléré montrant le déplacement du front de liquide entre les colonnes de piliers, où le liquide se propage de gauche à droite. On peut clairement observer le phénomène de "zipping" où le front de liquide s'étend d'abord aux piliers supérieurs puis se propage vers le bas pour mouiller les piliers inférieurs de la colonne, ce qui crée un front de liquide incliné.

D'autres recherches antérieures ont souligné la présence d'un tel comportement microscopique complexe du liquide qui se produit entre les piliers individuels, suggérant que cela pourrait expliquer la disparité des coefficients de propagation^{68,70}.

Cependant, Xiao R. et collab.⁷¹ montrent que l'imprégnation le long de la direction de propagation n'est pas affectée par le zipping. Une fois que le front de liquide atteint et mouille un seul pilier, il commence à se déplacer localement de gauche à droite. Pendant ce temps, le zipping se poursuit vers le bas de l'image, où il détermine seulement quand le front de liquide

commence à se déplacer. Par conséquent, le déplacement du front de liquide peut être mesuré localement et étudié indépendamment du comportement de zipping.

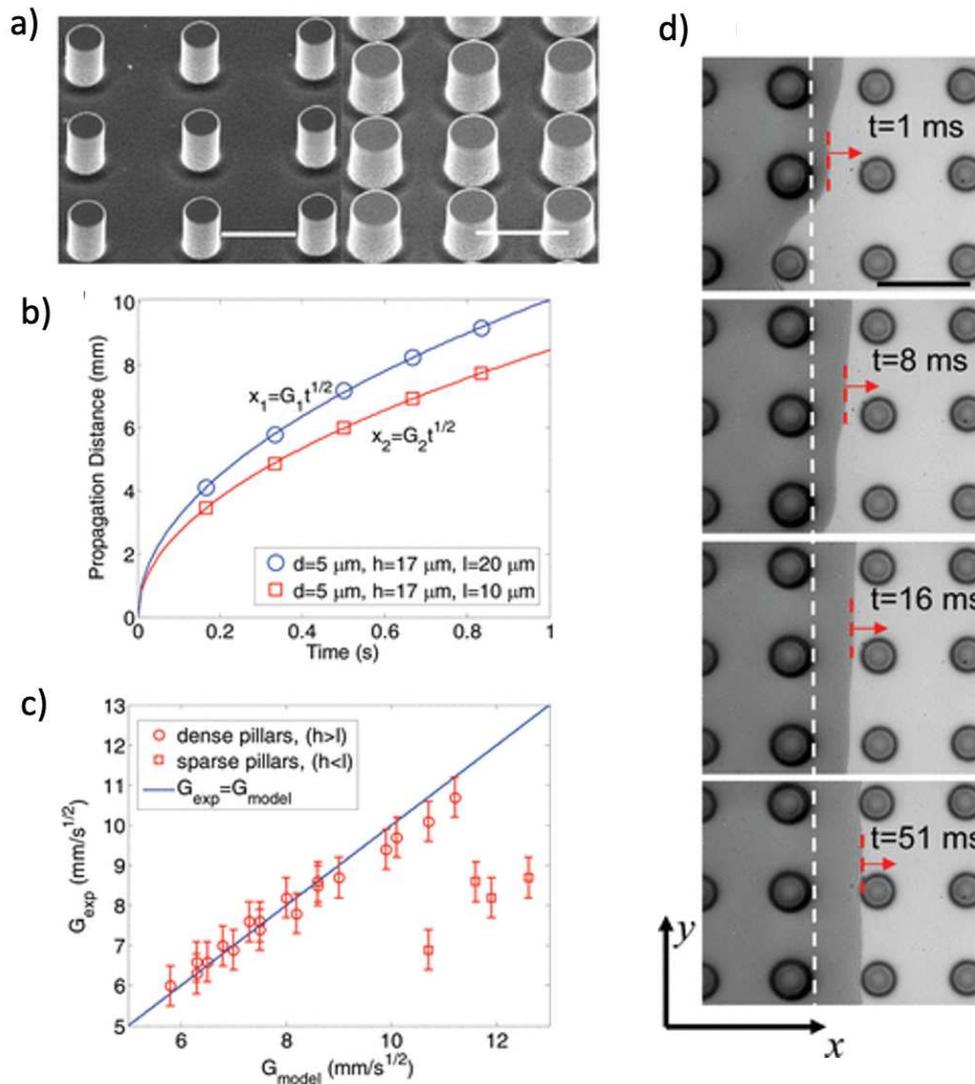


Figure 1-29 : a. Images de microscopie à balayage (MEB) de réseaux de micropiliers avec un diamètre $d = 5 \mu\text{m}$, une hauteur $h = 17 \mu\text{m}$ et une distance entre piliers de $l = 20 \mu\text{m}$ (à gauche) et $l = 10 \mu\text{m}$ (à droite). b. Représentation graphique des expériences réalisées sur les deux réseaux de micropiliers présentés dans la partie a (cercles et carrés) révèle que la distance de propagation, x , est proportionnelle à $t^{1/2}$, avec G comme coefficient de propagation. c. comparaison est effectuée entre le coefficient de propagation, G , déterminé par les expériences et la modélisation précédente sur différentes géométries. Le modèle et les expériences concordent bien pour les piliers denses ($h > l$) (cercles), mais le modèle précédent surestime les taux de propagation sur les réseaux clairsemés ($h < l$) (carrés). Les barres d'erreur ont été déterminées à partir de plusieurs expériences. d. Images en microscopie optique représentant le déplacement du front de liquide selon les deux directions⁷¹.

Dans leurs études, Xiao R. et collab.⁷¹ ont examiné le déplacement du front liquide à la fois à un niveau microscopique et macroscopique. Les résultats obtenus à l'échelle microscopique ont révélé que la distance parcourue par le liquide lors de sa propagation sur les réseaux de micropiliers en silicium était proportionnelle à la racine cinquième du temps ($s \propto t^{1/5}$). Cette

relation s'est avérée indépendante de la géométrie des micropiliers, de la distance de propagation et du type de liquide utilisé (eau ou alcool isopropylique). Les différentes configurations de micropiliers testées n'ont pas influencé la relation entre la distance balayée et le temps. Ces résultats suggèrent une dynamique de propagation cohérente et prévisible sur les surfaces à micropiliers, ce qui peut avoir des implications importantes pour la conception et l'optimisation de dispositifs et de structures utilisant de tels revêtements.

Avec une compréhension accrue de la dynamique microscopique du front liquide en propagation, les chercheurs ont étudié l'effet de ce comportement microscopique sur la propagation macroscopique. D'un point de vue macroscopique, la distance de propagation est proportionnelle à $t^{1/2}$, ce qui suggère que la propagation à l'échelle macroscopique est déterminée par l'équilibre entre la résistance visqueuse et la pression capillaire.

Néanmoins l'étude du comportement d'étalement d'une goutte de liquide sur une surface solide lisse hautement mouillable a suscité un vif intérêt depuis de nombreuses décennies. Ces dernières années les chercheurs se sont penchés sur les forces agissant sur la goutte, telles que la tension superficielle, la gravité et les forces visqueuses, afin de proposer des lois de puissance différente de celle de Washburn⁶¹, permettant de prédire l'évolution de l'imprégnation en fonction du temps.

Tanner⁷³, a réalisé des études approfondies sur l'étalement d'une petite goutte de liquide, en se concentrant sur les forces responsables de ce phénomène, telles que la tension superficielle et la viscosité. Il a ainsi proposé une loi puissance permettant de décrire l'évolution de cet étalement en fonction du temps, où $R \sim t^{1/10}$, avec R le rayon de propagation, et t représentant le temps.

Dans ses travaux, Tanner⁷³, a observé que la tension superficielle avait une influence dans le processus d'imprégnation. En effet, cette force tend à étendre la surface de la goutte et à favoriser sa propagation. Cependant, la viscosité du liquide agit comme une force de freinage, limitant l'imprégnation. Lorsque la propagation d'une grosse goutte atteint un stade avancé, principalement sous l'influence de la gravité, le rayon de la goutte augmente selon une loi de puissance $t^{1/8}$ lorsque la dissipation se produit à l'intérieur de la goutte^{74,75}, et selon une loi de puissance $t^{1/7}$ lorsqu'elle se produit près de la ligne de contact⁴³.

Lorsqu'une surface solide est texturée, sa capacité intrinsèque à être mouillée est amplifiée, transformant ainsi une surface hydrophile en une surface superhydrophile. Même une surface superhydrophobe peut se comporter comme une surface supermouillable pour les liquides à faible tension superficielle, tels que les huiles⁶⁰. Deux caractéristiques importantes du comportement d'imprégnation sur les réseaux de micropiliers ont été identifiées : la goutte peut s'étaler en films polygonaux, plutôt qu'en cercles, en fonction de la mouillabilité de la surface lisse initiale et de la géométrie des micropiliers, et le film du liquide se propage par un mécanisme de zipping à un stade avancé, où la zone mouillée s'étend en remplissant les rangées de piliers le long du bord.

Ces caractéristiques ont également été observées lorsque la goutte se mouille dans les micropiliers d'une surface superhydrophobe. Lors de cette transition de l'état de Cassie à l'état de Wenzel, des poches d'air soutenant la goutte s'effondrent [64]. Les recherches ont également porté sur l'imprégnation d'un film liquide dans des réseaux de micropiliers orientés verticalement contre la gravité⁶⁰. De plus, Reyssat et collab.⁷⁶ ont démontré que les variations géométriques de la surface solide peuvent modifier l'équation classique de Washburn⁶¹ pour le déplacement du front.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur un réseau de micropiliers superhydrophiles, la partie supérieure de la goutte s'affaisse tandis que la partie inférieure s'infiltré dans les espaces entre les piliers, formant ainsi un film frangé mince^{62,64,70}. Au fur et à mesure du processus d'étalement, la majeure partie de la goutte disparaît lorsque l'extension du film devient prédominante par rapport au flux. Bien que la vitesse d'étalement du film frangé autour de la goutte pendant l'imprégnation aux stades avancés ait déjà été étudiée^{51,70,72}, les premiers stades de l'étalement de la goutte ont été très peu étudiés.

Malgré les efforts déployés pour comparer l'avancement du film de liquide dans les deux sens, les critères permettant de déterminer si le film s'étendra par zipping ou s'il avancera radialement vers l'extérieur restent encore flous. De plus, aucune quantification de la vitesse de zipping n'a été réalisée.

Kim J. S. et collab.⁷⁷, ont été les premiers à avoir étudié le phénomène de zipping. Ils ont réalisé des expériences afin d'analyser la propagation des gouttes sur des réseaux et d'obtenir des données sur les taux d'étalement. Parallèlement, ils ont élaboré un modèle théorique visant à expliquer les phénomènes de propagation observés. Ce modèle prend en compte divers facteurs tels que l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide, la force capillaire motrice et la variation d'énergie de surface liée à l'augmentation de la surface des franges.

La Figure 1.29 présente les deux expériences menées par les chercheurs. La première expérience (a) consiste à observer le déplacement d'un film liquide formé à partir d'une goutte déposée sans réserve de liquide supplémentaire. Dans cette expérience, le film se propage à partir de la goutte initiale et s'étend sur la surface sans avoir de source de liquide externe.

La deuxième expérience (b) est réalisée en présence d'un réservoir de liquide supplémentaire. Dans ce cas, la goutte déposée sur la surface peut puiser du liquide depuis le réservoir, ce qui maintient un apport constant de liquide et favorise la propagation du film.

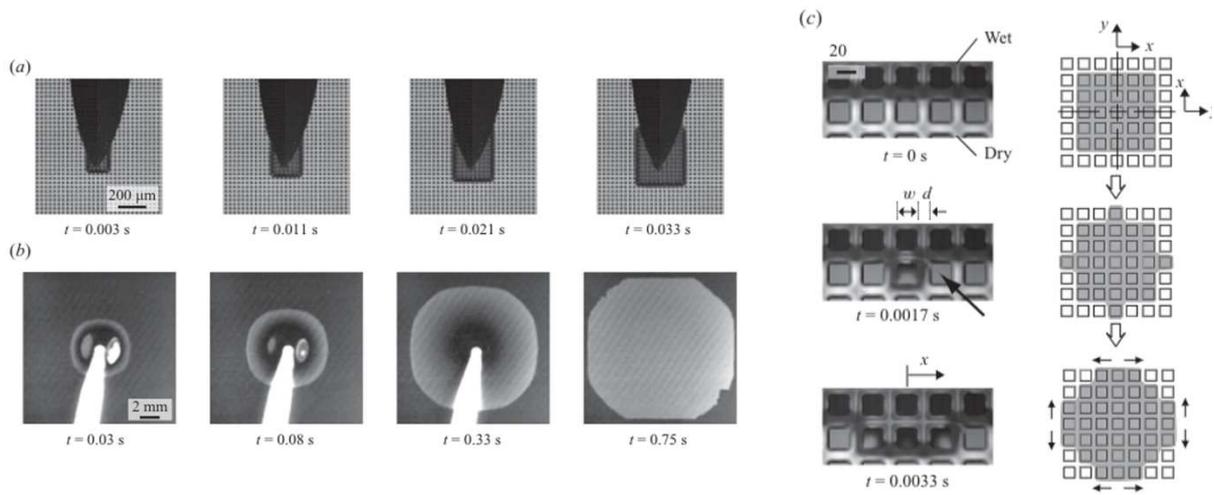


Figure 1-30 : Comparaison des comportements d'étalement des films d'eau a. en l'absence de réservoir et b. en présence d'un réservoir sur des réseaux de micropiliers identiques avec $h = 16 \mu\text{m}$, $d = 15 \mu\text{m}$ et $w = 20 \mu\text{m}$. c. Observation du zipping. Schéma de l'imprégnation à travers le mécanisme de zipping. De chaque côté, x et y désignent respectivement les directions de zipping et d'imprégnation⁶⁶.

Ils ont donc observé que lorsque le film est associé à un flux volumique (figure 1,29 b), le front circulaire du film se propage de manière à suivre une loi de puissance de $t^{1/2}$, où t représente le temps. Ce qui donne la relation suivante :

$$L \sim \left(\frac{r-1}{r} \frac{\gamma h}{\mu} \right)^{1/2} \times t^{1/2} \quad (1.29)$$

Avec L la longueur du film, r la rugosité de la surface définit par $r = \frac{1+4wh}{(w+d)^2}$, h la hauteur des piliers, w la distance entre piliers, d le diamètre, γ la tension superficielle du liquide et μ la viscosité.

Cependant, en l'absence de réservoir (figure 1.29a), le film à franges se propage ou s'étend grâce au zipping. Cela signifie que le film se répand en formant des facettes ou des surfaces planes qui se connectent et se referment les unes aux autres, permettant ainsi au film de se propager (figure 1.29c). Kim J. S. et collab.⁷⁷, ont caractérisé la distance de zipping en utilisant la relation suivante :

$$x \sim \frac{\mu h (r-1)}{\mu r y} t \quad (1.30)$$

Ils ont donc observé une loi puissance différente du cas précédent, dans ce cas le déplacement du film suit une loi $t^{\frac{1}{3}}$:

$$y \sim \left(\frac{3\gamma h (r-1)(w+d)}{\mu r} \times t \right)^{1/3} \quad (1.31)$$

Cela indique que la présence ou l'absence de flux volumique a un impact sur le comportement d'imprégnation du film dans le réseau de piliers.

De plus, il a été observé⁷⁶⁻⁷⁸ que la répartition de la masse et l'empreinte totales de la goutte suivent une loi de puissance de $t^{1/4}$, qui diffère de la loi de Washburn.

Une autre étude menée par Biresaw G. et collab.⁷⁹, montre que lorsqu'une goutte se dépose sur une surface à piliers, le comportement d'étalement est influencé par plusieurs facteurs. Contrairement à une surface lisse, où le liquide se propage uniformément, sur une surface à piliers, le liquide rencontre les piliers un par un de manière séquentielle. Cela entraîne une accélération de la frange de la goutte autour de chaque pilier, comme observé dans des études antérieures⁸⁰. Cette accélération de la frange crée une ligne de mouillage complexe de type "zipping" (figure 1.30 d,g). Pendant ce temps, les piliers flexibles se plient en raison de l'expansion du liquide. Les déflexions des extrémités indiquées par les flèches dans la Figure 1,30 b pointent toutes vers le centre de la goutte, ce qui augmente la rugosité locale et accélère l'étalement du liquide. Yuan et Zhao⁸¹ ont confirmé ces observations à travers des simulations de dynamique moléculaire. Ils ont observé que les piliers flexibles accélèrent le liquide lors de son approche et le retiennent lors de son passage, ce qui entraîne une dissipation d'énergie au niveau de la ligne de contact du film et l'apparition du zipping. De manière évidente, la propagation de la goutte sur une surface rugueuse et une surface lisse suit des lois d'échelle différentes. Bien que la propagation du film suive approximativement une loi d'échelle $l \sim t^{1/3}$ avec différentes vitesses en fonction de r (>1), le rayon d'une goutte sur une surface lisse suit une loi d'échelle $l \sim t^{1/7}$, qui est en accord avec des expériences antérieures^{59,75}.

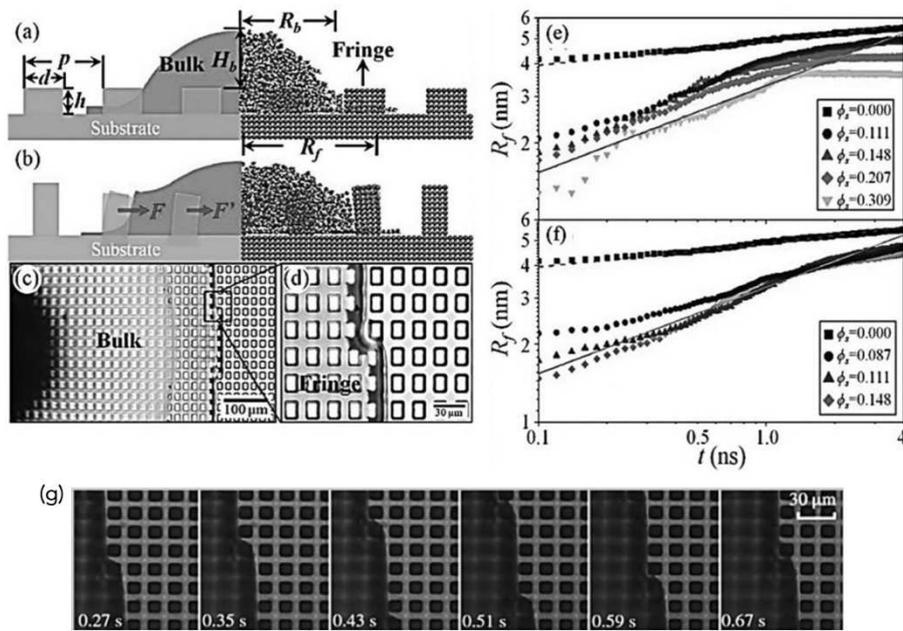


Figure 1-31 : Illustration de l'imprégnation d'une goutte : a. sur des réseaux de piliers rigides. b. sur des réseaux de piliers élastiques (PDMS). c-d. Clichés microscopique de l'imprégnation d'une goutte d'eau sur un réseau de piliers en PDMS. e-f. Évolution du rayon du film liquide en fonction du temps, les carrés noirs représentent le rayon d'une goutte se propageant sur un substrat lisse. Les lignes en pointillés et en traits pleins représentent respectivement les lois d'échelle $l \sim t^{1/7}$ et $l \sim t^{1/3}$. g. Clichés de microscopie optique de l'étalement du front de liquide sur un réseau de piliers⁷⁹.

La manière dont une goutte se propage sur un réseau de micropiliers superhydrophile diffère qualitativement de celle sur une surface lisse. Bien que de nombreuses études se soient penchées sur le comportement dynamique des gouttes de liquide d'un point de vue microscopique, la dynamique des gouttes d'un point de vue macroscopique a suscité un intérêt scientifique limité jusqu'à présent. Sur une surface solide lisse hautement mouillable, telle qu'une surface d'oxyde de silicium activée par plasma d'oxygène, une petite goutte visqueuse conserve une forme de calotte sphérique à chaque instant de son étalement^{36,82}, comme le montre la Figure 1.31a. Cependant, lorsque la goutte entre en contact avec une surface rugueuse hydrophile ou superhydrophile, la partie supérieure de la goutte s'affaisse, tandis que le film de frange pénètre dans les aspérités de la surface, comme illustré dans la Figure 1,31 b. La forme finale de la goutte est donc un film mince dont l'épaisseur et la surface sont déterminées par les structures géométriques de la surface rugueuse³⁶. Lorsqu'une goutte de liquide se propage, sa dynamique d'étalement est influencée par l'interaction entre le volume de la goutte qui se réduit et le film de frange qui s'imprègne. Le volume de la goutte joue un double rôle : il agit à la fois comme un réservoir qui fournit du liquide au film de frange et comme une région où la pression est élevée en raison de la courbure⁸³. Sur ce type de

surface, un film se forme rapidement dans les microstructures tandis que le volume de la goutte diminue au centre⁸⁴.

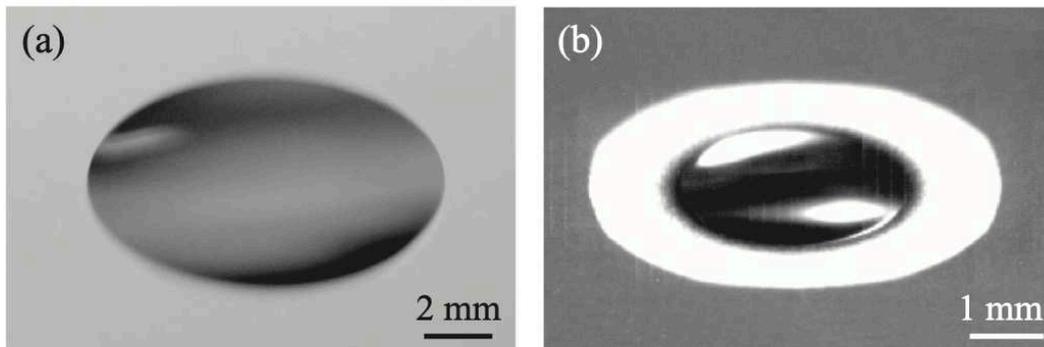


Figure 1-32 : Une goutte d’huile de silicone déposée sur une surface d’oxyde de silicium activé par plasma O₂. a. Surface lisse, le rayon de la goutte ici est de 0,62 mm. b. Surface rugueuse présentant des réseaux de piliers carrés mesurant respectivement 16, 15 et 20 μm de hauteur, largeur et espacement, le rayon de la goutte est de 0,71 mm.⁶⁶.

Kim S.J. et collab.⁸⁵, ont mesuré expérimentalement l’évolution temporelle des formes des gouttes d’eau et d’huile de silicone sur des surfaces superhydrophiles. Ils ont observé diverses lois de puissance qui décrivent la dynamique de propagation⁷⁷. Les résultats de l’étude ont révélé des différences significatives dans la propagation des gouttes sur les réseaux de micropiliers superhydrophiles par rapport aux surfaces lisses. Alors qu’une fine couche frangée pénètre rapidement dans les microstructures, la majeure partie de la goutte s’effondre au centre. L’évolution temporelle de la forme des gouttes d’eau et d’huile de silicone sur ces surfaces superhydrophiles a été minutieusement mesurée, révélant diverses lois de puissance qui décrivent leur dynamique de propagation. Initialement, le rayon de la masse augmente, mais il diminue ultérieurement en raison du drainage du volume de la goutte par capillarité. Pendant toute la durée d’étalement, le film frangé a tendance à croître de manière diffuse, avec une diffusivité effective dépendant de la tension superficielle, de la hauteur des piliers, de la viscosité et de la rugosité de la surface. La Figure 1-29 qui présente la relation entre le rayon de masse sans dimension (R_b/a) et le temps sans dimension (tU_c/a) pour différentes caractéristiques de la microtexture de surface. Les données montrent que dans les premiers stades d’étalement, toutes les courbes de rayon de masse se regroupent sur une seule courbe, indiquant une dépendance uniquement du tU_c/a et non des dimensions de la microtexture de surface. Ce phénomène est expliqué par l’équilibre entre la force motrice de propagation de la masse due à la capillarité ($F_{d,b} \sim R_b \sigma \theta^2$) et la force de résistance visqueuse $F_{r,b} \sim \mu H_b R_b (\frac{\dot{R}_b}{R_b})$. La capillarité est influencée par le rayon de masse, la tension superficielle et l’angle de contact, tandis que la résistance visqueuse dépend de la viscosité, de la hauteur des micropiliers et de la variation de vitesse du rayon de masse. La dynamique d’étalement est marquée par la mobilité du film liquide sous-jacent qui pénètre dans les espaces entre les micropiliers^{72,86}.

Aux premiers stades d'étalement, lorsque la hauteur des micropiliers est comparable au rayon de chute, le rayon de masse augmente selon une loi de puissance, $R_b/a \sim (tU_c/a)^{1/4}$.

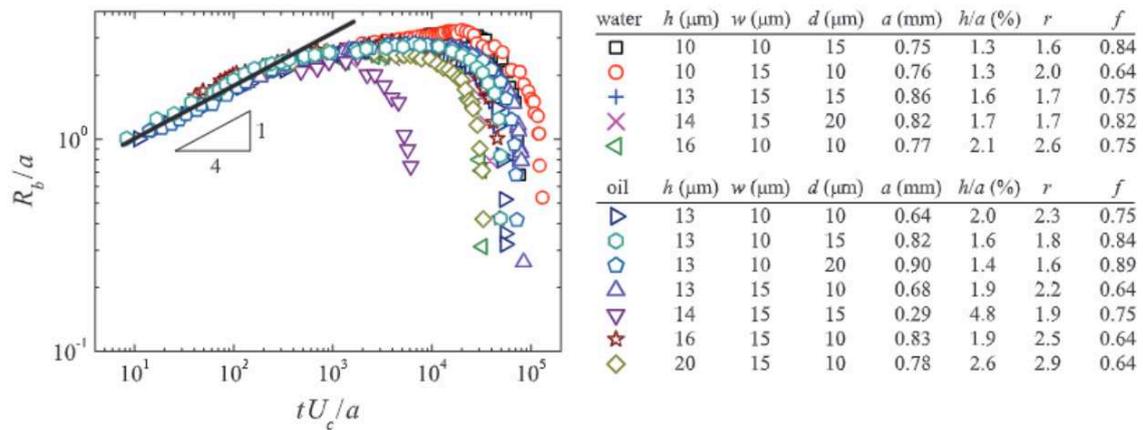


Figure 1-33 : Évolution temporelle du rayon de masse (réservoir de liquide)⁶⁶.

En conclusion, l'étude de la dynamique d'imprégnation d'une surface rugueuse met en évidence l'importance de plusieurs paramètres dans ce processus complexe. La topographie de la surface joue un rôle crucial, avec des caractéristiques telles que la rugosité, la taille et la forme des aspérités qui influencent l'interaction entre la goutte et la surface. De plus, la mouillabilité intrinsèque de la surface, qui dépend des propriétés chimiques et physiques, influence la capacité de la goutte à se propager ou à rester confinée. Les forces impliquées, telles que la tension superficielle, la gravité, la viscosité du liquide et l'élasticité du solide, jouent également un rôle crucial dans la dynamique d'imprégnation. Ces forces interagissent de manière complexe et déterminent le comportement de propagation de la goutte, y compris la vitesse d'étalement, la forme de la goutte et la formation de franges. Comprendre ces mécanismes permet de prédire et de contrôler l'imprégnation sur des surfaces rugueuses, ce qui trouve des applications potentielles dans des domaines tels que la microfluidique, les revêtements de surface, les matériaux hydrophobes/hydrophiles et les systèmes d'encapsulation de liquides.

1.4 Surfaces glissantes

La mouillabilité de surface est une propriété physico-chimique fondamentale pour les surfaces solides, ayant un impact significatif dans de nombreux domaines. Elle joue un rôle essentiel dans la conception de textiles⁸⁷ et de vêtements antitaches^{20,88}, de surfaces anti-givrage pour l'industrie aérospatiale⁸⁹, de revêtements antisalissures pour les environnements marins et médicaux, ainsi que dans la protection contre la corrosion des substrats métalliques⁹⁰.

Inspirées par la structure de la feuille de lotus, les surfaces superhydrophobes ont été largement étudiées, mais leur utilisation pratique est limitée par des problèmes tels que l'instabilité des poches d'air et des structures hiérarchiques. Pour surmonter ces limitations, des surfaces poreuses infusées de liquide glissant ont été développées, contrairement aux surfaces superhydrophobes, où trois phases de contact solide-vapeur-liquide sont présentes, une interface liquide-liquide glissante et homogène est formée en imprégnant les structures hiérarchiques avec des liquides. Wu et al.⁸⁰ ont introduit pour la première fois une surface poreuse infusée de liquide glissant inspirée des plantes carnivores plus précisément le *Nepenthes*. Ils ont infiltré un fluide chimiquement inerte et l'ont immobilisé dans un solide fonctionnalisé, poreux et texturé, présentant une faible énergie de surface, afin de former un film lubrifiant physiquement lisse et chimiquement homogène à la surface du substrat. Le processus de fabrication est illustré dans les schémas de la figure 1-34a. Bien que l'angle de contact avec l'eau (CA), associé à l'hydrophobie de surface, soit bien inférieur à 150° sur les surfaces glissantes, elles présentent une excellente répulsion des liquides, ce qui est lié à l'hystérèse de l'angle de contact (CAH) ou à l'angle de glissement (SA).

Pour fabriquer une surface glissante, trois critères de conception donnée par Wang et coll. doivent être suivis : le liquide lubrifiant doit mouiller et adhérer de manière stable au substrat, le substrat solide doit être préférentiellement mouillé par le liquide lubrifiant et non repoussé par celui-ci, et la goutte cible doit être immiscible avec le liquide lubrifiant. Le coefficient d'étalement S_{ls} décrit la mouillabilité du liquide lubrifiant sur le substrat solide et est donné par :

$$S_{ls} = \gamma_l - \gamma_s - \gamma_{ls}$$

Avec γ_l la tension de surface du liquide lubrifiant, γ_s la tension de surface du substrat solide, et γ_{ls} la tension interfaciale entre le lubrifiant et le substrat, lorsque $S_{ls} > 0$, le liquide lubrifiant adhère au substrat solide. Les effets des gouttelettes (d) se déposant sur une surface LIS sont décrits par le coefficient d'étalement. Les gouttelettes (d) qui se déposent sur la surface LIS donnent lieu au coefficient d'étalement S_{ld} du liquide lubrifiant (l) sur le substrat solide rugueux, défini par l'équation

$$S_{ld} = \gamma_l - \gamma_d - \gamma_{ld}$$

où γ_l, γ_d et γ_{ld} représentent respectivement la tension de surface du lubrifiant, de la gouttelette et la tension interfaciale entre le lubrifiant et la gouttelette. Dans les conditions où $S_{ld} > 0$, la goutte est enveloppée par le liquide lubrifiant sur la surface glissante comme représenté sur la figure 1-34b.

Schellenberger F et al.⁹¹ ont dérivé théoriquement plusieurs configurations de mouillage stables en fonction des tensions interfaciales, de la rugosité et de la fraction solide, dont quatre sont présentées dans les figures 1-34c.^{84,92} Une goutte peut reposer à la surface du lubrifiant, ou s'enfoncer dans le lubrifiant et reposer sur les piliers. Comprendre la nature dynamique de cette interaction serait crucial dans la conception des surfaces glissantes.

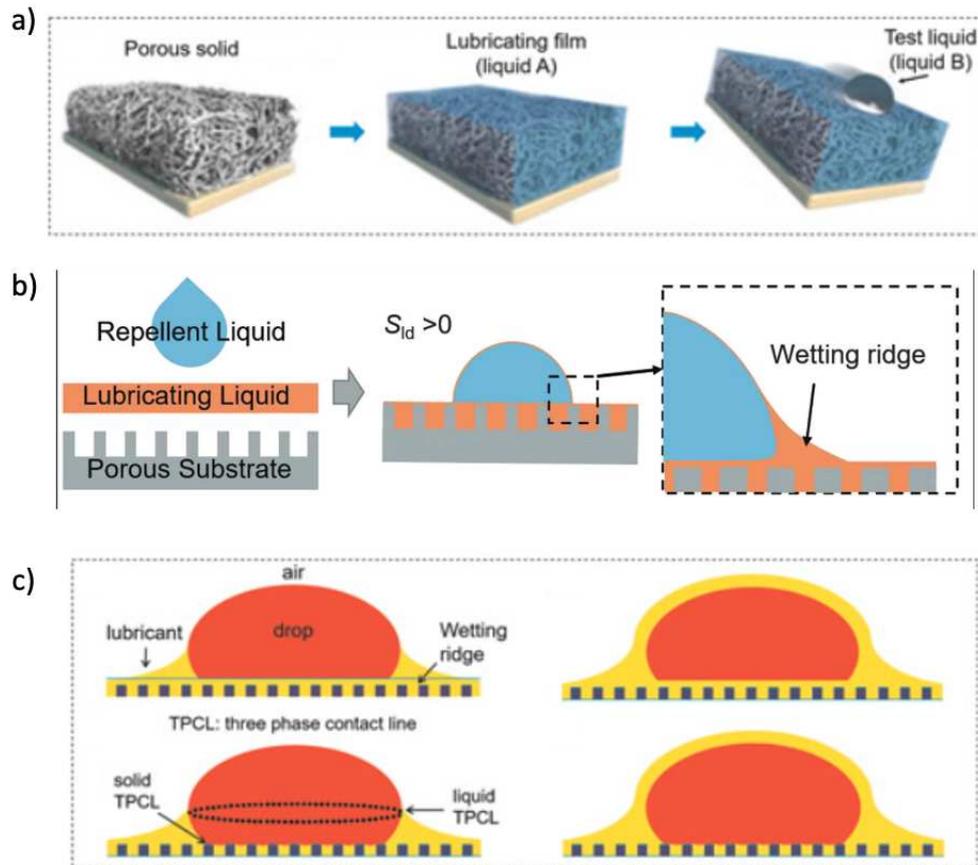


Figure 1-34 : a. Schémas de la fabrication d'une surface glissante imprégnée de liquide en infiltrant un solide poreux/texturé fonctionnalisée avec un liquide inerte chimiquement et à faible énergie de surface pour former un film lubrifiant physiquement lisse et chimiquement homogène à la surface du substrat⁹³. b. Le système de manipulation se compose d'une gouttelette répulsive, d'un liquide lubrifiant et d'un substrat poreux. Lorsque S_{1d} (d) > 0 , la gouttelette sur la surface glissante imprégnée de liquide est enveloppée par le lubrifiant et un rebord mouillant se forme autour de la gouttelette⁹⁴. c. Illustrations schématiques des configurations possibles de mouillage d'une surface texturée imprégnée de lubrifiant glissant⁹¹.

1.4.1 Comportement des gouttes sur surfaces glissantes :

Lorsqu'une minuscule goutte de liquide est posée sur une surface solide, plane, il faut généralement que cette surface soit inclinée au-delà d'un certain angle critique, pour que la goutte glisse le long de la surface. Cependant, sur les surfaces texturées spécialement traitées avec un lubrifiant, que l'on appelle surfaces glissantes, les gouttelettes de presque tous les types de liquides peuvent aisément glisser, même lorsque la surface est inclinée de seulement quelques degrés.

Bien que les mécanismes sous-jacents par lesquels le lubrifiant altère les propriétés statiques et dynamiques de la goutte ne soient pas complètement élucidés, cela s'explique par l'interface entre la goutte et le lubrifiant qui demeure invisible. Les gouttelettes glissent en douceur sur ces surfaces glissantes en raison des angles de contact apparents élevés entre la goutte et la surface, et généralement d'une tension interfaciale entre les gouttes de lubrifiant inférieure à celle entre les gouttes d'air.

Sur une surface texturée imprégnée de lubrifiant, Smith et al.⁹⁵ ont théoriquement dérivé douze configurations de mouillage thermodynamiques stables en fonction des tensions interfaciales, de la rugosité et de la fraction solide. Nous nous concentrons ici sur les configurations qui favorisent un comportement glissant, c'est-à-dire celles où la goutte ne mouille pas le substrat. La goutte peut reposer au-dessus du lubrifiant, elle peut s'enfoncer dans le lubrifiant et reposer sur les protubérances (Figure 1-34c), ou elle peut pénétrer dans le substrat texturé, remplaçant ainsi le lubrifiant. Soit le lubrifiant enveloppe la goutte, soit la goutte s'enfonce dans le lubrifiant jusqu'à une certaine hauteur, à partir de laquelle le lubrifiant forme un rebord de mouillage annulaire autour de la goutte qui est soulevé au-dessus du substrat (Figure 1-34c).

Les surfaces glissantes partagent des similitudes avec les surfaces superhydrophobes, mais deux distinctions majeures sont à noter : les gouttes sur les surfaces glissantes sont encerclées par un rebord de mouillage dont la hauteur peut être ajustée, et l'air présent sous la goutte sur une surface superhydrophobe est remplacé par du lubrifiant sur une surface glissante. Les recherches menées par Mc Hale et coll.⁹⁶ portent sur le comportement d'une goutte sur une surface imprégnée de liquide (LIS). La goutte sur le LIS présente une crête d'humectation (Figure 1-35), ce qui rend la notion d'angle de contact plus complexe. Selon les tensions interfaciales en jeu, différentes configurations de ligne de contact à trois phases peuvent se produire : une ligne de contact à trois phases solides où le substrat, la goutte et le lubrifiant (c'est-à-dire le liquide d'infusion) se rencontrent, ou une ligne de contact à trois phases liquide au sommet de la crête d'humectations où le gaz, la goutte et le lubrifiant se rencontrent. Dans certains cas, les deux types de lignes de contact peuvent coexister, et dans d'autres cas, aucune ligne de contact à trois phases ne se forme. Cela dépend des propriétés d'interface entre les substances en présence⁹¹.

Lorsqu'une surface est complètement immergée (par exemple, plongée dans un liquide), il n'y a pas de ligne de contact à trois phases impliquant un solide. En revanche, dans le cas d'une goutte "masquée" (c'est-à-dire, lorsque la goutte est recouverte par quelque chose), il n'y a pas de ligne de contact à trois phases impliquant un liquide à la surface de la goutte. Cependant, Guan et coll.^{97,98} ont démontré que même dans ces situations, on peut définir un angle de contact apparent, θ_{app} , en mesurant l'angle au point où le profil de la goutte a une inflexion au sommet de la crête d'humectations.

En outre, il y a trois angles de Neumann, θ_D , θ_G et θ_L , qui font référence respectivement à la goutte, au gaz et au lubrifiant. Ces angles sont liés aux tensions à l'interface entre les différentes phases. Plus précisément, les relations qui les relient sont

$$\frac{\gamma_{LD}}{\sin \theta_G} = \frac{\gamma_{DG}}{\sin \theta_L} = \frac{\gamma_{LG}}{\sin \theta_D} \quad (1.32)$$

Lorsque le coefficient d'étalement est positif ($S_{LD(G)} > 0$), cela signifie qu'une fine couche de lubrifiant peut se propager sur l'interface entre la goutte et le gaz, recouvrant ainsi partiellement la goutte. Par conséquent, la tension interfaciale entre la goutte et le gaz, notée γ_{DG} , est remplacée par la somme des tensions interfaciales entre la goutte et le liquide d'infusion, ainsi que celle entre le liquide d'infusion et le gaz, soit ($\gamma_{LD} + \gamma_{LG}$). Cette propriété peut avoir des conséquences importantes pour le comportement de la goutte.

Semprebon et coll.⁹⁹, ont étudié l'angle de contact apparent d'une goutte en présence de crêtes d'humectations contrôlées par les pressions de Laplace. Ces pressions, représentées par ΔP_{LG} et ΔP_{DG} , dépendent respectivement des volumes du lubrifiant et de la goutte. Les chercheurs ont mis au point une équation mathématique pour calculer cet angle de contact apparent, noté θ_{app} . Pour interpréter leurs résultats, ils ont introduit le concept d'une tension interfaciale effective, $\gamma_{[LIS]f}$, entre la surface glissante (LIS) et un fluide non miscible, noté f.

En considérant la surface LIS, les chercheurs l'ont envisagée comme étant composée de deux parties : une fraction de surface solide, φ_s , et une fraction de surface liquide infusée, ($1 - \varphi_s$). Ils ont alors établi une équation de type Cassie-Baxter :

$$\gamma_{[LIS]f} = \varphi_s \gamma_{sf} + (1 - \varphi_s) \gamma_{lf} \quad (1.33)$$

où γ_{sf} et γ_{lf} représentent les tensions interfaciales entre le solide et le fluide, ainsi que le liquide et le fluide. Le fluide f peut représenter divers éléments tels que le gaz, l'air, la vapeur (G), l'eau, une goutte (D) ou un lubrifiant, un liquide d'infusion (L).

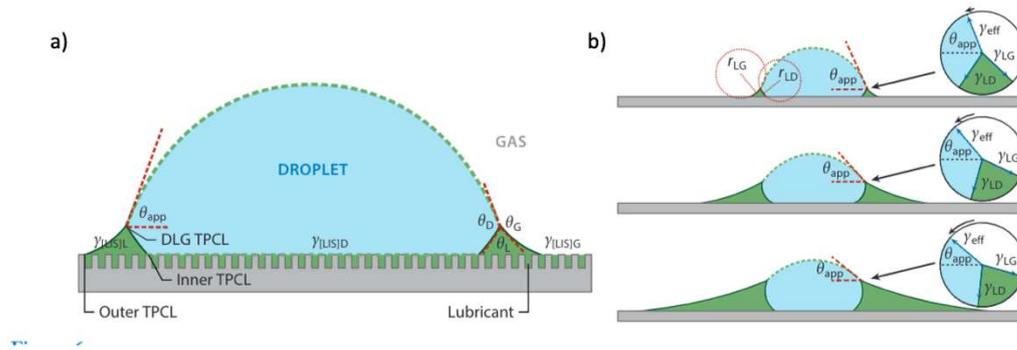


Figure 1-35 : Une gouttelette sur une surface imprégnée de liquide (LIS). (a) L'angle de contact apparent (θ_{app}) défini au niveau de la ligne de contact à trois phases entre la goutte (D), le lubrifiant (L) et le gaz (G). Le contour en pointillés de la goutte montre un éventuel enrobage par le lubrifiant. (b) La hauteur du bord mouillant et la rotation du triangle de Neumann augmentent avec la pression du film de lubrifiant par rapport à la goutte, réduisant ainsi θ_{app} ⁹⁹.

Il faut noter $\gamma_{[LIS]f}$ peut être étendue de manière plus générale pour englober les combinaisons Cassie -Wenzel des deux tensions interfaciales. Cette généralisation donne lieu à différents paramètres de fraction de surface et de rugosité pour l'interface LIS en fonction des différents fluides en présence. Notamment, lorsque la fraction de surface solide, $\varphi_s = 0$, la surface est caractérisée par un film continu de lubrifiant en contact avec le fluide f, même en présence de texture sous-jacente. Dans des cas où la crête d'humectations devient extrêmement petite, cela correspond à une pression de lubrifiant considérablement grande et négative par rapport à la pression de Laplace dans la goutte d'eau. En d'autres termes, lorsque la relation $\frac{\Delta P_{DG}}{\Delta P_{LG}} \approx 0$, l'angle de contact apparent θ_{app}^s :

$$\cos \theta_{app}^s = \frac{\gamma_{[LIS]G} - \gamma_{[LIS]D}}{\gamma_{eff}} \quad (1.34)$$

Ici γ_{eff} prend deux valeurs différentes selon le comportement de la goutte, dans le cas où la goutte, n'est pas couverte de lubrifiant $\gamma_{eff} = \gamma_{DG}$, sinon $\gamma_{eff} = \gamma_{LD} + \gamma_{LG}$.

En conclusion, la caractéristique glissante de la surface LIS repose sur la présence d'une couche de liquide lubrifiant recouvrant la surface texturée. La quantité de lubrifiant joue un rôle essentiel dans la détermination de la glissance de la surface, car une couche plus mince peut entraîner une augmentation significative de l'hystérésis et immobiliser la gouttelette. Pour réguler cette caractéristique glissante, des substrats poreux déformables réagissant à des forces mécaniques ou des matériaux poreux réagissant à des stimuli externes tels que la lumière, l'électricité, la chaleur et le champ magnétique peuvent être utilisés pour ajuster la structure de la surface¹⁰⁰. Les propriétés interfaciales du liquide lubrifiant peuvent également influencer le mouvement des gouttelettes. Par exemple, un liquide lubrifiant qui subit une

transition liquide-solide à basse température peut altérer la glissance de la surface. Cette transition réversible entre les états liquide et solide permet de passer d'une surface glissante à une surface non glissante, offrant ainsi un moyen de manipulation des gouttelettes. Différentes méthodes d'actionnement ont été explorées pour induire cette transition liquide-solide, permettant ainsi un contrôle à distance de la glissance de la surface et, par conséquent, du mouvement des gouttelettes. L'interaction entre le liquide lubrifiant et le liquide de contact peut également jouer un rôle crucial, confinant les gouttelettes grâce à une couche d'emballage formée par le lubrifiant¹⁰¹.

1.4.2 Manipulation des gouttes sur surfaces glissantes

La manipulation des gouttelettes fait référence à la capacité de contrôler les mouvements et les comportements de petites gouttelettes de liquide. Les surfaces glissantes et bioinspirées (LIS) sont conçues pour imiter les propriétés des surfaces naturelles, telles que la peau de certains animaux ou les feuilles des plantes, afin de créer des surfaces extrêmement glissantes repoussant l'eau. La manipulation intelligente des gouttelettes sur ces surfaces glissantes et bioinspirées englobe la capacité de gérer avec une grande efficacité, flexibilité et programmabilité les mouvements et les comportements des gouttelettes^{100,102}. Cette forme de manipulation revêt une importance significative dans divers domaines tels que les sciences biomédicales et l'ingénierie, où elle trouve des applications dans la lutte contre la contamination biologique, la gestion des agents pathogènes, la biodétection et le développement de la microfluidique numérique. La compréhension des principes de conception des matériaux ou systèmes dédiés à la manipulation des gouttelettes sur les surfaces LIS permet aux chercheurs de concevoir de nouvelles approches pour cette manipulation¹⁰³.

Dans cette partie nous allons explorer les avancées récentes en matière de manipulation des gouttelettes sur des surfaces glissantes et bioinspirées (LIS). Nous allons citer diverses méthodes intelligentes de manipulation des gouttelettes basées sur des stimuli externes variés, comme la température, la lumière et les ondes électriques, magnétiques et acoustiques. Ces méthodes sont examinées en profondeur pour mettre en évidence leurs avantages et leurs limites.

Une des méthodes citées dans la littérature pour la manipulation des gouttes est l'utilisation des contraintes mécaniques, une étude menée par Yao et al.¹⁰⁴, illustre la faisabilité d'un contrôle mécanoréactif des surfaces LIS en modifiant le mouillage et la mobilité des gouttelettes grâce à l'infiltration de lubrifiant dans une matrice poreuse extensible fixée à une base élastique en polydiméthylsiloxane (PDMS). Ils expliquent comment la déformation du substrat peut entraîner une répartition différente du lubrifiant au sein du substrat poreux, influant ainsi sur l'interaction gouttelette-substrat. La figure 1-36a présente une gouttelette glissant aisément sur un substrat incliné lorsque ce dernier est en état lisse et détendu, mais demeurant ancrée aux textures fluidiques lorsque le substrat est étiré. Ils soulignent que la

modification de la taille des pores due à la déformation du substrat crée avec succès une zone rugueuse sur une surface normalement exempte de défauts, ce qui peut être exploité pour la manipulation des gouttelettes. Les auteurs relèvent que cette stratégie de surfaces mécanosensibles a été appliquée avec succès dans divers contextes, tels que la prévention du givrage, les conduites de transport de carburant et les systèmes microfluidiques. De plus, ils notent que cette approche a suscité l'intérêt de nombreuses études ultérieures visant à ajuster l'état des pores en réponse à des stimulations externes afin de faciliter la manipulation des gouttelettes^{105 106}.

Wang et al.¹⁰⁶ ont élaboré un copolymère fluoré en utilisant des matériaux tels que le méthacrylate de dodécafluoroheptyle (DFMA), le méthacrylate de lauryle (LMA) et l'acrylate d'isobornyle (IBOA), qui ont été ensuite infusés avec du perfluoropolyéther (PFPE) pour permettre une manipulation en temps réel du glissement et de l'épinglage des gouttelettes. Ce polymère synthétisé présentait une déformabilité élastique et ajustable, ce qui signifie qu'il pouvait être étiré et comprimé sans perdre sa forme originale (figure 1.36b). Le contrôle à distance du motif de surface et de la mouillabilité sur le trajet de déplacement des gouttelettes, assuré par ce polymère réactif aux contraintes mécaniques qui sont les polymères à mémoire de forme (SMP), s'est révélé utile pour la manipulation des gouttelettes, offrant ainsi la possibilité de déplacer et de contrôler ces dernières au moyen de surfaces SMP. De manière similaire, Luo et al.¹⁰⁷ ont développé un SMP infusé de PFPE destiné à faciliter le glissement de gouttelettes à commutation isotrope/anisotrope. Ils ont fabriqué le SMP en utilisant de l'éther diglycidyle de résine époxy de type bisphénol A (DGEBA), de la m-xylylènediamine (MXDA) et de la n-octylamine (OA). Dans leur système, le mouvement reprogrammable des gouttelettes peut être obtenu en pressant des modèles et en récupérant la chaleur, ce qui signifie que les gouttelettes peuvent être déplacées et contrôlées à l'aide de surfaces SMP qui peuvent être reprogrammées à la demande(figure1.36c).

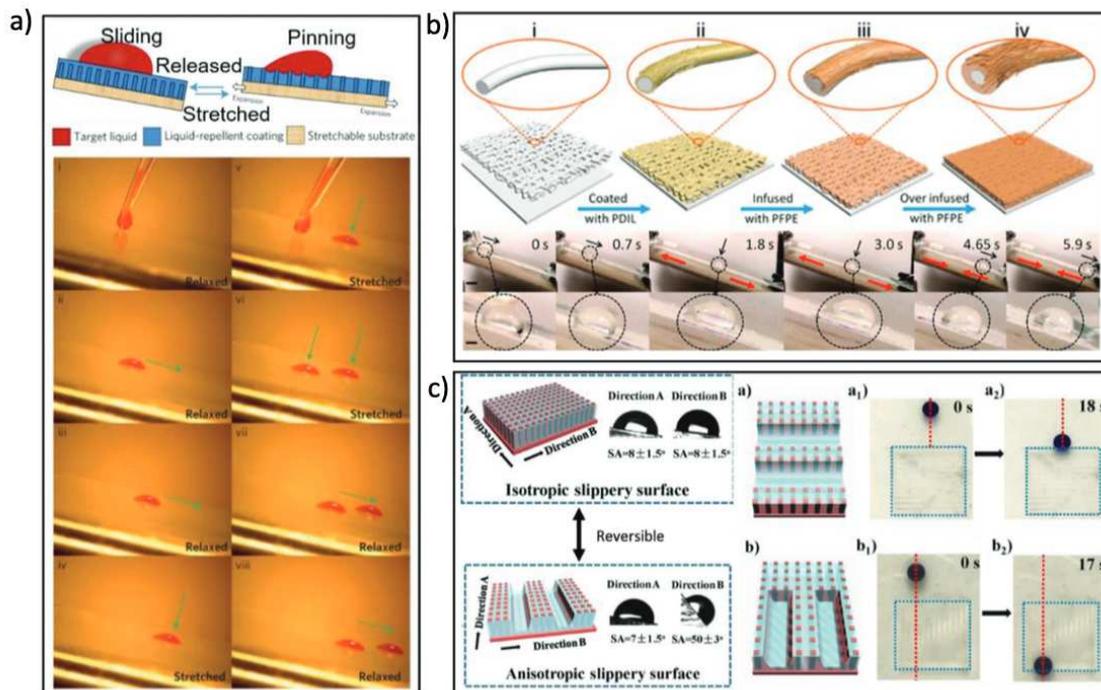


Figure 1-36 : Manipulation de gouttelettes grâce aux contraintes mécaniques sur les surfaces glissantes imprégnées de liquide (LIS). a) Schémas d'une gouttelette sur des films poreux infusés de liquide modifiant sa mobilité de glissement à l'épingleage (en haut) ; Images représentatives de la mobilité des gouttelettes d'huile contrôlée par étirement sur une surface lisse et dynamique (en bas)¹⁰⁴. b) Réalisation de la membrane composite (en haut), en appliquant des contraintes puis les relâchant, une gouttelette de 30 μ L glisse sur la surface (en bas)¹⁰⁶. c) Schémas de conception des tableaux polymères à mémoire de forme glissants (à gauche), et démonstration du contrôle du mouvement des gouttelettes à la surface en tant que plateforme reprogrammable (à droite)¹⁰⁷.

La manipulation des gouttelettes par stimulation électrique fait référence à l'utilisation de signaux électriques pour contrôler le mouvement et le comportement des gouttelettes sur une surface.

Cette approche est considérée est beaucoup utilisé dans la littérature, car elle offre un haut degré d'efficacité et de flexibilité dans la manipulation des gouttelettes¹⁰⁸, permettant une distribution, un mélange, une fusion et une division précis des gouttelettes.

L'électromouillage sur diélectrique (EWOD) est l'une des principales techniques utilisées pour la manipulation des gouttelettes par des stimuli électriques¹⁰⁹.

L'EWOD fonctionne en utilisant la force électrostatique pour ajuster la mouillabilité des gouttelettes sur une surface solide conductrice¹¹⁰.

Lorsqu'une tension électrique est appliquée à la surface, elle crée un champ électrique qui modifie la tension superficielle de la gouttelette, la faisant bouger ou changer de forme.

Cette technique a été largement utilisée dans diverses applications, notamment la microfluidique, les dispositifs de laboratoire sur puce et la recherche biomédicale.

L'étude menée par Wang et al.¹⁰⁰, met en avant une éponge en graphène à mémoire de forme qui a été imprégnée de lubrifiant et qui présente une gamme de propriétés souhaitables telles

que la superélasticité, une robustesse élevée et une conductivité électrique notable. L'objectif principal de cette étude réside dans l'application d'un champ électrique afin de réguler la mouillabilité de l'éponge, induisant ainsi des modifications dans l'état d'imprégnation du lubrifiant. Les chercheurs ont noté qu'en présence d'une stimulation externe, la gouttelette s'ancre à la surface de l'éponge dans un état étendu, et dès que le lubrifiant provenant de l'éponge comprimée atteignait une surface lubrifiée, la gouttelette commençait à glisser (figure 1.37a). Cette éponge en graphène à mémoire de forme imprégnée de lubrifiant démontrait une réversibilité appréciable, une réponse rapide et une modulation simple et durable, ce qui la positionne comme un matériau de surface intelligent de grande importance pour les canaux microfluidiques et les applications robotiques en matière de manipulation de gouttelettes.

Une autre étude menée par Hardt et al.⁴⁸ a observé avec succès le retrait de gouttelettes spécifiques dans un réseau de gouttelettes en utilisant une méthode basée sur la force dipolaire répulsive. La force dipolaire répulsive, une force intermoléculaire entre des molécules dotées de moments dipolaires permanents, les amène à se repousser mutuellement. Dans ce contexte, les gouttelettes ont été manipulées en appliquant un champ électrique au réseau de gouttelettes pour générer une force dipolaire répulsive. Sous l'effet du champ électrique, les gouttelettes se sont alignées dans une direction donnée, puis le champ a été désactivé, provoquant leur éloignement mutuel dû à la répulsion (figure 1.37b). Cette méthode de manipulation des gouttelettes présente des perspectives prometteuses en microfluidique numérique, où un contrôle minutieux du mouvement des gouttelettes est essentiel pour diverses applications en sciences biomédicales et en ingénierie. Le succès de cette méthode démontre la viabilité de l'utilisation de forces intermoléculaires pour manipuler des gouttelettes sur des surfaces glissantes bioinspirées, reconnues pour leurs propriétés interfaciales remarquables et de plus en plus étudiées pour la manipulation des gouttelettes.

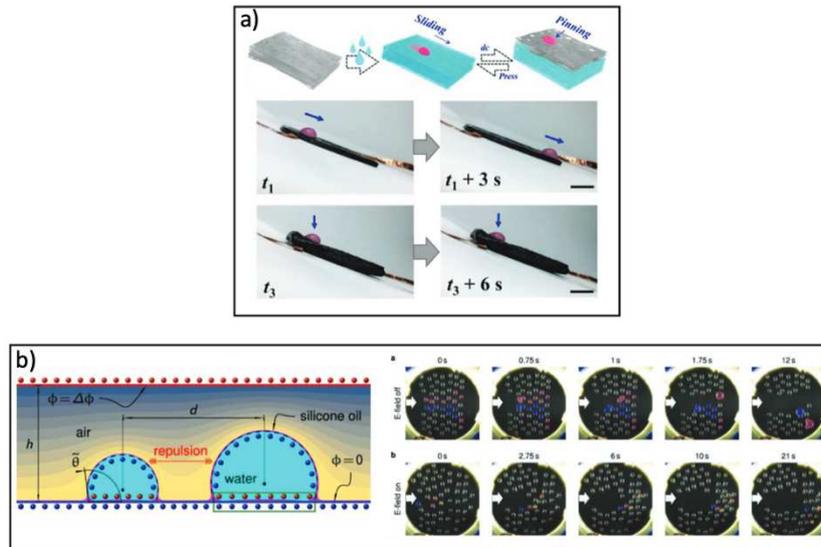


Figure 1-37 : Manipulation de gouttelettes sur surfaces glissantes par des stimuli électriques. A) Images représentatives d'une gouttelette glissante puis s'épingleant à la surface du film en graphène/TPI compressé avec remplissage d'huile perfluorée¹⁰⁶. b) Illustration schématique de la répulsion électrostatique (gauche). Coalescence contrôlée de gouttelettes lorsque le champ électrique est désactivé (en haut à droite) et suppression de la coalescence des gouttelettes lorsqu'une haute tension de 5,5 kV est appliquée (en bas à droite). Les flèches blanches indiquent la direction de l'écoulement latéral de l'air¹¹¹.

La manipulation magnétique des gouttelettes se caractérise par sa réactivité rapide, sa simplicité et son absence de contact direct. Les plateformes conçues pour cette manipulation ont démontré leur applicabilité dans des contextes *in situ*, ce qui en fait des outils précieux pour les sciences biomédicales et l'ingénierie. Une approche largement adoptée pour exercer un contrôle magnétique sur des surfaces glissantes implique l'association de particules magnétiques avec des polymères. Grâce à l'application d'un champ magnétique externe, il est possible d'induire une déformation des substrats, modifiant ainsi la distribution du lubrifiant liquide à la surface. La figure 1.38a montre une surface hydrophobe, poreuse et imprégnée d'huile perfluorée, constituée de PDMS et de fer carbonyle, crée un environnement favorable au glissement des gouttelettes. L'introduction d'un aimant sous la surface provoque l'élévation du réseau de micropiliers, induisant une augmentation de l'hystérésis de surface et immobilisant ainsi les gouttelettes. En supprimant les micropiliers, les gouttelettes retrouvent leur capacité à glisser sur la surface¹⁰⁰.

Demirörs et collab¹¹² ont mis au point un tapis magnétique souple destiné à la manipulation de gouttelettes. Ce tapis était constitué de piliers souples magnétisés en permanence, intégrés dans une matrice en silicone et incorporant des particules de NdFeB. Ils ont injecté un liquide hydrophobe, notamment de l'huile de silicone et un ferrofluide à base d'huile minérale, sur ce substrat. En utilisant un motif magnétique sous le tapis, ils ont pu contrôler la rotation angulaire des piliers et ainsi déplacer les gouttelettes (figure 1.38b). Bien que des approches d'actionnement magnétique basées sur des micropiliers pour la manipulation des gouttelettes aient été rapportées ces dernières années, elles font face à des défis liés au

contrôle à longue distance et à grande vitesse du transport, à la localisation précise des gouttelettes et au mélange efficace entre elles. En dehors de l'utilisation des micropiliers, la morphologie de surface isotrope/anisotrope peut également servir au guidage des gouttelettes. La déformation macroscopique du substrat permet en effet un mouvement guidé par la gravité. Des surfaces glissantes sensibles au magnétisme, utilisant des micropiliers, ont été mises en évidence pour la manipulation de gouttelettes, mais elles rencontrent des difficultés en termes d'efficacité de mélange des gouttelettes et de précision de leur localisation.

Récemment, le ferrofluide a démontré un potentiel considérable pour la manipulation de gouttelettes, agissant en quelque sorte comme des agents robotiques magnétiques. En utilisant le ferrofluide comme lubrifiant à infuser, le système de contrôle interagit de manière synergique avec le champ magnétique contrôlable, créant ainsi une méthode efficace pour la manipulation des gouttelettes¹⁰⁹. De plus, le ferrofluide conserve d'excellentes propriétés de résistance à la salissure ainsi qu'une faible énergie de surface, ce qui en fait un matériau idéal pour les applications biomédicales. L'intégration du ferrofluide dans la manipulation des gouttelettes a ouvert de nouvelles perspectives pour le transport précis et efficace ainsi que le mélange des gouttelettes. Cette approche offre le potentiel de résoudre les problèmes rencontrés par les techniques d'actionnement magnétique basées sur des micropiliers, notamment le contrôle rapide à longue portée du transport et la localisation précise des gouttelettes^{113,114}. L'adoption du ferrofluide dans la manipulation des gouttelettes a également engendré le développement de nouvelles méthodes, comme l'actionnement magnétique assisté par crête mouillée (WRAP), qui présente une grande polyvalence pour les gouttelettes de diverses compositions¹¹⁵.

Zhang et al.¹¹⁵ ont rapporté une méthode d'activation magnétique programmée assistée par crête mouillée (WRAP) (Figure 1.38c1) basée sur le principe de l'activation de gouttelettes portées par une crête mouillée en présence d'un champ magnétique externe. Ils ont démontré que la méthode WRAP présente une grande universalité pour les gouttelettes avec différentes compositions (Figure 1.32c2).

Entre autres, la réponse rapide aux stimuli externes rend l'activation magnétique adaptée à la manipulation rapide et flexible des gouttelettes. Cependant, les particules magnétiques utilisées pour la magnétisation ont généralement une couleur sombre inhérente, ce qui est indésirable pour la biosensibilité si un changement de couleur est un facteur différenciateur.

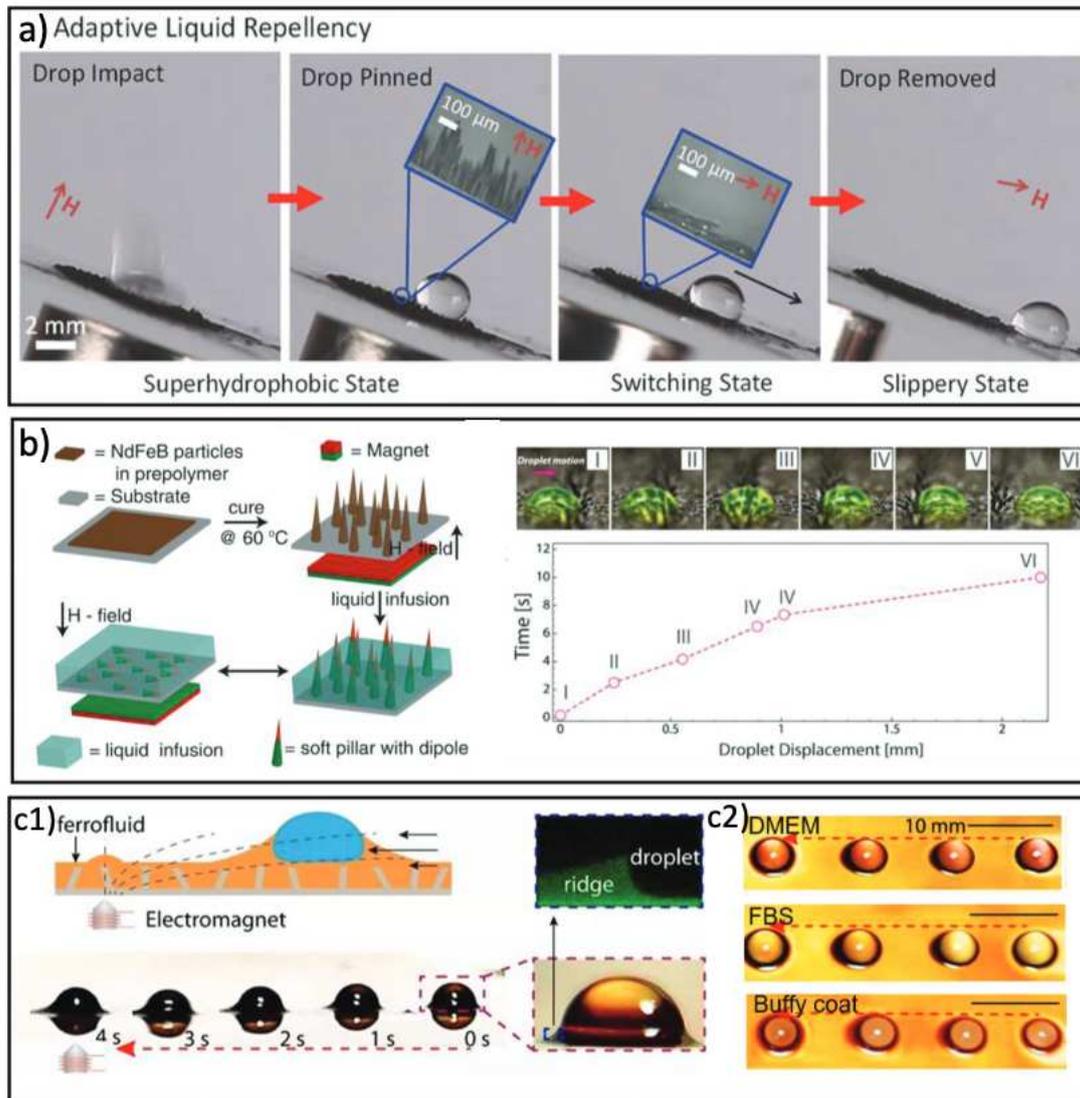


Figure 1-38 : Manipulation de gouttelettes sur surfaces glissantes bioinspirées (LIS) basée sur des stimuli magnétiques. a) Passage des LIS d'un état superhydrophobe à un état glissant sous l'effet d'un champ magnétique externe pour le contrôle du mouvement et de l'épinglage des gouttelettes.¹¹⁶ . b. Schéma de la fabrication des tapis magnétiques souples (en haut) et du mouvement des gouttelettes à différents états contrôlés par un champ magnétique (Demirörs et coll. 2021). c.1) Actuation magnétique programmée assistée par crête mouillée (WRAP) pour la manipulation des gouttelettes. c.2) L'aptitude de WRAP à être appliqué universellement pour manipuler différentes compositions de gouttelettes (DMEM/FBS/Buffy coat)⁵.

En résumé, la manipulation des gouttelettes, qui englobe la maîtrise du mouvement et du comportement de petites gouttelettes de liquide, revêt une importance capitale pour une multitude d'applications en sciences biomédicales et en ingénierie, incluant l'administration de médicaments, la microfluidique et la biodétection. Les surfaces glissantes imprégnées de liquide (LIS) inspirées de la nature se démarquent en tant que plateformes présentant des propriétés interfaciales exceptionnelles, repoussant les liquides et empêchant leur adhérence. Les LIS ont stimulé l'avancement de la manipulation des gouttelettes, offrant un terrain unique pour contrôler leur comportement. Cette partie offre un aperçu détaillé des principes

d'actionnement, décrivant les méthodes employées pour orchestrer les mouvements des gouttelettes sur les surfaces LIS. Les auteurs exposent également comment des matériaux et des systèmes sont spécifiquement conçus en vue de manipuler efficacement les gouttelettes sur les LIS, augmentant leur efficacité. L'innovation se poursuit avec l'utilisation de matériaux fonctionnels tels que le ferrofluide pour une manipulation plus active et précise des gouttelettes^{95,113,114}. Cependant, les défis persistent en ce qui concerne les modes de contrôle, la stabilité et la durabilité de la surface LIS. Les récents progrès dans les nouvelles méthodes de manipulation des LIS sont compilés, incluant leurs applications potentielles dans la lutte contre la contamination biologique, la maîtrise des agents pathogènes, la biodétection et l'évolution de la microfluidique numérique¹⁰⁸.

CHAPITRE II

2 Réalisation des réseaux de piliers et caractérisations :

Comme j'ai pu le décrire dans le premier chapitre, les surfaces superhydrophobes suscitent un grand intérêt dans divers domaines tels que la microfluidique, la nanotechnologie, la protection contre l'encrassement et l'efficacité énergétique. Par exemple, Rundberg A et collab¹¹⁷. ont étudié les propriétés des surfaces superhydrophobes en relation avec leur utilisation potentielle en microfluidique. Ils ont montré que la capacité des surfaces superhydrophobes à piéger des bulles d'air pouvait être utilisée pour contrôler le mouvement des liquides dans des canaux microfluidiques, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour des applications dans le domaine médical ou environnemental.

Leur capacité à repousser fortement l'eau est attribuée à une interface air/matériau spécifique, qui limite l'adhérence de l'eau à la surface. Cette caractéristique confère à ces surfaces des propriétés autonettoyantes, d'autolubrification et de résistance à l'humidité, ouvrant ainsi de nombreuses perspectives prometteuses.

Le présent chapitre vise à réaliser des surfaces superhydrophobes en contrôlant leur géométrie et leur topographie. En effet, la topographie de la surface, notamment la présence de micro/nanostructures, joue un rôle crucial dans l'obtention de propriétés superhydrophobes. Par conséquent, nous cherchons à modifier l'environnement de la surface, par exemple en appliquant un champ magnétique, afin d'obtenir une variation contrôlée de sa topographie, ce qui permettra de moduler ses propriétés hydrophobes.

Pour atteindre cet objectif, nous sommes partis de réseaux de piliers magnétiques, qui ont largement été utilisés pour rationaliser les interactions entre matériaux et liquides. Pour pouvoir obtenir de fortes déflexions, nous avons sélectionné le polydiméthylsiloxane (PDMS) comme matériau d'étude. Le PDMS est un polymère largement utilisé, reconnu pour ses propriétés hydrophobes, sa flexibilité et sa facilité de mise en œuvre. De plus, nous prévoyons d'incorporer des particules magnétiques dans les réseaux de piliers afin de conférer aux surfaces des propriétés magnétiques supplémentaires, élargissant ainsi le champ des possibilités.

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter la stratégie suivie pour la réalisation des réseaux de piliers à rapport d'aspect élevé (Figure 2.1), et poursuivre le travail engagé par Blandine Bolteau concernant l'étude du mouillage sur des surfaces superhydrophobes, en nous focalisant sur l'analyse de la mouillabilité de réseaux de piliers de modèles magnétiques souples en interaction dynamique ainsi que des surfaces glissantes magnétiques (« slippery surfaces »).

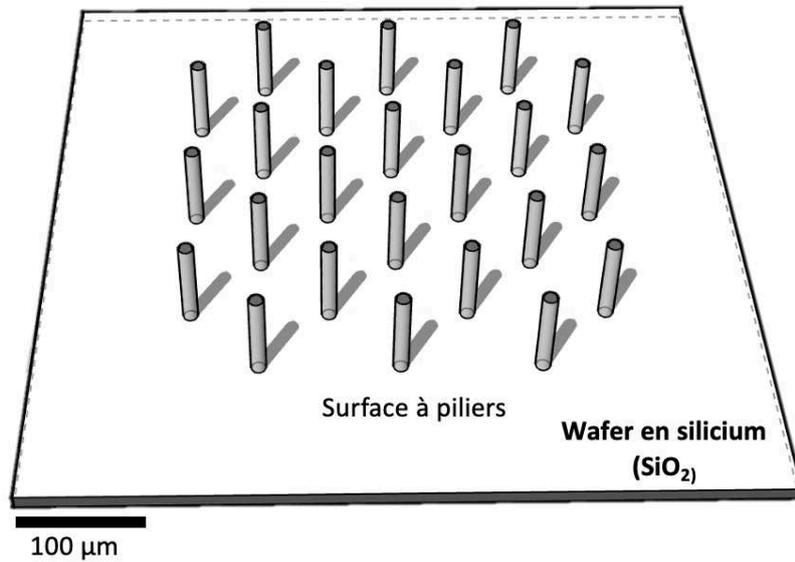


Figure 2-1 : Représentation d'un réseau de piliers à haut rapport d'aspect (Hauteur/diamètre)

Pour la préparation des réseaux carrés de piliers en résine, on utilise des méthodes classiques de la microfluidique permettant de réaliser des piliers rigides en résine photosensible par photolithographie.

Ensuite, un contre moule en PDMS est préparé à partir du réseau de piliers en résine, permettant de produire le réseau final en PDMS (Figure 2.2). Il est important de souligner que durant cette étape de préparation des réseaux de piliers en résine l'optimisation des paramètres d'insolation, était une étape cruciale, qui a nécessité une optimisation coûteuse en temps sur la base des travaux de Blandine Bolteau, car des rapports d'aspects plus élevés étaient recherchés.

Enfin, je détaillerai la caractérisation des réseaux de piliers, tant en dimensions qu'en déplacements, en raison de leur caractère magnétique acquis par l'incorporation de particules de fer micrométriques.

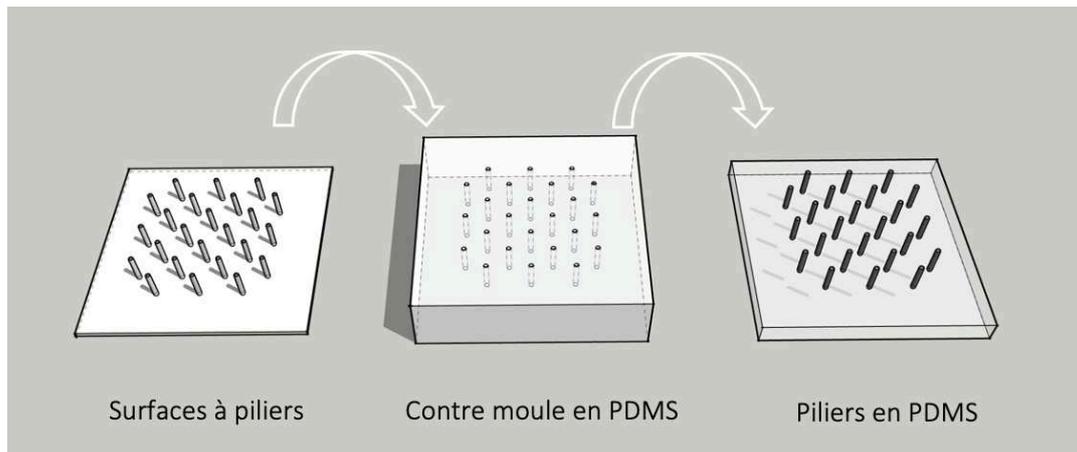


Figure 2-2 : Les étapes de fabrication des réseaux de piliers en PDMS

2.1 Préparation des réseaux de piliers par photolithographie

2.1.1 Optimisation des paramètres de la photolithographie

La photolithographie est une technique de fabrication de microstructures largement utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, la microélectronique, la microfluidique et la micro-optique¹¹⁸. Cette technique permet de créer des motifs fins et complexes sur des substrats en utilisant des résines photosensibles, dont le motif est obtenu par insolation au travers d'un masque ou bien directement inscrit dans cette résine.

La photolithographie est basée sur le principe de la réaction photochimique qui se produit lorsqu'une couche de résine photosensible est exposée à la lumière. Les parties exposées de la résine durcissent et deviennent insolubles, tandis que les parties non exposées sont éliminées lors du développement (résine soluble).

Initialement, nous avons continué à utiliser de la résine époxy photosensible négative SU-8 2050, (MICROCHEM) utilisée lors des précédents travaux dans l'équipe⁷. Cette résine présente plusieurs avantages, tels qu'un mouillage favorable et une forte adhérence sur les wafers de silicium, favorisant une excellente précision dans l'épaisseur de résine visée.

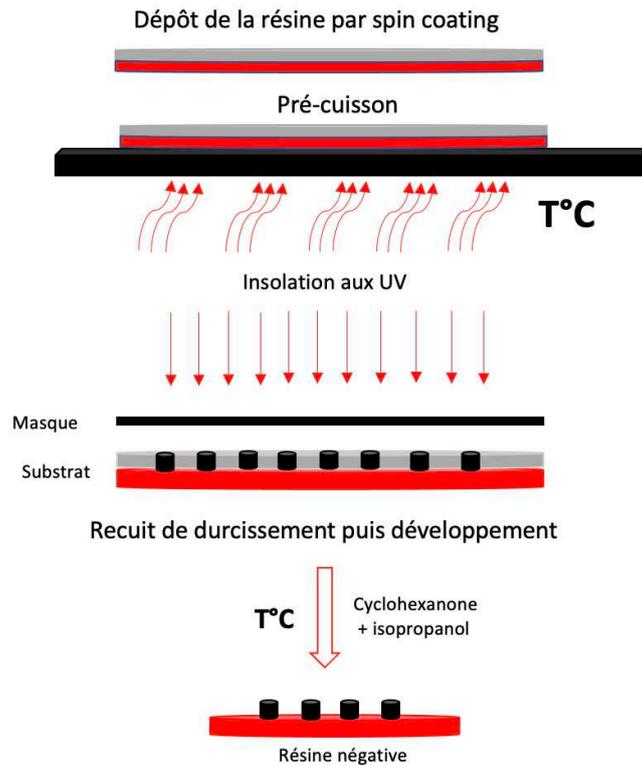


Figure 2-3 : Représentation des différentes étapes de photolithographie mise au point par Blandine Bolteau

Cependant, nous avons rencontré quelques problèmes lors de l'utilisation de la résine liquide SU-8. Tout d'abord, l'épaisseur de la couche de résine obtenue par revêtement par centrifugation était non uniforme, présentant un effet de bord très souvent observé qui entraîne une différence d'épaisseur entre le centre et les bords de la couche, ce qui limite la surface utilisable. Ce phénomène est illustré dans la figure 2.4. En outre, les dimensions des réseaux de piliers obtenus pouvaient être différentes de celles souhaitées, ce qui compromet la fiabilité des données de caractérisation. Enfin, la résine SU-8 est classée comme un produit chimique potentiellement cancérigène, mutagène ou toxique, ce qui pose des risques pour la santé des utilisateurs. En effet, la résine SU-8 est cytotoxique et peut provoquer des réactions allergiques chez certaines personnes, même dans un environnement contrôlé.

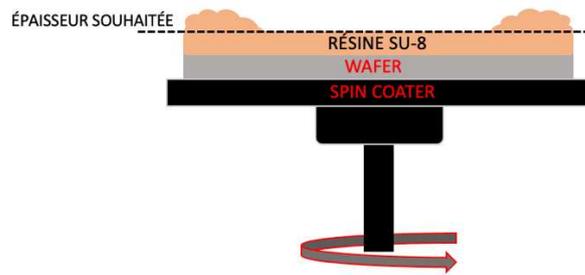


Figure 2-4 : Schéma représentant « l'effet de bord » obtenu lors du revêtement par centrifugation de la résine SU-8 sur un Wafer en silicium.

Ces inconvénients nous ont amenés à chercher une méthode alternative de fabrication plus sûre, plus fiable et moins consommatrice de solvants organiques.

2.1.2 Films solides photosensibles déposés par laminage à chaud

Le dépôt de films solides par laminage à chaud est une technique courante utilisée pour la fabrication de couches minces de polymères et d'autres matériaux sur des substrats¹¹⁹.

L'objectif de cette introduction est de donner un aperçu des principes fondamentaux du dépôt de films solides par laminage à chaud en photolithographie, ainsi que de présenter certaines des recherches les plus récentes dans ce domaine. Plusieurs études ont montré que le laminage à chaud est une technique efficace pour la production de films solides de haute qualité avec des épaisseurs contrôlées.

Parmi les avantages du laminage à chaud, on peut citer sa simplicité, sa rapidité et sa reproductibilité. Cette technique peut également être utilisée pour produire des structures de grande taille avec une bonne résolution, ce qui en fait une méthode de choix pour les applications industrielles¹²⁰.

Le laminage de films de résine photosensibles permet de réaliser des couches minces de résine d'une épaisseur prédéterminée qui peuvent être appliquées sur des wafers en silicium. En les superposant les unes sur les autres, on peut atteindre des épaisseurs plus importantes, constituées d'un multiple du nombre de couches laminées.

Plusieurs études ont également montré que le laminage à chaud peut être utilisé pour produire des structures complexes sur plusieurs couches, ce qui est essentiel pour la production de dispositifs optiques tels que les guides d'ondes et les réseaux de diffraction. Cette technique peut également être utilisée pour créer des structures en relief, qui sont importantes pour les applications de microfluidique¹¹⁹⁻¹²⁵.

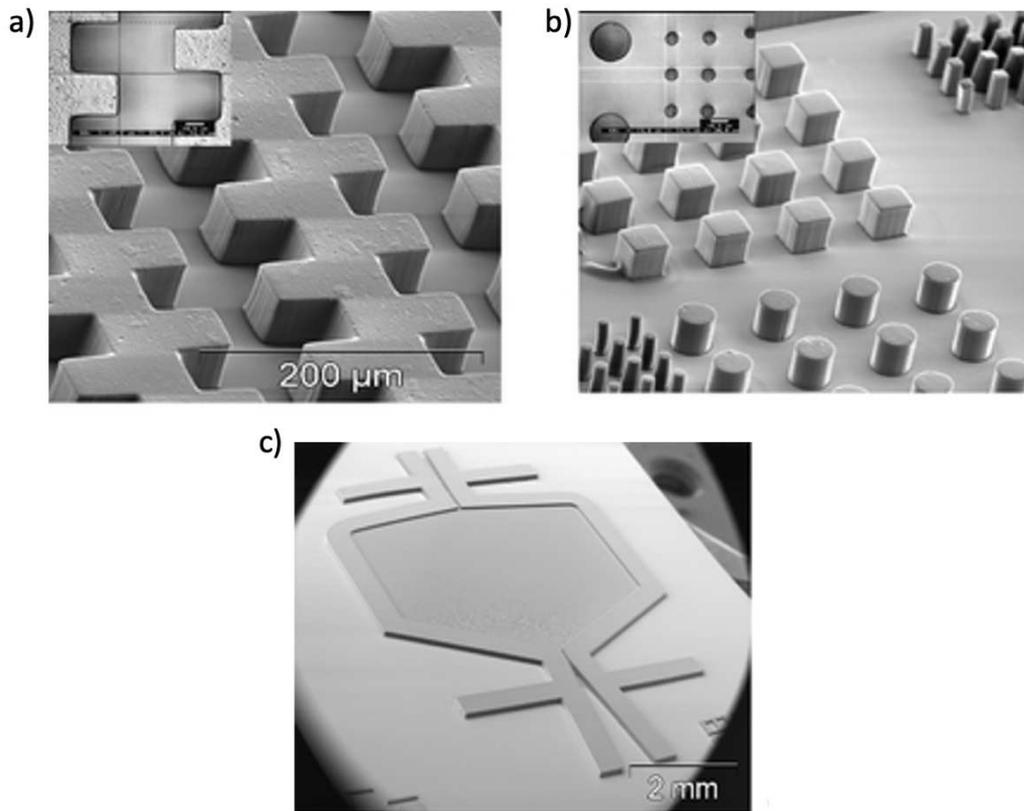


Figure -2-5 : Image de microscopie à balayage de a. Canaux de 50 μm de hauteur. b. Des réseaux de piliers carrés de 50 μm de hauteur. c. Structures de résistances à deux niveaux sur un substrat en silicium, composées de deux couches de résine de 54 μm d'épaisseur chacune¹¹⁹.

En conclusion, le dépôt de films solides par laminage à chaud est une technique importante en photolithographie pour la production de films minces de haute qualité avec des épaisseurs contrôlées, et sur l'intégralité de la surface utile du wafer.

Les films solides photosensibles déposés par laminage à chaud présentent plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes de fabrication de microstructures.

Tout d'abord, cette méthode permet de déposer les films solides photosensibles de manière homogène et régulière, ce qui résout les problèmes d'épaisseur de couche inégale ou de défauts de surface souvent rencontrés avec le spincoating. De plus, les films solides photosensibles déposés par laminage à chaud sont moins toxiques que certaines résines liquides et ne nécessitent pas de solvants organiques pour leur manipulation, ce qui réduit les risques de contamination chimique. Ces films sont également plus résistants aux rayures et à l'usure que les résines liquides, les rendant plus adaptés pour une utilisation à long terme. Ceci est dû au faible taux de solvant résiduel présent dans le film, contrairement à ceux obtenus par dépôts en phase liquide. Enfin, le laminage à chaud permet de produire des

structures à grande échelle avec une précision dimensionnelle élevée, ce qui est essentiel pour les applications industrielles.

Une étude publiée par Koukharenko et *collab.*¹²⁵ a comparé les performances des films secs de résine photosensible avec celles des résines liquides pour la fabrication de structures microfluidiques. Les auteurs ont montré que les films secs permettent d'obtenir des motifs avec des résolutions plus fines et des géométries plus complexes que les résines liquides, et qu'ils présentent une meilleure homogénéité de l'épaisseur de couche. De plus, les films secs ont permis d'obtenir des rendements plus élevés et une meilleure répétabilité de la fabrication que les résines liquides.

Le processus d'application de la résine photosensible sur les wafers en silicium est relativement simple. Le protocole final (Figure 2.6), est expliqué en détail dans les paragraphes suivants.

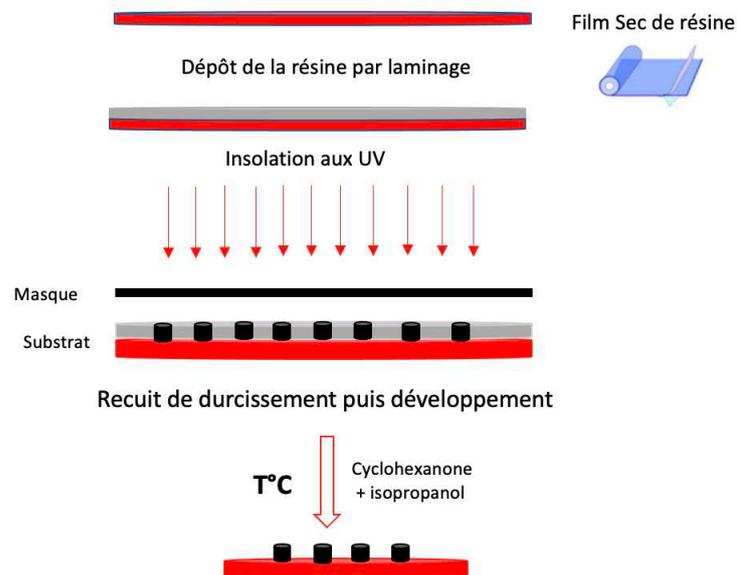


Figure 2-6 : Représentation des différentes étapes de photolithographie mise au point pour les films de résine photosensibles

Activation de la surface par plasma O₂

L'activation de la surface d'un wafer en silicium par plasma O₂ est une étape essentielle dans la photolithographie, car elle permet d'améliorer l'adhérence de la couche de photo-résine sur la surface du wafer. Cette activation permet également de réduire les défauts de gravure, les bavures et les irrégularités des motifs.

Plusieurs études ont été menées pour évaluer l'efficacité de l'activation de la surface du wafer par plasma O₂ en photolithographie. Par exemple, une étude publiée dans la revue "Journal of Vacuum Science & Technology B" a montré que l'utilisation d'un plasma O₂ pour activer la surface d'un wafer en silicium permettait d'améliorer l'adhérence de la couche de résine et de réduire les défauts de gravure et les bavures (Pamreddy et collab., 2013)¹²⁶.

Tout d'abord, les molécules d'oxygène (O₂) sont ionisées par le plasma et se transforment en radicaux d'oxygène (O[·]). Ces radicaux d'oxygène réagissent ensuite avec la surface du wafer de silicium en formant une couche d'oxyde de silicium (SiO₂) à la surface. La réaction globale qui se produit lors de l'activation de la surface du wafer par plasma O₂ peut être représentée de la manière suivante :



Une fois la surface du Wafer activée nous allons déposer le promoteur d'adhésion (1% saline/99 % cyclohexanone) par spincoating (paramètres pour le spincoating : 30 secondes à 1000 rpm ensuite 30 seconds à 1500 rpm). Le promoteur d'adhésion possède des groupes fonctionnels qui réagissent avec les groupes silan-1-ol (-Si-O[·]) présents à la surface de la couche d'oxyde de silicium formée lors de l'activation (Figure 2.7).

La réaction chimique entre le promoteur d'adhésion et la couche d'oxyde de silicium permet de former une couche de liaison chimique à la surface du wafer, qui améliore encore l'adhérence de la couche de photo-résine sur le wafer

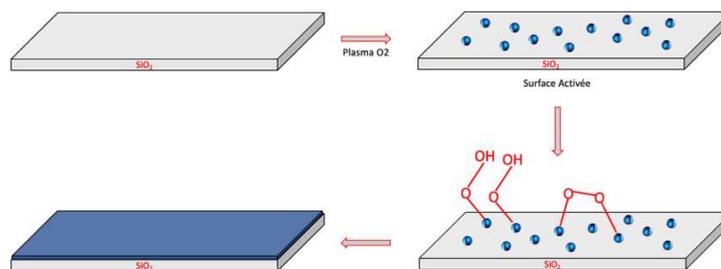


Figure 2-7 : Traitement par plasma d'oxygène pour la réaction d'activation de surface d'oxyde de silicium (SiO₂).

Laminage à chaud des films secs de résine photosensible

Une fois que la surface du wafer est activée, nous préchauffons la lamineuse à environ 100 °C. Pendant ce temps, nous préparons les films de résine photosensible (EMS-Nagase Europa GmbH) distribués par RENATECH qui est le Réseau National des Technologies de Micro et Nanofabrication en France.

En ce qui concerne les films solides photosensibles, RENATECH dispose de plusieurs plateformes de micro et nanofabrication qui peuvent être utilisées pour l'approvisionnement des salles blanches françaises de tels films. Ces plateformes utilisent des techniques de lithographie, de dépôt de couches minces, de gravure et de caractérisation pour créer des films solides avec des propriétés photosensibles.

Ces films peuvent être utilisés dans une variété d'applications, y compris les cellules solaires, les capteurs optiques, les dispositifs d'affichage et les dispositifs de stockage d'informations optiques. RENATECH peut aider les entreprises et les chercheurs à développer ces films solides photosensibles en leur fournissant des outils de fabrication de pointe et une expertise technique. Les films secs ont l'avantage d'être disponibles dans une gamme d'épaisseurs différentes, allant de 5 à 100 µm, ce qui nous permet d'avoir une grande flexibilité dans la conception des motifs de photolithographie. De plus, il est possible de superposer plusieurs films pour atteindre l'épaisseur souhaitée. Les films de résine photosensible ont une largeur de 254 mm et une longueur de 100 mm.

Une fois le film découpé nous allons le laminée sur le Wafer en effectuant une dizaine de passages pour s'assurer qu'il n'y est plus de bulle d'air et que la surface est totalement homogène. Cette partie de l'enduction du film est particulièrement importante à réaliser de manière reproductible pour éviter les défauts sur le réseau de piliers final.

Insolation

Dans cette partie nous avons utilisé l'UV-KUB 2, qui est un appareil de photopolymérisation fabriqué par KLOÉ.

L'UV-KUBE est principalement utilisé pour la fabrication de microstructures en utilisant des techniques de photopolymérisation, telles que la photolithographie. Il est capable de polymériser une large gamme de matériaux photosensibles, tels que les résines acryliques et les résines époxy. Il peut également être utilisé pour le développement de micro fluidique, la microélectronique, la micro-optique et d'autres domaines de la microfabrication.

Les photomasques utilisés sont composés de trous de 20 µm de diamètre, espacés de 70 µm dans une disposition carrée ont été utilisés pour insoler les zones du Wafer exposées à la lumière UV d'une longueur d'onde de 365 nm. Ce choix a été fait, car les expériences réalisées précédemment au laboratoire montraient clairement que des distances courtes entre piliers (fraction de surface élevée, soit supérieure à 20%) étaient nécessaires pour observer des

interactions physiques entre piliers (formation de chaînes de piliers). Ces trous permettaient de laisser passer la lumière et de réticuler la résine SU-8 laminés sur le Wafer lors de l'exposition. Pour éviter une surexposition de la résine, les paramètres d'insolation ont été optimisés selon l'épaisseur de la résine choisie (cf. Tableau 2.1).

Nom Du Wafer (SN)	Diamètre (µm)	Distance (µm)	épaisseur (µm)	Rapport d'aspect	Temps d'insolations (s)	param d'Insolation
H-50-20-70	20	70	50	2,5	50	5*10s (ON) + 10s (OFF)
H-75-20-70	20	50	75	3,75	60	6*10s (ON) + 10s (OFF)
H-100-20-70	20	50	100	5	100	10*10s (ON) + 10s (OFF)
H-100-20-70	20	70	100	5	50	Continue
H-125-20-70	20	70	125	6,25	100	10*10s (ON) + 10s (OFF)
H-150-20-70	20	70	150	7,5	120	30* 4s (ON) + 30s (OFF)

Tableau 2.2-1 Tableau représentant les paramètres d'insolation des réseaux de piliers selon l'épaisseur de la résine

Postcuisson

La postcuisson joue un rôle essentiel dans le durcissement de la résine non exposée, afin de la protéger lors du développement et de poursuivre la réticulation initiée par l'exposition aux UV. Le temps de chauffage pour les films de résine a été fixé à 6 min à 100 °C.

Une gestion inadéquate de la postcuisson peut avoir des conséquences significatives. Une sous-cuisson entraînera une réticulation moins importante que prévu, ce qui se traduira par une résolution et une adhérence réduite, ainsi qu'un rapport d'aspect plus faible en raison de l'affaissement du motif.

Développement

L'étape de développement des films de résine photosensible est une étape cruciale dans le processus de photolithographie.

Le cyclohexanone est le solvant organique utilisé comme développeur pour les films de résine photosensible. En effet, ces films de résines ne nécessitent pas de développeurs afin de stopper la réticulation de la résine, comme c'est le cas de la résine SU-8. Le cyclohexanone a été largement utilisé en raison de sa capacité à dissoudre rapidement et sélectivement les parties exposées de la résine photosensible. De plus, il a une faible volatilité et est relativement sûr à manipuler.

Pour effectuer cette étape, nous avons placé le wafer dans un bain de cyclohexanone, qui est agité doucement à l'aide d'un agitateur orbitalaire pour garantir que tout le film est uniformément exposé au solvant de développement.

Le temps de développement dépend de l'épaisseur de la résine, S. Wu et *collab.* ont [2] montré que le temps de développement optimal pour une résolution élevée est généralement d'environ 60 à 90 secondes pour des épaisseurs inférieures à 30 μm .

Dans notre cas le temps de développement varie entre 20 et 120 min selon l'épaisseur des films de résines, en effectuant des rinçages à l'isopropanol toutes les 10 min (cf. Tableau 2.2). Ce temps est significativement plus long que ceux classiquement décrits dans la littérature, car le réseau dense de piliers ne favorise pas une bonne diffusion du solvant dans le réseau de piliers réticulés.

Nom Du Wafer (SN)	Diamètre (μm)	Distance (μm)	épaisseur (μm)	Developpement
H-50-20-70	20	70	50	30 min
H-75-20-70	20	50	75	45 min
H-100-20-70	20	50	100	60 min
H-100-20-70	20	70	100	60 min
H-125-20-70	20	70	125	90 min
H-150-20-70	20	70	150	120 min

Tableau 2-2.2 Tableau représentant le temps de développement des réseaux de piliers selon l'épaisseur de la résine

Plusieurs expériences de caractérisation ont été indispensables pour établir le lien entre les paramètres d'exposition et les diamètres des piliers. Les premiers paramètres d'insolation ont engendré des structures coniques, comme illustrés par le pilier sur la figure 2.8.a. Ces piliers avaient un diamètre supérieur au diamètre souhaité. Ceci a été observé dans la littérature où Zhao et *collab.*⁸¹ ont montré que des temps d'insolation longs conduisaient à des piliers de plus grand diamètre, mais également à une augmentation de la rugosité de surface et de l'irrégularité de la forme des piliers. De même, Wathuthanthri et *collab.*¹²⁷ ont évalué l'effet du temps d'insolation sur la formation de structures en forme de pilier et ont observé que des temps d'insolation plus longs augmentaient la taille des piliers, mais pouvaient également causer une perte de résolution et des problèmes de forme.

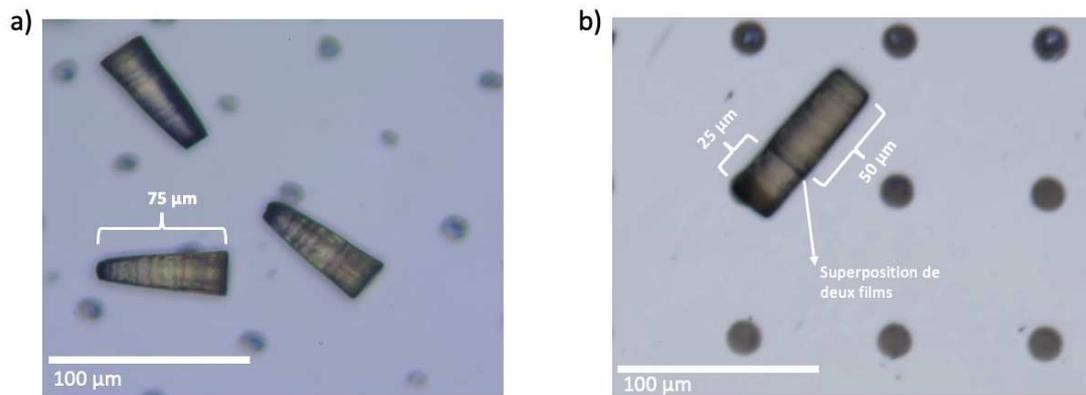


Figure 2-8 : Clichés de microscopie optique représentant a. une surface à piliers vue d'en haut exposées pendant 100 s en continu. Les piliers sont coniques et font 75 μm de hauteur et 26 μm de diamètre. b. une surface à piliers vue d'en haut exposée pendant 60 s (6*10s (ON) + 10s (OFF)). Les piliers sont cylindriques et font 22 μm de diamètre et 75 μm de hauteur.

Les conclusions de ces études mettent en évidence l'importance de déterminer le temps d'insolation optimal pour chaque processus de photolithographie (cf. Tableau 2.1), afin de maximiser la qualité des structures produites tout en conservant une résolution élevée comme on peut le voir sur la figure 2.8.b.

Le temps d'insolation est un paramètre critique en photolithographie, il est crucial de trouver le temps d'insolation optimal pour chaque type de résine, car il détermine la précision et la résolution des motifs obtenus. Si le temps d'insolation est trop court, la résine ne sera pas suffisamment exposée et ne durcira pas correctement, entraînant des motifs flous ou manquants (Figure 2.9.a). En revanche, si le temps d'insolation est trop long, la résine sera surexposée, ce qui peut entraîner des motifs avec des bords abrupts et une irrégularité excessive (Figure 2.9.b).

Il existe une relation entre le temps d'insolation et l'épaisseur de la résine. En effet, une résine plus épaisse nécessite un temps d'insolation plus long pour une exposition adéquate (Figure 2.9.c). Cela est dû au fait que la lumière doit traverser une plus grande quantité de matière pour atteindre la résine située en profondeur. Par conséquent, si le temps d'insolation n'est pas ajusté en fonction de l'épaisseur de la résine, les motifs ne seront pas correctement formés et des défauts apparaîtront. Il est donc important de prendre en compte l'épaisseur de la résine lors du choix du temps d'insolation pour garantir une gravure précise et fiable.

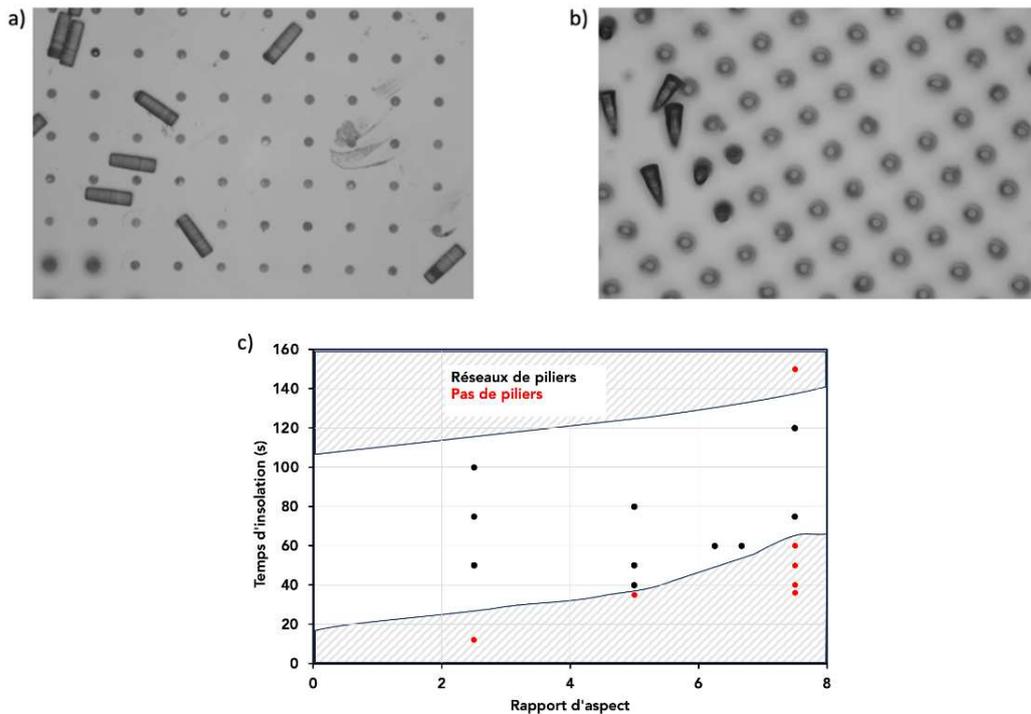


Figure 2-9 : Clichés de microscopie optique représentant a. la conséquence d'un temps d'insolation court (les piliers se décollent de la surface après l'étape de développement). b. L'effet d'une surexposition sur une surface (Les piliers ont une forme conique ; élargissement du diamètre des piliers dû à un temps d'insolation trop long). c. Le temps d'insolation en fonction du rapport d'aspect des réseaux de piliers. Les points représentés en noir correspondent au temps d'insolation ou on obtient des réseaux de piliers.

Les propriétés géométriques des surfaces à base de piliers sont évaluées à l'aide d'une technique de microscopie électronique à balayage (MEB).

Les images résultantes (Figure 2.10) nous permettent de mesurer le diamètre d et la hauteur h des piliers, ainsi que la distance interpiliers w , qui correspond à la distance entre les centres des piliers adjacents.

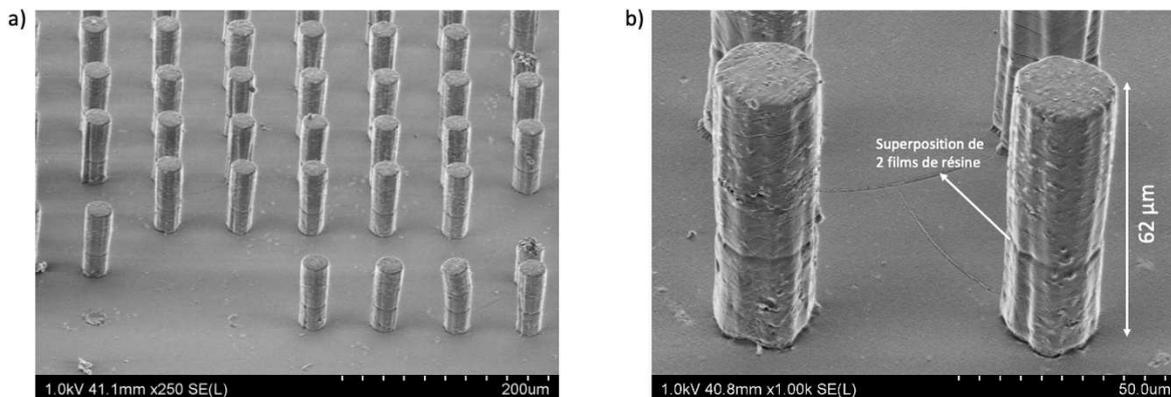


Figure 2-10 : Clichés MEB de la surface H-75-20-70 : a. Piliers de la surface H-75 (Zoom x250) b. Surface H-75 (Zoom x1000)

Les surfaces obtenues se composent de réseaux carrés de piliers, dont les caractéristiques géométriques sont récapitulées dans le Tableau 2.3 ci-dessous. Les valeurs moyennes des paramètres mesurés sont obtenues à partir d'une dizaine de mesures.

Par la suite, nous ne discuterons que de deux paramètres : le rapport d'aspect et la fraction de surface. Le rapport d'aspect (RA) est défini comme le rapport entre la hauteur et le diamètre des piliers, c'est-à-dire :

$$RA = \frac{H}{D}$$

La fraction de surface est définie comme le rapport entre la surface située au sommet des irrégularités de la surface, dans ce cas les sommets des piliers, et la surface projetée totale. Pour un réseau carré de piliers, cette fraction de surface peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$\phi = \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{w^2}$$

Avec D et w représentant respectivement le diamètre et la distance interpiliers.

Surface	Fraction de surface %	Rapport d'aspect	Hauteur (µm)	Diamètre (µm)	Distance inter pilier (µm)
H-50-20-70	7,8	2,1	47	22,1	70
H-50-20-70	8,6	2,0	47	23,1	70
H-100-20-70	11,7	3,6	96	27,0	70
H-75-20-70	9,3	2,6	62	24,0	70
H-75-20-70	12,4	2,2	62	27,8	70
H-25-10-20	19,6	2,5	25	10,0	20
H-25-20-70	9,1	1,0	25	23,9	70
H-150-20-70	13,6	4,5	130	29,1	70

Tableau 2.3 : Tableau représentant les caractéristiques des géométries de surfaces créées

2.2 Préparation des réseaux de piliers magnétiques

2.2.1 Préparation des contre-moules en PDMS

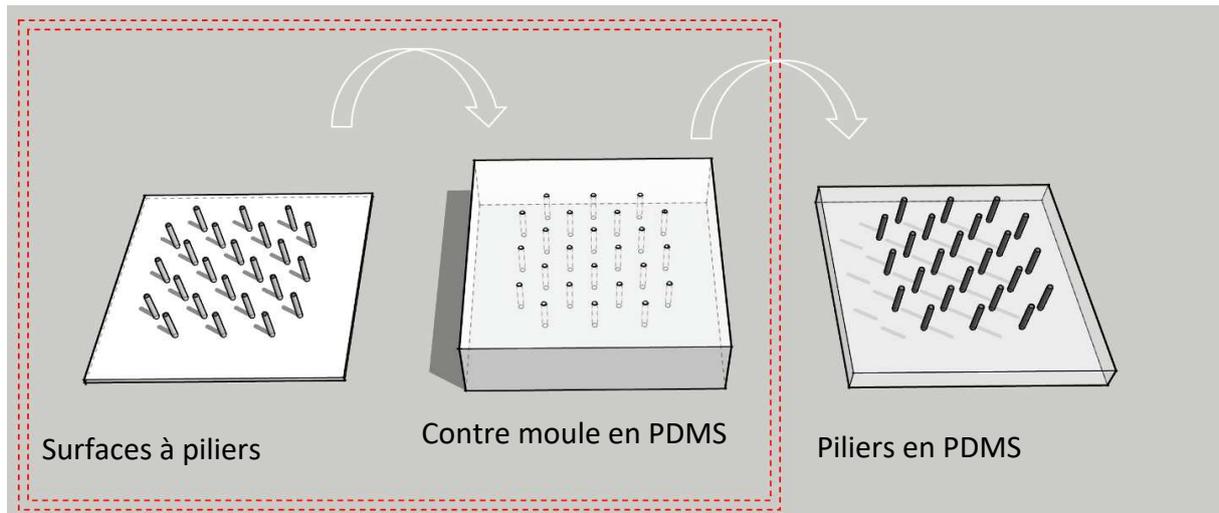


Figure 2-11 : Deuxième étape : réalisation du contre-moule.

L'utilisation de contre-moules est une technique couramment utilisée en microfabrication pour réaliser des structures en PDMS à partir de motifs préfabriqués. Cette méthode permet de créer des géométries complexes et reproductibles à grande échelle.

En effet, les surfaces en résine sont souvent fragiles et peuvent être endommagées lors de leur manipulation. Les contre-moules permettent d'obtenir des dispositifs identiques à ceux en résine de manière reproductible et de préserver la qualité des surfaces en résine.

L'utilisation de contre-moules en PDMS offre l'avantage de sa flexibilité, de sa facilité de formulation et de démoulage, ainsi que de son élasticité, permettant de créer des réseaux de trous dans lesquels on peut mouler des surfaces à piliers élastiques et magnétiques.

Pour créer le contre-moule, le PDMS Sylgard184 est choisi, car il possède une résistance adéquate pour se démouler facilement sans se déchirer. La base et l'agent réticulant du Sylgard184 sont mélangés en proportion 9:1 et dégazés sous vide pendant 30 minutes environ. Le mélange est ensuite coulé sur la résine, puis l'ensemble est de nouveau soumis à un vide pour favoriser le mouillage complet de la surface par le PDMS et éviter la formation de bulles d'air. L'ensemble est ensuite cuit à 70 °C pendant une heure, puis le contre-moule est démoulé de la résine et cuit à 150 °C pendant 30 min pour une réticulation maximale.

Le SYLGARD 184 est un matériau élastomère de silicone largement utilisé dans les applications de microfluidique et de fabrication de moules. Il a des propriétés physico-chimiques uniques qui le rendent adapté à ces applications.

Friend et *collab.*¹²⁸ ont examiné les propriétés physico-chimiques du Sylgard 184. Les auteurs ont rapporté que le matériau présentait une bonne stabilité thermique et une faible viscosité, ce qui le rendait facile à manipuler et à utiliser dans la production de dispositifs

microfluidiques. L'étude a également montré que le SYLGARD 184 avait une bonne adhérence aux substrats en verre et en silicium, ce qui le rendait approprié pour une utilisation dans des applications de microfluidique.

Jang et collab.¹²⁹ ont également adopté cette méthode de moulage d'une structure rigide à haute résolution pour créer leur propre structure. Ils ont pu créer différentes surfaces à partir d'un même moule tout en conservant la résolution de la géométrie, grâce à la facilité de moulage des polymères sur le modèle. Cette méthode simple et efficace permet de créer des surfaces à haute résolution tout en prolongeant la durée de vie de la structure en résine grâce à la possibilité de réutiliser les structures en résine pour former un nouveau contre-moule. C'est particulièrement utile pour reproduire des substrats à géométrie identique tout au long d'un projet de recherche.

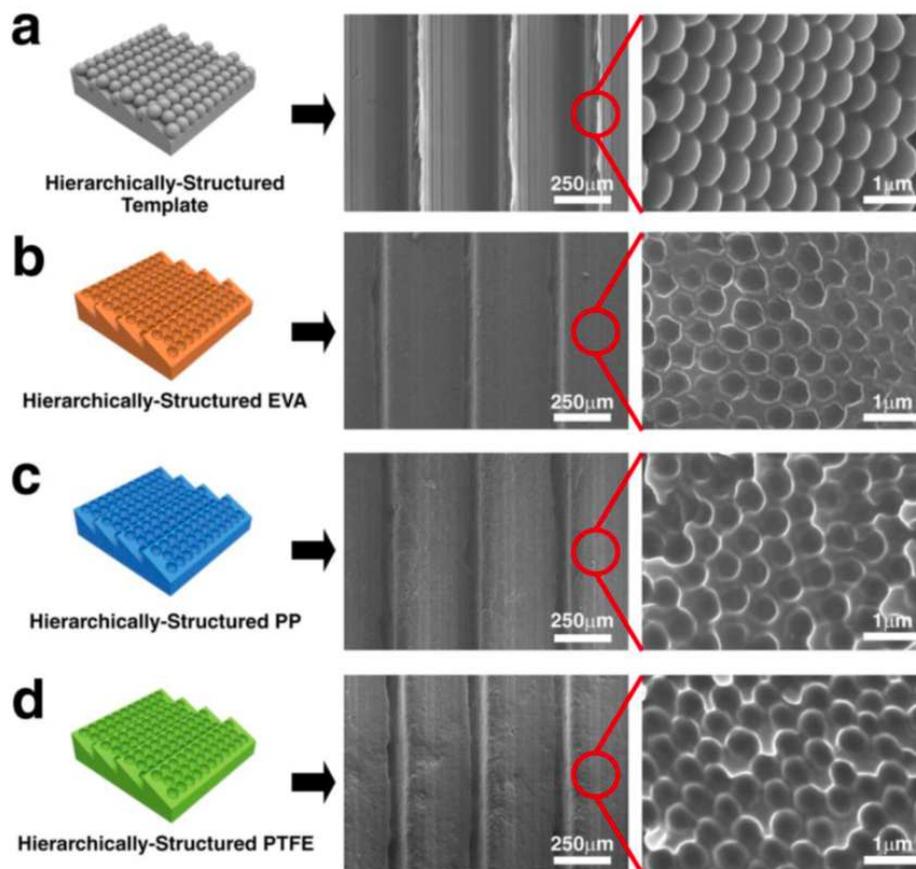


Figure 2-12 : Clichés de microscopie optique montrant la morphologie du moule ainsi que les répliqua produits à partir de ce dernier. Ces schémas illustrent la capacité de réutilisation du moule tout en conservant une résolution précise de sa morphologie¹²⁹.

Avant de créer le contre-moule en PDMS, il est important de procéder à la silanisation de la surface en résine afin d'éviter une forte adhérence entre les deux matériaux et la formation de liaisons Si-O. Pour ce faire, nous activons d'abord la surface de la résine par plasma, ce qui

permet de créer des radicaux en surface. Ensuite, nous ajoutons le silane fluoré, trichloro (1 H, 1 H, 2 H, 2H-perfluorooctyl) silane, en phase vapeur sur la résine (figure 2.13). L'avantage de cette méthode de silanisation est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvant, ce qui évite le gonflement des piliers par celui-ci. Elle empêche également le dépôt de couche épaisse et potentiellement fragile de silanes fluorés en surface du PDMS.

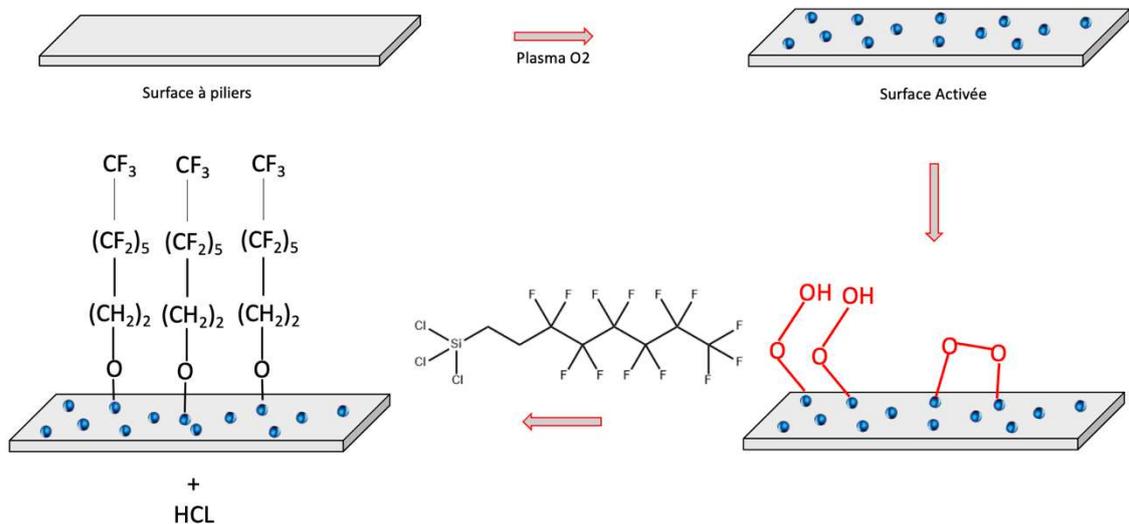


Figure 2-13 : Réaction de silanisation de la surface en résine avec du silane fluoré

Une fois la silanisation terminée, les fonctions époxy de la résine qui pourraient potentiellement réagir avec le PDMS sont piégées par les groupements perfluorooctyl présents en surface lors de la fabrication du contre-moule. Cela permet d'assurer une faible adhérence entre le PDMS et la résine, tout en préservant la structure des piliers de toute altération ou déformation.

2.2.2 Piliers magnétiques

La dernière étape de la fabrication des surfaces implique le moulage des piliers et de leur support en PDMS à partir du contre-moule, tel qu'illustré sur la Figure 2.14. Nous prévoyons de créer des surfaces avec différentes formulations de PDMS (magnétiques, non magnétiques) pour étudier l'effet de l'élasticité des piliers sur le mouillage de la surface. Nous souhaitons observer comment la déflexion des piliers affecte le mouillage de la surface.

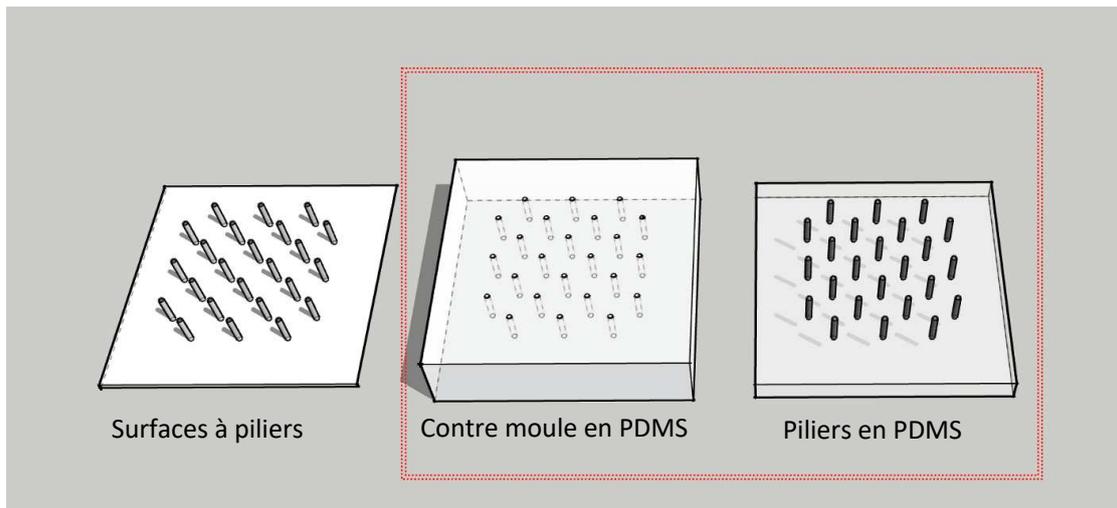


Figure 2-14 : Troisième et dernière étape : réalisation du réseau de piliers en PDMS.

Une fois le contre-moule obtenu, il peut être utilisé à plusieurs reprises pour fabriquer des réseaux de piliers identiques avec différentes formulations tout en gardant la même formulation pour le support (figure 2.15).

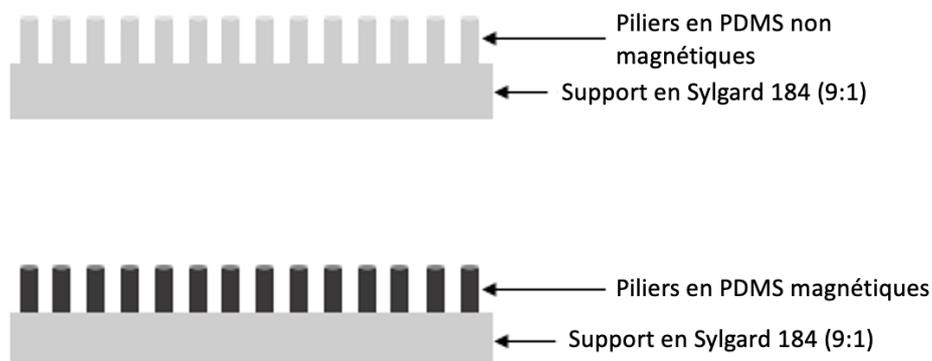


Figure 2-15 : Figure représentant les différentes formulations entre le support et les piliers

Zhang et *collab.*²⁴ ont étudié la fabrication de surfaces superhydrophobes à partir de matériaux polymères. Ils ont démontré que la géométrie de surface, notamment la taille et la densité des structures, avait un impact significatif sur les propriétés hydrophobes de celle-ci. Ils ont également montré que la modification de la géométrie de la surface pouvait être réalisée en appliquant un champ magnétique externe.

Enfin, Zhang et *collab.*²⁴ ont montré que la modification des propriétés hydrophobes des surfaces superhydrophobes pouvait être obtenue en modifiant la géométrie de la surface à l'aide d'un champ magnétique. Ils ont montré que cette approche offrait une alternative intéressante aux méthodes traditionnelles de modification de surface, telles que le traitement chimique ou physique.

Initialement, pour réaliser des piliers magnétiques, nous avons suivi le protocole décrit par Blandine Bolteau⁷, qui est largement répandu dans la littérature. Le principe est de mélanger du PDMS préalablement pesé avec des particules de fer à l'aide d'un mélangeur à hélice, une fois les particules dispersées dans le PDMS, on ajoute le réticulant toujours avec le même ratio base : réticulant de 9:1 en poids. On dépose ensuite le PDMS magnétique sur le contre moule pour remplir les trous et on met sous vide. Après avoir retiré l'excès de PDMS magnétiques de la surface, nous versons ensuite le PDMS non magnétique pour le support.

Dans la littérature, ce protocole représenté dans la figure 2.16 par Al-Azawi et collab¹³⁰. a été reproduit, amélioré ou tout du moins modifié pour altérer les propriétés des piliers magnétiques. Pour cela, un aimant permanent est placé sous la surface pendant la phase de réticulation pour aligner la polarité magnétique des particules de fer avec celle du champ magnétique sous-jacent de l'aimant.

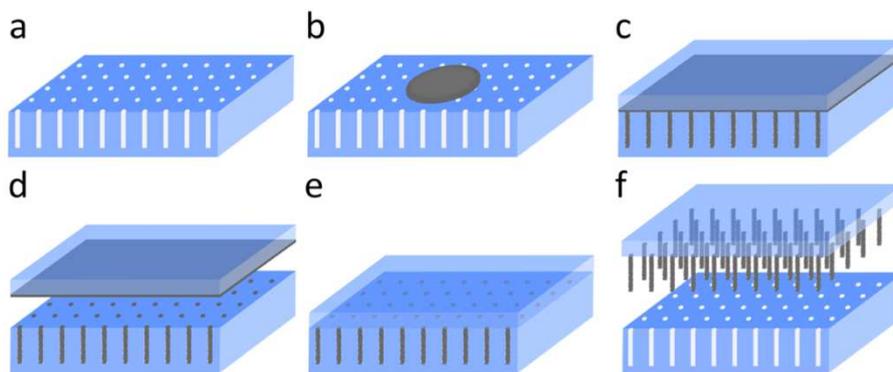


Figure 2-16 : Schéma illustrant les différentes étapes de fabrication des piliers en PDMS magnétiques. (a) La surface en résine. (b) dépôt de PDMS magnétiques et utilisation d'un aimant permanent pour remplir les cavités. (c) Ajout du PDMS pour le support et cuisant au four.¹³⁰

Pour ma part, j'ai utilisé ce protocole en utilisant un rapport en poids de 1:1 de microparticules de fer et de PDMS. Les piliers obtenus ont présenté des degrés de remplissage en fer homogène, comme le montre la surface observée sur la Figure 2.17. Le remplissage des piliers par du PDMS magnétique est visible à l'œil, les piliers sont de couleur noire (Figure 2.17.b.).

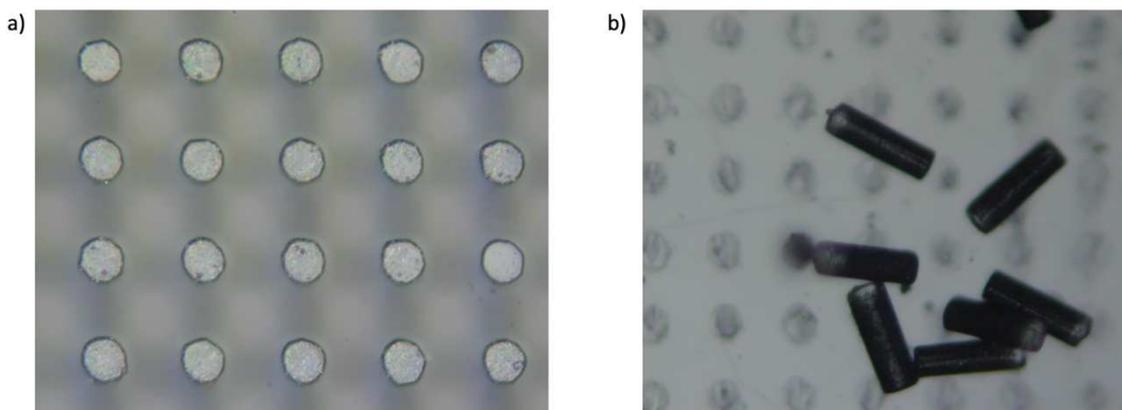


Figure 2-17 : Clichés de microscopie optique en grossissement x10 de la surface H-75 préparée à partir du protocole mis au point par Blandine : a) Une surface vue de dessus ; b) des piliers détachés de la surface où on voit les particules de fer incorporées dans le PDMS de cet échantillon sont bien visibles.

Ce protocole nous a permis d'obtenir des réseaux de piliers magnétiques avec une dispersion de particules homogènes. Cependant, une fois le champ magnétique activé, les piliers ont montré une amplitude de déplacement relativement faible, ce qui nous a poussé à trouver une alternative pour remplir les piliers de manière plus concentrée en particules. En effet, l'un des objectifs de cette thèse est de créer des interactions entre les piliers, d'où la mise en place d'un nouveau protocole de remplissage de piliers.

2.2.3 Optimisations du remplissage des piliers par les particules magnétiques

L'optimisation du taux de remplissage des piliers par les particules magnétiques vise à améliorer les propriétés magnétiques des piliers. Les particules magnétiques sont des matériaux qui possèdent des propriétés magnétiques élevées et qui peuvent être utilisés pour remplir les piliers afin d'améliorer leur magnétisme. L'objectif de l'optimisation est de trouver la combinaison optimale de la taille des particules magnétiques ainsi que de leur concentration dans les piliers pour maximiser les propriétés magnétiques.

Afin de résoudre ces problèmes, nous avons créé une dispersion concentrée de microparticules de fer dans de l'éthanol, empêchant la formation d'agrégats et permettant aux particules de remplir facilement le contre-moule.

Le protocole pour obtenir nos réseaux de piliers magnétiques à partir d'un contre-moule en PDMS consiste à préparer une dispersion de particules de fer dans de l'éthanol avec un rapport massique de 19:1, ensuite préparer la solution de PDMS en la mélangeant avec l'agent de réticulation dans un rapport de 10:1.

Ensuite, la dispersion est étalée sur la surface du contre-moule et essuyée avec un chiffon non fibreux imbibé d'éthanol pour enlever l'excès de dispersion. La surface est ensuite placée sous

vide à faible pression pendant 15 minutes pour permettre à l'éthanol de s'évaporer et aux particules de bien s'introduire dans les trous du contre moule.

Enfin, 20 g de PDMS sont versés sur le contre-moule, qui est remis sous vide pendant 30 minutes pour permettre au PDMS de s'insinuer dans le réseau de particules et remplir le moule. Une fois dégazé, le PDMS est placé dans un four à 70 °C pendant une heure, ensuite à 150 °C pendant 30 minutes.

Une étude comparative de ce nouveau protocole sera développée dans la sous-section 2.3.1, les images obtenues au microscope optique (figure 2.18.a) nous montrent que les piliers obtenus avec ce protocole sont plus concentrés en particules de fer et que les particules sont plus concentrées au sommet des piliers comme on peut le voir sur les images MEB prises par Stefan Rouach dans la figure 2.18.a.b.

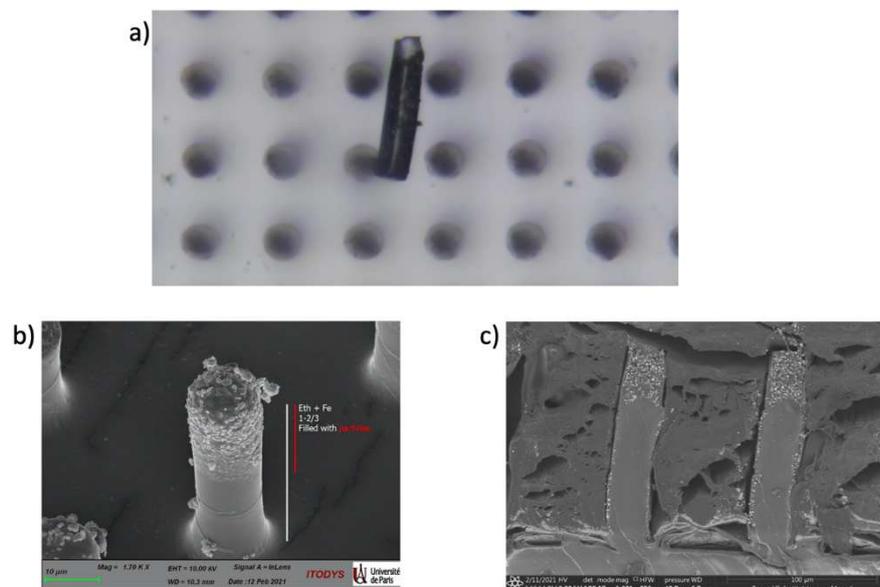


Figure 2-18 : a. Image de microscopie électronique d'un pilier magnétique. b. Image MEB prise par Rouach d'un pilier magnétique. c. Image MEB d'une coupe transversale de piliers dans de la résine.

Dans leurs articles, Z. Wang et collab.¹³¹ ont étudié l'efficacité de la distribution des particules magnétiques dans les piliers pour améliorer les performances de la flexion. Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration de particules magnétiques au sommet des piliers entraîne une augmentation significative de l'angle de déflexion, en particulier à des concentrations plus élevées (Figure 2.19.b). Cela est dû au fait que la force magnétique exercée au sommet des piliers est plus efficace.

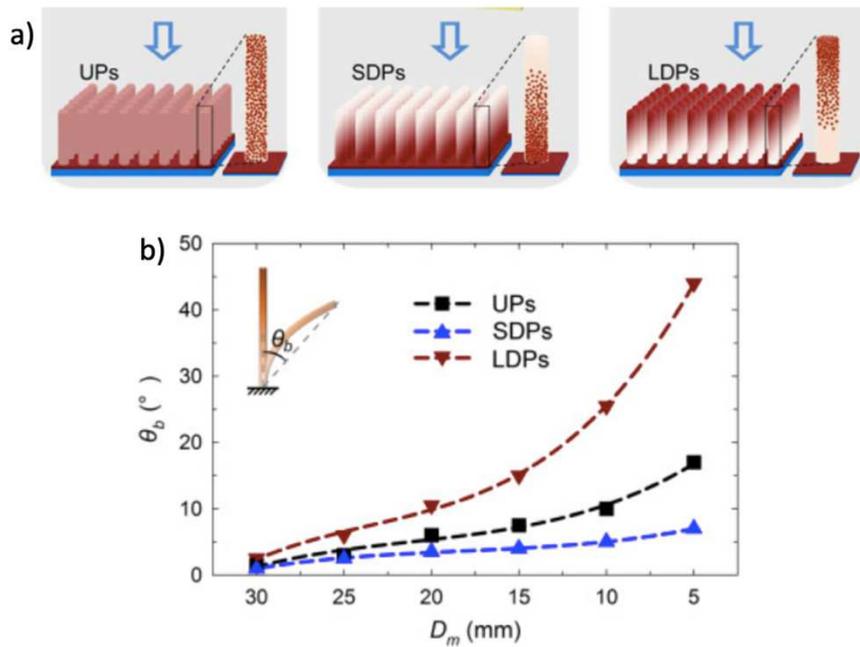


Figure 2-19 : a. Schéma représentant la distribution spatiale des nanoparticules magnétiques le long des micropiliers b. Courbe représentant l'évolution de l'angle de flexion en fonction de la distance aimant-surface pour chacun des trois micropiliers étudiés³³.

2.3 Actionnements magnétiques des réseaux de piliers

Dans cette partie les mesures de déflexion des piliers sous champ magnétique ont été réalisées en utilisant la microscopie optique pour observer les piliers pendant que l'aimant était déplacé sous la surface. Pour s'assurer d'une distance constante entre l'aimant et le sommet des piliers pendant le mouvement, un support rotatif pour l'aimant a été conçu par Frédéric Gélébart du laboratoire PHENIX. Ce support se fixe sur le microscope optique (Figure 2.20) et permet de régler la distance entre l'aimant et la surface étudiée, ainsi que la vitesse de l'aimant.

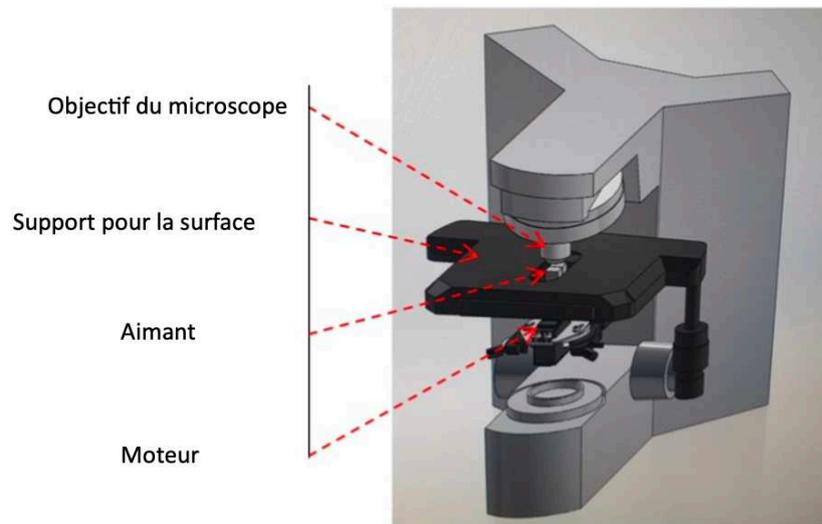


Figure 2-20 : Figure représentant le dispositif utilisé pour mesurer la déviation des piliers sous l'influence d'un champ magnétique.

Les piliers sont filmés pendant le mouvement de l'aimant sous la surface, avec la focale réglée sur le sommet des piliers avant le passage de l'aimant. La déflexion maximale des piliers est définie comme l'écart maximal entre le centre du pilier au repos et le centre du pilier incliné au maximum.

Tout au long de notre analyse, nous donnons une définition du déplacement maximum du pilier qui correspond à la différence maximale entre le centre du pilier au repos et le centre du pilier incliné au maximum. La méthode utilisée pour mesurer la déviation des piliers consiste à enregistrer leur position tout au long de leur mouvement et à déterminer la valeur de leur déplacement maximal par rapport à leur position de repos (Figure 2.21).

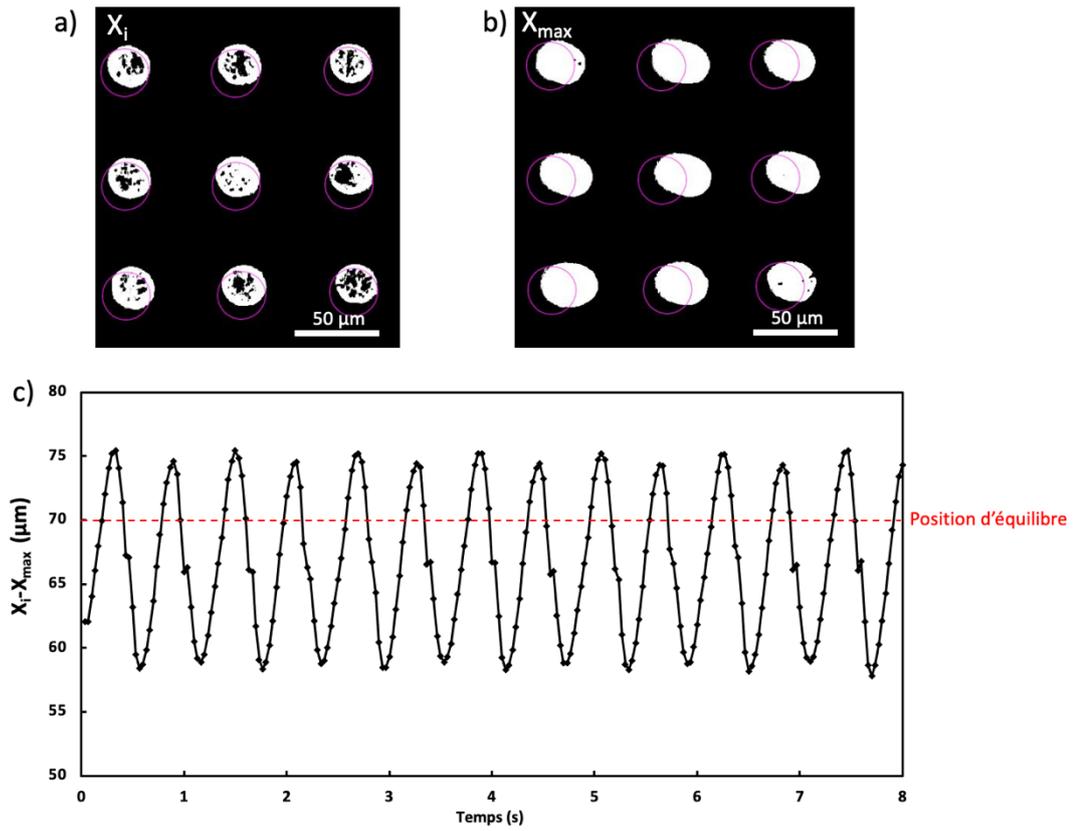


Figure 2-21 : cliché de microscopie optique de la surface H-75 analysé par FIJI : a. Position des piliers à l'équilibre b. Piliers fléchis au maximum lors du passage de l'aimant sous la surface. c. Déflexion des piliers par rapport à leurs positions d'équilibre en fonction du temps.

Cette méthode permet de suivre le déplacement des piliers pendant le passage de l'aimant, comme illustré sur la Figure 2.22, où les déviations maximales des piliers pendant le passage de l'aimant sont visibles.

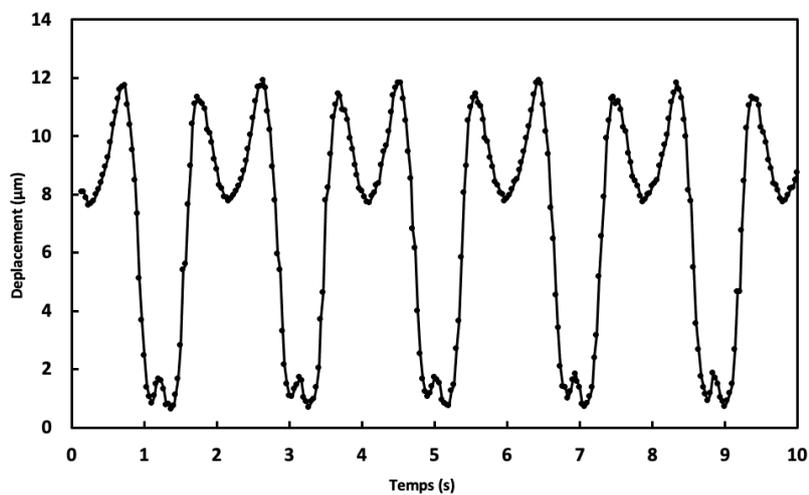


Figure 2-22 : Déplacement des piliers en fonction de temps sous champ magnétique de la surface H-75.

La trajectoire du pilier peut également être modulée en fonction du mouvement de l'aimant. Par exemple, la Figure 2.23a montre le mouvement en boucle du sommet du pilier pour un mouvement de l'aimant rectiligne : l'aimant effectue des allers-retours sous le réseau de piliers, la figure 2,23 b illustre la trajectoire d'un pilier lors d'un mouvement de l'aimant circulaire. On observe un décalage au niveau des deux ellipses représentant le mouvement des piliers, dû aux deux aimants placés sur le moteur (Figure 2.29a). Les aimants ne sont pas parfaitement alignés l'un par rapport à l'autre, car le support est incliné de quelques millimètres, ce qui explique le déphasage observé sur la trajectoire des piliers.

Ces mesures nous permettront d'examiner comment la géométrie de surface, la formulation du matériau et la distance entre l'aimant et la surface affectent la déflexion du pilier.

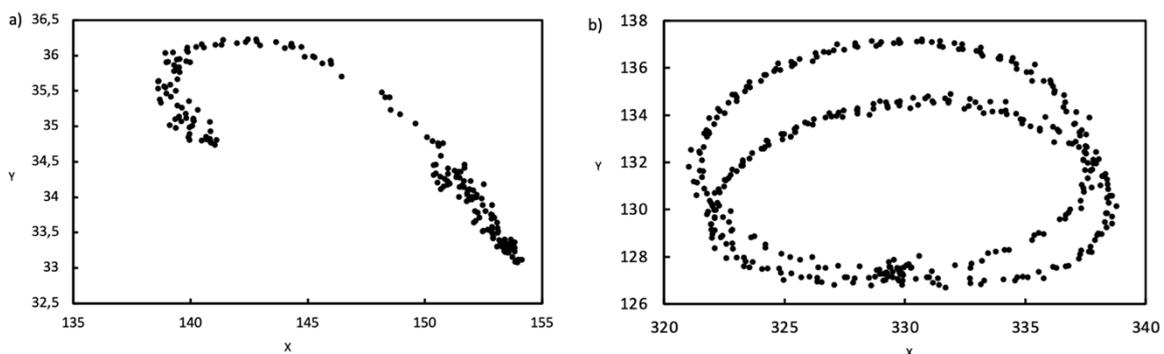


Figure 2-23 : Trajectoire relative des piliers lors du passage de l'aimant sous la surface pour deux moteurs différents : a. Mouvement de l'aimant rectiligne b. Mouvement de l'aimant circulaire

2.3.1 Caractérisation de la déflexion des piliers :

Dans le cadre de cette thèse, il est important d'examiner les différentes forces qui agissent sur les piliers, notamment l'élasticité des piliers, ainsi que les forces d'actionnement qui les font bouger, pour toutes les surfaces. Selon la littérature, le rapport d'aspect est un facteur qui influe sur la déflexion. Le pilier est caractérisé par sa longueur L et son diamètre D , comme présenté dans la Figure 2.24.

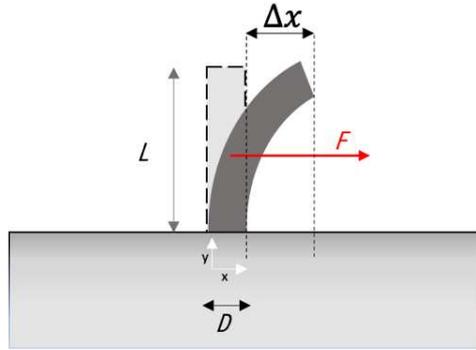


Figure 2-24 : Schéma représentant un pilier magnétique qui subit une déviation Δx en présence d'une force F , illustrée en rouge. Les dimensions du pilier sont représentées par la longueur L et le diamètre D .

En particulier, il est établi que la déflexion Δx d'un pilier dépend de la force appliquée à son sommet, comme indiqué par l'équation suivante :

$$F_{\text{élastique}} = \frac{3\pi ED^4}{64L^3} \Delta x \quad (2.1)$$

Néanmoins, nous constatons que cette équation ne parvient pas à expliquer de manière satisfaisante les données observées dans la figure 2.25a. Par conséquent, nous cherchons à dégager une tendance explicative en représentant la déflexion du pilier en fonction du rapport d'aspect et de la distance entre l'aimant et la surface.

Nous allons d'abord examiner la relation entre la déflexion des piliers et le rapport d'aspect. Dans les conditions, où la déflexion est due à une force magnétique appliquée au sommet du pilier :

$$F = qL \quad (2.2)$$

Avec q exprimant la force magnétique latérale qui s'exerce sur le pilier.

Maintenant si on se place à l'équilibre des forces, on obtient :

$$F = F_{\text{élastique}} \quad (2.3)$$

$$qL = \frac{3\pi ED^4}{64L^3} \Delta x \quad (2.4)$$

$$\Delta x = Cte * \left(\frac{L}{D}\right)^4 \quad (2.5)$$

En observant la relation entre la déflexion du pilier et le rapport d'aspect, on constate que cette relation décrit de manière appropriée l'évolution de la déflexion en fonction de la puissance quatrième du rapport d'aspect.

En outre, nous avons tracé sur la Figure 2,25 b la déflexion des piliers en fonction de la distance aimant / surface pour la surface H-75.

Dans sa thèse, Bolteau utilise un aimant permanent pour provoquer une flexion des piliers PDMS de 63 μm de hauteur, possédant un rapport d'aspect de 3,6 et un module de Young de 2750 kPa. Cette flexion est obtenue en plaçant un aimant permanent à une distance de 2 mm du sommet de l'ensemble de piliers, ce qui génère un champ magnétique attractif de 270 mT. Nous devons donc adapter notre dispositif en utilisant un aimant permanent mécaniquement entraîné, pour permettre une déflexion considérable des piliers grâce à un champ magnétique de magnitude suffisante, pour cela nous avons décidé de faire varier la distance entre l'aimant et la surface.

En examinant la figure 2,25 b, on peut constater que la déflexion des piliers diminue considérablement lorsque la distance entre l'aimant et la surface est augmentée.

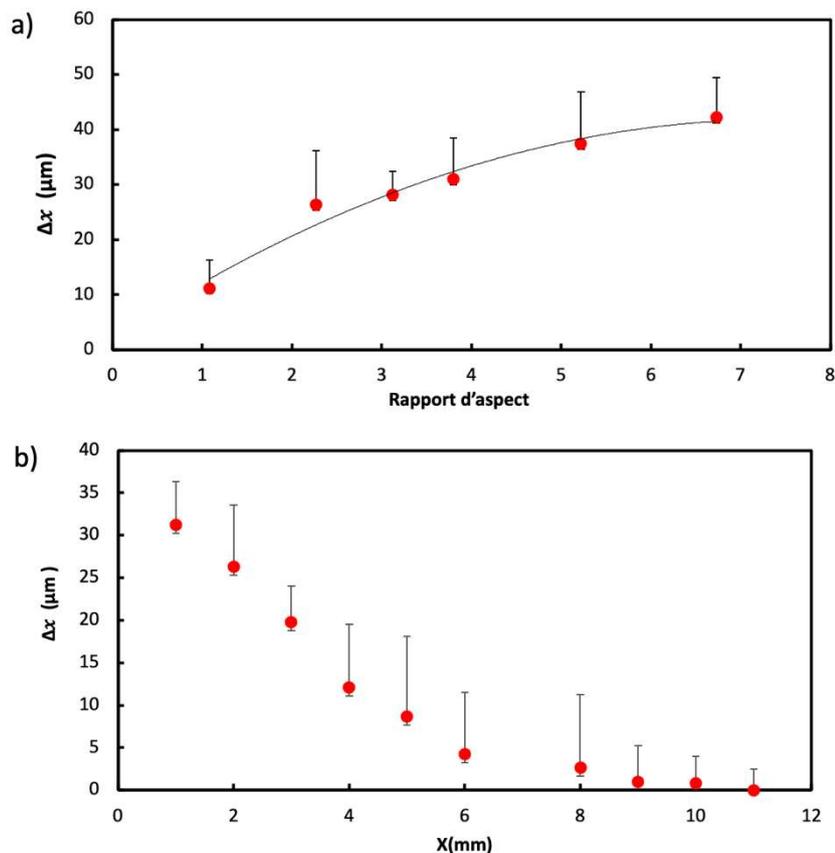


Figure 2-25 : Déflexion maximale des piliers a. En fonction du rapport d'aspect. b. En fonction de la distance aimant / surface (X (mm)).

Avec cette méthode, on peut atteindre un champ magnétique en x d'environ 220 mT. Nous avons observé une forte augmentation du gradient de champ magnétique entre 0 et 5 mm, ce qui est suffisant pour produire une déflexion significative des piliers (figure 2.26).

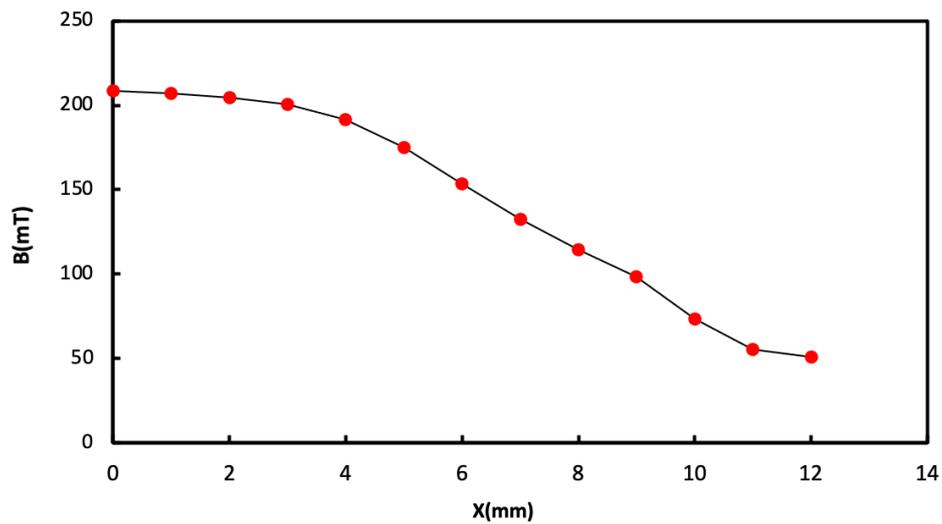


Figure 2-26 : Variation du champ magnétique en fonction de la distance entre l'aimant et la surface. La valeur B du champ magnétique diminue considérablement en éloignant l'aimant de la surface. Lorsque la distance entre l'aimant et la surface est réduite, des interactions magnétiques se créent au niveau des réseaux de piliers. Lorsque des piliers se déplacent, ils peuvent interagir les uns avec les autres, ce qui peut augmenter ou diminuer leur déflexion maximale³⁵. La Figure 2.27 illustre les mouvements des piliers pour la surface H-75 lors du passage de l'aimant, montrant que certains piliers subissent une déflexion beaucoup plus importante en raison de l'interaction avec un autre pilier. Ce dernier se courbe dans le sens opposé à celui induit par le champ magnétique, étant attiré par le premier pilier, ce qui réduit sa déflexion maximale.

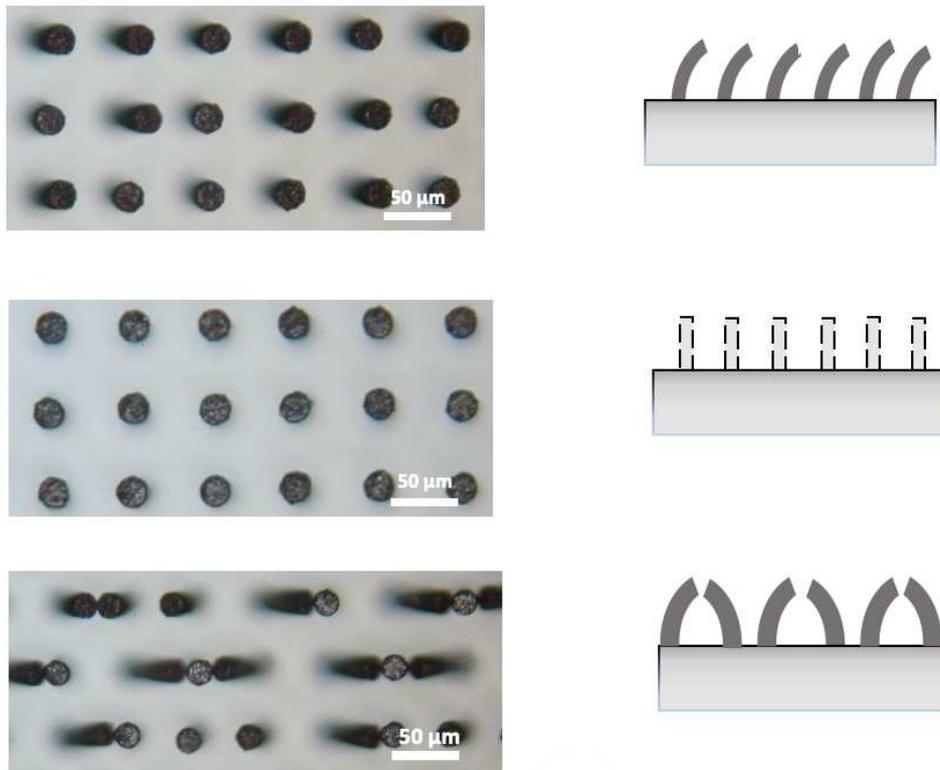


Figure 2-27 : Déflexion des piliers magnétiques sous champ à une distance de 1 mm pour l'aimant de la surface. Création d'interaction au niveau des piliers présents sur la surface ([voir vidéo fig2.23](#))

On peut en déduire que chaque pilier produit son moment magnétique lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur. Pour optimiser la déflexion des piliers en fonction de la géométrie de surface, trois critères doivent être pris en compte : le rapport d'aspect spécifique à chaque pilier, la fraction de surface qui dépend de la distance entre piliers et la distance entre l'aimant et la surface.

2.3.2 Optimisation des paramètres magnétiques pour les piliers en contact :

Les interactions magnétiques entre les piliers à haut rapport d'aspect sont un sujet de recherche important dans le domaine de la microfabrication. Plusieurs études ont examiné les effets de ces interactions sur le comportement des piliers. Par exemple, une étude menée par Liu et collab.²⁷ a montré que les piliers magnétiques avec un rapport d'aspect élevé peuvent se comporter comme des dipôles magnétiques, ce qui entraîne des interactions magnétiques à longue portée. De plus, ces interactions peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés magnétiques des piliers, telles que leur champ coercitif et leur aimantation rémanente. D'autres études ont examiné l'effet de la densité de piliers sur les interactions magnétiques, montrant que des densités plus élevées peuvent augmenter les interactions magnétiques entre les piliers voisins¹³². En somme, ces travaux mettent en évidence l'importance des

interactions magnétiques entre les piliers à haut rapport d'aspect et leur effet sur les propriétés magnétiques des structures.

M. Drotlef et collab.³⁴ ont testé la réponse magnétique des micropiliers en plaçant un aimant cylindrique en NdFeB monté sur un micromanipulateur près de l'échantillon et en suivant la réponse des micropiliers par microscopie optique. La réponse des piliers dépendait du gradient de champ magnétique appliqué, de la direction des lignes de champ et de l'alignement des microparticules dans les piliers. Les micropiliers remplis de microparticules alignées ont montré des mouvements plus forts en raison de la concentration de particules plus élevée. Les auteurs ont réussi à produire un mouvement périodique de déflexion des micropiliers dans des directions opposées en appliquant un champ magnétique alternatif à l'aide d'un électroaimant. Les angles de déflexion obtenus étaient de 2°, ce qui est beaucoup moins que les valeurs observées avec des aimants permanents plus puissants. Les auteurs ont également combiné deux aimants pour produire un gradient magnétique, permettant de faire déplacer les piliers voisins dans des directions opposées. En déplaçant les deux aimants dans une direction particulière, ils ont déplacé la déflexion des piliers dans la même direction (figure 2.28). Ces résultats montrent la faisabilité de l'activation magnétique d'ensembles de micropiliers, avec différents types de mouvements en fonction du champ magnétique appliqué et de la méthode de fabrication. De plus, ils présentent une méthode facile et flexible pour générer des changements de topographie de surface à l'échelle microscopique.

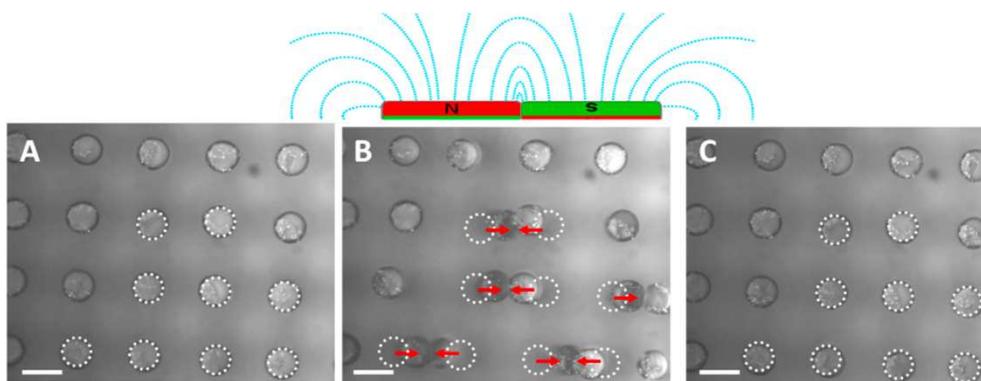


Figure 2-28 : Images représentant l'interaction entre piliers sous champ magnétique³⁴

Cette section portera sur l'étude des interactions induites entre les piliers, ainsi que les différentes méthodes d'activation des réseaux de piliers.

Au laboratoire PHENIX, Frederic Gelebart a élaboré un moteur qui permet de faire tourner un aimant à une vitesse angulaire d'environ 18 rad/s, soit une fréquence de rotation allant jusqu'à 2,88 Hz. Nous avons spécifiquement conçu ce moteur pour qu'il puisse être installé dans la partie inférieure du microscope optique Olympus BX51 également présent dans ce même laboratoire (Microscope à fluorescence Olympus BX51 | Olympus LS). La figure 2.29 offre une représentation schématique de la structure du moteur ainsi que de son emplacement dans le microscope.

Les aimants utilisés sont deux cubes de néodyme N48 nickelé de dimensions 12 x 12 x 12 mm maintenus en place par deux aimants cylindriques. En dévissant les vis de réglage, le dispositif d'aimants peut se déplacer jusqu'à 15 mm. Le moteur est alimenté par un boîtier de commande externe qui permet de faire varier la vitesse angulaire de -18 rad.s^{-1} à $+18 \text{ rad.s}^{-1}$.

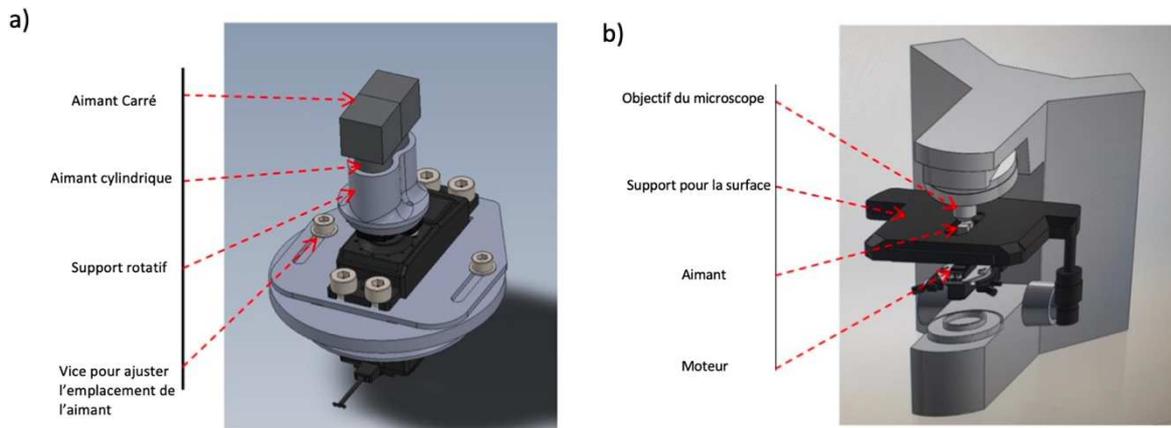


Figure 2-29 : Représentation de a. une vue agrandie du dispositif aimant-moteur. b. l'emplacement du dispositif dans le microscope optique. Cette illustration a été réalisée par Frederic Gelebart.

Nous avons donc décidé d'étudier la variation du champ magnétique pour cet aimant qui est en mouvement de rotation, pour ce faire, nous avons mesuré le champ magnétique au centre des deux cubes. La figure 2.30 illustre la variation de ce champ magnétique dans trois axes différents, à différentes distances entre l'aimant et la surface. Bien que le champ magnétique en z soit important, il a un impact mineur sur la déflexion des piliers. Le champ magnétique dans l'axe x fluctue entre -250 et $+250 \text{ mT}$ à la surface de l'aimant, ce qui nous permettra d'obtenir des interactions entre piliers. En revanche, le champ magnétique selon l'axe y est négligeable comparé à celui de l'axe x.

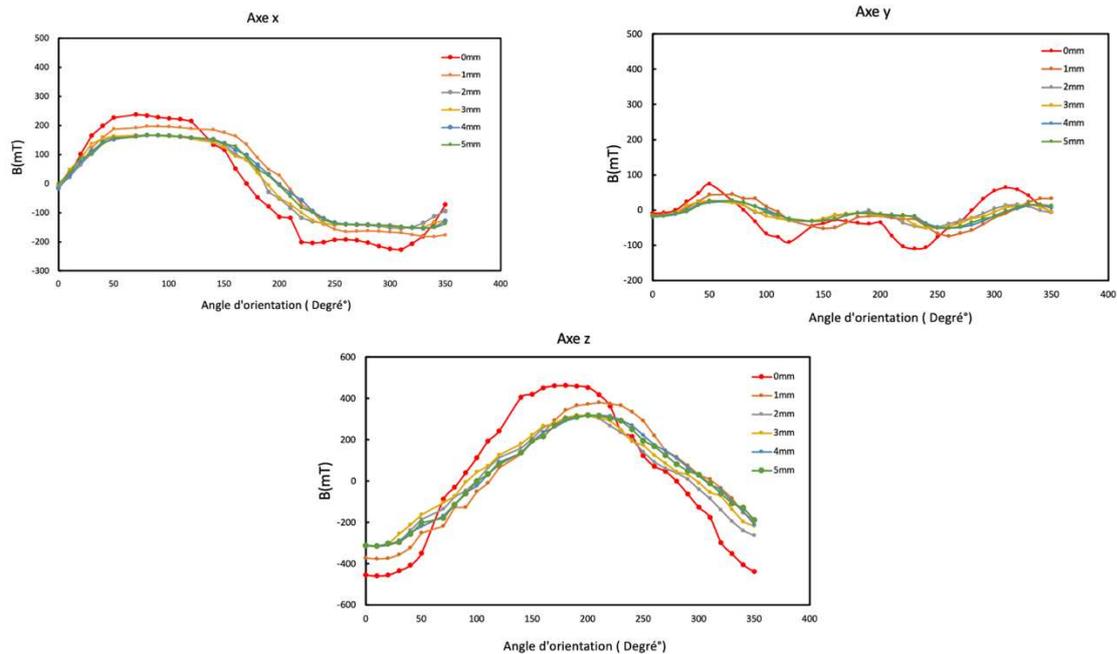


Figure 2-30 : Courbe représentative du champ. Magnétique en fonction de l'angle de l'orientation de l'aimant selon les 3 axes ; x, y et z à différentes distances de la surface. Les distances sont exprimées dans chaque graphe à gauche.

Les géométries créées par photolithographie, telle que la H-75, présentent une caractéristique unique avec une faible distance interpiliers ($\lambda = 70 \mu\text{m}$) et un fort rapport d'aspect des piliers ($RA = 3,7$). Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur une surface, les piliers fléchissent et interagissent avec les piliers voisins, modifiant ainsi la géométrie de surface. Il est intéressant de noter que les interactions entre piliers peuvent être contrôlées par le champ magnétique, en fonction de la position de l'aimant sous la surface, ce qui permet de contrôler le nombre de piliers en contact.

La déformation des piliers en fonction de la distance entre l'aimant et la surface a été largement étudiée dans la littérature scientifique, et plusieurs recherches ont montré que cette distance avait un effet significatif sur l'amplitude des déplacements des piliers. Dans notre cas, nous avons également observé que l'amplitude de déplacement des piliers augmentait à mesure que l'aimant se rapprochait de la surface. En rapprochant davantage l'aimant de la surface, nous avons observé une augmentation de l'amplitude de mouvement des piliers ainsi que la création d'interactions entre les piliers (Figure 2.31.a)

La Figure 2.31.b présente les déplacements des piliers en fonction du temps pour deux distances différentes entre l'aimant et la surface. La courbe en rouge correspond à une distance de 3 mm, tandis que celle en noir correspond à une distance de 1 mm. On peut clairement voir que pour une variation de seulement 2 mm de la distance, l'amplitude de mouvement varie de $10 \mu\text{m}$ en raison des interactions entre les piliers créés.

Ces résultats sont cohérents avec ceux d'autres études, telles que celle de Chen et collab. [REF] qui ont également montré que l'amplitude de déplacement des piliers dépendait de la distance entre l'aimant et la surface, avec une augmentation de l'amplitude de déplacement

des piliers lorsque cette distance diminuait. Ces observations soulignent l'importance de la distance entre l'aimant et la surface dans la déformation des piliers et la reconfiguration des systèmes microfluidiques, et mettent en évidence la nécessité de prendre en compte cette variable dans la conception et l'optimisation de tels systèmes.

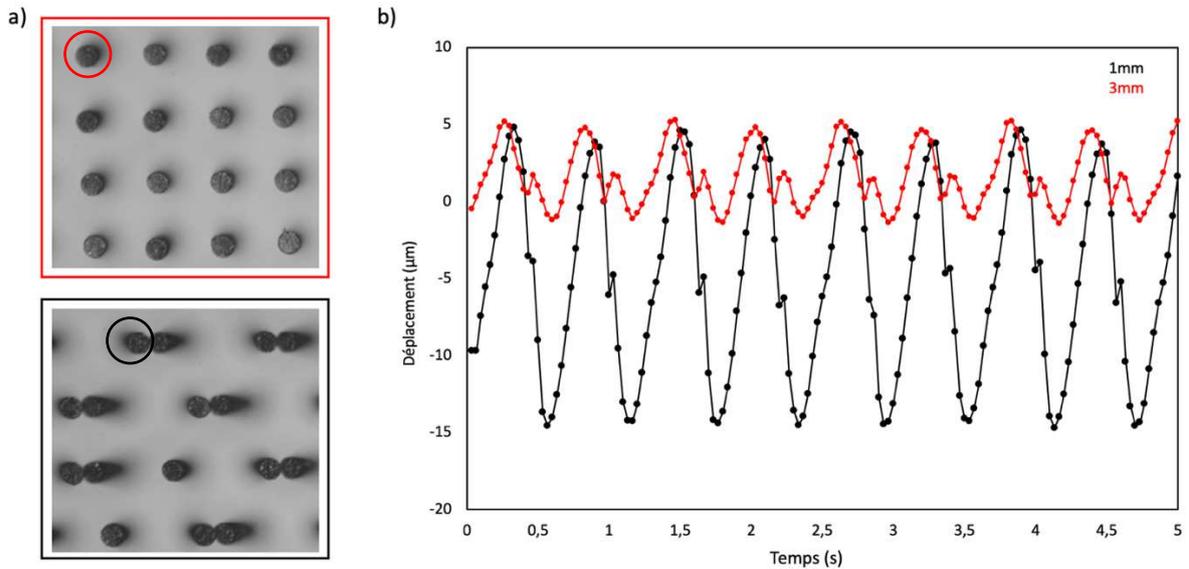


Figure 2-31 : a. cliché de microscopie pour les piliers sous champ magnétique pour deux différentes distances entre l'aimant et la surface : 3 mm (Rouge) et 1 mm (noir). b. Schéma représentant le déplacement des piliers en fonction du temps pour différentes distances entre l'aimant et la surface.

Nous sommes donc capables de contrôler les déplacements des piliers de manière individualisée ou encore en créant des interactions physiques entre les piliers. Ces interactions altèrent drastiquement l'amplitude des mouvements des piliers. Ces modifications auront donc des conséquences importantes sur le mouillage de liquides, et seront donc particulièrement intéressantes à observer. Le fait de pouvoir suivre la trajectoire des piliers nous permettra également de mesurer les interactions liquides/solides pour des piliers statiques ou en mouvement.

En conclusion, ce chapitre est porté sur la préparation de réseaux carrés de piliers et leur caractérisation. Nous avons réussi à créer des surfaces avec des géométries contrôlées en utilisant des rapports d'aspect variés.

Nous avons réalisé des progrès significatifs dans l'optimisation des protocoles de fabrication des réseaux de piliers par rapport à l'existant dans le laboratoire. Grâce à l'utilisation de films secs de résines photosensibles, nous avons réussi à obtenir une plus grande reproductibilité entre les échantillons, facilitant ainsi la fabrication de réseaux de piliers en résine photosensible.

Nous avons également adapté le protocole de remplissage des piliers par les particules magnétiques et étudié leurs propriétés magnétiques ainsi que leur capacité de flexion sous l'influence d'un champ magnétique. En utilisant des aimants permanents, nous avons observé

une amélioration significative de la déviation des piliers, ce qui ouvre la voie à de futures applications dans le domaine de l'actionnement magnétique.

Ce chapitre nous a également conduits à des optimisations importantes, notamment dans l'analyse des mouvements de piliers et de création de différents types d'interaction entre piliers.

Dans le prochain chapitre, nous nous tournerons vers l'étude de l'imprégnation de surfaces superhydrophobes. Nous utiliserons la configuration magnétique expérimentale mise en place pour caractériser les propriétés d'imprégnation et de mouillage de notre réseau de piliers dans des conditions superhydrophobes. Cette étude approfondie nous permettra de mieux comprendre les mécanismes d'imprégnation et l'influence de celle-ci sur le mouillage.

En résumé, ce chapitre constitue une étape importante dans notre recherche, avec des avancées significatives dans la préparation et la caractérisation des mouvements des réseaux de piliers. Les résultats obtenus fournissent une base solide pour poursuivre nos investigations sur l'imprégnation de surfaces superhydrophobes dans le chapitre suivant, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles découvertes et à des applications prometteuses.

CHAPITRE III

3 Imprégnation des réseaux de piliers par une huile mouillante

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé la fabrication de surfaces à piliers en PDMS dans le but de les rendre mobiles sous l'effet d'un champ magnétique. Pour atteindre cet objectif, nous avons optimisé les paramètres de déflexion des piliers en ajustant leur géométrie et les paramètres d'activations magnétiques, tout en incorporant des particules magnétiques dans les piliers.

Dans le cadre de ce projet, nous souhaitons réaliser des surfaces glissantes à partir des mêmes réseaux de piliers que ceux utilisés pour étudier le mouillage de gouttes d'eau dans l'état Cassie. La réalisation de ces surfaces glissantes passe donc par l'imbibition du réseau de piliers par un liquide non miscible à l'eau, ici une huile hydrophobe. L'imprégnation des réseaux de piliers par une huile hydrophobe peut avoir des conséquences importantes sur le comportement des piliers et sur les performances des dispositifs microfluidiques qui les utilisent. Par exemple, elle peut modifier les propriétés de mouillage des réseaux de piliers, influencer leur stabilité mécanique, affecter leur réponse à des stimuli externes tels que des champs magnétiques.

Dans ce chapitre, nous avons donc étudié l'imprégnation des surfaces à piliers magnétiques et non magnétiques. Nous avons cherché à déterminer dans quelle mesure ces surfaces présentent des propriétés d'imprégnation similaires à celles des piliers rigides généralement observés, et si des spécificités liées à leurs activations magnétiques apparaissent. Nous décrirons d'abord le choix de l'huile hydrophobe choisie (section 3.1), puis nous étudierons la variation des vitesses d'imprégnation en fonction de la géométrie des surfaces (section 3.2), en comparant nos résultats avec ceux décrits dans la littérature pour les piliers rigides, et nous examinerons l'impact de l'activation des piliers magnétiques sur la vitesse d'imprégnation dans le cas des piliers en oscillation et en contact (section 3.3).

3.1 Choix de l'huile hydrophobe pour l'imprégnation de la surface

L'un des objectifs initiaux de cette thèse consistait à utiliser une huile magnétique imbibant un réseau de piliers magnétiques pour créer des surfaces glissantes magnétiques. Dans le cadre de mon stage de M2, j'avais pu montrer qu'une huile visqueuse composée d'un copolymère à base de PDMS (copolymère de diméthylsiloxane et aminopropylméthylsiloxane, avec une viscosité de 180 mPa.s) dans lequel étaient dispersées des nanoparticules d'oxyde de fer (7 nm de diamètre environ) imprégnait un réseau de piliers magnétiques. La ligne de propagation de ce liquide visqueux était en mesure de modifier la trajectoire de piliers en mouvement comme représenté sur la figure 3.1.

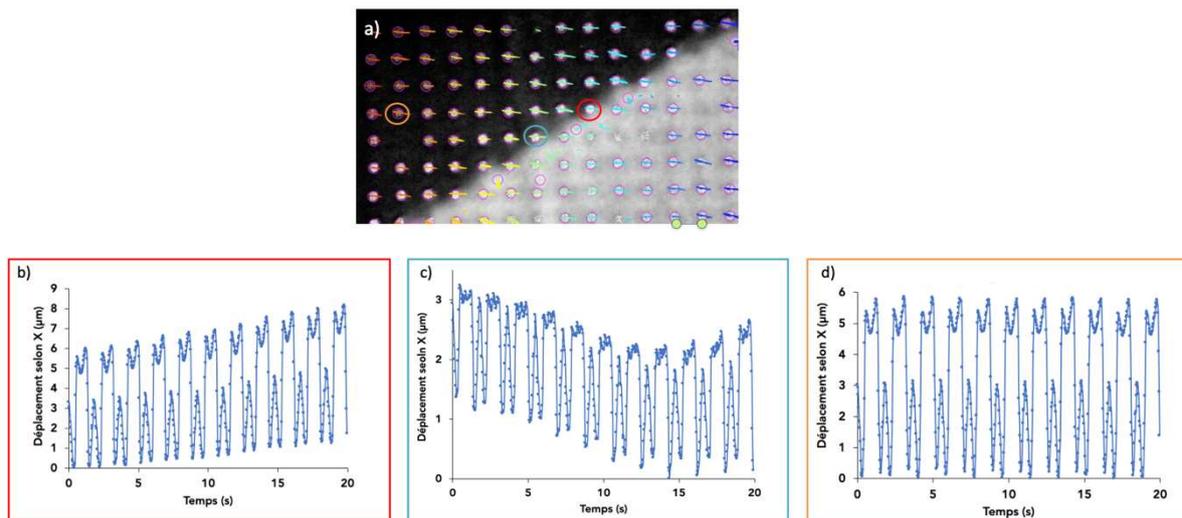


Figure 3-1 : a. Image prise d'une vidéo d'imprégnation de la surface H-75 avec de l'huile de silicone avec des particules de fer. b, c, Déplacement d'un pilier en fonction du temps sur la ligne de front et d. pour un pilier dans l'huile.

Sur cette base, nous avons choisi de travailler avec une huile visqueuse, ce qui a plusieurs avantages : une tension de vapeur saturante très basse, ce qui évite son évaporation et favorise des études longues sur des échantillons ; une dynamique de mouillage ralentie, ce qui facilite l'observation de son imprégnation dans un réseau de piliers (en effet, la diffusion d'un fluide dans un milieu poreux est inversement proportionnelle à sa viscosité) ; une huile non magnétique visqueuse permettra de prédire en partie les futurs résultats qui seront réalisés avec une huile magnétique.

Les piliers, dont la préparation a été décrite dans le chapitre précédent, sont en PDMS. Pour garantir un mouillage efficace, il peut sembler évident d'utiliser une huile de silicone pour leur imprégnation. Ces huiles présentent toutes les propriétés adéquates pour ces études, avec une viscosité contrôlable facilement, car cette dernière est directement proportionnelle au poids moléculaire des chaînes de polymères. De plus, l'huile de silicone a été largement citée dans la littérature scientifique en tant qu'agent d'imprégnation pour les surfaces à base de PDMS. Plusieurs recherches ont évalué l'impact de la viscosité de l'huile de silicone sur les propriétés Dirany et collab. ¹³³, les chercheurs ont montré que l'utilisation d'une huile de silicone à haute viscosité a permis de former une barrière hydrophobe plus robuste et durable par rapport à l'utilisation d'une huile en silicone à basse viscosité. Cette constatation met en évidence l'importance de choisir une huile de silicone appropriée en fonction de sa viscosité pour garantir l'efficacité de l'imprégnation des surfaces à piliers en PDMS.

En somme, le choix de l'huile de silicone pour l'imprégnation des surfaces à base de PDMS dans notre étude sur la dynamique de propagation de liquides est justifié par la large reconnaissance de son efficacité dans la littérature scientifique.

Néanmoins, dans l'étude proposée par Yoo et collab¹³⁴, les auteurs ont montré que l'immersion du PDMS dans de l'huile de silicone pouvait entraîner une augmentation significative du volume du matériau. Cette augmentation du volume a été attribuée à la diffusion de l'huile de silicone dans la matrice de PDMS, provoquant un gonflement du matériau. Ces observations mettent en évidence l'influence potentielle de l'huile de silicone sur les propriétés de volume, de gonflement, de dureté et de morphologie du PDMS, ce qui peut avoir des implications importantes pour notre étude. C'est pourquoi nous avons choisi de remplacer l'huile de silicone par une huile minérale, qui est également utilisée dans la littérature scientifique.

Les influences de l'huile minérale et de l'huile de silicone sur le PDMS peuvent différer en raison de leurs propriétés chimiques et physiques distinctes. L'huile de silicone est généralement considérée comme plus compatible avec le PDMS en raison de leur similarité chimique, ce qui peut permettre une meilleure absorption ou imprégnation du PDMS. L'huile de silicone peut également provoquer un gonflement du PDMS, entraînant des changements de volume, d'élasticité et de morphologie du matériau.

Nous avons donc opté pour l'huile minérale de chez Sigma Aldrich, dont la viscosité est de 170 mPa.s à 25 °C, et sa tension de surface est de $\gamma = 30.5$ mN/m. Nous avons comparé sa diffusion dans le PDMS à une huile de silicone de viscosité comparable (150 mPa.s, et une tension de surface de 20,9 mN/m), car sa viscosité est très similaire à celle de l'huile de silicone choisie précédemment.

Dans les deux cas, le protocole de mesure est le même. Nous avons appliqué une goutte de 10 μ L de l'huile sur le réseau de piliers H-75, et avons suivi l'évolution du diamètre des piliers en fonction du temps. Bien que la longueur des piliers soit un meilleur indicateur du gonflement, il est toutefois plus simple de suivre l'évolution du diamètre des piliers au cours du temps et d'obtenir une statistique sur un nombre de piliers plus importants. (Figure 3.1).

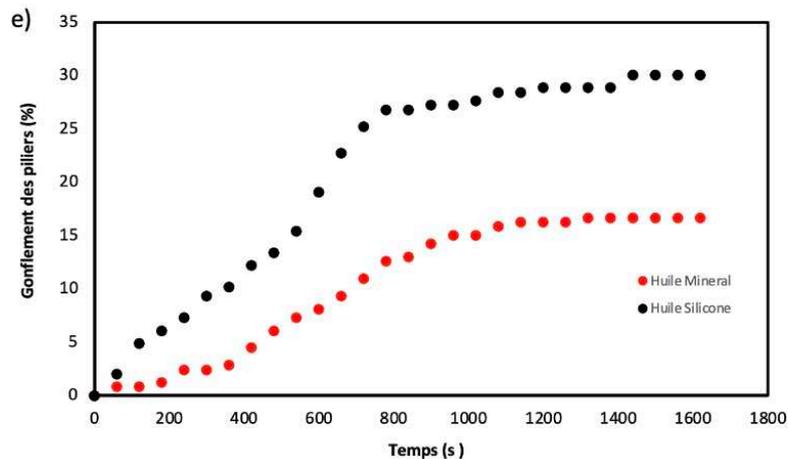
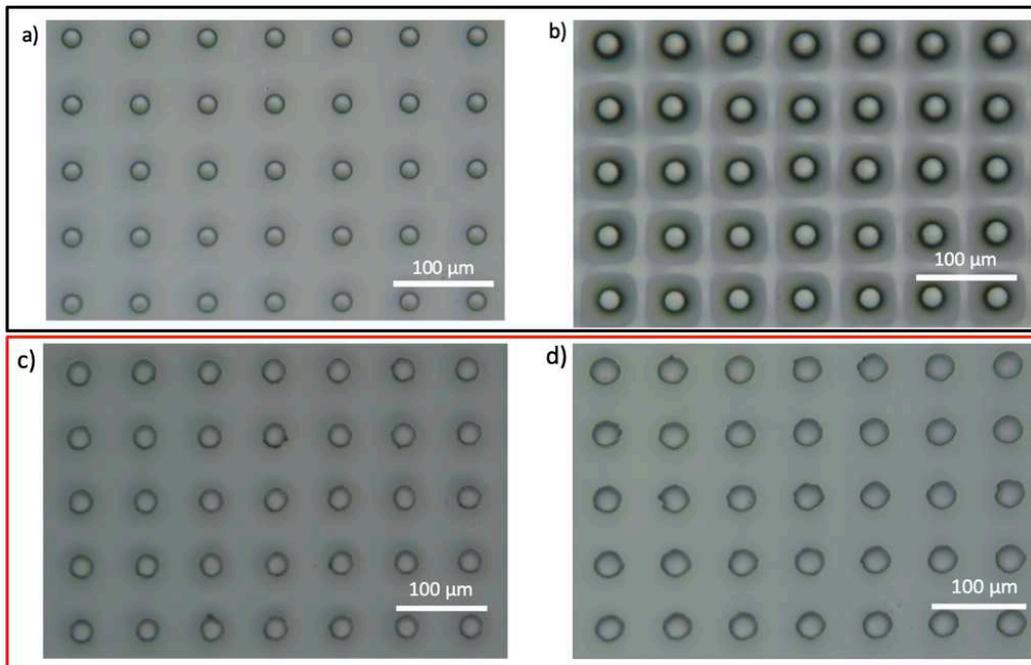


Figure 3-2 : a. Clichés de microscopie optique de piliers de la surface H-75 sans huile silicone b. avec huile silicone après 1600 secondes. c. sans huile minérale; d. avec huile minérale après 1600 secondes. e. taux de gonflement des piliers en fonctions du temps.

Une fois la surface imprégnée avec l’huile de silicone, nous constatons au bout de quelques minutes le gonflement du support en PDMS et la déformation de la surface ainsi que l’augmentation du diamètre des piliers de $7,4 \mu\text{m}$ au bout de 30 min (figure 3.1.b). Lors de l’expérience réalisée avec l’huile minérale, le diamètre des piliers augmente de $4,1 \mu\text{m}$, ce qui est plus faible que pour l’huile de silicone.

Cette augmentation de diamètre peut être suivi en mesurant le taux de gonflement des piliers, qui est calculé de la façon suivante :

$$\text{Gonflement} = \frac{D_{t0} - D_{ti}}{D_{t0}} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec D_{t0} le diamètre expérimental du pilier avant l'imprégnation et D_{ti} le diamètre à l'instant i après l'imprégnation.

Les résultats indiquent que l'huile de silicone interagit davantage avec le PDMS que l'huile minérale. En effet, pour un temps d'imprégnation donné, l'augmentation du diamètre des piliers est de 30% pour l'huile de silicone contre 16% pour l'huile minérale, soit une différence deux fois moins importante. D'autre part, la saturation du PDMS arrive plus vite dans le cas de l'huile de silicone, ce qui confirme la meilleure affinité de cette huile pour les piliers.

L'augmentation de diamètre observée pourrait également être attribuée à une différence de tension superficielle entre les deux types d'huile utilisés. En effet, la tension superficielle de l'huile de silicone est de 20,9 mN/m, tandis que celle de l'huile minérale est de 30,5 mN/m. L'écart de tension interfaciale de l'huile minérale avec les piliers en PDMS favorise donc une moins bonne absorption de l'huile minérale dans la matrice de PDMS.

Après ces observations, nous avons donc décidé de continuer nos expériences à d'imprégnation avec l'huile minérale. Par ailleurs, il a été observé expérimentalement que la vitesse d'imprégnation était plus facile à étudier pour une huile visqueuse qui ralentit son étalement dans le réseau de piliers (Partie 3.2.1).

3.2 Déplacement du front d'huile

Le déplacement de front d'huile dans les réseaux de piliers est un phénomène complexe et multifactoriel. Depuis des années, un consensus est fait pour décrire l'imprégnation d'un milieu poreux par un liquide mouillant pouvant être traduite quantitativement par la loi de Washburn. Cette loi semble également être valide pour l'imprégnation d'un réseau de piliers, comme cela a été décrit dans le chapitre bibliographique.

La loi de Washburn peut être utilisée pour comprendre la propagation de liquides dans les matériaux poreux. Cette loi est basée sur l'équation de capillarité de Laplace et décrit l'écoulement d'un liquide à travers les pores d'un matériau. En particulier, la loi de Washburn établit une relation entre la vitesse d'écoulement d'un liquide dans un matériau poreux et la géométrie des pores et la tension superficielle du liquide.

Une conséquence importante de la loi de Washburn est la relation entre la distance parcourue par un liquide dans un matériau poreux et le temps de propagation. En effet, Darbois Texier et collab. [17], comme d'autres études sur le sujet, ont démontré que la distance parcourue z par un liquide dans un matériau poreux est proportionnelle à la racine carrée du temps de propagation t . Cette relation peut être exprimée mathématiquement comme :

$$z \sim (Dt)^{\frac{1}{2}}$$

où D est le coefficient de diffusion du liquide dans le matériau (Figure 3.3).

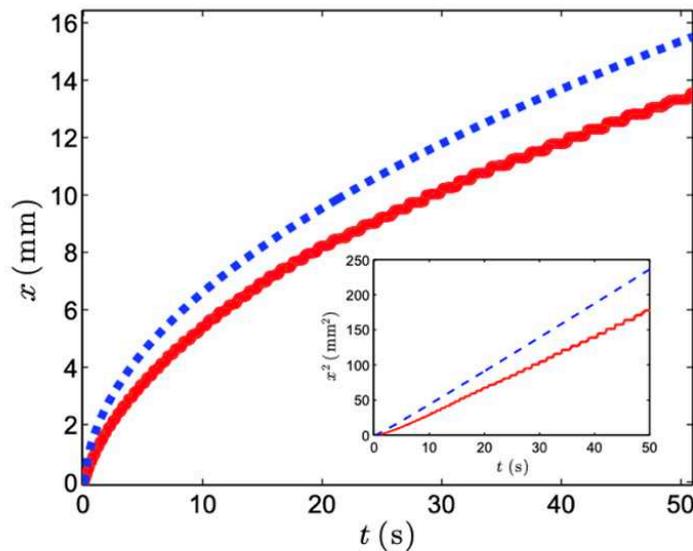


Figure 3-3 : Représentation de la position moyenne de la ligne de contact en fonction du temps pour une huile de silicone V100 ($\rho = 980 \text{ kg/m}^3$, $\gamma = 23 \text{ mN/m}$ et $\eta = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) qui se propage dans deux microcanaux différents. Chaque canal a la même hauteur $h = 80 \text{ }\mu\text{m}$, mais une densité de piliers différente. La ligne pointillée bleue montre le cas d'un microcanal vide, tandis que la ligne continue rouge représente un microcanal avec des piliers de diamètre $d = 400 \text{ }\mu\text{m}$ séparés par un pas $p = 800 \text{ }\mu\text{m}$. La deuxième représentation montre le carré de la position moyenne de la ligne de contact x^2 en fonction du temps pour les deux expériences précédentes. (Baptiste Darbois Texier, et collab.)

Dans le cas de la propagation d'un liquide mouillant dans un réseau de piliers (et non plus dans un milieu poreux), on parle alors d'hemiwicking¹³⁵. Une autre observation sur la figure 3-3, et assez rarement relatée dans la littérature met en évidence un déplacement de la ligne de front du liquide sous forme de marches ou créneaux. Ceci n'est observable qu'en relevant la position du front d'avancée à haute fréquence et sur de longues durées, ou en utilisant des liquides visqueux, comme c'est le cas ici. Nous verrons par la suite si, dans nos expériences, nous voyons se reproduire ce comportement.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'imprégnation de l'huile minérale dans un réseau de piliers H-75, c'est-à-dire des piliers de $20 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre, $75 \text{ }\mu\text{m}$ de haut et espacés de $70 \text{ }\mu\text{m}$. L'étude a également été étendue sur des piliers de 25 à $150 \text{ }\mu\text{m}$ de haut en conservant l'espacement entre les piliers et leur diamètre (dans une certaine mesure) constants.

Bico et collab¹². ont observé que la présence de rugosités sur la surface des canaux peut affecter la propagation du liquide dans ces canaux asymétriques. En particulier, ils ont montré que la forme et la taille des aspérités de surface ont une influence importante sur la propagation du liquide, et peuvent conduire à une formation inhomogène de films liquides le

long des parois des canaux. Ils ont aussi montré que la hauteur des aspérités de surface peut considérablement influencer le phénomène d'hemiwicking. En augmentant la hauteur des aspérités, la propagation du liquide peut devenir plus uniforme dans les canaux asymétriques, ce qui peut réduire la formation de films liquides le long des parois. Cette partie de la thèse examine le déplacement du front d'huile dans des réseaux de piliers présentant différents rapports d'aspect, afin d'étudier plus en détail le phénomène d'hemiwicking observé et de caractériser les différents types de vitesse impliqués.

3.2.1 Transition Wenzel/Hemiwicking

L'hemiwicking est un phénomène capillaire qui se produit lorsqu'un liquide entre en contact avec une surface texturée, telle qu'un réseau de piliers. Contrairement à l'état de Wenzel, où le liquide recouvre entièrement la surface, et à l'état de non-mouillage de Cassie-Baxter, où le liquide ne mouille pas la surface, l'hemiwicking est un état intermédiaire où le liquide remplit les espaces entre les piliers tout en laissant le sommet des piliers exposés à l'air (voir Figure 3.4). Dans ce cas, une goutte de liquide se forme et imprègne la texture de surface en créant un film liquide qui remplit les micro/nanostructures situées en dehors de la zone de dépôt de la goutte, sans mouiller la surface supérieure des structures (voir Figure 3.4). Cette goutte agit alors comme un réservoir de liquide qui alimente le reste du réseau de micro/nanostructures.

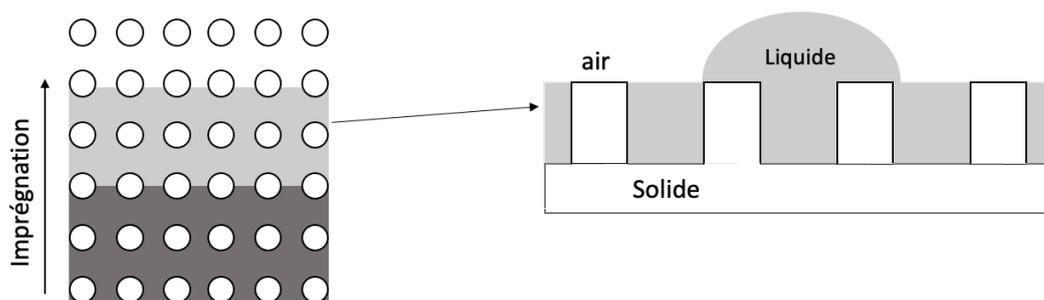


Figure 3-4 : Film d'huile dans le réseau de piliers

Bico et collab²¹. ont étudié l'angle de contact apparent θ_{HW}^* dans le cadre de leur étude sur le mouillage des microplots, où il est calculé selon l'équation suivante :

$$\cos(\theta_{HW}^*) = 1 - \Phi_s - \Phi_s \cos(\theta_y) \quad (3.2)$$

où Φ est la fraction de la surface totale occupée par les structures, θ est l'angle de contact sur une surface lisse, et θ_y est l'angle de contact sur la surface texturée.

Les auteurs précisent que pour que l'état hemiwicking soit observé, plusieurs conditions doivent être remplies, notamment l'angle de contact sur surface lisse doit être supérieur à la valeur de l'angle critique θ_c défini par :

$$\theta_c = \theta r^* - \varphi S$$

avec

$$\cos(\theta r^*) = 1 - \varphi S.$$

Pi et collab¹³⁶ ont mené une analyse thermodynamique approfondie pour étudier la stabilité de l'état hemiwicking sur des substrats texturés hydrophiles. Pour ce faire, ils ont comparé l'énergie des gouttelettes avec celles correspondant à l'état de Wenzel et à l'état de mouillage complet (film liquide), en utilisant une méthode similaire à celle employée par Ishino et collab⁶⁴. Nous avons également pris en compte le critère de $\cos \theta_c = (1 - f)/(r - f)$ proposé par Bico et collab.¹² [19] pour l'étalement du film liquide dans des substrats texturés. Selon ce critère, si $\cos \theta_y$ est inférieur à $\cos \theta_c$, l'état de Wenzel est stable. En revanche, si $\cos \theta_y$ est supérieur à $\cos \theta_c$, l'état de Wenzel a une énergie plus élevée et un état de film liquide devient stable. À partir de ces analyses, nous avons déduit que la gouttelette pouvait se propager vers l'avant pour atteindre soit l'état de film, soit l'hemiwicking, comme le montre la figure 3.5.

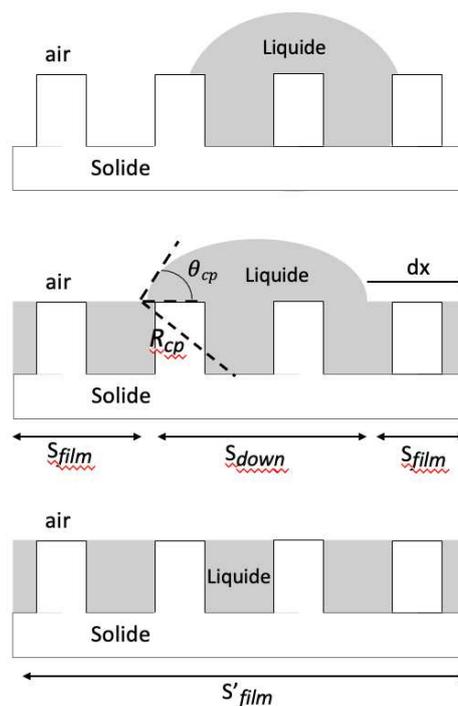


Figure 3-5 : Schéma illustrant les trois différents états de la goutte (Wenzel, hemiwicking et film)

Dans les conditions où $\cos(\theta_y) > \cos(\theta_c)$, la goutte se propage sous l'état d'hemiwicking. Dans ce cas son énergie est décrite par :

$$E_{CP} = \gamma S_{up} + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})rS_{down} + [(r - f)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - f)\gamma]S_{film} \quad (3.3)$$

L'équation décrit la relation entre les tensions interfaciales γ_{SL} , γ_{SV} et γ pour les interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur. Elle permet de calculer la surface $S_{up} = 2\pi R_{cp}^2(1 - \cos\theta_{cp})$, ainsi que la surface $S_{down} = \pi R_{cp}^2 \sin^2\theta_{cp}$. Dans ce contexte, R_{cp} représente le rayon de la goutte en hémicellulose et θ_{cp} est l'angle de contact apparent correspondant, comme le montre la figure 3.5.

Si le film liquide est complètement étalé, l'énergie E_F peut être exprimée comme :

$$E_F = [(r - f)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - f)\gamma]S'_{film} \quad (3.4)$$

Avec $S'_{film} = \frac{V_0(S_{down} + S_{film})}{(V_0 - V_{cp})}$; ou V_0 représente le volume initial de la goutte et V_{cp} le volume de la goutte du liquide au-dessus de la surface des piliers.

Maintenant en substituant S_{up} , S_{film} et S_{down} dans les équations (3.1) et (3.2), on obtient :

$$E_F - E_{CP} = \cos\theta_{cp} \sin^2\theta_{cp} + 2 \cos\theta_{cp} - 2 + E \quad (3.5)$$

Avec

$$E = \frac{V_{cp}}{(V_0 - V_{cp})}(S_{down} + S_{film})[(r - f)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + (1 - f)\gamma]$$

et

$$\cos(\theta_y) > \cos(\theta_c) = (1 - f)/(r - f),$$

alors

$$E < 0 \text{ et } E_F - E_{CP} < 0,$$

ce qui indique que l'état du film liquide possède toujours une énergie inférieure à celle de l'hemiwicking. On peut donc dire que l'état hemiwicking est instable énergétiquement.

Pi et collab.¹³⁶, ont montré que la physique de l'imprégnation dans les milieux poreux présente des similitudes fondamentales avec l'imbibition capillaire dans un canal lisse. Les forces

capillaires stimulent le flux tandis que la friction visqueuse lui résiste, et leur équilibre détermine la vitesse du flux. Cependant, comprendre le flux dans les milieux poreux est une difficulté majeure en raison de la complexité de leur géométrie interne : taille, structure, rugosité et partie mouillée des pores, qui sont difficiles à mesurer précisément.

L'énergie interfaciale exprimée par Pi et collab¹³⁶. est donnée par la relation suivante :

$$dE = -(f - \phi_t)(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})dx + (1 - \phi_t)\sigma dx. \quad (3.6)$$

Avec $f = 1 + \pi sb/w^2$ qui définit la rugosité de surface qui dépend du rayon s , la hauteur b et l'espacement entre piliers w . ϕ_t la fraction de surface.

Quand l'angle de contact est très faible ≈ 0 , la force motrice exprimée sous forme de

$$F_d = -\frac{dE}{dx} = (f - 1) \sigma \quad (3.7)$$

Ce qui implique que l'état hemiwicking se produit que lorsqu'une rugosité est présente sur la surface, car pour une surface lisse, $f = 1$ donc $F_d = 0$.

Nous avons déposé une goutte d'huile minérale de 10 μ L sur la surface en résine H-75 et avons constaté que la goutte s'étalait tout d'abord selon un comportement de type Wenzel, puis qu'un film se formait autour d'une goutte réservoir, ce qui correspond à l'état d'hemiwicking. La transition de l'état de Wenzel à l'état d'hemiwicking est visible sur la figure 3.6, et une fois que tout le contenu de la goutte réservoir est consommé, l'état stable est l'état film, comme on a pu le voir précédemment d'un point de vue énergétique.

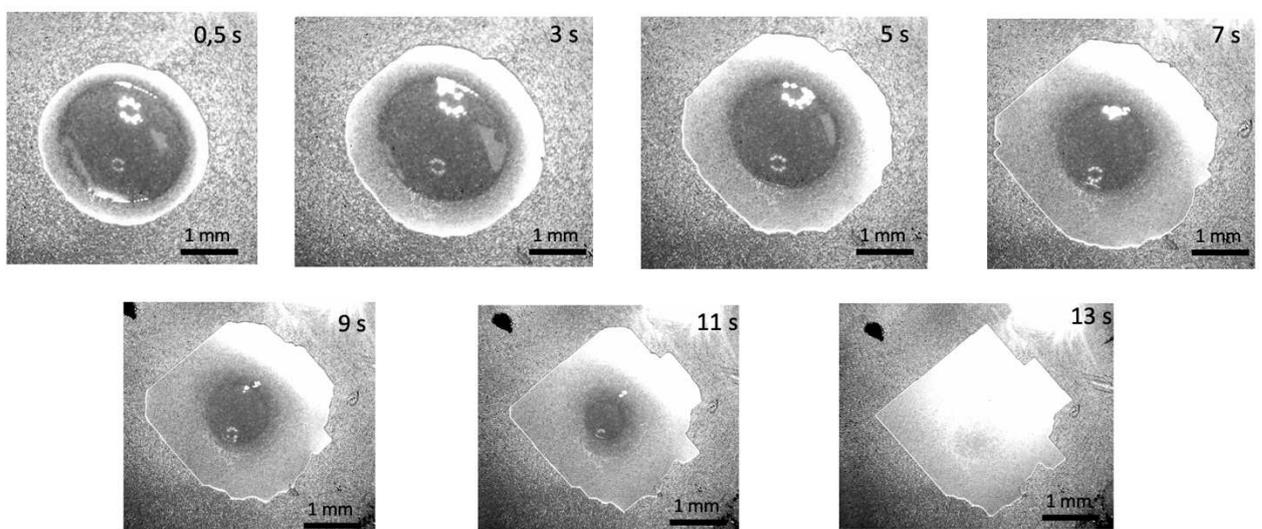


Figure 3-6 : Images représentant le mouillage de l'huile minérale sur la surface H-75 pour une goutte de 10 μ L [voir vidéo fig3.6](#)

À partir de cette vidéo, différentes informations nous ont questionnées concernant cette dynamique de mouillage. On peut voir qu'assez rapidement, l'empreinte du réseau carré apparaît sur la zone imbibée. D'autre part, la présence d'une goutte réservoir au centre de la zone imbibée implique deux choses : i) cette goutte trouve une position dont la ligne de contact est circulaire et semble se comporter comme une goutte s'évaporant sur une surface plane ; ii) un scintillement apparaît sur la zone imbibée à proximité du front de mouillage. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à ces différents phénomènes pour mieux les comprendre.

Pour ce faire, nous avons réalisé des vidéos à l'échelle macroscopique ainsi que microscopique afin d'observer le déplacement du front d'huile au fil du temps.

3.3 Dynamique d'imprégnation :

3.3.1 Caractérisation du déplacement du front d'huile :

Nous allons maintenant étudier le déplacement du front d'huile à l'échelle macroscopique afin de déterminer la vitesse de propagation du front. Pour ce faire, nous avons utilisé la vidéo de la Figure 3.10 et l'avons convertie en une série d'images (30 images / seconde). Ensuite, nous avons suivi le déplacement du front le long de la ligne rouge indiquée sur la Figure 3.10a. Cela se fait par une mesure du niveau de gris, et l'apparition d'une valeur très claire (valeur de 255 dans l'échelle des niveaux de gris) qui est détectée au niveau du front. Une analyse quantitative de la position temporelle de ce pic de blanc sur la ligne permet de remonter à la cinétique de mouvement de la ligne. Ces mesures sont reproduites sur plusieurs vidéos, et nécessitent un temps de traitement conséquent pour remonter aux données quantitatives. Une fois les données collectées, nous avons tracé la trajectoire du front en fonction du temps (Figure 3.10 g).

Plusieurs recherches récentes^{63,66,73,75,76,111,137,138} se sont penchées sur les forces agissant sur la goutte, telles que la tension superficielle, la gravité et les forces visqueuses, afin de proposer des lois de puissance différentes de celle de Washburn. Ces nouvelles lois permettent une meilleure prédiction de l'évolution de l'imprégnation en fonction du temps en prenant en compte les interactions spécifiques entre la goutte et la surface.

Dans notre expérience, nous avons également observé l'apparition de l'hemiwicking quelques secondes après dépôt de la goutte d'huile. Un deuxième phénomène, le zipping, a également été observé lors de l'imprégnation, comme cela a été discuté dans le chapitre 1 et récemment rapporté dans la littérature. Nous approfondirons l'étude de la dynamique de l'imprégnation en zipping dans la section 3.2.3. Ces observations soulignent la complexité du processus d'imprégnation et mettent en évidence la nécessité d'examiner en détail les forces et interactions impliquées pour mieux comprendre ce phénomène.

Dans la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés au comportement de la goutte d'huile réservoir depuis son dépôt sur la surface jusqu'à la formation du film. Pour cela, nous

avons observé l'évolution du rayon de la goutte réservoir par des mesures d'angle de contact en fonction du temps (volume initial de 8 μL). En parallèle, le déplacement du front d'huile a également été suivi pour voir s'il existe une corrélation entre leurs déplacements respectifs. Ces mesures ont été effectuées avec la même fréquence de prise de vue afin de pouvoir les comparer.

Une remarque importante doit être faite ici. Toutes les mesures réalisées dans la suite de cette étude ne durent généralement pas plus de quelques dizaines de secondes. En se reportant à la figure 3-2, on peut noter que pour des temps aussi courts, le gonflement des piliers peut être négligé. Cela ne signifie pas que l'huile n'est pas absorbée par le PDMS, mais que son absorption est relativement faible, à cette échelle de temps. Les phénomènes observés seront donc majoritairement des effets d'imbibition usuellement observés dans la littérature.

La Figure 3.9 présente une série d'images capturées lors de la mesure de l'angle de contact et du diamètre en fonction du temps. Au commencement, lorsque la goutte est déposée entre 0 et 8 secondes, elle suit le modèle de Wenzel. Cette configuration est bien illustrée dans les images (a), (b) et (c) de la figure 3.9, où l'angle de contact subit une diminution marquée pendant les premières secondes, simultanément à une augmentation considérable du diamètre. Lors de la transition vers le phénomène d'hemiwicking, telle que représentée dans les images (d), (e) et (f), on remarque que le réservoir de la goutte diminue et que l'angle de contact décroît, bien que moins rapidement, tandis que le diamètre continue de croître, et enfin à la fin de l'écoulement on observe que l'angle de contact de la goutte est stabilisé alors que le diamètre diminue rapidement.

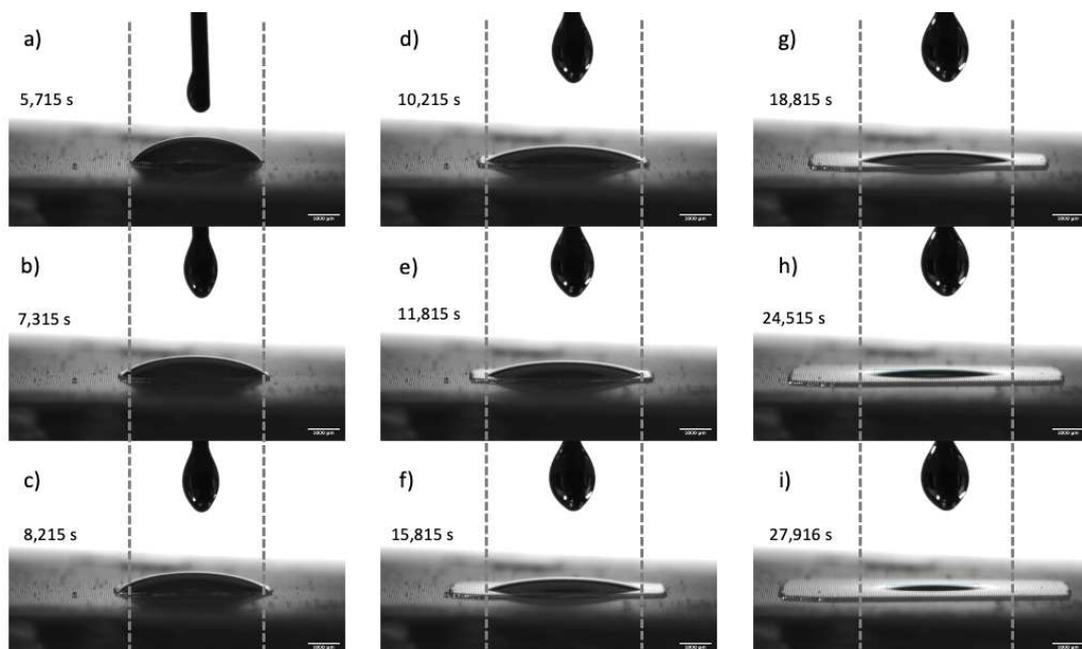


Figure 3-7 : Séquences d'images représentant le dépôt d'une goutte d'huile minérale sur la surface H-75 : a,b,c : Goutte d'huile en Wenzel. d,e,f,g,h,i : Goutte d'huile en Hemiwicking.

La même expérience a été réalisée pour les surfaces H-50 et H-100, on peut voir le même phénomène se produire sur la figure 3.8 A & B.

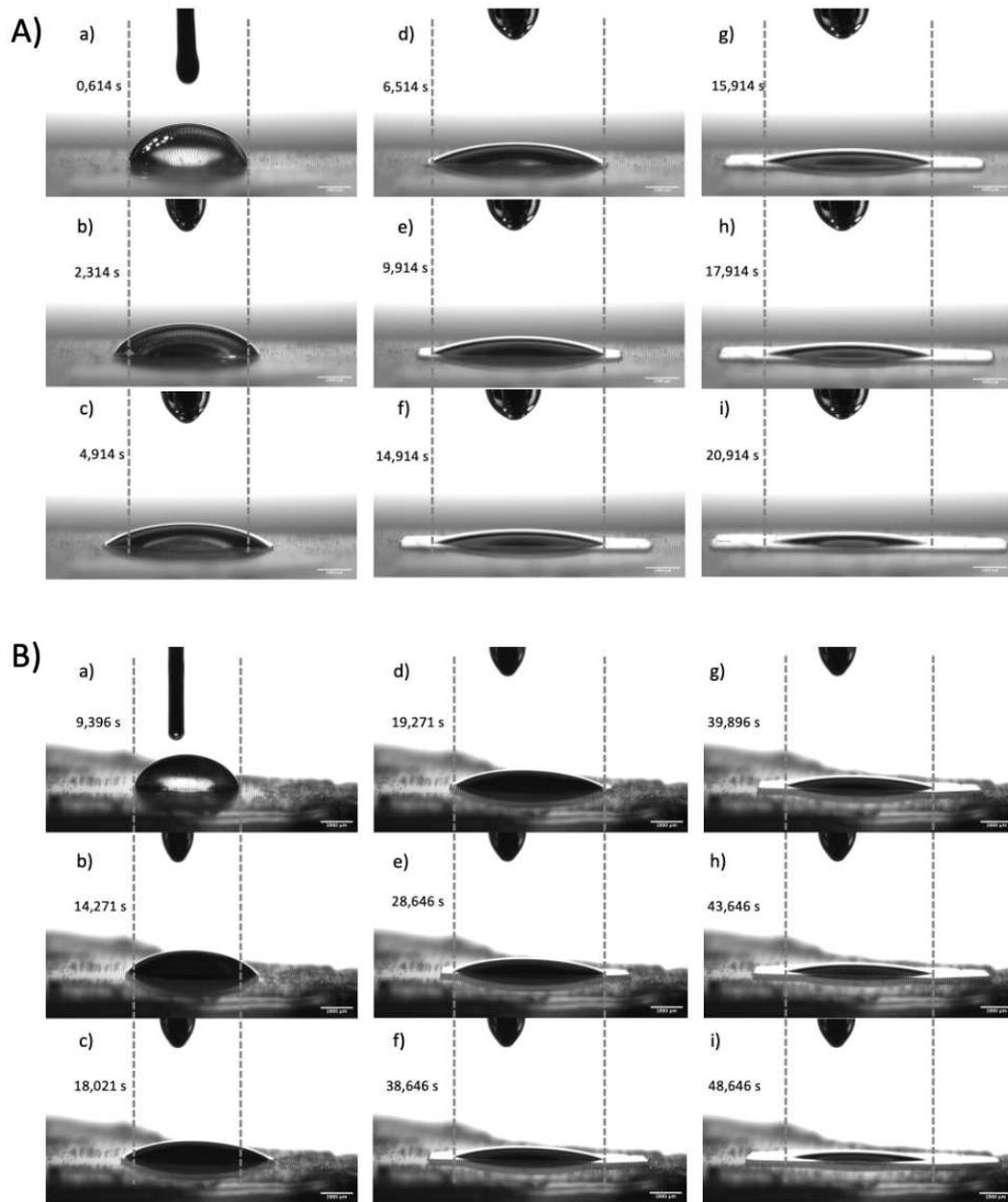


Figure 3-8 : Séquences d'images représentant le dépôt d'une goutte d'huile minérale sur la surface A. H-50. B. H-100

D'autre part, la mesure de l'angle de contact offre également une méthode pour évaluer le diamètre de la goutte depuis son dépôt initial sur la surface jusqu'à son étalement final. Sur la figure 3-8 sont représentés la variation d'angle de contact et le diamètre de cette goutte en fonction du temps. Trois zones ont été identifiées. La première (rouge) correspond à l'étalement de la goutte en Wenzel. On y constate une variation importante de l'angle de contact, concomitante d'une augmentation de diamètre. Puis, le diamètre de la goutte atteint un plateau tandis que l'angle de contact continue à diminuer. Le début de cette zone

correspond à un angle de contact de 39° . C'est dans cette zone que se développe le film liquide en hemiwicking autour de la goutte réservoir. Enfin, à partir de 17 secondes sur ce graphique, l'angle de contact se stabilise à une valeur de 15° , et on observe une chute rapide du diamètre de la goutte.

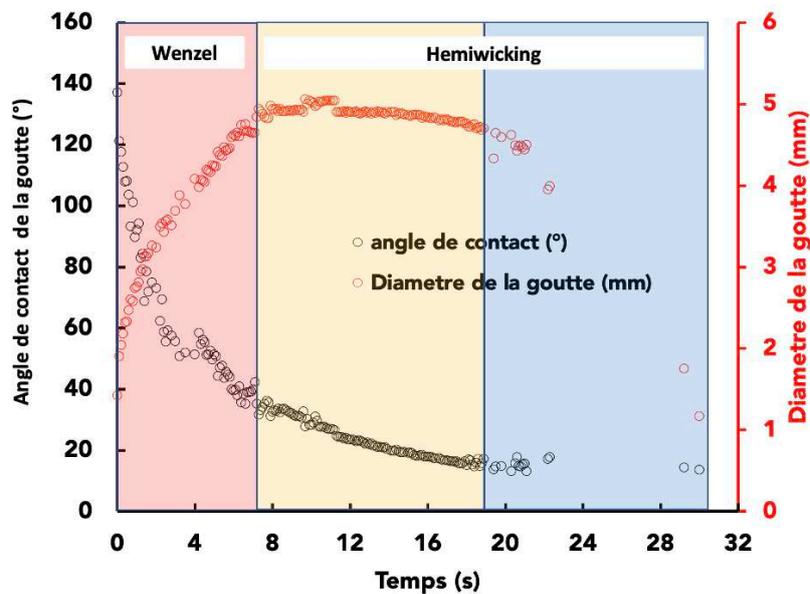


Figure 3-9 : Graphique représentant le déplacement du front en fonction du temps (courbe noire) et la variation du diamètre de la goutte en fonction du temps (courbe rouge)

Ce comportement nous permet donc de définir un angle d'avancée (39°) et de retrait (15°) de la goutte d'huile minérale sur ce réseau de piliers. Il s'explique par un ancrage de la ligne de contact de la goutte réservoir sur le sommet des piliers, un comportement qui est classiquement observé pour le séchage d'une goutte de liquide sur une surface plane par exemple et compatible avec la définition de l'hemiwicking qui laisse le sommet des piliers en contact avec l'air. Toutefois, ce comportement n'est pas intuitif, car cette goutte réservoir repose majoritairement sur un film du même liquide, la fraction de surface étant de 11,7%. On peut donc voir sur cet exemple que la goutte réservoir, et surtout la ligne de contact qui l'entoure, n'a besoin que de ces quelques points d'ancrage pour définir une interface stable, permettant la mesure d'un angle d'avancée et de celui de retrait.

D'ailleurs, le dépôt d'une goutte d'huile sur un échantillon de PDMS plat (sans piliers) conduit à une mesure d'angle de contact d'avancée de 39° , compatible avec la mesure réalisée sur le réseau de piliers de la surface H-75 (figure 3-9). On peut noter ici que l'angle de contact ne trouve pas de valeur stable, car sur des temps aussi longs, l'imprégnation de l'huile dans le PDMS peut jouer un rôle sur la valeur de l'angle de contact.

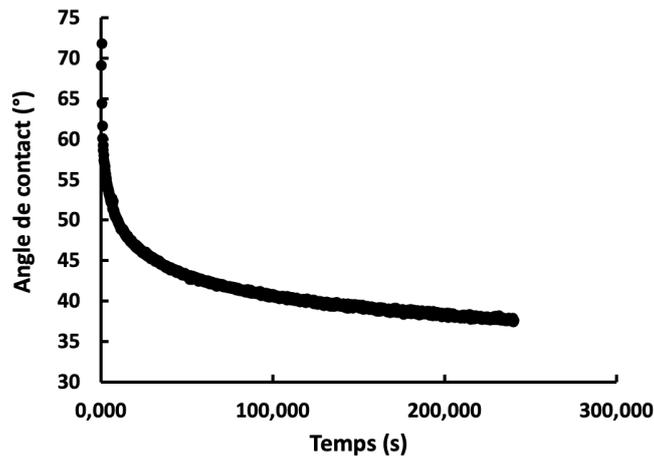


Figure 3-10 : Représentation graphique de l'angle de contact de l'huile minérale sur du PDMS plat en fonction du temps.

Pour la même expérience où les angles de contact sont mesurés (figure 3-8), nous avons pu filmer l'avancement du film de liquide dans le réseau de piliers à l'aide d'une seconde caméra. Des images ainsi que le déplacement du front (le long de la ligne rouge) de liquide sont reportés en figure 3-10.

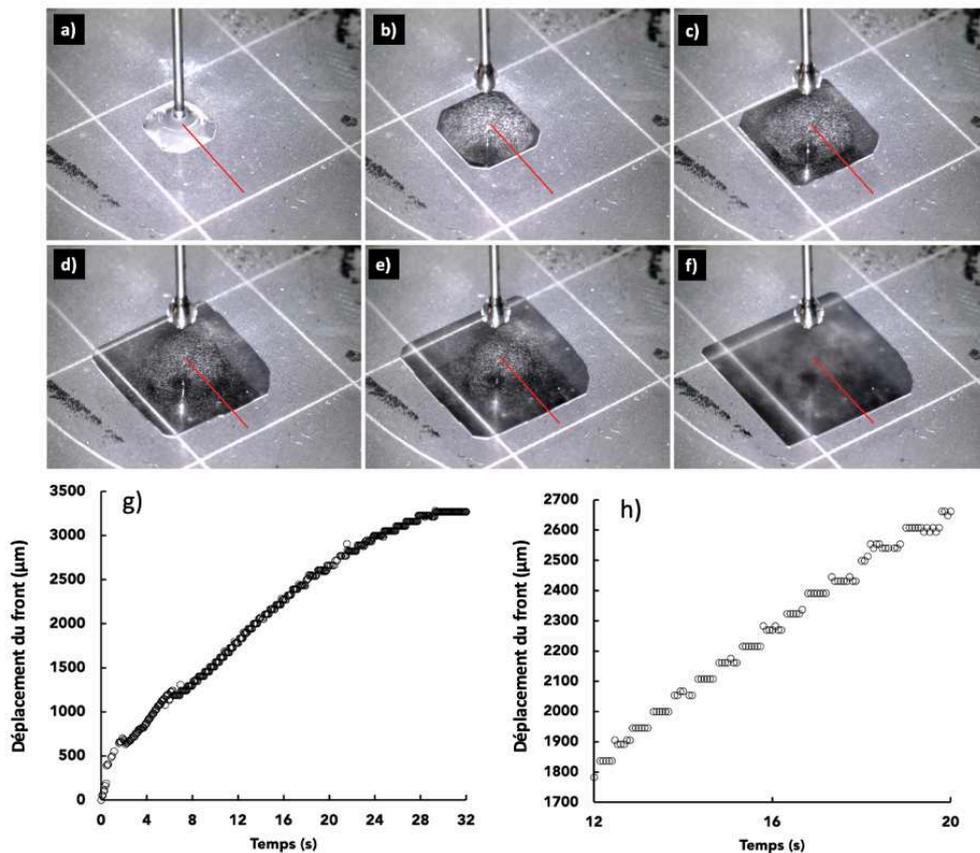


Figure 3-11 : Images représentant le mouillage de l'huile minérale sur la surface H-75 (a. 11,26 secondes; b : 16,03 secondes; c : 21,06 secondes; d : 29,36 secondes; e : 34,12 secondes et f : 44,28 secondes); g) Représentation graphique du déplacement du front de mouillage en fonction du temps, ainsi qu'un zoom entre 12 et 20 secondes (h).

Sur cette figure, il est clairement visible que le front se déplace de manière incrémentale, ce qui est clairement visible sur le zoom. Ces résultats sont en accord avec la publication de Texier et collab¹³⁹ et s'expliquent par un processus d'amorçage puis du mouillage de la ligne de piliers contigu à la ligne de front. Bien que la résolution de la caméra ne permette pas de suivre précisément cet amorçage (cela sera étudié dans la suite de ce chapitre), on peut toutefois observer un remplissage des lignes de piliers dans le sens perpendiculaire à la direction de mouillage. Les créneaux ainsi formés sont particulièrement visibles sur l'image (e) de la figure 3-8. Ce phénomène, décrit comme le zipping du liquide entre deux lignes, est très rapide (quelques millimètres par secondes) devant la vitesse moyenne d'avancée du front d'huile (quelques centaines de microns par secondes). Ce point sera discuté plus avant dans une autre section de ce chapitre. Néanmoins, l'existence de ce zipping permet de mieux comprendre l'avancée du film de liquide de manière incrémentale.

On peut alors se poser la question pour savoir comment la diminution de volume de la goutte réservoir est liée à la vitesse d'avancement d'imbibition qui consomme le liquide contenu dans ce réservoir. Si l'imbibition s'effectue de manière incrémentale, est-ce le cas également pour la diminution des angles de contact ?

Pour cela, on peut comparer les mesures réalisées en angle de contact et en avancement du front d'huile (figure 3-12).

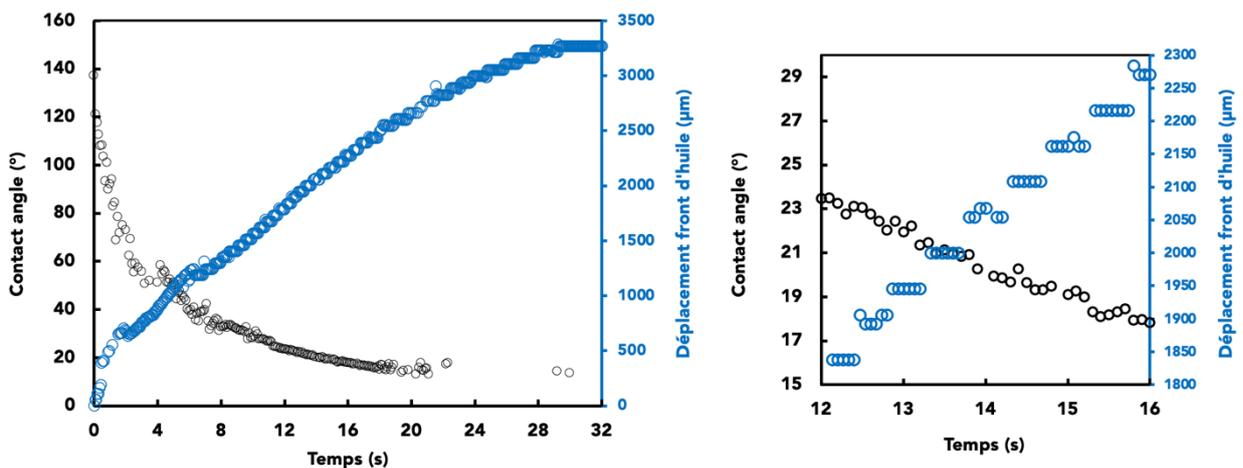


Figure 3-12 : Variation de l'angle de contact (courbe noire) et l'avancement du front (courbe bleue) en fonction du temps

L'observation de ces variations ne montre pas de variation de l'angle de contact en créneaux, comme cela est le cas pour le déplacement de la ligne d'imbibition. Nous pouvons donc en conclure que le réservoir, bien qu'il se vide progressivement, n'est pas directement relié à la cinétique du front de mouillage.

Même aux premières étapes du mouillage, quand le liquide est encore dans une configuration de Wenzel (0-12 secondes, figure 3-13), on ne peut arriver à distinguer des variations incrémentales de l'angle de contact. Cela ne provient pas de la fréquence de mesure, qui est

la même que la prise d'images, et permet donc de confirmer que les dynamiques du réservoir et de la ligne de front ne sont pas directement corrélées.

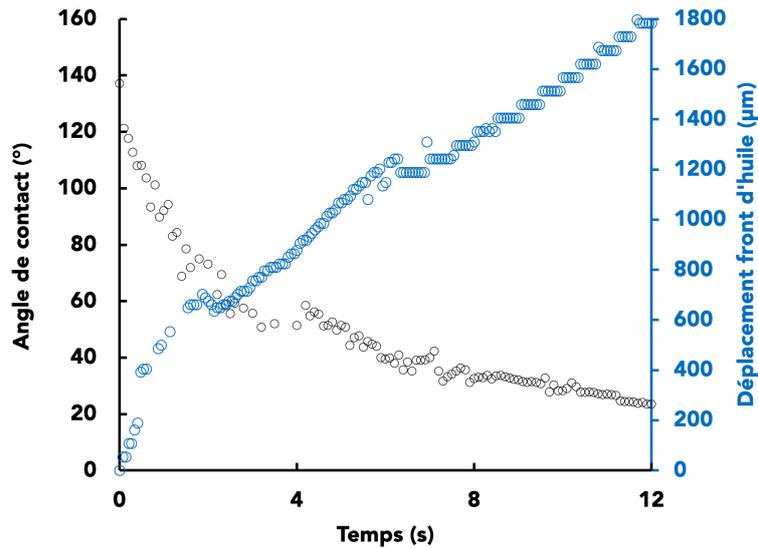


Figure 3-13 : Variation de l'angle de contact et du déplacement du front d'huile en fonction du temps (zoom 0-12 secondes de la figure 3-9)

On peut également noter sur cette figure que le déplacement de la ligne par incrément n'intervient pas dans le régime de Wenzel ($t < 7$ secondes, en bleu sur la figure 3-13), mais est bien une conséquence du régime d'hemiwicking décrit précédemment.

Ces expériences ont également été reproduites sur des réseaux de piliers H-50 et H-100, et permettent d'observer des comportements similaires, avec des angles d'avancées et de retrait cohérents avec les expériences réalisées avec le réseau H-75. Pour le réseau H-100, on note un plateau plus long que pour les deux autres réseaux.

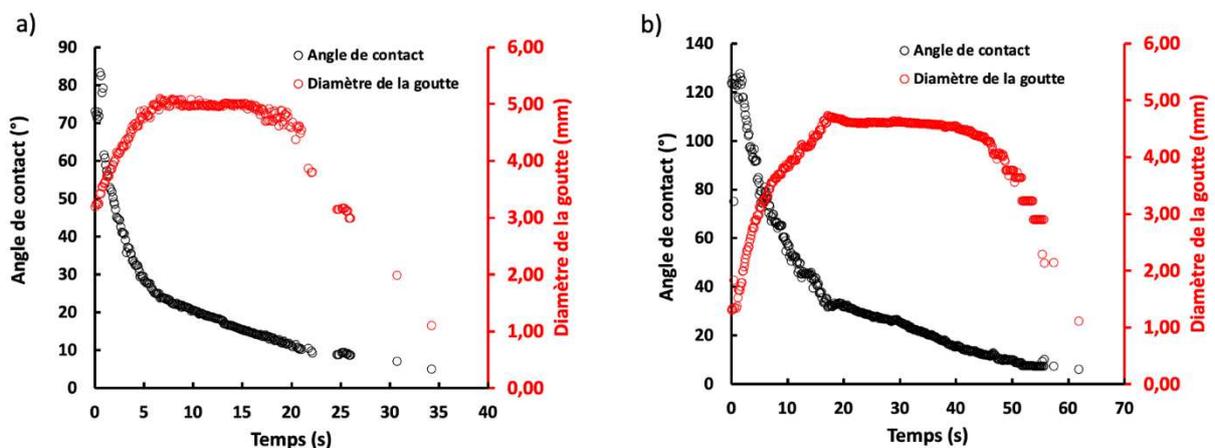


Figure 3-14 : Représentation graphique de l'angle de contact (courbe noire) et du diamètre de la goutte (courbe rouge) en fonction du temps pour : a. H-50. b. H-100

Nous nous sommes demandé comment le zipping, processus très rapide, pouvait être cohérent avec un dégonflement de la goutte réservoir apparemment effectué de manière continue. De plus, lorsque le front de mouillage se situe loin du bord de la goutte réservoir, il est difficile de s'imaginer un lien direct entre ce réservoir et le zipping lors de l'avancée du front d'huile. Ce qui est à peine perçu sur la vidéo de la figure 3-15, c'est que le film fait apparaître un scintillement, que l'on a pu observer plus précisément sous microscope optique (figure 3-15).

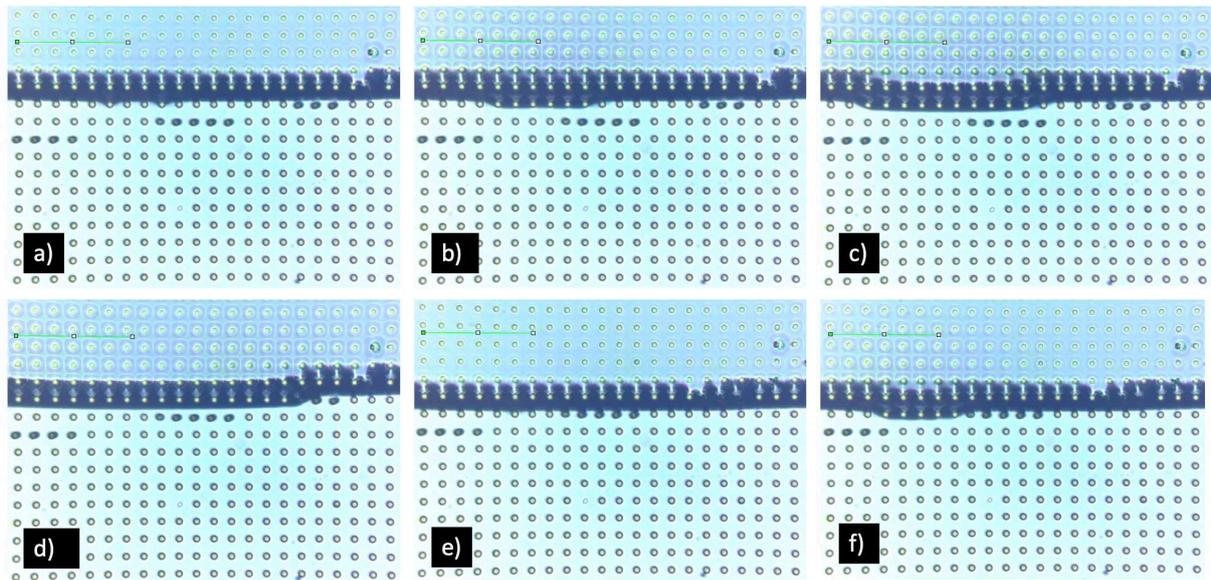


Figure 3-15 : images prises en microscopie optique (X10) d'un film d'huile minérale imbibant un réseau H-75. a : $t=0$ s ; b : $t=0,033$ s ; c : $t=0,067$ s ; d : $t=0,167$ s ; e : $t=0,45$ s ; f : $t=0,533$ s.

Sur ces images, on voit très clairement apparaître à l'arrière du front de mouillage, des variations de contraste que l'on peut sans ambiguïté attribuer à une diminution d'épaisseur du film liquide entre les piliers. Ce film sert donc de réservoir aux phénomènes rapides se produisant à l'avant du film, et plus particulièrement au zipping, qui est le moteur de l'avancée du film. Le film liquide sert donc de relais entre le réservoir et le bord du film liquide.

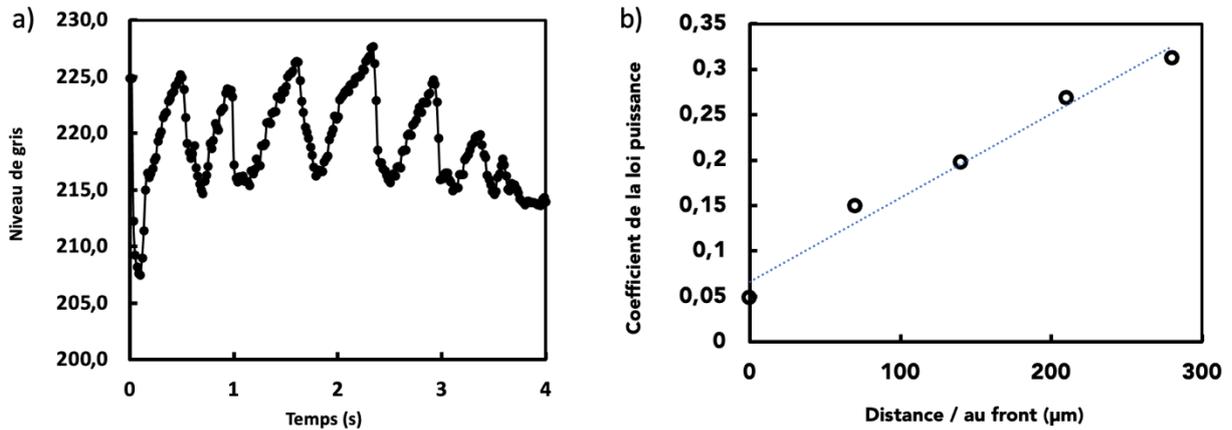


Figure 3-16 : a. Représentation de la variation du niveau de gris enregistrée dans la vidéo, à partir de laquelle les images de la figure 3-12 ont été extraites. b. Les coefficients des fits mesurés à partir d’une loi de puissance pour les segments croissants de la courbe.

De manière plus quantitative, nous avons mesuré les variations de niveaux de gris sur la ligne verte présente sur les images de la figure 3-15. Le fait de mesurer ces variations sur la ligne permet de moyenner les valeurs et ainsi limiter le bruit. Sur la figure 3-16, on peut clairement voir les oscillations dues au à la nucléation puis à l’amorçage du zipping. La diminution de la hauteur de liquide dans le film à l’arrière du front de mouillage est un phénomène hautement instable, le liquide provenant de l’arrière (du réservoir, donc) comble ce déficit, permettant au film de retrouver son épaisseur initiale (75 μm en l’occurrence, caractérisés par un niveau de gris à une valeur de 225). Nous avons modélisé par une loi puissance les différentes augmentations liées au retour du film à sa hauteur initiale après le zipping d’une nième ligne de cette figure 3-16a. La figure 3-16b reporte les coefficients de ces lois de puissance en fonction de la distance à la ligne verte présente sur les images de la figure 3-15. On peut retrouver des coefficients très petits lorsque le zipping se produit proche de la zone de mesure, plus grands lorsque l’on s’en éloigne. Ceci est assez logique, car les premiers évènements conduisent à une plus forte déformation du film, donc à une reformation du film plus rapide. Lorsque le mouillage avance, ces effets s’amenuisent, ralentissant l’amplitude et la cinétique de variation de hauteur du film. La dépendance linéaire de ce coefficient en loi puissance en fonction de la distance à la ligne de front n’est pas encore clairement expliquée. Une autre mesure a été réalisée sur une autre vidéo et permet là encore de mettre clairement en évidence la corrélation entre scintillement (baisse du niveau du film liquide) et nucléation-zipping du liquide dans le réseau de piliers (figure 3-17).

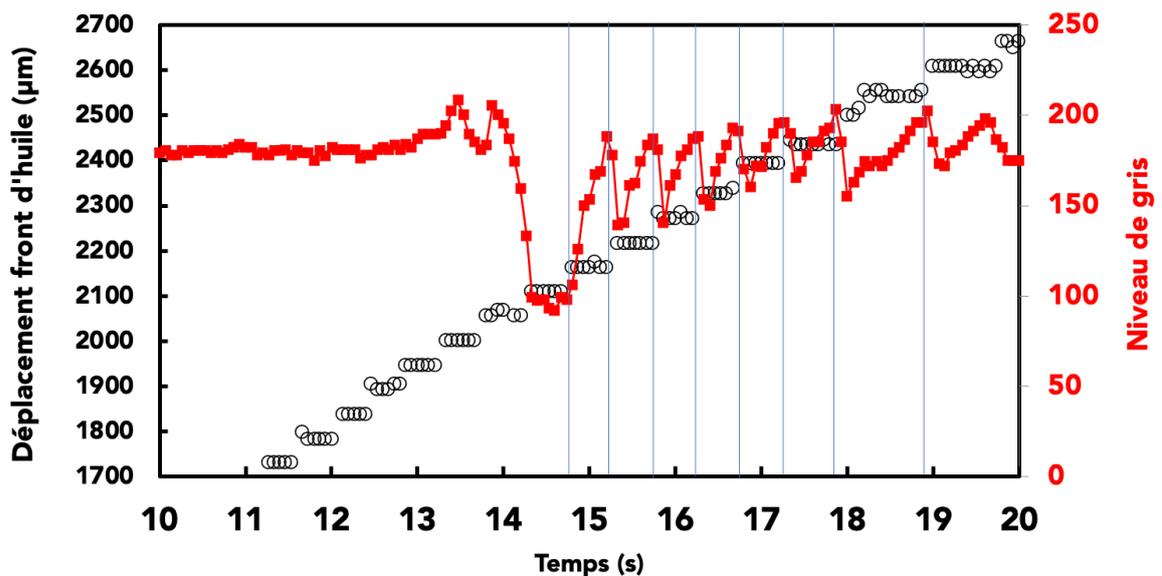


Figure 3-17 : Déplacement du front d’huile (courbe noire) et mesure du niveau de gris (courbe rouge) mettant en évidence la variation d’épaisseur du film d’huile à proximité du front de mouillage.

Dans cette partie, nous avons donc décrit le phénomène d’imbibition que nous observons sur les réseaux de piliers synthétisés. Nous observons clairement une évolution segmentaire de l’avancée du film dans l’état hemiwicking, qui s’explique par un phénomène de zipping. Ce zipping est clairement le moteur de l’avancée du front d’huile qui ne peut nucléer vers une ligne suivante que lorsque la ligne précédente est complètement remplie de liquide.

Les mesures d’angle de contact nous ont permis de mettre très clairement en évidence le piégeage de la ligne triple au sommet des piliers du réseau. Cette goutte réservoir reste stable entre ses angles d’avancée et de retrait, puis elle se rétracte à angle de contact constant.

Enfin, nous avons pu clairement établir que la diminution de volume de la goutte réservoir n’était pas directement liée à la dynamique de mouillage sur le front du liquide, et que le film lui-même sert de réservoir intermédiaire pour permettre la propagation du liquide vers les lignes de piliers suivantes. Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous intéresser à ce phénomène de zipping, mesuré cette fois tout au long du mouillage.

3.3.2 Effet Zipping:

L’étude du comportement du front d’un liquide sur une surface rugueuse présente un intérêt croissant dans de nombreux domaines de recherche. Récemment, des observations ont révélé l’existence de deux modes de propagation distincts en fonction de l’intensité de la source de liquide⁶⁴. Lorsqu’une gouttelette est déposée sur une surface rugueuse, elle commence par s’étaler sous forme d’un film, tandis que la partie centrale de la goutte se rétracte. Ce processus initial est suivi d’une avancée de la couche marginale par un zipping facetté, où une rangée de piliers secs est progressivement mouillée par le front humide qui se propage (Figure 3.18a). Cette avancée se fait de manière séquentielle, avec une expansion de la zone

humide perpendiculairement aux rangées de piliers. L’empreinte finale prend alors une forme carrée, révélant la structure en réseau des micropiliers. Dans cette partie nous allons tout d’abord aborder le déplacement du front d’huile, notamment en quantifiant le zipping. Nous allons ensuite faire le lien entre la vitesse de vitesse de zipping et le déplacement du front dans le sens d’imprégnation.

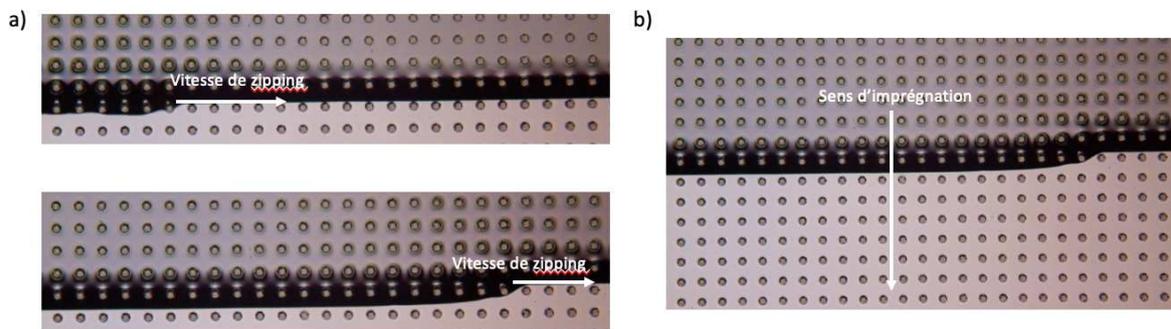


Figure 3-18 : Images d’imprégnation du réseau carré de piliers H-75 par l’huile minérale (voir vidéo [fig3-15](#)) : a. imprégnation selon le sens perpendiculaire au mouillage. b) Imprégnation selon le sens parallèle au mouillage

L’analyse du déplacement du front d’huile ainsi que la vitesse d’imprégnation du réseau de piliers ont été effectuées sur plusieurs surfaces avec des rapports d’aspect différents.

Nous avons extrait la vidéo présentée dans la Figure 3.18 et l’avons convertie en une séquence d’images capturées à une fréquence de 30 images par seconde. Ensuite, nous avons suivi le déplacement du front dans la direction perpendiculaire à celle de l’imprégnation, comme indiqué par la flèche blanche dans la figure 3-18a (mesure du zipping).

Nous avons ensuite tracé la trajectoire du front en « zipping » en fonction du temps. L’analyse de la Figure 3.19 révèle que ce mouvement en « zipping » se produit de manière extrêmement rapide, se réalisant en un laps de temps très court. Pour évaluer cette vitesse de déplacement en « zipping », nous avons calculé les déplacements pour différentes rangées de piliers sur la surface H-75 à différents moments d’imprégnation. Comme le montre la figure 3.19, le déplacement est identique pour toutes les lignes de piliers.

Ainsi, on peut confirmer que la vitesse de « zipping » reste à peu près constante pour toutes les rangées de piliers, pendant toute la durée de l’imprégnation. Une fois que nous avons tracé la trajectoire du front, on en déduit la vitesse de zipping moyenne qui a une valeur de 2345,6 $\mu\text{m/s}$.

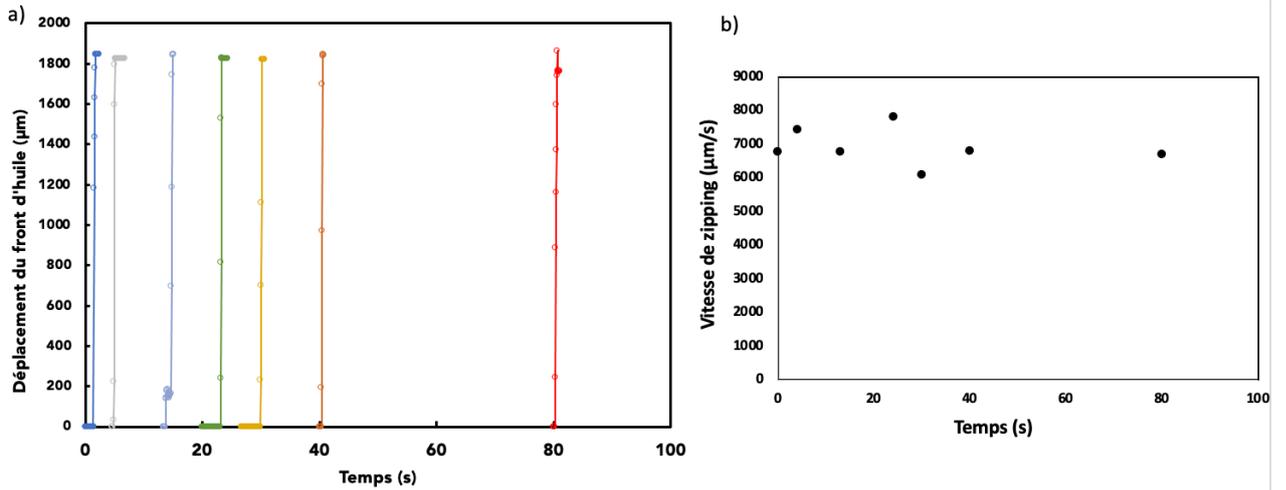


Figure 3-19 : Représentations graphiques du déplacement du front dans le sens perpendiculaire au sens d'imprégnation en fonction du temps, mesuré sur la vidéo 3-15, à différents moments de l'imprégnation.

Nous avons reproduit ces expériences pour les réseaux de piliers H-25, H-50 et H-100. Les résultats, présentés dans la figure 3.20, montrent des comportements similaires à ceux observés précédemment avec le réseau H-75. Cependant, pour la surface H-25, le déplacement illustré dans la figure 3.20a est notablement plus étendu et moins uniforme entre les rangées de piliers. Cette variation est due au rapport d'aspect qui est très proche de 1. Ce point sera discuté en détail dans la section suivante.

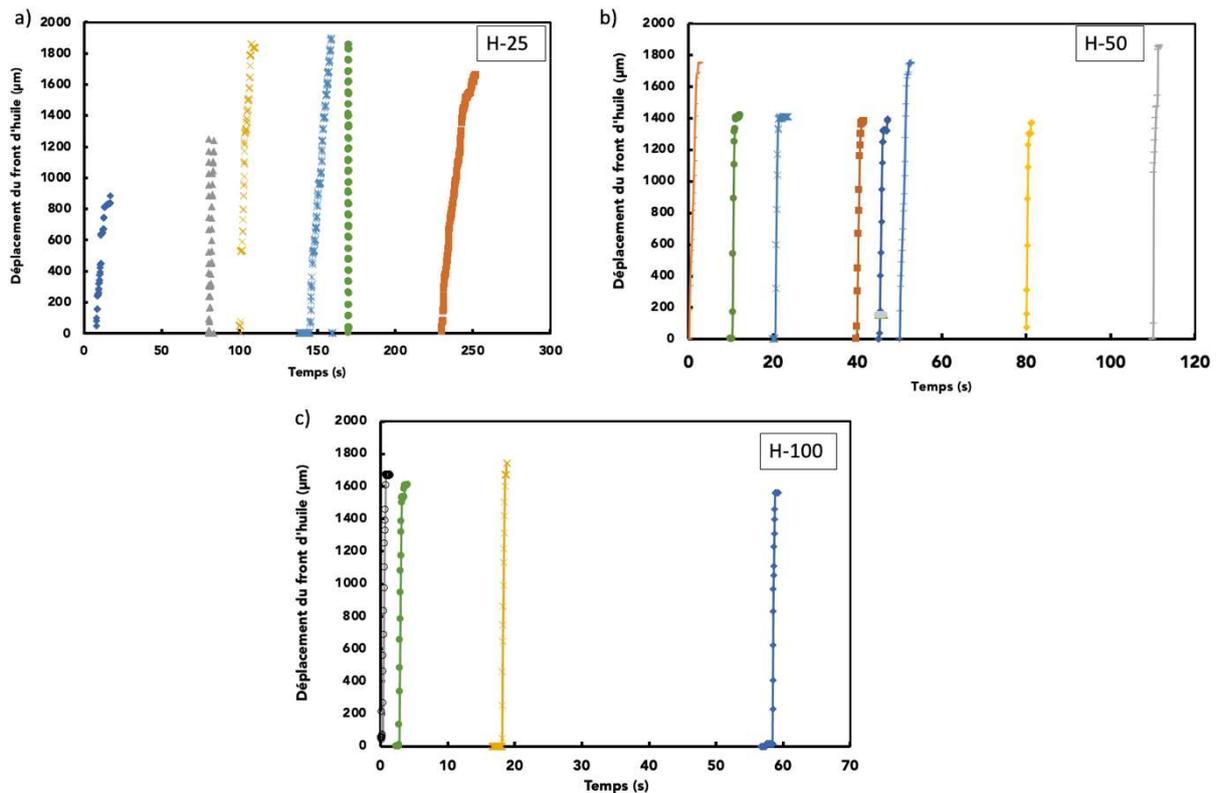


Figure 3-20 : Représentation du déplacement du front en zipping pour différentes surfaces : a. H -25. b. H -50. c. H -100

toutefois, nous avons remarqué que les vitesses de zipping varient selon le rapport d'aspect des piliers, mais restent constantes pour la même surface, ce qui suggère une dépendance du phénomène par rapport aux caractéristiques spécifiques de chaque surface (figure 3.21).

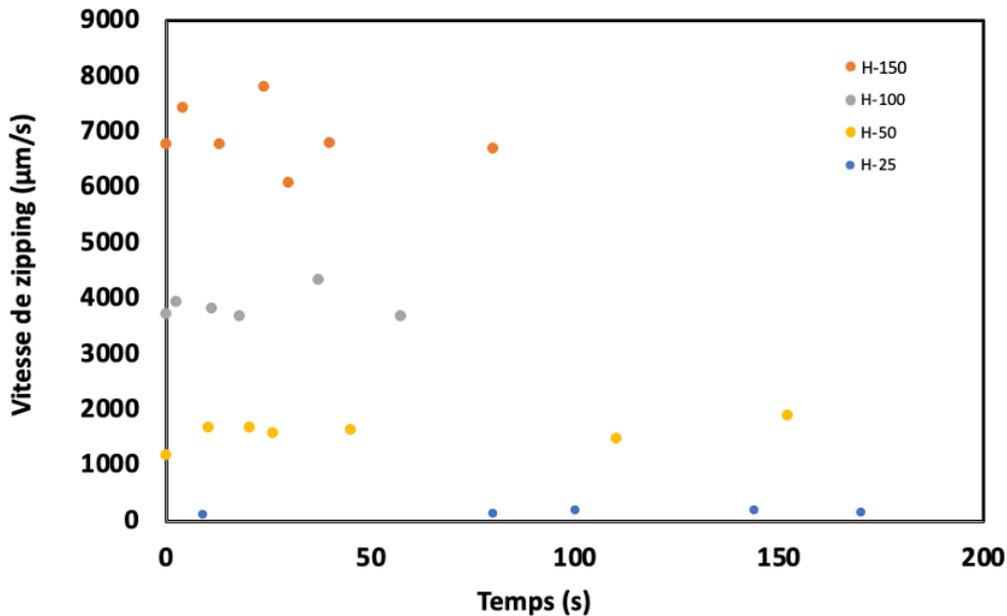


Figure 3-21 : Vitesse de zipping en fonction du temps pour H-25, H-50, H-75 et H-100

Cette variation des vitesses de zipping entre les différentes surfaces sera détaillée dans la section 3.2.4. Toutefois, la principale information recueillie ici est que la vitesse de zipping, très grande devant la vitesse de propagation du liquide, est constante tout au long du processus d'imbibition, et donc ne dépend pas de la pression du réservoir. Cela est cohérent avec les observations réalisées dans le paragraphe précédent où nous avons montré que le film sert de réservoir temporaire à l'imbibition. De ce fait, la disponibilité du liquide à proximité du front de mouillage est constante (définie par la hauteur des piliers), ce qui permet au liquide de réaliser le zipping à une vitesse constante.

Nous allons maintenant observer l'imprégnation du liquide d'une manière plus quantitative dans le sens d'imprégnation comme représentée sur la figure 3.18b, en définissant la vitesse maintenant une nouvelle vitesse qui est la vitesse de saut, qui s'apparente à la vitesse de zipping uniquement dans un carré de 4 piliers.

Nous avons tout d'abord tracé le déplacement du front d'huile en fonction du temps pour la surface H-75. Les résultats de l'analyse sont tracés dans la Figure 3.21 ci-dessous.

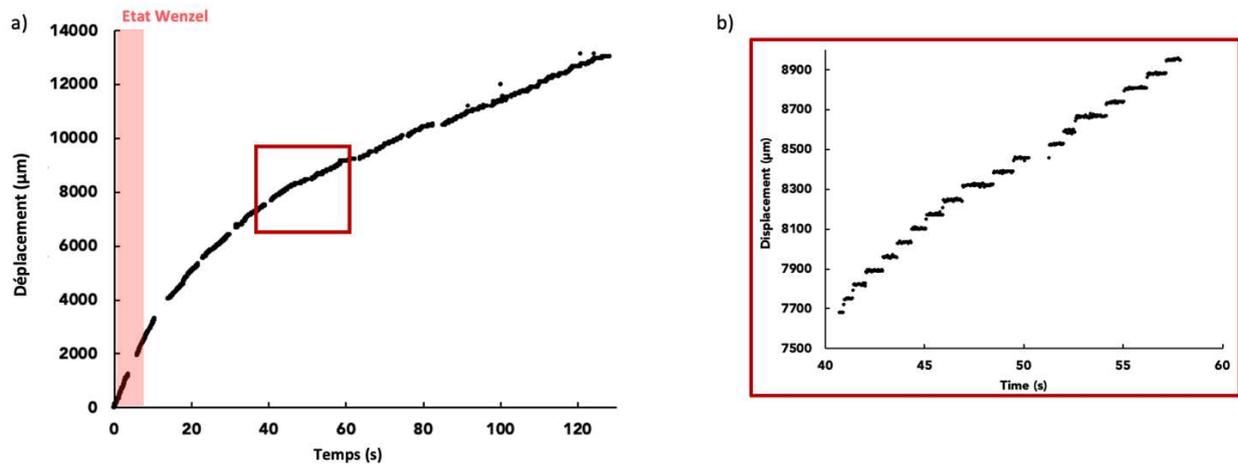


Figure 3-22 : Déplacement du front d’huile en fonction du temps ainsi que le zoom entre 40 et 60 s (b) pour un réseau H-75.

Lors de l’observation du déplacement du front au fil du temps, on remarque clairement une évolution sous forme d’escalier dans le zoom de la figure 3-22, représentant le passage du front d’une rangée de piliers à la suivante, comme cela avait été décrit dans le paragraphe précédent. Ces résultats sont en accord avec les découvertes rapportées par Texier B. D. et collab.¹³⁹. Cette évolution s’explique par un processus d’amorçage suivi par l’écoulement du liquide le long de la ligne de piliers parallèle au front. Pour quantifier cette dynamique, nous avons déterminé la vitesse de saut en suivant le déplacement du liquide dans la direction de propagation du liquide, comme illustré par la courbe rouge dans la Figure 3.24. Ce terme « vitesse de saut » a été choisi, car elle est une image du zipping mesuré seulement dans l’intervalle géométrique de 4 piliers comme représenté dans le schéma de la figure 3.23 comme mis en évidence dans le zoom présenté dans la Figure 3.24.

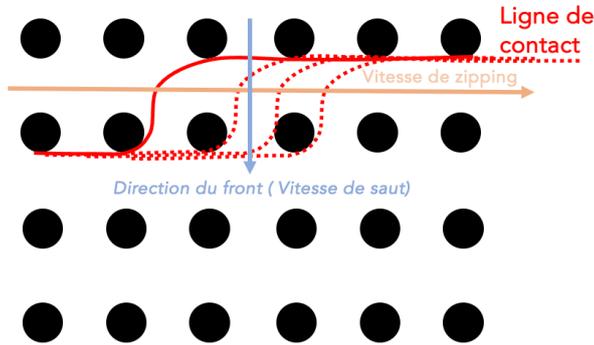


Figure 3-23 : Schéma représentatif des vitesses de zipping et de saut

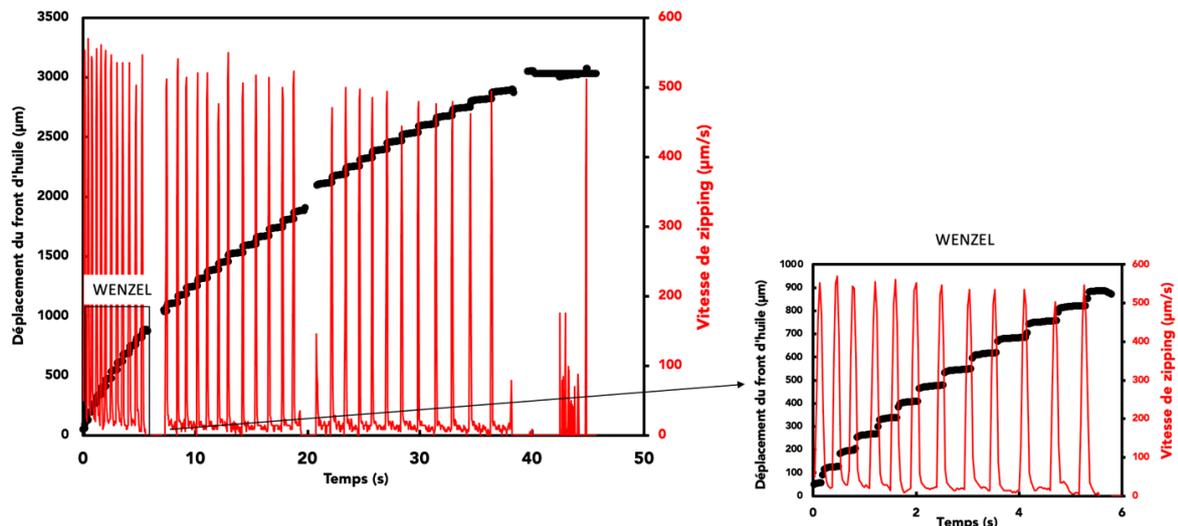


Figure 3-24 : Déplacement du front d’huile en fonction du temps (noir) et vitesse de saut en fonction du temps (rouge) pour la surface H-75.

En poursuivant notre analyse, nous avons constaté que la vitesse de saut reste constante tout au long de l’imprégnation, avec une valeur moyenne de $473,3 \pm 10 \mu\text{m/s}$ (Figure 3.25a). De plus, nous avons tracé la fréquence d’événements, correspondant au passage d’une rangée de piliers à l’autre, et il est clairement visible que cette fréquence diminue avec le temps (Figure 3.25 b), ceci est en parfait accord avec ce que nous avons décrit dans la section 3.3.1, car à mesure que le front de liquide progresse, la consommation du liquide dans le réservoir augmente et la zone imprégnée s’élargit. Par conséquent, le phénomène de « saut » devient moins fréquent vers la fin de l’imprégnation par rapport au début, car le périmètre de la zone imbibée augmente, ce qui est cohérent avec le fait que l’amorçage du mouillage ne semble se produire qu’après que la ligne en cours de zipping est complètement imbibée par l’huile.

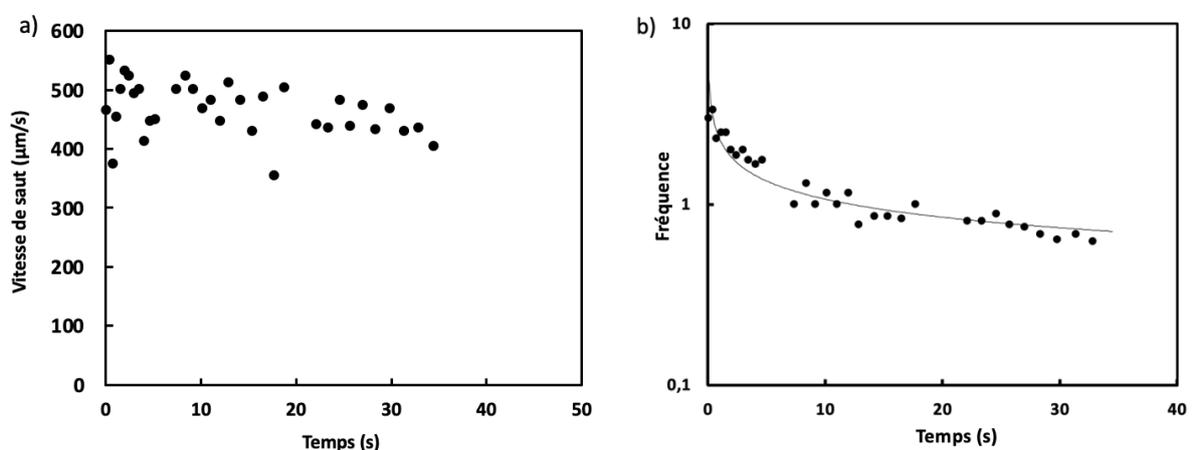


Figure 3-25 : Représentation, graphique de a. La vitesse de zipping en fonction du temps. b. La fréquence d’évènement lors de l’imprégnation en fonction du temps

Ces mesures ont été effectuées sur l’ensemble des surfaces, et la représentation graphique dans la Figure 3-26 illustre l’évolution temporelle de la fréquence pour les configurations H-

25, H-50, H-75, et H-100. Une observation remarquable est que la tendance de la fréquence reste la même pour toutes les surfaces, affichant une décroissance temporelle cohérente.

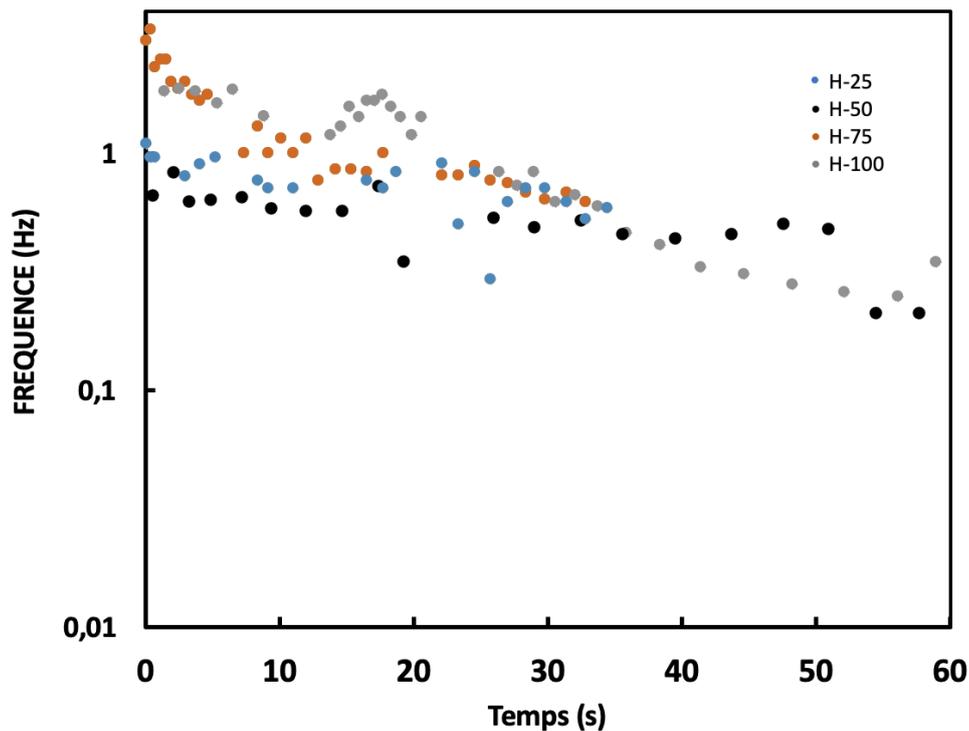


Figure 3-26 : Représentation de la fréquence d'événement en fonction du temps pour H-25, H-50, H-75, et H-100.

On peut donc déduire que le comportement d'imprégnation en présence de zipping diffère significativement de celui décrit par la loi de Washburn. Alors que la loi de Washburn repose sur des principes capillaires et décrit la montée régulière d'un liquide dans un milieu poreux, le zipping implique un mouvement discontinu et fractionné du front humide entre les rangées de piliers. Cette différence de comportement a été soulignée dans plusieurs études^{62,64,66,84,138,140}.

Kim et collab¹³⁶ ont étudié l'imprégnation en zipping dans des systèmes de microcanaux et comparé à la loi de Washburn. Leurs résultats ont montré que le mouvement du front humide ne suivait pas la loi puissance décrite par la loi de Washburn.

3.3.3 Effet du rapport d'aspect sur l'imprégnation

Dans cette section, nous allons examiner l'effet du rapport d'aspect sur le processus d'imprégnation et la vitesse de zipping. Pour ce faire, nous avons préparé différentes surfaces à piliers présentant des rapports d'aspects variables, comme décrits dans la section du chapitre 2.

Quatre surfaces ont été étudiées dans cette section, toutes ayant sensiblement la même fraction de surface occupée par les piliers (Tableau 2.3). Elles seront désignées de la manière

suivante : H-25 pour les piliers d'une hauteur de 25 μm , H-50 pour les piliers d'une hauteur de 50 μm , H-100 pour les piliers d'une hauteur de 100 μm et H-150 pour les piliers d'une hauteur de 150 μm . Pour ces quatre surfaces, la distance entre les piliers est maintenue à 70 μm , et le diamètre des piliers est d'environ 20 μm (voir Tableau 3.1). En plus de ces réseaux de piliers, nous ajoutons également les résultats réalisés avec des piliers réalisés par nos collègues de l'Institut de Physique de Nice, dont le diamètre vaut 10 μm , la hauteur 25 μm et la distance entre piliers vaut 20 μm . Ce réseau, bien qu'assez différent des autres, présente une fraction de surface comparable aux réseaux de piliers réalisés dans notre laboratoire.

Surface	Hauteur (μm)	Diamètre (μm)	Rapport d'aspect	Vitesse de Zipping (PDMS)
H-50-20-70	47	22,07	2,13	37,2
H-50-20-70	47	23,14	2,03	23,48
H-100-20-70	96	27,02	3,55	412,74
H-75-20-70	62	24,03	2,58	339,41
H-75-20-70	62	27,77	2,23	219,7
H-10-20-25	25	10	2,5	273,4
H-25-20-70	25	23,87	1,04	0,2
H-150	130	29,1	4,46	412,6

Tableau 3-1 : Tableau représentant la valeur de vitesse de zipping pour différentes surfaces

Pour chaque surface nous avons tracé le déplacement des piliers, en fonction du temps, et calculé la vitesse de saut et la vitesse de zipping.

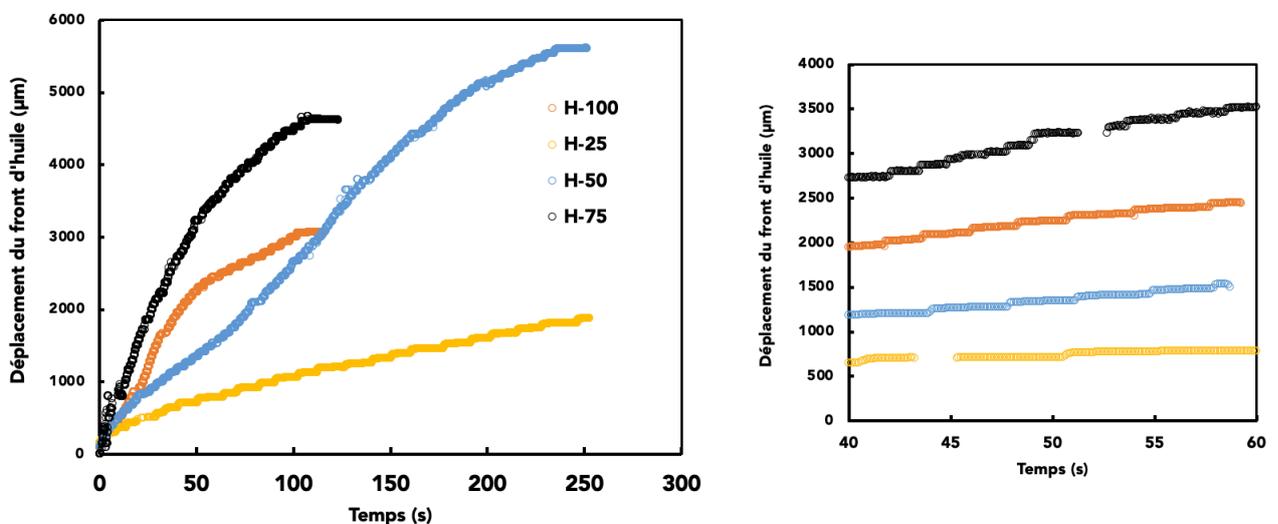


Figure 3-27 : Représentation graphique du déplacement du front d'huile en fonction du temps pour H-75 (Noir), H-100 (Orange), H-50 (Bleu) et H-25 (Jaune).

La figure 3-27 illustre de manière évidente que le front se déplace en escalier pour toutes les surfaces examinées, ce phénomène étant particulièrement visible dans le zoom. De plus, on

observe sur cette même figure que le déplacement est plus lent pour la surface H-25. Par ailleurs, les sauts prennent davantage de temps sur les surfaces caractérisées par des rapports d'aspect faible, à savoir que le processus est plus lent pour la H-25. En conséquence, il y a moins de sauts observés pour la H-25 en comparaison avec la H-75. Nous avons ensuite tracé l'évolution de la vitesse de zipping ainsi que la vitesse de saut en fonction du rapport d'aspect.

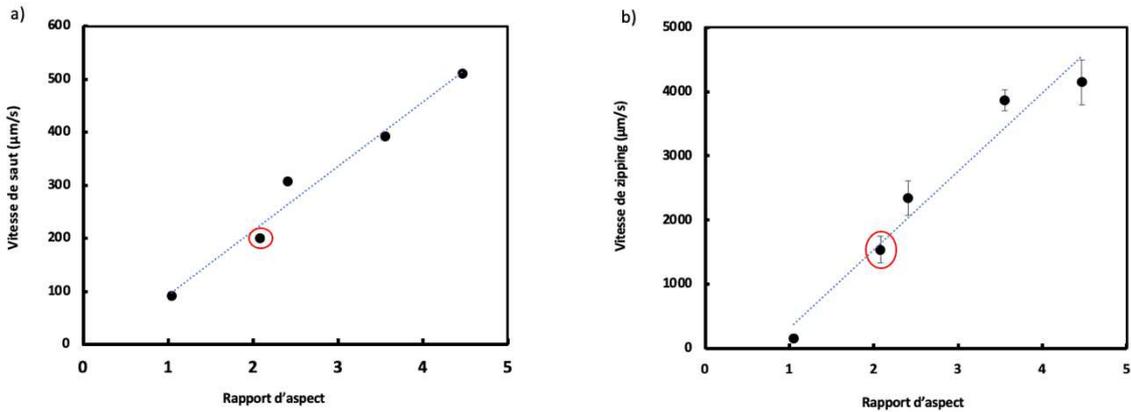


Figure 3-28 : Variation de la vitesse de a. saut b. de zipping en fonction du temps

La Figure 3.28a illustre l'évolution de la vitesse de saut en fonction du rapport d'aspect. Une observation importante est que la vitesse de saut augmente de manière linéaire avec l'augmentation du rapport d'aspect. Autrement dit, plus le rapport d'aspect est grand (c'est-à-dire, plus les piliers sont hauts, plus la vitesse de saut est élevée, le point entouré en rouge représente la surface H-10.

De manière similaire, nous avons également analysé la vitesse de zipping en fonction du rapport d'aspect. Comme le montre la Figure 3.28 b, la vitesse de zipping suit une tendance similaire à la vitesse de saut. La courbe de la figure 3.28b montre que la vitesse de zipping augmente proportionnellement avec l'augmentation du rapport d'aspect. Il est tout aussi intéressant de noter que, lorsque le rapport d'aspect se rapproche de 1, la vitesse de zipping tend vers zéro. Cette observation s'explique par le fait que, pour des rapports d'aspect très faible, nous nous rapprochons de l'angle de contact caractéristique des surfaces lisses. De plus, l'angle géométrique θ , comme illustré dans la représentation schématisée de la figure 3.29, exerce une influence accélératrice sur la progression du front en zipping. En effet, plus les piliers sont haut, plus cet angle θ est grand, ce qui se traduit par une accélération du phénomène de zipping.

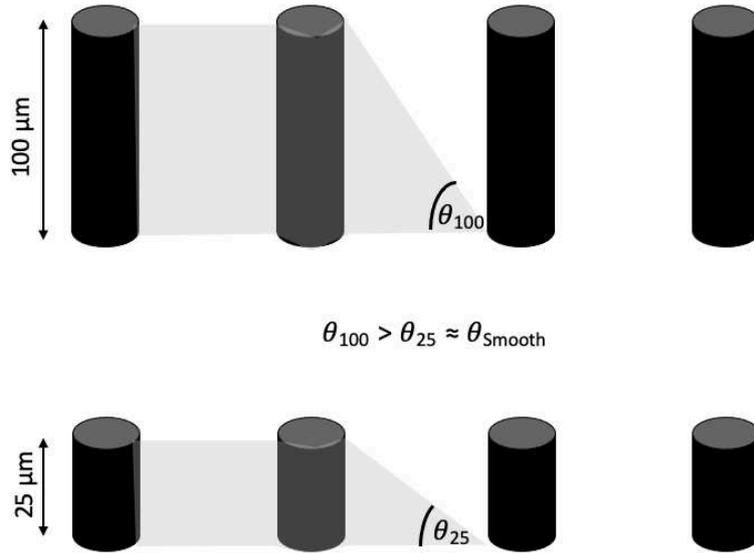
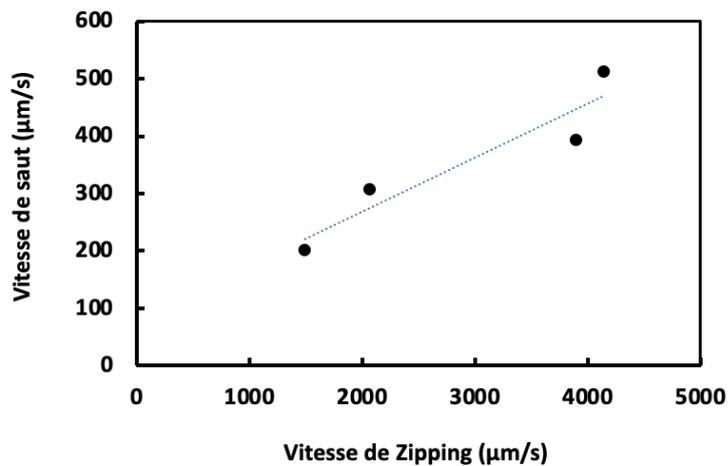


Figure 3-29 : Représentation schématique de l'angle θ formé par l'huile dans les réseaux de piliers pour deux hauteurs différentes (25 et 100 μm), θ_{smooth} est l'angle de contact de l'huile minérale sur le PDMS plat.

Ces observations mettent en évidence une relation directe entre le rapport d'aspect des surfaces à piliers et les vitesses de saut et de zipping.

Une explication possible est que des piliers plus hauts peuvent créer des canaux plus profonds pour le liquide, ce qui facilite le déplacement et le pompage du réservoir lors du zipping.



3.4 Mouvement des piliers lors du passage de l'huile

Dans la majorité des publications scientifiques, il est courant de discuter de la déformation des piliers, cette déformation étant directement liée aux forces capillaires. Dans l'état de Cassie, ces forces capillaires agissent au niveau du bord de la face supérieure des micropiliers mouillés. En envisageant l'application d'une force horizontale ponctuelle F à l'extrémité libre d'un micropilier cylindrique de hauteur h et de diamètre d (Fig. 3.30), la déflexion du pilier δ est calculée par l'équation¹⁴¹:

$$\delta = \frac{Fh^3}{3EI} = \frac{64h^3}{3\pi Ed^4} F \quad (3.8)$$

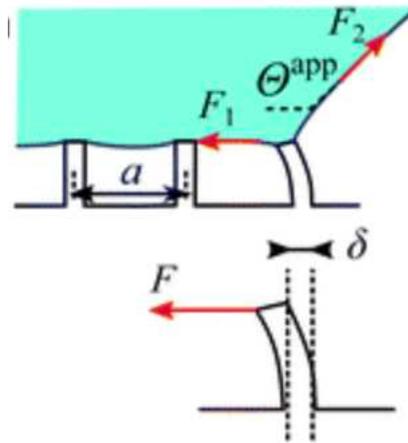


Figure 3-30 : Schéma d'une goutte de glycérol sur un réseau de piliers, des forces sont en jeu au niveau de la ligne de contact à l'échelle macroscopique. De plus, des forces à l'échelle microscopique sont générées par la surface du liquide (indiquées par des flèches rouges) et sont influencées par l'angle de contact apparent, Θ_{app} .

La force capillaire joue un rôle important sur le comportement des piliers élastique, cependant, la force capillaire peut également être utilisée pour assembler des superstructures périodiques, comme l'ont démontré Chandra et collab¹⁴¹, cependant, il est important de noter qu'actuellement, la déformation des piliers lors du phénomène d'imprégnation n'est pas abordée dans la littérature scientifique. Cette théorie n'a pas encore été explorée par d'autres chercheurs.

Dans notre étude, nous avons observé un autre phénomène résultant de l'action de la force capillaire exercée par l'huile. Nous avons constaté que lors du passage du front d'huile sur les piliers, une force était exercée, provoquant ainsi le déplacement de ces piliers. Dans cette section, nous allons donc détailler et expliquer ce phénomène que nous avons observé.

3.4.1 Étude de l'effet du front d'huile sur le déplacement des piliers lors de l'imprégnation : en Wenzel

En explorant les propriétés des surfaces à piliers élastiques, nous avons fait une observation intrigante : le passage du liquide induit une déformation des piliers. Cela souligne une dynamique complexe entre la structure de la surface et les interactions capillaires. Lors de l'imprégnation des surfaces à l'échelle microscopique avec l'huile minérale, un autre effet intéressant a été observé, que nous avons nommé « Pull/Push ». En analysant les vidéos d'imprégnation, nous avons remarqué que lorsque le front d'huile atteint une rangée de piliers, il exerce une pression capillaire sur ceux-ci, entraînant un déplacement du pilier, comme illustré dans le schéma de la Figure 3.31. Ce déplacement est caractérisé par l'effet « Pull/Push ». Plus précisément, le front d'huile « tire » le pilier vers lui lorsqu'il avance, puis « pousse » le pilier vers l'extérieur lorsque le front se retire. Ce phénomène est particulièrement intéressant, car il montre comment l'imprégnation de liquide peut affecter les propriétés mécaniques des piliers. Dans cette optique, nous allons décrire deux cas distincts dans cette étude : le comportement en état Wenzel et celui en état d'hemiwicking.



Figure 3-31 : Schéma représentant l'effet Pull Push observé en Wenzel

Nous avons donc tracé le déplacement des piliers en fonctions du temps pour quelques piliers présent sur la surface H-75 dans les deux états de mouillage Wenzel et hemiwicking.

Dans l'état Wenzel, l'effet « pull push » se manifeste de manière plus prononcée par rapport au processus d'hemiwicking, ce qui est illustré dans la figure 3.33. Avant que le front d'huile n'atteigne le pilier (entre 0 et 3 secondes), celui-ci se trouve à sa position initiale. Cependant, une fois que le front d'huile atteint le pilier, celui-ci est attiré vers le film d'huile. Après le passage du front, le pilier est repoussé. Ce déplacement des piliers le long du front d'huile est visible dans les images de la figure 3.32 extraites de la vidéo intitulée « [Push/Pull](#) ».

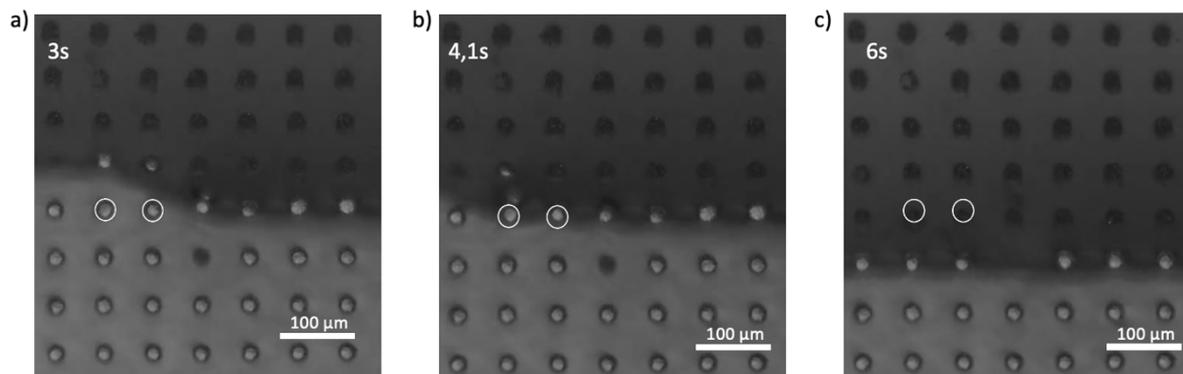


Figure 3-32 : Images microscopiques de la vidéo « [Push/Pull](#) » en Wenzel

Ces observations sont bien mises en évidence dans la figure ci-dessous, où l'effet « pull push » est nettement observable à travers les mouvements des piliers.

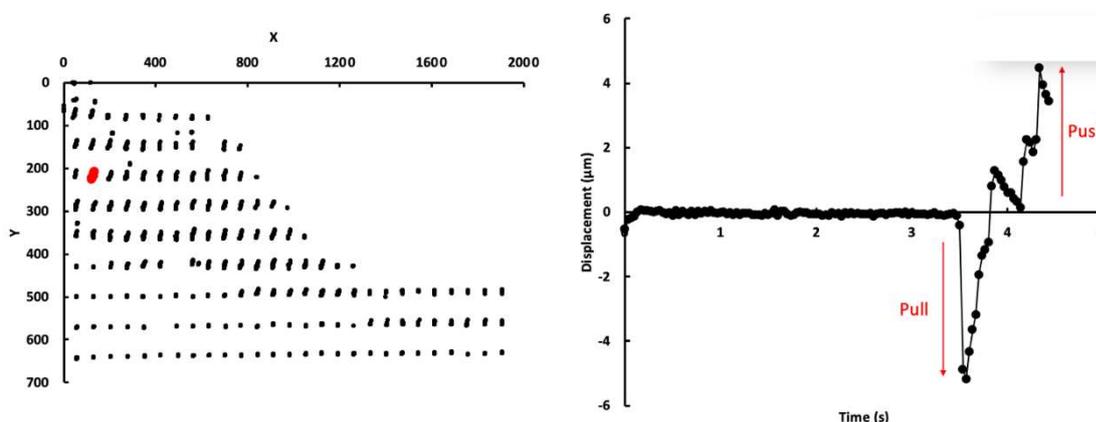


Figure 3-33 : Déplacement du pilier en fonction du temps lors du passage du front d'huile et illustration de l'effet pull push (flèches rouges).

De plus, nous avons tracé le déplacement de plusieurs piliers voisins afin de mettre en évidence les déplacements caractéristiques qui se produisent lors du phénomène de « push pull ». Notamment, les irrégularités observées dans les déformations sont associées à l'ancrage du liquide sur les piliers voisins, pour illustrer cela, examinons la courbe jaune de la figure 3.34, correspondant au pilier jaune. Dès que le front d'huile atteint ce pilier (à 1,3 seconde), il subit une force de traction, puis est repoussé. Par la suite, lorsque le front atteint le pilier gris voisin, la courbe révèle clairement que lorsque le pilier gris est tiré en direction du liquide, cela entraîne également une force sur le pilier jaune, le faisant se déplacer à son tour. De manière similaire, lorsque le pilier gris est repoussé, cela influence le mouvement du pilier jaune en conséquence. Ces observations détaillées de déplacements et d'interactions offrent une perspective approfondie sur la dynamique complexe à l'œuvre entre les liquides et les piliers élastiques.

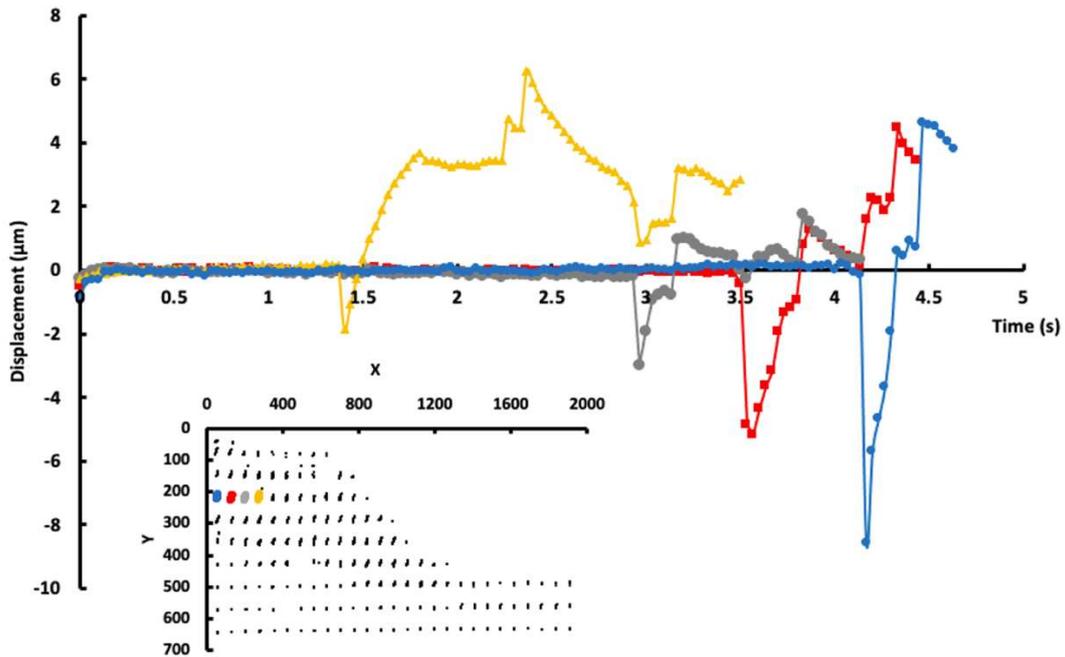


Figure 3-34 : Représentation du déplacement de 4 piliers voisins lors du passage du front d’huile en zipping (du pilier jaune vers le pilier bleu)

3.4.2 Étude de l’effet du front d’huile sur le déplacement des piliers lors de l’imprégnation : en hemiwicking

Les résultats de nos analyses en hemiwicking démontrent qu’avant l’arrivée du front, le pilier se trouve à sa position d’équilibre. Cependant, dès que le front atteint le pilier, il exerce une force capillaire sur celui-ci, l’attirant vers lui (indiqué par un déplacement positif dans ce cas, à l’inverse de la représentation précédente). Comme illustré dans la Figure 3.35 b, le pilier se déplace de 30 µm vers le front d’huile, puis reste fléchi quelques secondes, une fois que le front a dépassé le pilier, celui-ci revient très rapidement à sa position initiale.

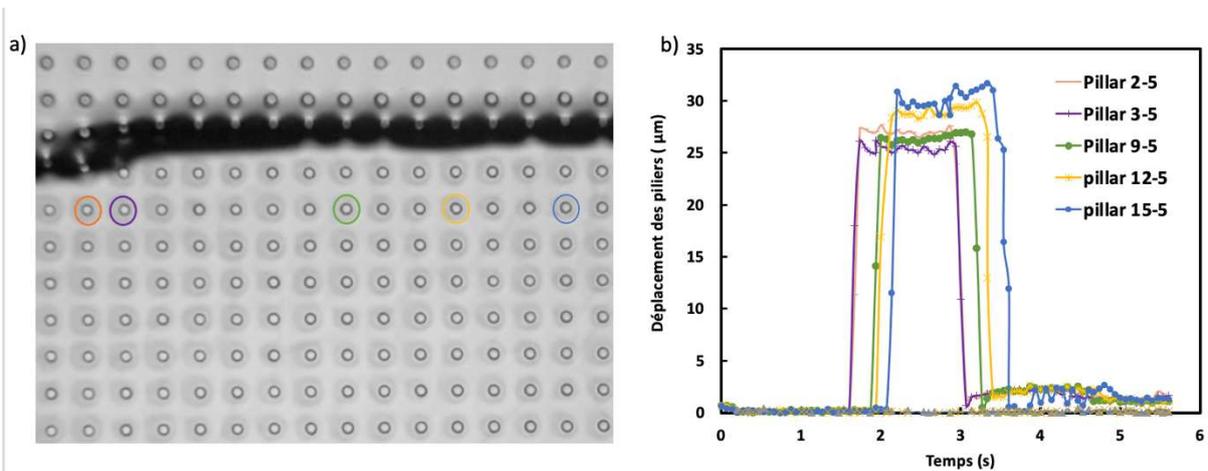


Figure 3-35 : a. Images en microscopie optique de l’imprégnation du réseau de piliers (X10), b. Déplacement du front en fonction du temps de 5 piliers entourée dans a.

Lors du processus d'imprégnation, une force capillaire d'environ $F_r \sim \gamma R \sim 3.5 \mu N$ s'exerce sur le pilier, ce qui provoque sa déflexion. Cette déflexion est visible, car la constante élastique du pilier est compatible avec la force exercée sur ce dernier. Nous verrons par exemple que pour des piliers plus courts, la déflexion n'est pas visible en raison d'un rapport d'aspect trop faible, donc d'une constante élastique trop élevée. Pour évaluer cette force élastique, nous avons utilisé l'équation (2.1) et mesuré les forces élastiques pour des piliers de différentes surfaces, les résultats étant résumés dans le tableau 3.2.

Surfaces	Hauteur (μm)	Diamètre (μm)	Nombre de piliers Analysés	Deflexion Δx (μm)	Ecartype	Force élastique (μN)
H-75	62	24,03	10	14	2,03	6,86
H-100	96	27,02	5	30,02	1,8	6,33
H-150	130	29,1	4	57,71	2,23	6,59

Tableau 3-2 : Tableau représentant la valeur de la déflexion des piliers (Δ_x) pendant l'imprégnation

Dans ce tableau, nous avons pu déterminer les forces élastiques pour les surfaces H-75 et H-100 et H-150 à partir des analyses expérimentales collectées. Cependant, les déplacements étaient très faibles pour les surfaces H-50 et H-25, ce qui nous a empêchés de réaliser des analyses similaires sur ces dernières, en raison des limitations de résolution du microscope.

Nous avons donc estimé une valeur de la force élastique qui représente la moyenne entre les trois valeurs expérimentales calculées. Grâce à cette valeur, nous avons pu déduire la déflexion Δx générée par la force capillaire du liquide.

Nos observations démontrent clairement que la déflexion du pilier varie en fonction de sa hauteur, c'est-à-dire que plus le pilier est haut, plus il est attiré par le liquide et subit une déformation. En revanche, en considérant les constantes élastiques des piliers, la force exercée par le liquide sur le pilier est constante.

Nous avons aussi observé le déplacement de la goutte lorsqu'une surface est inclinée. On peut observer dans la figure 3.36 qui représente une série d'images pour une goutte de $10 \mu L$ d'huile minérale sur une surface H-75 un phénomène d'hemiwicking vers l'arrière et de Wenzel vers l'avant de la goutte. Il est essentiel de souligner que nous avons défini des angles d'avancée et de retrait pour la goutte dans la partie 3.3.1. Par conséquent, il est possible de déterminer un angle de glissement, qui peut être calculé en fonction du volume de la goutte à partir de l'équation l'équation originale, dérivée de Furmidge^[121] :

$$\sin(\alpha) = \gamma \frac{Rk}{mg} (\cos \theta_{min} - \cos \theta_{max})$$

L'angle de glissement est représenté par α , la tension superficielle par γ , la masse de la chute par m , tandis que R et k désignent respectivement une échelle de longueur et une constante de forme relative au contour de la chute (R étant habituellement considéré comme le rayon de la chute, et k étant un paramètre adapté en fonction des données expérimentales), Krasovitski et Marmur [122], définissent les angles de contact maximum et minimum (θ_{max} et θ_{min}), qui correspondent à ceux observés aux bords avant et arrière du profil d'une goutte sur une surface inclinée selon l'angle de glissement. Ils avancent que des indications théoriques suggèrent que la corrélation entre θ_{max} et θ_A ainsi qu'entre θ_{min} et θ_R , varie selon différentes combinaisons de surfaces et de liquides.

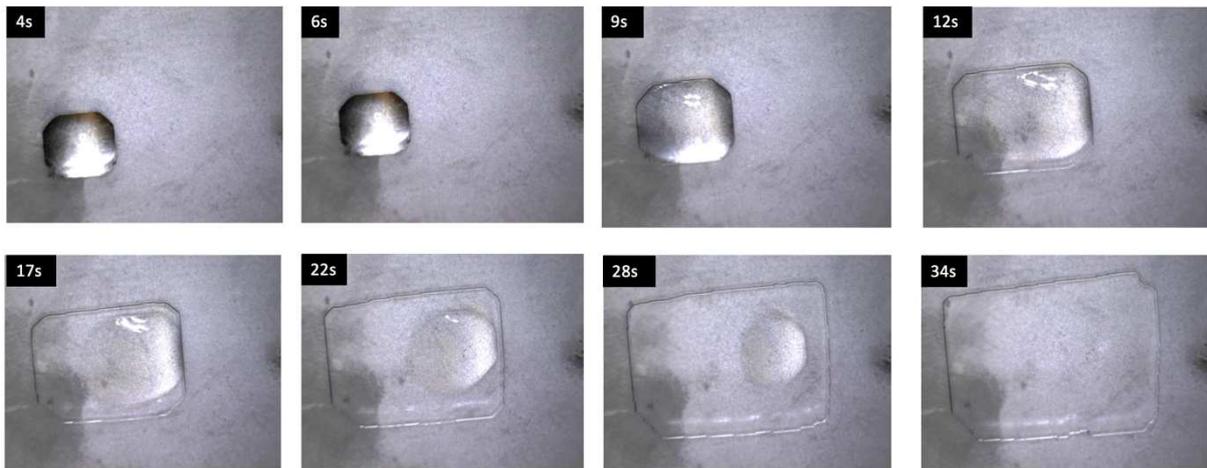


Figure 3-36: Images prises de la vidéo fig3-27 représentant l'étalement de la goutte d'huile minérale sur la surface H-75

La série d'images présentée dans la Figure 3-35 provient de la vidéo intitulée « [Fig 3-27](#) ». Dans cette vidéo, une goutte d'huile minérale de $10 \mu\text{L}$ a été déposée sur une surface inclinée à un angle de 10° . Ce choix d'inclinaison a été fait en raison du fait que l'angle de glissement de la goutte sur cette surface est de 10° .

La vidéo illustre également que, dans un premier temps, la goutte déposée se déplace dans le sens de la pente (vers la droite ici) avec un phénomène d'hemiwicking vers l'arrière de la goutte et un mouillage de Wenzel vers l'avant. Cependant, ce mouvement s'interrompt après un certain temps, vraisemblablement lorsque l'angle d'avancée est atteint.

Le déplacement de cette goutte a été tracé en fonction du temps dans la Figure 3-37. On observe une forte anisotropie entre l'avant et l'arrière de la goutte en ce qui concerne la propagation du film.

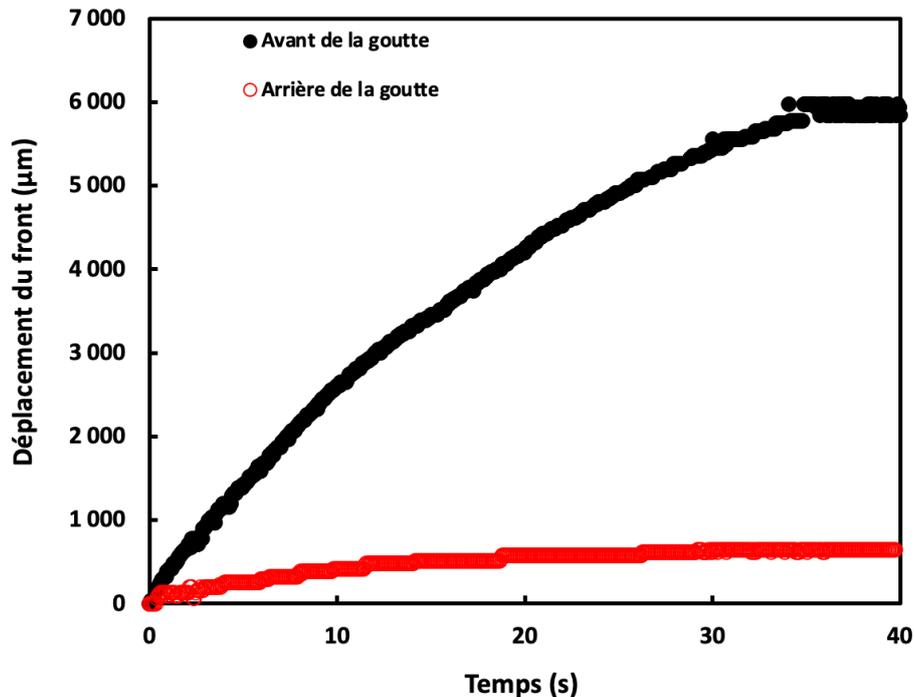


Figure 3-37 : Représentation du déplacement du front de l'huile minérale à l'avant de la goutte (courbe noire) et l'arrière de la goutte (courbe rouge) sur la surface H-75 en fonction du temps

En résumé, ce chapitre a été dédié à une analyse approfondie de la dynamique d'imprégnation de l'huile minérale sur des surfaces à piliers. En combinant des observations macroscopiques et microscopiques, nous avons pu explorer les différents aspects de ce processus complexe.

Nos investigations ont dévoilé des résultats intéressants et assez peu observés, pour le moins quantifiés dans la littérature, démontrant que la géométrie de la surface joue un rôle crucial dans le processus d'imprégnation. La goutte d'huile s'est révélée avoir un rôle de réservoir de liquide pour l'avancée du film liquide dans le réseau, mais dont l'évolution n'est pas directement corrélée à la dynamique du front d'avancée, qui tire parti du film lui-même comme d'un réservoir de liquide. Nous avons également constaté que le déplacement du front ne suit pas la loi de Washburn.

Un phénomène, nommé « zipping », est observé tout au long du processus d'imprégnation. Ce zipping, caractérisé par des déplacements en escalier du front, a été soigneusement étudié, révélant une variation de vitesse en fonction des caractéristiques spécifiques de chaque surface, en particulier le rapport d'aspect.

En raison de l'élasticité des piliers, nous avons pu évaluer les forces exercées par le liquide sur le réseau de piliers. Un phénomène dit de « Pull/Push » en Wenzel a été observé, où la pression capillaire induite par le front d'huile génère une déformation temporaire des piliers. Cette interaction entre la goutte d'huile et les piliers met en évidence l'impact significatif des forces capillaires sur la structure et le comportement de la surface. Cet effet n'est pas observé dans le cas de l'hemiwicking, avec juste une traction capillaire observée sur les piliers.

En outre, notre exploration a abordé les forces élastiques agissant sur les piliers sous l'effet de la pression capillaire, en évaluant leurs déformations. Les résultats ont souligné des variations significatives en fonction de la hauteur des piliers, soulignant l'importance cruciale des caractéristiques géométriques dans l'imprégnation.

En conclusion de ce chapitre, nos investigations ont révélé des phénomènes captivants jusqu'alors non quantifiés dans la littérature. La déformation des piliers sous l'effet du passage du liquide ainsi que l'effet « Pull/Push » observé lors de l'imprégnation liquide a ouvert des perspectives nouvelles dans la compréhension des surfaces à piliers élastiques et de leurs interactions avec les liquides. Ces découvertes élargissent notre perception des mécanismes complexes sous-jacents à ces systèmes.

De plus, il est pertinent de se demander si ces observations demeurent visibles pour des liquides moins visqueux ou si elles sont spécifiques à notre liquide d'étude. Cette question soulève des opportunités pour de futures recherches, où il serait intéressant d'explorer comment différents types de liquides interagissent avec ces surfaces et si les phénomènes que nous avons observés persistent ou varient.

Nous allons, dans la suite de ce document, étudier le comportement de gouttes d'eau sur des piliers magnétiques au sein de surfaces superhydrophobes et glissantes. Cette approche nous permettra d'examiner qualitativement l'impact de l'application d'un champ magnétique sur ces microstructures, et comment cela peut altérer ou réguler leur comportement de dé mouillage.

CHAPITRE IV

4 Étude du mouillage des surfaces superhydrophobes et glissantes magnétiquement déformables :

Après avoir démontré dans la section 2.3 que l'inclinaison des piliers élastomères peut être contrôlée par l'application d'un champ magnétique, nous nous tournons désormais vers l'étude du mouillage sous l'influence d'un champ magnétique sur les surfaces superhydrophobes et glissantes formulées avec du PDMS magnétique. À la lumière des résultats obtenus lors de l'exploration de la déviation des piliers sous champ magnétique dans la section 2.3, nous avons déjà établi que les mouvements des piliers, provoqués par l'application d'un champ magnétique, peuvent générer des interactions complexes entre piliers.

Dans cette partie, nous allons examiner comment nous pouvons contrôler le déplacement d'une goutte d'eau sur une surface comportant des piliers magnétiques. Nous allons nous pencher sur deux types de surfaces que nous avons développées au cours de cette thèse, à savoir les surfaces glissantes et superhydrophobes. Toutes nos analyses seront réalisées sur la surface H-75.

4.1 Déplacement de goutte sous champ magnétique :

4.1.1 Sur surface superhydrophobe

En accord avec les recherches menées par Bolteau⁷, l'un de nos objectifs est de parvenir à contrôler le déplacement d'une goutte sur différentes surfaces. Bolteau a déjà observé que les déplacements des piliers générés par le mouvement de l'aimant ne sont pas en mesure, par eux-mêmes, de faire déplacer la goutte sur une surface plane. Par conséquent, elle a examiné si la force magnétique induite par l'aimant peut diminuer l'adhérence de la goutte sur une surface inclinée.

Blandine a développé le dispositif illustré dans la Figure 4.1a. Dans cette configuration, une goutte d'eau est déposée sur la surface. En connaissant la valeur critique de l'angle de glissement, la surface est inclinée à un angle inférieur à cet angle de glissement spécifique pour le volume de la goutte donné. Ensuite, le mouvement de l'aimant sous la surface est initié, et le déplacement de la goutte est enregistré à l'aide d'une caméra DinoLite.

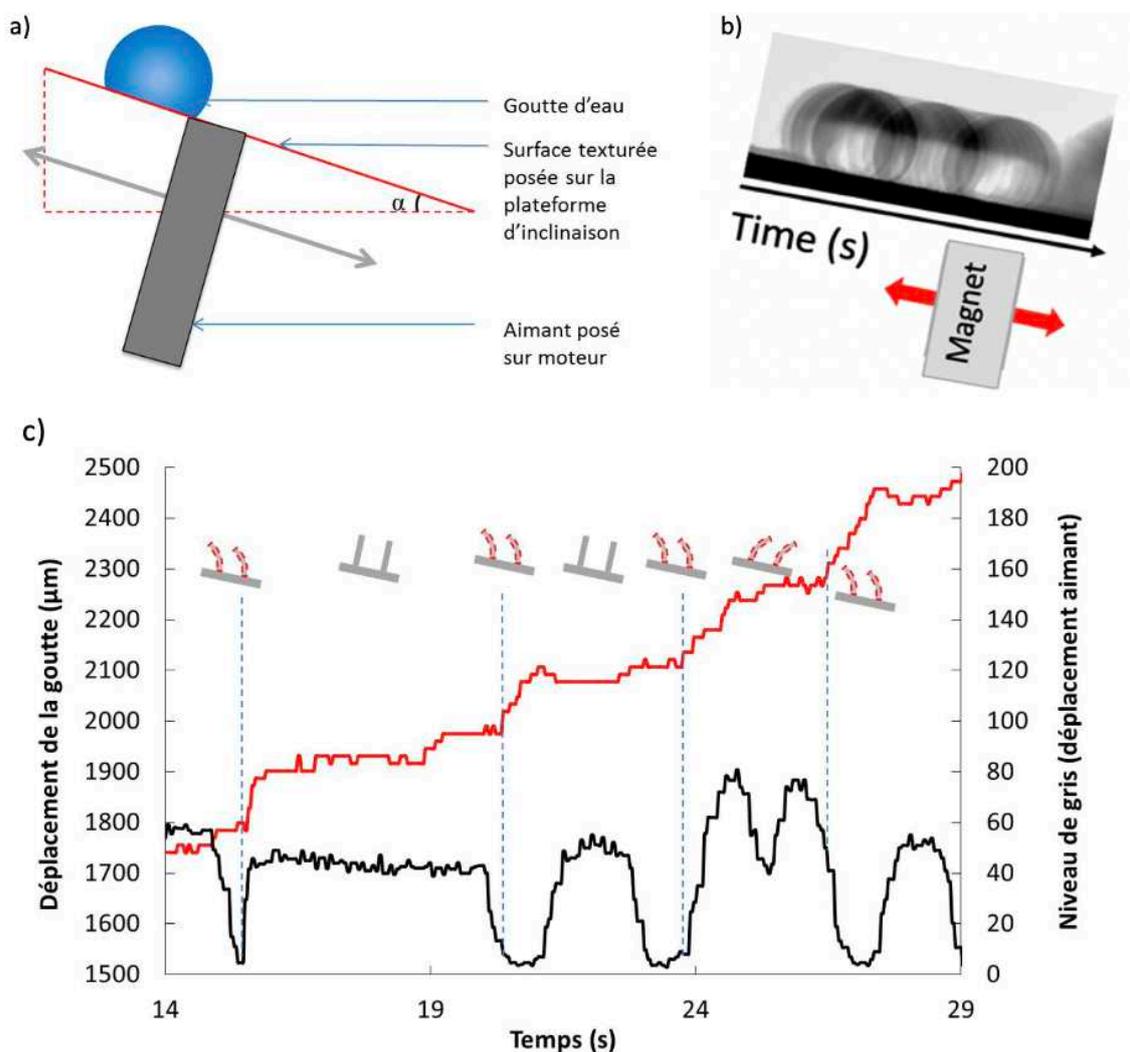


Figure 4-1 : a. Schéma du système de contrôle du déplacement de la goutte. b. Image du déplacement de la goutte. c. Déplacement de la goutte d'eau (rouge) et fréquence de déplacement de l'aimant (noir) mesurée à partir du niveau de gris au cours du temps (Citation). (Bolteau et coll. 2023)

Blandine a réalisé des études sur le contrôle précis du mouvement d'une goutte sur une surface texturée magnétique. Les résultats présentés dans la figure 4.1c ont mis en évidence une relation directe entre la vitesse de balayage de l'aimant et la vitesse de déplacement de la goutte. Une augmentation de la vitesse de balayage a conduit à un déplacement plus rapide de la goutte, tandis que l'arrêt de l'aimant a engendré l'immobilité de la goutte, validant ainsi la capacité de la surface texturée magnétique à réguler son mouvement. Cette précision de déplacement a été établie à l'échelle de la distance entre les piliers adjacents, témoignant d'un contrôle minutieux du mouvement. De manière intrigante, l'analyse réalisée par Bolteau a montré que la goutte restait immobile lorsque les piliers étaient statiques ou inclinés dans la direction de la pente. De plus, il a été constaté que le déplacement de la goutte se faisait lorsque les piliers étaient inclinés en sens inverse de la pente.

Ainsi, nous avons également entrepris une observation similaire en déposant une goutte d'eau sur la surface H-75, mais avec une approche distincte. En inclinant la surface à 14° , soit un angle préalable à l'angle de glissement critique qui est de 16° , nous avons donc étudié l'effet de l'application d'un champ magnétique sur le déplacement de la goutte.

Dans notre étude, nous avons remarqué que lorsqu'on active le mouvement des piliers, la goutte se met en mouvement sur la surface pendant quelques instants, puis elle s'accroche au sommet des piliers, passant ainsi à l'état de Wenzel. Cette observation est clairement démontrée dans la vidéo intitulée "[DEP de la goutte](#)", où dès l'activation de l'aimant, les piliers commencent à bouger, propulsant la goutte sur la surface pendant un court laps de temps, avant qu'elle s'accroche et transite vers l'état de Wenzel (figure 4.2).

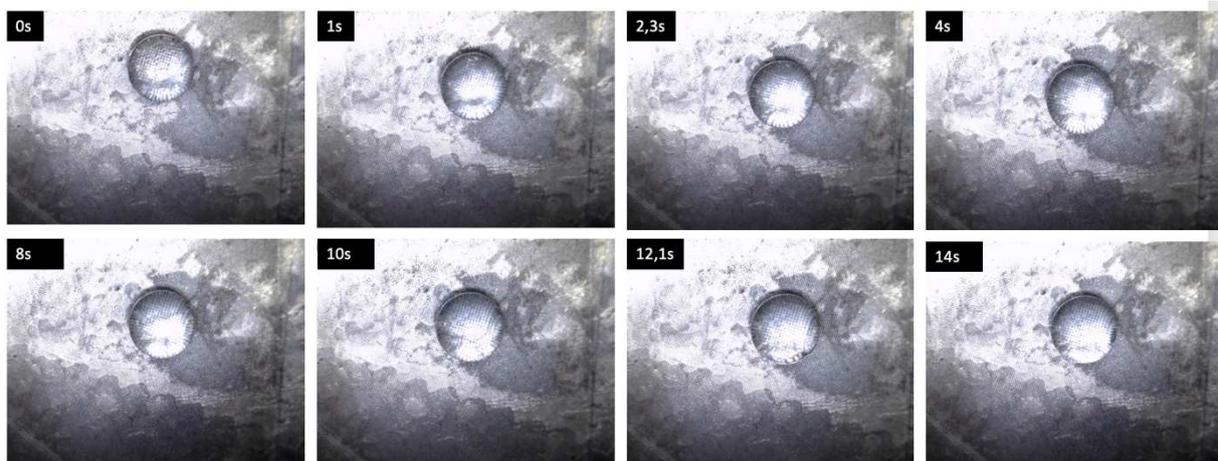


Figure 4-2 : Séquence d'images prises de la vidéo DEP de la goutte, illustrant la transition entre Cassie et Wenzel lors du déplacement de la goutte (Cassie 0 à 4) et (Wenzel (8 à 14))

Nous avons répété cette expérience à plusieurs reprises et avons constaté une cohérence dans les résultats. Compte tenu de cette régularité et du fait que l'équipe de Nice se concentre sur ce type d'expérimentation, nous avons décidé de ne pas poursuivre les analyses sur les surfaces superhydrophobes. Au lieu de cela, nous avons décidé de nous pencher sur l'étude du mouillage sur les surfaces glissantes, un sujet que nous aborderons en détail dans la section 4.1.2.

4.1.2 Sur surface glissante :

Une fois que nous avons établi les techniques d'analyse et de caractérisation, nous avons poursuivi avec l'étude du déplacement d'une goutte sur des surfaces glissantes. Pour cela, nous avons réalisé une comparaison du mouvement d'une goutte sur la surface H-75 inclinée à différents angles. Dans la première vidéo, nous avons déposé une goutte d'eau de $10 \mu\text{L}$ sur la surface plane, puis nous avons activé les mouvements des piliers en plaçant un moteur avec un aimant à une distance de 1 mm de la surface pour générer des interactions entre les piliers. Comme illustré dans la vidéo "[SG-0](#)", lorsque ces interactions entre piliers sont induites par l'aimant, la goutte d'eau commence à osciller. Nous avons ensuite tracé le déplacement de la goutte au fil du temps pour les piliers en interaction, et comme on peut le voir dans la figure 4-2b, la goutte oscille, mais ne montre aucun déplacement significatif.

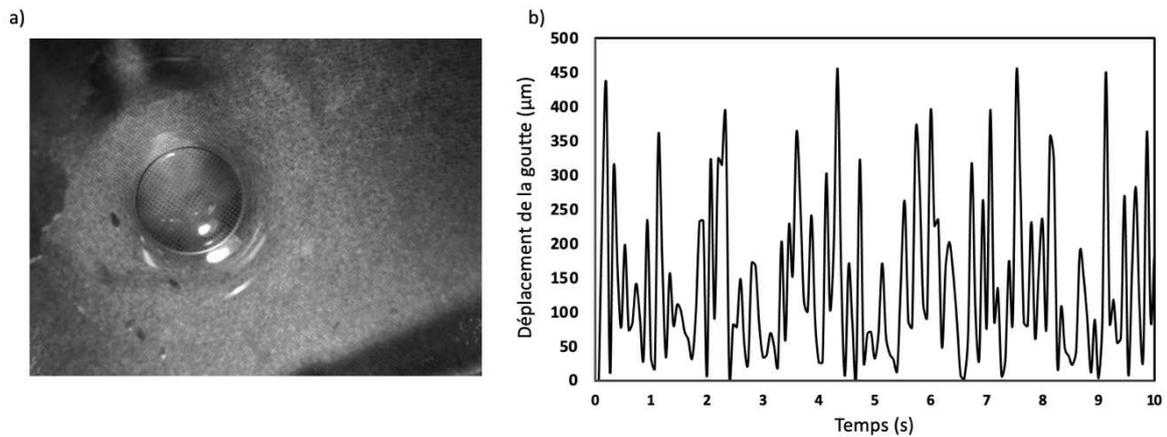


Figure 4-3 : a. Images de la goutte d'eau sur la surface H-75 imprégnée d'huile minérale. b. Déplacement de la goutte en fonction du temps.

Par la suite, nous avons incliné la surface à un angle légèrement inférieur à l'angle de glissement critique spécifique au volume de la goutte déposée (10°). Ensuite, nous avons activé les mouvements des piliers et suivi le déplacement de la goutte au fil du temps. Cette séquence (figure 4.4) a été capturée dans la vidéo "[SG-6](#)", qui illustre le mouvement de la goutte sous l'effet d'un champ magnétique.

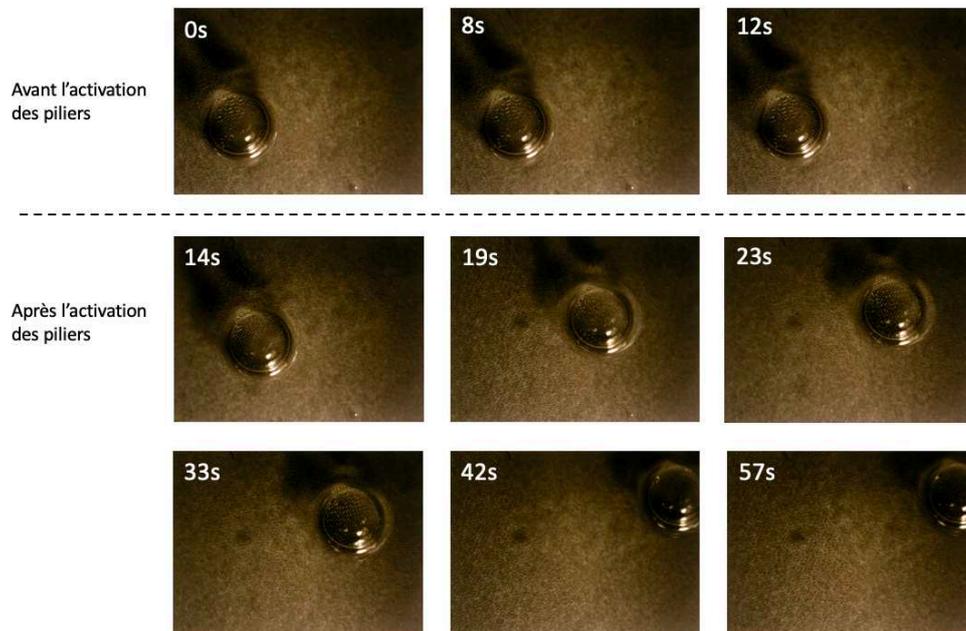


Figure 4-4 : Images du déplacement de la goutte sur la surface H-75 imprégnée d'huile minérale avec un angle d'inclinaison de 6°

En utilisant cette vidéo, nous avons tracé le déplacement de la goutte en fonction du temps.

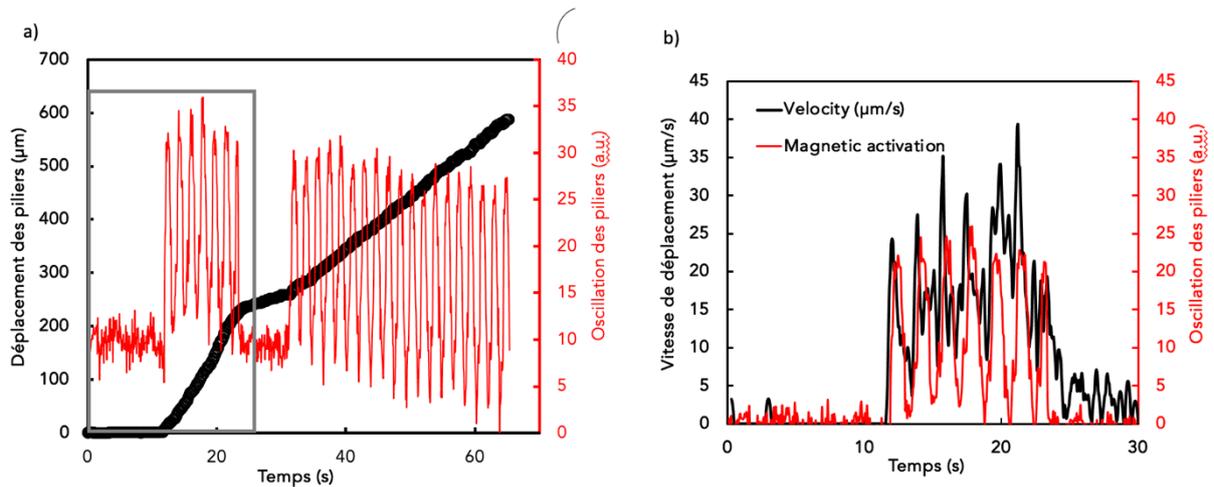


Figure 4-5 : a. Déplacement de la goutte (courbe noire) et oscillation des piliers (courbe rouge) en fonction du temps. b. Vitesse de déplacement de la goutte (courbe noire) en fonction du temps.

La Figure 4-3 illustre le déplacement de la goutte (courbe noire). Il est également possible de suivre simultanément le mouvement des piliers en fonction du temps. Les variations de contraste lumineux dues aux interactions entre piliers rendent leur fréquence de mouvement clairement visible sur les compilations.

Nous pouvons observer que, pendant les premières secondes où les piliers sont en position initiale, la goutte ne se déplace pas. Dès l'activation du mouvement des piliers, la goutte commence à se déplacer sur la surface. De plus, lorsque l'aimant est désactivé ($25 \text{ s} < t < 36 \text{ s}$), la goutte reste immobile et n'est pas entraînée par l'inclinaison de la surface, ce qui démontre notre capacité à contrôler le déplacement de la goutte avec notre surface glissante magnétique. La Figure 4.3 b offre une meilleure visualisation de la vitesse de déplacement de la goutte en fonction de la position des piliers (courbe rouge). Un niveau de gris proche de 30 indique des interactions entre les piliers, tandis qu'une valeur proche de 5 signifie que les piliers sont droits, et aucun décrochage n'est observé à ces moments. La goutte présente une vitesse corrélée aux interactions entre piliers, avec des accélérations et ralentissements au rythme des interactions périodiques des piliers.

Nous constatons de nouveau que l'immobilité de la goutte coïncide avec les moments où les piliers entrent en interaction. La vitesse de déplacement de la goutte (courbe noire, figure 4-3b) est synchronisée avec l'oscillation des piliers représentée par la courbe rouge. Les deux courbes se superposent, ce qui signifie que le déplacement de la goutte est induit par le mouvement des piliers.

Pour résumer, cette section dédiée au déplacement des gouttes sur des surfaces superhydrophobes et glissantes révèle des avancées prometteuses. Nous avons constaté que la maîtrise du mouvement d'une goutte sur de telles surfaces est réalisable grâce à l'application de stimuli, que ce soit pour initier le glissement de la goutte ou pour la guider de

manière contrôlée. De plus, nous avons observé que les interactions entre les piliers jouent un rôle crucial dans le déplacement de la goutte. Ces interactions, qui se produisent à l'arrière de la goutte, sont responsables de son mouvement.

Ce chapitre sert de point de départ pour les futures perspectives de recherche. Au cours de cette étude, nous avons démontré la possibilité de contrôler le déplacement des piliers sur une surface glissante en provoquant des interactions. L'observation des vidéos nous a permis de constater que ce qui influençait le déplacement des gouttelettes étaient les interactions se produisant à l'arrière de celles-ci. Malheureusement, le temps dont nous disposions n'était pas suffisant pour approfondir l'analyse et le traitement des vidéos afin d'expliquer la relation entre les interactions des piliers à l'arrière de la goutte et son déplacement. Cependant, cela ouvre la voie à de futures recherches et constitue une perspective importante pour les travaux à venir.

Conclusion & perspectives

Au cours de ces trois ans consacrés à ma thèse, nous nous sommes engagés dans la conception de surfaces dynamiques visant à contrôler les propriétés de mouillage sous l'influence d'un champ magnétique. Cette approche nous a conduits à élaborer des réseaux carrés de piliers superhydrophobes. Ces réseaux de piliers sont caractérisés par des rapports d'aspect élevés. À travers l'expérimentation de différentes géométries distinctes, nous avons pu moduler le rapport d'aspect et donc la déflexion des piliers.

Dans nos recherches, nous avons démontré que nos piliers étaient capables de présenter des déflexions significatives à l'échelle microscopique sous l'influence des forces magnétiques, avec une concentration de particules de fer d'environ 8%, nous avons aussi pu établir des interactions contrôlées des réseaux de piliers.

Nos recherches se sont concentrées sur la fabrication de piliers en PDMS avec des rapports d'aspect variant de 1,2 à 10. En revisitant des expériences classiques, notre thèse avait pour objectif principal de caractériser la dynamique des gouttes sur des surfaces texturées et imprégnées d'huile, également appelées "Liquid-Infused Surfaces" (LIS) dans la littérature. Ces surfaces, lorsqu'elles entrent en contact avec des liquides, impliquent la présence de quatre phases distinctes : la rugosité de surface, l'huile, le liquide déposé (eau) et l'air. Cette complexité multiphasique engendre une variété d'interfaces, jouant un rôle prépondérant dans les dynamiques observées.

Ensuite, notre recherche a également mis en évidence l'importance cruciale de l'étape d'imprégnation des surfaces, qui a suscité une attention particulière tout au long de cette thèse. Au sein de cette phase, nous avons identifié deux phénomènes complexes dans la dynamique d'imprégnation : l'hemiwicking et le zipping. Le zipping, en particulier, a présenté une influence notable sur la vitesse et le déplacement du film d'huile à travers le réseau de piliers. Bien que mentionné dans certains travaux antérieurs, le zipping n'avait jamais été étudié en détail. Nous avons constaté que le comportement d'imprégnation en présence du zipping se démarque de manière significative de celui prédit par la loi de Washburn. Alors que cette dernière repose sur des principes capillaires et décrit une montée régulière du liquide dans un milieu poreux, le zipping entraîne un mouvement discontinu et fractionné du front humide entre les rangées de piliers.

Parallèlement, nos analyses des mesures d'angle de contact ont nettement mis en évidence le piégeage de la ligne triple au sommet des piliers du réseau. Cette goutte réservoir demeure stable entre ses angles d'avancée et de retrait, pour ensuite se rétracter à un angle de contact constant. Nous avons également établi clairement que la diminution du volume de la goutte réservoir n'est pas directement liée à la dynamique de mouillage à l'avant du film de liquide.

Au contraire, le film lui-même agit comme un réservoir intermédiaire, permettant la propagation fluide vers les lignes de piliers suivantes.

Par ailleurs, notre recherche a exploré les forces élastiques qui agissent sur les piliers sous l'effet de la pression capillaire, en évaluant leurs déformations. Les résultats ont mis en lumière des variations significatives en fonction de la hauteur des piliers, soulignant ainsi l'importance cruciale des caractéristiques géométriques dans le processus d'imprégnation.

Enfin, nos recherches ont révélé des phénomènes captivants jusqu'ici peu quantifiés dans la littérature scientifique. Les déformations des piliers induites par le passage du liquide, ainsi que l'observation de l'effet "Pull/Push" pendant l'imprégnation liquide, ouvrent de nouvelles perspectives pour comprendre les surfaces à piliers élastiques et leurs interactions avec les liquides.

Enfin dans le chapitre 4 nous avons pu voir que le mouvement de la goutte est corrélé avec l'oscillation des piliers. Nous avons constaté que la maîtrise du mouvement d'une goutte sur de telles surfaces est réalisable grâce à l'application de stimuli, que ce soit pour initier le glissement de la goutte ou pour la guider de manière contrôlée. De plus, nous avons observé que les interactions entre les piliers jouent un rôle crucial dans le déplacement de la goutte. Ces interactions, qui se produisent à l'arrière de la goutte, sont responsables de son mouvement.

Afin d'approfondir davantage cette étude, plusieurs angles d'exploration s'ouvrent à nous. Il serait, par exemple, extrêmement bénéfique de tirer profit de notre capacité actuelle de contrôler les interactions entre piliers, afin de contrôler avec les déplacements des gouttes sur des surfaces superhydrophobes et glissantes. Et surtout de comprendre l'influence de ces interactions sur la vitesse de déplacements.

Parallèlement, une perspective tout aussi intrigante serait de procéder au dépôt de billes solides, telles que des cristaux de glace, et d'observer attentivement les conséquences d'une induction d'interactions entre piliers. En étudiant de près ces interactions entre piliers, nous pourrions obtenir des aperçus sur les transformations qui se produisent.

Références

- (1) Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta* **1997**, *202* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
- (2) Féat, A.; Federle, W.; Kamperman, M.; Gucht, J. Coatings Preventing Insect Adhesion: An Overview. *Progress in Organic Coatings* **2019**, *134*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.013>.
- (3) Zhu, Y.; Antao, D. S.; Xiao, R.; Wang, E. N. Real-Time Manipulation with Magnetically Tunable Structures. *Advanced Materials* **2014**, *26* (37), 6442–6446. <https://doi.org/10.1002/adma.201401515>.
- (4) Lafuma, A.; Quéré, D. Slippery Pre-Suffused Surfaces. *Europhysics Letters* **2011**, *96* (5), 56001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/96/56001>.
- (5) Yang, X.; Huang, Y.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Jinhua, W.; Sann, E.; Mon, K.; Lou, X.; Xia, F. Bioinspired Slippery Lubricant-Infused Surfaces With External Stimuli Responsive Wettability: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry* **2019**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00826>.
- (6) Fresnais, J.; Chapel, J. P.; Benyahia, L.; Poncin-Epaillard, F. Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. *Journal of Adhesion Science and Technology* **2009**, *23* (3), 447–467. <https://doi.org/10.1163/156856108X370127>.
- (7) Bolteau, B.; Gelebart, F.; Teisseire, J.; Barthel, E.; Fresnais, J. Digital Microfluidics—How Magnetically Driven Orientation of Pillars Influences Droplet Positioning. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (29), 35674–35683. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05734>.
- (8) Quéré, D.; Azzopardi, M.-J.; Delattre, L. Drops at Rest on a Tilted Plane. *Langmuir* **1998**, *14* (8), 2213–2216. <https://doi.org/10.1021/la970645l>.
- (9) Bartolo, D.; Bouamrène, F.; Verneuil, É.; Buguin, A.; Silberzan, P.; Moulinet, S. Bouncing or Sticky Droplets: Impalement Transitions on Superhydrophobic Micropatterned Surfaces. *Europhysics Letters* **2006**, *74* (2), 299. <https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10522-3>.
- (10) Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28* (8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- (11) Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40* (0), 546–551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>.
- (12) Bico, J.; Tordeux, C.; Quéré, D. Rough Wetting. *Europhysics Letters* **2001**, *55* (2), 214. <https://doi.org/10.1209/epl/i2001-00402-x>.
- (13) Onda, T.; Shibuichi, S.; Satoh, N.; Tsujii, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12* (9), 2125–2127. <https://doi.org/10.1021/la950418o>.
- (14) Furmidge, C. G. L. Studies at Phase Interfaces. I. The Sliding of Liquid Drops on Solid Surfaces and a Theory for Spray Retention. *Journal of Colloid Science* **1962**, *17* (4), 309–324. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(62\)90011-9](https://doi.org/10.1016/0095-8522(62)90011-9).
- (15) Wu, Y.; Zhang, S.; Yang, Y.; Li, Z.; Wei, Y.; Ji, Y. Locally Controllable Magnetic Soft Actuators with Reprogrammable Contraction-Derived Motions. *Sci. Adv.* **2022**, *8* (25),

eabo6021. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abo6021>.

- (16) Lu, C.-H.; Tang, C.-H.; Ghayal, N.; Panigrahi, B.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-Y. On the Improvement of Visible-Responsive Photodegradation through Artificial Cilia. *Sensors and Actuators A: Physical* **2018**, *285*. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.045>.
- (17) Quéré, D.; Lafuma, A.; Bico, J. Slippery and Sticky Microtextured Solids. *Nanotechnology* **2003**, *14* (10), 1109. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/10/307>.
- (18) Peters, A. M.; Pirat, C.; Sbragaglia, M.; Borkent, B. M.; Wessling, M.; Lohse, D.; Lammertink, R. G. H. Cassie-Baxter to Wenzel State Wetting Transition: Scaling of the Front Velocity. *The European Physical Journal E* **2009**, *29* (4), 391–397. <https://doi.org/10.1140/epje/i2009-10489-3>.
- (19) Dorrer, C.; Rühle, J. Condensation and Wetting Transitions on Microstructured Ultrahydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23* (7), 3820–3824. <https://doi.org/10.1021/la063130f>.
- (20) Li, X.; Wang, G.; Moita, A. S.; Zhang, C.; Wang, S.; Liu, Y. Fabrication of Bio-Inspired Non-Fluorinated Superhydrophobic Surfaces with Anti-Icing Property and Its Wettability Transformation Analysis. *Applied Surface Science* **2020**, *505*, 144386. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144386>.
- (21) Bico, J.; Thiele, U.; Quéré, D. Wetting of Textured Surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *206* (1), 41–46. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00061-4).
- (22) Barbieri, L.; Wagner, E.; Hoffmann, P. Water Wetting Transition Parameters of Perfluorinated Substrates with Periodically Distributed Flat-Top Microscale Obstacles. *Langmuir* **2007**, *23* (4), 1723–1734. <https://doi.org/10.1021/la0617964>.
- (23) Cassie, A. B. D. Contact Angles. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, *3* (0), 11–16. <https://doi.org/10.1039/DF9480300011>.
- (24) Zhang, X.; Guo, J.; Fu, X.; Zhang, D.; Zhao, Y. Tailoring Flexible Arrays for Artificial Cilia Actuators. *Advanced Intelligent Systems* **2021**, *3* (10), 2000225. <https://doi.org/10.1002/aisy.202000225>.
- (25) Zhou, L.-Y.; Fu, J.; He, Y. A Review of 3D Printing Technologies for Soft Polymer Materials. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (28), 2000187. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000187>.
- (26) Gu, H.; Boehler, Q.; Cui, H.; Secchi, E.; Savorana, G.; De Marco, C.; Gervasoni, S.; Peyron, Q.; Huang, T.-Y.; Pane, S.; Hirt, A. M.; Ahmed, D.; Nelson, B. J. Magnetic Cilia Carpets with Programmable Metachronal Waves. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 2637. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16458-4>.
- (27) Liu, F.; Alici, G.; Zhang, B.; Beirne, S.; Li, W. Fabrication and Characterization of a Magnetic Micro-Actuator Based on Deformable Fe-Doped PDMS Artificial Cilium Using 3D Printing. *Smart Materials and Structures* **2015**, *24* (3), 035015. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/3/035015>.
- (28) Ni, K.; Peng, Q.; Gao, E.; Wang, K.; Shao, Q.; Huang, H.; Xue, L.; Wang, Z. Core–Shell Magnetic Micropillars for Reprogrammable Actuation. *ACS Nano* **2021**, *15* (3), 4747–4758. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09298>.
- (29) Chen, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Lin, C.-Y.; Hu, Y.-T. Magnetically Actuated Artificial Cilia for Optimum Mixing Performance in Microfluidics. *Lab on a chip* **2013**, *13*.

<https://doi.org/10.1039/c3lc50407g>.

- (30) Huang, P.-Y.; Panigrahi, B.; Lu, C.-H.; Huang, P.-F.; Chen, C.-Y. An Artificial Cilia-Based Micromixer towards the Activation of Zebrafish Sperms. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *244*, 541–548. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.113>.
- (31) Lu, C.-H.; Tang, C.-H.; Ghayal, N.; Panigrahi, B.; Chen, C.-Y.; Chen, C.-Y. On the Improvement of Visible-Responsive Photodegradation through Artificial Cilia. *Sensors and Actuators A: Physical* **2018**, *285*. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2018.10.045>.
- (32) Sahadevan, V.; Panigrahi, B.; Chen, C.-Y. Microfluidic Applications of Artificial Cilia: Recent Progress, Demonstration, and Future Perspectives. *Micromachines* **2022**, *13* (5), 735. <https://doi.org/10.3390/mi13050735>.
- (33) Wang, Z.; Wang, K.; Tang, X. Heterogeneous Magnetic Micropillars for Regulated Bending Actuation. *Extreme Mechanics Letters* **2020**, *38*, 100734. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2020.100734>.
- (34) Drotlef, D.-M.; Blümmler, P.; Del Campo, A. Magnetically Actuated Patterns for Bioinspired Reversible Adhesion (Dry and Wet). *Adv. Mater.* **2014**, *26* (5), 775–779. <https://doi.org/10.1002/adma.201303087>.
- (35) le Digabel, J.; Biais, N.; Fresnais, J.; Berret, J.-F.; Hersen, P.; Ladoux, B. Magnetic Micropillars as a Tool to Govern Substrate Deformations. *Lab Chip* **2011**, *11* (15), 2630–2636. <https://doi.org/10.1039/C1LC20263D>.
- (36) Sötebier, C.; Michel, A.; Fresnais, J. Polydimethylsiloxane (PDMS) Coating onto Magnetic Nanoparticles Induced by Attractive Electrostatic Interaction. *Applied Sciences* **2012**, *2*, 485–495. <https://doi.org/10.3390/app2020485>.
- (37) Zhou, guan-you. Shear Properties of a Magnetorheological Elastomer. *Smart Materials & Structures - SMART MATER STRUCT* **2003**, *12*. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/12/1/316>.
- (38) Riahi, M.; Alizadeh, E. Fabrication of a 3D Active Mixer Based on Deformable Fe-Doped PDMS Cones with Magnetic Actuation. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2012**, *22* (11), 115001. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/22/11/115001>.
- (39) Luo, Z.; Zhang, X. A.; Evans, B. A.; Chang, C.-H. Active Periodic Magnetic Nanostructures with High Aspect Ratio and Ultrahigh Pillar Density. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (9), 11135–11143. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18423>.
- (40) Shinoda, H.; Tsumori, F. Development of Micro Pump Using Magnetic Artificial Cilia with Metachronal Wave. In *2020 IEEE 33rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*; 2020; pp 497–500. <https://doi.org/10.1109/MEMS46641.2020.9056137>.
- (41) Tsumori, F.; Saijou, A.; Osada, T.; Miura, H. Development of Actuation System for Artificial Cilia with Magnetic Elastomer. *Japanese Journal of Applied Physics* **2015**, *54*, 06FP12. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.06FP12>.
- (42) Evans, B.; Shields, A.; Carroll, R.; Washburn, S.; Falvo, M.; Superfine, R. Magnetically Actuated Nanorod Arrays as Biomimetic Cilia. *Nano letters* **2007**, *7*, 1428–1434. <https://doi.org/10.1021/nl070190c>.
- (43) Yang, Z.; Park, J. K.; Kim, S. Magnetically Responsive Elastomer–Silicon Hybrid Surfaces for Fluid and Light Manipulation. *Small* **2018**, *14* (2), 1702839. <https://doi.org/10.1002/sml.201702839>.

- (44) Lin, Y.; Hu, Z.; Zhang, M.; Xu, T.; Feng, S.; Jiang, L.; Zheng, Y. Magnetically Induced Low Adhesive Direction of Nano/Micropillar Arrays for Microdroplet Transport. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (49), 1800163. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800163>.
- (45) Jiang, S.; Hu, Y.; Wu, H.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Zhu, W.; Jiawen, L.; Wu, D.; Chu, J. Multifunctional Janus Microplates Arrays Actuated by Magnetic Fields for Water/Light Switches and Bio-Inspired Assimilatory Coloration. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1807507. <https://doi.org/10.1002/adma.201807507>.
- (46) Won, S.; Kim, S.; Park, J. E.; Jeon, J.; Wie, J. J. On-Demand Orbital Maneuver of Multiple Soft Robots via Hierarchical Magnetomotility. *Nature Communications* **2019**, *10* (1), 4751. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12679-4>.
- (47) Yang, Z.; Park, J. K.; Kim, S. Magnetically Responsive Elastomer–Silicon Hybrid Surfaces for Fluid and Light Manipulation. *Small* **2018**, *14* (2), 1702839. <https://doi.org/10.1002/smll.201702839>.
- (48) Ben, S.; Zhou, T.; Ma, H.; Yao, J.; Ning, Y.; Tian, D.; Liu, K.; Jiang, L. Multifunctional Magnetocontrollable Superwetable-Microcilia Surface for Directional Droplet Manipulation. *Advanced Science* **2019**, *6* (17), 1900834. <https://doi.org/10.1002/advs.201900834>.
- (49) Yang, Z.; Park, J. K.; Kim, S. Magnetically Responsive Elastomer–Silicon Hybrid Surfaces for Fluid and Light Manipulation. *Small* **2018**, *14* (2), 1702839. <https://doi.org/10.1002/smll.201702839>.
- (50) Park, J. E.; Jeon, J.; Park, S. J.; Won, S.; Ku, Z.; Wie, J. J. Enhancement of Magneto-Mechanical Actuation of Micropillar Arrays by Anisotropic Stress Distribution. *Small* **2020**, *16* (38), 2003179. <https://doi.org/10.1002/smll.202003179>.
- (51) Bianco, A.-L.; Clanet, C.; Quéré, D. First Steps in the Spreading of a Liquid Droplet. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2004**, *69*, 016301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.016301>.
- (52) Park, S.; Bang, J.; So, H. 3D Printing-Assisted and Magnetically-Actuated Superhydrophobic Surfaces for Droplet Control. *Surfaces and Interfaces* **2023**, *37*, 102678. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102678>.
- (53) Quéré, D. Lois Du Mouillage et de l'imprégnation. *Formulation* **2003**.
- (54) Quéré, D. Wetting and Roughness. *Annu. Rev. Mater. Res* **2008**, *38*, 71–99. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>.
- (55) Ben, S.; Tai, J.; Ma, H.; Peng, Y.; Zhang, Y.; Tian, D.; Liu, K.; Jiang, L. Cilia-Inspired Flexible Arrays for Intelligent Transport of Viscoelastic Microspheres. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (16), 1706666. <https://doi.org/10.1002/adfm.201706666>.
- (56) Cao, M.; Jin, X.; Peng, Y.; Yu, C.; Li, K.; Liu, K.; Jiang, L. Unidirectional Wetting Properties on Multi-Bioinspired Magnetocontrollable Slippery Microcilia. *Advanced Materials* **2017**, *29* (23), 1606869. <https://doi.org/10.1002/adma.201606869>.
- (57) Dettre, R. H.; Johnson, R. E. Jr. Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces1. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69* (5), 1507–1515. <https://doi.org/10.1021/j100889a012>.
- (58) Extrand, C. W.; Moon, S. I.; Hall, P.; Schmidt, D. Superwetting of Structured Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23* (17), 8882–8890. <https://doi.org/10.1021/la700816n>.
- (59) McHale, G.; Newton, M. I.; Shirtcliffe, N. J. Dynamic Wetting and Spreading and the Role of Topography. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, *21* (46), 464122.

<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/46/464122>.

(60) Mchale, G.; Newton, M.; Shirtcliffe, N. Dynamic Wetting and Spreading and the Role of Topography. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2009**, *21*, 464122. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/46/464122>.

(61) Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* **1921**, *17* (3), 273–283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>.

(62) Mai, T. T.; Lai, C. Q.; Zheng, H.; Balasubramanian, K.; Leong, K. C.; Lee, P. S.; Lee, C.; Choi, W. K. Dynamics of Wicking in Silicon Nanopillars Fabricated with Interference Lithography and Metal-Assisted Chemical Etching. *Langmuir* **2012**, *28* (31), 11465–11471. <https://doi.org/10.1021/la302262g>.

(63) Mai, T. T.; Lai, C. Q.; Zheng, H.; Balasubramanian, K.; Leong, K. C.; Lee, P. S.; Lee, C.; Choi, W. K. Dynamics of Wicking in Silicon Nanopillars Fabricated with Interference Lithography and Metal-Assisted Chemical Etching. *Langmuir* **2012**, *28* (31), 11465–11471. <https://doi.org/10.1021/la302262g>.

(64) Ishino, C.; Reyssat, M.; Reyssat, E.; Okumura, K.; Quéré, D. Wicking within Forests of Micropillars. *Europhys. Lett.* **2007**, *79* (5), 56005. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/79/56005>.

(65) Kim, J.; Moon, M.-W.; Kim, H.-Y. Dynamics of Hemiwicking. *J. Fluid Mech.* **2016**, *800*, 57–71. <https://doi.org/10.1017/jfm.2016.386>.

(66) Kim, B. S.; Lee, H.; Shin, S.; Choi, G.; Cho, H. H. Interfacial Wicking Dynamics and Its Impact on Critical Heat Flux of Boiling Heat Transfer. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105* (19), 191601. <https://doi.org/10.1063/1.4901569>.

(67) Ding, C.; Bogorzi, P.; Srivastava, N.; Sigurdson, M.; Meinhart, C.; MacDonald, N. C. *Super Wetting of Micro & nano Structured Titania Surfaces*; 2009; p 404. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2009.5285479>.

(68) Sbragaglia, M.; Peters, A. M.; Pirat, C.; Borkent, B. M.; Lammertink, R. G. H.; Wessling, M.; Lohse, D. Spontaneous Breakdown of Superhydrophobicity. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (15), 156001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.156001>.

(69) Pirat, C.; Sbragaglia, M.; Peters, A.; Borkent, B.; Lammertink, R.; Wessling, M.; Lohse, D. Multiple Time Scale Dynamics in the Breakdown of Superhydrophobicity. *EPL (Europhysics Letters)* **2008**, *81*, 66002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/81/66002>.

(70) Courbin, L.; Denieul, E.; Dressaire, E.; Roper, M.; Ajdari, A.; Stone, H. A. Imbibition by Polygonal Spreading on Microdecorated Surfaces. *Nature Mater* **2007**, *6* (9), 661–664. <https://doi.org/10.1038/nmat1978>.

(71) Xiao, R.; Wang, E. N. Microscale Liquid Dynamics and the Effect on Macroscale Propagation in Pillar Arrays. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 10360–10364. <https://doi.org/10.1021/la202206p>.

(72) Brochard-Wyart, F.; Debrégeas, G.; de Gennes, P. G. Spreading of Viscous Droplets on a Non Viscous Liquid. *Colloid and Polymer Science* **1996**, *274* (1), 70–72. <https://doi.org/10.1007/BF00658911>.

(73) Tanner, L. H. The Spreading of Silicone Oil Drops on Horizontal Surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics* **1979**, *12* (9), 1473. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/12/9/009>.

(74) Lopez, J.; Miller, C. A.; Ruckenstein, E. Spreading Kinetics of Liquid Drops on Solids. *Journal of Colloid and Interface Science* **1976**, *56* (3), 460–468. <https://doi.org/10.1016/0021->

9797(76)90111-9.

- (75) Huppert, H. E. The Propagation of Two-Dimensional and Axisymmetric Viscous Gravity Currents over a Rigid Horizontal Surface. *Journal of Fluid Mechanics* **1982**, *121*, 43–58.
- (76) Reyssat, M.; Courbin, L.; REYSSAT, E.; STONE, H. Imbibition in Geometries with Axial Variations. *Journal of Fluid Mechanics* **2008**, *615*, 335–344. <https://doi.org/10.1017/S0022112008003996>.
- (77) Kim, S. J.; Moon, M.-W.; Lee, K.-R.; Lee, D.; CHANG, Y.; KIM, H.-Y. Liquid Spreading on Superhydrophilic Micropillar Arrays. *Journal of Fluid Mechanics* **2011**, *680*, 477–487. <https://doi.org/10.1017/jfm.2011.210>.
- (78) Tsai, P.; Pacheco, S.; Pirat, C.; Lefferts, L.; Lohse, D. Drop Impact upon Micro- and Nanostructured Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir* **2009**, *25* (20), 12293–12298. <https://doi.org/10.1021/la900330q>.
- (79) Biresaw, G.; Mittal, K. L. *Surfactants in Tribology, Volume 6*; CRC Press, 2019.
- (80) Wu, X. H.; Liew, Y. K.; Mai, C.-W.; Then, Y. Y. Potential of Superhydrophobic Surface for Blood-Contacting Medical Devices. *International Journal of Molecular Sciences* **2021**, *22* (7). <https://doi.org/10.3390/ijms22073341>.
- (81) Zhao, Y.-P.; Yuan, Q. Statics and Dynamics of Electrowetting on Pillar-Arrayed Surfaces at the Nanoscale. *Nanoscale* **2015**, *7* (6), 2561–2567. <https://doi.org/10.1039/C4NR06759B>.
- (82) Richard, D.; Clanet, C.; Qu[acute]r[acute], D. Contact Time of a Bouncing Drop. *Nature* **2002**, *417*, 811–811. <https://doi.org/10.1038/417811a>.
- (83) Courbin, L.; Denieul, E.; Dressaire, E.; Roper, M.; Ajdari, A.; Stone, H. A. Imbibition by Polygonal Spreading on Microdecorated Surfaces. *Nature Materials* **2007**, *6* (9), 661–664. <https://doi.org/10.1038/nmat1978>.
- (84) Kim, P.; Wong, T.-S.; Alvarenga, J.; Kreder, M. J.; Adorno-Martinez, W. E.; Aizenberg, J. Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 6569–6577. <https://doi.org/10.1021/nn302310q>.
- (85) Kim, J.; Kim, H.-Y. On the Dynamics of Capillary Imbibition. *J Mech Sci Technol* **2012**, *26* (12), 3795–3801. <https://doi.org/10.1007/s12206-012-1006-2>.
- (86) Cormier, S. L.; McGraw, J. D.; Salez, T.; Raphaël, E.; Dalnoki-Veress, K. Beyond Tanner's Law: Crossover between Spreading Regimes of a Viscous Droplet on an Identical Film. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109* (15), 154501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.154501>.
- (87) Lei, H.; Xiong, M.; Xiao, J.; Zheng, L.; Zhu, Y.; Li, X.; Zhuang, Q.; Han, Z. Fluorine-Free Low Surface Energy Organic Coating for Anti-Stain Applications. *Progress in Organic Coatings* **2017**, *103*, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.036>.
- (88) Ran, M.; Zheng, W.; Wang, H. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces for Corrosion Protection: A Review. *Materials Science and Technology* **2019**, *35*. <https://doi.org/10.1080/02670836.2018.1560985>.
- (89) Yancheshme, A. A.; Momen, G.; Aminabadi, R. J. Mechanisms of Ice Formation and Propagation on Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2020**, *279*, 102155. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102155>.
- (90) Barthlott, W.; Moosmann, M.; Noll, I.; Akdere, M.; Wagner, J.; Roling, N.; Koepchen-

- Thomä, L.; Azad, M. A. K.; Klopp, K.; Gries, T.; Mail, M. Adsorption and Superficial Transport of Oil on Biological and Bionic Superhydrophobic Surfaces: A Novel Technique for Oil–Water Separation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2020**, *378* (2167), 20190447. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0447>.
- (91) Schellenberger, F.; Xie, J.; Encinas, N.; Hardy, A.; Klapper, M.; Papadopoulos, P.; Butt, H.-J.; Vollmer, D. Direct Observation of Drops on Slippery Lubricant-Infused Surfaces. *Soft Matter* **2015**, *11* (38), 7617–7626. <https://doi.org/10.1039/C5SM01809A>.
- (92) Bengaluru Subramanyam, S.; Rykaczewski, K.; Varanasi, K. Ice Adhesion on Lubricant-Impregnated Textured Surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2013**, *29*. <https://doi.org/10.1021/la402456c>.
- (93) Wong, T.-S.; Kang, S. H.; Tang, S. K. Y.; Smythe, E. J.; Hatton, B. D.; Grinthal, A.; Aizenberg, J. Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity. *Nature* **2011**, *477* (7365), 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>.
- (94) Wang, X.; Zhuang, Z.; Li, X.; Yao, X. Droplet Manipulation on Bioinspired Slippery Surfaces: From Design Principle to Biomedical Applications. *Small Methods n/a* (n/a), 2300253. <https://doi.org/10.1002/smt.202300253>.
- (95) Smith, J.; Dhiman, R.; Anand, S.; Reza-Garduno, E.; Cohen, R.; McKinley, G.; Varanasi, K. Droplet Mobility on Lubricant-Impregnated Surfaces. *Soft Matter* **2012**, *9*, 1772–1780. <https://doi.org/10.1039/C2SM27032C>.
- (96) Mchale, G.; Orme, B.; Wells, G.; Ledesma-Aguilar, R. Apparent Contact Angles on Lubricant Impregnated Surfaces/SLIPS: From Superhydrophobicity to Electrowetting. *Langmuir* **2019**, *35*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04136>.
- (97) Guan, J.; Ruiz Gutierrez, E.; Xu, B.; Wood, D.; Mchale, G.; Aguilar, R.; Wells, G. Drop Transport and Positioning on Lubricant Impregnated Surfaces. *Soft Matter* **2017**, *13*. <https://doi.org/10.1039/C7SM00290D>.
- (98) Guan, J.; Wells, G.; Xu, B.; Mchale, G.; Wood, D.; Martin, J.; Stuart-Cole, S. Evaporation of Sessile Droplets on Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPS). *Langmuir* **2015**, *31*. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03240>.
- (99) Semperebon, C.; Sadullah, M. S.; McHale, G.; Kusumaatmaja, H. Apparent Contact Angle of Drops on Liquid Infused Surfaces: Geometric Interpretation. *Soft Matter* **2021**, *17* (42), 9553–9559. <https://doi.org/10.1039/D1SM00704A>.
- (100) Wang, S.; Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications. *Chemical reviews* **2015**, *115*. <https://doi.org/10.1021/cr400083y>.
- (101) Manabe, K.; Matsubayashi, T.; Tenjimbayashi, M.; Moriya, T.; Tsuge, Y.; Kyung, K.-H.; Shiratori, S. Controllable Broadband Optical Transparency and Wettability Switching of Temperature-Activated Solid/Liquid-Infused Nanofibrous Membranes. *ACS Nano* **2016**, *10* (10), 9387–9396. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b04333>.
- (102) Liu, M.; Wang, S.; Jiang, L. Nature-Inspired Superwettability Systems. *Nature Reviews Materials* **2017**, *2* (7), 17036. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.36>.
- (103) Fang, Z.; Cheng, Y.; Qing, Y.; Lu, Y.; Zhang, C.; Li, M.; Du, B.; Hou, X.; Chen, F. Design of Metal-Based Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (SLIPSs) with Effective Liquid Repellency Achieved with a Femtosecond Laser. *Micromachines* **2022**, *13*, 1160.

<https://doi.org/10.3390/mi13081160>.

(104) Yao, X.; Hu, Y.; Grinthal, A.; Wong, T. S.; Mahadevan, L.; Aizenberg, J. Adaptive Fluid-Infused Porous Films with Tunable Transparency and Wettability. *Nature materials* **2013**, *12*. <https://doi.org/10.1038/nmat3598>.

(105) Wang, X.; Zhuang, Z.; Li, X.; Yao, X. Droplet Manipulation on Bioinspired Slippery Surfaces: From Design Principle to Biomedical Applications. *Small Methods* *n/a* (n/a), 2300253. <https://doi.org/10.1002/smt.202300253>.

(106) Wang, Y.; Qian, B.; Lai, C.; Wang, X.; Ma, K.; Guo, Y.; Zhu, X.; Fei, B.; Xin, J. Flexible Slippery Surface to Manipulate Droplet Coalescence and Sliding, and Its Practicability in Wind-Resistant Water Collection. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06775>.

(107) Luo, X.; Lai, H.; Cheng, Z.; Liu, P.; Li, Y.; Yu, X.; Liu, Y. Slippery Shape Memory Polymer Arrays with Switchable Isotropy/Anisotropy and Its Application as a Reprogrammable Platform for Controllable Droplet Motion. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *403*, 126356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126356>.

(108) Nelson, W.; Kim, C.-J. Droplet Actuation by Electrowetting-on-Dielectric (EWOD): A Review. *Journal of Adhesion Science and Technology - J ADHES SCI TECHNOL* **2012**, *26*, 1–25. <https://doi.org/10.1163/156856111X599562>.

(109) Li, J.; Kim, C.-J. “CJ.” Current Commercialization Status of Electrowetting-on-Dielectric (EWOD) Digital Microfluidics. *Lab Chip* **2020**, *20* (10), 1705–1712. <https://doi.org/10.1039/D0LC00144A>.

(110) Wang, W.; Timonen, J. V. I.; Carlson, A.; Drotlef, D.-M.; Zhang, C. T.; Kolle, S.; Grinthal, A.; Wong, T.-S.; Hatton, B.; Kang, S. H.; Kennedy, S.; Chi, J.; Blough, R. T.; Sitti, M.; Mahadevan, L.; Aizenberg, J. Multifunctional Ferrofluid-Infused Surfaces with Reconfigurable Multiscale Topography. *Nature* **2018**, *559* (7712), 77–82. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0250-8>.

(111) Brochard-Wyart, F.; Debrégeas, G.; de Gennes, P. G. Spreading of Viscous Droplets on a Non Viscous Liquid. *Colloid and Polymer Science* **1996**, *274* (1), 70–72. <https://doi.org/10.1007/BF00658911>.

(112) Demirörs, A.; Aykut, S.; Ganzeboom, S.; Meier, Y.; Poloni, E. Programmable Droplet Manipulation and Wetting with Soft Magnetic Carpets. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2021**, *118*, e2111291118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2111291118>.

(113) Nasirimarekani, V.; Benito-Lopez, F.; Basabe-Desmots, L. Tunable Superparamagnetic Ring (TSPRing) for Droplet Manipulation. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (32), 2100178. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100178>.

(114) Dunne, P.; Adachi, T.; Dev, A. A.; Sorrenti, A.; Giacchetti, L.; Bonnin, A.; Bourdon, C.; Mangin, P. H.; Coey, J. M. D.; Doudin, B.; Hermans, T. M. Liquid Flow and Control without Solid Walls. *Nature* **2020**, *581* (7806), 58–62. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2254-4>.

(115) Zhang, J.; Wang, X.; Wang, Z.; Pan, S.; Yi, B.; Ai, L.; Gao, J.; Mugele, F.; Yao, X. Wetting Ridge Assisted Programmed Magnetic Actuation of Droplets on Ferrofluid-Infused Surface. *Nature Communications* **2021**, *12* (1), 7136. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27503-1>.

(116) Huang, Y.; Stogin, B. B.; Sun, N.; Wang, J.; Yang, S.; Wong, T.-S. A Switchable Cross-Species Liquid Repellent Surface. *Advanced Materials* **2017**, *29* (8), 1604641.

<https://doi.org/10.1002/adma.201604641>.

- (117) Rundberg, A. Superhydrophobic Surfaces for Microfluidic Applications, 2018, 44.
- (118) Zhou, S.; Hu, M.; Guo, Q.; Cai, X.; Xu, X.; Yang, J. Solvent-Transfer Assisted Photolithography of High-Density and High-Aspect-Ratio Superhydrophobic Micropillar Arrays. *J. Micromech. Microeng.* **2015**, *25* (2), 025005. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/25/2/025005>.
- (119) Lee, J. B.; Choi, K.-H.; Yoo, K. Innovative SU-8 Lithography Techniques and Their Applications. *Micromachines* **2015**, *6* (1), 1–18. <https://doi.org/10.3390/mi6010001>.
- (120) Farjana, S.; Ghaderi, A.; Rahiminejad, S.; Haasl, S.; Enoksson, P. Dry Film Photoresist-Based Microfabrication: A New Method to Fabricate Millimeter-Wave Waveguide Components. *Micromachines* **2021**, *12*. <https://doi.org/10.3390/mi12030260>.
- (121) Hwang, B.; Matteini, P. Review on Dry Film Photoresist-Based Patterning of Ag Nanowire Flexible Electrodes for Wearable Electronics. *Fashion and Textiles* **2022**, *9* (1), 27. <https://doi.org/10.1186/s40691-022-00303-x>.
- (122) Mukherjee, P.; Nebuloni, F.; Gao, H.; Zhou, J.; Papautsky, I. Rapid Prototyping of Soft Lithography Masters for Microfluidic Devices Using Dry Film Photoresist in a Non-Cleanroom Setting. *Micromachines* **2019**, *10* (3). <https://doi.org/10.3390/mi10030192>.
- (123) Chung, S.; Park, S. Effects of Temperature on Mechanical Properties of SU-8 Photoresist Material. *Journal of Mechanical Science and Technology* **2013**, *27*, 2701–2707. <https://doi.org/10.1007/s12206-013-0714-6>.
- (124) Farjana, S.; Ghaderi, A.; Rahiminejad, S.; Haasl, S.; Enoksson, P. Dry Film Photoresist-Based Microfabrication: A New Method to Fabricate Millimeter-Wave Waveguide Components. *Micromachines* **2021**, *12*. <https://doi.org/10.3390/mi12030260>.
- (125) Koukharenko, E.; Kraft, M.; Ensell, G.; Hollinshead, N. A Comparative Study of Different Thick Photoresists for MEMS Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2005**, *16*, 741–747. <https://doi.org/10.1007/s10854-005-4977-2>.
- (126) Pamreddy, A.; Skácelová, D.; Haničinec, M.; Sťahel, P.; Stupavská, M.; Černák, M.; Havel, J. Plasma Cleaning and Activation of Silicon Surface in Dielectric Coplanar Surface Barrier Discharge. *Surface and Coatings Technology* **2013**, *236*, 326–331. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.008>.
- (127) Wathuthanthri, I.; Liu, Y.; Du, K.; Xu, W.; Choi, C.-H. Simple Holographic Patterning for High-Aspect-Ratio Three-Dimensional Nanostructures with Large Coverage Area. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201814>.
- (128) Friend, J.; Yeo, L. Fabrication of Microfluidics Devices Using Polydimethylsiloxane (PDMS). *Biomicrofluidics* **2010**, *4*, 026502. <https://doi.org/10.1063/1.3259624>.
- (129) Jang, H.; Lee, H. S.; Lee, K.-S.; Kim, D. R. Facile Fabrication of Superomniphobic Polymer Hierarchical Structures for Directional Droplet Movement. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (11), 9213–9220. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16015>.
- (130) Al-Azawi, A.; Hörenz, C.; Tupasela, T.; Ikkala, O.; Jokinen, V.; Franssila, S.; Ras, R. H. A. Slippery and Magnetically Responsive Micropillared Surfaces for Manipulation of Droplets and Beads. *AIP Advances* **2020**, *10* (8), 085021. <https://doi.org/10.1063/5.0012852>.
- (131) Wang, Z.; Wang, K.; Tang, X. Heterogeneous Magnetic Micropillars for Regulated Bending Actuation. *Extreme Mechanics Letters* **2020**, *38*, 100734. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2020.100734>.

- (132) Guerra, Y.; Silva, J. F. O. da; Viana, B. C.; Padrón-Hernández, E. Dipolar Magnetic Interactions in 3×3 Arrays of Rectangular Ni Nanopillars. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2021**, *126*, 114439. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114439>.
- (133) Dirany, M.; Dies, L.; Restagno, F.; Liliane, L.; Poulard, C.; Miquelard, G. Chemical Modification of PDMS Surface without Impacting the Viscoelasticity: Model Systems for a Better Understanding of Elastomer/Elastomer Adhesion and Friction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *468*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.12.036>.
- (134) Yoo, S.; Cohen, C.; Hui, C. Y. Mechanical and Swelling Properties of PDMS Interpenetrating Polymer Networks. *Polymer* **2006**, *47*, 6226–6235. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.035>.
- (135) Chen, H.; Zang, H.; Li, X.; Zhao, Y. Toward a Better Understanding of Hemiwicking: A Simple Model to Comprehensive Prediction. *Langmuir* **2019**, *35* (7), 2854–2864. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03611>.
- (136) Pi, Y.; Liu, X.; Bo, Z.; Zhang, C. Study of Hemiwicking with Lattice Boltzmann Simulations: A Wetting State Is Dynamically Trapped by Pinning of Imbibition Front. *AIP Advances* **2019**, *9*, 125103. <https://doi.org/10.1063/1.5128850>.
- (137) Ishino, C.; Reyssat, M.; Reyssat, E.; Okumura, K.; Quéré, D. Wicking within Forests of Micropillars. *EPL (Europhysics Letters)* **2007**, *79*, 56005. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/79/56005>.
- (138) Kim, J.; Moon, M.-W.; Kim, H.-Y. Dynamics of Hemiwicking. *J. Fluid Mech.* **2016**, *800*, 57–71. <https://doi.org/10.1017/jfm.2016.386>.
- (139) Texier, B. D.; Laurent, P.; Stoukatch, S.; Dorbolo, S. Wicking through a Confined Micropillar Array. arXiv February 25, 2016. <http://arxiv.org/abs/1601.07916> (accessed 2023-07-05).
- (140) Krishnan, S. R.; Bal, J.; Putnam, S. A. A Simple Analytic Model for Predicting the Wicking Velocity in Micropillar Arrays. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 20074. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56361-7>.
- (141) Chandra, D. Capillary Force in High Aspect-Ratio Micropillar Arrays.

ABSTRACT

Lotus leaves exemplify superhydrophobic surfaces characterized by nanoscale and micrometric roughness covered in wax, enabling self-cleaning. On the other hand, pitcher plants are renowned for their slippery surfaces where the roughness is coated with a non-wetting fluid. In the context of the ANR MADNESS project, these surfaces are analyzed under magnetic influence using elastic magnetic pillars potentially coated with a hydrophobic magnetic oil. Conventional microfabrication methods involve the use of dry photosensitive resin films for reliable deposition on wafers, resulting in pillars with aspect ratios of nearly 8. Subsequently, flexible magnetic pillars are created using a PDMS counter-mold.

Once these pillars are manufactured, their characteristics are assessed through image analysis, and their trajectories are studied via image sequence analysis. In specific cases, a strong magnetic field induces interactions between the pillars, leading to alterations in their trajectories. For slippery surfaces, a viscous hydrophobic silicone oil infused with iron oxide nanoparticles within a silicone block copolymer is employed. The evolution of oil wetting and pillar movements is tracked over time, resulting in changes in pillar trajectories as the oil flows around them.

Moreover, slippery surfaces have garnered significant attention due to their anti-icing properties, sharing non-wetting characteristics similar to superhydrophobic surfaces while also being capable of absorbing non-wetting liquids. Consequently, we have discovered that controlling the movement of a droplet on such surfaces is achievable through the application of stimuli, whether to initiate droplet sliding or guide it in a controlled manner. Additionally, we have observed that interactions between the pillars play a crucial role in droplet displacement, particularly at the rear of the droplet, where they influence its motion.

RESUME

Les feuilles de lotus illustrent de manière exemplaire les surfaces superhydrophobes qui présentent des aspérités à l'échelle nanométrique et micrométrique recouvertes de cire, leur permettant ainsi de s'autonettoyer. En revanche, les plantes en cruche sont réputées pour leurs surfaces glissantes où la rugosité est revêtue d'un fluide non mouillant. Dans le cadre du projet ANR MADNESS, ces surfaces sont analysées sous l'influence magnétique à l'aide de piliers élastiques magnétiques potentiellement enrobés d'une huile magnétique hydrophobe. Pour ce faire, des méthodes classiques de microfabrication impliquent l'utilisation de films de résine photosensible sèche pour un dépôt fiable sur des plaquettes, ce qui permet d'obtenir des piliers avec des rapports hauteur-diamètre atteignant près de 8. Ensuite, des piliers magnétiques flexibles sont conçus en utilisant un contre-moule en PDMS.

Une fois ces piliers fabriqués, leurs caractéristiques sont évaluées au moyen d'une analyse d'image, et leurs trajectoires sont étudiées par le biais d'une analyse de séquence d'images. Dans certains cas particuliers, un champ magnétique puissant induit des interactions entre les piliers, ce qui entraîne des modifications de leurs trajectoires. Pour les surfaces glissantes, une huile de silicone hydrophobe visqueuse, contenant des nanoparticules d'oxyde de fer au sein d'un copolymère de silicone, est utilisée. L'évolution de l'humectabilité de l'huile et les mouvements des piliers sont suivis dans le temps, entraînant des changements dans les trajectoires des piliers à mesure que l'huile s'écoule autour d'eux.

De plus, les surfaces glissantes ont suscité un intérêt particulier en raison de leurs propriétés antigel, qui partagent des caractéristiques de non-mouillage similaires à celles des surfaces superhydrophobes tout en ayant la capacité d'absorber des liquides non-mouillants. En conséquence, nous avons découvert que le contrôle du mouvement d'une goutte sur de telles surfaces est réalisable grâce à l'application de stimuli, que ce soit pour initier le glissement de la goutte ou pour la guider de manière contrôlée. De plus, nous avons observé que les interactions entre les piliers jouent un rôle crucial dans le déplacement de la goutte, particulièrement à l'arrière de celle-ci, où elles influencent son mouvement.