

Déformer un solide modifie sa mouillabilité... ou pas !

Résumé La contrainte et l'énergie de surface sont des quantités physiques caractérisant l'interface entre matériaux. Bien que ces deux quantités soient identiques pour les interfaces entre fluides, l'effet Shuttleworth stipule que ce n'est *a priori* pas le cas pour les interfaces impliquant des solides, puisque leurs énergies de surface peuvent changer avec la déformation. Les cristaux sont connus pour présenter cet effet, mais pour des solides amorphes, comme les verres et les élastomères, l'existence d'un tel effet est débattue. Dans les travaux décrits ici, l'angle de contact de microgouttes liquides placées sur des films solides amorphes étirés a été mesuré et modélisé. Il a été démontré que les interfaces impliquant des verres présentent des énergies de surface dépendant de la déformation. Ces résultats semblent en revanche indiquer l'absence d'une telle dépendance dans le cas des élastomères.

Mots-clés Tension de surface, mouillage, élastocapillarité, effet Shuttleworth, verres, élastomères.

Abstract **Stretching a solid modifies its wettability... or not!** Surface stress and surface energy are physical quantities characterizing the interface between materials. Although these two quantities are identical for interfaces involving only fluids, the Shuttleworth effect states that this is *a priori* not the case for interfaces involving solids, since their surface energies can change with deformation. Crystals are known to exhibit this effect, but in amorphous solids, like glasses and elastomers, the existence of such an effect is debated. In this work, the contact angles of liquid microdroplets placed on stretched amorphous solid films have been measured and modelled. It has been shown that interfaces involving glasses exhibit strain-dependent surface energies. In contrast, the results seem to indicate the absence of such a dependence in the case of elastomers.

Keywords Surface tension, wetting, elastocapillarity, Shuttleworth effect, glasses, elastomers.

La tension de surface tend à minimiser les interfaces et son origine microscopique est l'affinité entre molécules identiques (voir encadré 1). En outre, si l'on étire un solide cristallin, on écarte ses constituants et l'on modifie alors sa tension de surface, chose impossible avec un liquide incompressible. Cet effet, prédit par Shuttleworth dans les années

Encadré 1

La capillarité

Qu'est-ce qui contrôle des phénomènes aussi variés que la forme d'une bulle de savon, l'étalement d'une goutte de rosée sur une feuille d'arbre, le démoillage d'une poêle en Téflon, les larmes du vin, le ménisque autour d'un fil de pêche, ou encore la difficulté à extraire certaines huiles de roches pétrolifères ? La capillarité, qui tend à minimiser les interfaces et dont l'origine est microscopique (voir figure a). En effet, les molécules d'un liquide ont une certaine affinité entre elles et s'attirent mutuellement, assurant ainsi la cohésion de l'ensemble. Mais voilà, ajoutez une frontière – une interface – et les molécules y deviennent moins entourées par leurs semblables, et donc « frustrées ». La conséquence macroscopique est un excès d'énergie par unité de surface, γ , tendant à réduire les interfaces. Si la capillarité peut sembler à première vue être l'apanage des interfaces entre fluides, notamment aux petites échelles (où elle l'emporte sur d'autres effets comme la gravité), les interfaces entre solides et fluides ont aussi un coût énergétique : c'est d'ailleurs ce qui contrôle la mouillabilité d'un matériau via la relation de Young-Dupré (figure b) [15].

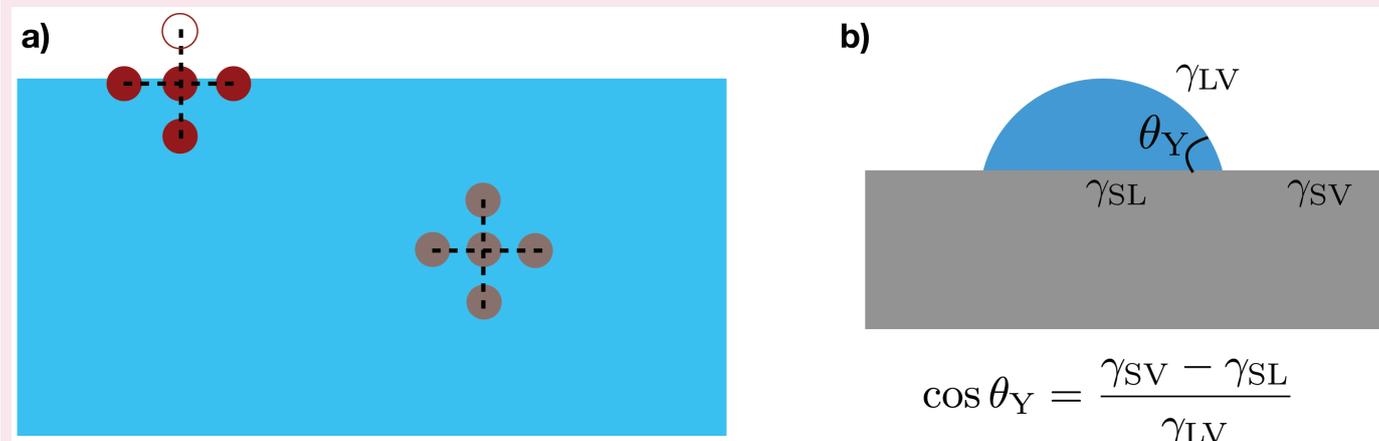


Figure - a) Dans le cœur d'un matériau cohésif, les interactions moléculaires stabilisent les molécules (ronds gris). Cependant, à l'interface avec un autre matériau, les molécules (ronds rouges) « voient » moins de voisines du même type qu'elles et sont donc relativement « frustrées », ce qui engendre un excès d'énergie par unité de surface, γ . b) D'après la loi de Young-Dupré [15], les énergies de surface des trois interfaces en présence – liquide-vapeur (LV), solide-vapeur (SV) et solide-liquide (SL) – déterminent l'angle de contact θ_Y d'équilibre d'une gouttelette liquide (bleue) sur un substrat solide (gris), et donc la mouillabilité de ce dernier.

L'effet Shuttleworth dans les cristaux

Il existe une différence essentielle entre un solide et un liquide : ce dernier peut se réarranger facilement sous contrainte extérieure (par exemple suite à la déformation du récipient le contenant), au contraire d'un solide cristallin dont les atomes sont liés à leurs voisins par des liaisons fortes. Par conséquent, si l'on étire un solide cristallin, on déplace ses constituants les uns par rapport aux autres, ce qui peut modifier l'énergie de surface du solide – chose impossible avec un liquide incompressible.

À ce stade, il convient d'introduire deux quantités physiques distinctes : l'« énergie de surface », γ , qui représente le coût énergétique associé à la création d'une unité d'aire interfaciale (par exemple en coupant un solide en deux) ; et la « contrainte de surface », Γ , qui représente la force (scalaire ici pour simplifier le propos) nécessaire pour augmenter l'aire interfaciale d'une unité d'aire. Considérons à présent une interface d'aire A , et une augmentation infinitésimale dA de cette dernière sous l'action de la contrainte extérieure Γ . Un bilan d'énergie mécanique conduit à équilibrer l'augmentation d'énergie $d(\gamma A)$ de l'interface et le travail extérieur ΓdA reçu par elle.

Dans le cas d'une interface entre deux liquides, après élongation de l'interface, les molécules se réarrangent librement et se retrouvent collectivement dans un état moyen similaire à celui précédent l'élongation (voir *figure a*). Par conséquent, l'énergie de surface γ est une quantité indépendante de l'aire A , et le bilan énergétique précédent conduit à $\Gamma = \gamma$. En d'autres termes, « énergie de surface » ou « contrainte de surface », c'est la même chose pour un liquide. On comprend alors l'utilisation classique du terme ambigu « tension de surface » et de la notation γ , invariablement pour les bilans d'énergie ou de force.

Pour une interface impliquant un solide (compressible ici pour simplifier le propos), les choses sont différentes. Après élongation de l'interface, les molécules du solide sont écartées les unes par rapport aux autres. Elles se retrouvent donc cette fois dans un état différent de celui précédent l'élongation (*figure b*). Par conséquent, γ dépend à présent de A , et le bilan énergétique précédent conduit à :

$$\Gamma = \gamma + A \frac{d\gamma}{dA}$$

En introduisant pour finir la déformation mécanique ε et son lien avec l'augmentation d'aire, $dA = A d\varepsilon$, on obtient la relation de Shuttleworth [19] :

$$\Gamma = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon}$$

« Énergie de surface » et « contrainte de surface » sont deux quantités physiques différentes, comme généralement attendu pour l'énergie et la force en mécanique. Cet « effet Shuttleworth » fut abondamment étudié par la suite pour les cristaux [20], mais ces derniers ne tolérant pas de fortes élongations avant rupture, il n'y eut pas d'implication pratique majeure.

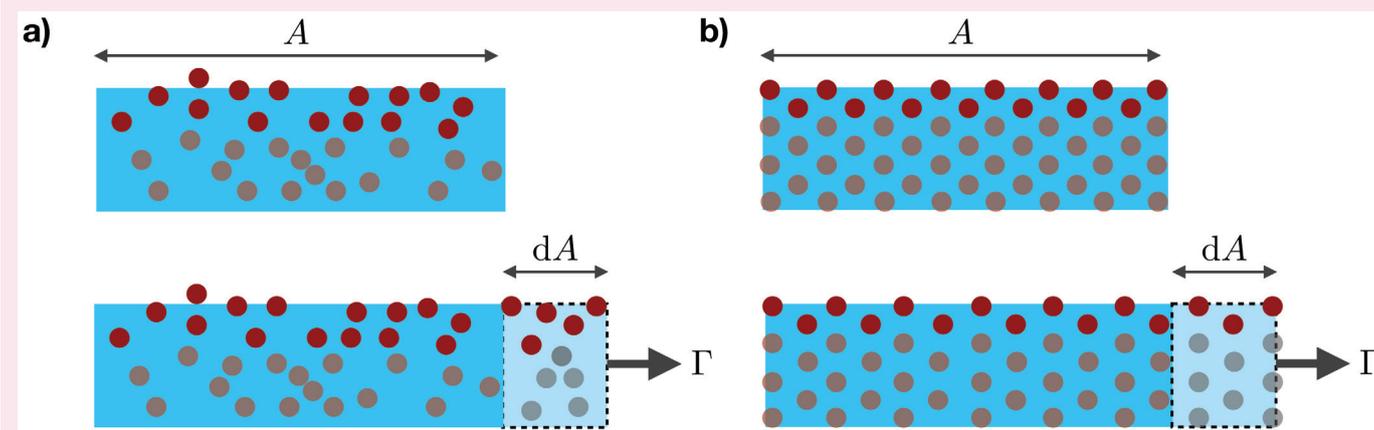


Figure - a) L'aire A d'une interface entre deux fluides est augmentée d'une quantité dA sous l'effet d'une contrainte extérieure Γ . Les molécules de fluide sont libres de se réarranger malgré la contrainte, si bien que la situation collective des molécules (rouges) à l'interface reste inchangée en moyenne. b) Cas d'une interface entre un solide cristallin compressible et un fluide. Sous l'effet de la contrainte extérieure, les molécules du cristal sont éloignées de leur voisins dans la direction d'élongation, si bien que la situation collective des molécules (rouges) à l'interface est cette fois modifiée.

1950 (voir *encadré 2*), fut abondamment étudié par la suite pour les cristaux.

Il existe cependant une autre classe de solides : les solides non cristallins, dits « amorphes ». Cette terminologie regroupe essentiellement deux catégories pour notre étude : les élastomères et les verres. Les élastomères sont des solides mous (par exemple un pneu de voiture de module élastique de l'ordre du MPa) faits de longues chaînes de polymères librement enchevêtrées mais irréversiblement connectées entre elles par une faible fraction d'agents réticulants. Les verres, quant à eux, sont des solides rigides (par exemple une règle en Plexiglas® de module élastique de l'ordre du GPa) dont les constituants ne sont pas arrangés de manière périodique comme dans les cristaux, mais de manière désordonnée. Ces deux catégories de solides amorphes tolèrent typiquement

de plus grandes déformations que les cristaux. Il était donc naturel de s'intéresser à l'effet Shuttleworth dans leur cas.

Les élastomères et la controverse Shuttleworth

Les élastomères sont de plus en plus étudiés depuis l'essor de la matière molle à la fin du XX^e siècle. Ils peuvent être si peu rigides (par exemple des films élastiques minces, ou des gels cosmétiques et alimentaires) que les faibles forces capillaires engendrées par des gouttelettes suffisent à les déformer [1-4]. Ils se comportent même parfois essentiellement comme des liquides, leur tension de surface l'emportant alors sur leur élasticité [5-10].

Ils sont en outre à l'origine d'une vive controverse, faisant suite à une expérience pionnière réalisée à l'ESPCI Paris [11]. Cette

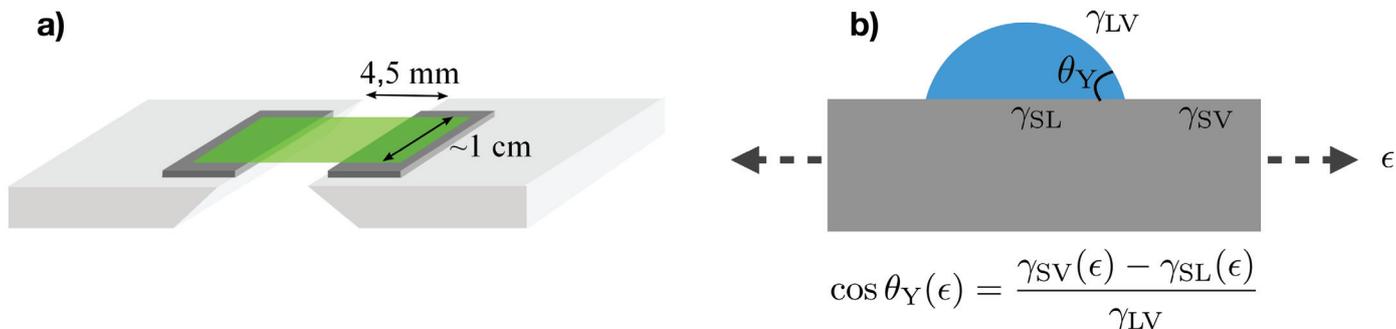


Figure 1 - a) Schéma du dispositif expérimental permettant d'étirer un film solide amorphe (vert) à l'aide de deux platines amovibles [14]. b) Schéma de principe de la mesure de l'effet Shuttleworth par la méthode de l'angle de contact : d'après la loi de Young-Dupré [15] (voir la figure b de l'encadré 1), une dépendance de l'angle de contact θ_Y , d'une microgoutte posée sur le film, avec la déformation ϵ de ce dernier permet de sonder la dépendance des énergies de surface avec la déformation élastique.

étude concerne un fil mince d'élastomère (le polyvinylsiloxane, PVS) plongé dans un bain d'éthanol. La compression observée dans la partie immergée du fil est attribuée à la contrainte de surface Γ de l'interface solide-liquide. En présence d'un effet Shuttleworth, Γ serait amenée à changer avec la déformation du fil (voir encadré 2), ce que soutient une seconde analyse réalisée par la même équipe [12]. Pourtant, ce résultat fait débat en raison du caractère microscopique très « liquide » de l'élastomère (voir figure 3c).

Il est alors apparu crucial de tester ces idées par de nouvelles expériences indépendantes. Une deuxième équipe, à l'ETH de Zurich (Suisse), rapporte ainsi avoir également détecté l'effet Shuttleworth sur un élastomère [13]. L'étude porte cette fois sur un film d'huile silicone réticulée (le polydiméthylsiloxane, PDMS), étiré, puis mouillé par des gouttelettes de glycérol. En zoomant près de la ligne de contact, située à la frontière commune entre ces gouttelettes, le film et l'air, on observe une déformation microscopique du film de forme triangulaire : c'est la fameuse « crête élastocapillaire » résultant de l'équilibre entre la traction capillaire exercée par la goutte et le rappel élastique dans le solide mou [1]. Dès lors, en faisant des bilans locaux de contraintes de surface à cette ligne de contact, et pour différentes déformations du film, l'équipe de l'ETH conclut à une dépendance de la contrainte de surface Γ de l'élastomère avec sa déformation ϵ , et donc à un effet Shuttleworth dans le PDMS (voir encadré 2). De surcroît, la variation de Γ ainsi obtenue est très importante (augmentation d'un facteur $\sim 2,5$ pour $\epsilon = 25\%$!), ce qui pourrait sembler peu conforme à l'intuition, compte tenu de l'origine microscopique de la capillarité (voir encadré 1).

Collectivement, ces résultats sont très intrigants, et plusieurs physico-chimistes invoquent aussitôt de possibles artefacts liés aux élastomères utilisés : gonflement comme une éponge par le liquide extérieur, présence résiduelle de chaînes de polymères libres dans la matrice solide, ou encore propriétés de surface altérées par la présence d'une « croûte » interfaciale rigide, etc. Néanmoins, ces deux résultats indépendants [11, 13] semblent aller dans le même sens et aucune expérience n'est capable de prouver directement l'existence de tels artefacts.

La méthode de l'angle de contact

Notre approche, alternative aux deux précédentes, a consisté à étudier l'effet Shuttleworth dans les solides amorphes par la méthode de l'angle de contact [14]. Pour ce faire, nous avons pré-étiré des films solides, vitreux ou élastomériques, suspendus, d'épaisseurs submicrométriques, à l'aide d'un

dispositif de platines amovibles (voir figure 1a). Une fois ces films étirés, ils ont été transférés sur un substrat rigide adhésif. Nous avons alors déposé, sur les films ainsi étirés et supportés, des microgouttes liquides, et avons mesuré leur angle de contact θ_Y en fonction de la déformation ϵ des films, et ce pour plusieurs couples solide-liquide. En effet, en vertu de la loi de Young-Dupré [15], une dépendance de θ_Y avec ϵ impliquerait l'existence d'un effet Shuttleworth (voir encadré 2 et figure 1b).

L'effet Shuttleworth dans les verres par la méthode de l'angle de contact

Concentrons-nous sur le cas des solides vitreux tout d'abord. De manière frappante, une très faible déformation (quelques pourcents) du film solide suffit à entraîner une variation notable de l'angle de contact de la microgoutte liquide posée dessus (figure 2a). D'après la loi de Young-Dupré [15], ceci implique une variation de la différence des énergies de surface des interfaces mettant en jeu le solide, et ce pour quatre couples liquide-solide différents (figure 2b, points noirs). En outre, nous avons développé un modèle ne mettant en jeu que l'écartement entre les molécules du solide induit par l'élongation, et donc le changement d'énergie de surface associé (voir encadré 2). Ce modèle capture correctement les données expérimentales (figure 2b, lignes noires). Enfin, faire fondre le film étiré au-dessus de sa température de transition vitreuse, afin de relaxer les contraintes élastiques, puis le refroidir à nouveau avant de redéposer une microgoutte dessus, nous a permis de retrouver le résultat obtenu en absence d'élongation (figure 2b, points bleus). Nous avons ainsi prouvé pour la première fois l'existence de l'effet Shuttleworth dans les verres.

L'effet Shuttleworth dans les élastomères par la méthode de l'angle de contact

Contrairement au cas des verres ci-dessus, notre étude révèle qu'une large déformation (doublement de la longueur) d'un substrat élastomérique n'entraîne cette fois aucune variation mesurable de l'angle de contact d'une microgoutte liquide posée dessus (voir figure 3a). Puisque six différents couples liquide-solide ont été testés (figure 3b), et qu'a priori, il n'y a aucune raison physique pour que la dépendance en déformation de l'énergie de surface d'un solide ait strictement la même valeur numérique quel que soit le fluide posé dessus, nous avons été amenés à postuler qu'il n'y a pas d'effet Shuttleworth dans les élastomères purs et homogènes. Ce résultat semble en contradiction avec ceux des deux précédentes expériences [11, 13]. Il est cependant confirmé

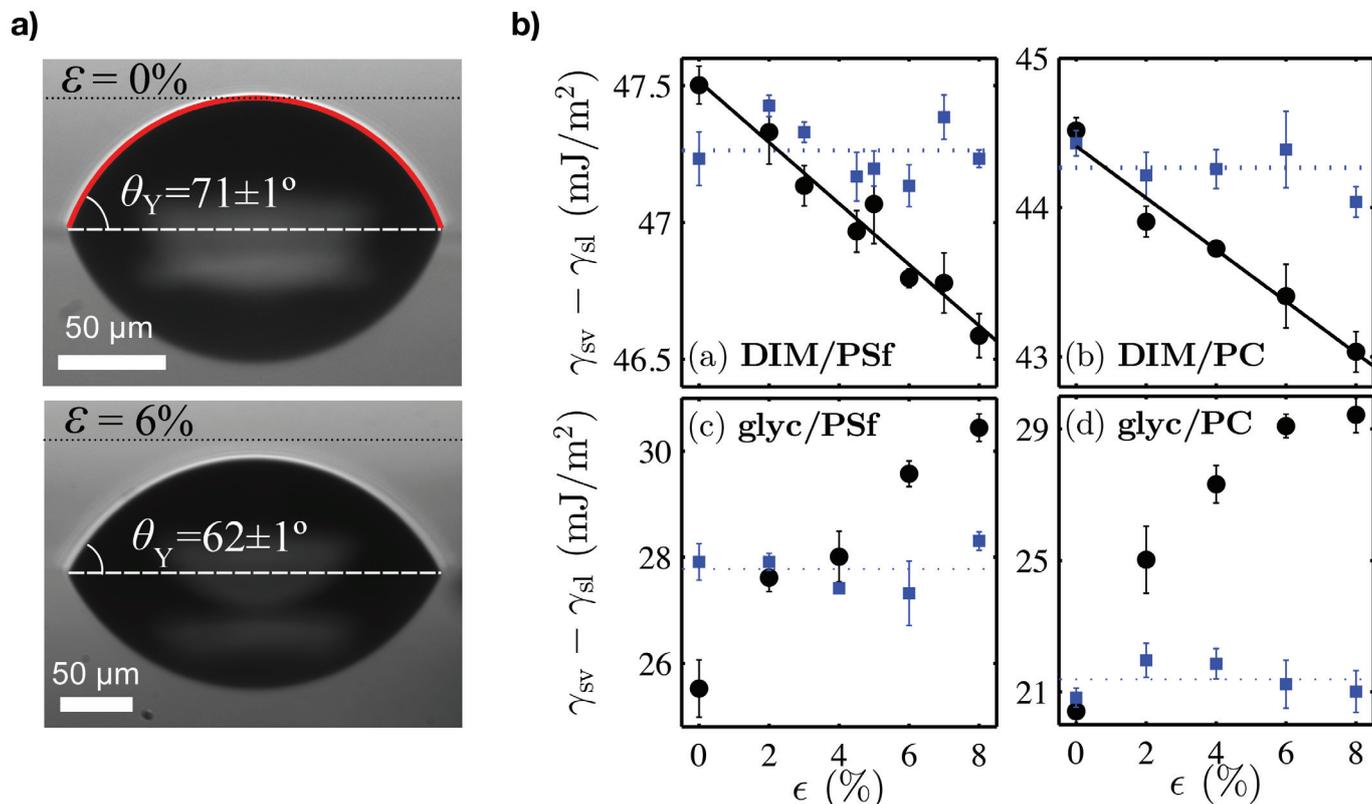


Figure 2 - a) Angle de contact d'une microgoutte liquide sur un film vitreux au repos (haut) et faiblement étiré (bas), mesuré via l'ajustement du profil par une capsula sphérique (rouge). On notera l'image de la microgoutte réfléchiée par le film [14]. b) Différence des énergies de surface du solide en fonction de la déformation (points noirs), obtenue à partir de la mesure de l'angle de contact et de la loi de Young-Dupré [15] (voir figure 1b). Les résultats concernent quatre couples liquide-solide impliquant deux liquides, le diiodométhane (DIM) et le glycérol, et deux verres, le polysulfone (PSf) et le polycarbonate (PC). Les lignes solides noires proviennent du modèle théorique qui tient compte simplement de l'écartement moléculaire moyen dans le calcul de l'énergie de surface (voir encadré 2). Le film vitreux correspondant à chaque point de mesure est ensuite chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, puis refroidi, et une nouvelle mesure est réalisée (points bleus) [14].

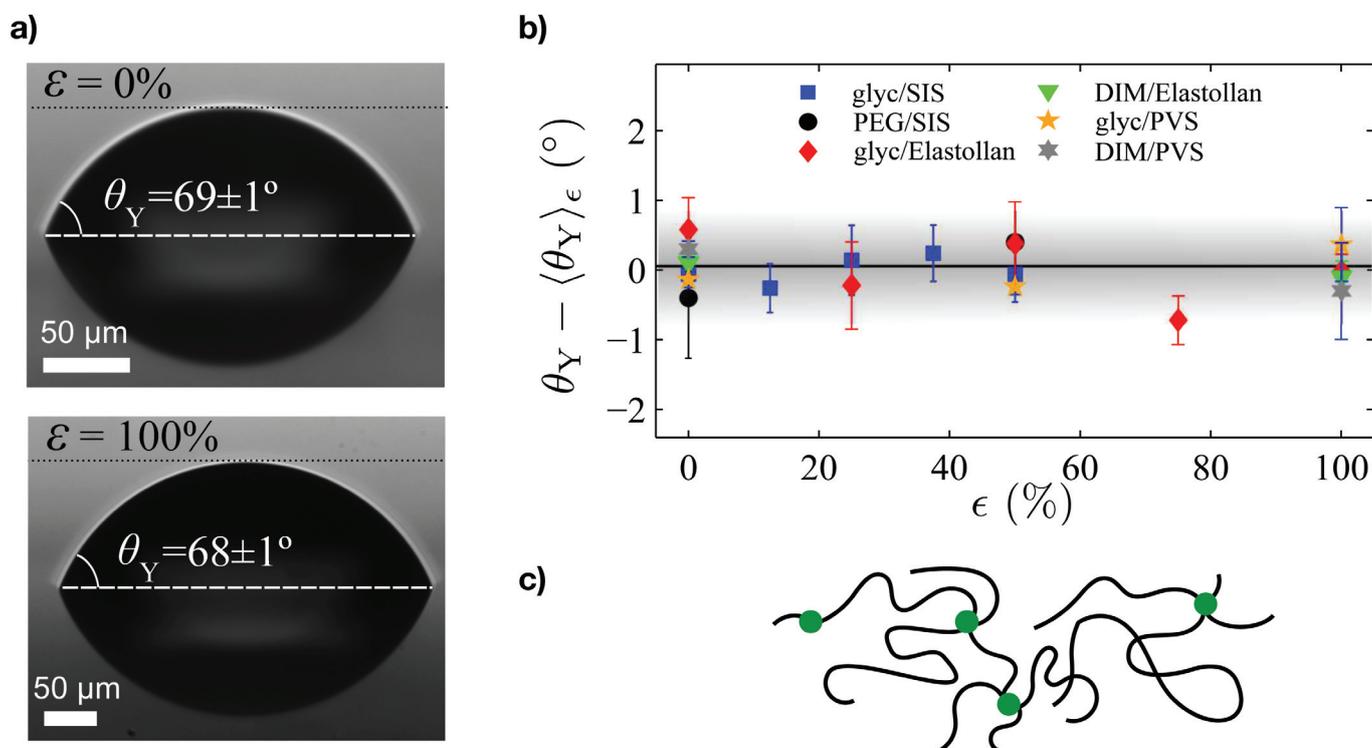


Figure 3 - a) Angle de contact d'une microgoutte liquide sur un substrat élastomérique au repos (haut) et très étiré (bas). On notera l'image de la microgoutte réfléchiée par le film [14]. b) Écart de l'angle de contact à la moyenne des valeurs mesurées en fonction de la déformation, pour six couples liquide-solide impliquant trois liquides – polyéthylène glycol (PEG), DIM et glycérol – et trois élastomères – PVS, Elastollan et styrène-isoprène-styrène (SIS) [14]. c) Structure microscopique d'un élastomère : des chaînes de polymères (noires) librement enchevêtrées mais irréversiblement connectées entre elles par une faible fraction d'agents réticulants (verts).

via une étude numérique de dynamique moléculaire réalisée par une équipe de l'Université d'Akron (Ohio, États-Unis) [16]. Dans cette étude, des assemblages connectés de billes et de ressorts simulent des chaînes de polymères réticulées entre elles. Naturellement, les interactions entre billes sont calibrées au préalable pour que le modèle numérique reproduise bien la physique des élastomères au repos. Ensuite, en étirant ces élastomères modèles, l'équipe américaine a pu calculer numériquement la contrainte de surface et a ainsi vérifié qu'il n'existe pas d'effet Shuttleworth notable pour les élastomères – en tout cas aux déformations typiques des expériences. Cette conclusion s'accorde bien avec l'intuition sur la structure microscopique d'un élastomère (voir *figure 3c*) : ce dernier est essentiellement un liquide (donc sans effet Shuttleworth, voir *encadré 2*), mais faiblement connecté par une petite fraction de points de réticulation.

Un problème coriace

La controverse persiste donc et se développe même, comme l'illustrent deux résultats théoriques récents s'opposant dans certaines de leurs conclusions. D'une part, il s'agit d'un calcul basé sur des arguments d'élasticité linéaire [17], par les auteurs de l'expérience pionnière [11]. Sous certaines hypothèses – notamment de petites déformations de la crête élastocapillaire et d'absence d'hystérèse de mouillage et donc de défaut –, ce travail semble indiquer qu'il est en fait normal de ne pas détecter d'effet Shuttleworth dans les élastomères par la méthode de l'angle de contact [14], même si cet effet existe bien. D'autre part, on trouve un résultat par une équipe de l'Université Paris Diderot cette fois, fondé sur un modèle d'élasticité non linéaire et mettant en jeu une analogie étonnante avec les défauts dans les cristaux [18]. Ce travail semble quant à lui indiquer que l'effet Shuttleworth n'est pas nécessaire pour expliquer les expériences de l'ETH à Zurich [13], ce qui peut alors s'accorder avec la thèse qu'un tel effet n'existe pas dans les élastomères. La difficulté pour résoudre cette controverse réside probablement dans le fait que les divers expériences [11, 13-14] et modèles [11-14, 16-18] ne concernent pas exactement les mêmes observables physiques, ni les mêmes matériaux, ou ne s'appuient pas sur les mêmes lois.

Perspectives et applications

En résumé, la question est loin d'être résolue, et il faudra de nouvelles études indépendantes, si possible mesurant de manière absolue l'énergie de surface γ d'une seule interface solide-fluide en fonction de la déformation ε du solide (voir *encadré 2*), et pour l'ensemble des couples solide-liquide testés jusque-là. De plus, avoir accès à l'aide de neutrons ou de rayons X à une caractérisation fine de la surface du PDMS utilisé à l'ETH [13] aiderait probablement à lever certaines questions sur l'homogénéité de ce matériau et la présence d'une éventuelle « croûte » interfaciale rigide. Néanmoins, quelle que soit la structure microscopique de surface du PDMS, il n'en demeure pas moins qu'il est abondamment utilisé dans le monde et qu'il présente *a minima* un effet Shuttleworth effectif important [13]. En outre, l'existence d'un effet Shuttleworth dans les verres semble être avérée [14]. On peut dès lors imaginer contrôler les propriétés de mouillage d'un matériau plastique en l'étirant simplement. Des filets à brouillard aux textiles

intelligents, en passant par les traitements de surfaces, le nombre d'applications potentielles est très grand.

Ce travail et ces réflexions sont le fruit d'une collaboration internationale impliquant notamment Rafael Schulman, Miguel Trejo, Elie Raphaël et Kari Dalnoki-Veress. Ils doivent également beaucoup aux discussions avec Jacco Snoeijer, Robert Style, Anand Jagota, Herbert Hui, Stefan Karpitschka, Bruno Andreotti, Frédéric Restagno, Qin Xu et Nicolas Bain. Enfin, l'auteur remercie Jean-Pierre Foulon pour la relecture attentive de l'article.

- [1] Shanahan M.E.R., The influence of solid micro-deformation on contact angle equilibrium, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1987**, 20, p. 945.
- [2] Roman B., Bico J., Elasto-capillarity: deforming an elastic structure with a liquid droplet, *J. Phys. Condens. Matter*, **2010**, 22, 493101.
- [3] Schulman R.D., Porat A., Charlesworth K., Fortais A., Salez T., Raphaël E., Dalnoki-Veress K., Elastocapillary bending of microfibers around liquid droplets, *Soft Matter*, **2017**, 13, p. 720.
- [4] Schulman R.D., Ledesma-Alonso R., Salez T., Raphaël E., Dalnoki-Veress K., Liquid droplets act as "compass needles" for the stresses in a deformable membrane, *Phys. Rev. Lett.*, **2017**, 118, 198002.
- [5] Mora S., Phou T., Fromental J.-M., Pismen L.M., Pomeau Y., Capillarity driven instability of a soft solid, *Phys. Rev. Lett.*, **2010**, 105, 214301.
- [6] Style R.W., Hyland C., Boltyskiy R., Wettlaufer J.S., Dufresne E.R., Surface tension and contact with soft elastic solids, *Nat. Com.*, **2013**, 4, 2728.
- [7] Salez T., Benzaquen M., Raphaël E., From adhesion to wetting of a soft particle, *Soft Matter*, **2013**, 9, p. 10699.
- [8] Hui C.-Y., Liu T., Salez T., Raphaël E., Jagota A., Indentation of a rigid sphere into an elastic substrate with surface tension and adhesion, *Proceedings of the Royal Society of London A*, **2015**, 471, 20140727.
- [9] Chakrabarti A., Porat A., Raphaël E., Salez T., Chaudhury M.K., Elastowetting of soft hydrogel spheres, *Langmuir*, **2018**, 34, p. 3894.
- [10] Andreotti B., Bäümchen O., Boulogne F., Daniels K.E., Dufresne E.R., Perrin H., Salez T., Snoeijer J.H., Style R.W., Solid capillarity: when and how does surface tension deform soft solids?, *Soft Matter*, **2016**, 12, p. 2993.
- [11] Marchand A., Das S., Snoeijer J.H., Andreotti B., Capillary pressure and contact line force on a soft solid, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108, 094301.
- [12] Andreotti B., Snoeijer J.H., Soft wetting and the Shuttleworth effect, at the crossroads between thermodynamics and mechanics, *Europhys. Lett.*, **2016**, 113, 66001.
- [13] Xu Q., Jensen K. E., Boltyskiy R., Sarfati R., Style R.W., Dufresne E.R., Direct measurement of strain-dependent solid surface stress, *Nat. Com.*, **2017**, 8, 555.
- [14] Schulman R., Trejo M., Salez T., Raphaël E., Dalnoki-Veress K., Surface energy of strained amorphous solids, *Nat. Com.*, **2018**, 9, 982.
- [15] Young T., An essay on the cohesion of fluids, *Phil. R. Soc. London*, **1805**, 95, p. 65.
- [16] Liang H., Cao Z., Wang Z., Dobrynin A.V., Surface stress and surface tension in polymeric networks, *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7, p. 116.
- [17] Snoeijer J.H., Rolley E., Andreotti B., Paradox of contact angle selection on stretched soft solids, *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, 121, 068003.
- [18] Masurel R., Roché M., Limat L., Ionescu I., Dervaux J., Elastocapillary ridge as a noninteger disclination, *Phys. Rev. Lett.*, **2019**, 122, 248004.
- [19] Shuttleworth R., The surface tension of solids, *Proc. Phys. Soc. London Sec. A*, **1950**, 63, p. 444.
- [20] Müller P., Saul A., Elastic effects on surface physics, *Surf. Sci. Rep.*, **2004**, 54, p. 157.

Thomas SALEZ,

Chargé de recherche au CNRS, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Université de Bordeaux, professeur associé à l'Université d'Hokkaido (Sapporo, Japon), co-fondateur de la startup MesoMat (Hamilton, ON, Canada), enseignant dans les masters ICFP ENS Paris, Institut d'Optique, Université de Bordeaux, ENSCBP INP.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2018.

* thomas.salez@u-bordeaux.fr

