

Année 1996

N° d'ordre : 1765

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du titre de
DOCTEUR

Spécialité Chimie Organique et Macromoléculaire

par

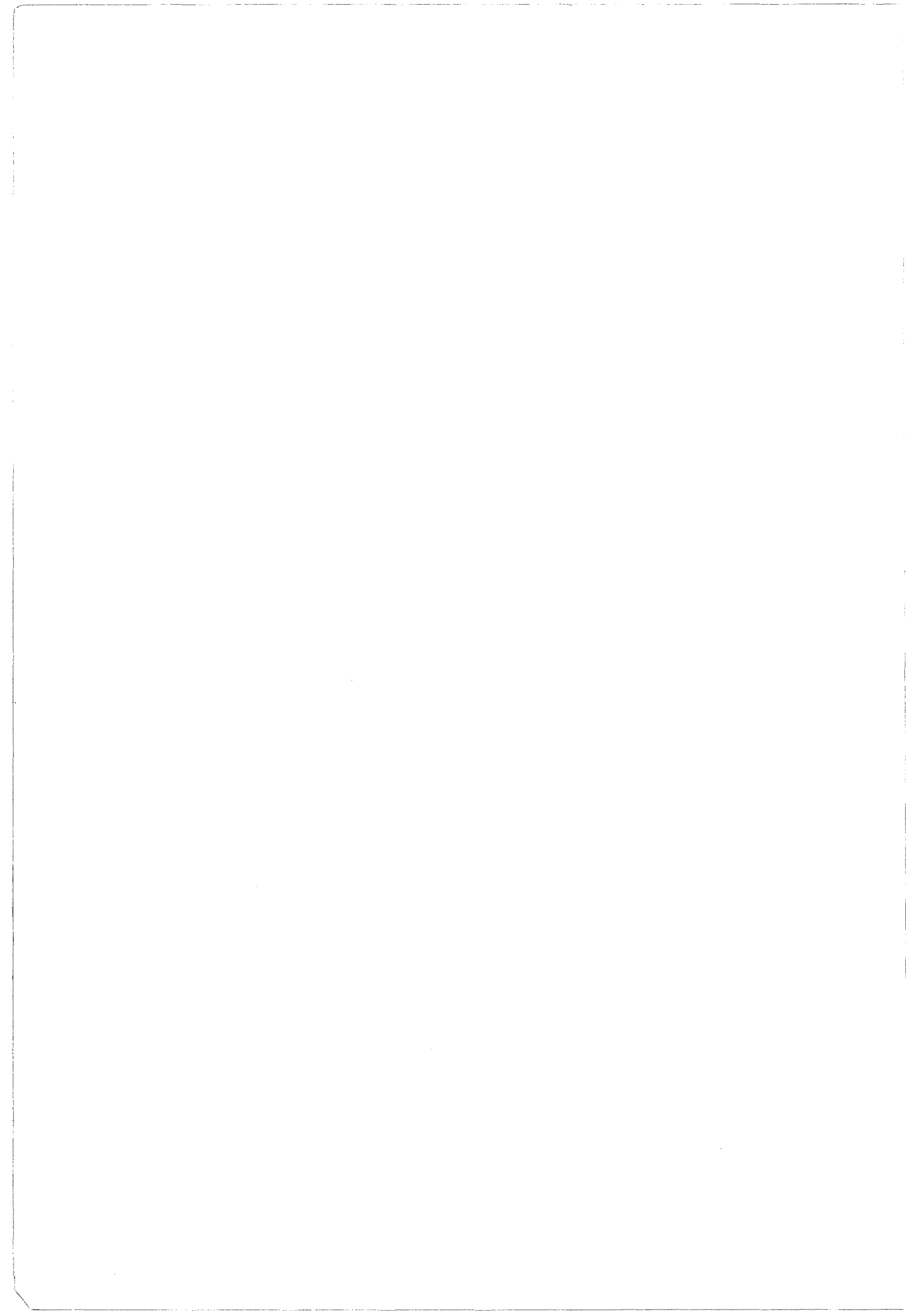
Pascal MONDON

**ETUDE DE STRUCTURES FILAMENTAIRES
PAR MOUILLAGE CAPILLAIRE DYNAMIQUE**

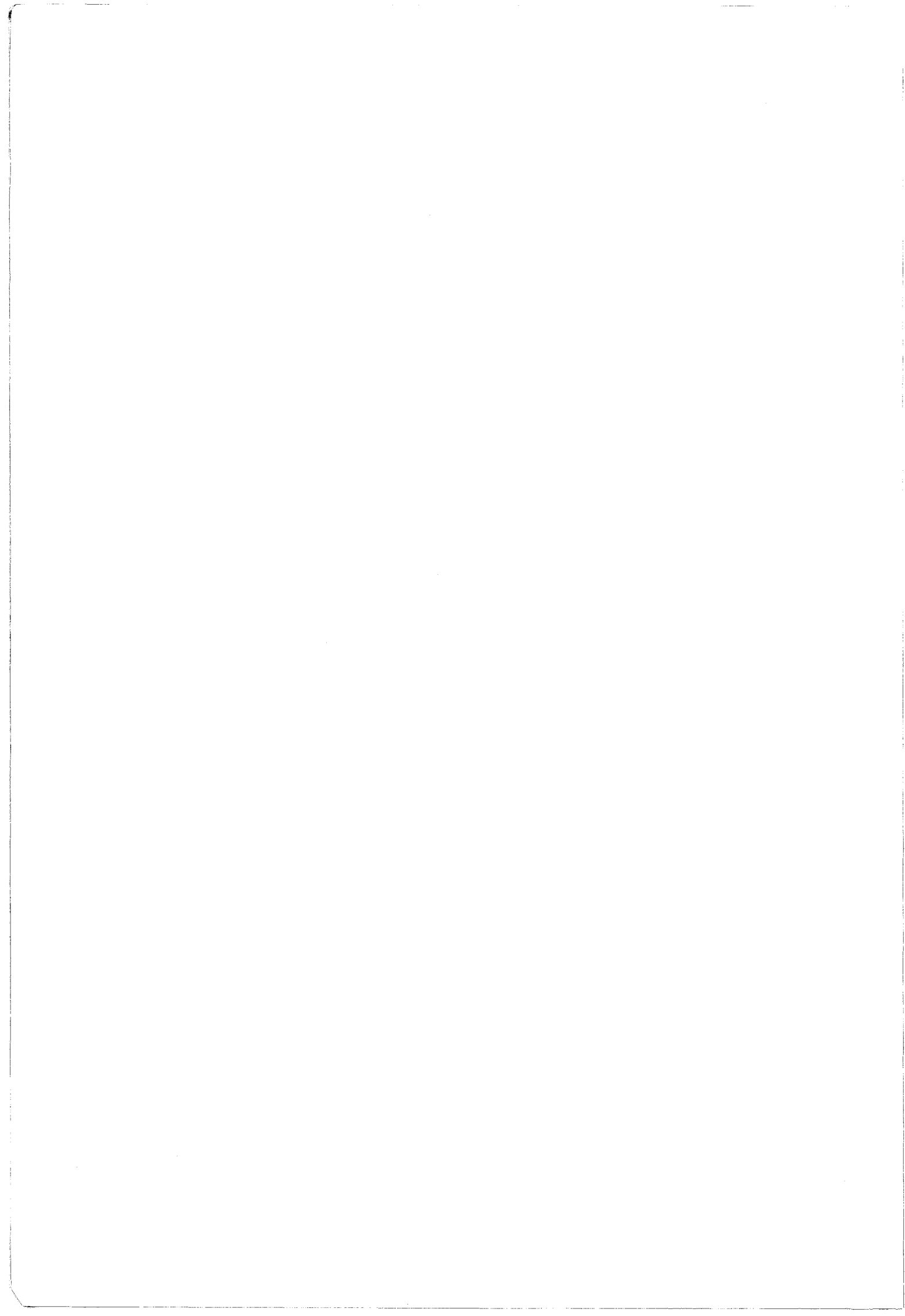


Soutenu le 25 juin 1996 devant la Commission d'Examen

M	F. RIETSCH	PRESIDENT
M ^{elle}	D. DUPUIS	RAPPORTEUR
M	B. DESMET	RAPPORTEUR
M	C. CAZE	
M ^{me}	A. PERWUELZ	
M	L. VOVELLE	







REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée à L'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles dans le laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX) de 1994 à 1996.

Je suis reconnaissant envers Monsieur Claude CAZE, Professeur à l'ENSAIT et Directeur du laboratoire GEMTEX, d'avoir accepté de diriger cette recherche et pour les aides de diverses natures qu'il m'a procurées.

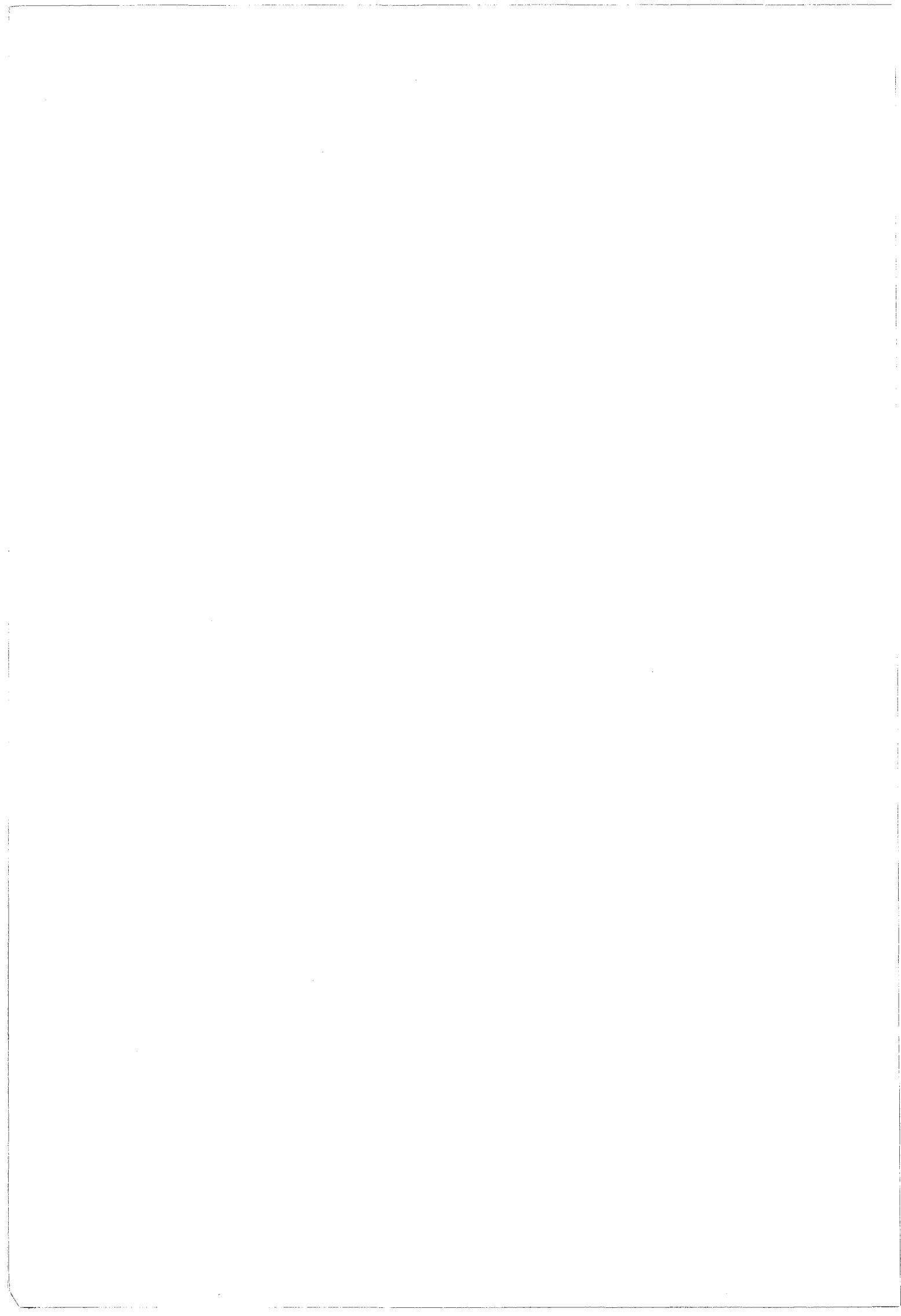
Je voudrais remercier vivement Madame Anne PERWUELZ, Maître de Conférences à l'ENSAIT, pour le temps qu'elle a su me consacrer afin de me guider dans cette étude et pour l'enthousiasme qu'elle a su me communiquer.

Je tiens à remercier Monsieur François RIETSCH, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille - EUDIL de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

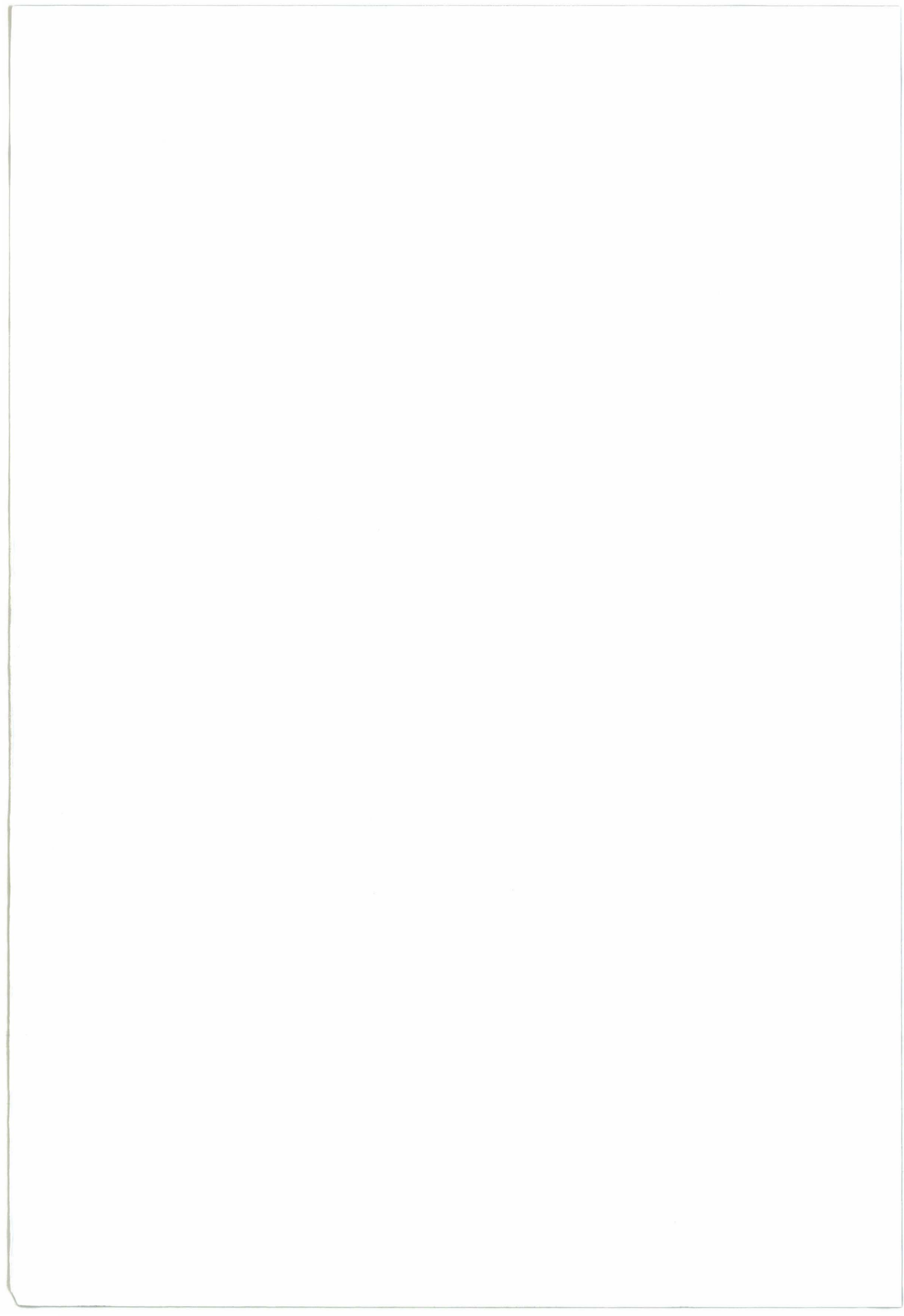
J'adresse mes remerciements à Mademoiselle D. DUPUIS, Professeur à l'ENSITM, et Monsieur B. DESMET, Professeur à l'ENSIMEV, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Je voudrais également remercier Monsieur L. VOVELLE, Ingénieur à Rhône-Poulenc S^t Fons, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant d'assister la soutenance de cette thèse.

Enfin, je remercie l'ensemble du laboratoire pour m'avoir constamment encouragé et soutenu. A tous, j'adresse mes remerciements les plus sincères...



SOMMAIRE GENERAL



SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE.....1**CHAPITRE I.....3****ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....3**

A. PHÉNOMÈNE DE MOUILLAGE	4
1. liaisons physiques	4
1.1. les forces de Van Der Waals.	5
1.1.1. les forces dipolaires	5
1.1.2. les forces de polarisation	6
1.1.3. les forces de dispersion.....	6
1.2. forces d'association.....	7
1.3. bilan des forces	7
2. thermodynamique des surfaces.....	10
2.1. énergie de surface.....	10
2.1.1. tension superficielle et énergie de surface d'un liquide.....	11
2.1.2. énergie de surface d'un solide	12
2.1.3. composantes de l'énergie de surface	12
3. interface solide-liquide - théorie du mouillage.....	14
3.1. mouillage d'un solide par un liquide: angles de contact.....	14
3.1.1. angle avançant et angle de retrait.....	16
3.1.2. hystérèse	17
3.2. travail d'adhésion et coefficient d'étalement.....	19
3.2.1. définitions générales.....	19
3.2.2. mouillage d'un solide par un liquide.....	20
3.3. énergie interfaciale solide-liquide.....	23
3.3.1. interactions uniquement dispersives.....	23
3.3.2. interactions dispersives et polaires.....	24
B. LE MOUILLAGE CAPILLAIRE	25
1. interface courbe: loi de Laplace.....	25
1.1. interface courbe: rayon de courbure	25
1.2. loi de Laplace.....	26
2. hydrodynamique.....	29
2.1. caractérisation d'un fluide	29
2.1.1. la viscosité dynamique d'un fluide	30
2.1.2. comportement rhéologique d'un fluide	31
2.2. écoulements dans un tube.....	36
2.2.1. nombre de Reynolds.....	36

2.2.2. écoulement laminaire des fluides visqueux dans les conduites cylindriques	37
3. principes de la capillarité.....	42
3.1. ménisque liquide sur une paroi verticale.....	42
3.2. la montée capillaire.....	44
3.2.1. forme statique.....	44
3.2.2. dynamique de la montée capillaire.....	49
C. CAPILLARITÉ DANS LES MILIEUX POREUX.....	53
1. Présentation et structures.....	53
2. Les multifilaments.....	55
2.1. mouillage capillaire dans un multifilament.....	55
2.1.1. modèles proposés: théorie.....	55
2.1.2. limites du problème.....	63
2.2. caractérisation des multifilaments.....	65
2.2.1. propriétés de la fibre.....	65
2.2.2. représentation textile: régularité en filature.....	70
D. CARACTÉRISATION DES SURFACES.....	72
1. la morphologie.....	72
2. la caractérisation chimique.....	73
3. la caractérisation thermodynamique.....	75
3.1. surface plane.....	75
3.1.1. méthode de la goutte déposée.....	75
3.1.2. hauteur de ménisque.....	77
3.1.3. tensiométrie.....	78
3.1.4. méthode du plan incliné.....	79
3.2. surfaces cylindriques.....	79
3.2.1. mouillage d'un filament par un liquide.....	79
3.2.2. méthode du cylindre.....	82
CONCLUSIONS.....	84
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	85

CHAPITRE II.....	89
-------------------------	-----------

SYSTÈME EXPÉRIMENTAL DE MESURE DE MOUILLAGE CAPILLAIRE DYNAMIQUE DE LIQUIDES DANS DES MULTIFILAMENTS CONTINUS ...	89
--	-----------

A. BASE DE TRAVAIL.....	89
B. PHASE DE DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL.....	90
1. Manipulation: aspect mécanique.....	90
1.1. entraînement du fil.....	90
1.2. mise en contact du fil et du liquide.....	91
1.3. mesure du temps d'ascension capillaire à hauteur fixée.....	92
2. système d'observation.....	93
2.1. logiciel de traitement d'images.....	93
2.1.1. numérisation.....	93
2.1.2. traitement d'images.....	94
2.2. macroscopie.....	96

2.3. éclairage.....	97
3. <i>Application aux multifilaments</i>	99
3.1. analyse du signal « niveaux de gris ».....	99
3.1.1. bruitage du signal.....	100
3.1.2. retard et pente.....	100
3.2. détermination de la hauteur à laquelle le fil est mouillé.....	101
3.2.1. mesures directes.....	102
3.2.2. traitement par différenciation d'image.....	103
4. <i>Développement du programme de gestion informatique</i>	104
4.1. définition des outils.....	104
4.2. automatisation.....	104
C. DESCRIPTION DU SYSTÈME DE MESURE EN ASCENSION CAPILLAIRE.....	105
1. <i>système expérimental</i>	105
2. <i>pilotage informatique</i>	106
2.1. acquisition d'images.....	106
2.1.1. organigramme.....	106
2.1.2. les sous-procédures et leurs fonctions.....	107
2.2. traitement d'images.....	108
2.2.1. exploitation des images selon la longueur du fil.....	110
2.2.2. exploitation des images selon la largeur du fil.....	115
2.2.3. front de montée du liquide au sein du fil.....	115
2.3. gestion des données.....	117
2.3.1. fonction.....	117
2.3.2. organigramme.....	118
2.4. exploitation des données.....	118
2.4.1. principes.....	118
2.4.2. type d'exploitation.....	119
3. <i>exemple de mesure</i>	120
CONCLUSIONS.....	121
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	122

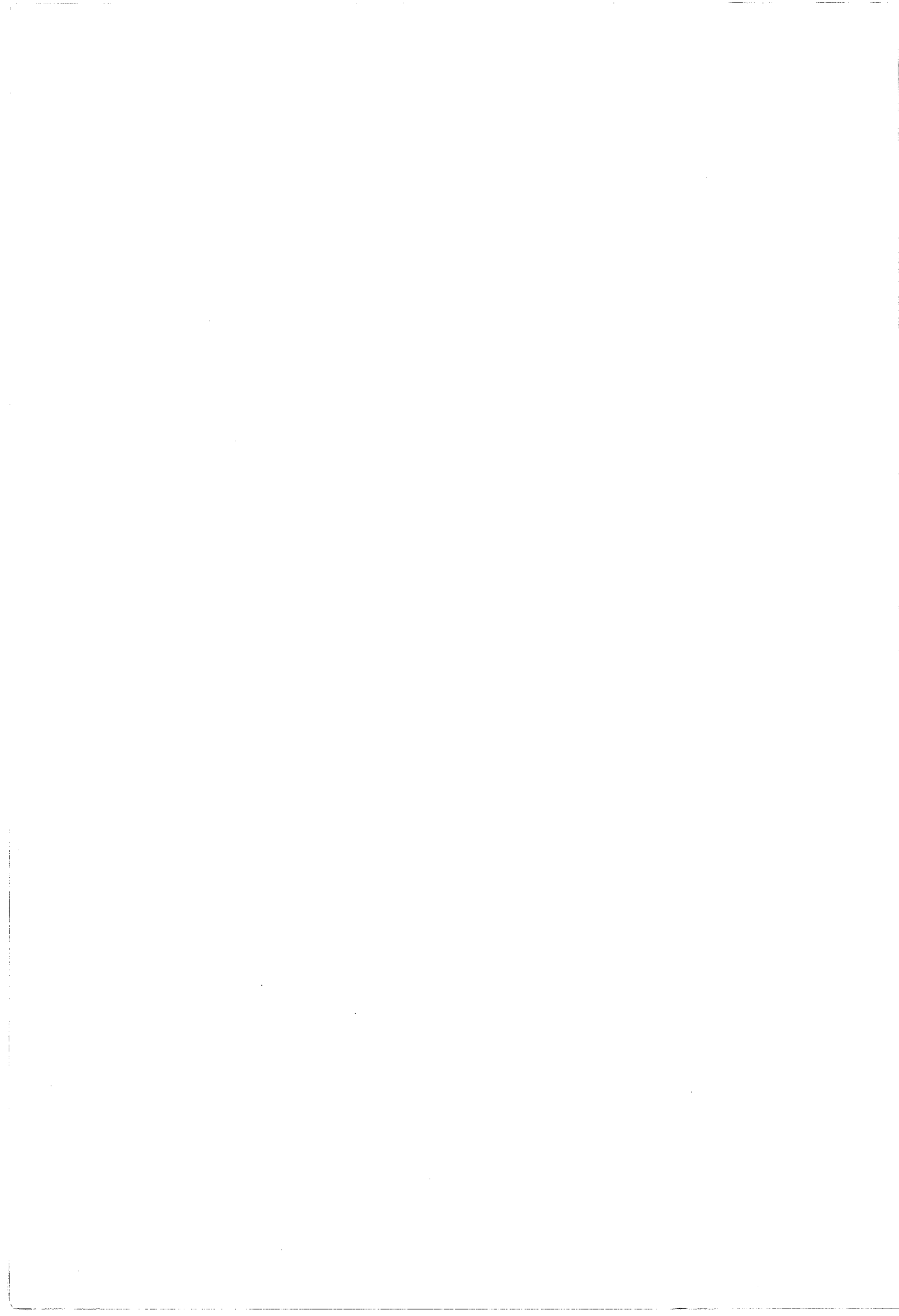
CHAPITRE III.....	123
--------------------------	------------

MOUILLAGE CAPILLAIRE DYNAMIQUE EXPÉRIMENTAL.....	123
---	------------

A. DÉVELOPPEMENTS ET APPLICATIONS DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL.....	124
1. <i>les fils étudiés</i>	124
1.1. fil de Polyéthylène Téréphtalate continu.....	125
1.2. fil de polyamide.....	125
1.3. fil Polyéthylène Téréphtalate core yarn.....	125
2. <i>non-homogénéité géométrique du fil</i>	126
2.1. les coupes de fils.....	126
2.1.1. présentation.....	126
2.1.2. techniques expérimentales.....	126
2.1.3. analyses et conclusions.....	128
2.2. agencement des filaments au sein du fil.....	132

2.2.1. les coupes de fils successives	133
2.2.2. visualisation au MEB	134
2.3. régularité du fil.....	135
2.3.1. mesure de la masse linéique	135
2.3.2. la régularité du fil.....	135
2.2.3. analyse d'éventuels défauts	137
2.4. conclusion.....	139
3. étude du couple fil-liquide: types interactions liquide-fil: fil PET.....	140
3.1. caractérisation de l'angle de contact	141
3.1.1. mesure de θ_a par tensiométrie.....	141
3.1.2. mesure de θ_a par mouillage sur un filament	142
3.2. caractérisation du liquide.....	144
3.2.1. comportement rhéologique	144
3.2.2. hydrodynamique.....	145
3.3. coloration des solutions	146
3.3.1. les colorants	147
3.3.2. propriétés des solutions colorées	147
4. conclusions	148
B. CARACTÉRISATION DU SYSTÈME DE MESURE	149
1. exploitation d'une mesure.....	149
1.1. présentation.....	149
1.2. temps initial: caractérisation de l'état initial	152
1.3. le front de monté du liquide.....	154
1.3. mesures pour des temps successifs	155
2.4.1. domaine d'application	157
2.4.2. dispersion des résultats.....	161
2. analyses et conclusions	164
C. ANALYSE STATISTIQUE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	165
1. recherche expérimentale de la loi de distribution.....	165
1.1. base de travail	165
1.2. principe de la méthode: courbes de Pearson	167
1.3. application au système PEG 400-Polyamide 6,6.....	168
2. nombre échantillonnal.....	171
2.1. principe et paramètres	171
3.2. application au couple Polyamide 6,6-PEG.....	172
3. représentation statistique	175
3.1. évolution de D en fonction du temps	175
3.2. la torsion du multifilament	177
3.2.1. caractéristiques.....	177
3.2.1. mouillage capillaire	177
3.3. profondeur d'immersion du fil.....	181
3.4. la tension appliquée au fil.....	185
3.4. la coloration des liquides.....	188
4. analyses et conclusions	190
D. VOLUME CAPILLAIRE OCCUPÉ.....	191
1. étalonnage du capteur visuel.....	191

1.1. spectrophotométrie	192
1.1.1. principe	192
1.1.2. concentration en colorant et absorbance	193
1.2. loi de variation des niveaux de gris avec la concentration	195
1.2.1. mode opératoire	195
1.2.2. référence expérimentale	198
1.2.3. domaine d'application	202
1.3. conclusions	206
2. saturation du fil	208
2.1. expression logarithmique	208
2.1.1. préliminaires	208
2.1.2. courbe d'étalonnage	209
2.1.3. conclusions	210
2.2. dynamique de la saturation du fil	211
2.2.1. présentation sur une colonne numérisée	212
2.2.2. présentation sur plusieurs colonnes successives	214
2.2.3. analyses et conclusions	216
2.3. applications et discussions	217
2.3.1. h^2 en fonction du temps	217
2.3.2. dynamique d'un liquide dans une portion de fil	219
2.3.3. représentation d'une portion de fil	222
3. conclusions	226
E. DISCUSSIONS	227
1. porosité et perméabilité	227
1.1. assemblage de tubes	227
1.2. représentation de la perméabilité A'	230
1.2.1. la constante de Kozeny	230
1.2.2. application à un système fil PET-liquide	232
1.2.3. application à des systèmes fil PET-liquides	234
1.3. conclusion	237
2. régularité en filature	238
2.1. présentation de l'étude	238
2.2. capillarité	238
2.2.1. représentation	238
2.2.2. traitements des données	240
2.3. conclusions	243
CONCLUSIONS	244
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245
CONCLUSIONS GENERALES	247



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Du processus d'encollage, de teinture, d'imprégnation et de moulage de matériaux composites, chaque étape passe par la mise en contact d'un liquide avec une structure multifilaire, qui se poursuit par la migration spontanée du liquide au sein de cette structure (mouillage capillaire). La compréhension de ce phénomène permet en outre d'optimiser les procédés faisant intervenir tout type de liquide, avec la plupart des structures fibreuses. Les méthodes permettant de caractériser le mouillage capillaire constituent alors une réponse tant à l'attente industrielle, pour des raisons économiques et technologiques, qu'à la participation à la recherche dans ce domaine.

Le mouillage capillaire est défini sous une forme statique, traduisant les positions à l'équilibre du liquide dans une structure fibreuse, mais il peut également être considéré sous sa forme dynamique. C'est sous cette forme que nous engageons cette étude dont la finalité est la mise au point et l'exploitation d'une méthode de mesure rendant compte de la structure filaire.

Le premier chapitre présente une analyse bibliographique relative d'une part aux aspects définissant les phénomènes de mouillage d'un solide et le comportement de liquides à sa surface, et d'autre part à l'étude théorique tant sous sa forme statique que dynamique du mouillage dans un tube capillaire. Ce sont ces théories, développées dans un capillaire, qui sont ensuite généralement reprises afin de traduire le comportement de liquides dans les milieux poreux. C'est sur cette base et en intégrant la notion de structure filaire que nous développons les principales relations explicitant la cinétique de mouillage de liquides dans un fil, nécessitant le développement d'une technique de mesure d'ascension capillaire.

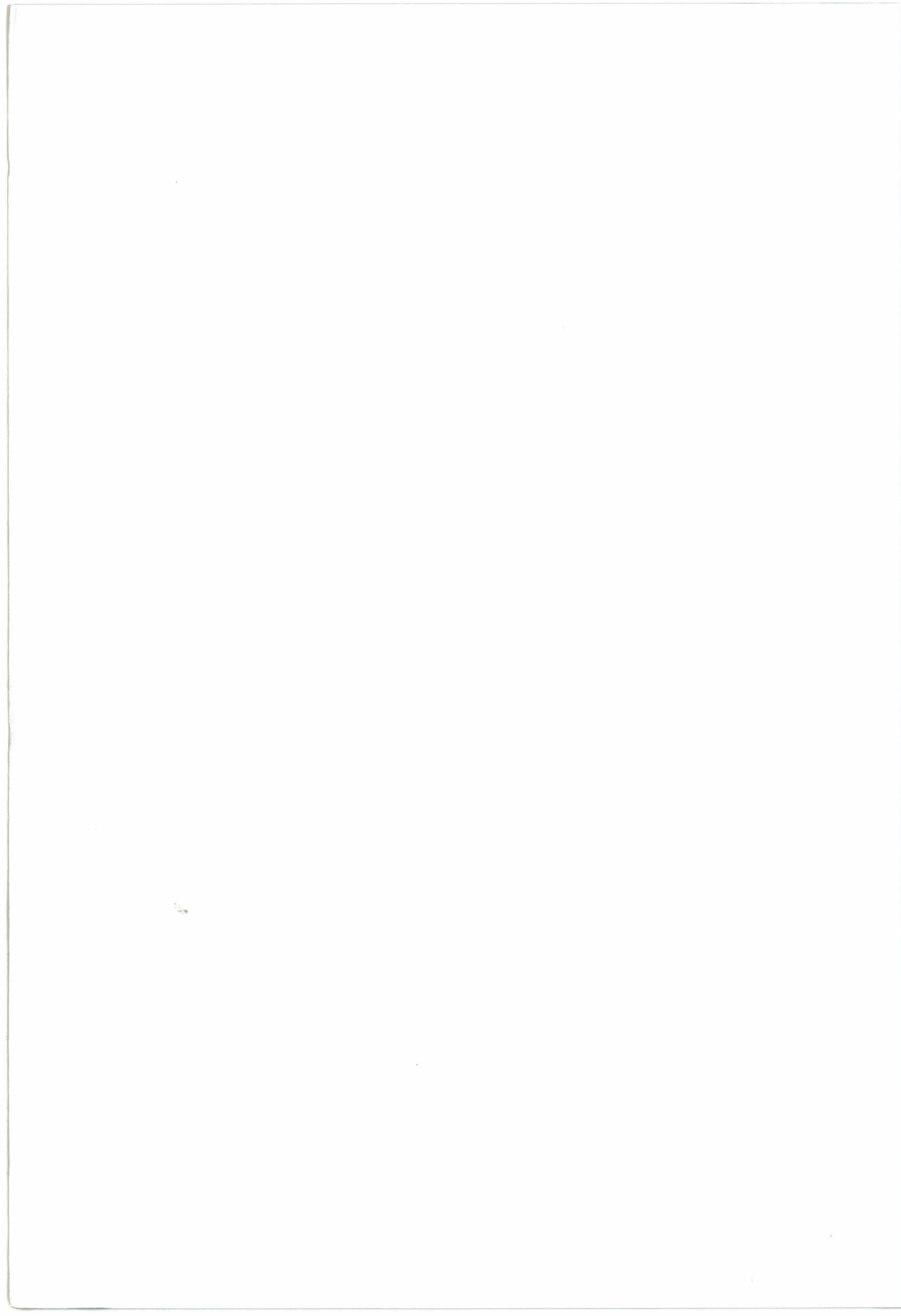
Le deuxième chapitre présente la phase de mise au point et de développement du système expérimental d'observation et de mesure du front de montée de liquide au sein d'un multifilaire en fonction du temps. Ces deux approches ont été orientées autour de l'automatisation des mesures après la mise en contact du fil avec le liquide. L'outil expérimental découlant de cette étude permet l'étude du mouillage capillaire de liquides au sein d'une structure fibreuse.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux issus de mesures d'ascension capillaire de liquides mouillants dans des fils Polyéthylène Téréphtalate et Polyamide 6,6. Nous montrerons que la cinétique d'ascension capillaire suit une loi de progression diffusive. Et nous consacrerons le reste de l'étude à l'exploitation du

coefficient de diffusion qui traduit la cinétique de mouillage, mais qui intègre également les caractéristiques du liquide, celles émanant des interactions fil-liquide et enfin celles découlant de la structure interstitielle du fil.

Nous concluerons sur les points essentiels de cette étude, sur l'interprétation des représentations statistiques des coefficients de diffusion, tant sur l'aspect qualitatif nous permettant de définir un type de compactage au fil étudié, que sur l'aspect quantitatif en termes d'évaluation de défauts propres au fil.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE I.....	3
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
A. PHÉNOMÈNE DE MOUILLAGE	4
1. liaisons physiques.....	4
1.1. les forces de Van Der Waals.....	5
1.1.1. les forces dipolaires	5
1.1.2. les forces de polarisation.....	6
1.1.3. les forces de dispersion.....	6
1.2. forces d'association	7
1.3. bilan des forces.....	7
2. thermodynamique des surfaces.....	10
2.1. énergie de surface.....	10
2.1.1. tension superficielle et énergie de surface d'un liquide	11
2.1.2. énergie de surface d'un solide.....	12
2.1.3. composantes de l'énergie de surface.....	12
3. interface solide-liquide - théorie du mouillage	14
3.1. mouillage d'un solide par un liquide: angles de contact	14
3.1.1. angle avançant et angle de retrait	16
3.1.2. hystérèse.....	17
3.2. travail d'adhésion et coefficient d'étalement.....	19
3.2.1. définitions générales	19
3.2.2. mouillage d'un solide par un liquide	20
3.3. énergie interfaciale solide-liquide	23
3.3.1. interactions uniquement dispersives	23
3.3.2. interactions dispersives et polaires	24
B. LE MOUILLAGE CAPILLAIRE	25
1. interface courbe: loi de Laplace.....	25
1.1. interface courbe: rayon de courbure.....	25
1.2. loi de Laplace	26
2. hydrodynamique.....	29
2.1. caractérisation d'un fluide	29
2.1.1. la viscosité dynamique d'un fluide.....	30
2.1.2. comportement rhéologique d'un fluide.....	31
2.2. écoulements dans un tube	36
2.2.1. nombre de Reynolds	36
2.2.2. écoulement laminaire des fluides visqueux dans les conduites cylindriques.....	37
3. principes de la capillarité.....	42
3.1. ménisque liquide sur une paroi verticale	42
3.2. la montée capillaire.....	44
3.2.1. forme statique	44
3.2.2. dynamique de la montée capillaire	49
C. CAPILLARITÉ DANS LES MILIEUX POREUX	53
1. Présentation et structures.....	53

Chapitre I. Etude bibliographique - Sommaire

2. <i>Les multifilaments</i>	55
2.1. mouillage capillaire dans un multifilament.....	55
2.1.1. modèles proposés: théorie.....	55
2.1.2. limites du problème	63
2.2. caractérisation des multifilaments.....	65
2.2.1. propriétés de la fibre.....	65
2.2.2. représentation textile: régularité en filature	70
D. CARACTÉRISATION DES SURFACES.....	72
1. <i>la morphologie</i>	72
2. <i>la caractérisation chimique</i>	73
3. <i>la caractérisation thermodynamique</i>	75
3.1. surface plane	75
3.1.1. méthode de la goutte déposée.....	75
3.1.2. hauteur de ménisque	77
3.1.3. tensiométrie	78
3.1.4. méthode du plan incliné.....	79
3.2. surfaces cylindriques	79
3.2.1. mouillage d'un filament par un liquide.....	79
3.2.2. méthode du cylindre	82
CONCLUSIONS.....	84
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Lorsque l'on dépose une goutte de liquide à la surface d'un solide, il apparaît à la surface limite du fluide et du solide des phénomènes physiques, phénomènes de surface ou d'interface, que l'on définit en termes de mouillage.

Nous analysons dans cette partie le mouillage à travers les principales forces intermoléculaires existantes et définissons les caractéristiques thermodynamiques de l'interface en présence.

Si l'on présente un tube capillaire à la surface d'un liquide mouillant, ce dernier monte spontanément dans le capillaire.

L'étude du mouillage capillaire est explicitée suivant les paramètres physico-chimiques de la surface de contact en terme de lois statique et dynamique. Ces lois émanent de principes hydrodynamiques dépendant du type d'écoulement du liquide dans le tube capillaire.

Ces lois statiques et dynamiques sont généralisables à différents milieux dits poreux. Les applications sont nombreuses et vont de la détermination des caractéristiques thermodynamiques de l'interface en présence, à la détermination des caractéristiques hydrodynamiques du liquide.

Nous nous intéressons plus particulièrement au milieu poreux représenté par le multifilament textile.

A. phénomène de mouillage

Nous détaillons dans cette partie les principales théories permettant de caractériser la thermodynamique des surfaces.

Ces théories s'appuient sur l'analyse des interactions moléculaires qui permettent de développer les notions d'énergie de surface et d'expliciter les phénomènes observés lors de la mise en contact du liquide et du solide.

L'étude du mouillage d'un solide et du comportement de liquides à sa surface découle de critères caractérisant l'adhésion, et par là même, permet d'introduire le concept d'angle de contact.

1. liaisons physiques

Les liaisons physiques résultent de forces intermoléculaires s'exerçant entre atomes ou molécules distincts, à la différence des liaisons chimiques qui mettent en jeu les forces intramoléculaires.

On quantifie la liaison physique et son type d'interaction par son énergie potentielle intermoléculaire.

Cette énergie $U(r)$ est la résultante des interactions à une distance r des molécules.

Le tableau 1. 1 regroupe les forces interatomiques et intermoléculaires de par leurs spécificités et leurs énergies. La force intermoléculaire $F(r)$ est reliée à l'énergie par la relation:

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (1. 1)$$

Type de liaison	Energie de liaison (kJ/mol)
PRIMAIRES	
Ionique	600 à 1100
Covalente	60 à 700
Métallique	110 à 350
ACIDE - BASE	80 à 1000
SECONDAIRES	
Hydrogène	8 à 42
Van der Waals	
Dipôle - Dipôle	4 à 20
Dipôle - Dipôle induit	< 2
Dipôle induit - Dipôle induit	0,1 à 40

tableau 1. 1 : Types de liaisons et leurs énergies [1]

1.1. les forces de Van Der Waals.

Ce type de forces de courtes distances, puisqu'elles peuvent s'établir entre des molécules situées à une distance voisine de 4 Å, fut mis en évidence par J.D. Van der Waals [2] en 1879.

Ces liaisons intermoléculaires, également appelées liaisons physiques, regroupent trois types de forces: forces dipolaires ou d'orientation, de polarisation ou d'induction et de dispersion.

1.1.1. les forces dipolaires

Ces forces émanent des interactions qui s'établissent entre deux molécules polaires bénéficiant d'un moment dipolaire permanent provenant de la dissymétrie de leurs groupements fonctionnels. Ces forces sont tributaires de la séparation et de l'orientation des molécules. Les interactions dipôle-dipôle s'établissant dans ces conditions sont de même nature que celles observées entre deux aimants.

L'énergie de ces liaisons, moyennée dans toutes les directions, est donnée par la relation de Keesom [3]:

$$U_{d-d} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (1.2)$$

avec:

- μ_j : moment dipolaire de la molécule j
- ϵ_0 : permittivité du vide
- k : constante de Boltzmann
- T : température en Kelvin
- r : distance entre deux dipôles

1.1.2. les forces de polarisation

Une molécule ne présentant pas de moment dipolaire au voisinage d'une autre molécule polaire, va se trouver polarisée par cette dernière. Le dipôle induit interagit alors avec le moment dipolaire et les deux molécules s'attirent.

L'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit est en $1/r^6$ et correspond au terme dit de Debye [4] dans les interactions de Van der Waals.

$$U_{d-di} = -\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (1.3)$$

avec:

- α_j : polarisabilité de la molécule j

1.1.3. les forces de dispersion

La fluctuation des nuages électroniques de deux molécules non - polaires engendre, à un instant donné et dans une direction, un moment dipolaire instantané.

Ce champ électrique propre à une molécule polarise l'autre et y induit un dipôle instantané. Ces deux dipôles s'attirent et l'énergie d'interaction dipôle induit-dipôle induit est donné par la relation de London [5]:

$$U_{di-di} = -\frac{3\alpha_1\alpha_2(h\nu)_1(h\nu)_2}{2((h\nu)_1 + (h\nu)_2)} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (1.4)$$

avec:

- $(h\nu)_j$: potentiel d'ionisation de la molécule j

Les forces de **Van der Waals** représentent les forces attractives relatives aux interactions moléculaires et sont traduites par trois expressions en $\frac{1}{r^6}$. L'énergie totale d'interaction entre molécules est donnée par la somme des potentiels des forces dipolaires, d'induction et de dispersion. Le potentiel résultant s'écrit:

$$U(r) = -\frac{1}{r^6} \sum A_i = -\frac{A}{r^6} \quad (1.5)$$

Ces énergies sont négatives et témoignent ainsi de l'abaissement d'énergie lorsque les molécules s'approchent.

1.2. forces d'association

Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de liaisons hydrogènes.

La liaison hydrogène se forme entre un donneur d'électron et un atome d'hydrogène rattaché à un atome ou un groupe fortement électronégatif. Le donneur d'électron peut être un atome (O, Cl, F, N) ou un groupe (-C Cl₃, -CN) très électronégatif.

Cette liaison observée à faible distance peut être caractérisée par une énergie intermoléculaire du type [6]:

$$U_H = -\left(H_1^a H_2^d + H_1^d H_2^a\right) \frac{1}{r^6} \quad (1.6)$$

avec:

H_j^a : constante d'attraction de l'accepteur relative à la liaison hydrogène de la molécule j

H_j^d : constante d'attraction du donneur relative à la liaison hydrogène de la molécule j

1.3. bilan des forces

Nous avons fait précédemment une brève énumération des énergies attractives qui s'exprime en $-\frac{A_i}{r^6}$ [6].

Lorsque les deux molécules se rapprochent, il apparaît une répulsion entre leurs nuages électroniques respectifs. Ces interactions répulsives s'élèvent très rapidement lorsque la distance diminue et sont exprimées par:

$$U_{\text{ré pulsive}} = \frac{B_n}{r^n} \quad (1.7)$$

où n est un entier et B_n un coefficient dépendant de la nature des molécules.

Plusieurs modèles de fonctions attractives-répulsives ont été développés, dont le potentiel 6-12 de Lennard-Jones où $n=12$. L'énergie totale d'interaction s'écrit alors:

$$U_{\text{totale}} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1.8)$$

où

A et B représentent respectivement l'ensemble des constante attractives et répulsives.

Ce modèle est privilégié mathématiquement et peut être développé afin de faciliter son tracé, tout d'abord en exploitant l'énergie minimale à l'équilibre de séparation des molécules r_0 :

$$F(r_0) = -\frac{6A}{r_0^7} + \frac{12B}{r_0^{13}} = 0 \quad \Rightarrow \quad r_0 = \left(\frac{2B}{A}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (1.9)$$

L'énergie à l'équilibre U_0 s'écrit alors:

$$U_0 = -\frac{A^2}{4B} = -\frac{A}{2r_0^6} \quad (1.10)$$

Le distance à l'équilibre r_e , séparant les molécules, pour laquelle le potentiel s'annule s'écrit:

$$r_e = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{6}} r_0 \quad (1.11)$$

L'extremum atteint par la force F est obtenu en r_m pour $dF/dr=0$ et $-d^2U/dr^2=0$, d'où:

$$r_m = \left(\frac{13}{7}\right)^{1/6} r_0 \Rightarrow F_m = -2,690 \frac{U_0}{r_0} \quad (1.12)$$

La fonction (1.12) représentative de l'énergie intermoléculaire peut alors s'écrire et se représenter Figure 1.1 :

$$U = U_0 \left[2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right] = 4U_0 \left[\left(\frac{r_e}{r}\right)^6 - \left(\frac{r_e}{r}\right)^{12} \right]$$

La force intermoléculaire est attractive lorsque r est plus grand que r_m , et répulsive lorsque $r < r_0$ (Figure 1.1).

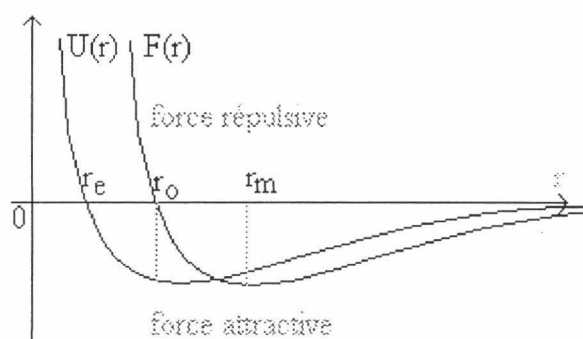


Figure 1.1 : énergie et force intermoléculaire découlant d'une fonction énergie potentiel 6-12 de Lennard-Jones

2. thermodynamique des surfaces

L'amplitude des forces résultant des interactions moléculaires peut être reliée à des paramètres thermodynamiques fondamentaux tels que les énergies libres superficielles. Nous définissons les énergies de surface du liquide, puis du solide, afin de traduire l'interface entre ces deux éléments.

2.1. énergie de surface

Les phénomènes de surface prennent leur origine dans les interactions moléculaires de Van Der Waals et d'association, entre autres.

A l'intérieur d'un liquide (Figure 1. 2), chaque molécule bénéficie d'interactions équilibrées selon une symétrie sphérique avec les molécules voisines. La résultante des interactions est par conséquent nulle.

Au contraire, les molécules en surface sont soumises à une action asymétrique. La résultante des interactions est alors positive, dirigée vers l'intérieur du liquide et normale à la surface.

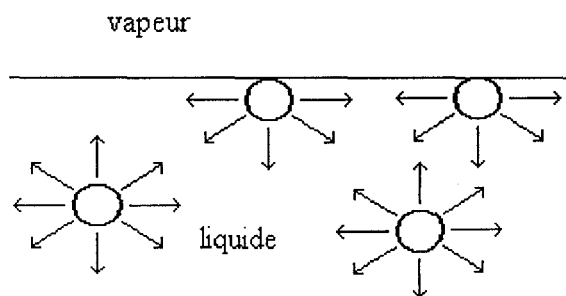


Figure 1. 2 : schéma des forces s'exerçant sur les molécules d'un liquide en surface et à l'intérieur.

L'attraction des molécules de la surface vers l'intérieur fait en sorte que la surface du liquide a tendance à se restreindre. Cette contrainte de surface conduit à l'existence de la tension superficielle.

Thermodynamiquement, l'énergie de surface γ , à température T , pression P et composition n constante, est définie par la relation:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (1.13)$$

où

A surface considérée

G est l'énergie libre

γ est l'énergie nécessaire à la création d'une nouvelle unité de surface. Elle s'exprime en J/m^2 .

γ est dû aux défauts d'interactions intermoléculaires des molécules de la surface.

2.1.1. tension superficielle et énergie de surface d'un liquide

Nous pouvons l'exposer à travers l'expérience du film de savon tendu sur un cadre [7], dont une des extrémités est mobile (Figure 1. 3). On observe alors une force F qui agit dans le sens indiquée sur la figure.

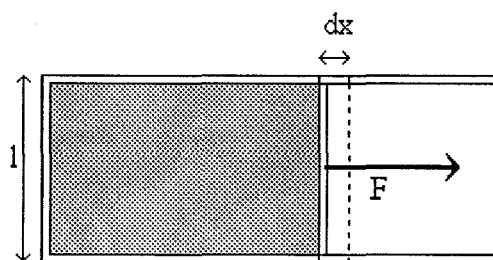


Figure 1. 3 : film de savon étiré sur un cadre dont une extrémité est mobile

On définit la tension superficielle γ comme la force par unité de longueur nécessaire pour étendre le film d'une quantité dx et son unité est le N/m .

Le travail dW correspondant aux deux faces du système s'écrit:

$$dW = 2\gamma l dx \quad (1.14)$$

Il est à noter que le travail peut également s'écrire $dW = \gamma dA$, où $dA=l dx$ représente une augmentation de surface. La tension superficielle et l'énergie de surface possèdent par conséquent les mêmes unités.

Les principales méthodes de déterminations de γ_L sont exposées dans le paragraphe D. 3.

tensiométrie

méthode de la goutte déposée
ascension capillaire

2.1.2. énergie de surface d'un solide

L'enthalpie libre de surface d'un solide, qui est appelée énergie de surface et notée γ_s , a été définie par **Good** [8] comme étant égale à la moitié de l'enthalpie nécessaire à scinder de façon réversible une surface solide d'une unité:

$$\gamma_s = \frac{\Delta G_{\text{scind}}}{2} \quad (1.15)$$

2.1.3. composantes de l'énergie de surface

- représentation de **Fowkes**.

L'énergie de surface γ_i est exprimée par **Fowkes** [9] comme la somme des énergies interfaciales dues aux différentes interactions.

$$\gamma_i = \gamma_i^D + \gamma_i^P + \gamma_i^i + \gamma_i^H + \dots \quad (1.16)$$

Chaque indice fait référence à un type d'interaction, respectivement dispersive, polaire, induite, hydrogène, ...

Cette expression est réécrite en fonction des interactions dominantes en une somme de deux termes:

$$\gamma_i = \gamma_i^D + \gamma_i^{ND} \quad (1.17)$$

où

$$\gamma_i^{ND} = \gamma_i^P + \gamma_i^i + \gamma_i^H + \dots$$

et ND représente les interactions non dispersives.

Les interactions dispersives sont en général dominantes dans l'énergie de surface. Cependant avec des corps polaires, l'eau par exemple, la composante non dispersive est grande. C'est pourquoi elle est souvent nommée composante polaire, bien qu'elle rende compte également des interactions induites, hydrogènes, et autres.

De fait, la nature des interactions non dispersives est actuellement très controversée. La tendance, initiée par Fowkes [10] et [11], est de considérer toutes les interactions non dispersives comme des interactions acide-base.

- composantes acide-base

Lewis [12] et [13] caractérise les interactions acide-base en terme de redistribution des électrons de valence des composés.

A partir de cette explication, il est possible de définir une base de Lewis comme étant une substance pouvant donner des électrons, et un acide de Lewis comme étant un accepteur d'électrons.

Une interprétation proposée par Drago et Wayland [14], permet de prévoir l'enthalpie de la réaction acide-base en phase gazeuse ou dans un solvant inerte (1. 18):

$$-\Delta H_{AB} = C_A C_B + E_A E_B \quad (1. 18)$$

où

C_i et E_i représentent respectivement la capacité de l'acide ou de la base à participer à des liaisons covalentes et la capacité à participer à des liaisons électrostatiques (hydrogène).

L'indice i est relatif soit à la base, soit à l'acide.

L'enthalpie exothermique associée à la formation des liaisons acide-base aux interfaces solide-liquide et liquide-liquide peut être obtenue expérimentalement par différentes méthodes. Nous pouvons citer la microcalorimétrie, la chromatographie gazeuse en phase inverse (IGC), la spectroscopie infrarouge.

Fowkes [10] a adapté ces notions aux énergies de surfaces. Il a montré que les interactions développées aux interfaces pouvaient s'expliquer par ces concepts d'acido-basicité. L'énergie de surface s'écrit alors comme la somme d'une composante dispersive et d'une composante acide-base:

- représentation de γ_s de Van Oss et Good [15].

Selon Van Oss, l'énergie de surface peut s'écrire:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+} \quad (1. 19)$$

L'exposant LW signifie Lifshitz-Van der Waals. Ce terme est introduit par Good [16] afin de prendre en compte le fait que les interactions dispersives définies par London l'ont été dans des milieux gazeux dilués. Ce changement n'est qu'une modification de

nomenclature et toutes les relations de Fowkes faisant intervenir la composante de l'énergie de surface restent valables [17]. Van Oss et Good [15] caractérisent la composante acide-base de la tension superficielle γ_i^{AB} d'un produit i comme étant la moyenne géométrique des caractères donneur γ_i^- et accepteur d'électron γ_i^+ de la surface.

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_i^+} \quad (1.20)$$

Ces considérations s'appliquent selon Van Oss à trois types de matériaux:

- Les matériaux apolaires pour lesquels, seules des forces de dispersion s'exercent: tels que les alcanes, ou le diiodométhane pour les liquides et les polyoléfines pour les solides.
- Les matériaux monopolaires, présentant un seul type de fonction à leur surface. Ils sont donc considérés soit comme acide de Lewis, soit comme base de Lewis. Par conséquent, l'énergie de surface due aux interactions acide-base est nulle.
- Les matériaux bipolaires bénéficiant à leur surface de deux types de fonction et présentant par conséquent le caractère acide et le caractère basique.

3. interface solide-liquide - théorie du mouillage

L'interface solide-liquide joue un rôle essentiel dans des domaines aussi variés que ceux du mouillage, des détergents et de l'adhésion.

L'étude des interactions entre le solide et des liquides connus permet de caractériser la surface du solide. Elle est utilisée pour prévoir les compatibilités physico-chimiques avec des liquides d'application.

Nous développerons principalement le phénomène de mouillabilité.

3.1. mouillage d'un solide par un liquide: angles de contact

Lorsque une goutte de liquide est déposée sur la surface parfaitement lisse d'un solide, elle prend la forme d'une calotte sphérique dans le cas d'un mouillage partiel.

Nous attachons une importance à la forme de cette goutte, qui caractérise l'étalement spontané du liquide sur le solide, et tout particulièrement à l'angle de contact à l'intersection des trois phases: liquide, solide et vapeur (Figure 1. 4).

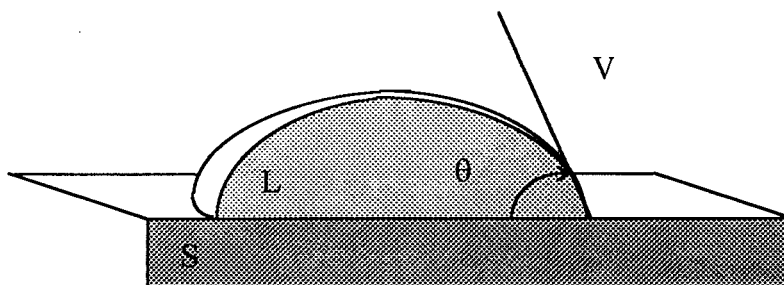


Figure 1. 4 : angle de contact.

Dans le cas d'un mouillage total, le liquide s'étale complètement sur le solide et l'angle de contact est par conséquent nul.

Cet angle de raccordement du liquide sur le solide est déterminé par les énergies superficielles du liquide et du solide (γ_L et γ_{SV}) et interfaciales (γ_{SL}) des phases en présence.

Une analyse thermodynamique en explicite le fondement. Une augmentation $\Delta\xi$ de la surface solide mouillée par une goutte de liquide (Figure 1. 5) se traduit par une modification de l'énergie libre du solide ΔG^S qui s'écrit:

$$\Delta G^S = \Delta\xi (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta\xi \gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta) \tag{1. 21}$$

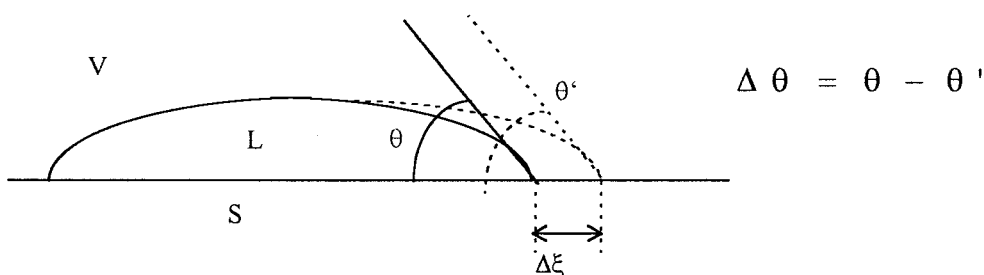


Figure 1. 5 : augmentation de la surface mouillée

La position à l'équilibre se traduit par:

$$\lim_{\Delta\xi \rightarrow 0} \frac{\Delta G^S}{\Delta\xi} = 0 \tag{1. 22}$$

Young en 1805 [18] décrit cet état d'équilibre entre le solide et le liquide, à travers une équation qui relie l'angle de contact aux énergies et tensions interfaciales. Cette relation s'écrit:

$$\gamma_L \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1.23)$$

Cette relation peut se représenter vectoriellement suivant le modèle de Young (Figure 1.6).

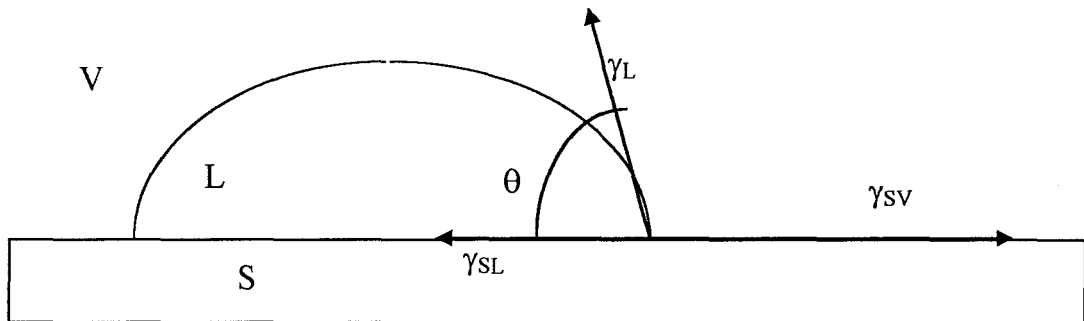


Figure 1.6 : modèle de Young

3.1.1. angle avançant et angle de retrait

Avec la base représentée par une goutte de liquide sur une surface solide (Figure 1.7), nous pouvons caractériser deux types d'angle de contact, suivant la manière dont l'interface étudiée est obtenue.

- Si c'est par avancée du front de liquide (Figure 1.7 a, b et c), on mesure un angle avançant θ_A .
- Si c'est en retirant le front de liquide (Figure 1.7 d, e et f), on mesure un angle de retrait θ_R .

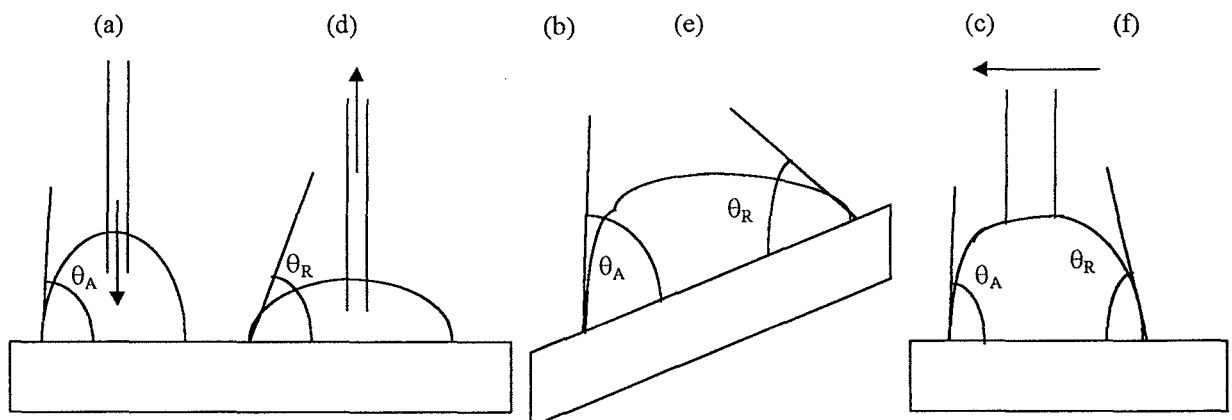


Figure 1.7 : angles avançant et angles de retrait

D'une manière générale, l'angle de contact prendra toutes les valeurs comprises entre θ_R et θ_A . La différence entre l'angle de contact avançant et l'angle de contact au retrait définit l'hystérèse du mouillage.

3.1.2. hystérèse

Les causes d'hystérèse sont attribuées principalement à la rugosité de surface et à l'hétérogénéité de surface.

- rugosité de surface

Wenzel [19] a relié l'angle de contact dans sa position d'équilibre θ , sur une surface rugueuse à l'angle de contact intrinsèque θ_i (Figure 1. 8). La relation correspondante s'écrit:

$$\cos \theta = \frac{1}{r_w} \cos \theta_i \quad (1. 24)$$

La notation r_w représente le facteur de rugosité de Wenzel dont les valeurs numériques sont toujours supérieures à 1. Il s'agit du rapport entre l'aire de l'interface solide-liquide réelle et l'aire géométrique apparente de cette interface.

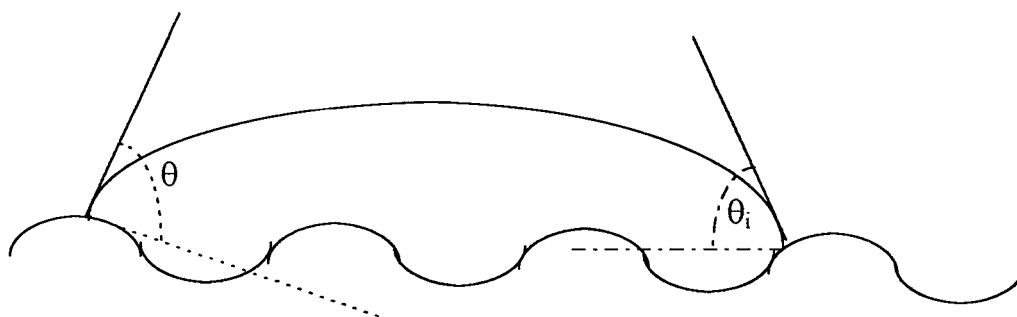


Figure 1. 8 : goutte de liquide sur une surface rugueuse: angle de contact à l'équilibre et angle de contact intrinsèque.

Une analyse de ce modèle par Johnson et Dettre [20] associant la rugosité de la surface solide a mis en évidence l'existence de nombreux états métastables séparés par des barrières énergétiques voisines. Lorsque l'énergie libre de ces différents états est minimisée, l'angle de contact résultant est l'angle de contact intrinsèque θ_i .

A titre d'exemple, deux états métastables possédant le même angle de contact intrinsèque θ_i conduisent à des conformations de goutte différentes (Figure 1. 9).

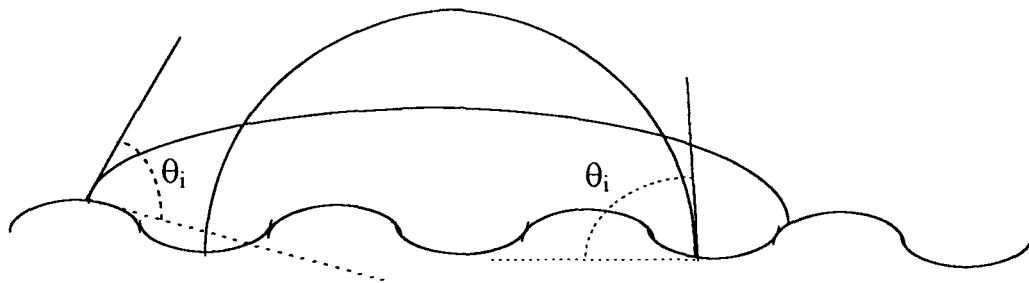


Figure 1. 9 : conformations métastables d'une goutte de liquide sur une surface rugueuse.

- hétérogénéité de surface

L'hystérèse est également attribuée aux hétérogénéités présentes à la surface des matériaux. Ces hétérogénéités constituent des zones de forte ou faibles énergie de surface et sont le plus souvent attribuées à des régions de composition superficielle ou de cristallinité différentes.

Good [21] montre de façon expérimentale que lorsque l'on immerge une lame présentant des hétérogénéités de surface disposées selon des bandes horizontales (Figure 1. 10), l'angle de contact avançant correspond à celui qui caractérise la zone de plus faible énergie et l'angle au retrait, à celui de la zone de plus forte énergie.

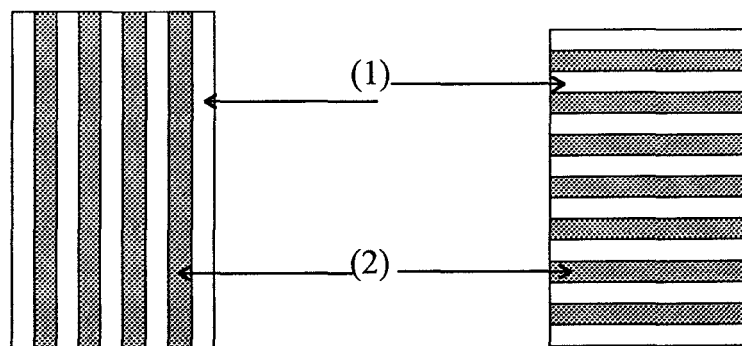


Figure 1. 10 : lame présentant des hétérogénéités: (1) zone de faible énergie de surface et (2) zone de forte énergie

Une expression de l'angle de contact à l'équilibre θ_c est donnée par Cassie [22], en minimisant l'énergie libre d'une surface présentant deux types d'hétérogénéités.

Chacune des fractions d'aire superficielle f_i est caractérisée par un angle de contact intrinsèque θ_i . Cette relation où $f_1 = 1 - f_2$, s'écrit:

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (1. 25)$$

Joanny et De Gennes [23] ont récemment proposé un modèle théorique de l'hystérésis de mouillage d'une surface rugueuse et hétérogène.

Ils assimilent ces deux types de défauts à des points d'ancrage de l'interface air-liquide. Lorsque le nombre de ces points d'ancrage est limité, ils définissent analytiquement les angles de contact avançant et au retrait en terme de distribution de taille et de forme des défauts.

Conformément à ce qui était expérimentalement admis, leurs travaux [24] ont permis de préciser que la présence de défauts de surface d'amplitude inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ n'a aucun effet sur l'hystérésis.

- autres types de défauts

L'influence de la déformation de surface sur la valeur de l'angle de contact a été mise en avant par **Lester** [25] et plus particulièrement sur l'hystérésis de mouillage [26].

L'hystérésis de mouillage peut également être explicitée par la diffusion du liquide à travers la surface solide. **Timmons et Zisman** [27] montrent que l'hystérésis est reliée à la pénétration des molécules du liquide au sein du solide.

3.2. travail d'adhésion et coefficient d'étalement

3.2.1. définitions générales

Le travail nécessaire à la séparation d'une interface à l'équilibre composée de deux phases A et B (Figure 1. 11 a) est le travail d'adhésion W_{AB} entre ces deux phases. Lorsque deux phases sont identiques, le travail réversible est le travail de cohésion W_{AA} ou W_{BB} (Figure 1. 11 b).

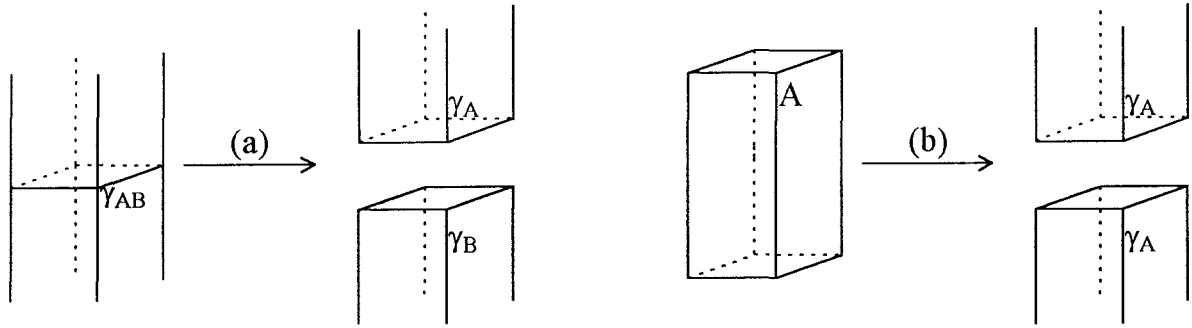


Figure 1. 11 : travail d'adhésion (a) et travail de cohésion (b)

Ce travail d'adhésion W_{AB} est donné par l'équation [7]:

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1. 26)$$

tandis que le travail de cohésion s'écrit:

$$W_{AA} = 2\gamma_A \quad (1. 27)$$

3.2.2. mouillage d'un solide par un liquide

- relation de Dupré

La définition du travail d'adhésion précédente peut être appliquée aux interfaces solide-liquide. Le travail d'adhésion W_{SL} est exprimé par la relation de Dupré [28] dans le cas d'un solide et d'un liquide, en reliant les énergies de surface du solide non mouillé γ_{SV} , et du solide mouillé par le liquide ($\gamma_L + \gamma_{SL}$).

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1. 28)$$

Cette relation, contrairement à celle de Young qui ne permet que de déterminer la différence ($\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$), permet l'accès direct à l'énergie de surface du solide γ_S .

Cette expression reliant l'angle de contact solide-liquide θ , W_{SL} et l'énergie interfaciale s'écrit:

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta) + \pi_e = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1. 29)$$

où

$\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$: représente la pression d'étalement de la vapeur adsorbée sur le solide

La pression d'étalement π_e intervient lors de la mesure de l'angle de contact suivant l'interface solide-liquide envisagée.

La pression d'étalement π_e est élevée [29] et [30] lorsque les liquides ont de faible tension superficielle et les solides de forte énergie de surface.

Fowkes [9] montre que π_e est pratiquement nulle lorsque les supports solides sont de faibles énergies de surface (polymère).

- coefficient d'étalement

Le coefficient d'étalement S génère la prévision d'un éventuel mouillage partiel ou total. Ce paramètre compare les énergies de surface du solide non mouillé γ_s , et du solide mouillé par le liquide ($\gamma_L + \gamma_{SL}$). C'est donc le signe de S qui précise les qualités du mouillage, en terme d'étalement total ou partiel du liquide sur le solide.

S est défini par l'expression [7]:

$$S = \gamma_{sv} - \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1.30)$$

- Si S est positif, la thermodynamique est favorable au fait que le liquide s'étale complètement; caractérisant un mouillage total.
- Si S est négatif, le liquide ne va mouiller que partiellement le solide.

Suivant les considérations précédentes et si le solide est de faible énergie de surface:

$$S = W_{SL} - W_{LL} \quad (1.31)$$

Un solide est par conséquent mouillé par un liquide lorsque le travail réversible d'adhésion du liquide sur le solide est supérieur ou égal au travail de cohésion du liquide. Ceci s'exprime au travers de l'inégalité suivante:

$$W_{SL} \geq W_{LL}$$

L'équation de Young se réécrit en reliant le coefficient d'étalement S , l'angle de contact solide-liquide θ et l'énergie superficielle du liquide:

$$\cos\theta = 1 + \frac{S}{\gamma_L} \quad (1.32)$$

3.3. énergie interfaciale solide-liquide

3.3.1. interactions uniquement dispersives

Dans cas précis où le solide et le liquide interagissent uniquement de par leurs forces de dispersion, **Fowkes** [31] et **Good** [9] proposent d'expliciter ces interactions en faisant la moyenne géométrique des composantes dispersives de l'énergie superficielle du solide γ_S^D et du liquide γ_L^D :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (1.33)$$

On écrit souvent $I_{SL}^D = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D}$ dans la littérature.

Cette relation est utilisée pour calculer l'énergie de surface du solide purement dispersif, en la combinant avec la relation de Dupré [28]. Dans le cas où π_e est nulle, nous pouvons écrire:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (1.34)$$

Ce qui se réécrit sous la forme:

$$\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_S^D} \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} - 1 \quad (1.35)$$

Et s'exploite graphiquement en traçant $\cos\theta$ en fonction de $\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}$ pour une série de liquides. On obtient alors une droite de pente $2\sqrt{\gamma_S^D}$ et d'ordonnée à l'origine -1 (Figure 1. 12).

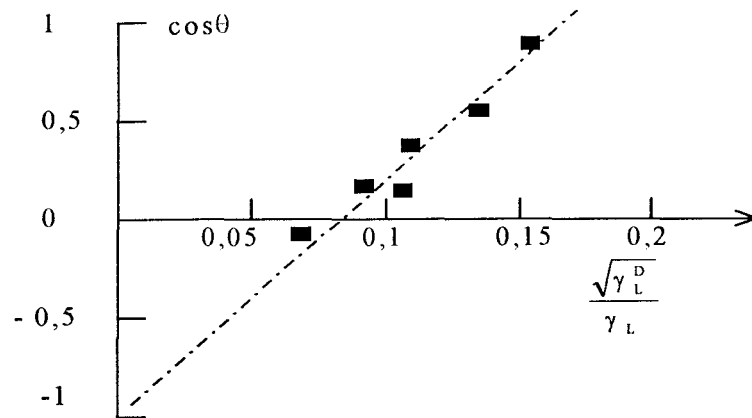


Figure 1. 12 : détermination de l'énergie de surface de PE par la méthode de Fowkes [17]

3.3.2. interactions dispersives et polaires

Dans le cas où des interactions non dispersives existent, l'énergie réversible d'adhésion solide-liquide W_{SL} est exprimée par Fowkes comme la somme des énergies d'interactions dues aux forces de dispersion (D) et aux forces à caractère non dispersif (ND) citées à la partie 3.1.2:

$$W_{SL} = W_{SL}^D + W_{SL}^{ND} \quad (1.36)$$

Cette relation s'écrit en intégrant les différentes tensions superficielles du solide et du liquide.

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + I_{SL}^{ND} \quad (1.37)$$

I_{SL}^{ND} représente l'ensemble des interactions non dispersives du couple solide-liquide. Bien que cette relation puisse s'exploiter comme précédemment sous forme graphique pour en tirer γ_S^D , la représentation du terme I_{SL}^{ND} porte à discussion.

Du fait de la variété des interactions non dispersives (3.1.2. interactions polaires, acide-base, hydrogène...), I_{SL}^{ND} ne peut s'exprimer comme leur moyenne géométrique.

Il existe cependant quelques auteurs qui généralisent aux forces non dispersives (ou polaires), la moyenne géométrique proposée par Fowkes pour les forces dispersives: Owens et Wendt [32], Kaelble et Uy [33].

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} \quad (1.38)$$

B. le mouillage capillaire

La forme d'un ménisque de liquide est déterminée par l'équilibre des forces interfaciales et hydrostatiques entre les phases liquides et gazeuse. Elle est décrite au moyen de l'équation de Laplace et est exploitable par le biais de notions hydrodynamiques, dans le cadre du mouillage capillaire.

Les différentes théories ayant trait au mouillage capillaire sont traitées sur un plan statique, puis dynamique.

1. interface courbe: loi de Laplace

Au même titre que les émulsions et les bulles, les interfaces rencontrées dans les capillaires sont courbes. Cette courbure provoque une différence de pression de part et d'autre de l'interface traduite par la loi de Laplace.

1.1. interface courbe: rayon de courbure

Considérons l'interface courbe, dont une portion est schématisée Figure 1. 13.

Au point A, pris sur la surface, les rayons de courbures R_1 et R_2 sont ceux des courbes déterminées par l'intersection de la surface avec les plans perpendiculaires entre eux, passant par la normale en ce point. Il y en a une infinité, mais la somme $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ a une valeur constante pour un point donné [6].

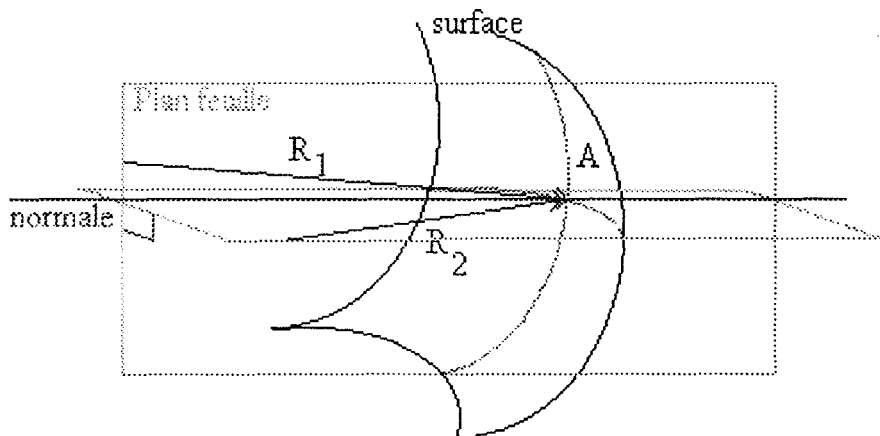


Figure 1. 13 : visualisation des rayons de courbure en A

Dans le cas le plus général, les courbures en un point quelconque (x, z) d'une interface axisymétrique sont données par les expressions (Figure 1. 14):

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d \sin \Phi}{dx} = \frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (1. 39)$$

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin \Phi}{x} = \frac{\frac{dz}{dx}}{r \left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}}$$

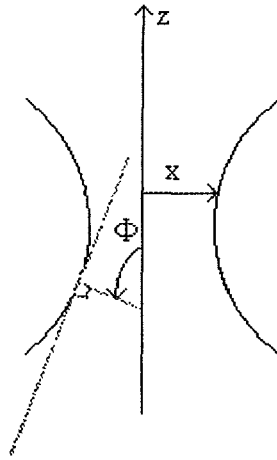


Figure 1. 14 : surface de révolution autour de l'axe z

1.2. loi de Laplace

L'équation de **Laplace** [34] peut s'établir à partir de l'extension d'une interface courbe sous l'effet d'une pression [7]. Nous pouvons prendre par exemple celle d'une goutte ayant les rayons de courbure R_1 et R_2 au point M (Figure 1. 15).

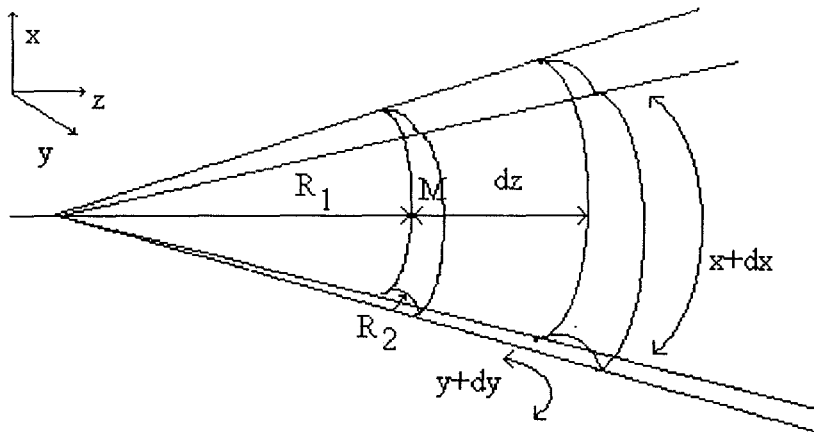


Figure 1. 15 : schéma d'une portion de surface d'une goutte de liquide lors de l'accroissement de son volume.

La section de surface est prise suffisamment petite afin que ses rayons de courbures soient constants. Alors la variation infime de la surface s'exprime par:

$$\Delta S = (x+dx)(y+dy) - xy = xdy + ydx \quad (1.40)$$

Le travail accompli lors de cet accroissement de surface s'écrit:

$$W_s = \gamma (xdy + ydx) \quad (1.41)$$

Ce travail a été accompli grâce à la différence de pression ΔP qui agit sur une surface xy et suivant une distance dz ; d'où l'expression du travail des forces de pression suivante:

$$W_s = \Delta P xy dz \quad (1.42)$$

Nous en dégageons de considérations géométriques émanant de la Figure 1. 15, les relations suivantes:

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \Rightarrow dx = \frac{x dz}{R_1}$$

et

$$(1.43)$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \Rightarrow dy = \frac{y dz}{R_2}$$

Si la surface est en équilibre, les termes relatif au travail sont égaux et par substitution des expressions dx et dy , nous en déduisons l'équation de Laplace:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.44)$$

La loi de Laplace est une loi essentielle dans la compréhension des interfaces courbes. Notons les points particuliers suivants:

- le signe du rayon de courbure peut être positif ou négatif. Arbitrairement, il a été choisi de lui affecter une valeur positive quand la courbure est concave. De part et d'autre d'une interface courbe, la pression est donc plus grande du côté concave.

- plus l'énergie interfaciale est grande, plus la différence de pression est élevée

- plus la courbure est grande, plus la différence de pression est faible.

C'est ce qui explique les phénomènes de coalescence dans les milieux dispersés: une mousse ou une émulsion évoluent thermodynamiquement vers un état où les gouttelettes de phase dispersées sont plus grosses, minimisant les différences de pression.

Nous pouvons définir les rayons de courbure principaux de la surface en orientant les plans de façon à donner un rayon de courbure maximal pour l'un et un rayon de courbure minimal pour l'autre.

Il existe des cas particuliers de surfaces courbes où la loi de Laplace se simplifie.

- cas d'une sphère

$$R_1 = R_2 = R \text{ et l'équation devient: } \Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.45)$$

- cas d'un plan

R_1 et R_2 sont infinis et par conséquent: $\Delta P = 0$

- cas des surfaces cylindriques

l'un des rayons de courbure est infini.

- cas particuliers

R_1 et R_2 peuvent être de sens opposé comme il est présenté sur la figure suivante.

Dans ce cas, si $|R_1| = |R_2|$ alors ΔP sera nulle, de part et d'autre de l'interface.

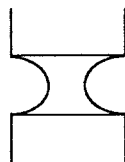


Figure 1. 16 : interface ayant des rayons de courbures de sens opposé [6].

2. hydrodynamique

Nous devons à ce stade, nous tourner vers la mécanique des fluides afin de développer l'étude des écoulements présents dans un système constitué d'un tube et d'un liquide mouillant, et d'intégrer par la suite l'action de paramètres physico-chimiques (θ et γ).

L'objectif de la mécanique des fluides est de prédire les mouvements du matériau, au sens large, soumis à un certain nombre de forces caractéristiques (pression, pesanteur, frottements...) connaissant les équations du mouvement et l'équation d'état rhéologique du fluide.

Il convient de caractériser notre liquide et le type d'écoulement dans le tube capillaire.

2.1. caractérisation d'un fluide

Considérons deux cylindres mobiles possédant le même axe et un liquide remplissant l'espace annulaire (Figure 1. 17).

Si nous appliquons une vitesse ω au cylindre extérieur, plusieurs phénomènes peuvent se produire sur le cylindre intérieur:

○ le cylindre intérieur tourne d'un angle α puis se stabilise. Nous avons alors un fluide réel ou visqueux.

Le mouvement d'un tel fluide fait apparaître des contraintes tangentielles, notées τ , dues au frottement visqueux lors de son déplacement le long d'une paroi.

○ le cylindre intérieur ne bouge pas et nous définirons alors le fluide parfait ou non visqueux.

Le fluide parfait en mouvement ne transmet pas les frottements

○ le cylindre intérieur tourne à la même vitesse que l'enveloppe extérieure et nous avons affaire alors à un solide parfaitement rigide.

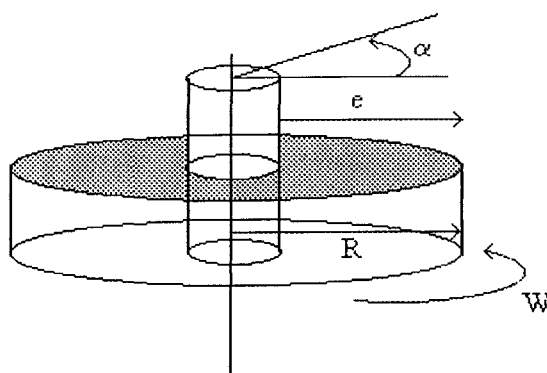


Figure 1. 17 : expérience viscosimètre de Couette [35]

2.1.1. la viscosité dynamique d'un fluide

Considérons un fluide en mouvement entre deux plans parallèles P et P' de surface A et séparés d'une distance dy.

Le plan P se déplace à une vitesse U et P' à une vitesse U+dU.

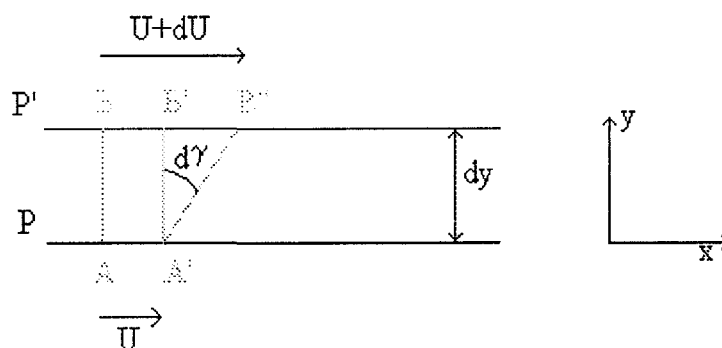


Figure 1. 18 : plan cylindre intérieur et enveloppe

Soit F la force nécessaire au maintien entre les deux plans de la différence de vitesse dU.

On appelle gradient de vitesse ou vitesse de cisaillement, le rapport

$$\dot{\gamma} = \frac{dU}{dy} \quad (1.46)$$

s'exprimant en s^{-1}

On appelle contrainte de cisaillement, le rapport:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1.47)$$

s'exprimant en Pa dans le système international (car τ possède la dimension d'une pression)

Nous définissons la viscosité dynamique du fluide, notée volontairement η , par le rapport

$$\eta = \frac{\text{contrainte de cisaillement}}{\text{vitesse de cisaillement}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.48)$$

s'exprime en Pa.s dans le système MKSA, et en Po (Poise) dans le système CGS

Lorsque la mesure de la viscosité dépend de la densité du fluide à analyser, la notion de viscosité cinématique ν d'un fluide présente un intérêt. On la définit comme le rapport

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.49)$$

où

η représente la viscosité dynamique du fluide et ρ sa masse volumique.

2.1.2. comportement rhéologique d'un fluide

Nous traitons dans cette partie de la réponse de certains fluides à des états de contrainte déterminés. L'on obtient alors différentes lois d'écoulement définissant le comportement rhéologique d'un fluide.

Pour chaque fluide, il est possible de tracer des courbes de type $\dot{\gamma} = f(\tau)$ ou $\eta = f(\dot{\gamma})$, appelées rhéogrammes. Ces derniers sont réalisés à température et pression constantes et permettent de définir différents types de rhéologie.

Nous ne traiterons que les fluides purement visqueux, au comportement indépendant du temps ($\tau = f(\dot{\gamma})$).

- les fluides Newtoniens (ou linéaires)

Un fluide newtonien ou « parfaitement visqueux » possède par définition une viscosité dynamique indépendante de la vitesse de cisaillement, à une température et une pression données.

En règle générale, les fluides homogènes pour lesquels la dissipation d'énergie est due aux collisions d'espèces moléculaires relativement petites ont un comportement newtonien (liquides usuels et solutions de faible poids moléculaire).

Sur les rhéogrammes (Figure 1. 19), ce phénomène se traduit par une proportionnalité entre τ et $\dot{\gamma}$:

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta = \text{arctg}(\alpha) = \text{constante} \quad (1. 50)$$

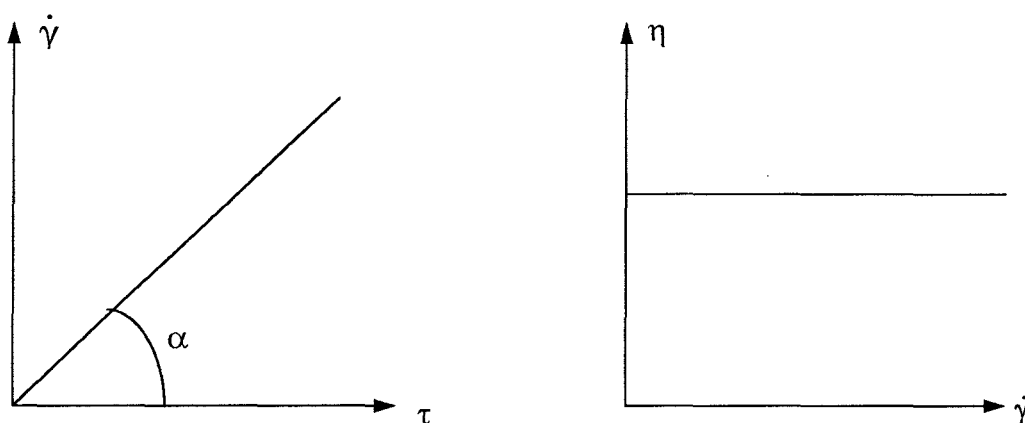


Figure 1. 19 : rhéogrammes représentatif d'un fluide Newtonien

- fluides non Newtoniens (ou non linéaires) au comportement indépendant du temps

Pour de tels fluides, la viscosité varie en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. De ce fait, un liquide non linéaire ne peut pas être décrit par une valeur unique, mais par l'ensemble d'un rhéogramme.

A chaque valeur de τ et de $\dot{\gamma}$ correspond une valeur de η_a locale, appelée viscosité apparente.

Il existe trois catégories principales de fluides « indépendants du temps »

- les liquides plastiques.
- les liquides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants.
- les fluides dilatants ou rhéoépaississants.

a) les fluides plastiques

La viscosité de ces fluides diminue lorsque le gradient de vitesse augmente et ils présentent un seuil d'écoulement, τ_0 .

Tant que la contrainte appliquée au fluide est inférieure à τ_0 , le fluide ne s'écoule pas. Au delà de ce seuil minimal le fluide peut:

- adopter le comportement d'un fluide newtonien, il est alors qualifié de fluide plastique idéal. Les exemples les plus classiques sont les boues (forage) et pâtes dentifrice.
- ne pas adopter le comportement d'un fluide newtonien et est alors qualifié de fluide plastique non-idéal. C'est le cas des peintures à l'huile.

Bingham [36] caractérise les fluides plastiques idéaux dont le comportement rhéologique se traduit par une droite ne passant pas par l'origine (Figure 1. 20).

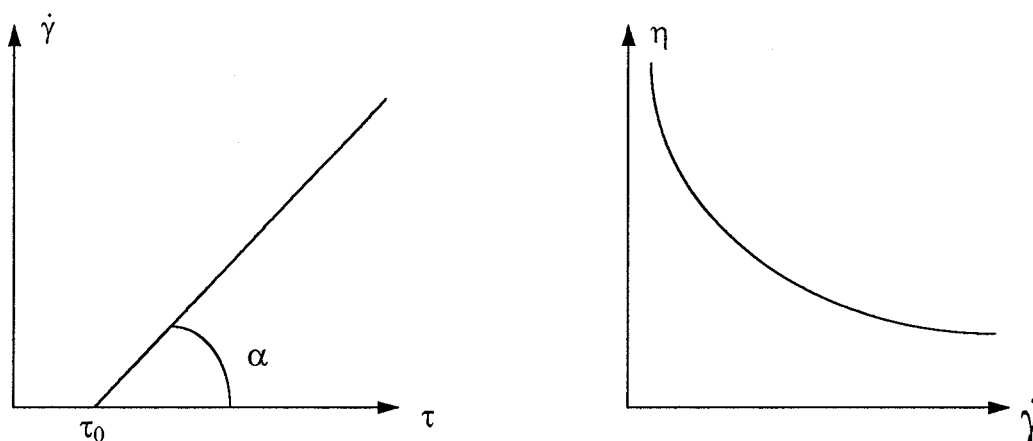


Figure 1. 20 : fluide de Bingham

La relation d'écoulement peut s'écrire:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_{\infty}}(\tau - \tau_0) \quad (1. 51)$$

où

η_{∞} est une constante, appelée parfois viscosité plastique, représentant la viscosité du fluide pour un gradient de vitesse infini.

τ_0 représente la contrainte de cisaillement limite qu'il faut appliquer sur le fluide pour le mettre en mouvement.

Le comportement d'un liquide plastique non-idéal (Figure 1. 21) est décrit au moyen de la relation générale de **Herschel-Bulkley** [37] et [38] s'écrit:

$$\tau = \tau_0 + (k \dot{\gamma})^n \quad (1. 52)$$

où

- τ_0 est la limite d'écoulement.
- k est une constante appelée consistance.
- n est l'indice de comportement (ou d'écoulement) et $n < 1$

Il est également décrit par la relation de **Casson** [39] qui reprend les notations de Bingham et s'écrit:

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\dot{\gamma} \eta_\infty} \quad (1. 53)$$

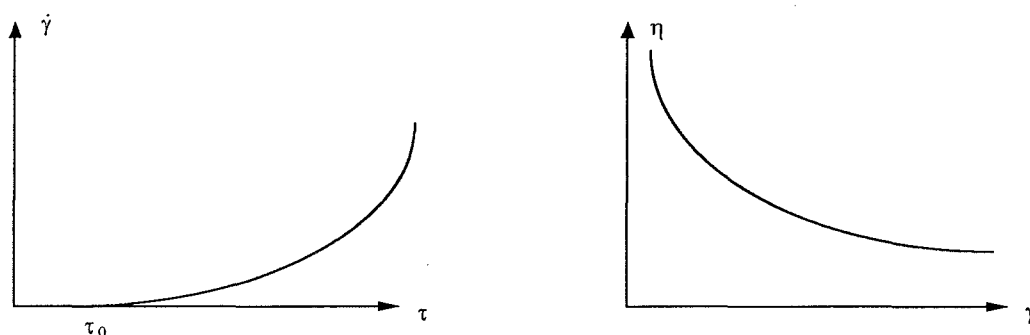


Figure 1. 21 : liquide plastique non-idéal

b) les liquides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants

Le comportement rhéologique diffère de celui des plastiques par le fait que les fluides pseudo-plastiques ne présentent pas de contrainte critique d'écoulement. De ce fait, leur rhéogramme $\dot{\gamma} = f(\tau)$ passe par l'origine (comme pour les fluides Newtoniens).

La viscosité diminue également au fur et à mesure que le gradient de vitesse augmente (Figure 1. 22).

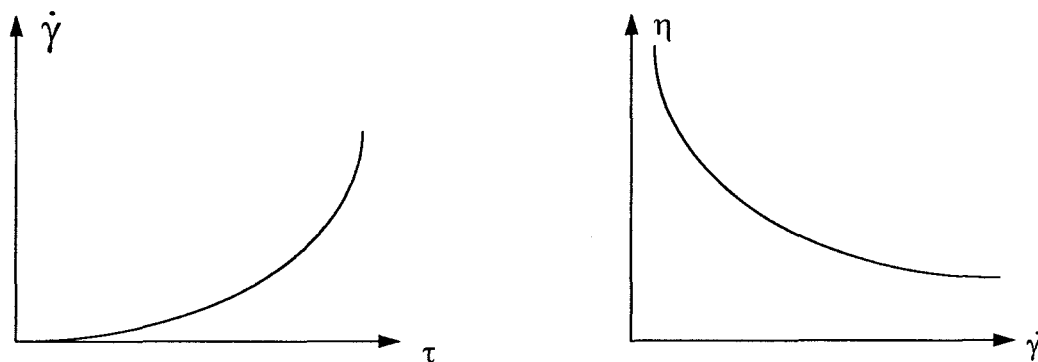


Figure 1. 22 : les liquides pseudo-plastiques ou rhéofluidifiants

Ostwald [40] a proposé pour représenter les courbes d'écoulement de ces fluides une relation s'écrivant:

$$\begin{aligned} \tau &= k \dot{\gamma}^n \\ 0 < n &\leq 1 \end{aligned} \quad (1.54)$$

où

k est le coefficient de consistance (égal à la viscosité pour $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$)

n est l'indice de comportement qui traduit l'écart avec le comportement Newtonien (où $n = 1$)

Les principaux fluides présentant un comportement pseudo-plastique sont les solutions de hauts polymères (dérivés de la cellulose), les polymères fondus, les colles et les suspensions de détergent.

c) les fluides dilatants ou rhéoépaississants

La viscosité apparente de ces fluides augmentent en fonction du gradient de vitesse, en présentant ou non un seuil d'écoulement.

Sans seuil d'écoulement, le comportement du fluide peut être représenté par la relation d'Ostwald, mais dans ce cas $n > 1$.

En présence d'un seuil d'écoulement, le comportement du fluide peut être décrit par la relation de Herschel-Bulkley [37] (1. 52) avec $n > 1$.

Ces fluides possèdent en général une faible viscosité au repos et ont tendance à se solidifier au fur et à mesure que le cisaillement augmente. C'est le cas des dispersions très concentrées et des solutions d'amidon.

- bilan

L'analyse d'un même fluide, à des domaines de cisaillement différents peut révéler l'agencement de différents types d'écoulement.

Un écoulement de fluide va pouvoir ainsi présenter plusieurs comportement rhéologiques différents (Figure 1. 23). L'extrapolation de tout rhéogramme ne peut s'avérer juste sans une analyse rhéologique complète sur tout le domaine de cisaillement.

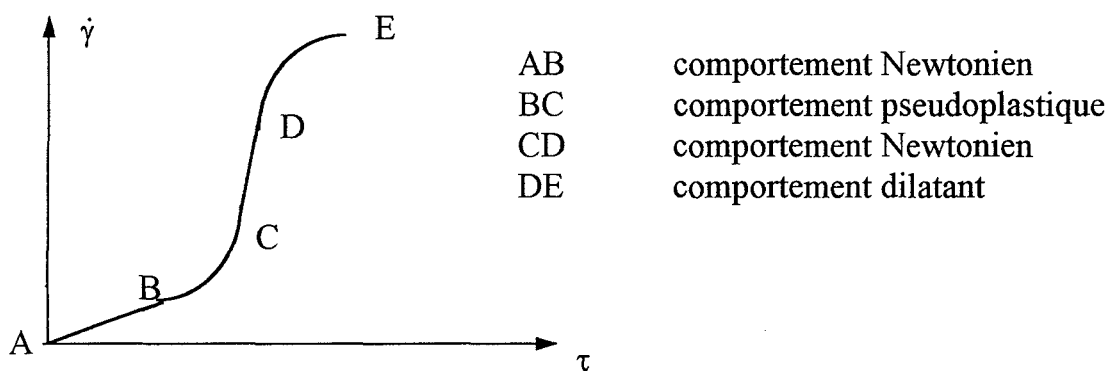


Figure 1. 23 : agencement de comportement

2.2. écoulements dans un tube

L'écoulement du fluide se définit suivant la taille de la conduite dans laquelle le mouvement du liquide s'exerce. Cet écoulement peut alors être laminaire ou turbulent.

2.2.1. nombre de Reynolds

L'expérience de Reynolds [35] réalisée en 1883 permet de différencier le type d'écoulement ou régime du fluide (Figure 1. 24).

Un tube de verre de 2m de long et 2cm de diamètre est alimenté par un réservoir dont le niveau est maintenu constant. L'orifice d'entrée comporte un convergent, et le débit d'ensemble est réglable à l'aide d'un robinet. On fait alors arriver au voisinage de l'axe et au moyen d'un tube effilé, un filet d'eau colorée.

Tant que le débit reste faible, le filet coloré reste rectiligne et parallèle à l'axe du tube, l'écoulement est dit laminaire.

Au fur et à mesure que débit augmente, le filet oscille, s'élargit puis se brise en tourbillons de plus en plus importants, jusqu'à occuper toute la section du tube. L'écoulement est dit turbulent.

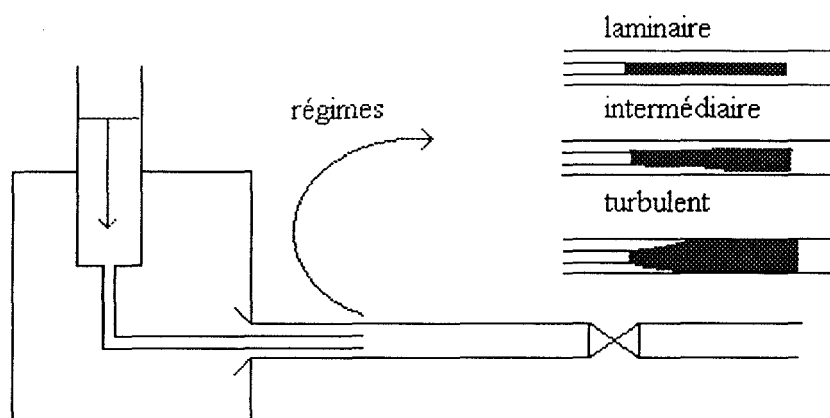


Figure 1. 24 : expérience de Reynolds

En considérant une portion de conduite cylindrique, de diamètre d , et U_m la vitesse débitante moyenne du liquide, de viscosité dynamique η et de densité ρ , nous définissons alors le nombre de Reynolds par:

$$Re = \frac{\rho U_m d}{\eta} \quad (1. 55)$$

Il s'agit d'un terme adimensionnel qui prend toute sa signification comme rapport de l'échelle des forces d'inertie à celle des forces de viscosité.

- si Re est petit: (grande viscosité cinématique $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ ou petit diamètre de conduite ou faible débit). Les forces de viscosité jouent un rôle prépondérant et l'on a un écoulement laminaire.
- si Re est grand, les forces de viscosité sont négligeables et l'on a un écoulement turbulent.

Ce terme constitue un critère de transition entre le régime laminaire et l'apparition de turbulence. Dans les conduites cylindriques, on admet généralement la valeur $Re_{critique} = 2100$.

2.2.2. écoulement laminaire des fluides visqueux dans les conduites cylindriques

- écoulement de Poiseuille

On désigne sous ce nom l'écoulement laminaire se produisant dans une conduite cylindrique de section circulaire uniforme.

a) équation du mouvement

Nous considérons le cas d'un fluide incompressible, de viscosité η et de densité ρ , en écoulement permanent de vitesse $U (u, v, w)$ dans un tube de diamètre $d=2R$ et d'axe et d'axe oz , ox et oy sont quelconques et pris perpendiculaires à oz .

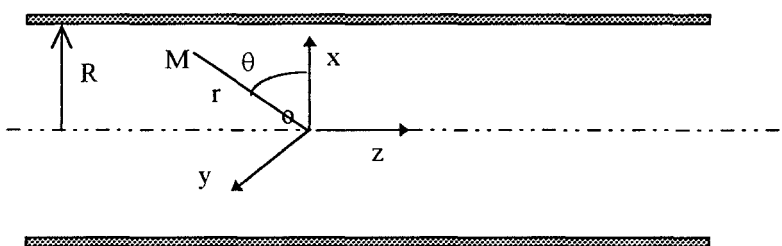


Figure 1. 25 : tube capillaire

Les équations de Navier-Stokes [41] s'écrivent:

$$\begin{aligned} u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \eta \Delta u \\ u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + \eta \Delta v \\ u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \eta \Delta w \end{aligned} \tag{1. 56}$$

○ L'écoulement étant laminaire, les lignes de courant sont parallèles à l'axe du tube par raison de symétrie. Par conséquent, les composantes de la vitesse du liquide suivant l'axe ox et oy , u et v , sont nulles. Ce qui permet de déduire des équations de Navier-Stokes:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad \Rightarrow \quad P = P(z) \tag{1. 57}$$

La pression est donc constante dans une section droite du tube.

○ Le régime est choisi permanent, ce qui se traduit par une équation de continuité s'écrivant:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1.58)$$

Par conséquent, w , la seule composante de la vitesse, ne dépend pas de z . Par raison de symétrie, cette vitesse ne peut être fonction que de la distance r à l'axe du tube.

En passant en coordonnées polaires (r, θ et z), la vitesse w ainsi que Δw ne dépendront pas de θ . Nous avons donc comme équation de mouvement:

$$0 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + \eta \Delta w \quad (1.59)$$

avec:

$$\Delta w = \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) \quad (1.60)$$

Ce qui permet de réécrire l'équation de mouvement:

$$\frac{dP}{dz} = \eta \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) \quad (1.61)$$

○ Cette équation s'intègre successivement, et permet de tirer une expression de la composante w de la vitesse du fluide qui ne dépend que de r . De plus, la pression P ne dépend que de z . L'égalité précédente n'est alors vérifiée qu'à la condition que chaque membre soit égal à une constante. Nous appelons cette constante $-a$.

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) = -a \frac{r}{\eta}$$

$$r \frac{dw}{dr} = -a \frac{r^2}{2\eta} + b$$

$$w = -a \frac{r^2}{2\eta} + b \text{Log}(r) + c$$

où

b et c sont des constantes d'intégration définies par les conditions aux limites:

Pour un tube cylindrique, w n'est pas défini quand $r = 0$ alors $b = 0$

De même, w s'annule sur les parois du tube, soit:

$$\lim_{r \rightarrow R} w = 0 \quad \Rightarrow \quad c = \frac{a R^2}{4\eta}$$

La répartition des vitesses à l'intérieur du tube circulaire est donnée par l'expression suivante:

$$w = \frac{a}{4\eta} (R^2 - r^2) = w_{\max} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (1.62)$$

Cette répartition représente une parabole de révolution, ayant son sommet sur l'axe du tube (Figure 1. 26). Ayant considéré un écoulement permanent, cette répartition est la même tout le long du tube.

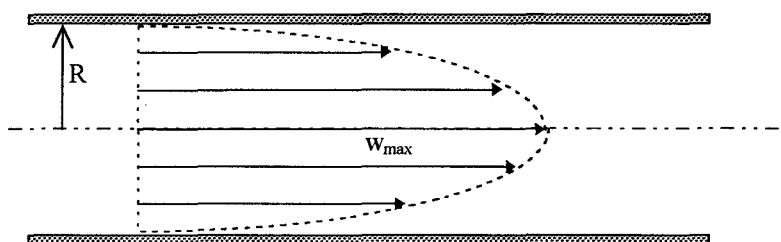


Figure 1. 26 : écoulement laminaire dans un tube rectiligne

○ De même, nous pouvons déterminer la répartition des pressions le long du tube. Car nous avons:

$$P = -az + d$$

où

d est une constante d'intégration.

De l'équation précédente, nous pouvons conclure que la pression décroît linéairement le long du tube, tout en restant constante dans une même section de droite.

$$P_1 - P_2 = \Delta P = a l \quad \Leftrightarrow \quad a = \frac{\Delta P}{l} \quad (1.63)$$

en appelant l la longueur du tube aux extrémités de laquelle s'exerce la différence de pression ΔP .

b) expression du débit

Le débit de fluide est donné par l'intégrale (débit en volume), en remplaçant w par son expression:

$$q_v = \int_0^R 2\pi r w \, dr = \frac{2\pi \Delta P}{4\eta l} \int_0^R r(R^2 - r^2) \, dr$$

L'intégration fournit la célèbre équation de **Poiseuille** traduisant le débit volumique q_v d'un fluide visqueux en écoulement laminaire permanent dans une conduite cylindrique.

$$q_v = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta P \quad (1.64)$$

Le débit est proportionnel à la différence de pression appliquée aux extrémités du tube, et à la puissance 4 de son rayon.

c) vitesse maximale et vitesse moyenne

La vitesse est maximale au centre de la conduite, soit pour $r = 0$. Elle est égale à:

$$w_{\max} = \frac{\Delta P}{4\eta l} R^2 \quad (1.65)$$

La vitesse moyenne est donnée par la relation:

$$\bar{w} = \frac{q_v}{S} = \frac{q_v}{\pi R^2} = \frac{w_v}{2}$$

La vitesse maximale de l'écoulement laminaire permanent dans un tube circulaire est exactement double de la vitesse moyenne.

En y associant l'expression du débit volumique, la vitesse moyenne se réécrit:

$$\bar{w} = \frac{R^2}{8\eta l} \Delta P \quad (1.66)$$

3. principes de la capillarité

Nous énonçons dans cette partie les principes traduisant le mouillage capillaire suivant deux aspects

- Le premier est la forme et la hauteur d'un ménisque formé lors du contact entre une paroi solide et un liquide (supposé mouillant: $\theta < 90^\circ$).

- le deuxième aspect porte sur la statique, puis la dynamique de mouillage d'un tube capillaire.

3.1. ménisque liquide sur une paroi verticale

Lorsque l'on présente verticalement un solide plan à la surface d'un bain liquide mouillant dont l'écart par rapport à la densité de l'air est $\Delta\rho$, il se forme spontanément un ménisque que nous représentons sur la figure suivante.

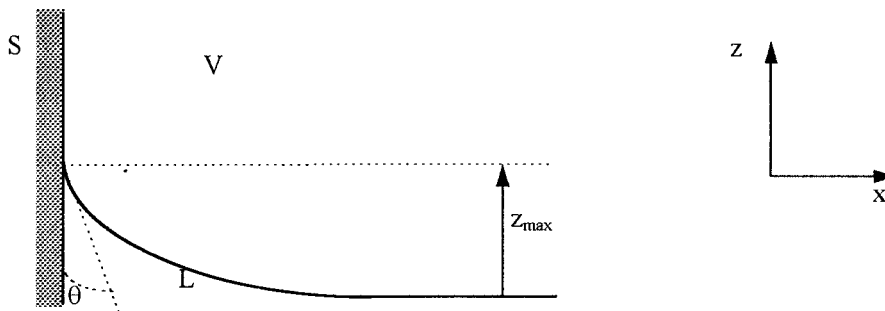


Figure 1. 27 : ménisque liquide sur une paroi verticale

Cette situation traduit une position d'équilibre qui s'exprime par l'égalité entre la pression de Laplace et la pression gravitationnelle.

Nous sommes dans le cas particulier où l'un des rayons de courbure est infini (la courbure $\frac{1}{R_2}$ défini dans la section 1.1.1. est nulle). et par conséquent seule la courbure

suivant l'axe z est explicitée:

$$\Delta P_{\text{LAPLACE}} = \Delta P_{\text{gravitationnelle}}$$

$$\frac{\gamma_L \frac{d^2 z}{dx^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} = \Delta \rho g z \quad (1.67)$$

où g représente l'accélération de la pesanteur.

Cette équation nous permet de calculer la hauteur maximale atteinte par le ménisque sur la paroi verticale en intégrant dans les conditions suivantes:

En posant $U = \frac{dz}{dx}$, nous trouvons une expression de la primitive de gauche en nous rappelant que:

$$\int (a + bU)^n dU = \frac{(a + bU)^{n+1}}{(n+1)b} + C \quad \forall n \neq -1$$

Et en précisant les conditions aux limites:

$$\text{lorsque } x \rightarrow \infty \text{ alors } \frac{dz}{dx} = z = 0$$

soit:

$$\frac{1}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} = 1 - \frac{z^2}{2} \left(\frac{\Delta \rho g}{\gamma_L}\right) \quad (1.68)$$

Nous obtenons alors une relation reliant la hauteur maximale atteinte par le ménisque liquide sur cette plaque solide, notée z_{max} , et l'angle de contact entre le liquide et le solide car pour cette hauteur limite (Figure 1. 27):

$$\frac{dz}{dx} = -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} = -\cotan \theta \quad (1.69)$$

z_{max} s'exprime alors suivant les équations (1. 68), (1 69) et la relation trigonométrique

$$1 + \cotan^2 \theta = \frac{1}{\sin^2 \theta}, \text{ par:}$$

$$z_{\max} = \left[2 \left(\frac{\Delta \rho g}{\gamma_L} \right) (1 - \sin \theta) \right]^{1/2} \quad (1.70)$$

Cette hauteur limite z_{\max} s'exprime pour un liquide mouillant, où θ est nul, en fonction de la tension superficielle de ce liquide par:

$$z_{\max} = \left[2 \left(\frac{\Delta \rho g}{\gamma_L} \right) \right]^{1/2} \quad (1.71)$$

Les angles peuvent ainsi être obtenus par immersion d'une plaque solide dans un liquide d'étude, dont les paramètres physico-chimiques sont connus (ρ et γ_L), par une mesure de la hauteur maximale atteinte à l'équilibre par le ménisque.

3.2. la montée capillaire

Lorsque l'on présente un tube capillaire à la surface d'un bain de liquide mouillant, ce dernier monte spontanément.

Ce phénomène est traduit à l'aide des équations de **Young** [42] et **Laplace** [34] dans le cas précis du tube capillaire, de **Jurin** [7] sous sa forme statique et de **Washburn** [43] et **Lucas** [44] sous sa forme dynamique en adaptant aux capillaires la loi de Poiseuille.

3.2.1. forme statique

Si nous approchons un capillaire de la surface du liquide, il se forment deux ménisques: un extérieur au capillaire; un deuxième à l'intérieur du tube.

Nous décrivons dans cette étude uniquement les phénomènes se produisant au sein du tube.

- position à l'équilibre: loi de Jurin: sphéricité du ménisque parfaite

Si l'angle de contact à l'équilibre θ est inférieur à $\frac{\pi}{2}$, ce qui caractérise un liquide mouillant, la différence de pression à travers la surface liquide courbée est donnée par l'équation de Laplace:

$$\Delta P_{\text{Laplace}} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.44)$$

R_1 et R_2 étant les rayons de courbure de la surface courbe

Le signe de cette différence de pression est tel que la pression est moindre dans le liquide que dans la phase gazeuse.

Dans le cas d'un capillaire de section circulaire et petite, la forme du ménisque peut alors être considérée comme hémisphérique (Figure 1. 28). Les deux rayons de courbure sont par conséquent égaux, et se relient géométriquement au rayon du capillaire r . L'équation précédente se retrouve simplifiée sous la forme:

$$\Delta P_{\text{Laplace}} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1.72)$$

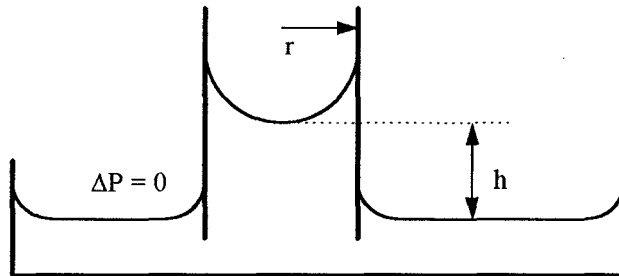


Figure 1. 28 : montée d'un liquide dans un tube capillaire

Soit h , la hauteur atteinte par le liquide au dessus de son niveau dans la cuve. A ce niveau, la différence de pression gravitationnelle s'écrit:

$$\Delta P_{\text{gravitationnelle}} = \Delta \rho g h \quad (1.73)$$

où $\Delta \rho$ représente la différence de densité entre le liquide et la phase gaz, et g , l'accélération dû à la pesanteur

Le phénomène de montée capillaire se traduit par l'égalité des équations (1. 72) et (1. 73). Nous pouvons dégager de cette égalité la hauteur atteinte par le liquide dans le tube capillaire à l'équilibre (notée h_e) en fonction des paramètres physico-chimiques (θ et γ) de l'interface solide-liquide et ainsi représenter la loi de **Jurin** [7].

$$h_e = \frac{2\gamma \cos \theta}{\Delta\rho g r} = a^2 \frac{\cos \theta}{r} \quad (1.74)$$

la quantité a est appelée constante capillaire: $a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho g}}$

Il est à noter que dans le cas d'un liquide dont l'angle de contact est supérieur à $\frac{\pi}{2}$, ce qui correspond alors à un liquide non mouillant face à la surface en présence, le traitement mathématique reste identique, mais nous assistons à une dépréciation du liquide dans le capillaire (Figure 1. 29).

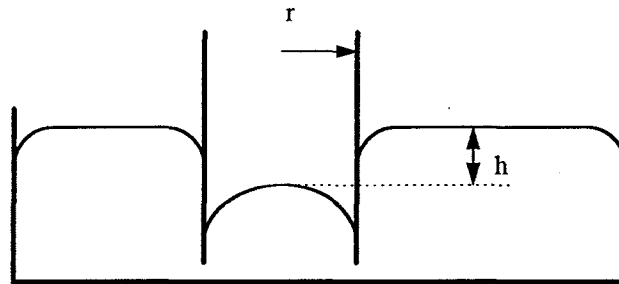


Figure 1. 29 : dépréciation capillaire

- résolutions exactes du problème: écart par rapport à la sphéricité du ménisque intérieur

Le traitement précédent suppose une forme sphérique du ménisque. Un traitement exact de la montée capillaire peut être envisagé en tenant compte de l'écart par rapport à une sphéricité totale du ménisque en tout point de la surface du liquide dans le capillaire.

Nous notons y la hauteur du liquide dans le capillaire de rayon r en tout point x de sa surface dans le tube (Figure 1. 30).

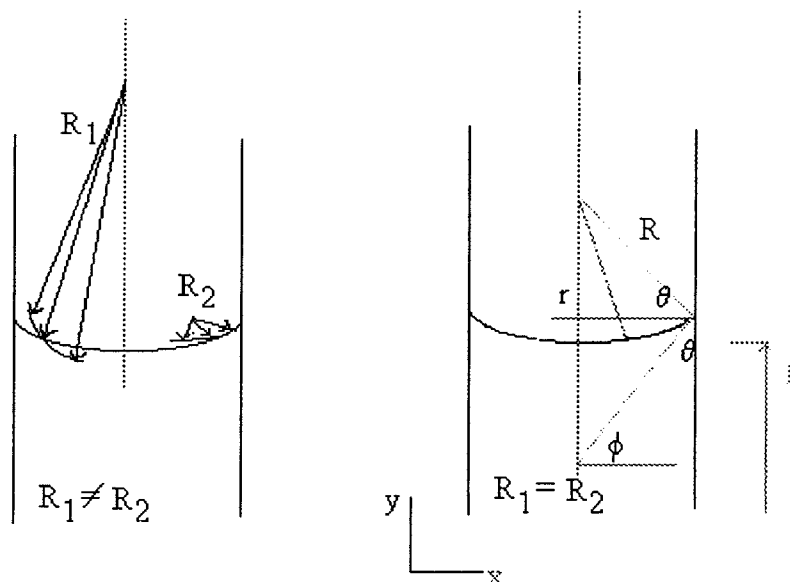


Figure 1. 30 : ménisque en figure de révolution dans un capillaire

Dans ce cas, l'écriture des rayons de courbure R_1 et R_2 données par l'équation (1. 39) est intégrée dans l'équation de Laplace (1. 44), et l'égalité de la pression gravitationnelle et celle défini par Laplace s'écrit rigoureusement:

$$\Delta\rho g y = \gamma \left[\frac{\frac{d^2y}{dx^2}}{\left(1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{dy}{dx}}{r \left(1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (1. 75)$$

Cette équation ne possédant pas de solution générale explicite reliant h aux paramètres physico-chimiques du liquide et du capillaire va être simplifiée par différents auteurs à des cas particuliers.

- **Lord Rayleigh [45] et Bayramli [46]** ont mis l'équation précédente sous la forme compacte:

$$\bar{y} = \frac{1}{\bar{x}} \frac{d(\bar{x} \sin \Phi)}{d\bar{x}} \quad (1. 76)$$

où la barre signifie que les quantités ont été rendues sans dimension par multiplication de $\sqrt{2/a}$

Une résolution analytique est proposée par **Lord Rayleigh** [45] dans le cas où $r \ll h$:

$$a^2 = r \left(h + \frac{r}{3} - \frac{0.1288 r^2}{h} + \frac{0.1312 r^3}{h^2} \dots \right) \quad (1.77)$$

Le premier terme de la suite donne l'équation élémentaire (1.74) reliant la hauteur finale d'un liquide totalement mouillant dans un capillaire de rayon r . Les termes suivants apportent une correction quant à l'écart par rapport à une sphéricité parfaite.

• Le cas général a été résolu par **Bashforth** et **Adams** [47] et **Sugden** [48], en utilisant une méthode itérative appliquée à une figure de révolution. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.2. Les deux rayons de courbure R_1 et R_2 du ménisque sont égaux au centre du tube capillaire, l'on note ce rayon de courbure commun b . Tandis qu'en chaque autre point du ménisque, la différence de pression est donnée par $\Delta \rho g z$, où $z = y - h$. L'équation de Laplace se réécrit :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g z + \frac{2\gamma}{b} \quad (1.78)$$

Cette équation est résolue sous la forme adimensionnelle :

$$\frac{1}{R_1/b} + \frac{\sin \phi}{x/b} = \beta \frac{z}{b} + 2 \quad (1.79)$$

avec

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d \sin \Phi}{dx} = \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}}$$

$$\beta = \frac{\Delta \rho g b^2}{\gamma} = \frac{2b^2}{a^2}$$

r/a	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2.0	0.384	355	327	301	276	252	229	206	185	166
3.0	149	133	119	107	097	088	081	074	067	061
4.0	056	051	047	043	039	035	031	028	025	022
5.0	020	018	017	015	014	012	010	009	008	007
6.0	006	006	005	004	004	003	003	003	002	002

tableau 1. 2 : résolution de Sugden de l'équation (1. 79) pour angles de contact nuls traduisant r/b en fonction de r/a .

3.2.2. dynamique de la montée capillaire

L'étude de la dynamique de la montée capillaire par Washburn [43] a pour base la loi de Poiseuille (paragraphe B. 2.2.2.) qui traduit le débit volumique q_v d'un fluide visqueux en écoulement laminaire permanent dans une conduite cylindrique de rayon r . La pression est alors celle appliquée aux extrémités du tube.

$$q_v = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta l} \tag{1. 65}$$

La différence de pression dans le cas du mouillage capillaire va être engendrée par les forces en présence. Elle s'écrit:

$$\Delta P = \Delta P_{\text{Laplace}} - \Delta P_{\text{gravitationnelle}} \tag{1. 80}$$

Et se développe comme suit:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} - \Delta\rho gh = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \left(1 - \frac{h}{h_e}\right) \tag{1. 81}$$

où h est la hauteur du ménisque au temps t
 h_e est la hauteur finale du liquide à l'équilibre

Si l'on note $\bar{V} = \frac{dh}{dt}$, la vitesse moyenne de montée du liquide dans le tube capillaire de rayon r , nous pouvons exprimer le débit q_v par $\bar{V} \pi r^2$, et réécrire l'équation (1. 65) sous la forme:

$$h dh = \frac{1}{4} \frac{r \gamma \cos \theta}{\eta} \left(1 - \frac{h}{h_e}\right) dt \quad (1. 82)$$

- aux temps courts ($h \ll h_e$)

L'équation (1. 82) s'intègre en une loi de progression diffusive:

$$h^2 = Dt \quad (1. 83)$$

où D est appelé coefficient de diffusion et vaut:

$$D = \frac{r \gamma \cos \theta}{2 \eta} \quad (1. 84)$$

- d'une manière générale, $\forall t$:

l'équation (1. 82) s'intègre pour donner l'équation de Lucas-Washburn [43].

$$h_e \operatorname{Log} \frac{h_e}{h_e - h} - h = \frac{r^2}{4a^2} \frac{\gamma}{\eta} \cos \theta t \quad (1. 85)$$

où

a : est la constante capillaire (paragraphe B 3.2.1.)

La hauteur du ménisque aux temps longs ($h \rightarrow h_e$) peut se mettre sous la forme d'une loi exponentielle:

$$h = h_e \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \text{ avec } \tau = 4 \frac{a^4 \eta}{\gamma r^3} \cos \theta \quad (1. 86)$$

- équation hydrodynamique générale

L'équation de Washburn [43] est basée sur l'approximation d'états quasi-permanents. De ce fait les notions d'énergie cinétique et de travail aux parois du capillaires sont ignorées. La conséquence est de rendre l'équation de Washburn inadaptée pour une étude dynamique aux temps extrêmement courts lorsque le liquide évolue rapidement avec le temps et la hauteur de pénétration capillaire.

L'équation hydrodynamique rigoureuse décrivant la pénétration spontanée d'un liquide dans un capillaire vertical a été donnée par plusieurs auteurs [49] et [50]:

$$\left(h + \frac{7}{6}r\right) \frac{d^2h}{dt^2} + 1,225 \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 + \left(\frac{8\eta}{\Delta\rho r^2}\right) \frac{dh}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{2\gamma_L \cos\theta}{r} - \Delta\rho g h\right) \quad (1.87)$$

Cette équation a été résolue numériquement en supposant malgré tout que l'angle de contact était constant [49].

De plus, nous pouvons montrer qu'aux temps très courts, $t \rightarrow 0$ et $h \rightarrow 0$, il apparaît bien une dérivée nulle $\frac{dh}{dt} = 0$. Cette relation n'est pas respectée à travers l'équation de

Washburn puisque dans les mêmes conditions, $\frac{dh}{dt} \rightarrow \infty$: marquant nettement la différence aux temps courts (Figure 1.31). Pour les temps plus longs, les deux équations convergent.

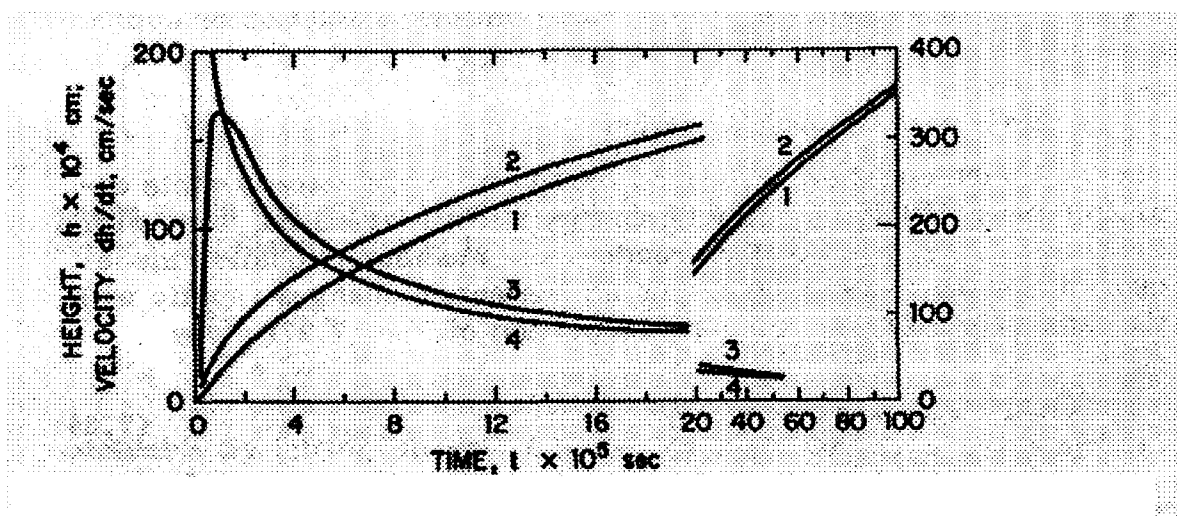


Figure 1.31 : tracé de la cinétique d'ascension d'un liquide ($\eta = 1$ mPa.s, $\rho = 1$ et $\gamma \cos\theta = 50$) dans un capillaire vertical de rayon égal à 0,01 mm. Les courbes (1) et (2) représente h en fonction du temps respectivement d'après la résolution de l'équation générale (1.87) et l'équation de

Washburn (1. 85). Les courbes (3) et (4) représentent cette fois, $\frac{dh}{dt}$ en fonction du temps.

- effet de la dynamique sur l'angle de contact

L'angle de contact ne bénéficie pas d'une valeur constante lors du mouillage capillaire spontané, mais varie avec le temps lors du mouvement du liquide dans le capillaire. Les études de **Holmes** [51] et **Newman** [52] portant sur la dynamique de l'angle de contact θ , ont abouties à une relation le reliant à l'angle de contact au temps zéro θ_0 et à l'équilibre θ_e . Cette relation est décrite par **Newman** [52] sous la forme:

$$\cos\theta = \cos\theta_e (1 - a e^{-ct}) \quad (1. 88)$$

où les constantes sont définies:

$$a = 1 - \frac{\cos\theta_0}{\cos\theta_e}$$

$$c = \frac{\gamma_L}{\eta}$$

η : viscosité du liquide

γ_L : tension superficielle du liquide

La relation traduisant la dynamique de mouillage capillaire d'un liquide (où $\theta < \pi/2$) exploitée par Washburn s'écrit alors dans le cas général:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2}{8\eta h} \left[\frac{2\gamma_L \cos\theta_e (1 - a e^{-ct})}{r} - \Delta\rho g h \right] \quad (1. 89)$$

Cette équation ne possède pas de solution simple. Elle n'est résolue que dans des cas particuliers tels: les temps très courts et très longs, ou dans le cas de fins capillaires.

La représentation des temps intermédiaires nécessite une approximation telle que celle effectuée pour un capillaire horizontal [52] et où l'équation (1. 89) s'intègre pour donner:

$$h^2 = \frac{r\gamma_L \cos\theta_e}{2\eta} \left[\left(t - \frac{a}{c} \right) + \frac{a e^{-ct}}{c} \right] \quad (1. 90)$$

C. Capillarité dans les milieux poreux

1. Présentation et structures

Le mouillage capillaire dans les milieux poreux regroupe un vaste domaine d'applications technologiques, dont les plus importantes sont la récupération des pétroles, l'imprégnation de milieux aussi divers que les textiles [53], le bois ou le papier. La maîtrise de ce processus est donc d'une importance cruciale.

La complexité du réseau de canalisation résidant au sein du milieu et les phénomènes d'hystérésis qui en découlent [54] et [55], rendent la modélisation du mouillage capillaire difficile à aborder.

Les paramètres physico-chimiques doivent être parfaitement connus afin de refléter la réalité du processus. D'ailleurs le terme "percolation" a été introduit par le mathématicien anglais Hammersley [56] en 1957 pour décrire le passage d'un fluide à travers un milieu poreux.

La thermodynamique de mouillage capillaire dans les milieux poreux est par conséquent étudiée de façon tout aussi bien théorique, qu'expérimentale.

Le mouillage spontané dans un milieu poreux sous l'influence des forces capillaires a fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles certaines font référence à des supports textiles.

Le principe de mesure d'un poids de liquide présent sur le milieu d'étude lors du mouillage spontané, établi par **Wilhelmy** [57], est repris par de nombreux auteurs afin d'en dégager les paramètres thermodynamiques du mouillage capillaire. **You-Lo Hsieh** [58] étudie, au moyen d'une microbalance, la masse d'un liquide pénétrant dans un multifilament. Cette mesure est corrélée avec le volume des pores définis par l'espacement entre chaque monofilament. Ce volume est déterminé à l'aide de techniques expérimentales connues, telles que le porosimètre au mercure [59], mais il n'est pas rendu compte des connexions entre les différents pores, qui elle traduit la perméabilité du milieu. **Gauvin et al** [60] définissent la perméabilité comme étant "la propriété d'un matériau poreux qui caractérise la facilité avec laquelle un fluide s'écoule à travers ce matériau sous l'effet d'un gradient de pression". Dans le cas du mouillage spontané, la différence de pression est celle définie par Laplace.

La complexité des connexions entre les pores et de leur géométrie est généralement intégrée au sein d'une constante caractéristique du milieu.

Cette constante est déterminée par l'étude dynamique du mouillage capillaire au sein du milieu poreux. Elle permet de déterminer soit l'énergie de surface du liquide au sein du

fil [61], [62] et [63], ou soit l'angle de contact à l'avancée, par comparaison avec un liquide mouillant de référence dans le même milieu [64] et [65].

Certains auteurs présentent un modèle théorique basé sur l'écoulement d'un liquide newtonien dans un milieu poreux dit "isotropique", et tentent de le valider à travers le comportement expérimental du mouillage capillaire dans un ensemble de filaments [66] et [67]. La thermodynamique du mouillage participe pour une part importante à l'étude expérimentale, dont la complexité du milieu rend la validation théorique du mouvement de liquide difficilement exploitable [68].

Tout en se rattachant à la structure de fibres de carbone, **Powell** étudie la dynamique d'imprégnation de liquides, suivant l'axe des fibres [69] et de façon transverse [70].

Les systèmes expérimentaux utilisant des mesures de capacité permettent également d'étudier la dynamique de mouillage de milieux poreux tels que les mèches [71] ou les multifilaments continus [72].

L'utilisation de capteurs visuels sur des milieux textiles est abordée par **Montgomery** [73] et **Hodgson** [74] qui mesure la hauteur atteinte par le liquide sous l'effet de la capillarité, sur du papier (cellulose). **Miller** [65] quant à lui s'y emploie dans le cadre d'une étude portant sur la pénétration de liquide dans un milieu poreux constitué par des billes d'énergies de surface différentes.

2. Les multifilaments

2.1. mouillage capillaire dans un multifilament

2.1.1. modèles proposés: théorie

- capillarité statique: position à l'équilibre.

La hauteur z atteinte par un ménisque (avec $\theta = 0$) de courbure R dans un tube est donnée par la loi de Jurin [7], au moyen de la relation:

$$z = \frac{a^2}{R} \quad (1.91)$$

où

R : est le rayon de courbure vertical juste au dessus du ménisque.

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma_L}{\rho g}} \text{ est la constante capillaire}$$

Princen [75] a développé un modèle relatif à la capillarité entre deux cylindres de rayon r .

La hauteur de liquide z atteinte à l'équilibre entre les deux cylindres parallèles et distants de $2d$ est alors écrite:

$$\frac{z}{r} = \frac{a^2}{2r^2} \frac{r}{R} \quad (1.92)$$

Le rapport $\frac{r}{R}$ fait partie des résolutions numériques formulées par **Sudgen** [48] obtenu au moyen de l'équation traduisant la courbure R_2 d'un ménisque liquide dans un capillaire de rayon r , en fonction de l'angle de contact θ .

Princen [76] détermine ces expressions dans différents cas en écrivant l'égalité entre les forces gravitationnelles et les forces de surface qui s'appliquent au liquide en ascension entre les cylindres.

L'expression analytique est relativement complexe, et a été résolue par ordinateur avec la méthode d'approximation successives.

Nous présentons ici les résultats obtenus par **Princen**, dans le cas de trois cylindres, quatre cylindres et d'arrangements hexagonaux et carrés de multifilaments parallèles et équidistants.

Parallèlement, les résultats sont comparés à ceux obtenus en assimilant l'espace interfilaments à un capillaire cylindrique de rayon r_i , inscrit à l'intérieur des filaments (Figure 1. 32).

Trois cylindres parallèles équidistants

Lorsque l'on présente 3 bâtonnets identiques, distants de $2d$, à la surface d'un liquide, le liquide monte spontanément dans l'espace délimité par les cylindres (Figure 1. 32) et atteint une certaine position d'équilibre.

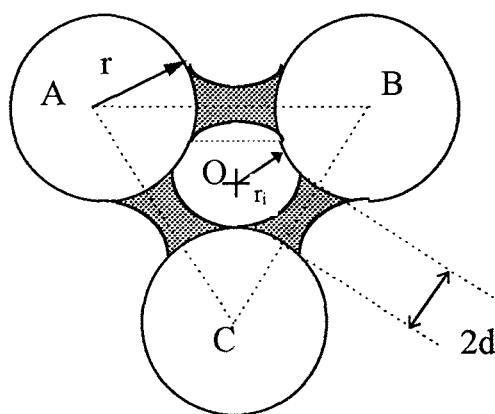


Figure 1. 32 : coupe horizontale.

Cette position d'équilibre est décrite par une hauteur z_2 correspondant au niveau de liquide entre deux cylindres et une hauteur z_3 correspondant au niveau de liquide au centre des trois cylindres (Figure 1. 33. a et b).

Suivant ce modèle, le mouillage capillaire est fonction de la distance $2d$ séparant chacun des cylindres.

Pour de très faibles séparations, les cylindres sont quasiment collés, la hauteur de liquide z_3 devient alors négligeable devant celle entre deux cylindres. En d'autres termes, l'existence du troisième cylindre n'influence pas la hauteur du ménisque z_2 .

Lorsque la distance d entre les cylindres atteint une distance critique, notée $2d_{tr}$, le phénomène capillaire n'est plus décrit que par z_3 ($z_2 = z_3$) (Figure 1. 34. a et b).

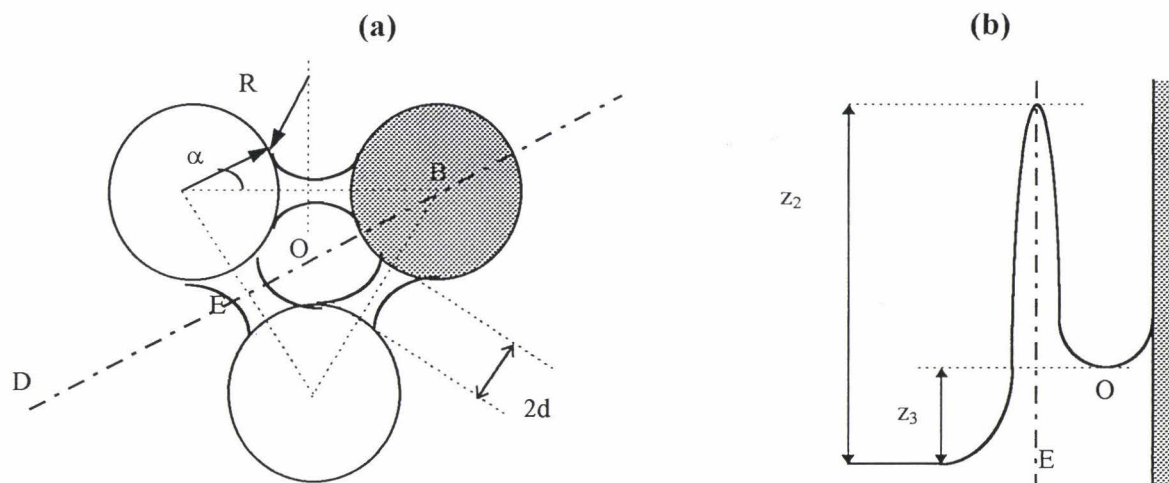


Figure 1. 33 : (a) coupe pour $d < d_{tr}$ et (b) coupe verticale suivant DEB pour $d < d_{tr}$

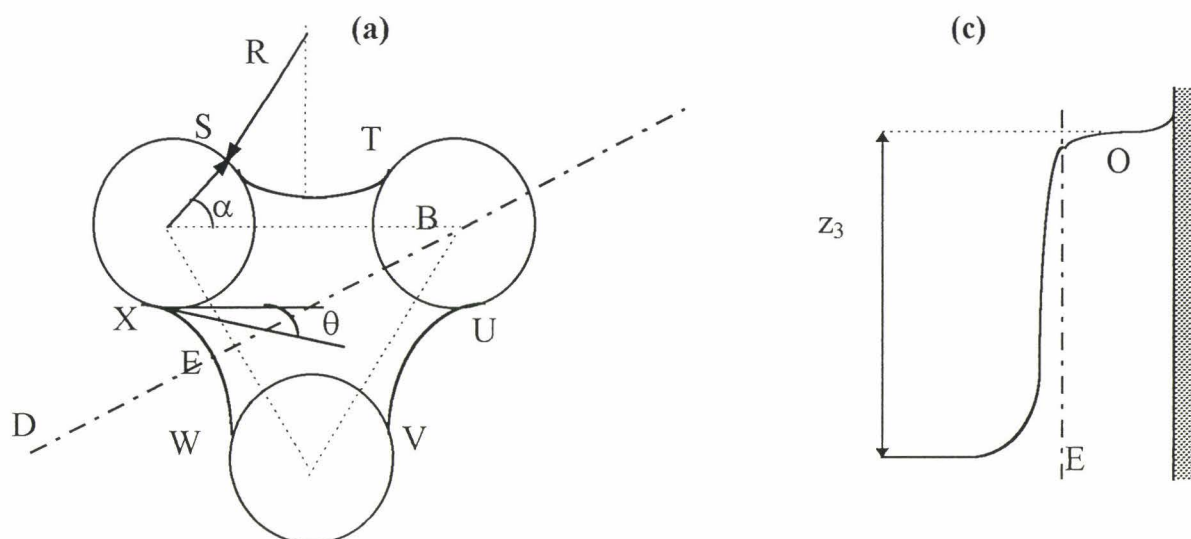


Figure 1. 34 : (a) coupe pour $d > d_{tr}$ et (b) coupe verticale suivant DEB pour $d > d_{tr}$

Princen exprime le rayon de courbure R au point de contact solide-liquide-vapeur et l'angle α entre la ligne de contact de liquide reliant deux cylindres, par la relation:

$$\frac{R}{r} = \frac{1 + \frac{d}{r} - \cos \alpha}{\cos(\theta + \alpha)} \quad (1.93)$$

avec

θ angle de contact solide-liquide

Une étude similaire a été effectuée par **Bashforth et Adams** [47] sur la capillarité dans un tube en fonction de la forme du ménisque, pour des rayons de courbures similaires. Ces données peuvent être appliquées à l'exemple précédent.

La Figure 1. 35 montre que pour une valeur limite de d/r , la hauteur de liquide décrite par z_3 pour trois cylindres est très proche de celle décrite par z_i dans un cylindre inscrit, dont l'expression du rayon r_i du cercle inscrit s'écrit:

$$\frac{r_i}{r} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{d}{r} + \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \quad (1. 94)$$

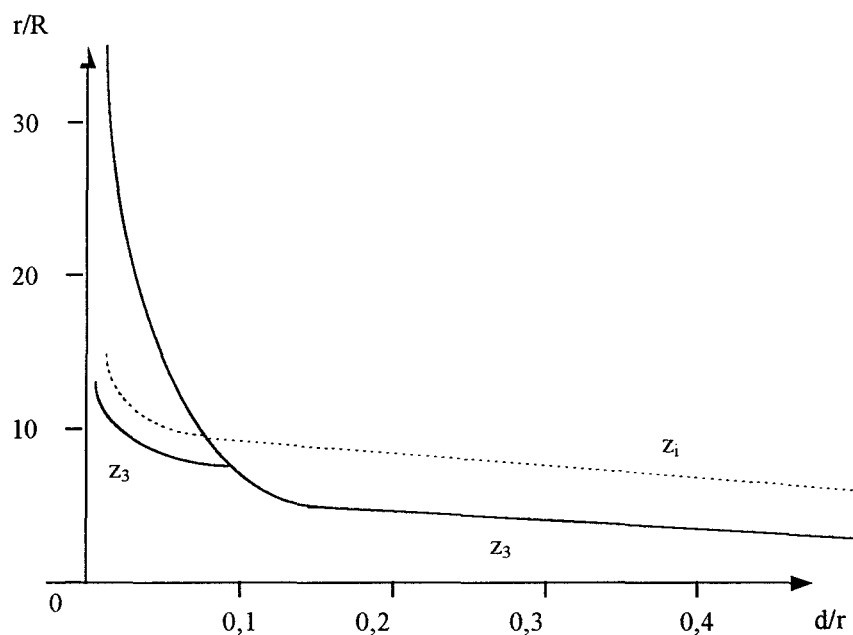


Figure 1. 35 : montée capillaire entre trois cylindres [76]

Quatre cylindres parallèles équidistants

Une analyse du même type que celle adoptée pour trois cylindres portant sur la surface A couverte par le liquide au sein de quatre cylindres, permet également de dégager deux cas d'étude:

lorsque $d < d_{tr}$, la capillarité est caractérisée à l'aide de z_2 et z_4 (Figure 1. 36.a et b).

lorsque $d > d_{tr}$, la capillarité est caractérisée uniquement à l'aide de z_4 (Figure 1. 37. a et b).

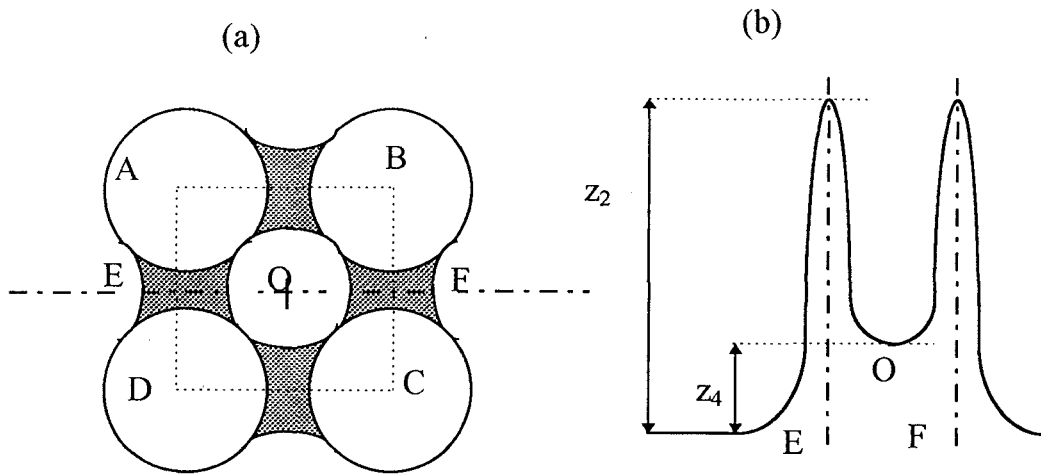


Figure 1. 36. si $d < d_{tr}$: (a) coupe horizontale et (b) coupe verticale suivant EOF

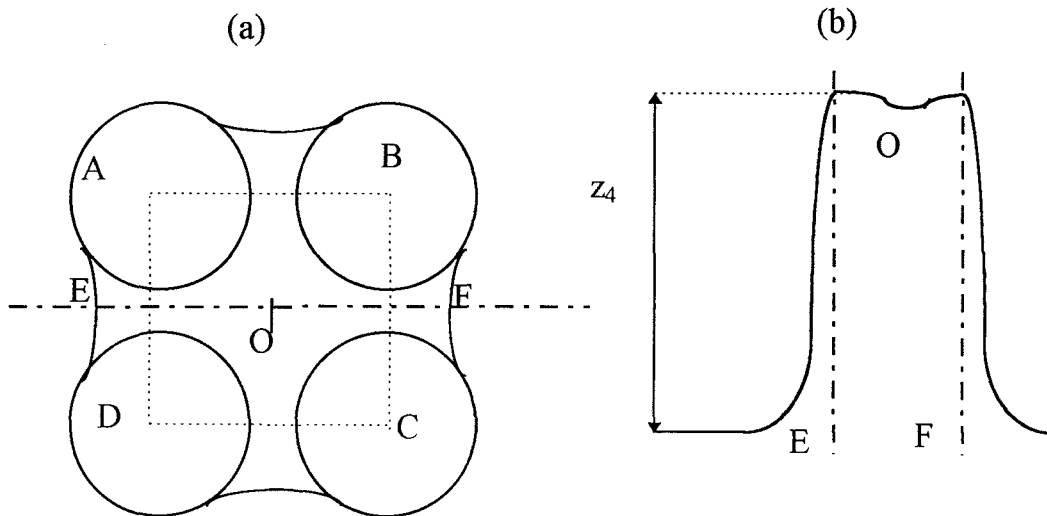


Figure 1. 37 : si $d > d_{tr}$: (a) coupe horizontale et (b) coupe verticale suivant EOF

La capillarité au sein de quatre cylindres est par conséquent modélisée à l'aide d'une expression reliant r/R_4 à d/r pour différents angles de contact solide-liquide

La Figure 1. 38 montre que pour une valeur limite de d/r , la hauteur de liquide décrite par z_4 pour quatre cylindres est très proche de celle décrite par z_i dans le cylindre inscrit au sein des quatre bâtonnets dont le rayon s'écrit en fonction de considérations géométriques:

$$\frac{r_i}{r} = \sqrt{2} \frac{d}{r} - \sqrt{2} - 1 \quad (1.95)$$

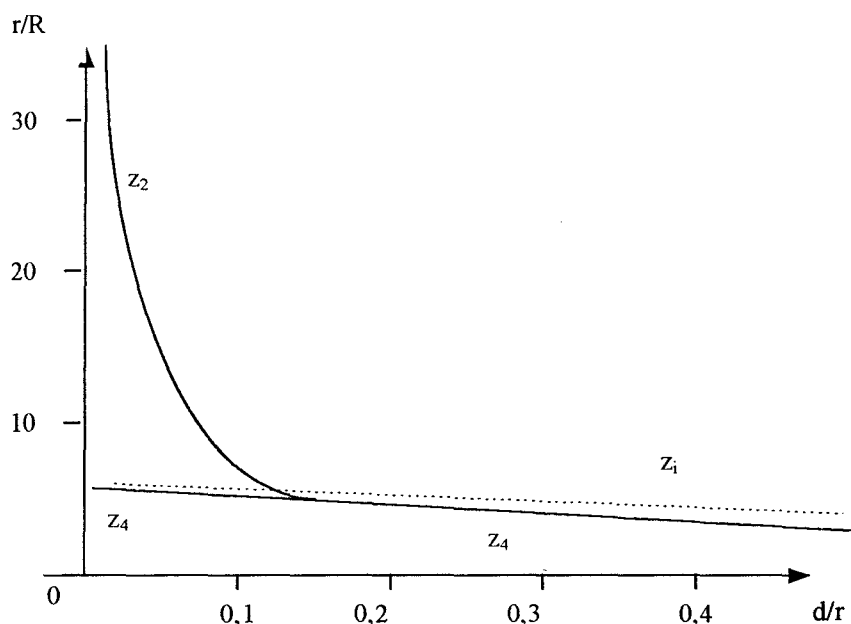


Figure 1. 38 : montée capillaire entre quatre cylindres [76]

multicylindres parallèles équidistants

La description du mouillage capillaire statique pour deux, trois puis quatre cylindres équidistants, découle sur l'application à la montée capillaire au sein de multicylindres, en considérant un compactage des cylindres soit hexagonal (Figure 1. 39 a), soit carré (Figure 1. 39 b).

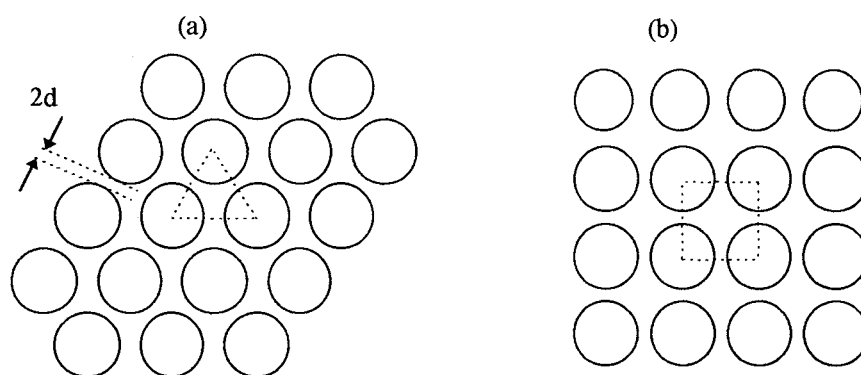


Figure 1. 39 : (a) coupe horizontale de multicylindres en compactage hexagonal et (b) coupe horizontale de multicylindres en compactage carré

On retrouve avec ces deux types de réseaux des résultats similaires aux précédents:

Les résultats obtenus pour R2 et R3 sont les mêmes qu'avec trois cylindres pour le réseau hexagonal, R2 et R4 obtenus avec quatre cylindres s'appliquent aussi au réseau carré (Figure 1. 40 et Figure 1. 41)

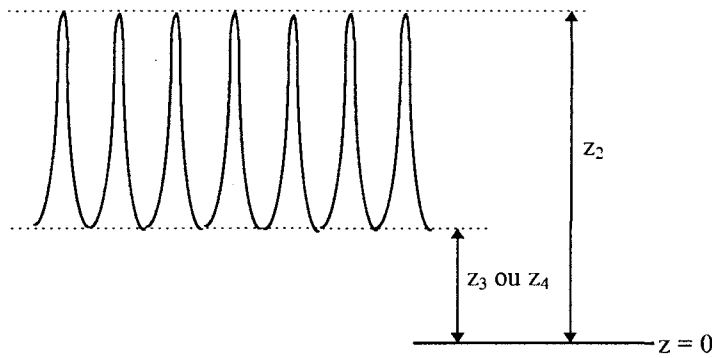


Figure 1. 40 : profil de l'interface en section verticale des compactages hexagonaux et carré de cylindres dont la distance de séparation $d < d_t$

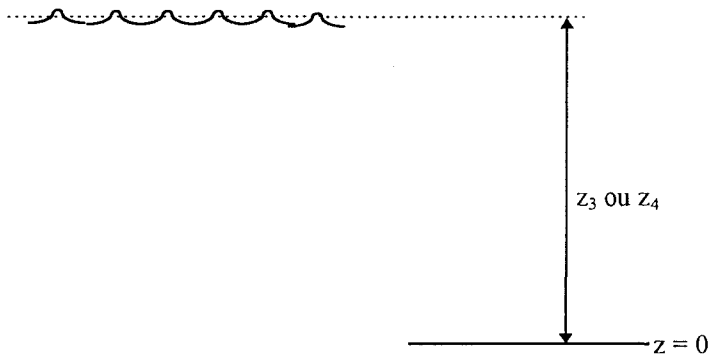


Figure 1. 41 : profil de l'interface en section verticale des compactages hexagonaux et carré de cylindres dont la distance de séparation $d > d_{tr}$

Les expression de z_3 et z_4 se simplifient et l'on obtient:

$$\text{Pour le réseau hexagonal: } \frac{z_3}{r} = \frac{a^2}{2r^2} \frac{\pi \cos \theta}{\left(1 + \frac{d}{r}\right)^2 \sqrt{3} - \frac{\pi}{2}} \quad (1. 96)$$

$$\text{Pour le réseau carré: } \frac{z_4}{r} = \frac{a^2}{2r^2} \frac{\pi \cos \theta}{2\left(1 + \frac{d}{r}\right)^2 - \frac{\pi}{2}} \quad (1. 97)$$

Ce modèle à l'équilibre montre l'importance des connexions (distance d) sur l'homogénéité de la hauteur du liquide. Les valeurs de connexions critiques varient de $d/r = 0,01$ à $d/r = 0,15$ selon l'arrangement des filaments et la valeur de l'angle de contact θ [76].

Cependant ce modèle théorique s'applique uniquement aux réseaux de filaments réguliers, et ne tient pas compte des forces qui tendent à rapprocher les filaments entre eux. Enfin, il ne permet pas de décrire la dynamique de la montée capillaire.

- capillarité dynamique.

Les études dynamiques du mouillage capillaire dans un fil ont pour base générale une structure multifilamentaire très compacte. En d'autres termes, la distance séparant chacun des monofilaments n'est pas un paramètre, et on lui préfère alors un facteur de forme ou de porosité.

Kamath [72] étudie la dynamique de capillarité dans des filaments textiles. Il assimile la structure des pores à celle obtenue avec un fil très compact (Figure 1. 42). Les multifilaments se disposent de façon hexagonale et par conséquent, les pores sont tous de sections triangulaires dont les côtés sont concaves. En suivant ce modèle théorique, la taille des pores est directement proportionnelle au diamètre des monofilaments puisque géométriquement, le périmètre d'un pore est égal au quart de celui d'un monofilament.

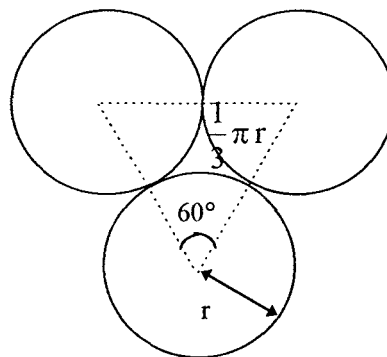


Figure 1. 42 : géométrie d'un pore dans un compactage hexagonal.

Aström [66] considère également lors de son étude dynamique de liquides newtoniens au sein de fibres alignées un modèle de compactage des monofilaments analogue à celui de **Princen** [76], en l'occurrence un compactage hexagonal ou carré.

La dynamique suivie est celle établie par Lucas [44] et Washburn [43], dans le cas où la pression capillaire est donnée par l'équation de Laplace et la résistance due à la viscosité du liquide fournie par l'équation de Poiseuille. En considérant dans la mise en équation n capillaires de rayons r , on écrit:

$$n \pi r^2 \frac{dh}{dt} = \frac{n \pi r^4}{8 \eta h} \left(\frac{2\gamma \cos\theta}{r} - \rho g h \right) \quad (1. 98)$$

où

h est la hauteur de liquide au sein du fil à un instant t

γ est la tension superficielle du liquide

η est la viscosité du liquide

ρ la densité du liquide

g est l'accélération de la pesanteur

Aux temps courts, la force gravitationnelle peut être négligée devant la force de Laplace et l'équation précédente s'intègre:

$$h = \left(\frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (1. 99)$$

La dynamique de mouillage capillaire dans un fil, dont la porosité est traduite par r , devient ainsi identique à la dynamique de mouillage dans un unique tube capillaire de rayon r .

2.1.2. limites du problème

Le fil comme la plupart des milieux poreux ne bénéficie pas d'une section de pore constante. On considère que le principe dynamique donné par Washburn est conservé:

$$h = \left(\frac{\gamma r \cos\theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} = D \cdot t^{1/2} \quad (1. 100)$$

où

D est le coefficient de diffusion du liquide.

Mais on associe au coefficient de diffusion du liquide un facteur caractérisant la géométrie des pores au sein du fil. Powell [70] généralise l'écriture du coefficient de diffusion sous la forme:

$$D = D' \left(\frac{\gamma \cos\theta}{\eta} \right)^{1/2} \quad (1. 101)$$

où

D' est une constante qui dépend de la géométrie des pores.

D'autres auteurs exploitent la notion de perméabilité introduite en 1958 par **Darcy** lors de l'étude d'un écoulement d'eau à travers un filtre de sable constituant un milieu poreux. L'équation traduisant le débit volumique Q d'un écoulement en milieux poreux est appelée communément, loi de Darcy, et permet de définir phénoménologiquement la perméabilité en terme de quantité mesurable [77]:

$$Q = K \frac{A \Delta P}{\eta \Delta l} \quad (1. 102)$$

avec:

K : perméabilité spécifique du milieu poreux (m^2)

A : section de l'écoulement (m^2)

ΔL : longueur d'écoulement (m)

ΔP : perte de charge de l'écoulement (Pa)

Miller [55] et **Ghali** [78] intègrent dans le coefficient de diffusion capillaire, la perméabilité du milieu K et la surface par unité de volume du milieu.

La perméabilité K est alors définie comme le carré du diamètre moyen des pores du matériau.

Comme le remplissage sur une section de fil ne peut être homogène, **Ghali** [79] utilise la saturation S pour définir l'état de remplissage du fil à un instant donné. Ce terme est défini comme la fraction de pores remplies de liquide. Ainsi, une saturation de 100% traduit un remplissage total des pores par le liquide. Et la mise en équation de la saturation S en fonction de la hauteur de mouillage s'avère être un modèle à vérifier.

Marmur [80] montre que dans le cas où l'on étudie le mouillage capillaire d'un milieu poreux de faible épaisseur, tel que le fil textile ou le papier, le liquide se dirige vers la surface extérieure du milieu. Ce phénomène est identique à celui de la pénétration de liquide dans un capillaire de surface perforée, et il est qualifié "d'effet de réorientation". Il a également réalisé d'autres études qui ont montré l'importance de la taille du réservoir sur la cinétique de capillarité. Une petite goutte pénétrera plus rapidement à cause de la pression due à la courbure de sa surface.

2.2. caractérisation des multifilaments

Nous énumérons dans cette partie les principales caractéristiques des fibres textiles. Après sa fabrication la fibre apparaît imparfaite, mais doit correspondre à une demande définie à travers son utilisation, que ce soit dans le domaine de l'habillement ou des fournitures.

Les fibres sont dans un premier temps divisées en deux groupes de base, les fibres naturelles d'une part et les fibres artificielles d'autre part. Ces deux catégories sont ensuite elles-mêmes subdivisées (Tableau 1. 3).

Les fibres naturelles sont classées suivant leurs origines.

Les groupes représentatifs des fibres artificielles tiennent compte essentiellement de la base polymère.

Tableau 1. 3 : classification générale des fibres [81]

les fibres naturelles		
cellulosique	protéinique	minérale
coton	laine	asbestos
lin	soie	
jute	mohair	
sisal	cashmire et autre fibres animales	

les fibres artificielles			
régénérée	modifiée	synthétiques	minérale
viscose rayonne	cellulose diacetate	polyamide	verre
	cellulose triacetate	polyester	acier
		polyacrylique	carbone
		polyolefine	
		polyvinylique	
		élastane	

2.2.1. propriétés de la fibre

La mesure d'ascension capillaire qui sera élaborée par la suite tiendra compte des différentes propriétés du multifament [81].

- dimensions de la fibre

Les dimensions comptent parmi les plus importantes caractéristiques de la fibre.

a. finesse de la fibre

La finesse ou *coarseness* représente la section circulaire de la fibre. Elle peut s'exprimer de différentes façons.

⇒ Lorsque la fibre est de section circulaire (c'est le cas des fibres artificielles extrudées et de la laine), on mesure le diamètre du monofilament en micromètres.

⇒ Lorsque la fibre est de section circulaire irrégulière, la finesse peut traduire une masse par unité de longueur appelée masse linéique ou titre de la fibre, exprimée par:

$$\frac{\text{masse}}{\text{longueur}} = (\text{surface de la section circulaire}) * (\text{densité de la fibre})$$

⇒ La finesse peut être traduite par une différence de débit d'air circulant à travers une masse connue de fibre échantillonnale. Cette expression de la finesse s'applique à des fibres dont les dimensions en section du multifilament sont très irrégulières suivant la longueur.

b. titre

La densité linéaire T d'une fibre est par définition: la masse en grammes de 1000 mètres de fibre. Elle est exprimée en Tex, ou en Denier qui est la masse en gramme de 9000 mètres de fibres.

c. relation entre la section effective d'une fibre et son titre

Une fibre ne présentant pas une section circulaire régulière ou constante s'en voit attribuée une, dite effective de par sa densité linéaire T. La relation entre le diamètre effectif δ , la densité d de la fibre et T, s'écrit [81]:

$$\delta = \sqrt{\left(\frac{T}{10^7 d}\right) \frac{4}{\pi}} \quad (1. 103)$$

avec

d: densité de la fibre

T: titre de la fibre exprimée en dTex

Pour une fibre de masse linéique 1,2 dTex et de masse volumique 1350 kg.m^{-3} , on trouve un diamètre effectif $\delta = 10,6 \text{ }\mu\text{m}$.

- propriétés optiques de la fibre

Ces propriétés optiques intègrent les principes de réfraction et de réflexion interne et externe de la lumière.

La réfraction dépend des caractéristiques du polymère avec lequel est élaborée la fibre.

La réflexion dépend essentiellement de la taille de la section et de la nature de la surface.

a. pouvoir lustrant (brillant)

La fibre apparaît lustrée lorsque les rayons réfléchis en surface de la fibre et en son sein sont émis dans le même sens [81].

Par conséquent, une fibre possédant une section circulaire constante et régulière apparaîtra plus lustrée qu'une fibre irrégulière (Figure 1. 43 a). Une fibre possédant une surface lisse apparaîtra plus lustrée (Figure 1. 43 b).

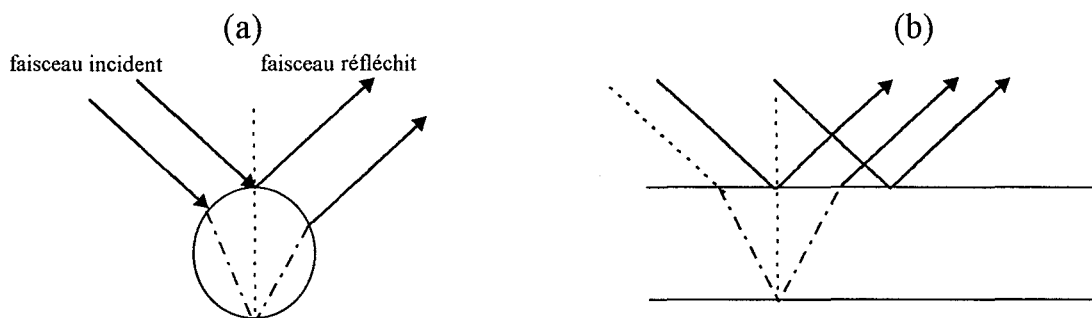


Figure 1. 43 : fibres lustrées de par sa section circulaire (a) et sa surface lisse (b)

Ce phénomène trouve son importance auprès de la teinture de la fibre. La surface réfléchit la lumière blanche et tend à atténuer la couleur qui a été imposée lors de la teinture de la fibre.

b. relation entre la finesse de la fibre et son lustre

Nous pouvons expliciter l'augmentation du pouvoir lustrant de la fibre à travers celle de la surface. Nous rappelons que la finesse est en relation avec la section d'une fibre (en général, son diamètre).

Considérons une simple fibre supposée cylindrique, de diamètre D (de longueur l) et de même section que 5 fibres de diamètre d (de longueur l). Ceci se traduit par: $d = \frac{D}{\sqrt{5}}$. La

surface du monofilament sur une portion l , est $\sqrt{5}$ fois inférieure à celle des fibres sur une même distance. Le raisonnement est le suivant : si nous utilisons plus de fibres dans un multifilament, il y aura plus de points de réflexion (même si tout les monofilaments ne sont pas visibles) et de ce fait le pouvoir lustrant s'en trouvera accentué.

En guise d'application basée sur ce principe, le taux de coloration d'un ensemble de monofilaments doit être accru lorsque l'on augmente la surface par une simple subdivision en monofilaments de sections inférieures.

c. délustrants

Afin d'éviter ce phénomène de brillance (*bright fibres*), particulièrement gênant après teinture, on délustré la fibre lors de sa fabrication pour obtenir une fibre dite *matt*.

Le principe implique d'introduire durant le processus d'extrusion de petites particules inertes qui vont réduire les points de réflexion communs en surface et augmenter la réflexion diffuse (Figure 1. 44). Ces particules sont généralement à base d'oxyde de titane, dont le diamètre est à peu près de $0,8 \mu\text{m}$ et dans des proportions de 1 à 2%.

Ces particules se retrouvent distribuées aussi bien en surface qu'en masse. L'un des inconvénients de cette application délustrante se ressent sur le matériau fini puisqu'il se voit plus abrasif et souffre d'une perte de résistance de l'ordre de 5%.

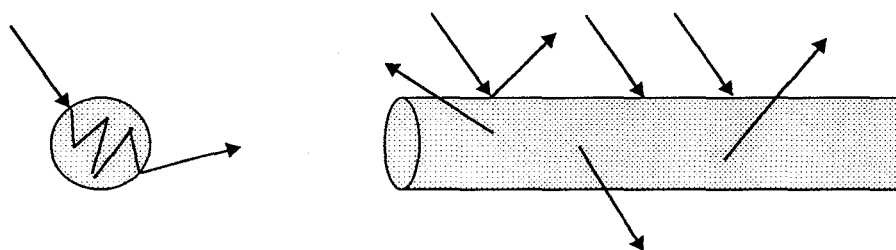


Figure 1. 44 : effet délustrant

d. indice de réfraction de la fibre

Bien que les fibres soient décrites comme transparentes, leurs propriétés optiques ne sont pas uniformes dans toutes les directions de l'espace. Par conséquent, nous considérons suivant l'axe de la fibre (Figure 1. 45), un indice de réfraction parallèle à cet axe, noté n_p , et un autre indice pris sur sa normale, noté n_n . La différence $n_p - n_n$ constitue une mesure de biréfringence. A titre d'exemple, le verre possède les mêmes valeurs d'indice suivant ces deux directions considérées.

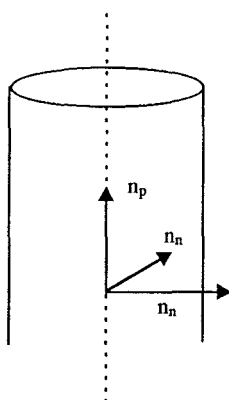


Figure 1. 45 : indices de réfraction de la fibre

Plus la mesure de biréfringence est élevée, plus le matériau se conduit comme un prisme et va décomposer la lumière blanche en différentes couleurs du spectre. La fibre polyester va posséder une telle propriété (Tableau 1. 4).

Pour une fibre teinte et éclairée suivant un certain angle, différentes couleurs peuvent être perçues:

matériaux	n_p	n_n	$n_p - n_n$
coton	1,578	1,532	0,046
laine	1,542	1,542	0,01
soie	1,591	1,538	0,053
lin	1,596	1,528	0,068
nylon	1,582	1,519	0,063
polyester	1,725	1,527	0,188
acrylique	1,520	1,524	-0,004
triacetate	1,474	1,479	-0,005
viscose	1,539	1,519	0,02

Tableau 1. 4 : valeurs de biréfringence

2.2.2. représentation textile: régularité en filature

La régularité est un concept appliqué dans le milieu textile, et principalement lors de la fabrication de fils continus.

Elle représente la qualité du fil en sortie de filière et en cours de préparation, ce qui permet de revenir sur une étape de fabrication lorsque des problèmes se posent lors du passage de la fibre (matière première) au fil (produit fini).

Pour juger de l'évolution de régularité en cours de préparation, on utilise l'indice d'irrégularité I [82]:

$$I = \frac{U_{\text{effectif}}}{U_{\text{limite}}} \quad (1. 104)$$

où

○ U_{effectif} représente une valeur statistique appelée "Irrégularité linéaire" qui s'obtient directement sur l'appareil de mesure, en l'occurrence, le régularimètre. Cette mesure sur le fil permet en outre de juger de la provenance des défauts périodiques sur les machines de filature. Ces défauts sont le plus souvent provoqués par un mauvais entretien des organes mécaniques permettant la circulation du fil.

U_{effectif} s'exprime en % par rapport l'écart moyen linéaire E:

$$U_{\text{effectif}} = \frac{E \cdot 100}{\bar{X}} \quad (1. 105)$$

avec:

$$E = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) \quad (1. 106)$$

X représente le caractère variable soumis à l'étude statistique. Ces caractères sont le plus souvent dans l'industrie textile:

- la régularité des fils
- le diamètre des fibres
- la longueur des fibres
- l'allongement à la rupture des fibres ou fils
- la torsion des fils

U_{limite} est calculé en fonction de la nature du fil. Pour les fibres artificielles et synthétiques, cette expression s'écrit:

$$\text{O } U_{\text{limite}} = 0,85 \frac{\sqrt{T_{\text{monofilament}}}}{\sqrt{T_{\text{fil}}}} \quad (1. 107)$$

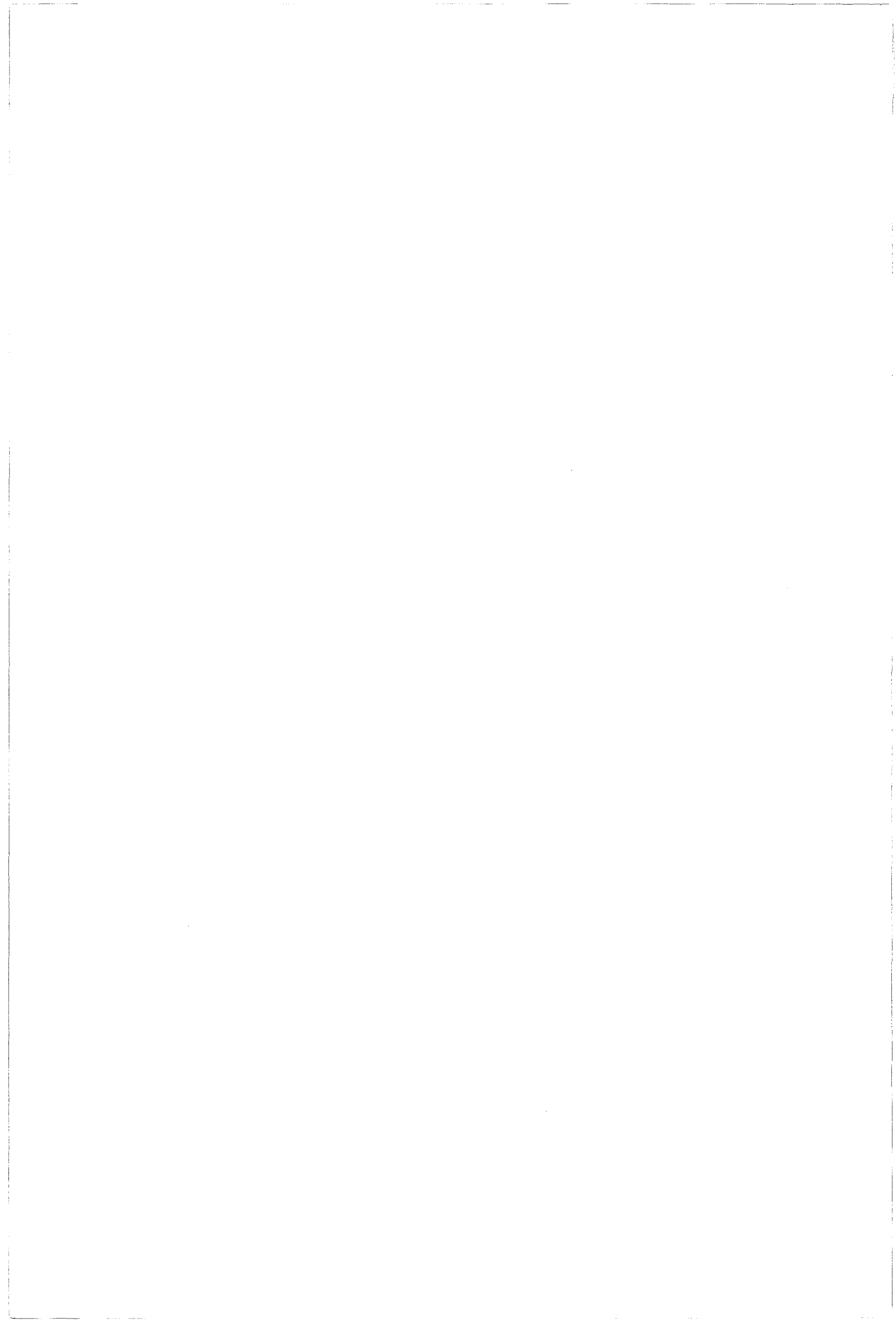
où

$T_{\text{monofilament}}$ est le titre (ou masse linéaire), exprimé en Denier, d'un monofilament.

T_{fil} est le titre du fil étudié

les valeurs de l'indice I n'ont rien d'absolus puisqu'elles dépendent des paramètres d'appréciation U , de la qualité du fil. En outre, certains paramètres ne sont pas pris en compte, en particulier des paramètres qualitatifs importants tels que la propriété de la matière, la présence d'ensimage ou les affinités intermatières en cas de mélanges.

Toutefois, à titre d'exemple le fil sera jugé "très régulier" pour une valeur de I égale à 1,2, "régulier" pour une valeur de I égale à 1,35 et "irrégulier" pour une valeur de I égale à 1,5.



D. caractérisation des surfaces

Les surfaces et les interfaces interviennent de façon déterminante sur les propriétés des matériaux, en particulier sur leur réactivité chimique. L'étude de ces propriétés nécessite l'utilisation d'un éventail de méthodes caractérisées par l'analyse d'un volume de dimension nanométrique.

Nous nous limitons, dans cette partie, aux informations indispensables à une caractérisation complète et cohérente d'une interface. Ces informations sont traduites à travers:

- la morphologie
- la caractérisation chimique
- la caractérisation thermodynamique

1. la morphologie

L'analyse d'une surface réelle sous un angle géométrique traduit les différences par rapport à une surface idéalement plane. Cette analyse consiste en une description topologique et topographique de la surface étudiée, qui sera caractérisée principalement par:

la rugosité qui définit une partie du relief de la surface..

Le motif, qui constitue l'élément fondamental de la surface et qui par son unicité ou sa répétition va lui donner son aspect.

La structure qui est la résultante de l'arrangement des motifs.

La texture qui se définit suivant la disposition et l'arrangement des structures constitutives de la surface.

La représentation visuelle est importante et c'est dans un souci de reproduction de la réalité, que les images produites le seront en deux ou trois dimensions.

La microscopie AFM permet de réaliser aujourd'hui des images topographiques de surface à haute résolution, sur des matériaux conducteurs ou isolants, avec une résolution visuelle allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns.

Cet outil mis au point par Binnig [83] enregistre la déflexion d'une pointe ou microlevier, de quelques angström de diamètre, qui se déplace à la surface du substrat à analyser. L'enregistrement peut s'effectuer au moyen d'un rayon laser dirigé par un

miroir et se réfléchissant sur la pointe pour aller frapper un détecteur à deux photodiodes A et B (Figure 1. 46). Avec le balayage d'échantillon, le piézoélectrique est piloté de façon à retrouver une différence de signal $I_A - I_B$ nulle et son mouvement permet de réaliser l'image topographique

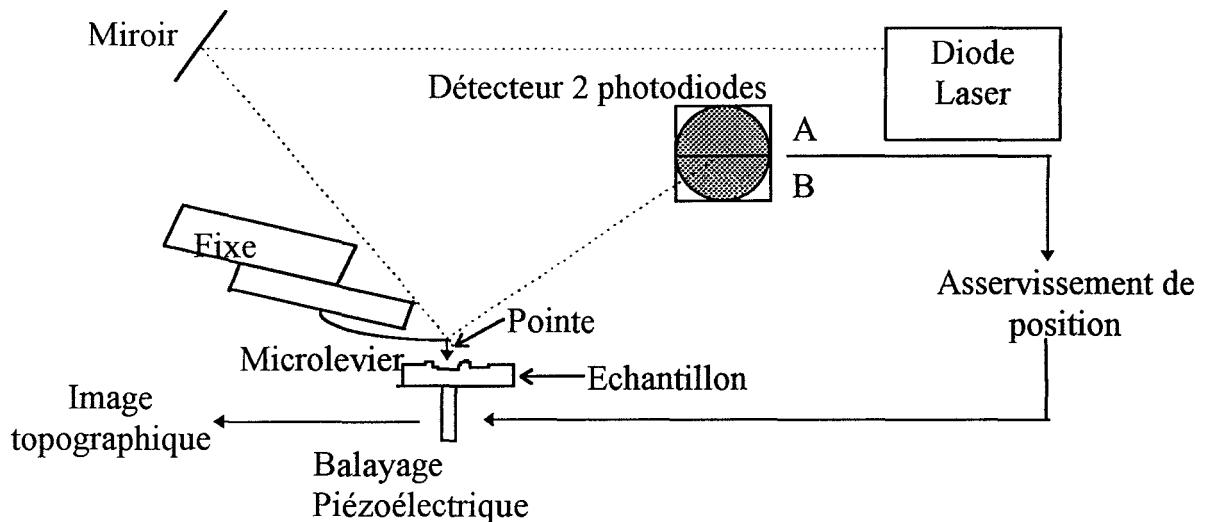


Figure 1. 46 : la Microscopie à force Atomique

Cette technique fait partie des microscopies à champ proche, au même titre que le microscope à effet tunnel (STM).

2. la caractérisation chimique

De nombreuses techniques peuvent être mises en oeuvre afin de caractériser la composition chimique de la surface. Le principe de ces méthodes repose sur l'interaction d'un faisceau incident (photons, électrons ou ions) avec l'échantillon. L'interaction donne lieu à l'émission d'un rayonnement, de photons, d'électrons ou d'ions dont la profondeur d'analyse est d'une fraction de nanomètre à quelques nanomètres (Tableau 1. 5).

Les méthodes fondées sur des rayonnements incidents constitués de photons sont peu destructives de part leur irradiation et peuvent être appliquées à un échantillon isolant. L'analyse qui en découle est quantitative.

Les méthodes fondées sur des rayonnements incidents constitués d'électrons sont peu destructives et apportent une excellente résolution quantitative spatiale, bien que présentant des difficultés de mise en oeuvre sur des échantillons isolants.

Les méthodes fondées sur des rayonnements incidents constitués d'ions sont destructives, mais contrôlables. Elles nécessitent de travailler sous vide et l'analyse qui en découle est difficilement quantitative.

Technique	Faisceau incident	Faisceau analysé	Profondeur d'analyse	Résolution spatiale
Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)	Electrons	Photons	0,5 μm	1 μm^2
Auger	Electrons	Electrons	20-30 \AA	1000 \AA^2
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)	Photons	Electrons	50 \AA	150 μm^2
Raman	Photons	Photons	0,5 μm	1 μm^2
Diffraction des rayons X rasants	Photons	Photons	30 \AA	150 μm^2
Secondary Ions Mass Spectroscopy (SIMS)	Ions	Ions	20 \AA	200 \AA^2
Rutherford Back Scattering	Ions	Ions	50-100 \AA	1 mm^2

Tableau 1. 5. : Les principales techniques d'analyse de surface [84]

3. la caractérisation thermodynamique

La technique de mesure à adopter dépend essentiellement de la géométrie du système étudié: nous en expliciterons deux types, plane et cylindrique.

Les caractéristiques thermodynamiques se retrouvent au travers des mesures de l'angle de contact et de l'énergie de surface.

L'erreur commise lors de la mesure de l'angle de contact ne se limite pas à la technique expérimentale employée, mais également à la reproductibilité des surfaces étudiées. En général, une erreur expérimentale de 1° reste acceptable.

3.1. surface plane

3.1.1. méthode de la goutte déposée

L'observation et la mesure peuvent s'accomplir en suivant différentes techniques:

- mesures directes

Le profil de la goutte est obtenu par projection de son image par le biais de photographies, ou au moyen d'un dispositif vidéo. Ces outils sont alors connectés à un microscope.

Une goutte de liquide en équilibre sur une surface plane constitue le système d'étude.

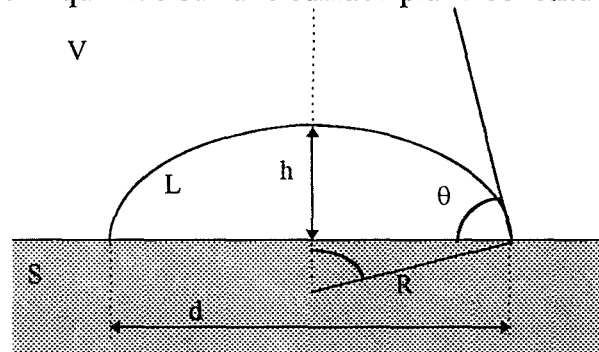


Figure 1. 47 : exemple de système d'étude

L'angle de contact est obtenu directement par une mesure de l'angle entre la tangente prise sur le profil de la goutte au point de contact des trois phases, solide-liquide-vapeur, et la surface solide.

L'erreur commise est en moyenne inférieure à 2° , mais devient plus conséquente pour la mesure de grands angles de contact, puisqu'elle se situe aux alentours de 10° pour des angles supérieurs à 160° . La difficulté réside dans la localisation du point de concours et dans le tracé de la tangente.

- détermination suivant la forme de la goutte

L'angle de contact se dégage également du profil de la goutte en utilisant une construction géométrique simple (Figure 1. 47).

Nous pouvons relier l'angle de contact à la base d et à la hauteur h de la goutte par les équations:

$$\sin \theta = \frac{d}{2R} \text{ et } \cos \theta = \frac{R-h}{R} \quad (1. 108)$$

et si la sphéricité de la goutte satisfait à la relation $R(d, \theta) = R(h, \theta)$, nous obtenons alors [85]:

$$\theta = 2 \arctan \frac{2h}{d} \quad (1. 109)$$

Hartland et **Hartley** [86] utilisent cette technique pour calculer la tension superficielle γ . Ils partent des mesures directes des paramètres x , z et θ définis sur la Figure 1. 48 par le profil d'une goutte sur une surface plane, qui seront ensuite intégrés sans dimension sous la forme:

$$X = x \frac{\sqrt{2}}{a} \text{ et } Z = z \frac{\sqrt{2}}{a} \quad (1. 110)$$

où a représente la constante capillaire $\sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho g}}$

Les tables donnent les valeurs de X et Z en fonction de θ . La valeur de X_{90} est alors déduite de la mesure, afin de dégager γ qui est alors reliée par:

$$\gamma = \Delta\rho g \frac{X_{90}}{X_{90}} \quad (1. 111)$$

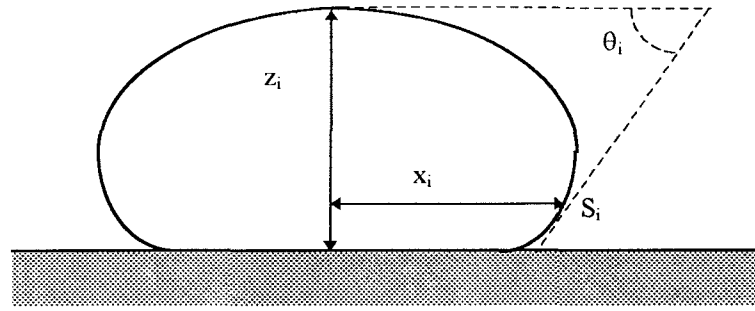


Figure 1. 48. : profil d'une goutte dans un plan axial. Coordonnées de Hartland et Hartley.

Nous retrouvons dans la littérature d'autres méthodes similaires basées sur l'ajustement de courbes à partir de coordonnées du type (x, y) dégagées du profil d'une goutte et aboutissant à une expression de γ . Cette méthode est développée en 1883, par **Bashforth** et **Adams** [47].

Lorsque les effets de la gravité sont importants et pour de faibles angles de contacts, la hauteur de la goutte h est difficilement mesurable. θ peut être calculé à partir du volume de la goutte V et du diamètre à la base d . La relation établie par **Bikerman** [87] se présente sous la forme:

$$\frac{d^3}{V} = \frac{24 \sin^3 \theta}{\pi(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)} \quad (1. 112)$$

3.1.2. hauteur de ménisque

L'aspect théorique de cette méthode est explicité au paragraphe 1.3.1.

Lorsque la plaque solide est mise en contact avec la surface du liquide, ce dernier s'y présente sous la forme d'un ménisque dont nous pouvons mesurer la hauteur h (Figure 1. 49).

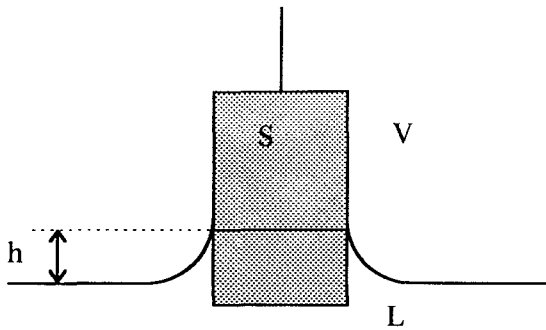


Figure 1. 49. : ascension capillaire sur un solide plan

L'angle de contact du ménisque à l'équilibre est obtenu par l'équation suivante [88]:

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\gamma_L} \quad (1. 113)$$

Les angles d'avancée et au retrait peuvent ainsi être obtenus respectivement en immergeant la plaque et en la retirant partiellement.

3.1.3. tensiométrie

Cette méthode préconisée par **Wilhelmy** [57] dès 1863 s'applique aussi bien aux solides plans qu'aux fibres.

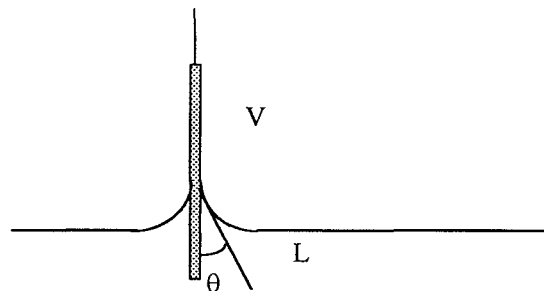


Figure 1. 50 : profil d'une lame verticale plongée dans un liquide

La force F exercée sur un plan, lisse et vertical, par le liquide dans lequel il est partiellement immergé s'écrit:

$$F = p \gamma_L \cos\theta - \rho g V \quad (1. 114)$$

avec

- ρ : densité du liquide
- g : accélération de la pesanteur
- p : périmètre de la plaque
- γ_L : tension superficielle du liquide
- V : volume de liquide déplacé

La mesure de la force F s'effectue grâce à une électrobalance garantissant une excellente précision des mesures.

Les angles d'avancée sont obtenus durant l'immersion de la plaque, alors que les angles au retrait le sont en retirant la plaque du liquide.

3.1.4. méthode du plan incliné

Cette méthode développée par **Harkins** [89] permet d'obtenir un angle de contact compris entre la valeur de l'angle d'avancée et celle de l'angle au retrait.

Cette technique consiste à immerger partiellement une plaque solide dans un liquide et à ajuster son angle d'inclinaison jusqu'à ce que le ménisque situé sous la plaque soit confondu avec la surface du liquide.

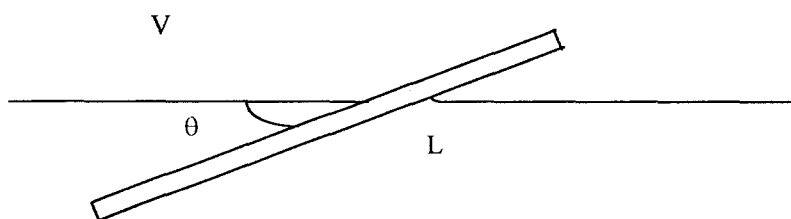


Figure 1. 51 : méthode du plan incliné

3.2. surfaces cylindriques

3.2.1. mouillage d'un filament par un liquide

Nous allons détailler les travaux **Yamaki** et **Katayama** [90] sur le mouillage d'un filament par un liquide, permettant d'explicitier l'angle de contact d'une goutte axisymétrique sur un filament.

La mesure de l'angle de contact du liquide sur la fibre est beaucoup plus complexe que celle dans le cas de la goutte sur un plan (3.1.1. méthode de la goutte déposée: mesures directes). Cette complexité est due à la géométrie axisymétrique du système (Figure 1. 52).

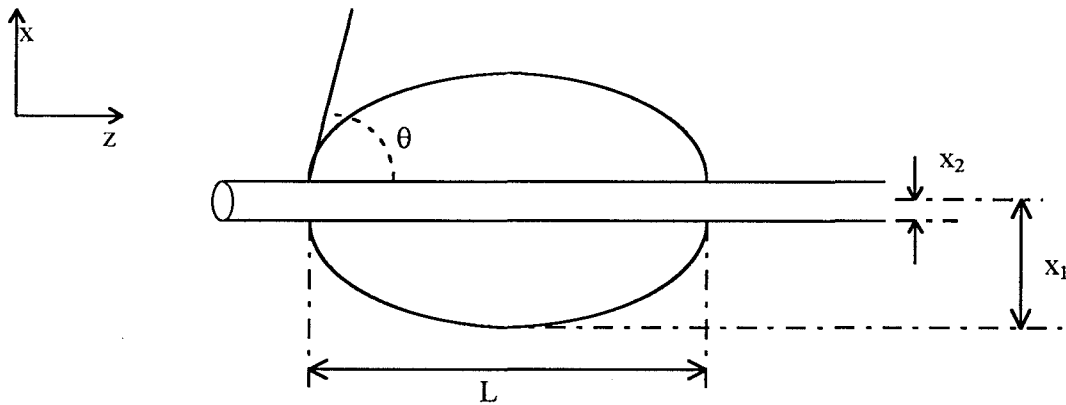


Figure 1. 52 : goutte sur une fibre

la surface de la goutte est explicitée à travers l'équation de Laplace, qui s'écrit pour un liquide de tension superficielle γ_{LV} :

$$P_1 - P_0 = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \gamma_{LV} \quad (1. 115)$$

où:

p_1 est la pression du liquide
 P_0 est la pression extérieure

Les courbures en un point quelconque (x, z) de cette surface axisymétrique sont données par les expressions (Figure 1. 14):

$$\frac{1}{R1} = \frac{d \sin \Phi}{dx} = \frac{\frac{d^2z}{dx^2}}{\left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{\frac{3}{2}}} \quad (1. 116)$$

$$\frac{1}{R2} = \frac{\sin \Phi}{x} = \frac{\frac{dz}{dx}}{r \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}$$

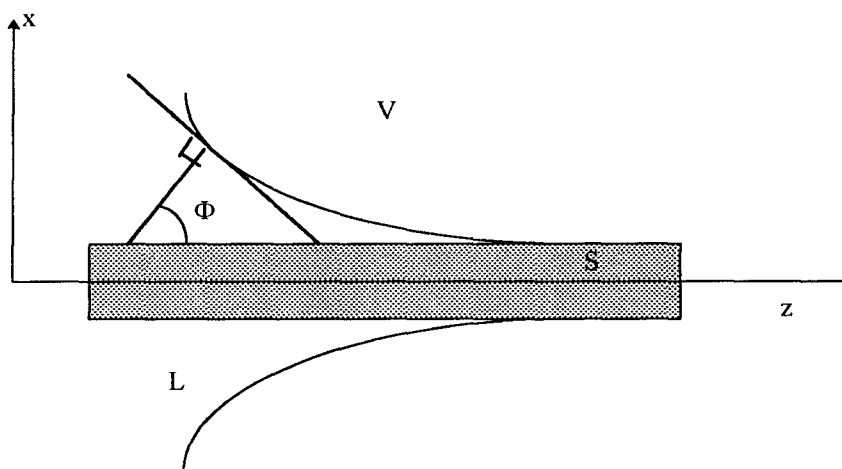


Figure 1. 53 : surface de révolution autour de l'axe z

En reprenant l'équation de Laplace ainsi que les relations (1. 117), on obtient:

$$\frac{d^2z}{dx^2} = -\frac{(P_1 - P_0)}{\gamma_{LV}} \left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} + \frac{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]}{z} \quad (1. 117)$$

Cette équation, établie en 1975 par Yamaki et Katayama va permettre de tracer point par point la courbe représentant la surface externe de la goutte posée sur un fil de rayon unitaire. Chaque point est calculé grâce aux coordonnées du précédent. Les conditions initiales sont fournis par les coordonnées du point

$$(0, 1) \text{ et la constante } C = \frac{(P_1 - P_0)}{\gamma_{LV}}$$

Une méthode itérative, dont le pas du système $(x_i - x_{i-1})$ est notée P, peut être explicitée comme suit afin de construire les autres points:

$$\begin{aligned} z_i &= z_{i-1} + \left[\frac{dz}{dx} \right]_{x=x_{i-1}} \cdot P \\ \left[\frac{dz}{dx} \right]_{x=x_i} &= \left[\frac{dz}{dx} \right]_{x=x_{i-1}} + \left[\frac{d^2z}{dx^2} \right]_{x=x_{i-1}} \cdot P \\ \left[\frac{dz}{dx} \right]_{x=0} &= \tan(\theta) \\ z_0 &= 1 \end{aligned} \quad (1. 118)$$

Lorsque les conditions initiales sont fixées, on trace la courbe point par point et dès que la tangente à la courbe est nulle, on arrête l'itération et on en déduit l'ordonnée maximale x_1 ainsi que l'abscisse en ce point qui est la demi-longueur de la goutte, $\frac{1}{2}$.

Une méthode similaire a été décrite par Carroll [91] afin de déterminer l'angle de contact θ d'un liquide sur une fibre. Il a montré que l'on pouvait exprimer la longueur L de la goutte par:

$$\frac{L}{x_2} = 2[a.F(\varphi, k) + n.E(\varphi, k)] \quad (1. 119)$$

où

$$n = \frac{x_2}{x_1}$$

x_1 et x_2 sont respectivement le rayon de la goutte et le rayon de la fibre (Figure 1. 52).

$$a = \frac{x_2 - x_1 \cos\theta}{x_2 \cos\theta - x_1}$$

$$\sin^2 \varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 - a^2}$$

$$F(\varphi, k) = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi}} \quad \text{est une intégrale elliptique du premier ordre}$$

$$E(\varphi, k) = \int_0^{\varphi} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \varphi} \, d\varphi \quad \text{est une intégrale elliptique du second ordre}$$

La résolution des intégrales elliptiques peut également s'effectuer par itérations successives.

3.2.2. méthode du cylindre

Cette technique mise au point par Ablett [92] permet la mesure dynamique d'angles de contact d'avancée et au retrait. Elle s'applique aux cylindres mais également aux sphères selon certaines contraintes.

Elle consiste à immerger partiellement un cylindre, de rayon r , à l'horizontale dans le liquide et à en ajuster la profondeur d'immersion h , par rotations successives, jusqu'à ce que le liquide touche les parois du cylindre sans aucun ménisque (Figure 1. 54).

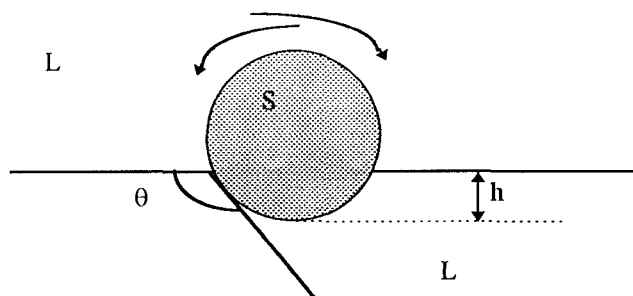


Figure 1. 54 : méthode du cylindre

L'angle de contact est calculé, à chaque état recherché, par la relation:

$$\cos \theta = \frac{h}{r} - 1 \quad (1. 120)$$

Rapacchietta et Neumann [93] présentent de petites particules sphériques déposées à la surface d'un fluide et résolvent l'équation de Laplace qui traduit la courbure du ménisque ainsi formé (Figure 1. 55). Le modèle résultant a d'une part permis l'étude des forces et d'autre part de formuler une expression de l'énergie libre, mais il a également pu être exploité en reliant la taille critique de la particule déposée à la surface de deux fluides et ses caractéristiques thermodynamiques. Ces considérations ont permis de dégager de mesures expérimentales la valeur de l'angle de contact à l'équilibre θ_e [93] et [94].

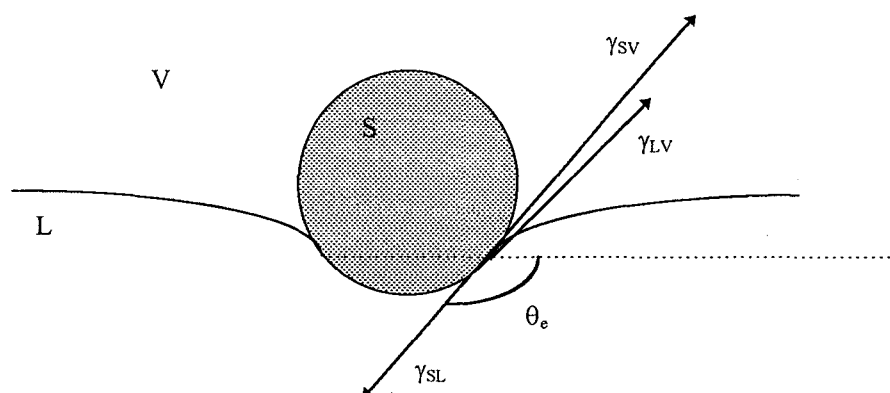


Figure 1. 55 : état stationnaire d'une petite particule sphérique à la surface d'un fluide.

conclusions

Les énergies de surface prennent leurs origines à travers les interactions intermoléculaires et découlent de notions thermodynamiques régissant les phénomènes de surface et de mouillage.

La forme des interfaces courbes est alors gouvernée par ces mêmes paramètres au sein d'une relation définissant la pression de Laplace, qui est exploitable dans le cadre du mouillage capillaire statique et dynamique.

Ces précédentes notions sont exploitables au delà du simple tube capillaire, et s'étendent aux milieux poreux, en l'occurrence, le multifilament, dans le cadre tout aussi bien de recherches fondamentales que d'applications technologiques.

Nous avons alors à notre disposition une relation cinétique reliant la distance de liquide imprégnant le fil, aux paramètres géométriques du fil et physico-chimiques caractérisant un système fil-liquide. Cette expression va nous permettre d'accéder à l'environnement interstitiel rencontré dans le fil par le liquide à la condition de mesurer avec précision les distances d'imprégnation du liquide dans le fil par ascension capillaire en fonction du temps.



CHAPITRE I
Références Bibliographiques

références bibliographiques

- [1] A. J. Kinloch, Adhesion and adhesives, Chapman and Hall, London (1987)
- [2] B. Gautier-Manuel, Europhys. Lett., **17**, 195 (1992)
- [3] W. H. Keesom, Phys. Chem., **22**, 129 (1921)
- [4] P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog Co., New York (1929)
- [5] F. London, Z. Phys. Chem., **11**, 222 (1930)
- [6] S. Wu, »Polymer Interface and Adhesion«, Edition Dekker (1988)
- [7] A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5th Edition, Wiley Interscience, New York (1990)
- [8] R. G. Good, «Treatise on Adhesion and Adhesives», R. L. Patrick ed., Marcel Dekker, New York, vol. 1, 9 (1967)
- [9] F. M. Fowkes, « Attractive Forces at Interfaces », Ind. Eng. Chem., **12**, 40-52 (1964)
- [10] F. M. Fowkes et M. A. Mostafa, Int. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **17**, 3 (1980)
- [11] F. M. Fowkes, D. C. McCarthy et M. A. Mostafa, J. Colloid Interface Sci., **78**, 200 (1980)
- [12] G. N. Lewis, « Valence and the Structure of Atoms and Molecules », The Chemical Catalog Co., New York, 141-142 (1923)
- [13] G. N. Lewis, « Acids and Bases », J. Franklin Inst., **226**, 293 (1938)
- [14] R. S. Drago et B. Wayland, « A Double-Scale Equation for Correlation Enthalpies of Lewis Acid-Base Interactions », J. Am. Chem. Soc., **87**, 3571-3577 (1965)
- [15] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury and R. J. Good, « Monopolar Surfaces », Adv. Coll. Interface Sci., **28**, 35-64 (1987)
- [16] R. J. Good, C. J. Van Oss and M. K. Chaudhury, « Theory of Adhesive Forces Across Interfaces: Interfacial Hydrogen Bonds as acid-base Phenomena and as Factors Enhancing Adhesion », Fundamentals of Adhesion, Ed L. H. Lee, **4**, 153-172 (1990)
- [17] C. Germain, "Caractérisation superficielle d'encres et de polymères dans le but de prévoir leur adhérence", Thèse, Université Lyon I (1994)
- [18] T. Young, « An Essay on the Cohesion of Fluids », Philos. Trans. Royal Soc. of London, **95**, 65-87 (1805)
- [19] R. N. Wenzel, « Resistance of Solid Surface to Wetting by Water », Ind. Eng. Chem., **28**, 988-994 (1936)
- [20] R. E. Johnson et R. H. Dettre, « Contact Angle Hysteresis: Study of an idealized Rough Surface Contact Angle, Wettability and Adhesion », Adv. Chem. Ser., Ed Am. Chem. Soc., **43**, 136-144 (1964)
- [21] R. J. Good et L. A. Girifalco, J. Phys. Chem., **61**, 904 (1957)
- [22] A. B. Cassie, Discuss. Faraday Soc., **3**, 11 (1948)
- [23] P. G. De Gennes, « Wetting: Statics and Dynamics », Rev. Mod. Phys., **57**, 3, 827-863 (1985)

- [24] P. G. De Gennes, "Wetting: Statics and Dynamics", *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 3, 827-863 (1985)
- [25] G. R. Lester, « Contact Angles of liquid at Deformable Solid Surfaces », *J. Coll. Interface Sci.*, **16**, 315-326 (1961)
- [26] G. R. Lester, «Contact Angles of Deformable Solids », *Soc. Chem. Ind. Monograph.*, **25**, 57-89 (1967)
- [27] C. O. Timmons et W. A. Zisman, « The effect of Liquid Structure on Contact Angle Hysteresis », *J. Coll. Interface Sci.*, **22**, 165-171 (1966)
- [28] A. Dupré, « Théorie mécanique de la chaleur », Gauthier-Villars Paris, p 369 (1869)
- [29] H. J. Busscher, G. A. M. Kip, A. Van Sifout, J. Arends, "Spreading Pressures of Water and n-Propanol on Polymer Surface", *J. Coll. Interface Sci.*, **114**(2), 307-313 (1986)
- [30] H. Yildirim Erbil, *J. Adh. Sci. Technol.*, **3**,1, 29-38 (1989)
- [31] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964)
- [32] D. K. Owens et R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969)
- [33] D. H. Kaelble et R. C. Uy, *J. Adhesion*, **2**, 50 (1970)
- [34] P. S. Laplace, *Mécanique Céleste, Suppl. au Vol. X*, Paris (1806)
- [35] N. Midoux, "Mécanique et Rhéologie des fluides", Lavoisier, Tech & Doc (1993)
- [36] E. C. Bingham, "Fluidity and Plasticity", Mc Graw Hill, (1922)
- [37] W. H. Herschell and R. Bulkley, *Kolloid Z*, **39**, 291, (1926)
- [38] W. H. Herschell and R. Bulkley, *Proc. ASTM, Part II*, **26**, 621, (1926)
- [39] N. Casson, "Rheology of Disperse systems", Pergamon, (1959)
- [40] W. Ostwald, *Kolloid Z*, **36**, 99, (1925)
- [41] R. Comolet, "Mécanique expérimentale des Fluides", Masson, 5^{em} Edition (1978)
- [43] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », *Phys. Rev.*, **17**,, 273-283 (1921)
- [44] R. Lucas, *Kolloid-Z*, **23**, 15 (1918)
- [45] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc., London*, **A92**, 184 (1915)
- [46] E. Bayramli, A. Abou-Obeid et T. G. M. Van de Ven, *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 490, 503 (1987)
- [47] F. Bashforth et J. C. Adams, « An Attempt to Test the Theories of Capillary Action », Cambridge University Press, Cambridge (1883)
- [48] S. Sudgen, *J. Chem. Soc.*, **1483** (1921)
- [49] J. R. Ligenza et R. B. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4636 (1951)
- [50] J. Szekely, A. W. Newmann et Y. K. Chuang, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 273 (1971)
- [51] B. W. Cherry et C. M. Holmes, *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, 174 (1969)
- [52] S. Newman, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 209 (1968)
- [53] C. Brun, Y. Girardeau, B. Pointud et D. Roberjot, « Encollage Fil Polyester: propriétés physicochimiques des colles et des fils encollés », *Ind. Textile*, 7^{ème} SIET (1986)
- [54] N. R. Morrow, *Ind. Eng. Chem.*, **62**, 32 (1970)

- [55] Y. Yang, G. Zografis and E. E. Miller, « Capillary Flow Phenomena and Wettability in Porous Media: Dynamic Flow Studies », *J. Colloid and Interface Sci.*, **122**, 1, 35-46 (1988)
- [56] J. M. Hammersley, "Percolation Processes", *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **53**, 629 (1957)
- [57] L. Wilhelmly, *Ann. Phys.*, **119**, 6, 177-217 (1863)
- [58] You-Lo Hsieh, « Liquid Transport in Fabric Structures », *Textile Res. J.*, **65** (5), 299-307 (1995)
- [59] L. Moscou et S. Lub, "Practical Use of Mercury Porosimetry in the Study of Porous Solids", *Powder Technol.*, **29**(1), 45-52 (1981)
- [60] M. Chibani, R. Gauvin, P. Lafontaine, "The modeling of pressure distribution in resin transfer molding", *J. Reinforced Plastic and Composite*, **6**, 367-377 (1987)
- [61] R. Caggiono, D. D. Eley et M. J. Hey, *Proc. P. Soc. London Ser.*, **A340**, 173 (1974)
- [62] F. J. Carrion-Fité, *Textile Res. J.*, **64** (1), 49-55 (1994)
- [63] You-Lo Hsieh, B. Yu and M. M. Hartzell, *Textile Res. J.*, **62** (12), 697-704 (1992)
- [64] A. W. Neumann and R. J. Good, « Techniques of Measuring Contact Angles », *Surface and Colloid Sci.*, **2**, (1979)
- [65] R. V. Dyba and B. Miller, « Evaluation of Wettability From Capillary Rise Between Filaments », *Textile Res. J.*, **39**, 962-970 (1969)
- [66] B. T. Aström, R. B. Pipes et S. G. Advani, « On Flow through Aligned Fiber Beds and Its Application to Composites Processing », *J. Composite Materials*, **26**, 9 1351-1373 (1992)
- [67] Y. L. Hsieh, A. Miller et J. Thompson, "Wetting, Pore Structure, and Liquid Retention of Hydrolysed Polyester Fabrics", *Textile Res. J.*, **66**(1), 1-10 (1996)
- [68] M. Hayashi, N. Kuroda, Y. Miura et T. Sakai, "Liquid Permeation Rate in the Capillary Flow through the Yarn", *Sen-I Gakkaishi*, **34**, 5, 193-200 (1978)
- [69] E. Bayramli and R. L. Powell, *Colloids and Surfaces*, **56**, 83-100 (1991)
- [70] E. Bayramli and R. L. Powell, « Impregnation Dynamics of Carbon Fiber Tows », *Journal of Composite Materials*, **26**, 10, 1427-1441 (1992)
- [71] I. Hiraku and M. Yoichiro, *Textile Res. J.*, **63** (7), 414-420 (1993)
- [72] Y. K. Kamath, S. B. Hornby, H. D. Weigmann and M. F. Wilde, *Textile Res. J.*, **64** (1), 33-40 (1994)
- [73] S. M. Montgomery, B. Miller and L. Rebenfeld, *Textile Res. J.*, **62** (3), 151-161 (1992)
- [74] K. T. Hodgson and J. C. Berg, « The Effect of Surfactants on Wicking Flow in Fiber Networks », *J. Colloid and Interface Sci.*, **121**, 1, 22-31 (1988)
- [75] H. M. Princen, « Capillary Phenomena in Assemblies of Parallel Cylinders: Capillary rise between Two Identical Rods », *J. Colloid and Interface Sci.*, **30**, 69 (1969)
- [76] H. M. Princen, « Capillary Phenomena in Assemblies of Parallel Cylinders: Capillary Rise in systems with More than two Cylinders », *J. Colloid and Interface Sci.*, **30**, 359-371 (1969)

- [77] A. E. Scheidegger, "The physic of flow through porous media", University of Toronto press (1974)
- [78] K. Ghali, B. Jones and J. Tracy, *Textile Res. J.*, **64** (2), 106-111 (1994)
- [79] K. Ghali, B. Jones and J. Tracy, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **9**, 330-336 (1994)
- [80] A. Marmur, "Capillary Rise in Thin Porous Media", *J. Colloid and Interface Sci.*, **123**, 161 (1988)
- [81] A. F. Richards, A. E. Cropper, M. Mirafteb et D. A. Holmes, "An Introduction to Textiles: Fibres", **1**, Bolton Institute, Eurotex (1992)
- [82] NSC
- [83] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-933 (1986)
- [85] A. W. Neumann et R. J. Good, *Surface and Colloid Science*, New York, **11**, 31 (1979)
- [86] S. Hartland et R. W. Hartley, « Axisymmetric Fluid-fluid Interfaces », Elsevier Amsterdam, (1976)
- [87] J.J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **13**, 443 (1941)
- [88] H. M. Princen, *Surface and Colloid Sci.*, Wiley Interscience, **2**, (1969)
- [89] W. D. Harkins, « The Physical Chemistry of Surface Films », Reinhold, New York, (1952)
- [90] J. I. Yamaki and Y. Katayama, *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2897-2909 (1975)
- [91] B. J. Carroll, *J. Colloid and Interface Sci.*, **57**, 3, 488-495 (1976)
- [92] R. Ablett, *Phil. Mag.*, **46**, 244 (1923)
- [93] A. V. Rapacchietta et A. W. Neumann, "Force and Free-Energy Analyses of Small Particles at Fluid Interfaces", *J. Colloid and Interface Sci.*, **59**, 3, 555-467 (1977)
- [94] J. F. Oliver, C. Huh et S. Mason, "Resistance to Spreading of Liquids by Sharp Edges", *J. Colloid and Interface Sci.*, **59**, 3, 568-581 (1977)

CHAPITRE II
SYSTEME EXPERIMENTAL DE MESURES DE MOUILLAGE
CAPILLAIRE DYNAMIQUE DE LIQUIDES DANS DES
MULTIFILAMENTS CONTINUS

CHAPITRE II.....	89
SYSTÈME EXPÉRIMENTAL DE MESURE DE MOUILLAGE CAPILLAIRE DYNAMIQUE DE LIQUIDES DANS DES MULTIFILAMENTS CONTINUS... 89	
A. BASE DE TRAVAIL.....	89
B. PHASE DE DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL.....	90
1. <i>Manipulation: aspect mécanique</i>	90
1.1. entraînement du fil	90
1.2. mise en contact du fil et du liquide	91
1.3. mesure du temps d'ascension capillaire à hauteur fixée	92
2. <i>système d'observation</i>	93
2.1. logiciel de traitement d'images.....	93
2.1.1. numérisation.....	93
2.1.2. traitement d'images	94
2.2. macroscopie	96
2.3. éclairage.....	97
3. <i>Application aux multifilaments</i>	99
3.1. analyse du signal « niveaux de gris ».....	99
3.1.1. bruitage du signal	100
3.1.2. retard et pente.....	100
3.2. détermination de la hauteur à laquelle le fil est mouillé	101
3.2.1. mesures directes	102
3.2.2. traitement par différenciation d'image.....	103
4. <i>Développement du programme de gestion informatique</i>	104
4.1. définition des outils	104
4.2. automatisation	104
C. DESCRIPTION DU SYSTÈME DE MESURE EN ASCENSION CAPILLAIRE.....	105
1. <i>système expérimental</i>	105
2. <i>pilotage informatique</i>	106
2.1. acquisition d'images.....	106
2.1.1. organigramme.....	106
2.1.2. les sous-procédures et leurs fonctions.....	107
2.2. traitement d'images	108
2.2.1. exploitation des images selon la longueur du fil.....	110
2.2.2. exploitation des images selon la largeur du fil	115
2.2.3. front de montée du liquide au sein du fil.....	115
2.3. gestion des données.....	117
2.3.1. fonction.....	117
2.3.2. organigramme.....	118
2.4. exploitation des données	118
2.4.1. principes.....	118
2.4.2. type d'exploitation	119
3. <i>exemple de mesure</i>	120
CONCLUSIONS.....	121
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	122



CHAPITRE II.

système expérimental de mesure de mouillage capillaire dynamique de liquides dans des multifilaments continus

Nous allons mettre au point un système expérimental permettant l'étude de l'imprégnation spontanée d'un liquide dans un multifilament continu.

Nous explicitons les raisons des choix effectués durant la phase de mise au point, tels que ceux portant sur le capteur visuel et son environnement, pour ensuite décrire précisément le système expérimental et les mesures d'ascension capillaire d'un liquide dans un fil.

A. base de travail

Peu de méthodes expérimentales ont été développées afin d'étudier le mouillage dynamique capillaire dans un multifilament continu, et aucune n'a été mise en oeuvre afin d'exploiter le mouvement d'un liquide mouillant à travers sa structure complexe dans des conditions expérimentales se rapprochant de celles d'applications industrielles, telle que peut l'être l'opération « *d'encollage* » [1].

Le système expérimental a par conséquent été conçu pour répondre à un certain nombre d'exigences définies au préalable:

- la mise en contact du liquide et du fil doit se traduire uniquement par un phénomène spontané d'ascension capillaire du liquide au sein du fil. Nous n'abordons pas le cas où le liquide peut diffuser dans chaque filament.

Ce point de contact sera pris comme référence initiale de temps et de hauteur.

- maîtriser cette mise en contact afin d'en reproduire les effets en continu. Nous fixerons les caractéristiques physiques du fil, telles que sa tension et sa torsion.
- obtenir une information précise de la dynamique capillaire du système liquide-fil envisagé. Cette dynamique sera caractérisée par les coordonnées spatio-temporelles du liquide au sein du fil, pour ensuite être exploitée suivant les lois de la capillarité dans les milieux poreux (multifilament).

B. phase de développement du système expérimental

1. Manipulation: aspect mécanique

Nous traitons dans cette partie, les multiples problèmes rattachés à la mécanique du système de mesure.

Le fait de nous inspirer des modes d'entraînement filamentaire, nous a permis de dégrossir une partie du problème lié à la continuité des mesures sur le fil. Un cadre sur lequel se sont greffés plusieurs éléments permettant au fil de circuler avec le minimum de contrainte, a pu émaner de cette base de travail.

1.1. entraînement du fil

Afin de pouvoir manipuler le multifilament de façon continue, c'est-à-dire directement de sa bobine, un cadre associant plusieurs guides mécaniques du fil a été mis au point (Figure 2. 1).

Ce dispositif a évolué de façon à répondre aux impératifs suivants

- permettre au fil de circuler de sa source, la bobine, à son point de chute, une poulie d'enbobinage du fil mouillé, sans lui introduire de contrainte. Suivant ce principe:
 - les points de contact entre chacun des guides et le fil seront choisis de façon à ce que le glissement s'effectue sans frottement.
 - la torsion du fil n'évoluera pas durant la circulation du fil sur le cadre.
- La tension appliquée au multifilament doit être maîtrisée et apparaître constante tout au long de la mesure. La tension exercée sur le fil se fait au moyen d'une poulie, dont les frottements sont minimisés, au bout de laquelle est accrochée une masse, dont l'ensemble est préalablement taré.

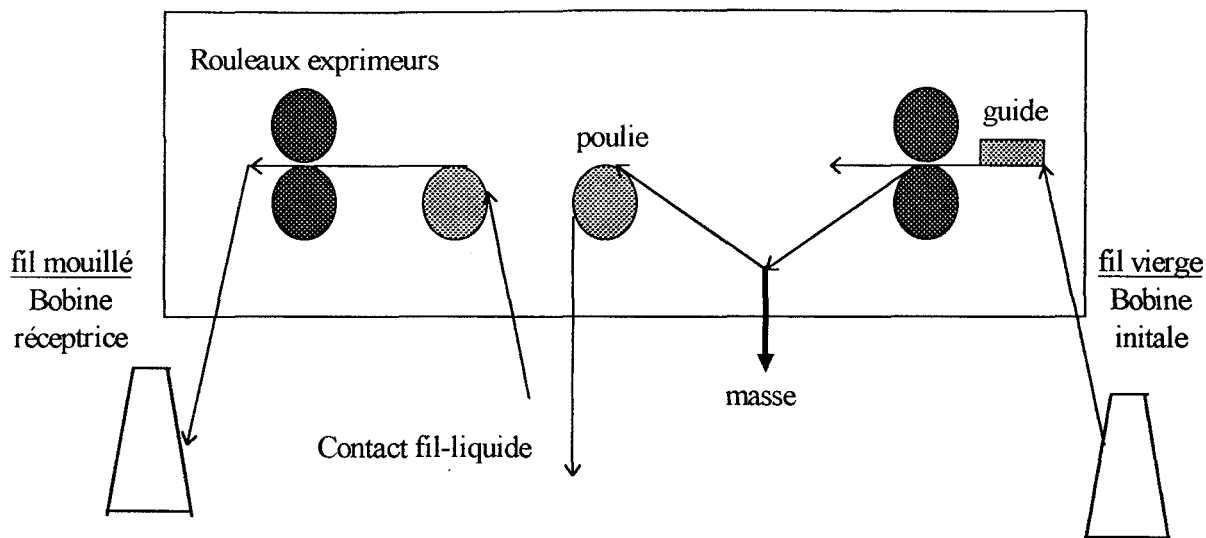


Figure 2. 1 : représentation schématique du cadre sur lequel est fixé le dispositif d'entraînement du fil

1.2. mise en contact du fil et du liquide

La mise en contact du fil et du liquide est gérée par la circulation du fil sur son cadre. Le fil est introduit dans la cuve contenant le liquide au moyen d'un guide constitué d'une tige et d'un anneau (Figure 2. 2 a).

La mesure de la hauteur atteinte par le liquide à un instant t sera effectuée dès que le manipulateur stoppe la circulation du fil sur le cadre (Figure 2. 2 b et c).

Le fil mouillé sortant du bain de liquide de façon oblique sera réceptionné sur une poulie en fin de parcours.

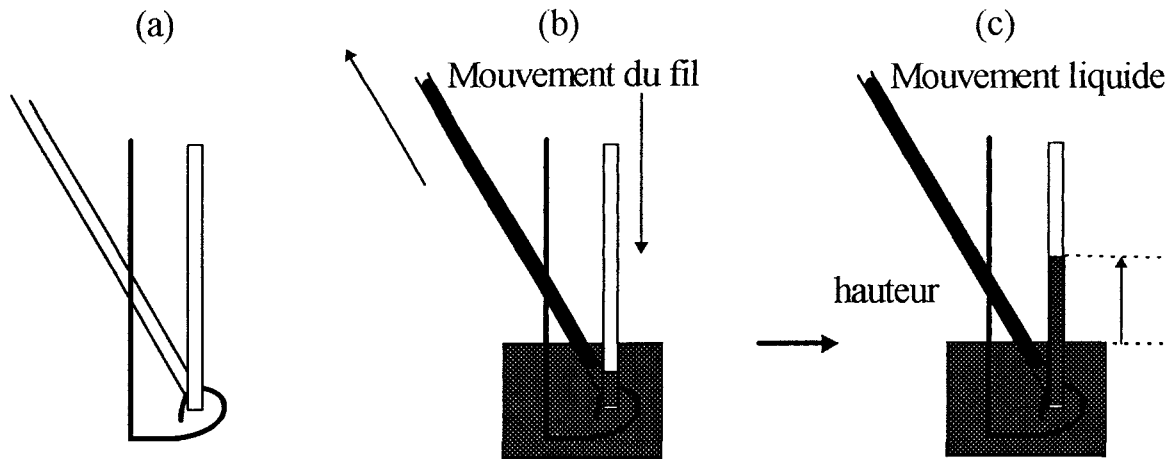


Figure 2. 2 : (a) Guide fil et (b) circulation du fil puis (c) ascension capillaire du liquide au sein du fil.

1.3. mesure du temps d'ascension capillaire à hauteur fixée

L'utilisation du chronomètre à l'aide duquel le manipulateur relevait le temps de passage du liquide pour des hauteurs préalablement étalonnées sur le fil, à l'aide d'une lunette de mesure, s'est retrouvée être une méthode simple, mais assez rébarbative lorsque l'étude porte sur un nombre statistique conséquent de mesures.

De plus, cette méthode manuelle s'avère être d'une imprécision certaine; imprécisions découlant de la subjectivité de la mesure de la hauteur de liquide au sein du fil au moyen de la lunette d'une part, et du déclenchement et de l'arrêt du chronomètre d'autre part.

Nous nous sommes donc tournés vers l'outil informatique, et plus particulièrement vers l'horloge interne de l'ordinateur ainsi que vers la vision artificielle.

2. système d'observation

Comme nous le citons dans le paragraphe précédent (paragraphe A. 1.3.), les premières mesures de la hauteur atteinte par le liquide au sein du fil à un instant donné, se faisaient au moyen d'une lunette empruntée à un goniomètre. Cette hauteur de fil mouillé s'effectuait par l'expérimentateur aux croisés des réticules.

En faisant évoluer notre système de mesure, nous avons opté pour l'utilisation d'une caméra vidéo CCD (Charge Couple Device ou Dispositif à Transfert de Charge (DTC)) noir et blanc, type I2S avec une résolution de 800 points par ligne.

La gestion informatisée de la caméra est assurée au moyen d'un logiciel d'acquisition et de traitement d'image PCSCOPE [2] (conçu avec environnement WINDOWS).

Ce logiciel gère le signal vidéo émis par la caméra, par l'intermédiaire d'une carte de numérisation graphique vision ISM 169 installée sur un ordinateur 486 DX2 - 66 Mhz.

2.1. logiciel de traitement d'images

Nous explicitons brièvement les principales fonctions du logiciel PCSCOPE utilisées:

- numérisation graphique
- traitement d'image

2.1.1. numérisation

Chacun des signaux vidéo est digitalisé en temps réel par la carte de numérisation graphique.

Cette carte graphique reçoit le signal vidéo standard émis par la caméra N&B et le transforme en un tableau de 512 x 512 éléments images (Figure 2. 3 a).

Ces éléments images sont appelés pixels et sont codés sur 8 bits qui décrivent une échelle d'intensité, ou de niveau de gris, allant de 0 à 255 (Figure 2. 3 b).

Notons que des niveaux de gris élevés correspondent à des images très blanches, les images sombres ayant un niveau de gris faible. Si cette notation semble contraire au sens premier, il faut se rappeler que les niveaux de gris sont en fait des intensités lumineuses mesurées par les capteurs de la caméra CCD.

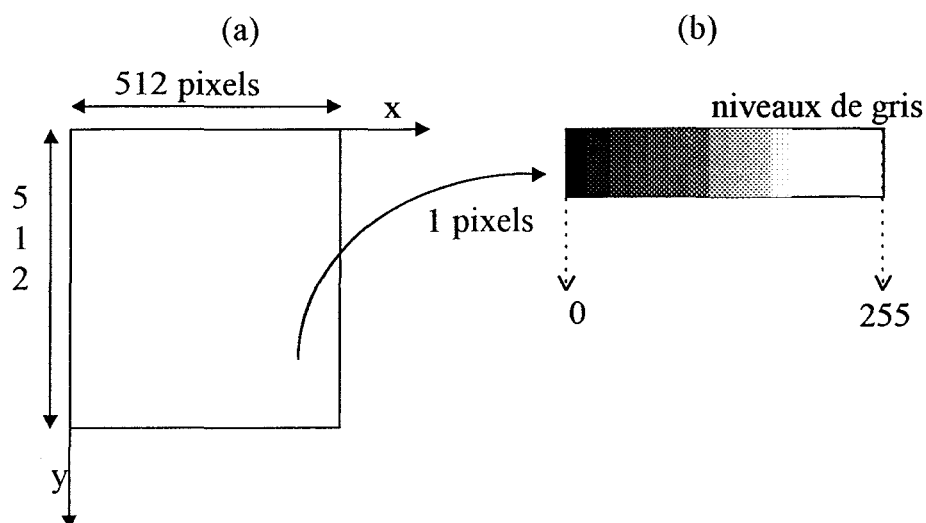


Figure 2. 3 : numérisation d'une image (a) et échelle de niveaux de gris (b)

Une image vidéo est numérisée et sauvegardée sous le format FIM sans perte de résolution en niveau de gris. Chacune des images numérisées occupe un espace de 263 Ko et n'est par conséquent pas toujours conservée en fin d'expérience.

2.1.2. traitement d'images

Le traitement d'image PCSCOPE intègre un grand nombre de commandes agissant sur une image numérisée. Nous tâcherons dans cette partie d'explicitier les principales utilisées.

- Initialisation de la carte graphique et étalonnage de la caméra

Il permet en premier lieu de configurer la carte de vision, d'utiliser la mémoire image et d'agir automatiquement sur le calcul *du pixel ratio* [2] qui entre dans les calculs de distance lors de l'étalonnage de la caméra.

- lecture des lignes numérisées

Nous utilisons principalement la commande *profil* [2] permettant de lire une ligne d'une image (Figure 2. 4 a), de façon à renvoyer en sortie le numéro de pixel et son niveau de gris associé (Figure 2. 4 b).

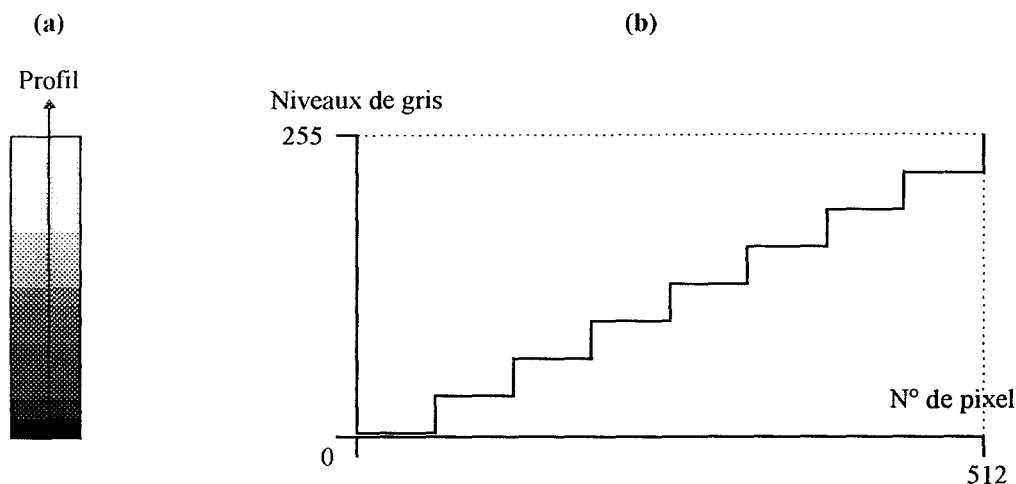


Figure 2. 4 : (a) image en dégradé de niveaux de gris et (b) schéma de lecture des lignes numérisées.

Cette commande est réglable au moyen de paramètres d'entrée:

le sens de la lecture

le choix du segment de droite sur lequel s'applique la commande

- différentiation d'image

Cette fonction différencie deux images, Image1 et Image2, en effectuant la soustraction des niveaux de gris (Nivg1) des pixels lus sur l'Image1, et des niveaux de gris (Nivg2) des pixels lus sur l'Image2. Les niveaux de gris résultants (Nivg3) suivent le principe logique de la soustraction du traitement PCSCOPE définit de la façon suivante:

si $(Nivg1 - Nivg2) \leq 0$ alors $Nivg3 = 0$, nous avons alors un pixels noir.

si $(Nivg1 - Nivg2) > 0$ alors $Nivg3 = (Nivg1 - Nivg2)$

Un exemple, où n'apparaît que du noir et du blanc, est présenté sur la Figure 2. 5.

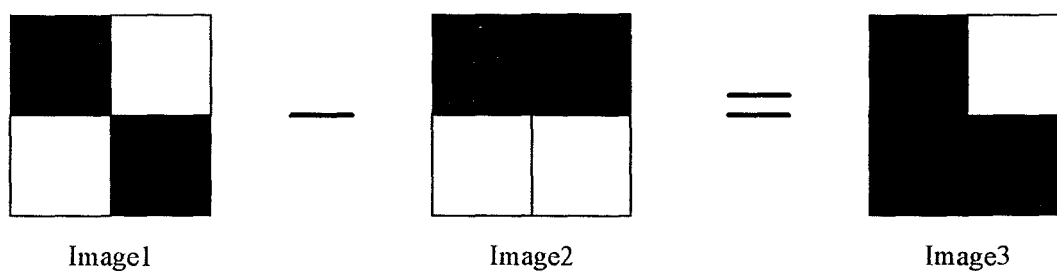


Figure 2. 5 : schéma explicitant la soustraction d'images N&B: Image1- Image2=Image3

- association d'autres logiciels: ouverture sur le tableur

Ce logiciel n'est pas hermétique et possède quelques options permettant de créer des fichiers exploitables sous un tableur du type Microsoft Excel.

Les actions à effectuer pour exploiter au mieux ces données, qui possèdent l'extension txt, peuvent être automatisées par la suite sous la forme de macro ou programmation Excel.

2.2. macroscopie

L'objectif principal motivant l'utilisation de chacun des dispositifs optique est la focalisation, à la fois sur le niveau de liquide dans la cuve qui correspond à notre référence, et sur le front de montée du liquide au sein du fil.

La caméra N&B est associée à un dispositif optique, constitué principalement de 2 lentilles convergentes et d'une fente réglable (Figure 2. 6), permettant de viser le fil sur son cadre entraînement.

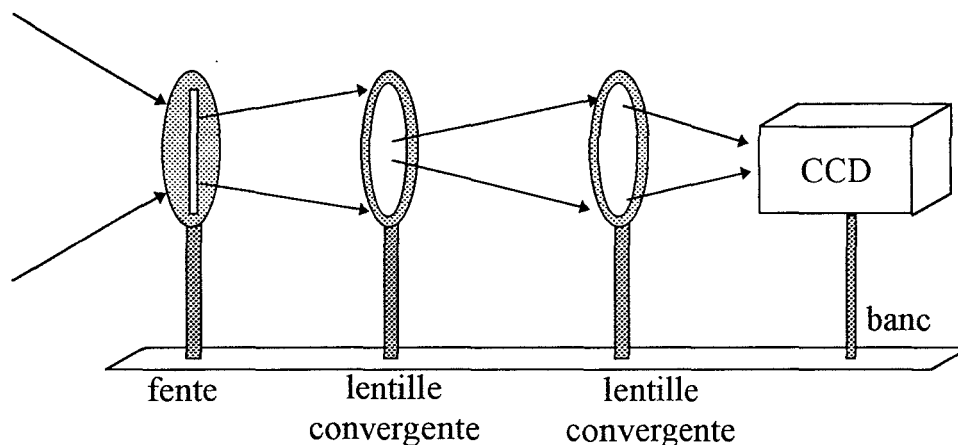


Figure 2. 6 : schéma du dispositif optique initial.

Afin de privilégier la qualité et la précision de l'image, mais également de faciliter la focalisation du capteur sur le fil, nous avons choisi de monter une binoculaire Zeiss sur le banc optique. La caméra est alors directement fixée sur la tête de la binoculaire, qui constitue de ce fait son objectif (Figure 2. 7). Cet objectif remplaçant avantageusement le système précédent composé des deux lentilles et de la fente réglable.

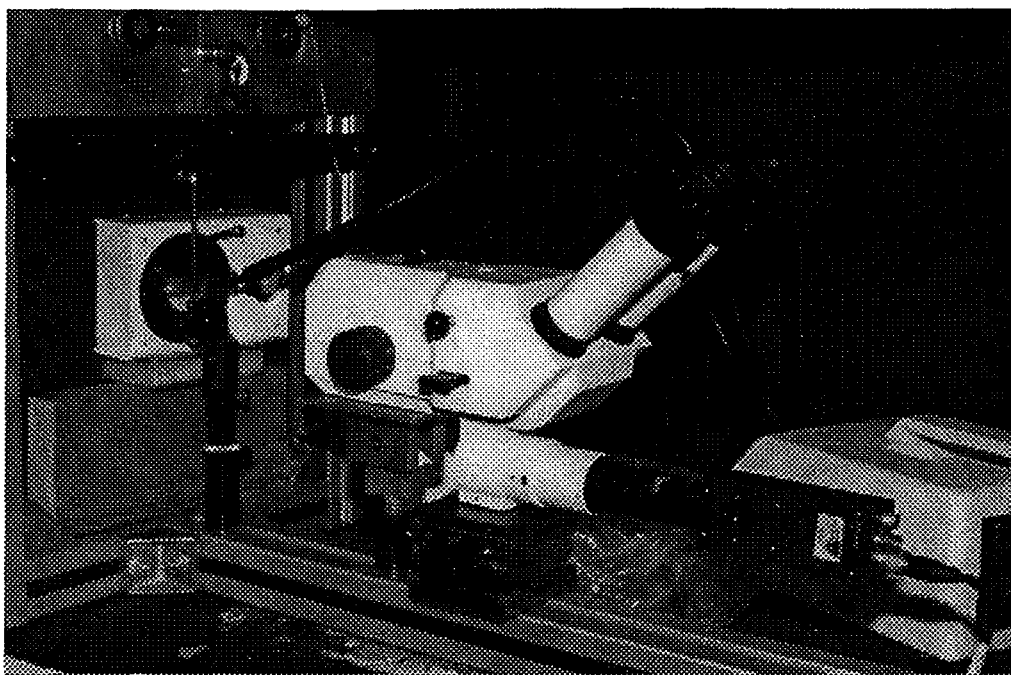


Figure 2. 7 dispositif optique retenu

Les grossissements de X 0.4 (et respectivement de X 2.5) avec une distance de travail de 10 cm (respectivement de 3 cm) conviennent aux systèmes étudiés et nous laissent suffisamment d'espace afin de manipuler entre la cible et l'objectif.

2.3. éclairage

Le système d'éclairage est constitué de fibres optiques, reliées à une source lumineuse constituée d'une ampoule halogène, afin de limiter l'apport calorifique.

Trois types d'éclairage sont considérés [3].

- L'éclairage par diascopie fond clair (du grec: dia, à travers) consiste à placer les fibres optiques derrière le fil (Figure 2. 8 a). Le fil apparaît alors à l'écran totalement opaque, ce qui ne nous permet pas de distinguer le liquide en son sein.
- L'éclairage par épiscopie (du grec: épi, sur). consiste à placer les fibres optiques devant le fil: dans le champ de la caméra. Ce dispositif peut être utilisé, mais ne constitue pas le système d'éclairage optimum (Figure 2. 8 b).

- L'éclairage combinant diascope et épiscopie est celui donnant la meilleure définition du profil du liquide au sein du fil (Figure 2. 8 C).

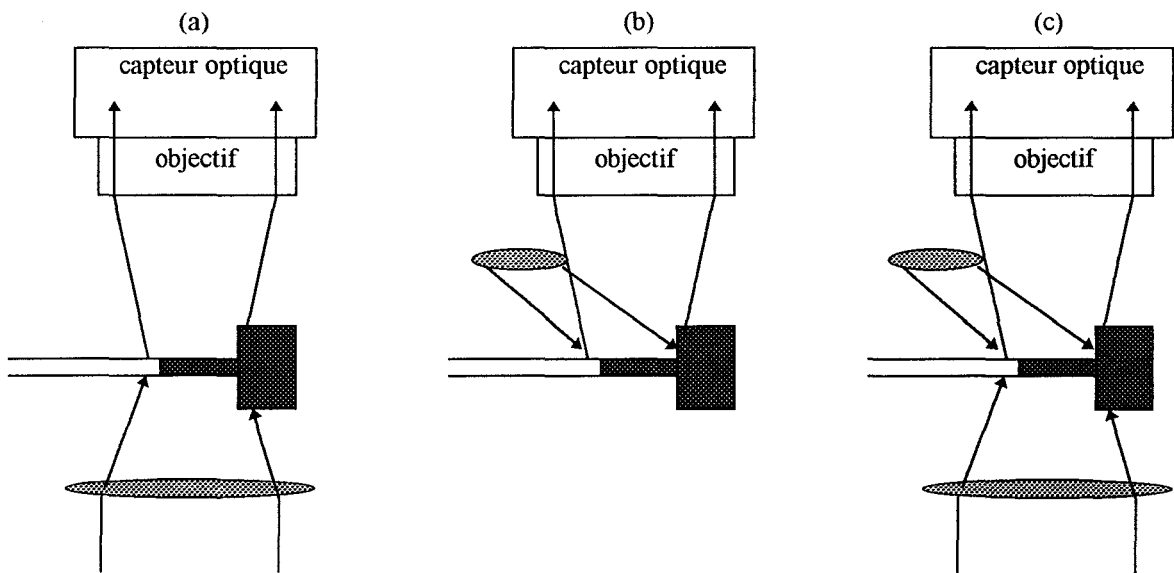


Figure 2. 8 : (a) Diascopie fond clair, (b) épiscopie et (c) combinaison diascope/épiscopie.

La mise au point du dispositif d'éclairage est importante parce qu'elle génère une partie de la précision sur le front de montée du liquide au sein du fil. Son rôle est complémentaire de celui du capteur visuel utilisé puisqu'il permet de dégager au mieux les contrastes du phénomène étudié.

Le dispositif d'éclairage par diascope (respectivement par épiscopie) engendrera des phénomènes relatif aux lois de la transmission (respectivement réflexion). Ces principes seront par la suite utilisés dans le paragraphe relatif à l'étalonnage du dispositif optique (chap.III B. 1.).

3. Application aux multifilaments

3.1. analyse du signal « niveaux de gris »

L'utilisation de la commande Profil, nous permet de quantifier des différences de couleurs le long d'un fil. Avec un fil blanc et des liquides incolores les différences entre fil mouillé et fil sec ne sont pas suffisantes pour identifier le niveau de liquide dans un fil. Avec un choix de colorant judicieux, nous pouvons mesurer la hauteur de liquide au sein d'un multifilament en utilisant la commande "profil".

Nous pouvons représenter une mesure idéale à travers la Figure 2. 9.

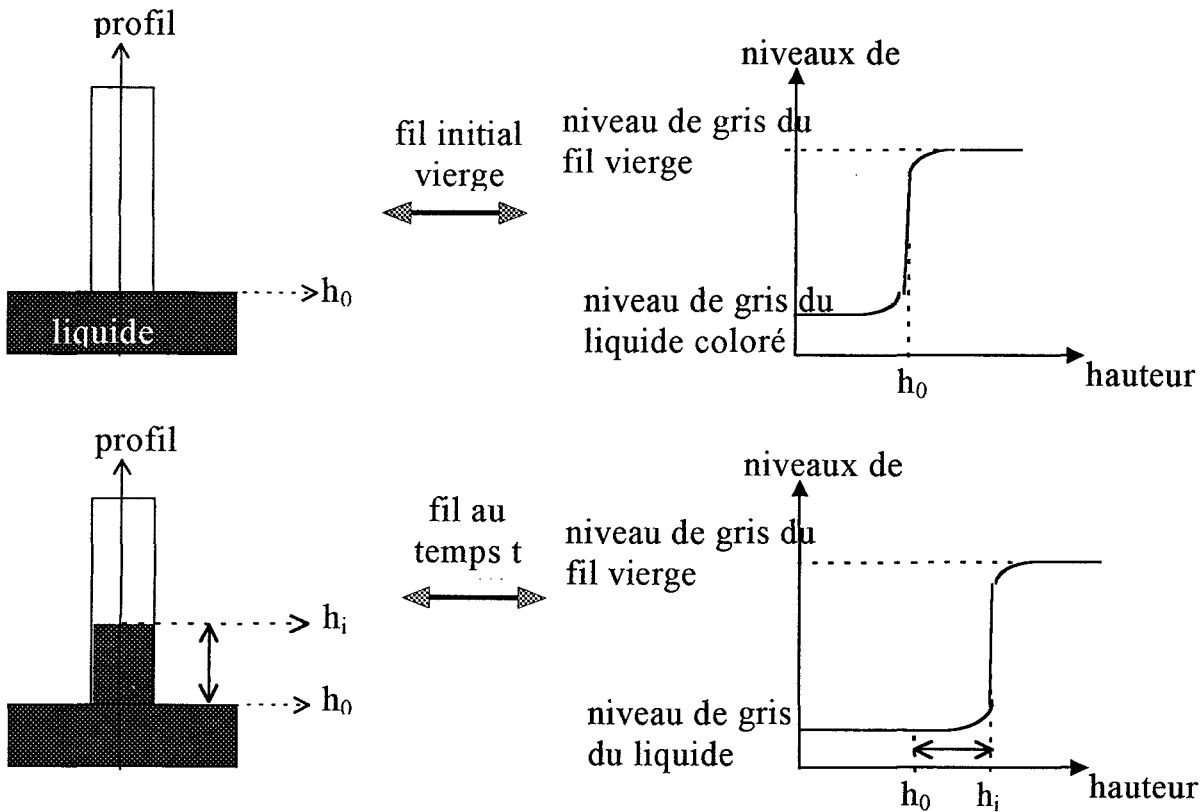
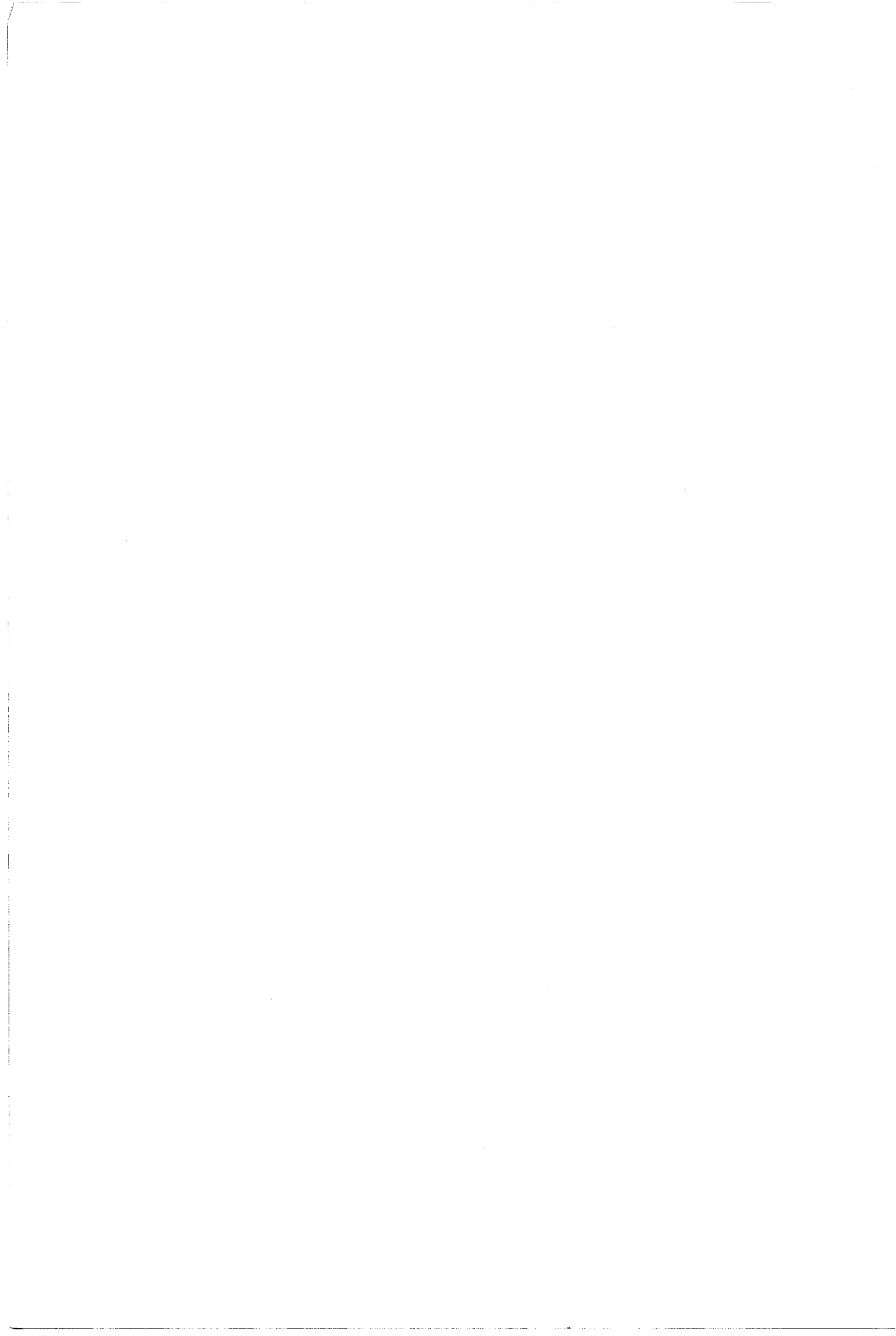


Figure 2. 9 : commande profil du traitement d'image appliquée à une image initiale et au temps t

Le fil vierge est blanc et bénéficie d'un niveau de gris élevé. En revanche, le fil mouillé est caractérisé par un niveau de gris moindre. Cette différence de niveau de gris sera modulée selon le colorant.



3.1.1. bruitage du signal

Ce système de mesure, nous renvoie un signal bruité. Sa principale source est la réflexion. Elle n'est pas homogène, car les monofilaments ne sont pas toujours parallèles entre eux, d'une part, et également parce que les fils utilisés ne bénéficient pas d'un indice de biréfringence nulle (chapitre I. C.2.2.1.). Le tout se traduit par l'apparition d'éclats lumineux sur le fil, dont nous avons évalué à une valeur de 10 niveaux de gris les répercussions moyennes sur le signal.

3.1.2. retard et pente

La caméra nous renvoie une représentation plane, d'un phénomène possédant 3 dimensions: la troisième dimension correspondant à l'épaisseur du fil (Figure 2. 10). Le fil ne constitue pas un modèle idéal, dans le sens où les monofilaments ne sont ni équidistants, ni totalement parallèles entre eux, ce qui se traduit par une non uniformité des capillaires au sein du fil. Nous observons par conséquent, à une hauteur de liquide h_0 , un "dégradé de niveaux de gris" qui se traduit par un signal faisant apparaître une pente entre les niveaux de gris correspondant au fil 100% mouillé et entièrement vide (Figure 2. 11).

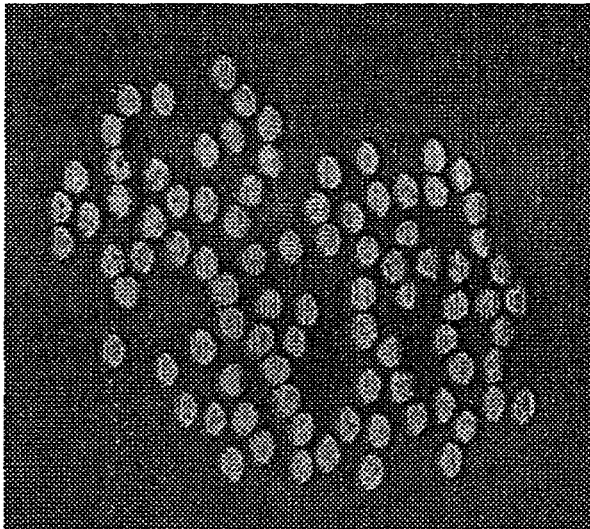


Figure 2. 10 : coupe de multifilament PET.

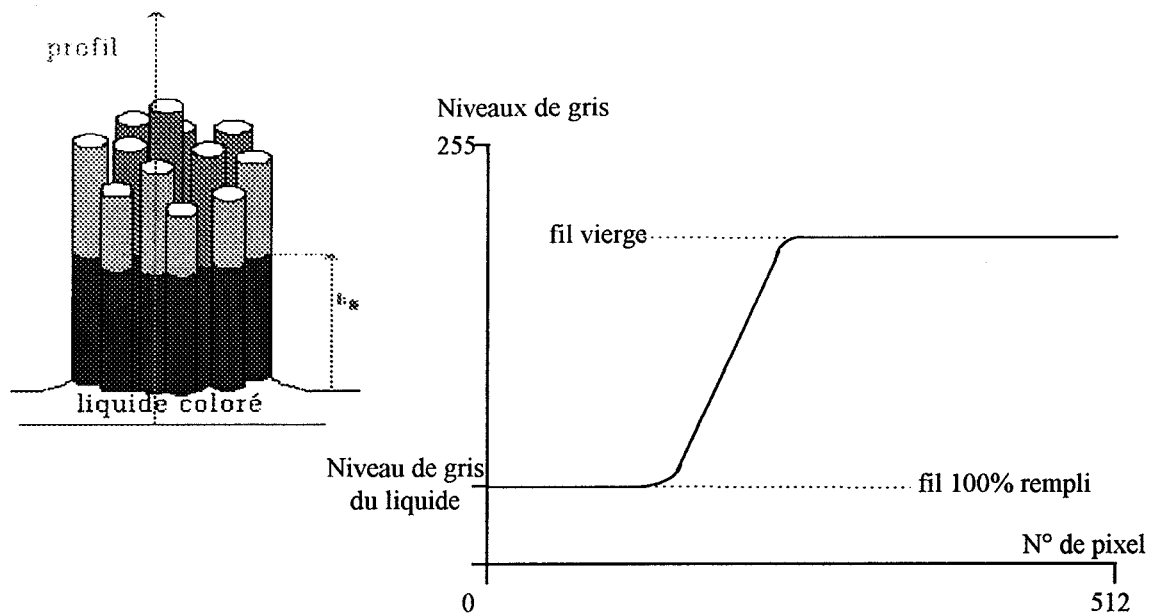


Figure 2. 11 : épaisseur du fil et signal correspondant

3.2. détermination de la hauteur à laquelle le fil est mouillé

Deux types de traitements nous permettent de caractériser deux niveaux de liquide dans le fil sur une colonne:

- par mesures directes
- par différenciation d'image

Cette détermination nécessite l'observation de deux images, notées Image 0 et Image t, représentatives de l'état du liquide dans le fil, respectivement au temps $t=0$ et à un instant t. Sur ces deux images successives, nous effectuons une lecture (commande Profil du traitement d'image) sur la même colonne numérique (Figure 2. 12).

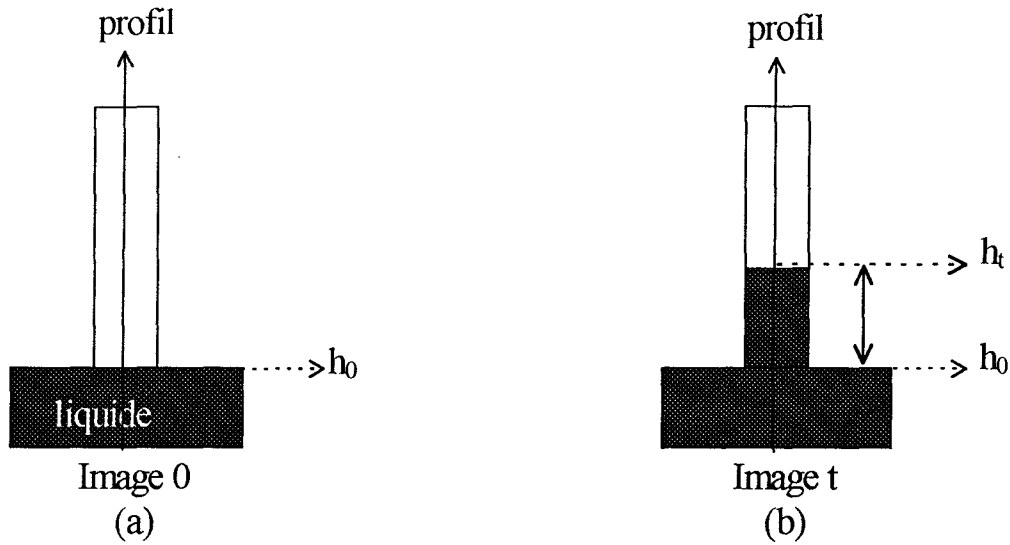


Figure 2. 12 : (a) Image 0 initiale et (b) Image t

3.2.1. mesures directes

En associant sur un même graphique les résultats obtenus lors de la lecture des pixels de ces deux images le long d'une même colonne (Figure 2. 13), nous localisons les hauteurs précédemment définies: h_0 : h_{t100} : h_{t0} :

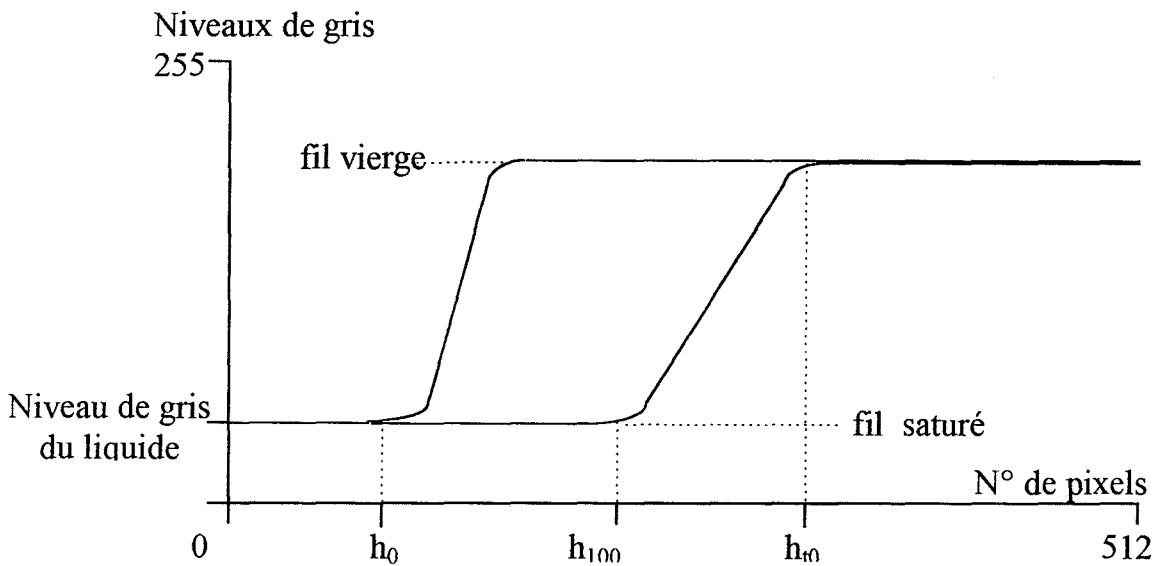


Figure 2. 13 : niveaux de gris en fonction du numéro de pixels

3.2.2. traitement par différenciation d'image

Nous effectuons la soustraction de l'image prise au temps 0 (Figure 2. 12 a) et celle prise au temps t (Figure 2. 12 b). La résultante est schématisée à la Figure 2. 14 a. Le graphique obtenu à partir de la lecture des pixels d'une même colonne, nous permet de localiser les hauteurs (Figure 2. 14 b):

- h_0 : niveau de liquide dans la cuve

- h_{t100} : niveau limite à partir duquel le fil n'apparaît plus saturé par le liquide coloré

- h_{t0} : niveau limite à partir duquel il n'y a plus de liquide coloré décelable dans le fil

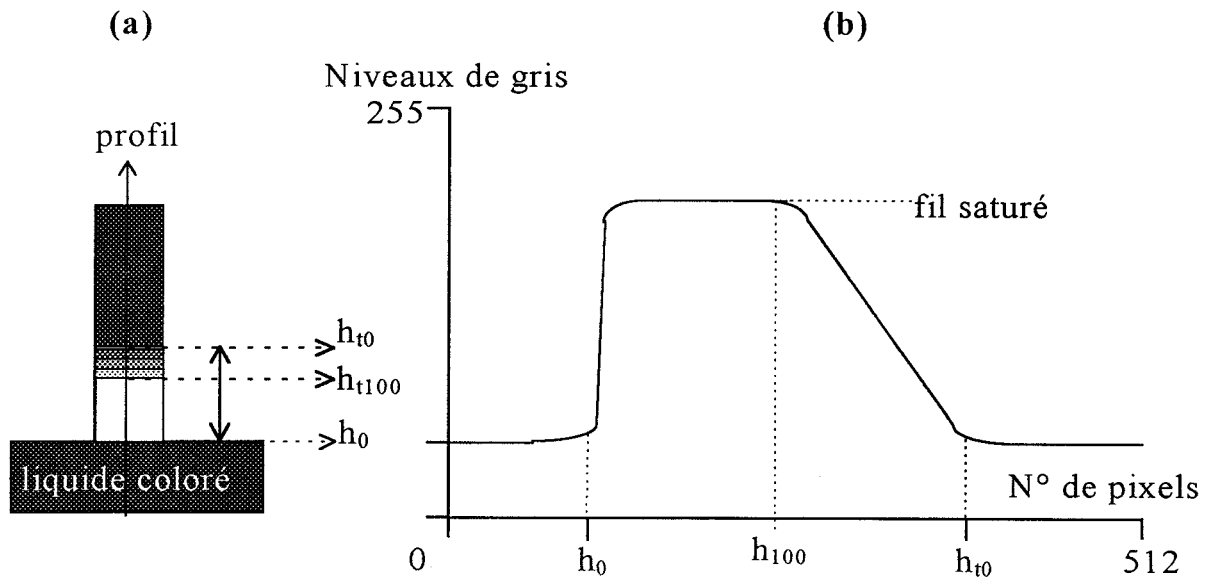


Figure 2. 14 : (a) image résultante (Image 0 - Image t) et (b) niveaux de gris en fonction du numéro de pixels

4. Développement du programme de gestion informatique

4.1. définition des outils

Le logiciel d'acquisition et de traitement d'image PCSCOPE [2] possède une bibliothèque de sous-programmes couvrant les domaines précédemment cités et qui sont les suivants:

- sous-programmes d'utilisation générale,
- sous-programmes de configuration de la carte vision,
- sous-programmes d'acquisition d'images,
- sous-programmes de traitement d'images,
- sous-programmes de manipulations des tables de transformation des niveaux de gris

Cette bibliothèque permet le développement de programmes d'application écrits en langage C, Fortran ou Pascal.

Nous allons développer un tel programme en langage C, adapté à l'étude dynamique d'un liquide dans un fil par capillarité.

Ce programme constituera une interface souple entre PCSCOPE, qui pilote la carte de numérisation graphique, et le traitement et la gestion des données.

4.2. automatisation

Les différentes procédures indispensables aux suivis du mouillage capillaire sont regroupées comme suit:

- acquisition des images à des intervalles de temps personnalisés.
- gestion des fichiers d'images digitalisées.
- traitement des images.
- gestion des fichiers contenant les résultats expérimentaux.

C. description du système de mesure en ascension capillaire

1. système expérimental

Nous explicitons brièvement le schéma (Figure 2. 15) traduisant l'utilisation du système expérimental.

Le fil est entraîné sur le cadre vers la cuve contenant le liquide. Le point de contact entre le fil et la surface du liquide est placé dans le champ de la binoculaire sur laquelle est fixée la caméra vidéo CCD (Figure 2. 7). La cuve est placée sur un socle dont le déplacement est assuré par une vis millimétrique.

Le point de contact fil-liquide et une longueur de fil émergeant de la cuve, égale à 10mm, sont éclairés au moyen d'un statif d'épiscopie/diascopie combinées (décrit au paragraphe B. 2.3.) qui comporte un transformateur incorporé permettant de régler en continu la luminosité. L'ensemble du système expérimental est placé dans une salle « noire » afin de ne pas subir les fluctuations lumineuses environnantes.

Le boîtier d'alimentation relie le signal vidéo émanant de la caméra vidéo CCD, à un moniteur qui permet une observation directe du phénomène d'ascension capillaire.

Le signal vidéo est ensuite digitalisé par la carte de numérisation graphique installée sur un ordinateur de processeur 486 cadencé à 66 Mhz.

Les images vidéo sont ensuite transformées par le logiciel PCSCOPE en images numériques sous forme de fichier TIFF avec une résolution de 256 niveaux de gris.

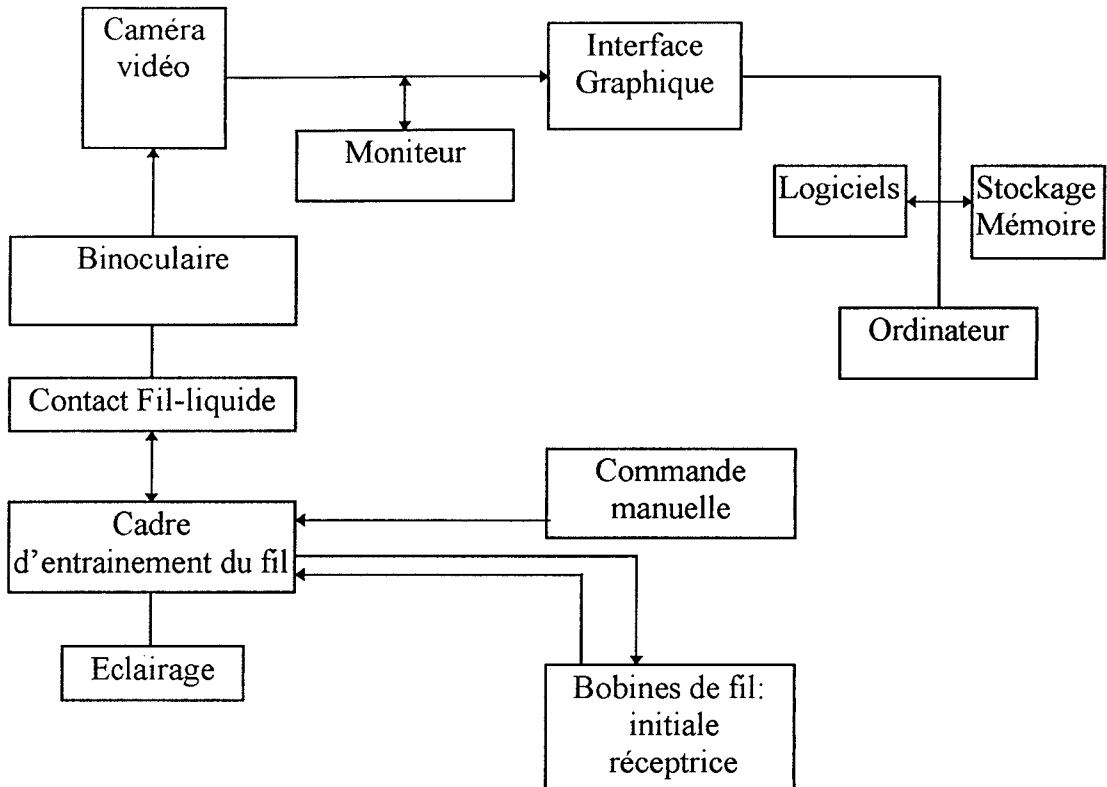


Figure 2. 15 : schéma de principe du système de mesure de mouillage dynamique capillaire.

2. pilotage informatique

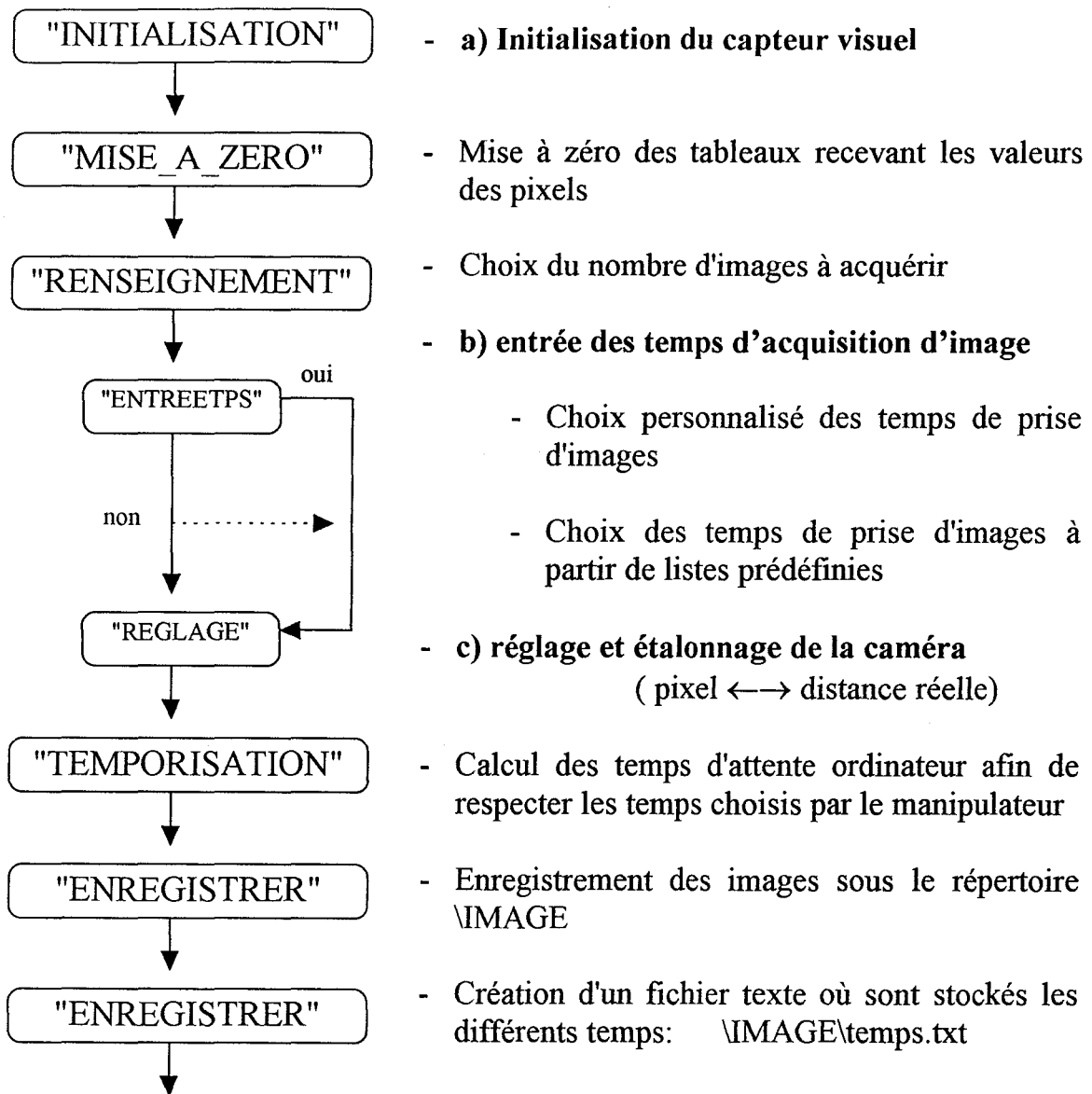
Le programme s'articule autour de quatre axes qui ont pour fonctions :

- l'acquisition des images
- le traitement d'image
- la gestions des fichiers
- l'exploitation des données

2.1. acquisition d'images

2.1.1. organigramme

Nous présentons dans cette partie sous forme d'organigramme logique, les principales sous-procédures, notées entre guillemets, utilisées dans cette procédure en nous attachant à leur ordre d'exécution.



retour au menu général

2.1.2. les sous-procédures et leurs fonctions

- a) initialisation du capteur visuel

L'initialisation de la carte graphique et l'étalonnage de la caméra vont être effectués dès le lancement de cette procédure.

- b) entrée des temps d'acquisition d'image

Le nombre de temps est fonction du nombre d'images que l'on veut acquérir. Il s'effectue de deux manières:

- au moyen d'une grille de temps à personnaliser.
- au moyen de listes de temps prédéfinis.

Un délai de $\frac{1}{88}$ secondes est nécessaire au système d'acquisition pour enregistrer deux images successives. Ce délai de mise en action du système est intégré dans la sous-procédure d'entrée des temps d'acquisition afin d'être respecté par le manipulateur.

- c) réglage et étalonnage de la caméra

Les 512 numéros de pixels sont étalonnés en unités conventionnelles, telles que le millimètre, au moyen d'un étalon dont la précision est de l'ordre du 0,1mm. La mesure s'effectue sur l'écran au moyen d'un curseur dirigé par la souris. L'erreur commise est de l'ordre du pixel qui constitue la plus petite unité image.

2.2. traitement d'images

Nous présentons l'ensemble des traitements possibles d'un image, sur la Figure 2. 16. Nous schématisons un fil de largeur l , partiellement mouillé à la hauteur h_i , dont le niveau initial h_0 de liquide est celui correspondant à celui de la surface du bain.

Le programme permet 3 types de traitements que nous détaillons successivement:

- 1) Une première exploitation permet de traiter les images selon la longueur du fil. Une colonne C_j est choisie sur le fil. L'intensité des pixels est lue selon cet axe, et permet le calcul de la hauteur de liquide atteinte au sein du fil suivant
 - un niveau de gris donné.
 - plusieurs niveaux de gris donnés
- 2) Une deuxième exploitation permet de traiter les images selon la largeur du fil. Pour une hauteur choisie, l'intensité des pixels est lue selon l'axe défini par la largeur du fil en h_i .
- 3) Une troisième exploitation traite le front de montée du liquide au sein du fil. Cette procédure permet de tracer la forme du front de montée du liquide. Cette fonction fera apparaître sur une même image, la superposition des fronts de montée du liquide au sein du fil.

Ces procédures sont appelées au moyen d'un menu de traitement.

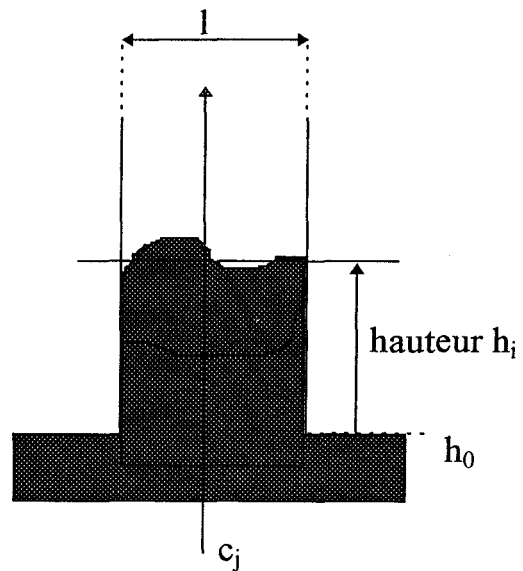
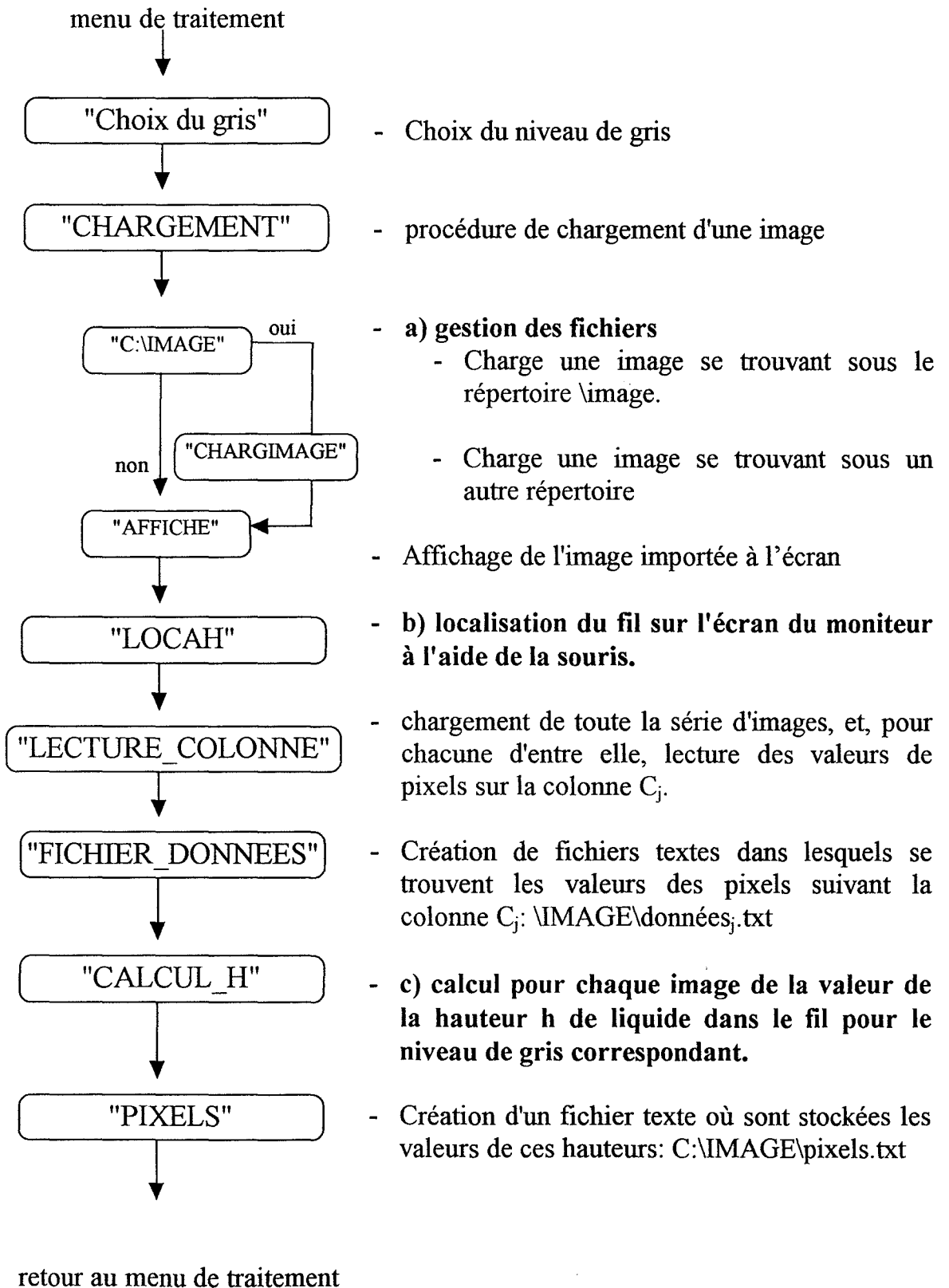


Figure 2. 16 : traitement d'images

2.2.1. exploitation des images selon la longueur du fil

- a.(1 niveau de gris): organigramme



- a. (1 niveau de gris): sous-procédures et fonctions

a) gestion des fichiers

Les fichiers images constituent notre base de travail, et leur gestion constitue une étape importante. Elle consiste à rechercher les images précédemment numérisées et stockées sur le disque, pour les enregistrer en mémoire image, directement utilisable par le traitement d'image (affichage à l'écran ou traitements divers). Le programme intègre une commande d'exploitation de système DOS permettant d'importer les images, entres autres, d'un répertoire de travail privilégié, appelé \IMAGE, vers la mémoire image.

b) localisation du fil

Le sens imposé à la lecture des pixels a été défini dans une étape précédente: car le fil peut se trouver, à l'écran, dans une position verticale ou horizontale.

Nous localisons maintenant le fil sur l'écran au moyen d'un curseur dirigé par la souris, et par conséquent, indiquons au logiciel la colonne où doit s'effectuer la lecture des niveaux de gris.

c) calcul des hauteurs de liquide dans le fil pour un niveau de gris.

Nous avons vu (3.2.) que le front de liquide dans le fil n'est pas "abrupte".

Le calcul des hauteurs de liquide dans le fil à chacun des temps de prise d'image est effectué en fonction:

- du niveau de gris choisi en début de procédure
- du mode de traitement:
 - par différenciation d'images
 - par mesures directes

Prenons le cas d'une série de 4 images et leurs temps respectifs:

Image0	Image1	Image2	Image3
$t_0 = 0$	t_1	t_2	t_3
<	<	<	

La lecture des unités numériques relatives à la même colonne est schématisée sur la Figure 2. 17. Pour le niveau de gris choisi, il va être renvoyé la hauteur atteinte par le liquide dans le fil.

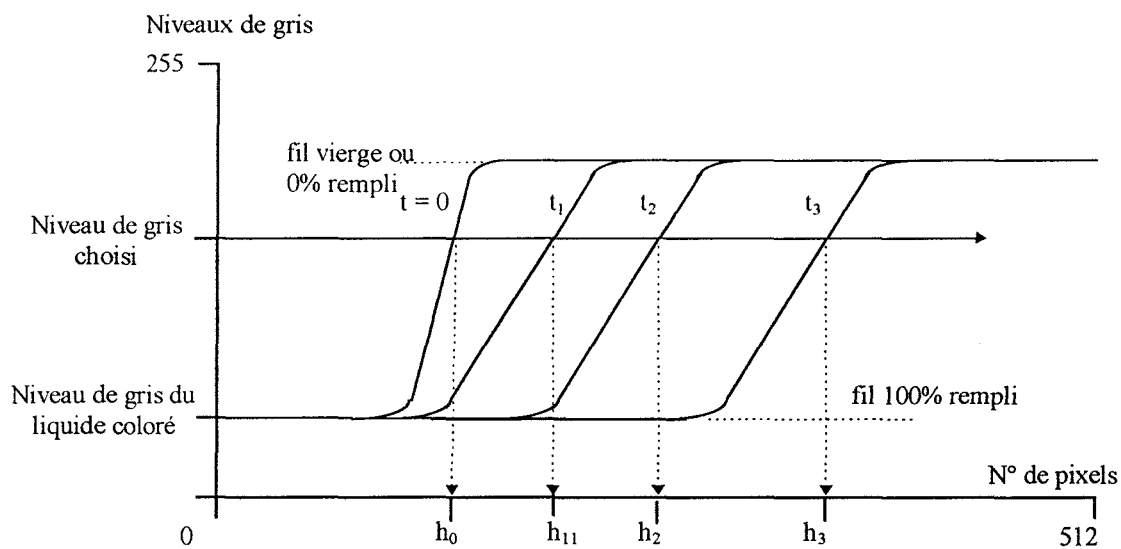
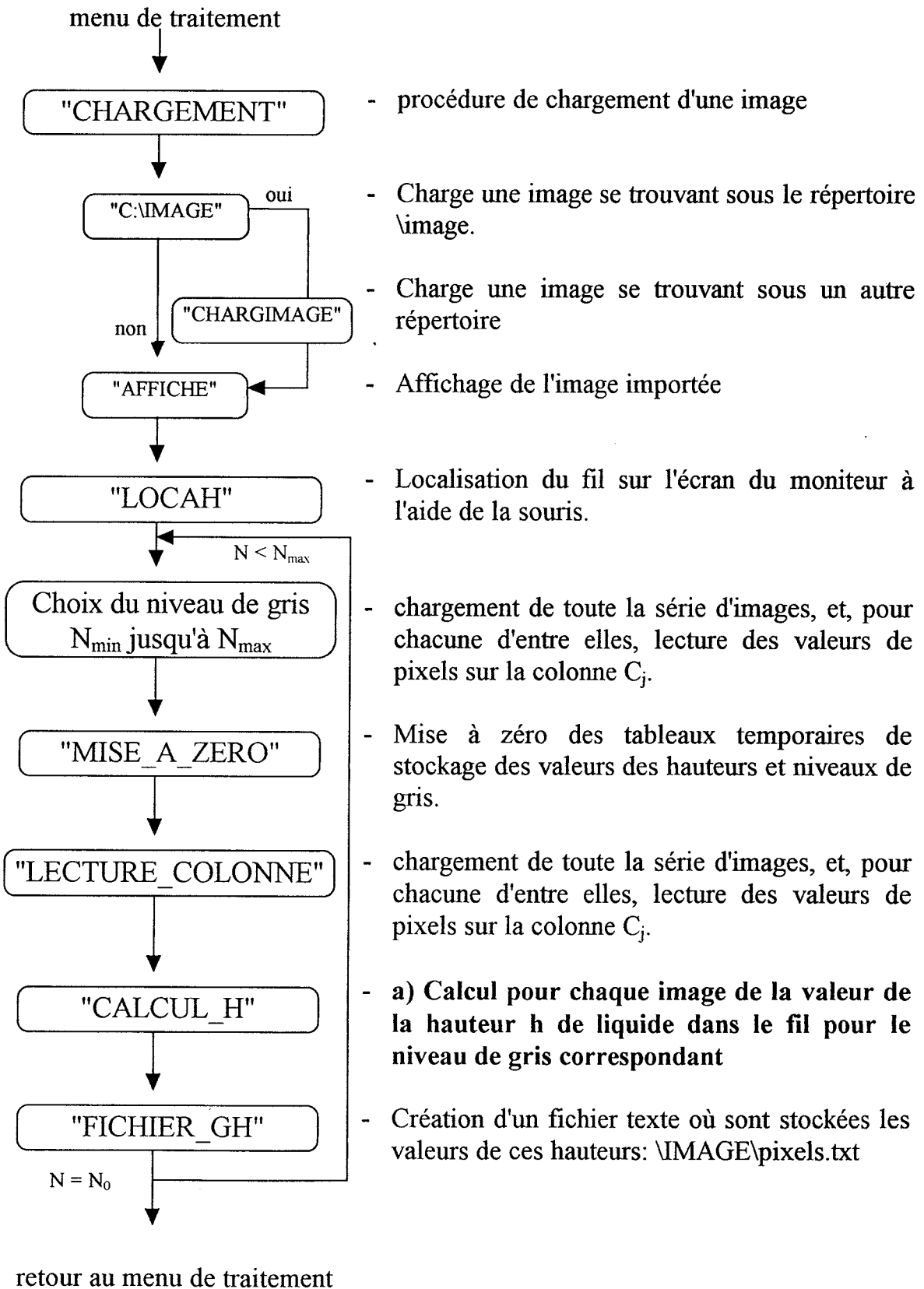


Figure 2. 17 : calcul des hauteurs correspondant à 1 niveau de gris

Le fichier créé contiendra donc les différents temps de mesure t_i , et les hauteurs atteintes par le liquide à chaque temps h_i .

- b.(plusieurs niveaux de gris): organigramme



- b.(plusieurs niveaux de gris): sous-procédures et fonctions

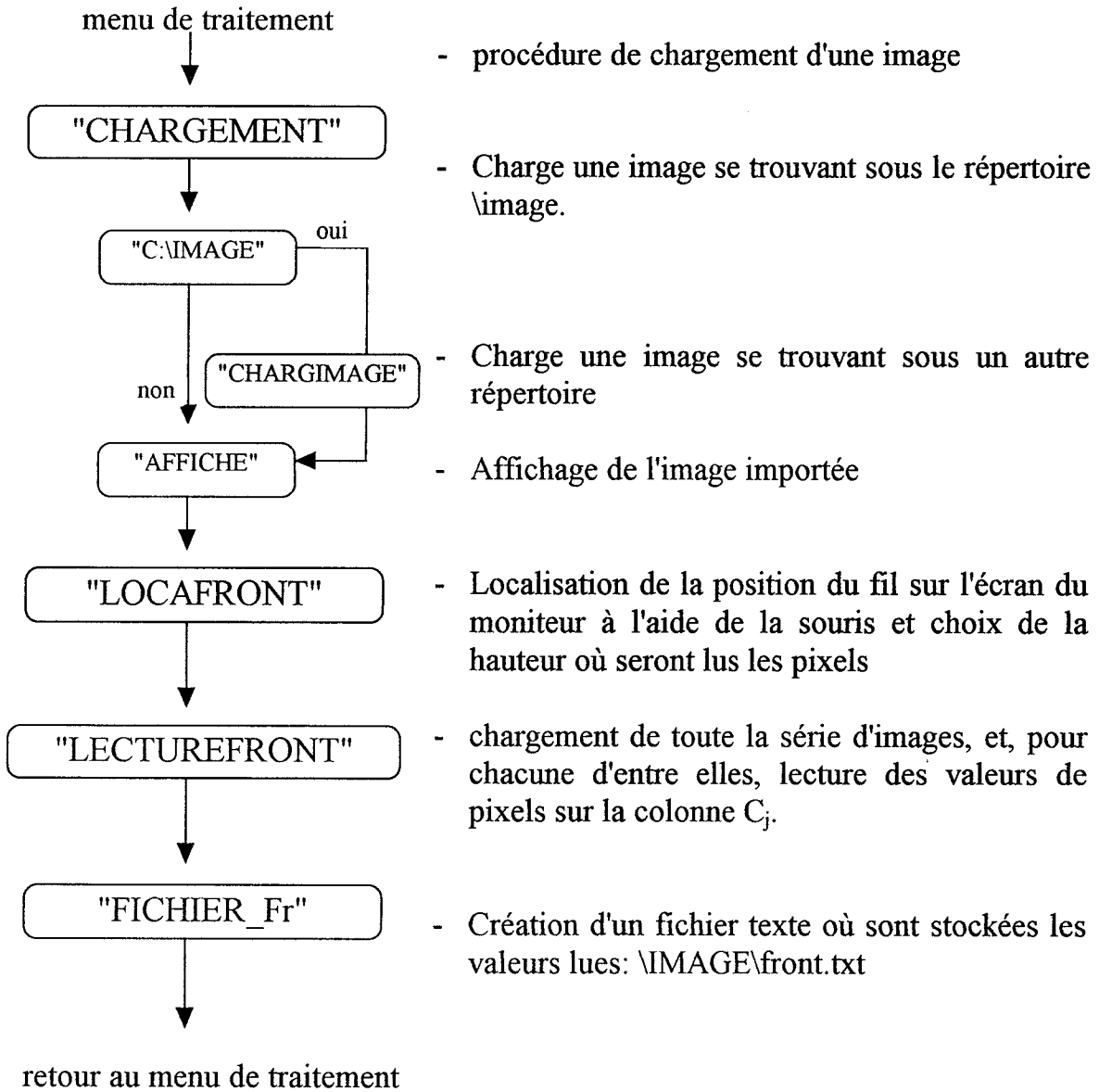
Cette procédure est une extension de la précédente, elle permet d'extraire d'une image i plusieurs hauteurs h_{ij} : correspondant à plusieurs niveaux de gris N_j . Les niveaux de gris étudiés sont définis dans le programme par un pas, représentant la différence entre deux niveaux de gris à étudier. Le programme standard propose un pas de 10 niveaux de gris. Les bornes sont fixées par les niveaux de gris de l'image:

niveau de gris du fil 100% mouillé (N_{100}) $< N_j <$ niveau de gris du fil vide (N_0)

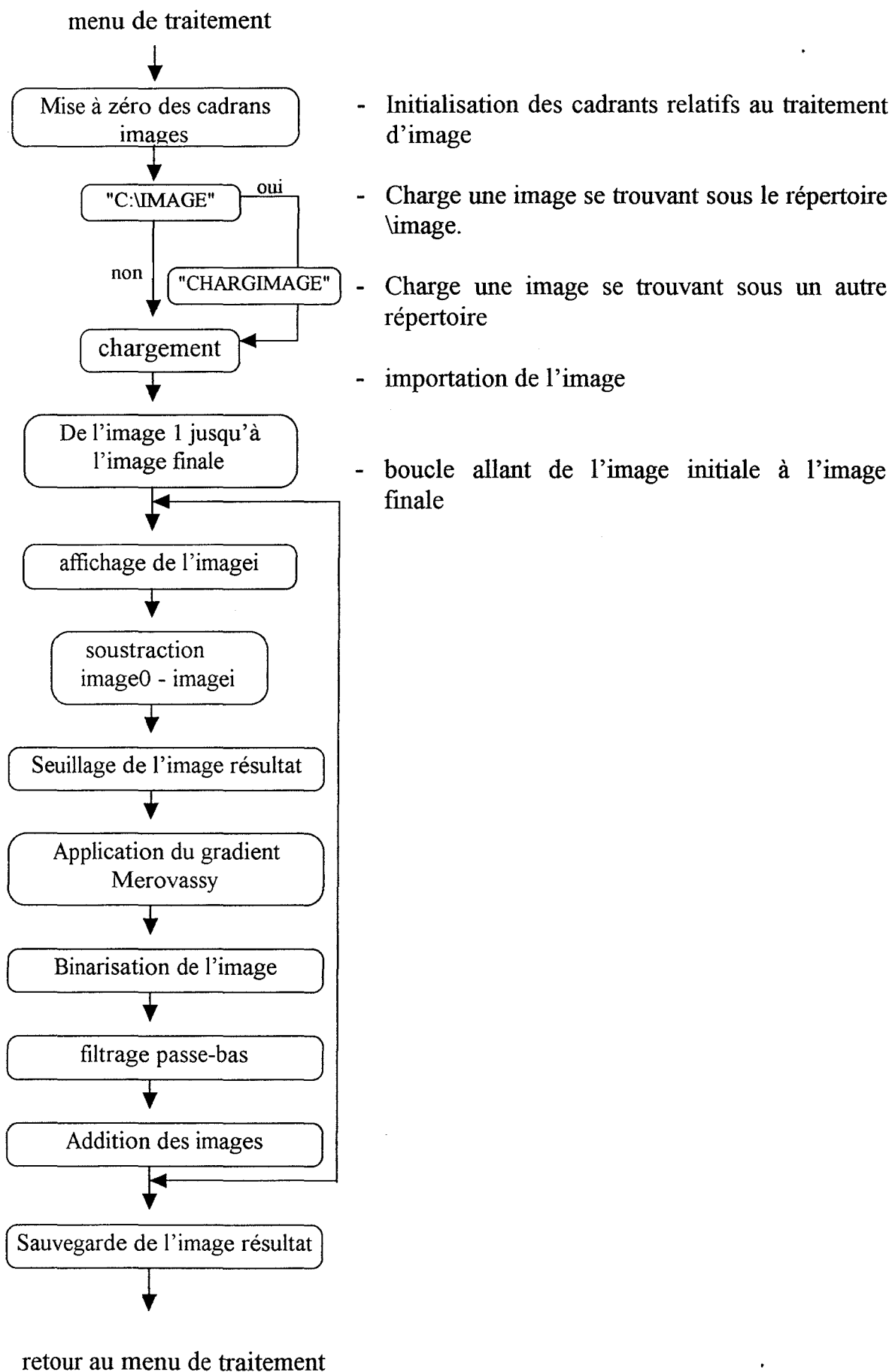
Nous obtiendrons en sortie, les couples de points (h_{ij}, t_i) où:

h_{ij} : est la hauteur atteinte par le liquide à un temps t_i mesurée à partir du niveau de gris N_j .

2.2.2. exploitation des images selon la largeur du fil



2.2.3. front de montée du liquide au sein du fil.



Cette exploitation fait appel à un certain nombre de traitements d'image, dont nous explicitons brièvement les principes tels qu'ils sont utilisés par PCSCOPE.

- L'opération de seuillage permet de dégager des contrastes et revient à définir deux seuils (ou deux niveaux de gris), l'un minimum et l'autre maximum, et à appliquer le principe suivant:

Lorsque le niveau de gris du pixel est inférieur ou égal au seuil minimum, le pixel prend le niveau de gris 0.

Lorsque le niveau de gris du pixel est compris entre le seuil minimum et le seuil maximum, le pixel conserve son niveau de gris.

Lorsque le niveau de gris du pixel est strictement supérieur au seuil maximum, le pixel prend le niveau de gris 255.

- L'application d'un gradient de Merovassy [4] sur une image permet d'accentuer les contours. Le type d'algorithme appliqué est le suivant: soient a, b, c et d les niveaux de gris des 4 pixels voisins du pixel considéré. La valeur a' donnée sera la résultante des applications des matrices suivantes:

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$$

dont l'expression est:

$$a' = (a - b + c - d) + (a - d + b - c)$$

- L'opération de binarisation consiste à définir un seuil, en dessous duquel les niveaux de gris forcés à 0 et au dessus duquel les niveaux de gris sont forcés à 255.

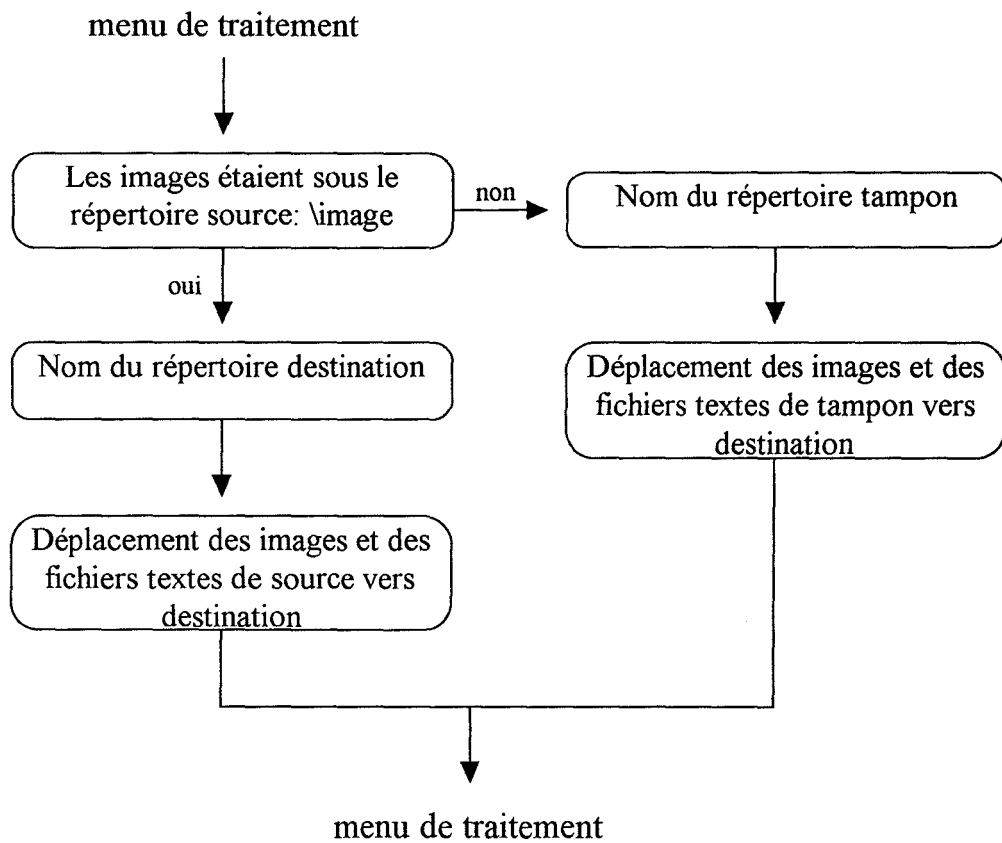
- le but du filtrage passe-bas est:
 d'éliminer les effets parasites (bruits, informations nuisibles ou inutiles)
 de simplifier l'image (suppression des détails peu visibles)
 d'améliorer la qualité visuelle

2.3. gestion des données

2.3.1. fonction

Les images et les données sont enregistrées sous un répertoire type de manière automatique. Cette gestion est décrite au travers de la procédure « SAUVEGARDE ».

2.3.2. organigramme



2.4. exploitation des données

2.4.1. principes

Une fois l'expérience réalisée, les images traitées et les fichiers textes créés, nous exploitons les données à l'aide du logiciel Excel (Figure 2. 18). La programmation de ce tableur nous permet d'automatiser la partie exploitation "graphique".

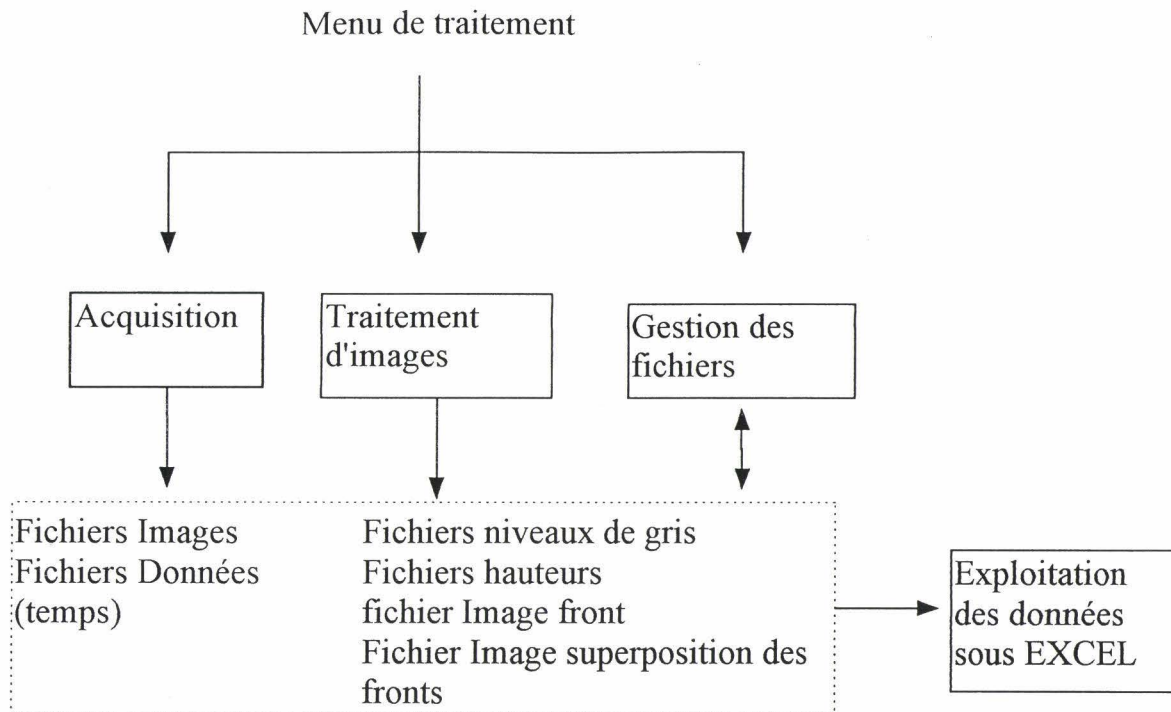


Figure 2. 18 : taches et positionnements

2.4.2. type d'exploitation

Les fichiers temps sont mis en correspondance avec les fichiers hauteurs pour analyser graphiquement la dynamique de montée capillaire dans un fil.

3. exemple de mesure

Le fil étudié est placé au sein des différents guides prévus à cet effet sur la partie mécanique du système. Sa tension est maintenue constante tout au long de la mesure grâce à une masse accrochée au fil par un anneau en Téflon.

Le liquide, dont la physico-chimie a été au préalable établie, est versé dans le récipient où plonge le guide et le fil.

A l'aide de la poulie actionnant l'enroulement du fil, le manipulateur stabilise en continu le niveau de liquide dans le fil, de telle façon que ce dernier soit quasiment confondue avec la surface du liquide coloré dans le récipient. Cette opération est guidée par le moniteur de contrôle.

En actionnant sur une touche du clavier de l'ordinateur tout en lâchant la poulie du dispositif mécanique, le programme de mesure entre en marche et les différentes images successives du liquide immergeant le fil sont acquises.

Cette opération de déclenchement doit en théorie s'effectuer, de la part du manipulateur, simultanément.

La position initiale dépend par conséquent du manipulateur, puisqu'elle est influencée par sa vision, son sens tactile et tactique.

Nous en ferons la démonstration dans la partie suivante.

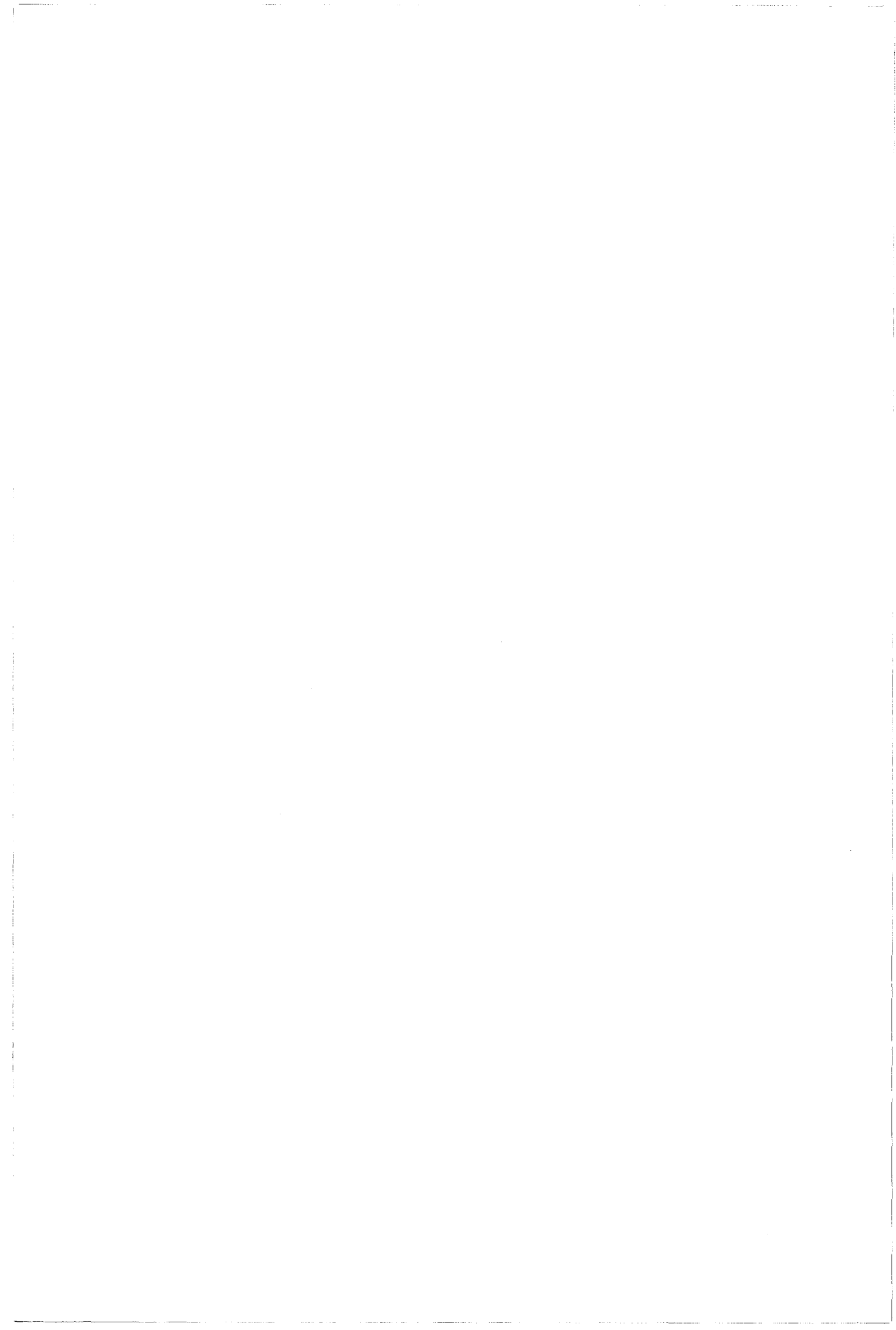
Nous montrerons que malgré tout, nous limitons l'erreur subjective grâce à une légère opération graphique permettant de préciser la position exacte du liquide dans le fil au temps initial, et ceci sur chacune des colonnes de mesure.

conclusions

Nous avons mis au point une technique permettant d'observer et d'automatiser les mesures d'ascension capillaire du liquide au sein du fil, après sa mise en contact (de façon verticale) avec le liquide.

Le phénomène de mouillage capillaire qui résulte de cette mise en contact est enregistré en fonction du temps, et traduit en niveaux de gris, avant d'être analysé au moyen d'un programme développé afin de dégager l'avancée du front de montée du liquide dans le fil.

Nous pouvons maintenant associer avec précision une hauteur de liquide dans le fil à un temps, et ainsi exploiter la dynamique de mouillage capillaire présentée précédemment, en fonction des caractéristiques générales des fils et des liquides étudiés.



CHAPITRE II
Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] C. Brun, Y. Girardeau, B. Pointud et D. Roberjot, « Encollage Fil Polyester: propriétés physicochimiques des colles et des fils encollés », Ind. Textile, 7^{ème} SIET (1986)
- [3] P. Fleury et J.P. Mathieu, "Images Optiques", Eyrolles, Paris (1962)
- [2] i2S, "PC-SCOPE" (1991)



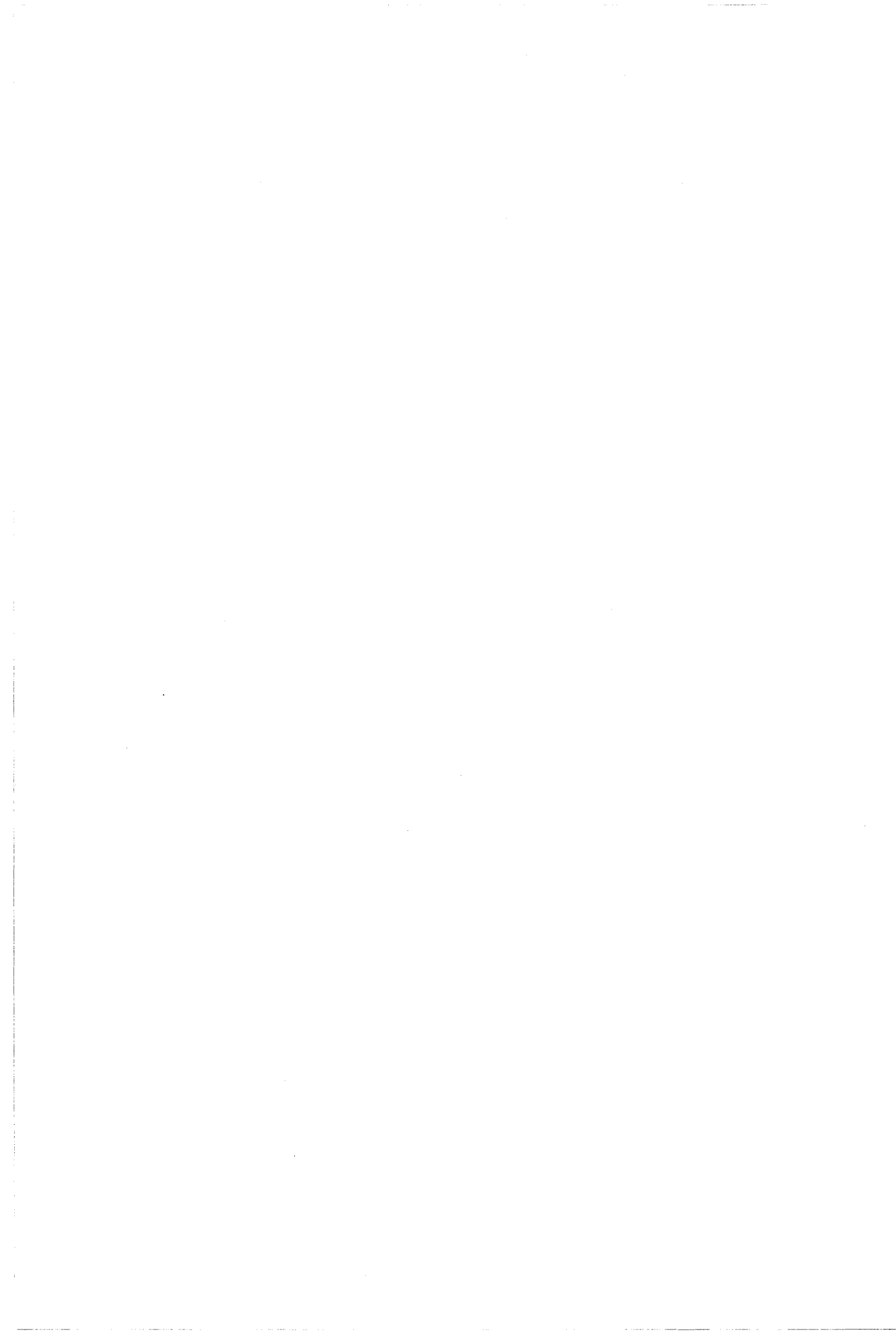
CHAPITRE III
MOUILLAGE CAPILLAIRE DYNAMIQUE EXPERIMENTAL

CHAPITRE III.....	123
MOUILLAGE CAPILLAIRE DYNAMIQUE EXPÉRIMENTAL.....	123
A. DÉVELOPPEMENTS ET APPLICATIONS DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL	124
1. <i>les fils étudiés</i>	124
1.1. fil de Polyéthylène Téréphtalate continu.....	125
1.2. fil de polyamide	125
1.3. fil Polyéthylène Téréphtalate core yarn	125
2. <i>non-homogénéité géométrique du fil</i>	126
2.1. les coupes de fils	126
2.1.1. présentation.....	126
2.1.2. techniques expérimentales.....	126
2.1.3. analyses et conclusions.....	128
2.2. agencement des filaments au sein du fil.....	132
2.2.1. les coupes de fils successives	133
2.2.2. visualisation au MEB	134
2.3. régularité du fil.....	135
2.3.1. mesure de la masse linéique	135
2.3.2. la régularité du fil.....	135
2.2.3. analyse d'éventuels défauts	137
2.4. conclusion.....	139
3. <i>étude du couple fil-liquide: types interactions liquide-fil: fil PET</i>	140
3.1. caractérisation de l'angle de contact	141
3.1.1. mesure de θ_a par tensiométrie.....	141
3.1.2. mesure de θ_a par mouillage sur un filament	142
3.2. caractérisation du liquide.....	144
3.2.1. comportement rhéologique	144
3.2.2. hydrodynamique.....	145
3.3. coloration des solutions.....	146
3.3.1. les colorants	147
3.3.2. propriétés des solutions colorées	147
4. <i>conclusions</i>	148
B. CARACTÉRISATION DU SYSTÈME DE MESURE	149
1. <i>exploitation d'une mesure</i>	149
1.1. présentation.....	149
1.2. temps initial: caractérisation de l'état initial	152
1.3. le front de monté du liquide.....	154
1.3. mesures pour des temps successifs	155
2.4.1. domaine d'application	157
2.4.2. dispersion des résultats.....	161
2. <i>analyses et conclusions</i>	164
C. ANALYSE STATISTIQUE DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	165
1. <i>recherche expérimentale de la loi de distribution</i>	165
1.1. base de travail	165
1.2. principe de la méthode: courbes de Pearson	167

1.3. application au système PEG 400-Polyamide 6,6.....	168
2. nombre échantillonnal.....	171
2.1. principe et paramètres	171
3.2. application au couple Polyamide 6,6-PEG.....	172
3. représentation statistique	175
3.1. évolution de D en fonction du temps	175
3.2. la torsion du multifilament	177
3.2.1. caractéristiques.....	177
3.2.1. mouillage capillaire	177
3.3. profondeur d'immersion du fil.....	181
3.4. la tension appliquée au fil.....	185
3.4. la coloration des liquides.....	188
4. analyses et conclusions	190
D. VOLUME CAPILLAIRE OCCUPÉ.....	191
1. étalonnage du capteur visuel.....	191
1.1. spectrophotométrie	192
1.1.1. principe	192
1.1.2. concentration en colorant et absorbance	193
1.2. loi de variation des niveaux de gris avec la concentration.....	195
1.2.1. mode opératoire.....	195
1.2.2. référence expérimentale.....	198
1.2.3. domaine d'application	202
1.3. conclusions	206
2. saturation du fil.....	208
2.1. expression logarithmique.....	208
2.1.1. préliminaires	208
2.1.2. courbe d'étalonnage	209
2.1.3. conclusions.....	210
2.2. dynamique de la saturation du fil.....	211
2.2.1. présentation sur une colonne numérisée.....	212
2.2.2. présentation sur plusieurs colonnes successives.....	214
2.2.3. analyses et conclusions.....	216
2.3. applications et discussions.....	217
2.3.1. h^2 en fonction du temps	217
2.3.2. dynamique d'un liquide dans une portion de fil	219
2.3.3. représentation d'une portion de fil	222
3. conclusions	226
E. DISCUSSIONS	227
1. porosité et perméabilité.....	227
1.1. assemblage de tubes	227
1.2. représentation de la perméabilité A'	230
1.2.1. la constante de Kozeny.....	230
1.2.2. application à un système fil PET-liquide	232
1.2.3. application à des systèmes fil PET-liquides	234
1.3. conclusion	237
2. régularité en filature	238

Chapitre III. Expérimental - sommaire

2.1. présentation de l'étude	238
2.2. capillarité	238
2.2.1. représentation.....	238
2.2.2. traitements des données.....	240
2.3. conclusions	243
CONCLUSIONS.....	244
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	245
CONCLUSIONS GENERALES	247



CHAPITRE III.**Mouillage capillaire dynamique expérimental**

Nous avons dans un premier temps caractérisé notre milieu d'étude, en l'occurrence le multifilament en nous appuyant la visualisation de coupe de fils. Une méthodologie a ainsi été définie afin de nous permettre de quantifier en nombre et en taille les interstices au sein du fil.

Les mesures par mouillage dynamique capillaire nous permettent d'obtenir, après la mise en contact du liquide et du fil, le coefficient de diffusion D relatif à la partie supérieure du front de montée du liquide.

D décrit alors la cinétique de mouillage capillaire sur la longueur de fil où a été effectuée la mesure, mais ne peut être représentatif du fil dans son ensemble qu'au travers une étude statistique des résultats expérimentaux.

Nous avons ensuite exploité le système de mesure, au moyen d'une loi expérimentale quantitative, afin de nous permettre de mesurer la cinétique du front de montée capillaire du liquide associé à différents états de remplissage du fil.

Le coefficient de diffusion intègre également dans son expression la taille des pores présents dans la portion de fil étudiée. En nous appuyant sur les notions de perméabilité et "d'environnement interstitiel" rencontré par le liquide, nous avons pu d'une part, dégager le type de compactage des filaments dans le fil PET, et d'autre part, caractériser au moyen de mesures par ascension capillaire une non uniformité périodique d'agencement des filaments.

A. développements et applications du système expérimental

Avant de nous attacher aux types d'interactions découlant de la mise en contact du fil et du liquide, il convient de préciser la nature et la géométrie du milieu considéré, en l'occurrence le multifilament.

Dans cette partie, nous allons décrire l'agencement des filaments au moyen de différentes techniques expérimentales afin de préparer les études ultérieures portant sur l'environnement interstitiel.

La caractérisation du milieu rencontré et de l'interface solide-liquide, nous permettra par la suite de définir le domaine d'application des mesures de mouillage capillaire dynamique.

1. les fils étudiés

Les images (Figure 3. 1) obtenues par Microscopie à Force Atomique dans les conditions atmosphériques, au moyen d'un Nanoscope III de chez Digital Instrument, permettent de comparer les états de surface des fibres de Polyéthylène Téréphtalate et de Polyamide 6,6.

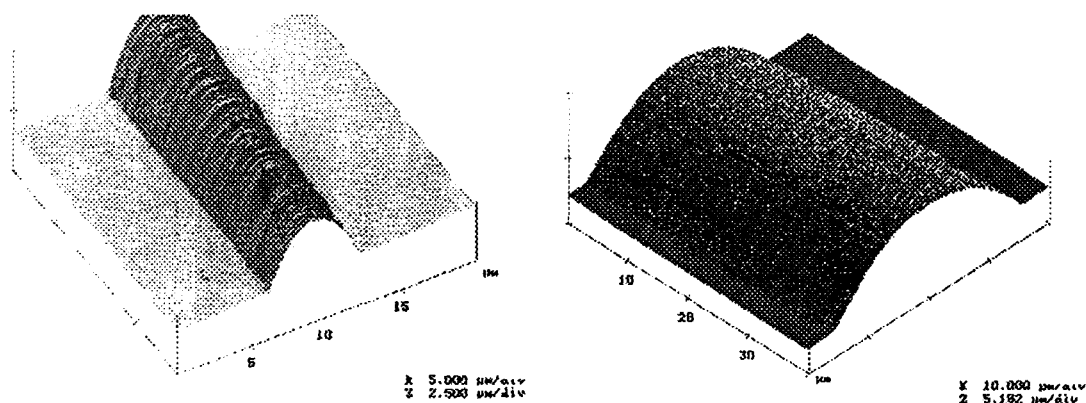


Figure 3. 1 : Images par AFM des fibres élémentaires de PET et de Polyamide 6,6

1.1. fil de Polyéthylène Téréphtalate continu

Le fil de Polyéthylène Téréphtalate a été fourni par Rhône-Poulenc. Il est composé de 88 filaments continus et ne bénéficie en sortie de filière d'aucune torsion. Le diamètre d'un filament est égal à 10 μm .

Ce fil est ensimé afin d'éliminer l'électricité statique et d'améliorer la cohésion des filaments entre eux.

1.2. fil de polyamide

Le fil de Polyamide 6,6 a été fourni par Rhône-Poulenc. Il est composé de 25 filaments continus dont le diamètre est de 12 μm , et n'est pas ensimé en sortie de filière. L'énergie de surface est égale à 42 mN/m [1].

1.3. fil Polyéthylène Téréphtalate core yarn

Nous utilisons un fil de polyester fourni par DMC. Ce fil est de type « core yarn » bénéficiant d'une torsion importante. Il est conçu autour d'un premier multifilament continu de polyester non retordu. Ensuite, s'y adjoindront deux « filés » en polyester dont la torsion est égale à 1050 tours/mètre, composés de 60% de filaments continus et 40% de fibres. Ces deux filés sont torsadés autour du premier multifilament au moyen d'un retord égal à 1000 tours/mètre. L'énergie de surface est égale à 43 mN/m [2].

2. non-homogénéité géométrique du fil

2.1. les coupes de fils

2.1.1. présentation

Nous nous proposons d'analyser la géométrie du fil, et plus précisément la disposition des filaments. Nous allons à partir d'une coupe transversale du fil et au moyen de techniques d'analyse d'images, localiser les monofilaments et déterminer les formes et surfaces des interstices.

Dans un premier temps, nous décrirons la technique expérimentale de conception des coupes de fil, puis nous aborderons la description des interstices.

2.1.2. techniques expérimentales

Les coupes transversales sont effectuées sur un fil de Polyéthylène Téréphtalate, comportant 88 filaments élémentaires.

Le mode opératoire peut être explicité en trois points:

- élaboration de l'échantillon

L'imprégnation de la fibre est effectuée en continu dans un bain contenant une résine de type epoxy, dont la fonction est d'éviter les déchaussements et la déformation des multifilaments lors de la coupe. Cette résine « EPON », bicomposante Epon Epikote 812, est réticulable et possède une dureté élevée. Elle est catalysée au moyen de 1,5% (en volume) de DMP 300 et polymérise en 3 jours sous étuve à 60°C. Le retrait de cette résine est très faible.

Le système résine+fil formera par la suite un bloc.

La tension appliquée au fil est un paramètre important, qui se doit d'être maîtrisée. Les échantillons de fil PET seront placés avant la réticulation de la résine sous une tension de 20 ou 40g.

- obtention des coupes

Les coupes doivent être effectuées avec une grande précision, afin de faciliter l'observation qui va en découler. Une précision de l'ordre du micron a été obtenue par l'utilisation d'un Ultramicrotome.

Il est composé d'un porte objet dans lequel est placé le bloc (résine+fil) et d'un bras au bout duquel est monté un couteau de verre, sur lequel est intégré un bac d'eau destiné à recevoir les coupes (Figure 3. 2).

Le bloc d'étude est ensuite placé sous une binoculaire, afin d'être taillé en forme de pyramide avec un sommet trapézoïdale. Les coupes successives sont ainsi repérées grâce à l'orientation de leurs bords.

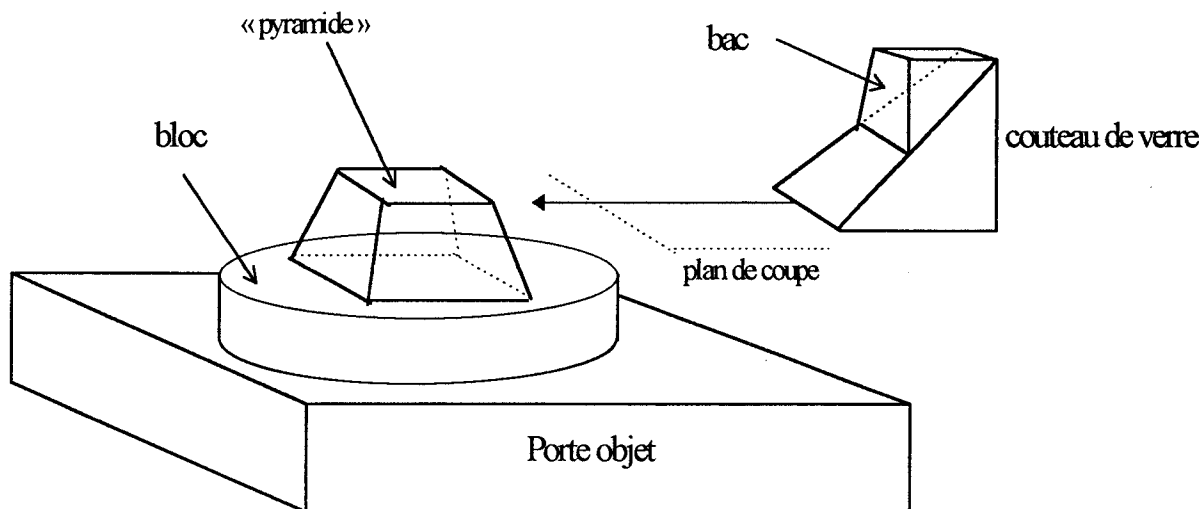


Figure 3. 2 : schéma de principe

Le bloc de résine+fil est ensuite découpé sous binoculaire, par le couteau de verre, soit manuellement, soit par avance thermique du bras de l'Ultramicrotome qui se dilate sous l'effet d'un réchauffement, ce qui permet ainsi l'obtention de coupes successives.

Les coupes sont ensuite récupérées au moyen d'une pointe dans le bac d'eau, puis déposées sur une lamelle de verre afin d'y être colorées avec du Bleu Azur B 0,1‰ en milieu alcalin. Ce traitement est nécessaire, afin de distinguer la résine du fil PET, dont les indices de réfraction sont très proches. Le colorant a été choisi de telle sorte qu'il colore la résine en surface tout en épargnant les monofilaments.

- observation des coupes

La coupe est ensuite placée sous un microscope Zeiss sur lequel est fixé une caméra CCD. Cette caméra couplée au logiciel PCSCOPE (Chapitre II. 2.1.) code l'image sur 256 niveaux de gris. Après un traitement de l'image permettant d'améliorer sa définition, l'image est sauvegardée en format TIF (Figure 3. 3).

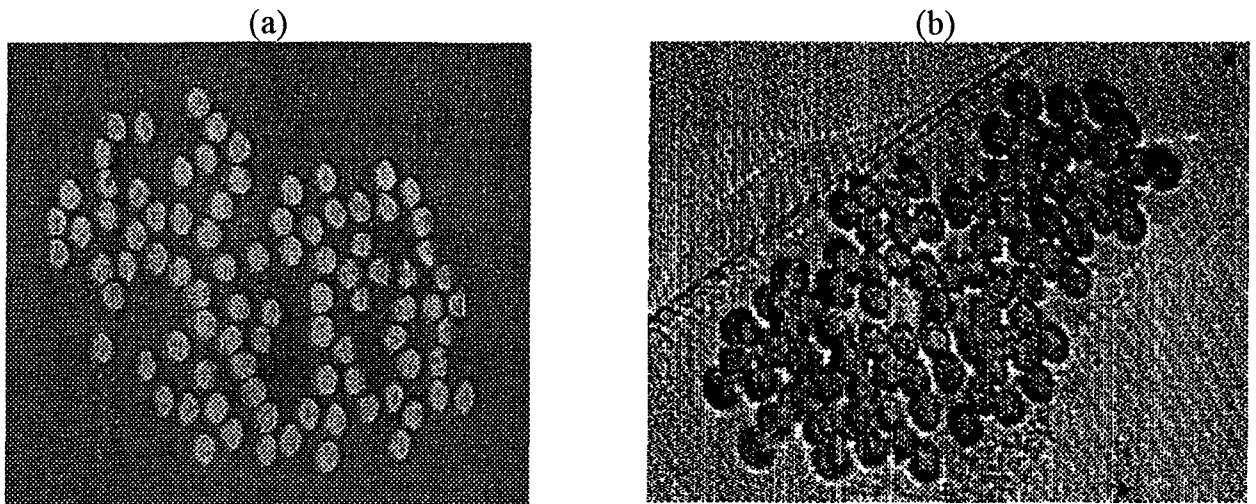


Figure 3. 3 : image de coupes de fil PET à (a) 20 et (b) 40 grammes.

2.1.3. analyses et conclusions

La coupe Figure 3. 3 est ensuite numérisée afin que la surface des interstices soit mesurée avec une précision de l'ordre du pixel (plus petite valeur numérisée). Nous utilisons pour cette mesure un logiciel permettant d'étudier les interstices existant au sein d'un multifilament à partir de coupes, qui a été développé par le groupe productique du laboratoire [3].

Deux approches concernant l'analyse des interstices réels du fil continu ont été dégagées:

- en partant d'une coupe, nous avons accès à la porosité du multifilament sous une tension donnée. Deux coupes prélevées successivement le long du fil, avec un pas de l'ordre du micron s'avèrent être très peu dissemblables. Nous pouvons alors accorder une faible épaisseur, de l'ordre du micron, aux valeurs de surfaces découlant de l'analyse des coupes. Nous nous permettons par la suite d'exploiter la porosité qui traduit dans le cas du fil, le volume défini par les interstices entre les filaments.
- pour une coupe, nous pouvons déterminer les valeurs des surfaces associées à chacun des principaux interstices.

- géométrie globale des pores

A partir des coupes, nous allons déterminer la porosité de notre fil pour une tension fixée à 20 grammes. Sachant que la modification du système filamentaire au moment où est introduite la résine est jugée analogue à celle lors de l'ascension capillaire d'un liquide d'étude, cette mesure expérimentale constitue une bonne approche de la porosité apparente lors d'un phénomène d'imprégnation du fil sous tension connue.

Cette mesure s'effectue in situ, la distinguant expérimentalement des mesures de porosité de milieux filamentaires classiques qui elles nécessitent une enceinte fermée et des conditions d'applications plus strictes [4]. La définition de la porosité totale n (%) [5] est reprise: c'est le rapport entre le volume total des vides V_v et le volume total V_t :

$$n = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_t - V_s}{V_t} \quad (3. 1)$$

où

V_s est le volume de la phase solide

La porosité totale comprend:

- la porosité ouverte ou porosité accessible aux fluides, qui correspond aux pores interconnectés entre eux et avec l'extérieur de notre multifilament.
- la porosité fermée, qui correspond aux pores ou cavités entièrement fermées (inférieurs à 50 Angstroem, c'est à dire non accessible à la mesure).

Au moyen de l'analyse d'image, nous calculons la surface S_p entre les monofilaments périphériques.

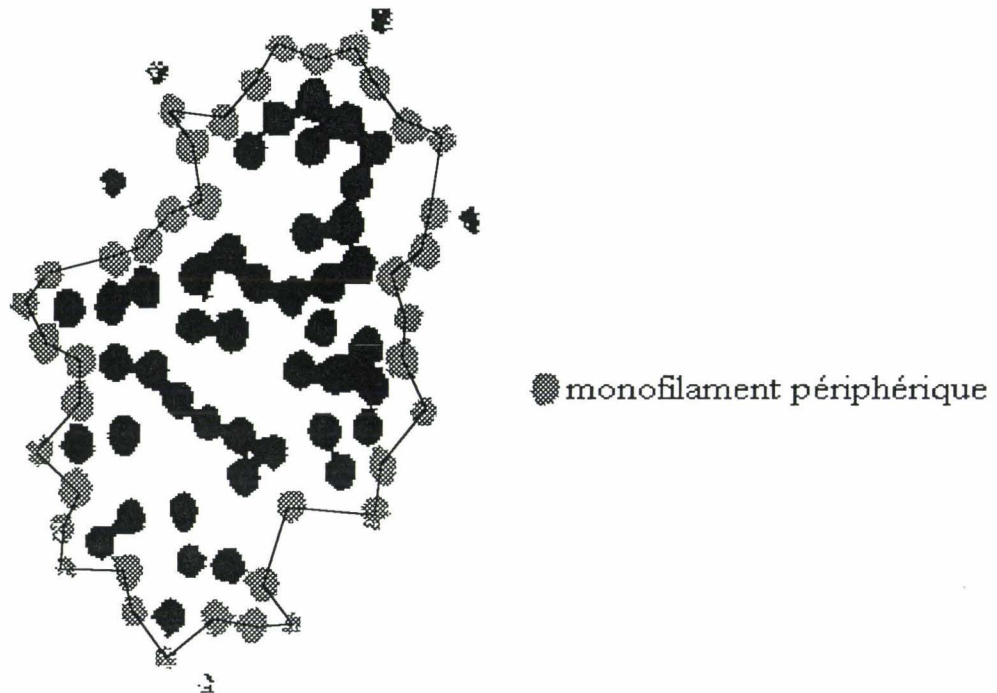


Figure 3. 4 : détermination de la porosité sous une tension de 20 g.

Le traitement démarre sur la recherche des centres de chaque filament directement sur la coupe de fil numérisée. Ensuite, nous indiquons au moyen d'un curseur la position des filaments délimitant la zone périphérique de la surface, dont nous voulons calculer la superficie. Nous ne considérerons pas les monofilaments éloignés de cette périphérie (Figure 3. 4).

Un calcul géométrique permet ensuite de déterminer le nombre d'unités numériques (pixels) constituant la surface à l'intérieur du fil. Il est à noter que le logiciel d'analyse d'images déduit lors du calcul de la surface S_p , celle des monofilaments périphériques.

Les monofilaments possèdent un rayon moyen numérisé sur 9 pixels. Nous pouvons alors calculer la somme S_m des surfaces de tous les monofilaments inscrits dans cette périphérie. Les similitudes dégagées de deux coupes de fil PET distantes de quelques microns, nous permettent d'accorder une épaisseur du même ordre à chaque valeur de surface.

La porosité A (%) du fil mesurée par analyse de ces coupes est définie par:

$$A = \frac{S_p - S_m}{S_p} \quad (3. 2)$$

Le coefficient A quantifie bien la partition de l'espace entre le volume des vides et le volume total de notre milieu.

Le Tableau 3. 1 résume les calculs de la porosité moyenne A effectués sur le fil de Polyéthylène Téréphtalate, sur lequel nous avons appliqué une tension de 20 grammes.

Les coupes de fil de PET sous une tension constante sont peu homogènes . Le nombre de monofilaments comptabilisables en périphérie évolue de 4 filaments en moyenne d'une coupe sur l'autre, ce qui représente une variation de 10% de la surface S_m , alors que la surface qui en est délimitée ne varie que de 6%. Nous verrons par la suite que les modifications ont surtout lieu au niveau de chacun des interstices se trouvant dans la surface S_p .

S_p (pixels)	S_m (pixels)	A (%)
29678 ± 1922	10180 ± 1016	$65,7 \pm 9.1$

Tableau 3. 1 : porosité du PET

- géométrie des pores

Nous découpons arbitrairement la Figure 3. 5 de façon à en dégager les principaux interstices S_i . Les surfaces correspondantes sont calculées par analyse d'images.

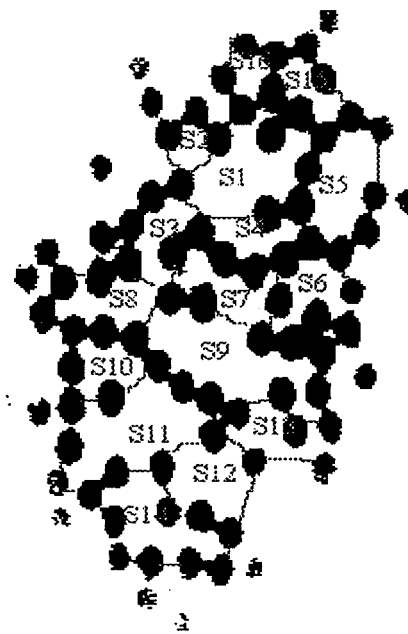


Figure 3. 5 : découpe des interstices

Les exploitations ultérieures nécessitent de caractériser les interstices par un rayon. C'est pourquoi nous présentons de manière arbitraire le rayon équivalent r_e à chaque interstice (Tableau 3. 2). Les interstices de faibles surfaces S_i sont caractérisés par un r_e voisin de 7 μm . La taille maximale des rayons équivalent, sur cette coupe de fil PET, n'excède pas 20 μm .

interstices (Figure 3. 5)	Surfaces S_i (μm^2)	$r_e = \sqrt{\frac{S}{\pi}}$ (μm)
S1	1293	15,1
S2	287	7,2
S3	935	12,8
S4	517	9,5
S5	1211	14,6
S6	954	12,9
S7	900	12,6
S8	749	11,5
S9	1693	17,3
S10	617	10,4
S11	1518	16,4
S12	882	12,5
S13	653	10,7
S14	1038	13,5
S15	549	9,8
S16	271	6,9
Moyenne	879	12,1
σ	364	2,9

Tableau 3. 2 : surface des différents interstices

2.2. agencement des filaments au sein du fil

Les multifilaments qui sont non retordus en sortie de filière constituent des milieux modèles (Figure 3. 6.a). Malgré toutes les précautions pour espérer travailler avec ce type de structure filamentaire, le fil bénéficie d'une torsion évaluée à 1 tour/mètre attribuable à son embobinage, puis à son débobinage. La disposition des filaments peut alors être schématisée par la Figure 3. 6.b.

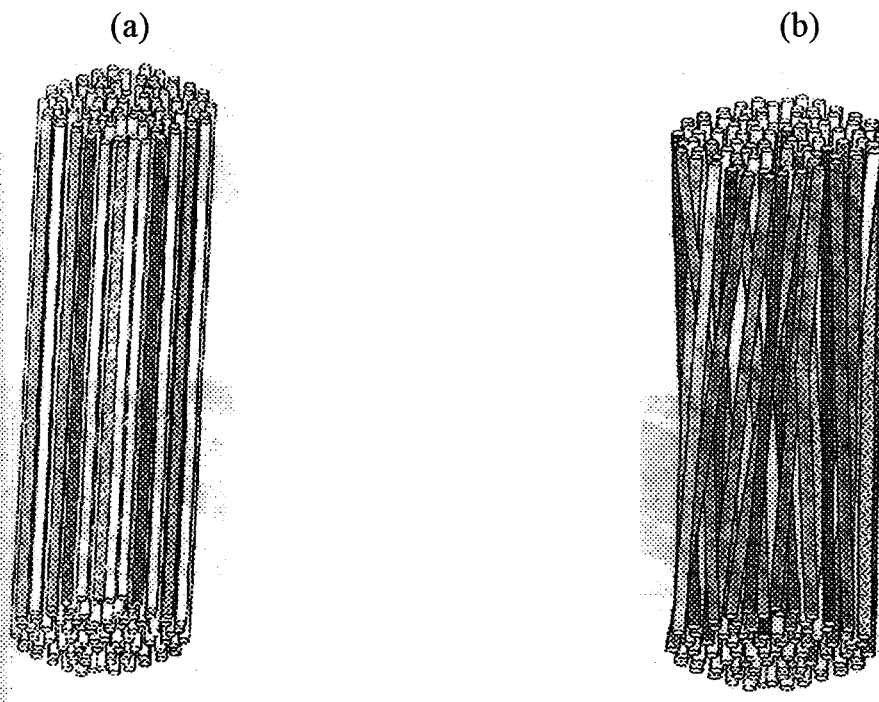


Figure 3. 6 : schéma (a) disposition des filaments modèle et (b) non-parallélité des filaments

Nous caractérisons la « non parallélité » des filaments entre eux au moyen des techniques optiques suivantes:

- image de coupes successives
- microscopie électronique à balayage

2.2.1. les coupes de fils successives

Le fil n'est pas homogène sur plusieurs sections. Deux coupes de fil PET distantes de plus d'une centaine de microns se retrouvent dissemblables. Cette non uniformité se retrouve, a fortiori, pour des coupes prélevées de façon aléatoire le long du fil (Figure 3. 7).

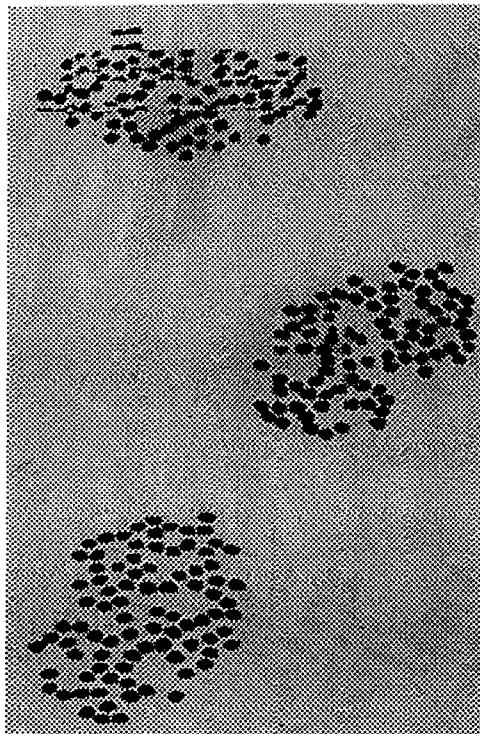


Figure 3. 7 : coupes binarisées de fils PET prélevées de façon successive le long du fil

2.2.2. visualisation au MEB

Les photos (Figure 3. 8) prises en balayage électronique permettent de visualiser la disposition des filaments dans la structure du fil.

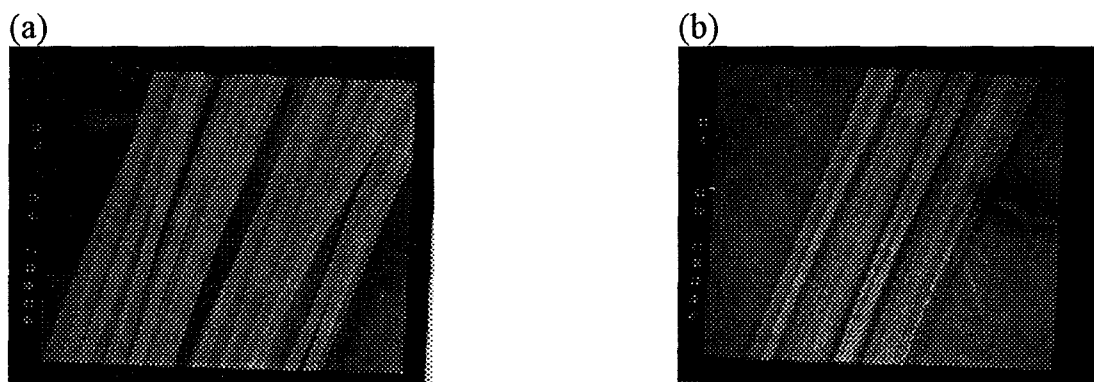


Figure 3. 8 : disposition des filaments dans le fil par MEB. (a) disposition non parallèle et (b) disposition parallèle

2.3. régularité du fil

Nous mesurons les caractéristiques textiles du Polyéthylène Téréphtalate au moyen du Yarntester [6]. Cet appareil est entièrement automatisé et permet de choisir le type de mesure à effectuer. Les limites d'applicabilités de cet appareil sont celle liées à la solidité du multifilament. Le fil doit bénéficier d'une certaine solidité afin d'être entraîné de façon mécanique vers les différents organes de mesure sans rupture. Cette condition n'est pas respectée par le fil de Polyamide, dont nous avons effectué les différentes mesures de façon indépendante.

Nous avons choisi de mesurer:

- la masse linéique des fils en Tex
- la régularité du fil
- et d'analyse d'éventuels défauts

2.3.1. mesure de la masse linéique

De par sa définition, la mesure va consister à prélever une longueur fixée de fil, pour ensuite la peser au moyen d'une balance de précision. La quantité prélevée est égale à 200 mètres. Nous présentons les résultats des mesures du titre du fil (en g/Km ou Tex) et d'un filament prélevé au sein du fil (en Denier ou g/ 9Km) dans le Tableau 3. 3.

nature du fil	nombre de filaments	Titre du fil (Tex)	Titre d'un filament (Denier)
Polyéthylène Téréphtalate	88	10,34	-
Polyamide 6,6	25	5,58	22,56

Tableau 3. 3 : masse linéique du PET et du Polyamide 6,6

2.3.2. la régularité du fil

Le fil circule entre deux plaques d'un condensateur qui va envoyer un signal électrique à un analyseur qui représentera la masse de fil en fonction de la distance. Une mesure statistique est automatiquement entreprise durant le déroulement du fil, afin d'évaluer la dispersion des mesures de masse prélevées par rapport à celle fourni par le titre exact du fil. Ce rapport est traduit par une valeur moyenne de coefficient de variation (CV)

exprimé en %, qui est une donnée représentant l'irrégularité globale du fil. Le tracé du CV en fonction de la distance de fil analysée constitue le régularigramme du fil (Figure 3. 9 et Figure 3. 10).

Nous présentons dans le Tableau 3. 4 , l'irrégularité linéaire expérimentale U_{eff} , qui est l'unité privilégiée du coefficient de variation dans le milieu textile, et calculons le U_{lim} permettant d'expliciter l'irrégularité I du fil. Ces différentes notions sont explicitées dans le Chapitre 1. C. 3.2.2, et s'écrivent:

$$U_{\text{lim}} = 0,85 \sqrt{\frac{T_{\text{filament}}}{T_{\text{fil}}}} \quad (3. 3)$$

où:

T_{filament} et T_{fil} sont respectivement les masses linéiques d'un filament et du fil.

$$I = \frac{U_{\text{eff}}}{U_{\text{lim}}} \quad (3. 4)$$

Aux vues des indices à chacun des fils, nous pouvons en conclure que le multifilament de PET est « très régulier » et que le fil Polyamide n'est que « régulier ».

Ces indices trouvent leur intérêt pratique lors de comparaisons entre des fils de même nature, mais de filatures différentes. Ils permettent en outre, au filateur, de situer sa production parmi celle émanant d'autres pays.

nature du fil	U_{eff} (%)	U_{lim} (%)	$I = \frac{U_{\text{eff}}}{U_{\text{lim}}}$
Polyéthylène Téréphtalate	4,42	3,68	1,2
Polyamide 6,6	7,6	5,4	1,41

Tableau 3. 4 : régularité des fils PET et Polyamide 6,6

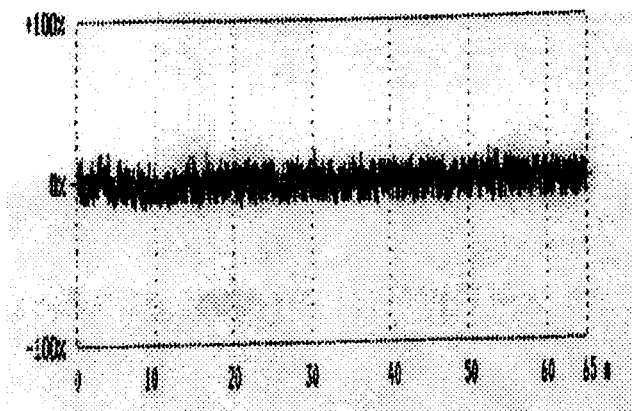


Figure 3. 9 : régularigramme du PET effectué au moyen du Yarntester.

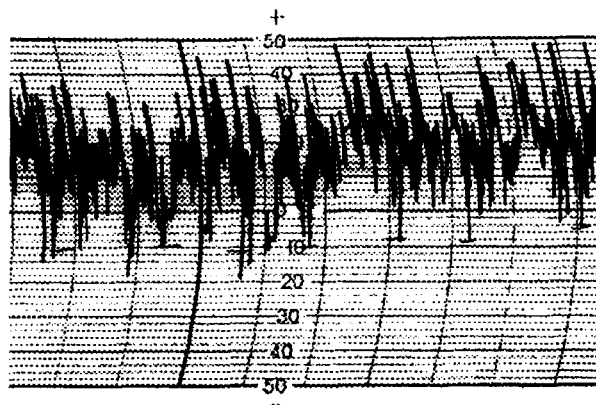


Figure 3. 10 : régularigramme du PA effectué au moyen de l'Uster

2.2.3. analyse d'éventuels défauts

Une analyse plus fine des spectrogrammes précédents, consiste à relever la fréquence commune à chaque variation de masse mesurée au moyen des plaques du condensateur. Ces fréquences sont dans un premier temps rapportées à une longueur de fil de 1 mètre, pour ensuite être intégrées au sein d'un histogramme de répartition des fréquences de CV sur une longueur de fil (Figure 3. 11).

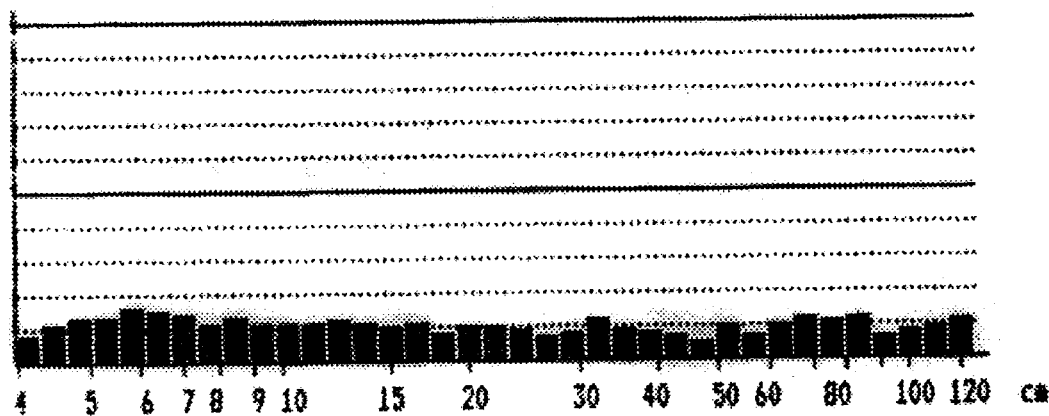


Figure 3. 11 : histogramme de répartition des fréquences en fonction de la longueur de fil

Si une classe se distingue des autres, c'est que pour cette distance, un écart entre la masse réelle et la masse théorique se retrouve et s'accumule tout au long de la mesure.

C'est le cas du Polyamide 6,6 dont la courbe d'intégration du test indépendant Uster [7] (Figure 3. 12) révèle la présence d'un défaut périodique dont la fréquence se situe entre 11 et 14 cm.

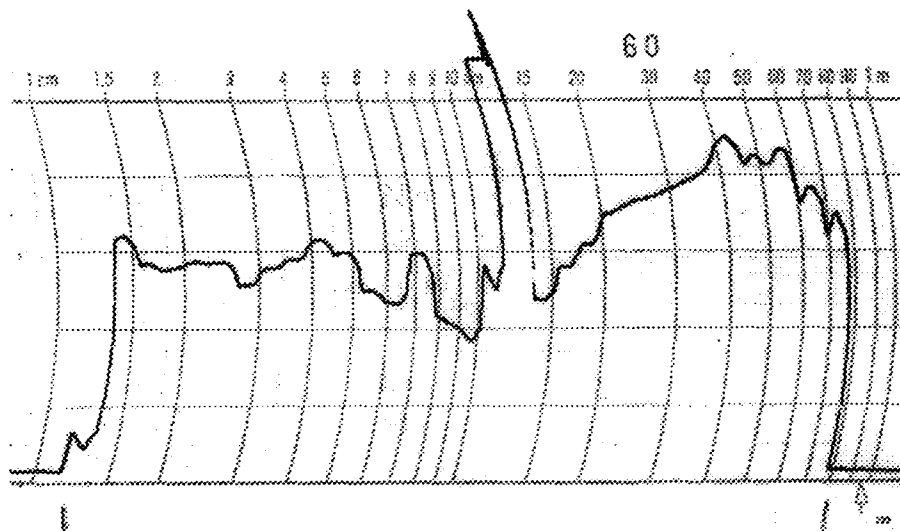


Figure 3. 12 : courbe d'intégration du test Uster découlant d'une mesure de finesse effectuée sur le fil PA non ensimé.

Le fil PA non ensimé, a subi des "jets d'air" ponctuels afin de rassembler les filaments entre eux, et ainsi palier le manque d'ensimage. Les enchevêtrements ainsi créés se traduisent par des excès locaux de matière.

Des mesures successives de largeur du fil Polyamide, effectuées sur une longueur de 3 mètres, au moyen d'un microscope Zeiss, sur lequel est installé une caméra CCD (N&B) et du système de mesures de distance interactive du logiciel de traitement d'image PCSCOPE sont présentées à la Figure 3. 13 . Chaque série de mesures est réalisée sur 0,4 mm, qui représente la longueur de fil vue à l'écran, et est répétée tous les 2,3 cm.

Nous avons dégagé une fréquence représentative égale à 118 mm, à laquelle les enchevêtrements se répètent.

En tenant compte du fait qu'un diamètre inférieur à $126 \pm 16 \mu\text{m}$ caractérise un resserrement des monofilaments.

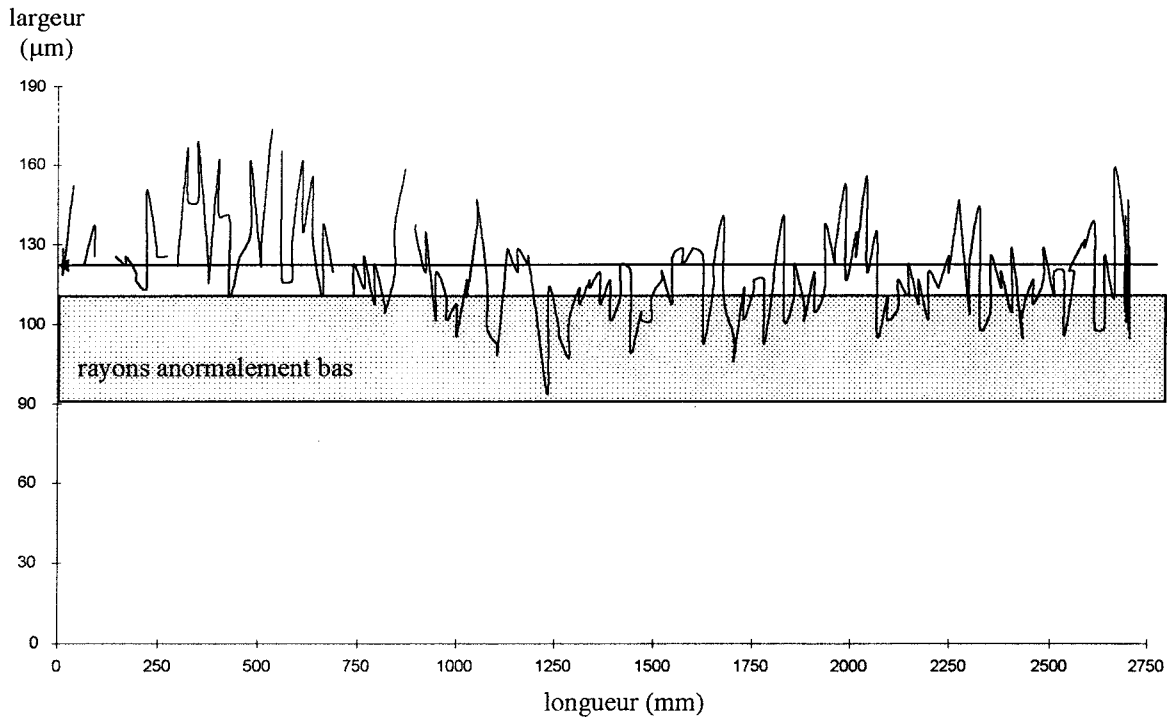


Figure 3. 13 : largeur du fil Polyamide en fonction de la longueur de fil.

2.4. conclusion

Les interstices au sein du fil ne sont pas homogènes. Aux vues des coupes, nous avons constaté une non uniformité du nombre et de la géométrie des interstices. Nous avons pu quantifier cette inhomogénéité au moyen d'un technique d'analyse d'image.

La disparité en nombre se traduit par un écart sur la valeur moyenne de la porosité A du fil PET de 14 % ($A = 65,7 \pm 9,1$ %). La dispersion des tailles des interstices quant à elle est égale à 44,8 % (Surface des interstices = $879 \pm 394 \mu\text{m}^2$).

Elles sont attribuées à l'inhomogénéité de l'agencement des filaments sur la longueur du fil. Nous ne pourrons représenter la géométrie du fil que de façon statistique. Et c'est cette représentation statistique qui est utilisée dans le milieu textile.

3. étude du couple fil-liquide: types interactions liquide-fil: fil PET

Nous débutons cette partie en présentant brièvement les caractéristiques des liquides utilisés.

Les tensions superficielles des liquides utilisés sont présentées dans le Tableau 3. 5. Nous en détaillons les composantes dispersives et non-dispersives lorsqu'il y a lieu. Nous détaillons dans le Tableau 3. 6, les paramètres physiques tels que la température d'ébullition, la densité et la pression de vapeur saturante à 25°C qui nous permet d'écartier les phénomènes d'évaporation lors des mesures de mouillage capillaire dynamique.

	γ_L^D	γ_L^{ND}	γ_L
eau bidistillée	21,6	51	72,6
polyéthylène glycol ($M_w = 400$)	28,3	17	45,3
polyéthylène glycol ($M_w = 300$)	-	-	45,1
polyéthylène glycol ($M_w = 200$)	-	-	44,3
huile minérale	30,2	0	30,2

Tableau 3. 5: composantes dispersives et non-dispersives des tensions superficielles à 25°C en mJ.m^{-2}

	Température d'ébullition (°C)	Densité à 20°C	Pression de vapeur saturante à 25 °C (Pa)
eau bidistillée	100	1,0	3170
PEG 400	198	1,13	60,1
PEG 300	-	-	-
PEG 200	-	-	-
huile minérale	2,81	1,45	0,35

Tableau 3. 6 : constantes physiques [8]

3.1. caractérisation de l'angle de contact

3.1.1. mesure de θ_a par tensiométrie

Le principe de la méthode de **Wilhelmy** [9] a été décrit au Chapitre I. D. 3.1.2., mais nous pouvons ajouter quelques remarques d'ordre pratique concernant les manipulations avec le système de mesure par tensiométrie et les fibres étudiées.

Les mesures ont été effectuées sur un appareillage CAHN Dynamic Contact Angle Analyzer (DCA-322), équipée d'un moteur pas-à-pas nous permettant de travailler à la vitesse de $20 \mu\text{m} / \text{s}$.

○ Les cycles de mesure choisis

Le monofilament, sur lequel est effectué l'étude, est suspendu au moyen d'un crochet à l'électrobalance. Il est ensuite positionné le plus près possible du niveau de la surface du liquide pour un enregistrement sur une longueur de filament de l'ordre de 10 mm. Après une étape de calibrage de l'appareillage, l'enregistreur trace en temps réel l'évolution de la masse du filament en fonction de la position du plateau qui régit celle de la surface du liquide (

Figure 3. 14).

Le traitement des courbes expérimentales est fondé sur une régression linéaire de la partie de la courbe qui permet de dégager l'angle à l'avancé (respectivement au retrait) mesuré lors de l'immersion du filament dans la cuve contenant le liquide (respectivement lors de l'émergence du filament).

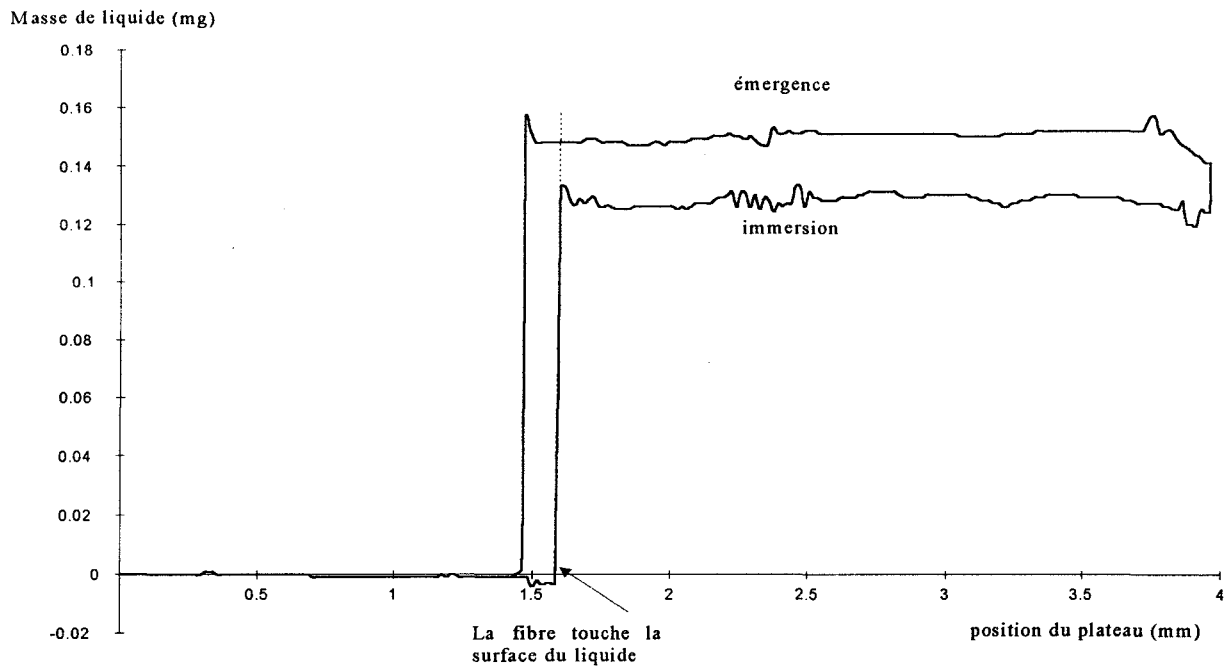


Figure 3. 14 : exemple de courbe obtenue par tensiométrie

Les résultats pour le couple PET-liquide étudiés sont exposés dans le Tableau 3. 7. Ils seront exploités par la suite dans le cadre des lois de diffusion.

PEG 400		
	θ_a	θ_r
PET	$20,1 \pm 2,3$	$11,3 \pm 3,4$
PA	$18,3 \pm 1,8$	$7,1 \pm 1,3$

Tableau 3. 7 : angles de contact du PEG 400 sur fibres PET et PA mesurés par tensiométrie (degré)

3.1.2. mesure de θ_a par mouillage sur un filament

Les théories définissant la méthode de mesure de θ_a par mouillage sur un filament sont explicitées au Chapitre I. D. 3.2.1. L'équation établie par Yamaki et Katayama [10] permet de calculer l'angle de contact θ , à partir de trois paramètres linéaires définissant la goutte sur un filament (Figure 1. 21: goutte sur une fibre):

- x_1 : le rayon maximal de la goutte

- x_2 : le rayon de la fibre
- L : la longueur de la goutte sur la fibre

Nous décrivons le mode opératoire, nous permettant de saisir ces paramètres, de les exploiter à travers l'équation de Yamaki et Katayama et de dégager les angles de contact à l'avancé θ_a et au retrait θ_r des liquides étudiés sur un filament de Polyéthylène Téréphtalate.

Le type d'angle de contact mesuré est essentiellement fonction de la mise en contact du filament et du liquide [11]. Le filament est maintenu tendu sur un cadre schématisé sur la Figure 1. 15.

- Le procédé de trempage qui consiste à plonger le cadre et le filament dans les liquides, permet de mesurer les angles de contacts au retrait.
- Le procédé de microinjection qui consiste à déposer sur le filament un volume croissant de liquide, permet de mesurer des angles de contacts à l'avancé. Cette méthode nécessite un appareillage de grande précision, puisque les volumes sont de l'ordre de 50 picolitres pour des fibres d'une dizaine de micromètres de diamètre [11].

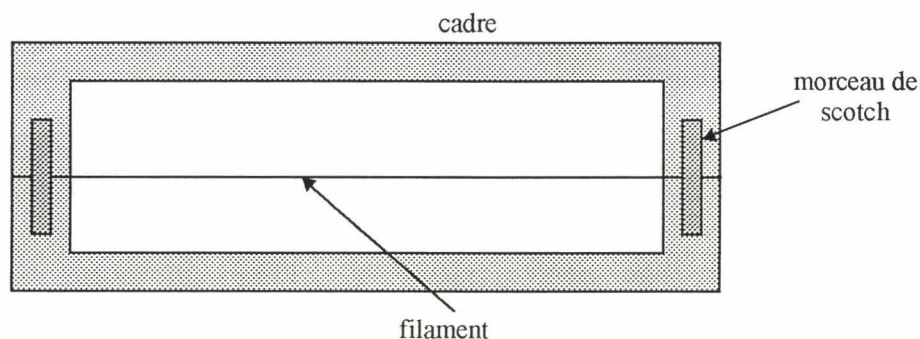


Figure 1. 15 : cadre sous-tendant le filament

Une fois les gouttes déposées sur le filament, le cadre est présenté sous un microscope Zeiss dont le grossissement est de 200. L'image formée est saisie par une caméra CCD (N&B) montée directement sur le microscope. La résolution est de 512 x 512 pixels.

A l'aide du logiciel PCSCOPE (Chapitre II. B.2.1.2.), nous effectuons la mesure des paramètres linéaires de la goutte entrant dans l'équation de Yamaki et Katayama, pour chacune des gouttes visualisées sur le filament.

Un logiciel en langage C a été développé au sein du laboratoire [12] afin de résoudre cette équation, au moyen d'itérations successives et d'obtenir à l'aide des paramètres linéaires de la goutte:

- l'angle de contact θ
- le volume de la goutte
- la précision et la statistique liées à la mesure

Le Tableau 3. 8 présente les résultats obtenus lors du mouillage du PET et du Polyamide. Chaque valeur d'angle de contact au retrait est obtenue après 15 mesures réalisées sur des fibres élémentaires.

	fibre PET	fibre PA
PEG 400	12 ± 1	8 ± 2
PEG 300	11 ± 1	7 ± 1
PEG 200	11 ± 1	7 ± 1
huile minérale	-	6 ± 1

Tableau 3. 8 : mouillage de filaments de PET et PA par les liquides d'étude.

3.2. caractérisation du liquide

3.2.1. comportement rhéologique

Nous présentons, à titre d'exemple, les rhéogrammes du PEG 400 qui nous permettent de le placer parmi les liquides Newtoniens, comme les autres liquides utilisés dans cette étude.

Les mesures ont été effectuées à 20°C au moyen d'un rhéomètre RHEOMAT 30. équipé d'une cellule de mesure du type Couette.

Ce fluide possède les propriétés rhéologiques des fluides Newtoniens, en l'occurrence, la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est proportionnelle à la contrainte de cisaillement τ . Ce que nous observons sur la Figure 3. 16:

$$\frac{\dot{\gamma}}{\tau} = \frac{1}{\eta} \quad (3. 5)$$

Nous pouvons dégager de la relation précédente la viscosité apparente à 20°C du PEG 400 qui est égale à $0,119 \pm 0,003$ Pa.s.

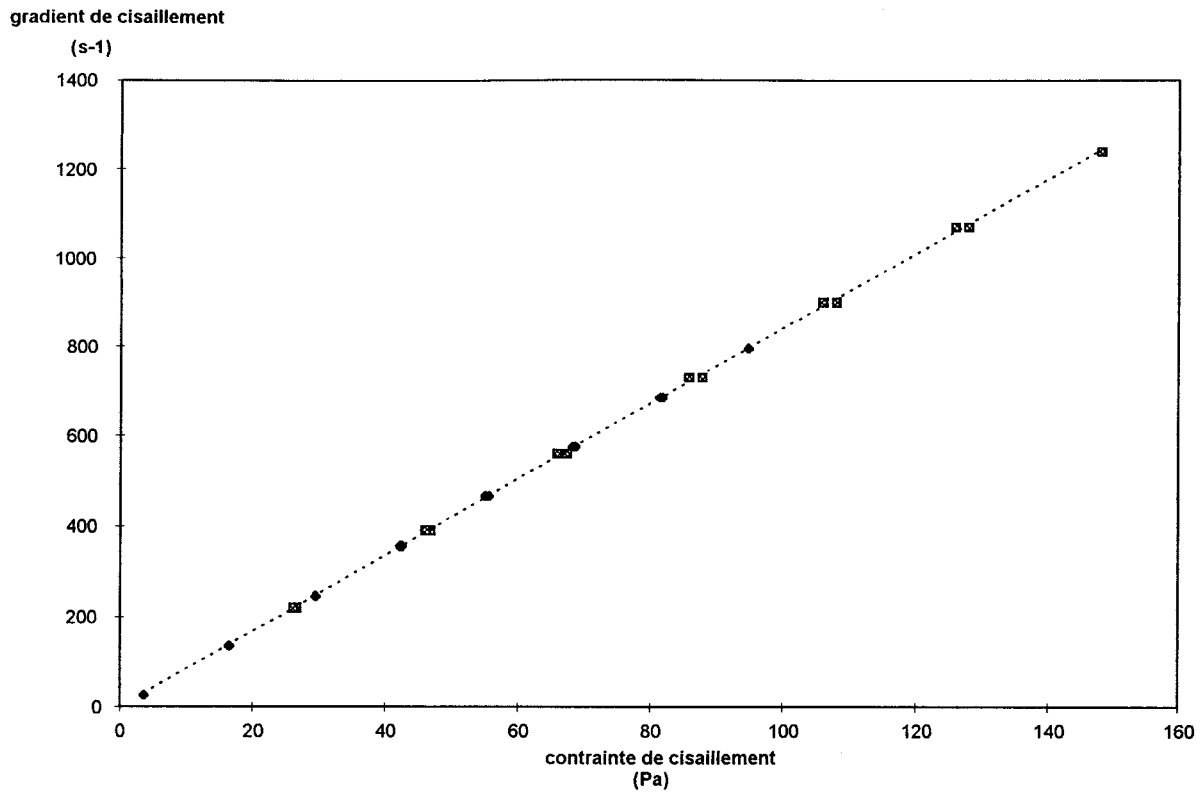


Figure 3. 16 : gradient de cisaillement en fonction de la contrainte de cisaillement du PEG 400.

La viscosité des différents liquides utilisés est présentée dans le Tableau 3. 9 .

	η (20°C)
eau bidistillée [8]	$0,91 \pm 0,04$
PEG 400	119 ± 3
PEG 300	88 ± 2
PEG 200	68 ± 2
huile minérale	68 ± 2

Tableau 3. 9 : viscosités apparentes à 20°C en mPa.s

3.2.2. hydrodynamique

Les écoulement considérés pour la suite de l'étude sont ceux de Poiseuille qui doivent vérifier les définitions des écoulements laminaires (chapitre I. B.2.2.2.). Nous pouvons

définir le domaine d'applicabilité de ce type d'écoulement à travers le nombre de Reynolds Re :

$$Re = \frac{\rho U_m d}{\eta}$$

où

La relation $Re < 2100$, traduit un écoulement laminaire à la vitesse moyenne U_m d'un fluide de viscosité η et de densité ρ dans une conduite cylindrique de diamètre d .

Le PEG 400 possède une viscosité de 119 mPa.s et une densité de 1,13. Nous exprimons U_m en fonction des différents interstices de diamètres d dégagés de la Figure 3. 5, afin de satisfaire la condition traduisant un écoulement laminaire. Ces interstices sont supposés circulaires afin de calculer chacun des rayons moyens.

Surface (μm^2)	d (μm)	$U_m < \frac{2100\eta}{\rho d}$ (mm/s)
879 ± 394	$24,2 \pm 5,7$	1027 ± 239

Tableau 3. 10 : vitesse maximale satisfaisant à un écoulement de type laminaire.

Nous verrons par la suite que les vitesses des liquides sont bien inférieures à ces valeurs. Dans toute notre étude, le liquide est en régime laminaire.

3.3. coloration des solutions

La coloration des solutions est nécessaire afin de visualiser l'ascension capillaire du liquide au sein du fil (Chapitre II.B. 3.).

Nous utilisons des colorants acides qui ne modifient pas la tension superficielle du liquide et l'angle de contact solide-liquide.

3.3.1. les colorants

Les colorants utilisés sont:

- le Bleu Acide GG - Ciba-Geigy. Ce colorant (1-amino 2-anthraquinonesulfonique acide p-aminoacétanilide) est ajoutée dans les solutions, préalablement chauffées vers 50°C, de PEG 200 à 400 et d'eau bidistillée.
- le Bleu Nylosane - Ciba-Geigy. Ce colorant (diazoïque) est utilisable pour les solutions précédemment citées, dans des conditions analogues.
- le Rouge Nylosane F2R 190% - Sandoz. Ce colorant (p-(p-Aminophenylazo) benzènesulfonique acide 2-Naphtol) est utilisable pour les solutions précédemment citées, dans des conditions analogues.
- Organol Brun - Bayer. Ce colorant (1-Naphthylazo 1- Naphthylazo 1-Naphthylamine) n'est mis en oeuvre que sur l'huile minérale préalablement chauffée à 70°C.

3.3.2. propriétés des solutions colorées

Nous contrôlons la constance de la tension superficielle des différents liquides avant et après les avoir colorés au moyen du colorant approprié (Tableau 3. 11).

Nous remarquons que la coloration modifie de façon sensible la valeur des tensions superficielles et des angles de contact des liquides considérés.

liquides	γ_L (avant coloration)	γ_L (après coloration)
eau bidistillée	72,6	72,1
PEG 400	45,7	45,1
PEG 300	45,1	44,6
PEG 200	44,3	43,8
huile minérale	30,2	29,7

Tableau 3. 11 : tension superficielle des solutions colorées

4. conclusions

Nous avons pu mesurer à quel point le multifilament est un milieu peu homogène. Les coupes de fils témoignent de la complexité de « l'environnement interstitiel » rencontré par le liquide au moment de l'ascension dans le fil. Il réside, en effet, au sein du fil, des capillaires de tailles variables et dont les connexions ne sont pas clairement définies.

A ces « mesures ponctuelles » sur le fil, viennent se greffer celles émanant de mesures textiles, caractérisant la finesse des multifilaments étudiés, et qui précisent la période des défauts lorsque le cas se présente. Nous avons observé la présence d'un défaut périodique dans le fil PA non ensimé, qui sera réexploité ultérieurement.

Les caractéristiques physico-chimiques découlant de l'interface fil-liquide ont été abordées et sont supposées constantes lors de la phase d'imprégnation dynamique.

B. caractérisation du système de mesure

Les manipulations, décrites au Chapitre II C. 3., conduisent à la saisie d'une succession d'images numérisées du fil partiellement mouillé. La hauteur atteinte par le liquide dans le fil à un instant donné est calculée en appliquant les principes détaillés au Chapitre II C. 2.2.1.

Nous avons dans un premier temps, caractérisé les états initiaux (hauteur et temps), pour ensuite présenter la dynamique de mouillage capillaire sous la forme $h^2=f(t)$ à différents systèmes fil-liquide sur une même portion de fil.

Une présentation statistique a ensuite été retenue afin de rendre compte de la disparité du phénomène capillaire sur des portions de fil différentes.

1. exploitation d'une mesure

1.1. présentation

Nous présentons à la Figure 3. 17, une association d'images où est visualisable le mouillage dynamique capillaire du PET par le PEG 400 coloré.

Nous pouvons observer sur cette image:

- la hauteur et l'évolution du front de liquide au sein du fil pour différents temps de mesures. Ce montage présente le fil à son état initial lors de l'arrêt de son entraînement dans la cuve (chapitre II. B.1.1.). Les images suivantes traduisent le mouillage partiel du fil pour des temps de mesures fixés par l'expérimentateur.

- la largeur du fil est donnée en unité numérisée. Un multifilament de PET possède une largeur sur l'image d'une dizaine de pixels.

- le point de contact entre le fil et la surface de la cuve contenant le liquide mouillant. Le fil traverse la surface de liquide et il se forme un ménisque à son pied. La hauteur de ce ménisque est bien inférieure à celle du liquide au sein du fil.

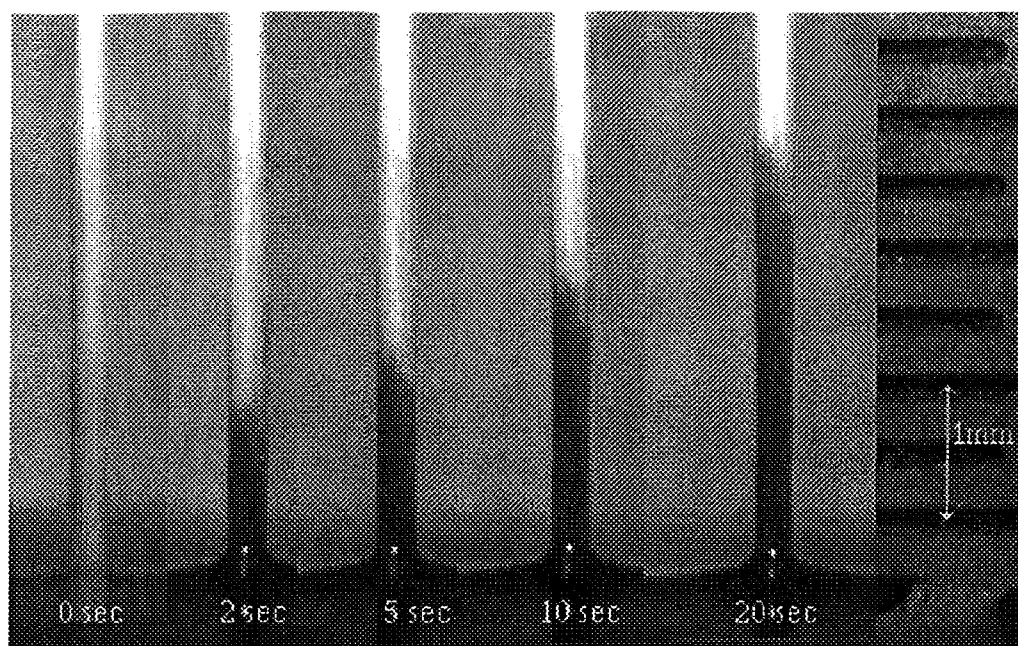


Figure 3. 17 : images du fil vierge et partiellement rempli

Nous choisissons une des dix colonnes de pixels sur laquelle le fil est numérisé et nous effectuons la lecture des intensités en niveaux de gris de chaque pixel le long du fil. Cette lecture nous fournit un signal qui est la base de notre mesure. Il est présenté à la Figure 3. 18 et traduit le niveau de gris en fonction du numéro de pixel sur une colonne donnée d'un fil dont le cliché est pris au temps zéro et après 40 secondes.

De part ce signal, nous caractérisons la partie du fil totalement vide (fil vierge) dont la ligne de base se place sur un niveau de gris optimal: dans cet exemple, le niveau de gris du fil vierge est en moyenne supérieur à 60.

Nous caractérisons la partie du fil totalement remplie de liquide coloré dont la ligne de base décrit un niveau de gris minimal, qui est dans cet exemple voisin de 15 niveaux de gris.

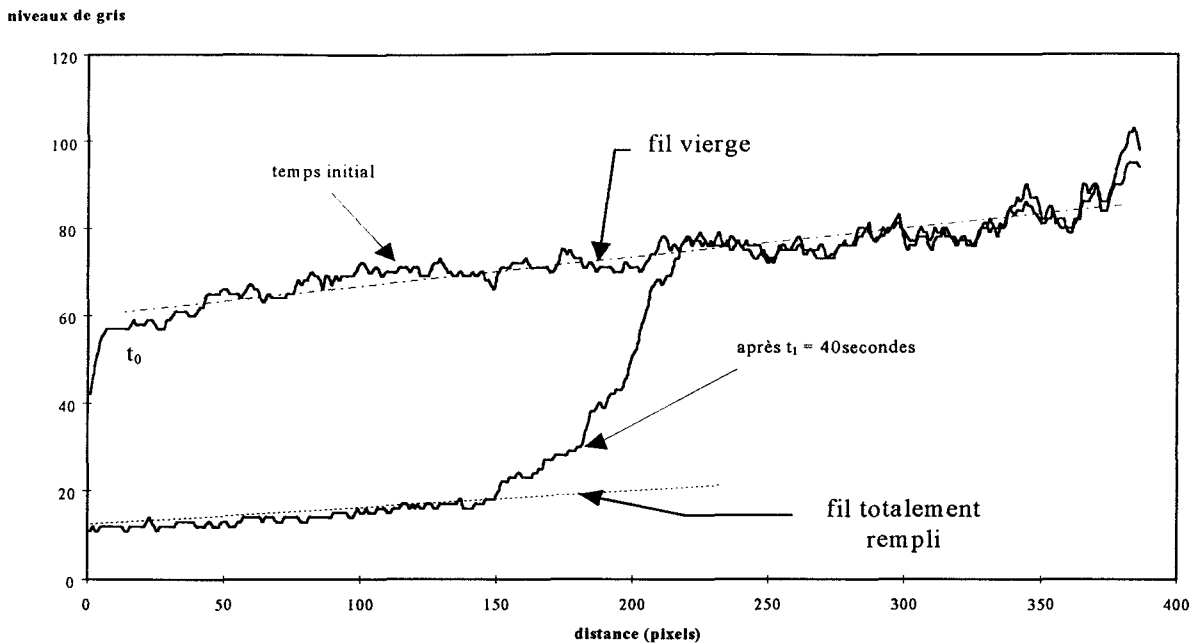


Figure 3. 18 : signaux correspondant au fil vierge et au fil rempli de liquide coloré

Notre signal n'est pas lisse et présente un certain nombre de fluctuations qu'il est possible de localiser et de relier à des faits expérimentaux. En effet, il est perturbé sur toute la longueur du fil: que ce soit sur la partie correspondant au fil vierge, ou celle du fil partiellement rempli (Figure 3. 19). Les principales causes sont liées à la réflexion du système d'éclairage sur le fil.

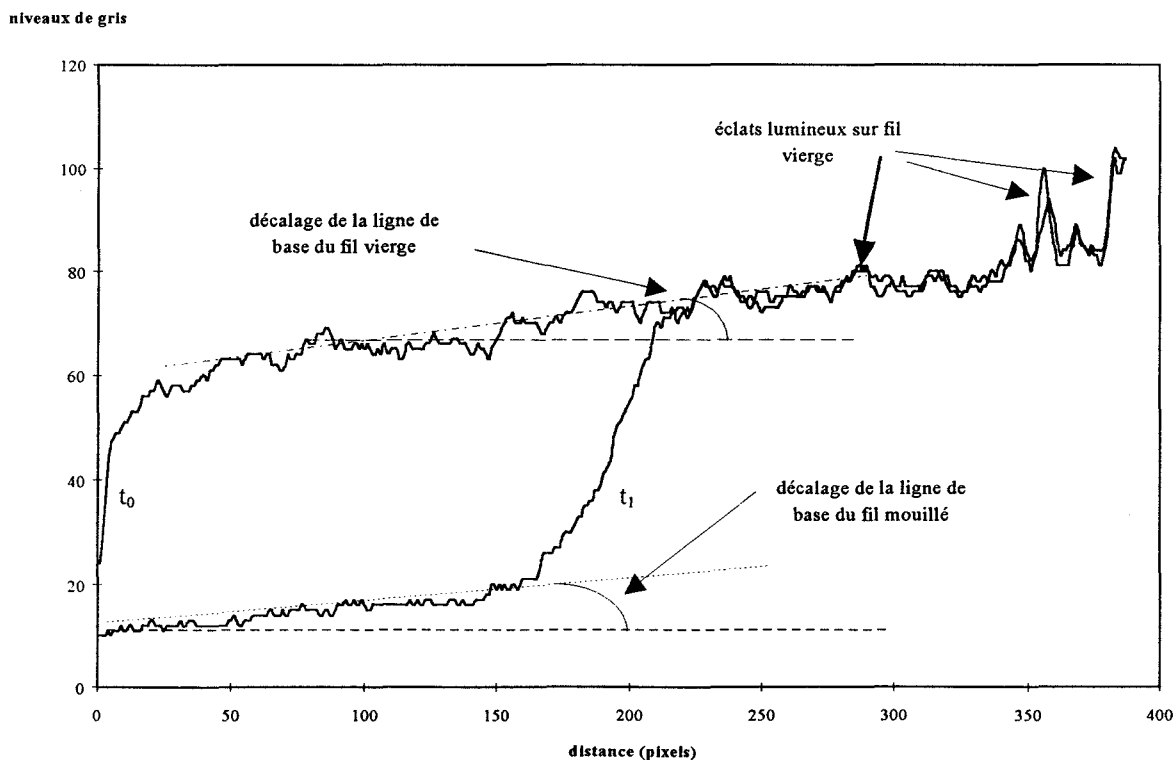


Figure 3. 19 : perturbation du signal

Nous pouvons caractériser:

○ le bruit de fond dû aux différents éclats lumineux engendrés par l'hétérogénéité optique des filaments.

L'indice de biréfringence des filaments utilisés est non-nul, ce qui a pour conséquence de créer à la surface des zones où la réflexion sera plus ou moins intense (chapitre I. C.3.2.1.) Un éclairage constant va alors se traduire sur le multifilament par une réflexion hétérogène. Ce phénomène lié aux propriétés optiques intrinsèques du fil va essentiellement se retrouver sur la partie caractérisant le fil vierge. Il s'étend en moyenne sur 10 niveaux de gris sur le fil vierge et de 5 niveaux de gris pour le fil totalement mouillé. Les mesures ne peuvent par conséquent pas s'effectuer au delà de ces limites sans encourir les perturbations liées au bruit de fond.

Nous pouvons nous affranchir de cet état en limitant l'intensité lumineuse de notre dispositif d'éclairage afin de ne pas dépasser les limites précédemment citées.

○ Le décalage de la ligne de base est la conséquence de deux phénomènes liés aux propriétés du système d'éclairage qui reste malgré tout localisé sur une portion de fil, et à la disposition non-parallèle des filaments dans le fil (partie A. 1.2.)

1.2. temps initial: caractérisation de l'état initial

La référence choisie est celle du niveau de liquide dans la cuve, car l'erreur sur sa mesure est de l'ordre d'une unité numérique, c'est-à-dire 1 pixels (Figure 3. 17). Les mesures qui vont être effectuées par la suite, sont relatives à des distances; il est par conséquent nécessaire de travailler avec une référence visuelle précise.

Le niveau initial de liquide au sein du fil est généralement différent du niveau de liquide dans la cuve. Cette différence est dû au manque de synchronisation de l'arrêt de l'entraînement du fil et le déclenchement de la mesure. De plus cet état n'est pas homogène sur la largeur du fil.

Cette différence est reliée à la hauteur de liquide mesurée par lecture des pixels et celle réellement atteinte au sein du fil par:

$$\Delta h_i^j = h_i^j(\text{mesuré}) - h_i^j(\text{réelle}) \quad (3.6)$$

où

i représente le niveau de gris

j représente la colonne sur laquelle la lecture des pixels est effectuée.

En fait, nous effectuons une erreur conséquente lorsque la mesure de l'état initial de liquide dans le fil est effectuée directement sur l'image prise au temps 0.

Une méthode graphique nous permet « d'incrémenter » les valeurs de Δh_i^j à celles mesurées.

Nous choisissons la 7^{ème} colonne numérisée d'un fil de largeur L , où $L = 10$ pixels à titre d'exemple (Figure 3. 20), l'ensemble des considérations sera applicable aux autres colonnes. L'écart entre le niveau de liquide dans la cuve h_0 et le niveau de liquide dans le fil est noté Δh_0^7 .

Il s'agit du dernier pixel possédant une intensité du même ordre de grandeur que celui du fil vierge.

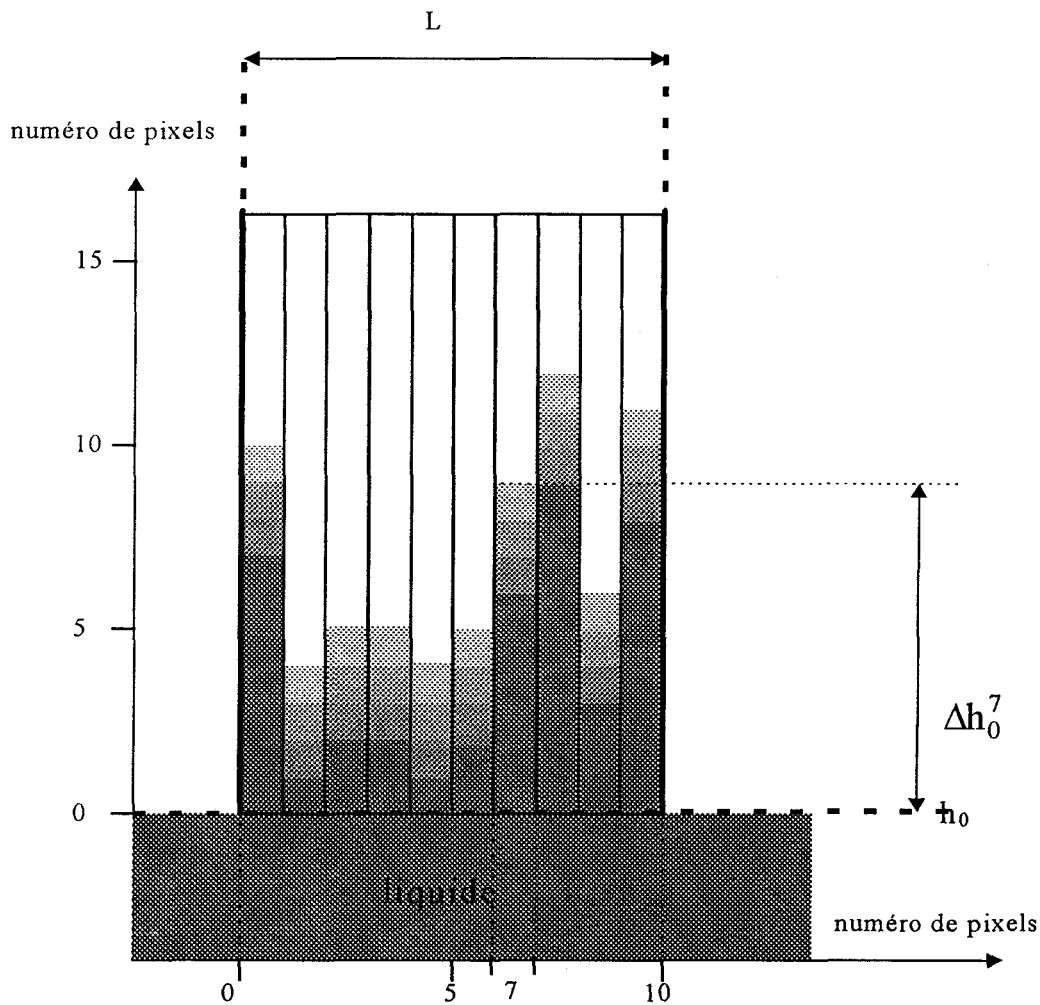


Figure 3. 20 : schéma de l'état initial

La lecture des pixels sur cette colonne est représentée sur la Figure 3. 21. Cette lecture fait apparaître nettement les signaux correspondant au fil 100% rempli et totalement vide. Ce dernier est pris pour référence; comme sa valeur n'était pas rigoureusement

constante, nous effectuons une régression linéaire. Le point déviant de cette droite définit l'état initial Δh_0^7 .

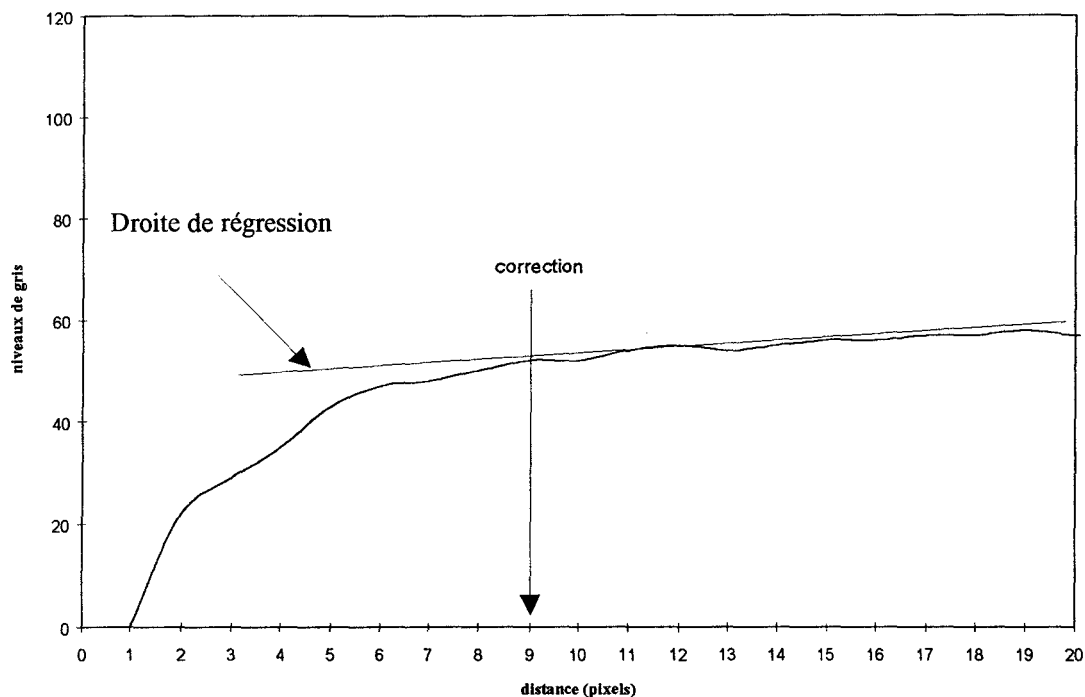


Figure 3. 21 : lecture des pixels sur la colonne n°7

Les mesures de hauteurs de liquide successives effectuées sur la colonne numéro 7 seront par la suite incrémentées de la valeur correspondant à Δh_0^7 .

1.3. le front de monté du liquide

Nous suivons dans toute cette partie l'évolution du sommet du front de montée du liquide au sein du fil. Pour ce faire, les mesures des hauteurs de fil mouillé exploitées seront celles correspondant à un niveau de gris du fil mouillé voisin de celui du fil vierge. A chaque temps t_i pour lequel le cliché prélevé, nous associons une hauteur h_i correspondant au sommet du front de liquide (Figure 3. 22).

Les différentes hauteurs seront prélevées suivant une l'axe du fil, c'est à dire prélevées sur une unique colonne numérisée du fil.

niveaux de gris

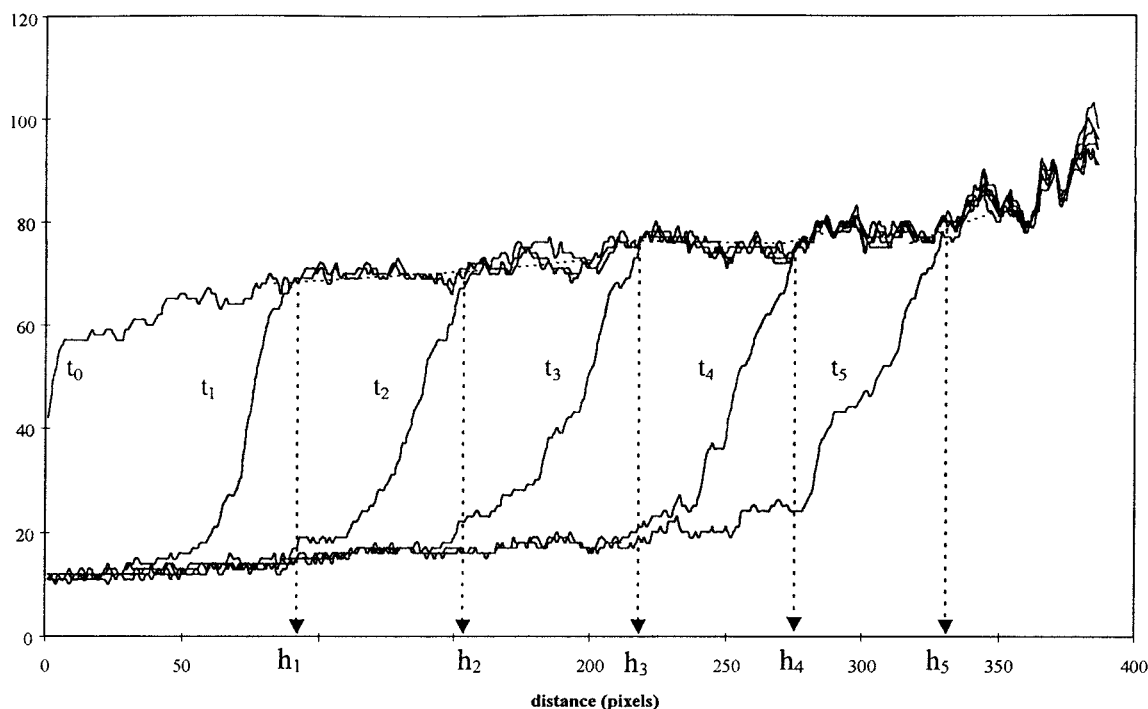


Figure 3. 22 : différentes hauteurs du front de montée du liquide au sein du fil en fonction du temps

1.3. mesures pour des temps successifs

La dynamique de mouillage capillaire suivie par un liquide mouillant dans ce milieu poreux multifilamentaire est celle établie par Lucas [13] et Washburn [14], dans le cas où la pression capillaire est donnée par l'équation de Laplace et la résistance due à la viscosité du liquide fournie par l'équation de Poiseuille.

En considérant dans la mise en équation n capillaires de rayons r , non interconnectés, il est écrit:

$$n \pi r^2 \frac{dh}{dt} = \frac{n \pi r^4}{8 \eta h} \left(\frac{2 \gamma \cos \theta}{r} - \rho g h \right) \quad (3.7)$$

où

h est la hauteur de liquide au sein du fil à un instant t

γ est la tension superficielle du liquide

η est la viscosité du liquide

ρ la densité du liquide

g est l'accélération de la pesanteur

la force gravitationnelle peut être négligée devant la force de Laplace pour des temps d'application faibles, et la relation (3. 7) s'intègre pour donner l'expression d'une loi diffusive traduisant la dynamique capillaire:

$$h^2 = D \cdot t \quad (3. 8)$$

Nous effectuons des mesures de mouillage dynamique capillaire de multifilaments de polyéthylène Téréphtalate et de polyamide 6,6 continus. Les liquides utilisés sont mouillants vis à vis du solide employé et sont colorés, afin de différencier nettement des zones vides du fil, de celles partiellement remplies. Nous utilisons pour cette expérience le PEG 400 et une huile minérale.

Les données sont alors exploitées sous forme graphique par le tracé de la hauteur au carré en fonction du temps. Nous présentons une mesure de mouillage capillaire dynamique sur les Figure 3. 23 de ces différents systèmes.

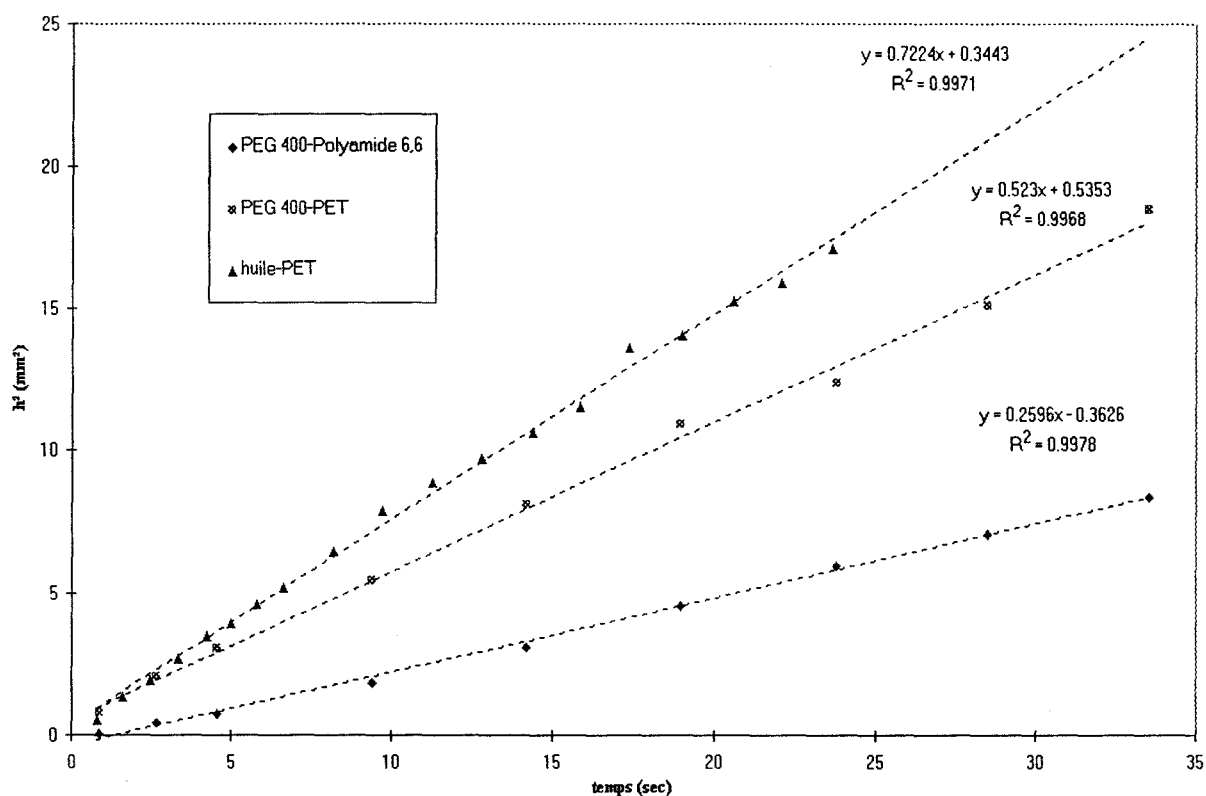


Figure 3. 23 : hauteur de liquide au carré en fonction du temps traduisant le mouillage capillaire d'un liquide mouillant dans un multifilament de PET et de Polyamide 6,6.

Nous constatons que le tracé de la h^2 en fonction du temps est linéaire (le coefficient de corrélation est supérieur à 0,99). Les pentes des droites traduisent la capillarité dans divers systèmes et permettent entre autres de présenter les coefficients de diffusion des liquides (Tableau 3. 12).

liquides	fil	D (mm ² / s)	coefficient de corrélation
Eau	PET	16,38	0,995
PEG 200	PET	1,07	0,992
PEG 300	PET	0,55	0,998
PEG 400	PET	0,43	0,999
huile minérale	PET	0,72	0,997
PEG 400	PA	0,259	0,996

Tableau 3. 12 : exemple d'exploitation des résultats d'une mesure de capillarité dans différents systèmes

2.4.1. domaine d'application

- approximation de l'équation de Washburn

Cette approximation est validée lorsque la pression gravitationnelle est négligeable devant la pression de Laplace, ce qui est vérifié lorsque la hauteur maximale h_{\max} mesurée expérimentalement, est nettement inférieure à celle du liquide à l'équilibre h_e . Cette condition s'écrit en intégrant la relation (1. 31):

$$\frac{h_{\max}}{h_e} = h_{\max} \frac{r}{a^2 \cos\theta} \ll 1 \quad (3. 9)$$

où:

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho g}} \text{ est la constante capillaire}$$

Nous résumons les conditions d'applications de la relation (3. 9) pour les différents systèmes fil-liquide utilisés (Tableau 3. 13).

Cette inégalité est limitée par les plus grands rayons capillaires, que nous noterons r_{\max} , composant notre système de capillaires.

Le rayon maximal r_{\max} d'un interstice est évalué au moyen des coupes de PET (paragraphe A. 2.1.). La surface moyenne comprise entre les filaments périphériques ($S_p - S_m$) est égale à $6017 \pm 593 \mu\text{m}^2$. Et en considérant que cette surface représente l'unique interstice de forme circulaire, nous évaluons son rayon à $43 \mu\text{m}$. Ce rayon r_{\max} est alors le plus important que l'on puisse imaginer au sein du fil de PET. Aux vues des coupes réalisées sur le PET, nous observons des interstices de formes supposées circulaires, dont le rayon n'excèdent pas $21 \mu\text{m}$.

Dans le cas du fil de Polyamide dont aucune coupe n'a été réalisée, nous supposons qu'il adopte une disposition analogue à celui du fil PET. La surface maximale comprise entre les filaments périphériques sera réduite d'un facteur tenant compte des 25 filaments composant ce fil, au lieu de 88 du fil de PET: soit $\frac{25}{88}(S_p - S_m) = 1709 \mu\text{m}^2$. Et en considérant également cette surface maximale comme circulaire, nous obtenons un rayon r_{\max} caractérisant le plus grand interstice imaginable au sein du fil de Polyamide 6,6, ce rayon est égal à $23 \mu\text{m}$.

liquides	fil	r_{\max} du fil (μm)	h_{\max} (mm)	$\frac{h_{\max}}{h_e}$
Eau	PET	43	8	0,266
PEG 200	PET	43	6	0,037
PEG 300	PET	43	5,5	0,037
PEG 400	PET	43	5,5	0,036
huile minérale	PET	43	6	0,081
PEG 400	PA	23	6,7	0,02

Tableau 3. 13 : valeurs représentatives des conditions d'application de l'approximation (3. 9)

Comme le montre la Figure 3. 24 dans le cas du mouillage capillaire dynamique du PEG 400 dans le Polyamide 6,6, nous avons une première partie de la courbe expérimentale, h^2 en fonction du temps, qui est linéaire (droite en pointillé). Au delà d'un temps de 120 secondes, nous quittons le domaine linéaire et le domaine d'application de l'approximation. La hauteur atteinte par le liquide dans le fil est alors de l'ordre de 6,3 mm. Nous pouvons en conclure qu'au delà d'un rapport $\frac{h_{\max}}{h_e} = 0,02$, la pression gravitationnelle n'est plus négligeable devant la pression de Laplace.

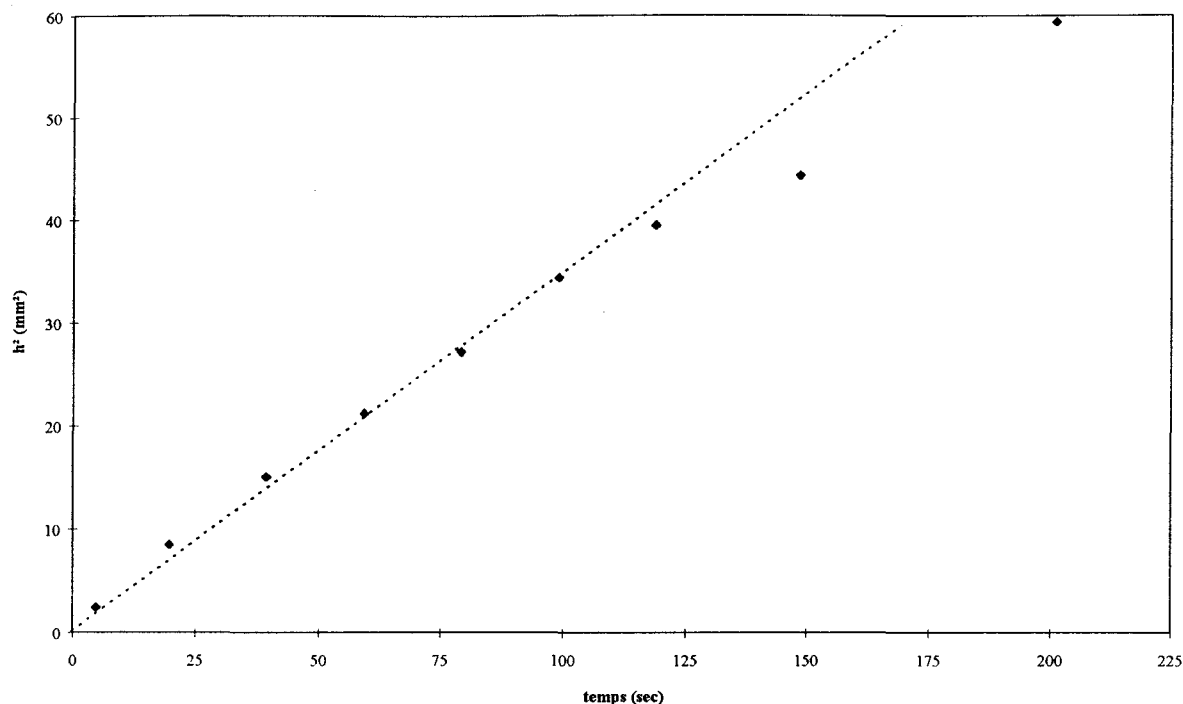


Figure 3. 24 : h^2 du Polyamide 6,6 partiellement mouillé par le PEG400 en fonction du temps.

- les colonnes sur lesquelles sont lues les intensités de pixels

Nous avons vu que le fil pouvait être représenté sur une image par une dizaine de colonnes de pixels (Figure 3. 20).

Lorsque nous effectuons une même mesure de hauteur de fil mouillé en fonction du temps, sur des colonnes distinctes, nous notons peu de variation de la pente de la droite traduisant h^2 en fonction du temps. Cette expérience a été réalisée sur un fil de PET dont la largeur est traduite par 10 unités numériques et est présentée à la Figure 3. 25 . La lecture des pixels est effectuée à 0,2 , 0,5 et 0,7 de la largeur du fil.

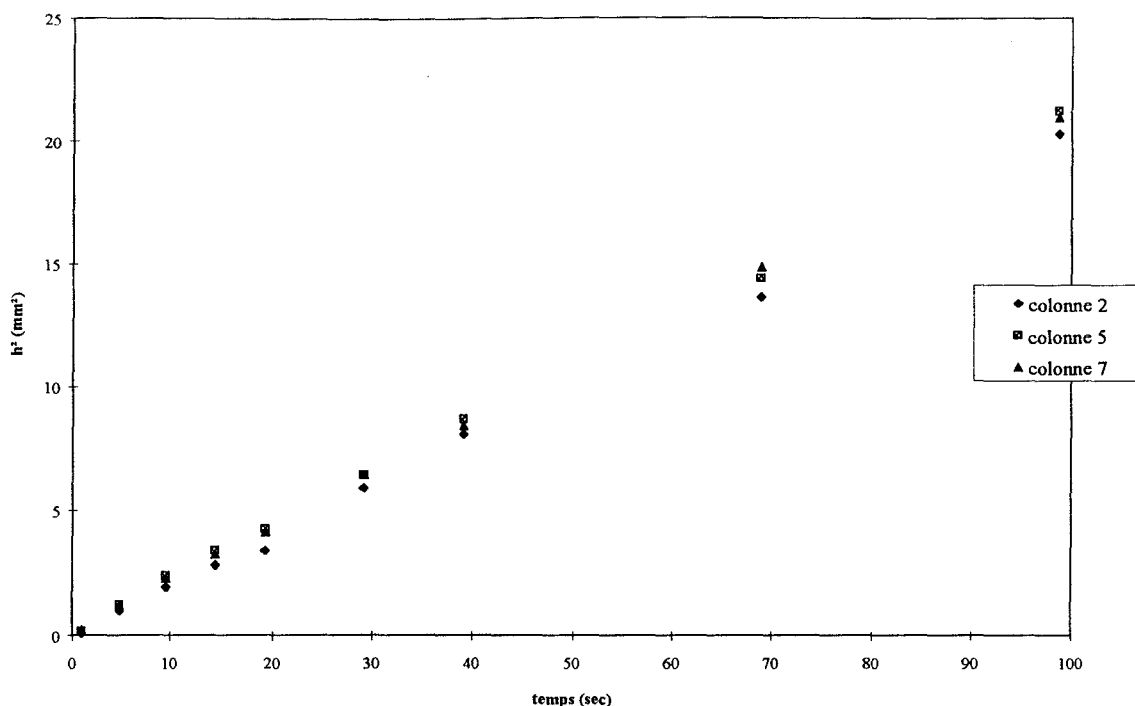


Figure 3. 25 : h^2 du PET partiellement mouillé par le PEG400 en fonction du temps et de la position sur laquelle la lecture des pixels est effectuée.

Dans l'échelle de temps expérimentale, le mouillage capillaire dynamique au milieu du fil, suit une loi de diffusion à peu près identique à celui mesuré au quart ou au trois quart du fil.

Nous pouvons présenter l'évolution du front de montée du PEG 400 au sein du PET au moyen de la superposition de chaque front sur une image (Figure 3. 26). De cette mesure, nous pouvons développer l'analyse effectuée sur la Figure 3. 25. Le front de montée du liquide est plat et parallèle à la surface du liquide dans la cuve jusqu'à un temps de 15 secondes, ensuite il se déforme pour progresser plus rapidement dans la partie centrale du fil.

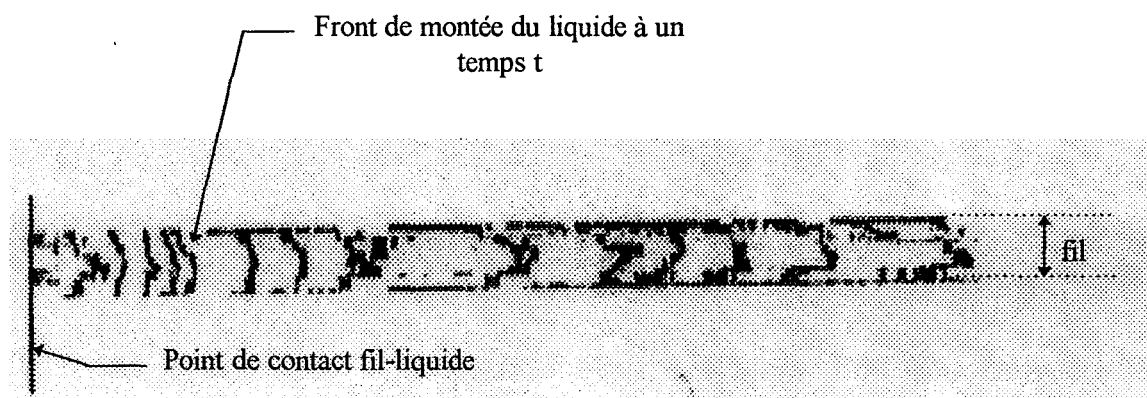


Figure 3. 26 : superposition des fronts de montée du PEG 400 dans le PET.

2.4.2. dispersion des résultats

Nous venons de voir l'exploitation des résultats d'une mesure de mouillage capillaire dynamique sur un segment de fil.

L'acquisition de deux mesures successives nécessite de replacer le niveau de liquide au sein du fil, sur la même ligne que celle définissant la surface de la cuve (partie B. 2.2.). Cette procédure expérimentale s'effectue par l'entraînement mécanique du fil de la bobine "source" vers la bobine de fil mouillé (chapitre II. B. 1.1.). Lorsque nous renouvelons une mesure de mouillage capillaire dynamique dans des conditions expérimentales identiques, mais sur une partie de fil qui est a fortiori différente, le tracé de h^2 en fonction du temps, est toujours linéaire. Nous ne recoupons pas nos précédents résultats, et n'avons plus une droite à laquelle est associée un coefficient de diffusion, mais un faisceau de droites (Figure 3. 27).

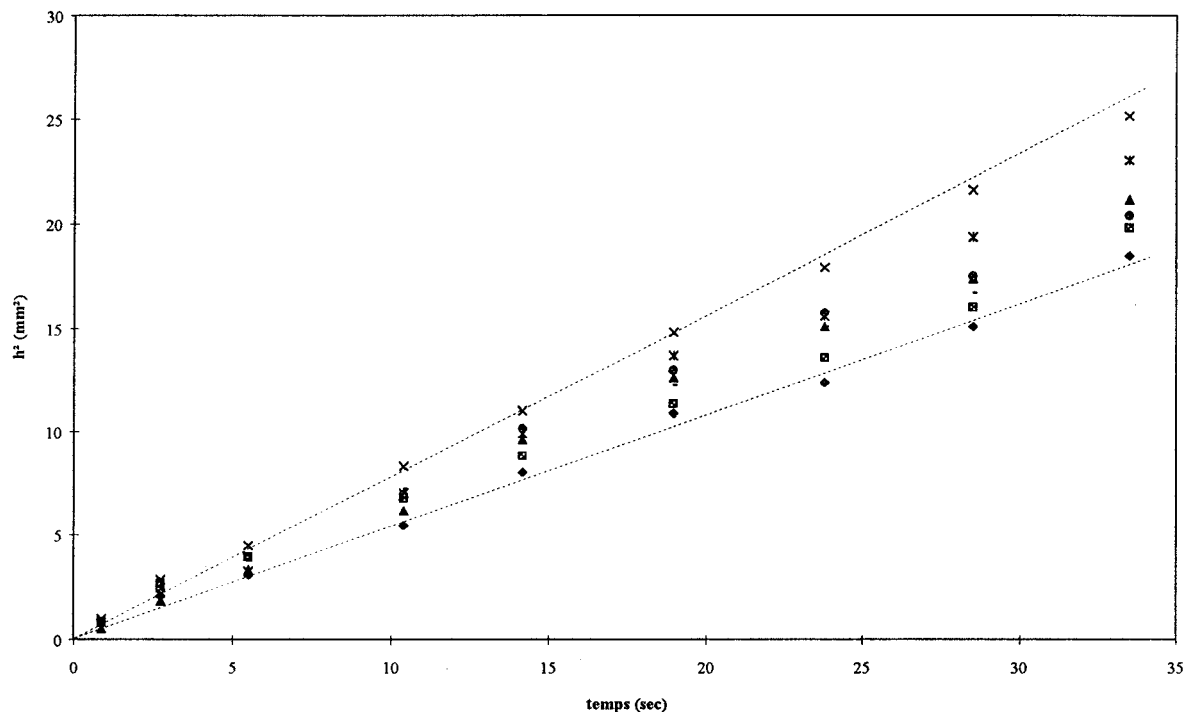


Figure 3. 27 : Hauteurs élevées au carré, de PET mouillé par le PEG 400 en fonction du temps: pour une série de mesures.

Les coefficients de diffusion peuvent être représentés au moyen d'un histogramme de répartition par classe, en fonction de leur fréquence d'obtention (Figure 3. 28).

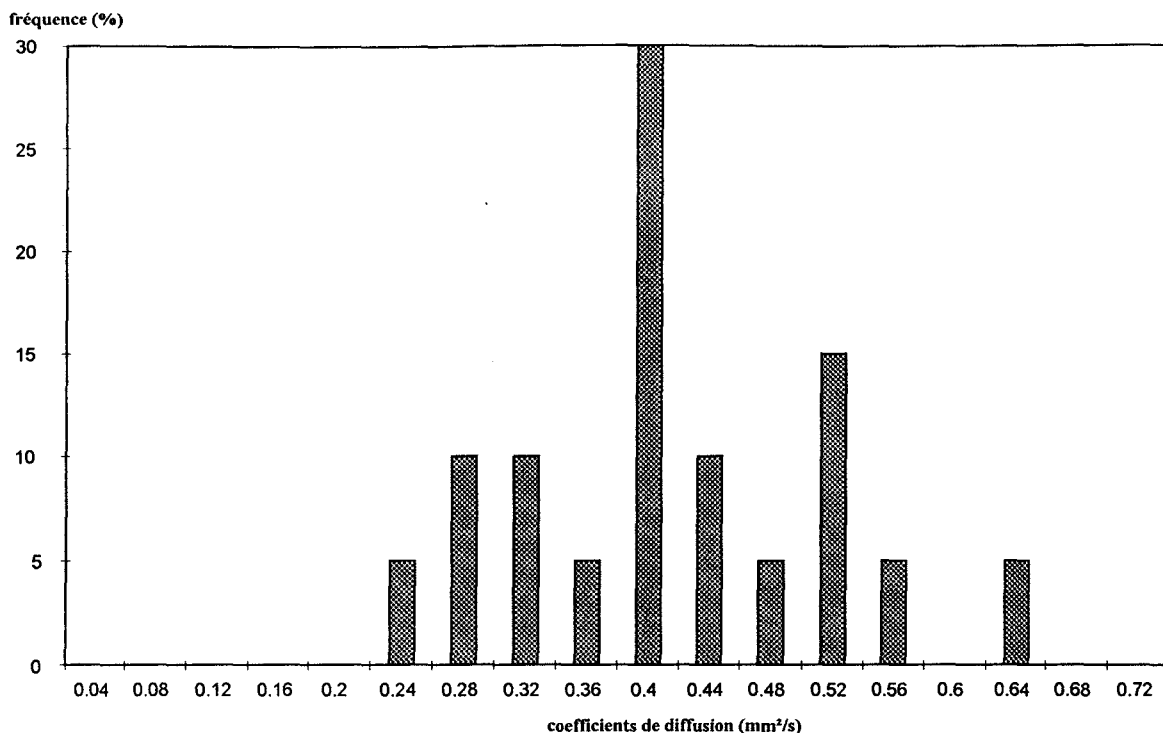


Figure 3. 28 : histogramme de répartition par classe en fonction de la fréquence d'obtention des coefficients de diffusion du PEG 400 dans le PET (50 mesures).

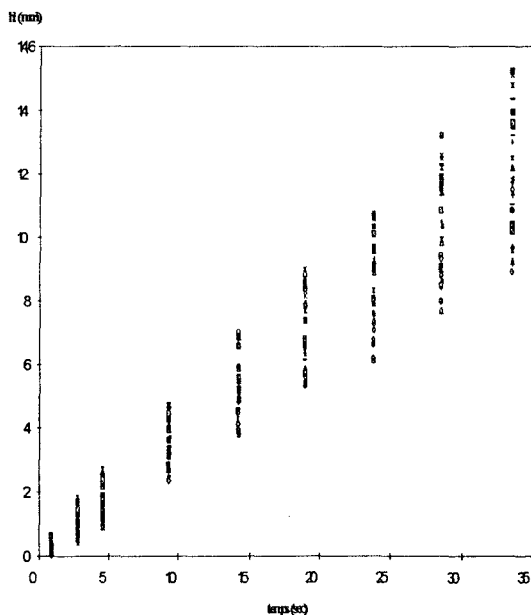


Figure 3. 29 : h^2 du Polyamide 6,6 partiellement mouillé par le PEG400 en fonction du temps.

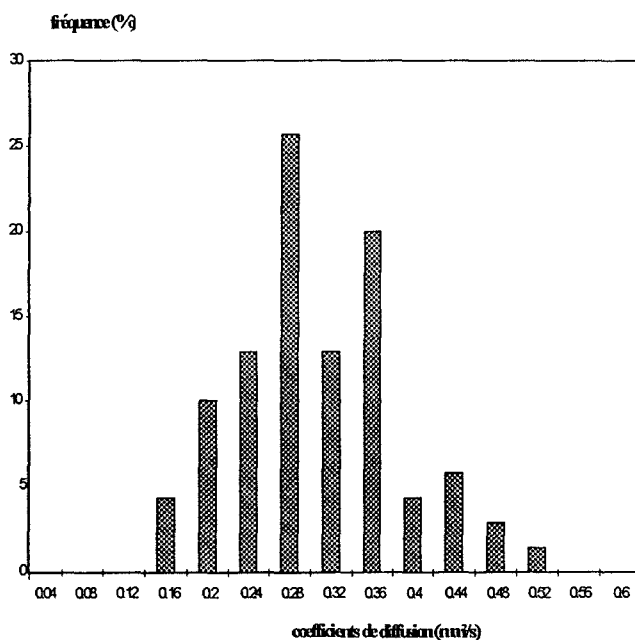


Figure 1. 30 : histogramme de répartition des coefficients de diffusion du PEG 400 dans le Polyamide 6,6 (75 mesures)

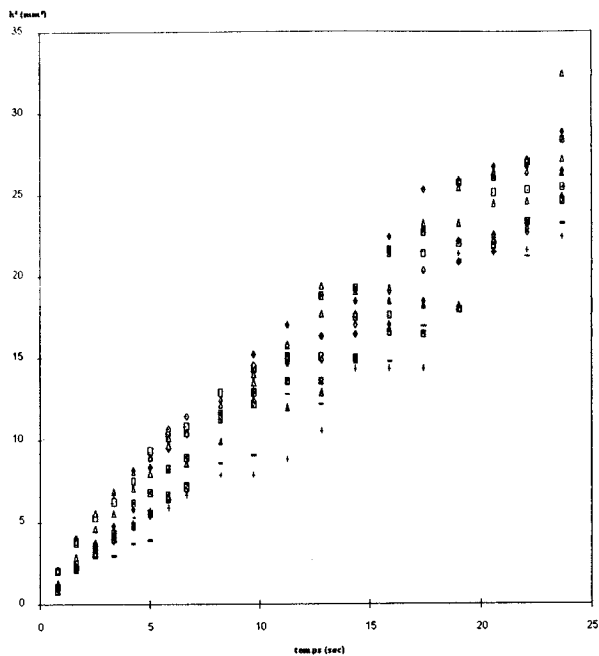


Figure 1. 31 : h^2 du PET partiellement mouillé par de l'huile minérale en fonction du temps

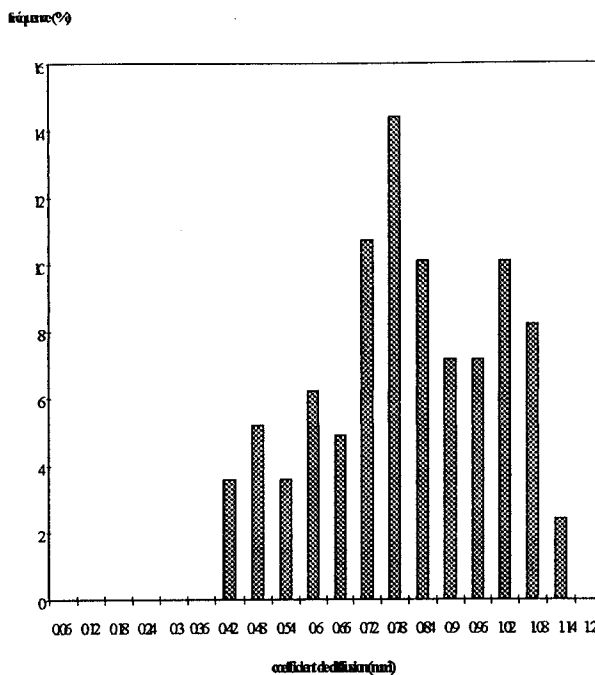


Figure 1. 32 : histogramme de répartition des coefficients de diffusion de l'huile minérale dans le PET (50 mesures)

2. analyses et conclusions

Au vu des considérations précédentes, la notion de coefficient de diffusion D est adaptée pour décrire le comportement du liquide mouillant sur une échelle de temps donnée et sur une portion de fil. Mais nous ne pouvons définir pour un système fil-liquide fixé un coefficient de diffusion unique traduisant le mouillage capillaire dynamique du liquide au sein du fil. Pour caractériser tout le fil, il est nécessaire de faire varier les portions de fil mouillé. Notre technique permet cette étude, grâce au système d'entraînement mécanique en continu du fil (Chapitre II. B. 1. 1.).

De plus, les interstices entre les filaments sont de taille variable. Sur des coupes de fils successives, nous avons mesuré une dispersion des valeurs de surface pour un fil composé de 88 filaments de Polyéthylène Téréphtalate supérieure à 45%, et observé une hétérogénéité des formes de ces interstices.

La dispersité des coefficients de diffusion est supposée refléter celle émanant des interstices rencontrés par le liquide lors du mouillage. Nous pouvons alors envisager de représenter de façon statistique la géométrie des pores le long du fil au moyen de mesures de mouillage capillaire dynamique. Notre objectif sera alors de décrocher cette « image statistique » du fil.

Examinons maintenant les caractéristiques issues des distributions de coefficients de diffusion pour un système fil-liquide.

C. analyse statistique des résultats expérimentaux

Nous devons réaliser un certain nombre de mesures échantillonnelles débouchant sur des valeurs de coefficients de diffusion. Ces valeurs doivent être représentatives du phénomène observé, en l'occurrence, le mouillage capillaire d'un liquide dans un fil. Cette aspect représentatif de l'échantillon est jugé au moyen d'un estimateur statistique. L'estimation s'effectue par l'intermédiaire d'une statistique appropriée, et son étude revient à rechercher expérimentalement la loi de distribution des coefficients de diffusion.

Une fois la statistique régissant la montée capillaire d'un liquide dans un multifilament établie, nous pourrions estimer:

- le nombre échantillonnel en établissant un choix du nombre minimal de mesures à effectuer
- les résultats aberrants et comparer les séries de mesures effectuées sur divers portions d'un même fil au moyen d'un test statistique déterminé.
- la distribution expérimentale.

1. recherche expérimentale de la loi de distribution

1.1. base de travail

Nous effectuons un grand nombre de mesures successives d'ascension par capillarité de Polyéthylène glycol dans un fil de Polyamide 6,6. Nous prélevons les couples (hauteur, temps associé) suivant un niveau de gris correspondant au sommet du front de montée du liquide au sein du fil.

De ces couples de point, nous calculons les pentes ou coefficients de diffusion, relatives aux différentes courbes $h^2=f(t)$. Nous avons alors 900 coefficients de diffusion que nous présentons au moyen d'un histogramme de répartition de classes arbitraires de taille $0,04 \text{ mm}^2/\text{s}$ en fonction de la fréquence d'obtention (Figure 3. 33), et sous forme de résultats cumulés (Figure 3. 34).

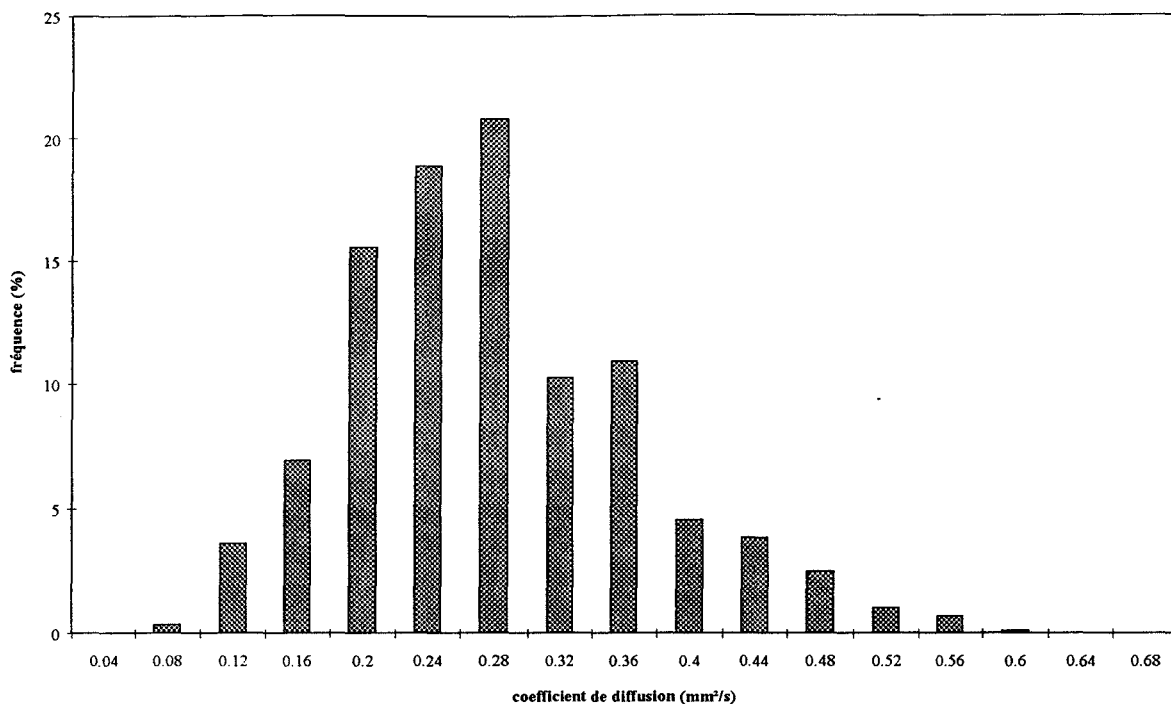


Figure 3. 33 : histogramme de répartition des coefficients de diffusion relatif à l'ascension capillaire du PEG dans le fil Polyamide 6,6

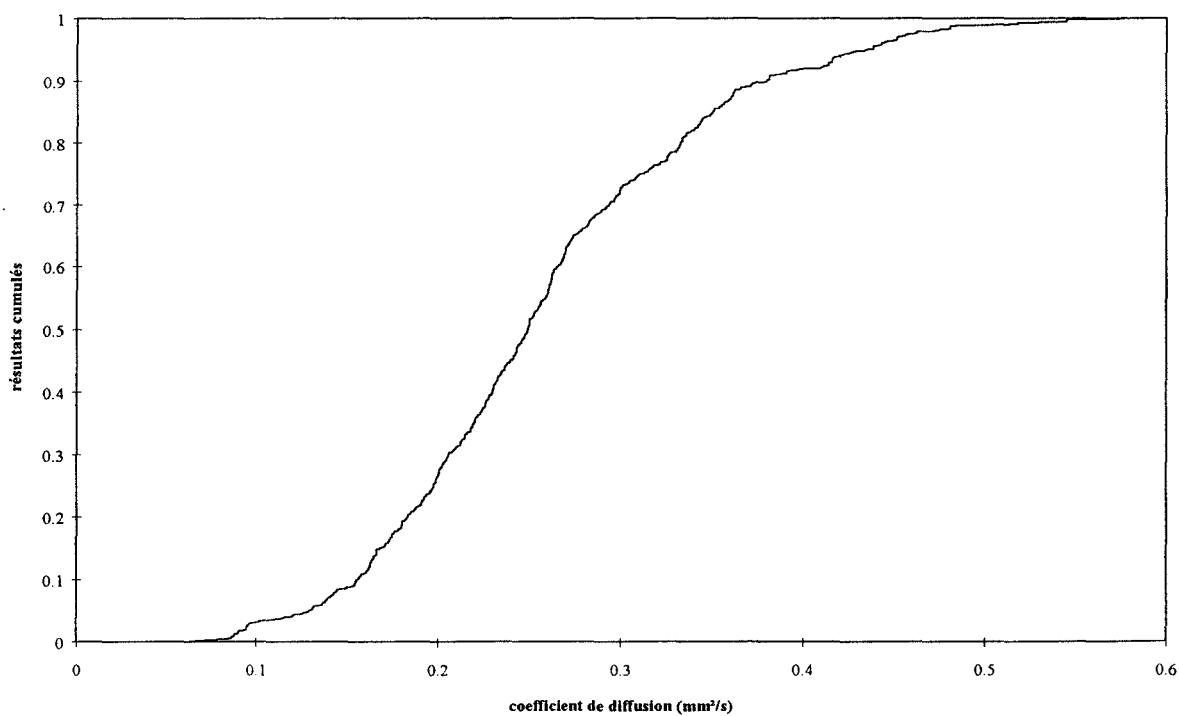


Figure 3. 34 : forme cumulée des 900 coefficients de diffusion (mm²/s).

1.2. principe de la méthode: courbes de Pearson

Lorsque l'on dispose d'un nombre suffisant de résultats appartenant à la même population, la loi de distribution peut être étudiée en utilisant les estimations des moments centrés d'ordre 3 et 4. Le moment centré d'ordre p est la valeur probable, ou l'espérance μ_p , de $(X - \bar{x})^p$ où \bar{x} est la moyenne de la population X . Il est à noter que μ_2 définit alors la variance, notée σ^2 .

Les différents types de distribution sont classés suivant les valeurs de ces moments, ou plus précisément, celles de coefficients définis par Pearson [16]:

$$\beta_1 = \frac{\mu_3^2}{\mu_2^3} \quad (3. 10)$$

qui représente le coefficient de symétrie: une nullité de ce coefficient découle d'une symétrie de la distribution étudiée.

$$\beta_2 = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} \quad (3. 11)$$

qui représente le coefficient d'aplatissement

La loi de distribution est ensuite choisie en fonction de la valeur estimée du critère de Pearson:

$$K = \frac{\beta_1(\beta_2 + 3)^2}{4(4\beta_2 - 3\beta_1)(2\beta_2 - 3\beta_1 - 6)} \quad (3. 12)$$

La valeur de K permet, en particulier, de choisir le domaine de variation de la distribution:

- infini des deux côtés si $0 < K < 1$
- limité des deux côtés si $K < 0$
- limité d'un seul côté si $K \geq 1$

Une valeur de K nulle reflète une distribution normale et symétrique.

Les coefficients de Pearson sont estimés par:

$$b_1 = \frac{k_3^2}{k_2^3} \tag{3.13}$$

$$b_2 = \frac{k_4}{k_2^2} + 3$$

où:

$$k_2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \tag{3.14}$$

$$k_3 = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum (x_i - \bar{x})^3 \tag{3.15}$$

$$k_4 = \frac{n(n+1)\sum (x_i - \bar{x})^4 - 3(n-1)\left[\sum (x_i - \bar{x})^2\right]^2}{(n-1)(n-2)(n-3)} \tag{3.16}$$

Au moyen de ces différents coefficients, nous allons passer d'une distribution expérimentale présentée sous forme d'histogramme, à la forme mathématique de la loi de distribution (Figure 3. 35).

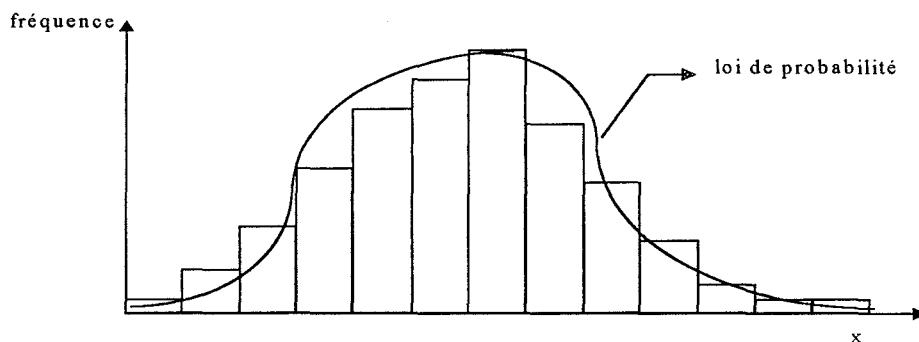


Figure 3. 35 : fonction de densité de probabilité

1.3. application au système PEG 400-Polyamide 6,6

Le calcul des différents coefficients à l'aide des données relatives à la distributions présentée à la Figure 3. 33 , est résumé dans le Tableau 3. 14.

k_2	k_3	k_4	b_1	b_2	K
8,19 E-3	4,7 E-4	3,5 E-2	0,4006	517,7	8,49 E-3

Tableau 3. 14 : coefficients de Pearson

Le coefficient b_1 est différent de zéro, et témoigne alors d'une dissymétrie de la distribution. D'autre part, le critère de Pearson K est compris entre 0 et 1, et nous permet de « fitter » la distribution des événements x associés aux coefficients de diffusion, à l'aide d'une courbe illimitée des deux côtés. La loi de probabilité est estimée par la fonction de densité de probabilité f :

$$f = f_0 (\cos \zeta)^{2q} e^{p\zeta} \tag{3.17}$$

avec:

$$f_0 \text{ est une constante telle que: } \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$$

$$\tan \zeta = \frac{x - c}{a} \tag{3.18}$$

$$r = \frac{6(b_2 - b_1 - 1)}{2b_2 - 3b_1 - 6} \tag{3.19}$$

$$q = 1 + \frac{r}{2} \tag{3.20}$$

$$p = r \sqrt{\frac{K}{1 - K}} \tag{3.21}$$

$$a = \sqrt{k_2(r - 1)(1 - K)} \tag{3.22}$$

$$c = \bar{x} - \frac{pa}{r} \tag{3.23}$$

Le calcul des coefficients précédents avec les données du Tableau 3. 14, est présenté dans le Tableau 3. 15. Ces dernières données constituent le paramétrage de la fonction de densité représentative de la distribution étudiée (Figure 3. 33).

Nous pouvons alors tracer cette fonction de densité (Figure 3. 36). L'abscisse correspondant au maximum de la courbe, noté d , est donné par l'expression:

$$d = \bar{x} - \frac{2pa}{r(r + 2)} \tag{3.24}$$

d	r	q	p	a	\bar{x}	c
0,275	3,013	2,506	0,279	0,128	0,279	0,268

Tableau 3. 15 : paramétrage de la fonction de densité.

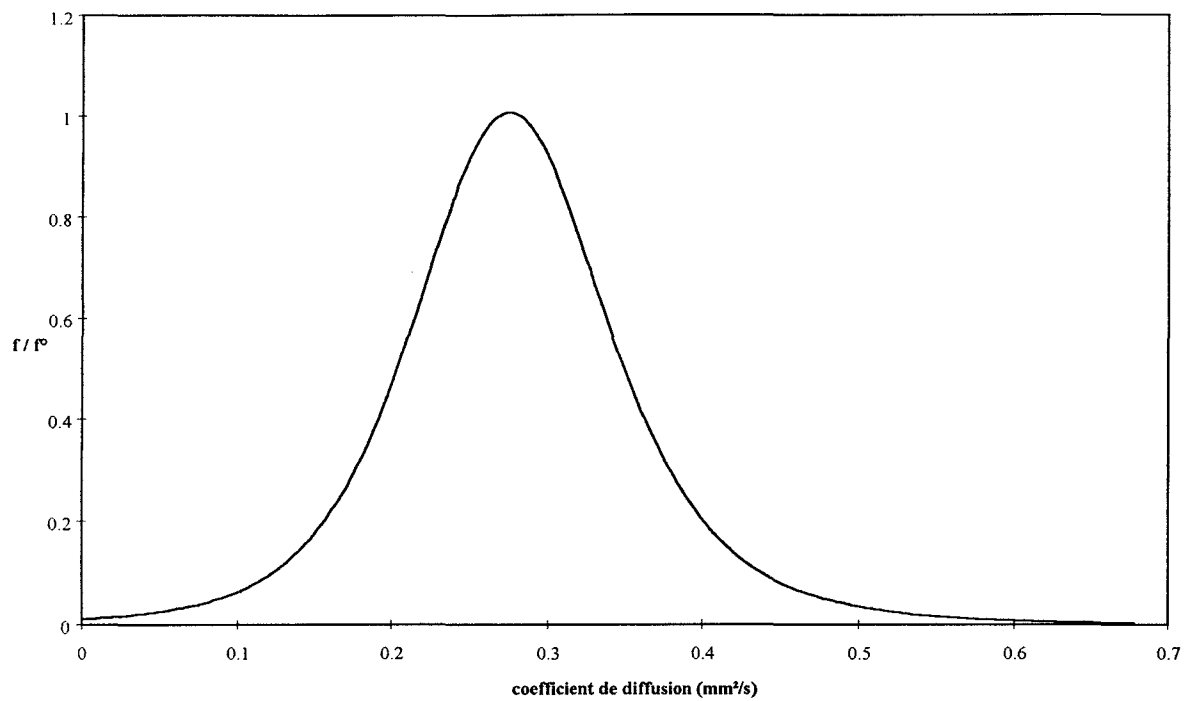


Figure 3. 36 : fonction de densité représentative de la distribution étudiée.

2. nombre échantillonnal

2.1. principe et paramètres

Le choix du nombre de mesures à effectuer découle d'un traitement statistique basé sur un test de comparaison de deux séries de mesures. Une première série est composée de 900 mesures comportant autant de valeurs de coefficient de diffusion du PEG dans un fil de Polyamide 6,6. Elle représentera pour la suite de la recherche du nombre "échantillonnal", notre série de référence. Elle sera comparée successivement à des séries comportant un nombre de mesures nettement inférieurs et que l'on fera croître.

La comparaison s'effectue au moyen d'un test χ^2 [15]. Ce dernier nous renvoie la valeur de χ_{exp}^2 découlant du Tableau 3. 16, dont l'expression est la suivant:

$$\chi_{exp}^2 = n_1 \cdot n_2 \sum \frac{\left(\frac{n_{i1}}{n_1} - \frac{n_{i2}}{n_2} \right)^2}{\left(\frac{n_{i1}}{n_1} + \frac{n_{i2}}{n_2} \right)} \quad (3. 25)$$

où:

n_1 est le nombre total de classes relatives à la série 1
 n_2 est le nombre total de classes relatives à la série 2

Classes	Série de référence (1) (fréquences)	Série à comparer (2) (fréquences)
a_1	n_{11}	n_{12}
a_2	n_{21}	n_{22}
...
a_i	n_{i1}	n_{i2}

Tableau 3. 16 : test de comparaison χ^2

La valeur numérique correspondant à l'expression (3. 25), est ensuite comparée à celle fournie par les tables $\chi_{théorique}^2$ [16] et [17], en se référant à un intervalle de confiance donné.

Nous considérerons que les deux séries suivent la même statistique dans 95% des mesures. Ce choix s'écrit:

$$\text{Probabilité} \left(\chi_{exp}^2 \geq \chi_{théorique}^2 \right) = 0,95 \quad (3. 26)$$

3.2. application au couple Polyamide 6,6-PEG

Nous exploitons le test de comparaison χ^2 entre les 900 valeurs de références réparties en classes de tailles 0,04 mm²/s, et celles de séries dont le nombre va croître progressivement jusqu'à ce que l'expression (3.26) soit vérifiée.

Afin d'obtenir la valeur exacte de l'intervalle de confiance entre chaque mise en correspondance, nous exploiterons la valeur calculée de χ_{exp}^2 selon l'expression (3.25) et une fonction informatique nous renverra la valeur de l'intervalle de confiance maximale χ_c alors atteinte. Tant que cet intervalle de confiance n'est pas supérieur à 0,95, le nombre de mesures n constituant une série ne cessera de croître.

L'organigramme logique de notre démarche est présenté à la Figure 3. 37 .

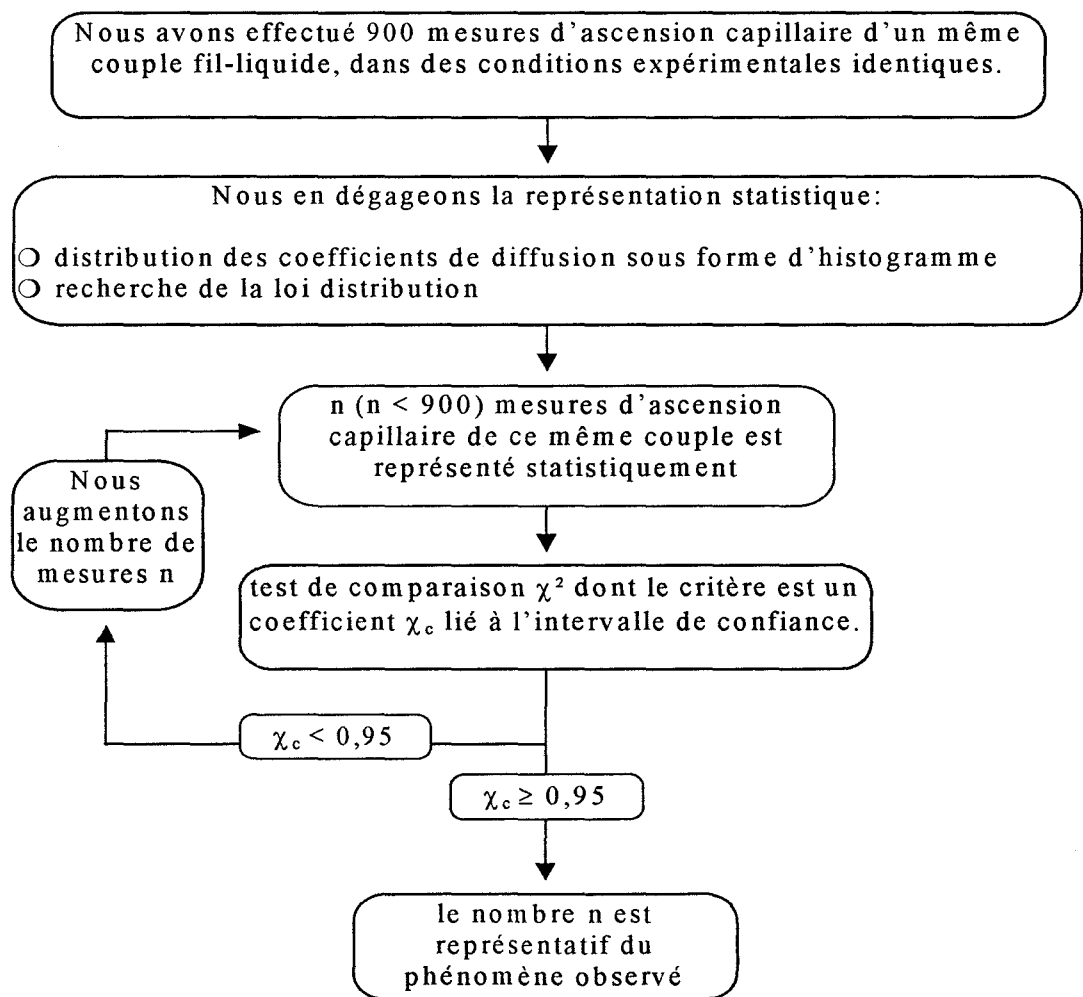


Figure 3. 37 : schéma de recherche du nombre de mesures représentatives de la capillarité dans un fil

Le Tableau 3. 17 présente un exemple de comparaison et la Figure 3. 38 résume notre choix d'effectuer un nombre de série au moins égal à 50. Ce nombre de mesures est représentatif de l'ascension capillaire du PEG au sein du Polyamide 6,6.

La condition générale et globale retenue sur le nombre n de mesures par série, après cette étude est la suivante:

$$n \geq 50 \quad (3. 27)$$

Notons que cette condition de choix du nombre échantillonnal est applicable pour d'autres couples fil-liquide.

classe de coefficients de diffusion (mm ² /s)	fréquences de la série de référence (%)	fréquence de la série testée (70 mesures) (%)	$\frac{\left(\frac{n_{1i}}{n_1} - \frac{n_{2i}}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}$
0.04	0.000	0.000	0.00E+00
0.08	0.341	0.000	0.00E+00
0.12	3.636	0.000	5.11E-05
0.16	6.932	4.286	1.54E-05
0.2	15.568	10.000	3.15E-05
0.24	18.864	12.857	3.26E-05
0.28	20.795	25.714	1.52E-08
0.32	10.227	12.857	2.08E-09
0.36	10.909	20.000	1.18E-05
0.4	4.545	4.286	1.99E-06
0.44	3.864	5.714	7.36E-07
0.48	2.500	2.857	1.21E-07
0.52	1.023	1.429	8.28E-08
0.56	0.682	0.000	0.00E+00
0.6	0.114	0.000	0.00E+00
0.64	0.000	0.000	0.00E+00
0.68	0.000	0.000	0.00E+00
0.72	0.000	0.000	0.00E+00
0.76	0.000	0.000	0.00E+00
0.8	0.000	0.000	0.00E+00
0.84	0.000	0.000	0.00E+00
		χ_{exp}^2	χ_c
		0.363445	0.994870

Tableau 3. 17 : test de comparaison χ^2

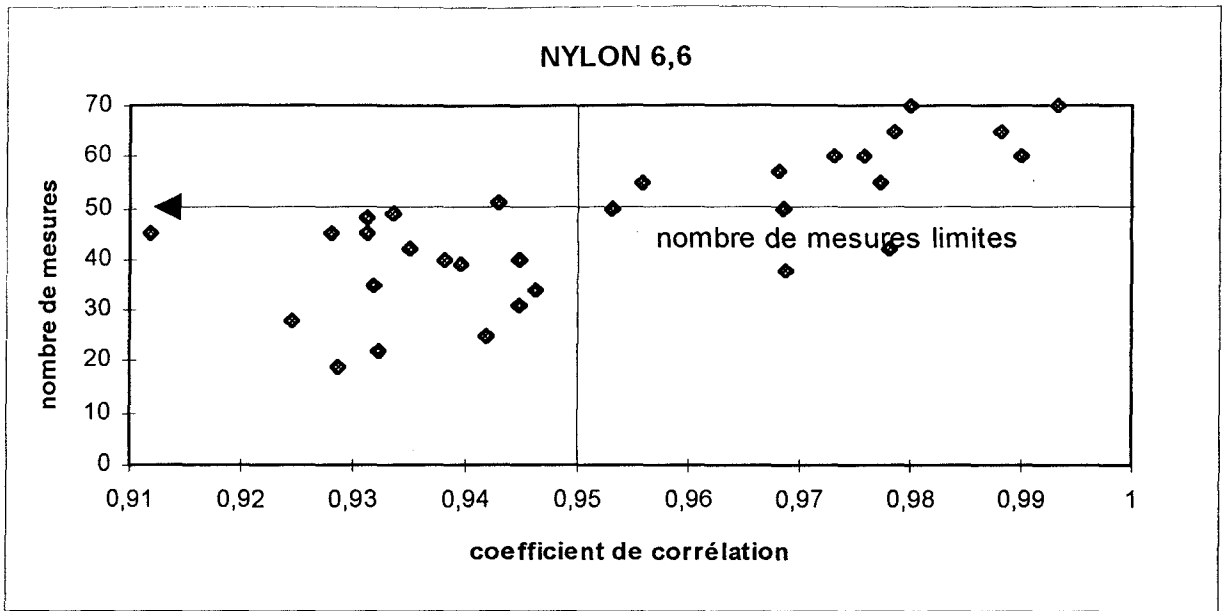


Figure 3. 38 : évolution de l'intervalle de confiance en fonction du nombre de mesures

3. représentation statistique

Le mouillage capillaire dynamique relatif à un système fil-liquide, ne peut être décrit par un unique coefficient de diffusion D . Par contre nous pouvons le représenter par une distribution de D , en fonction des fréquences d'obtention découlant d'un nombre représentatif de mesures expérimentales. Les courbes de distributions nous permettent d'évaluer l'influence des paramètres suivants:

- l'évolution de D en fonction du temps
- l'effet de la torsion du fil, en effectuant des mesures de mouillage dynamique capillaire sur un multifilament très retordu.
- profondeur d'immersion du fil dans la cuve de liquide.
- l'effet de la tension du fil appliquée sur un type de fil.
- l'influence du colorant sur nos mesures d'ascension capillaire.

3.1. évolution de D en fonction du temps

Nous pouvons calculer le coefficient de diffusion D au moyen des pentes des droites h^2 en fonction du temps, et c'est sous cette exploitation que l'aspect statistique a été abordé. Nous pouvons également calculer D en fonction du temps de mesure: nous avons alors autant de D que de temps de mesure.

Nous nous proposons d'évaluer la disparité des coefficients de diffusion suivant que l'on considère:

D en tant que pente de la droite h^2 en fonction du temps

D pour chaque temps, comme le rapport $\frac{h^2}{t}$.

Nous traçons les fonctions de densité de probabilité représentatives de chacun des temps d'une série de 75 mesures d'ascension capillaire du PEG 400 dans un fil de Polyamide 6,6 (Figure 3. 39). Nous constatons sur la Figure 3. 39 qu'il apparaît deux tendances qu'en à la valeur maximale de la fonction de densité:

- de l'instant initial où est débutée la mesure de mouillage capillaire, jusqu'à 5 secondes, les coefficients de diffusion sont largement inférieurs à la valeur D_m atteint ultérieurement. Ces résultats sont à pondérer par le fait que l'état initial, aussi bien soit-il cerné lors de l'exploitation sur une colonne numérisée (paragraphe B. 1.2), reste malgré tout entaché d'une erreur. Erreur se traduisant par une dispersion expérimentale importante des hauteurs de fil mouillées à des temps inférieurs à 3 secondes.
- au delà de 5 secondes, les courbes représentatives sont centrées sur une même valeur maximale, notée D_m . Nous n'avons peut être pas un coefficient de

diffusion unique pour un système fixé, mais plutôt une représentation statistique donnée.

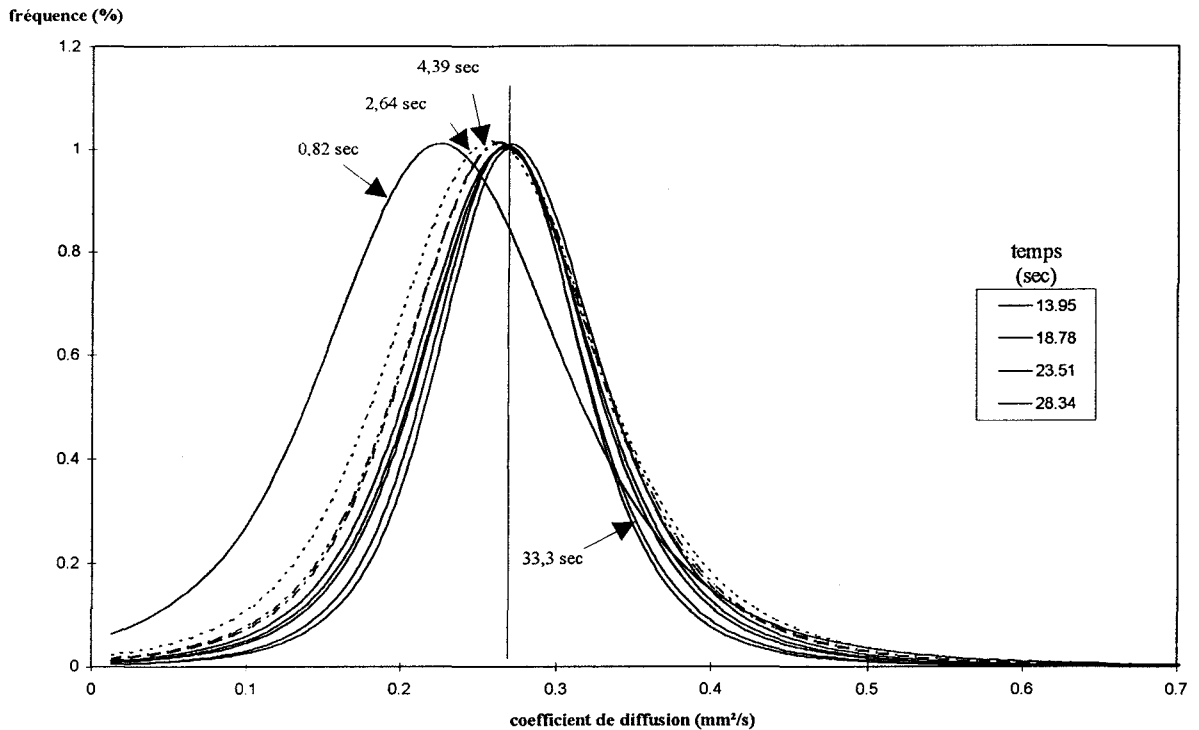


Figure 3. 39 : fonctions de densité de probabilité de D en fonction du temps de mesure.

Lorsque nous traçons la fonction de densité de probabilité relative à D calculé par les pentes des droites (h^2 , t) et la plaçons avec celles relatives aux un temps d'ascension capillaire de 4,8 et 33 secondes, nous observons un comportement statistique découlant de la régression linéaire "proche" de celui caractérisant le temps 33 secondes (Figure 3. 40). Les coefficients de diffusion émanant de la méthode de régression sont représentatifs des cinétiques rapides observées aux temps proches de 30 secondes.

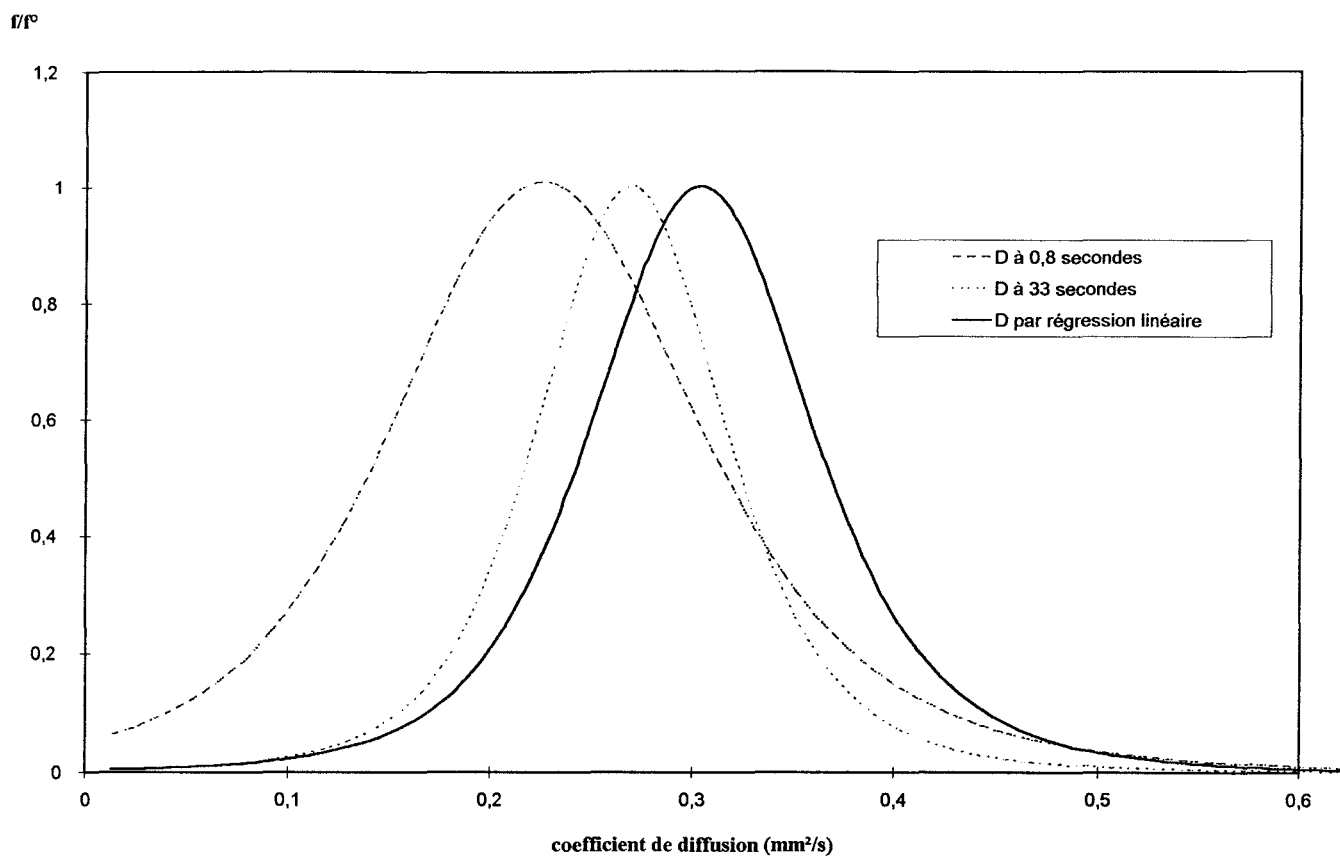


Figure 3. 40 : fonctions de densité de probabilité de D en fonction du temps de mesure et fonction de densité de D calculé à partir des pentes des droites $h^2=f(t)$.

3.2. la torsion du multifilament

3.2.1. caractéristiques

Nous utilisons un fil polyester de type « core yarn » bénéficiant d'une torsion importante. Ce fil est conçu autour d'un premier multifilament continu de polyester non retordu. Ensuite, s'y adjoindront deux « filés » en polyester dont la torsion est égale à 1050 tours/mètre, composés de 60% de filaments continus et 40% de fibres. Ces deux filés sont torsadés autour du premier multifilament au moyen d'un retord égal à 1000 tours/mètre.

Les différentes torsions s'effectuent dans des sens contraires afin de rendre à l'ensemble un aspect très compact. Les interstices sont supposés de tailles inférieures à ceux rencontrés au sein des fils continus.

3.2.1. mouillage capillaire

Nous effectuons une mesure d'ascension capillaire du PEG 400 dans un tel milieu.

Nous constatons que le tracé de la h^2 en fonction du temps est linéaire. Par conséquent, la dynamique de mouillage capillaire suivie par un liquide mouillant dans un multifilament bénéficiant d'une torsion importante est de type diffusive. Son expression est caractérisée par un coefficient de diffusion égale à la pente de la droite tracée à la Figure 3. 41.

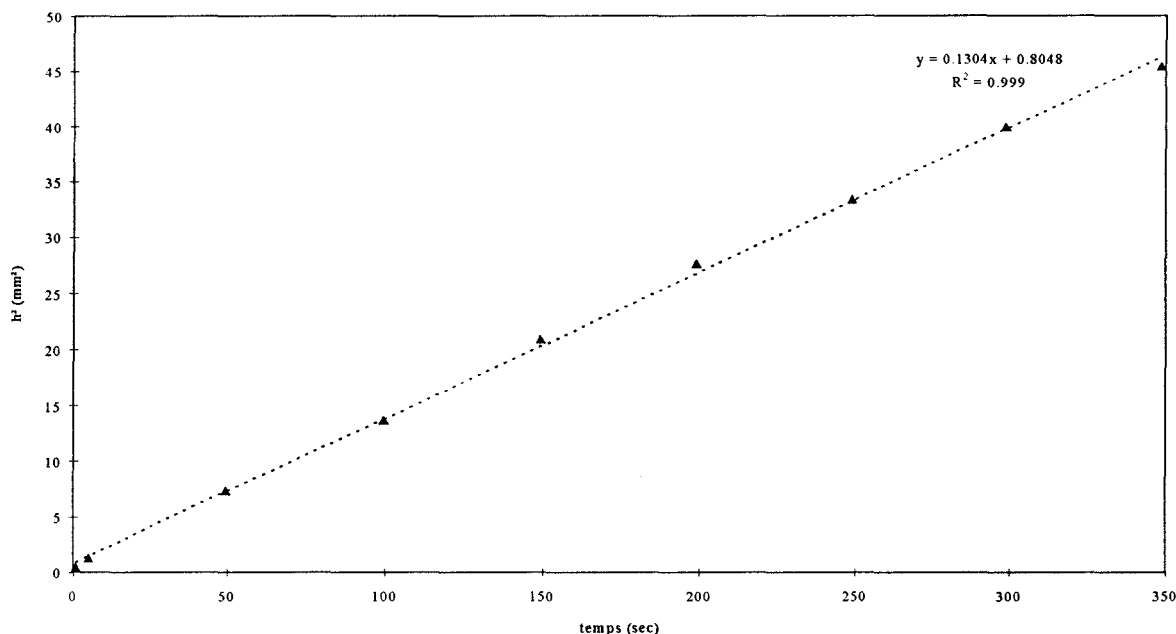


Figure 3. 41 : hauteur de liquide au carré en fonction du temps traduisant le mouillage capillaire du PEG 400 dans un fil de PET « core yarn »

Lorsque nous renouvelons une mesure d'ascension capillaire dans des conditions expérimentales identiques, mais sur une partie de fil différente, nous obtenons un faisceau de droites (Figure 1. 42). Les coefficients de diffusion D peuvent donc être représentés au moyen d'un histogramme de répartition par classe, en fonction de leur fréquence d'obtention (Figure 1. 43).

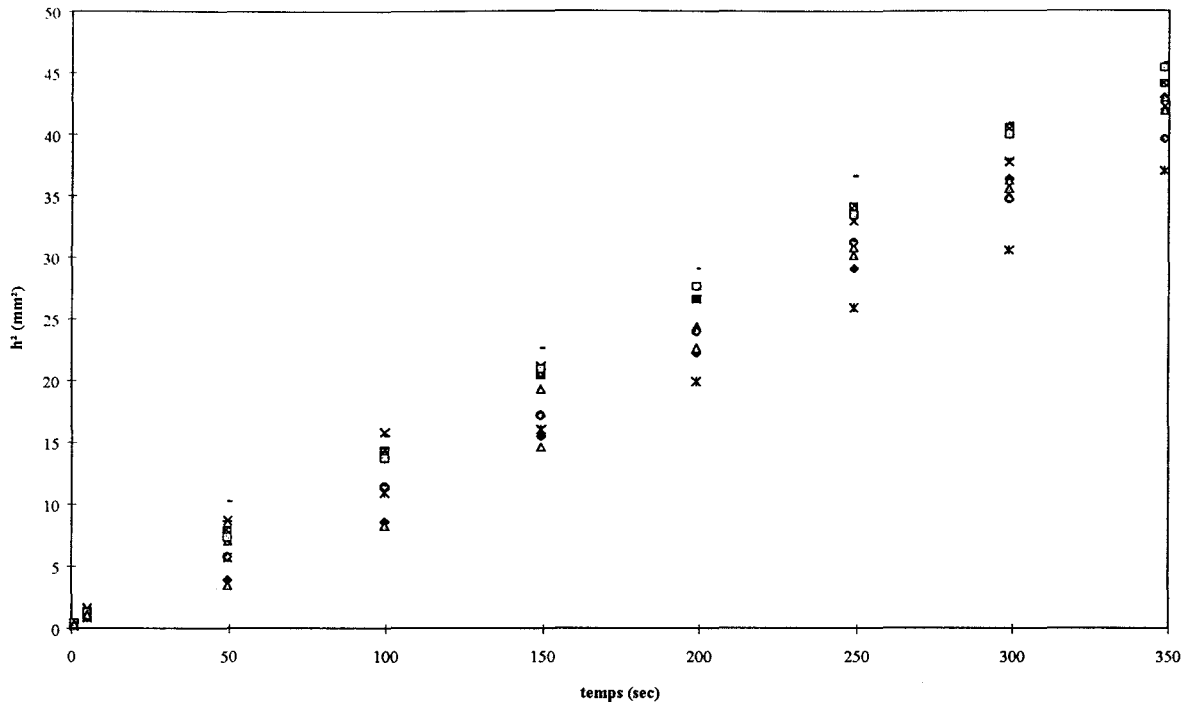


Figure 1.42 : série de 10 mesures exprimées par chacune des hauteurs de PEG 400 élevées au carré en fonction du temps.

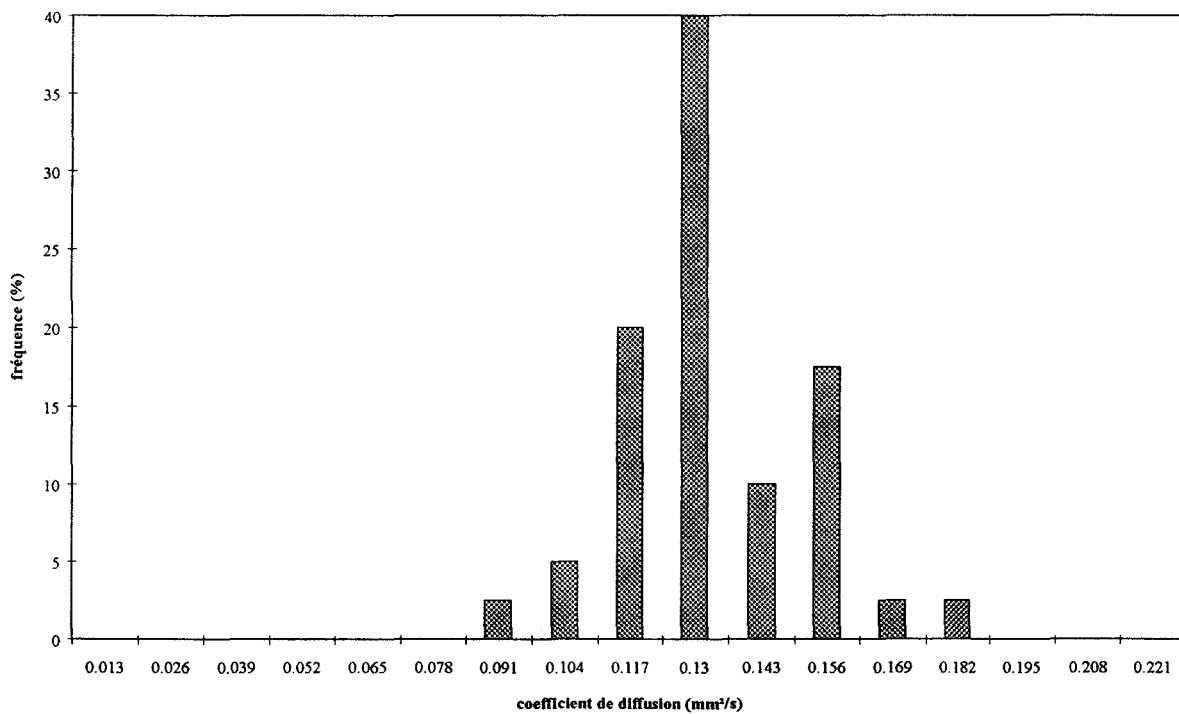


Figure 1.43 : histogramme de répartition par classe en fonction de la fréquence d'obtention des coefficients de diffusion du PEG 400 dans le fil PET « core yarn » (50 mesures).

De la précédente représentation, nous en déduisons la fonction de densité de probabilité d'obtention de D (Figure 3. 44), au moyen des coefficients de Pearson présentés dans le Tableau 3. 18 et le Tableau 3. 19. Nous y avons inclus les caractéristiques des fonctions de densité de probabilité d'obtention de D obtenues pour les systèmes PEG 400-PET et PEG 400-Polyamide 6,6.

De par les coefficients de Pearson b_1 et g_1 qui sont non nuls, les courbes de distribution sont toutes non symétriques. Nous avons vu précédemment que le fil passait par plusieurs stades de remplissage avant qu'une statistique donnée, caractérisée par une loi de distribution de D , ne vienne se distinguer. Aux vues des différentes courbes de distribution de D , le manque de symétrie apparaît surtout au niveau des coefficients de diffusion supérieurs à la valeur moyenne.

De par la valeur de K , dont les valeurs restent malgré tout strictement comprises entre 0 et 1, les courbes de distribution de D de chaque fil, sont illimitées des deux cotés. Ceci rend bien compte de la géométrie des interstices au sein du fil, qui peut adopter toutes les formes et tailles possibles, dans la limite imposée par l'association des filaments. Cette limite sera moins stricte pour un multifilament continu ne bénéficiant pas de torsion. Nous l'évaluons au moyen de la largeur à mi-hauteur de la fonction de densité de probabilité, qui est environ 5,5 fois supérieure pour le fil de PET et Polyamide 6,6, dont la torsion est voisine de zéro, à celle du fil PE « core yarn » dont la torsion est très importante. Cette mesure ne traduit pas qu'une dispersion expérimentale, mais elle reflète également la physionomie du milieu, qui peut évoluer entre autres, lorsque l'on applique différentes tensions.

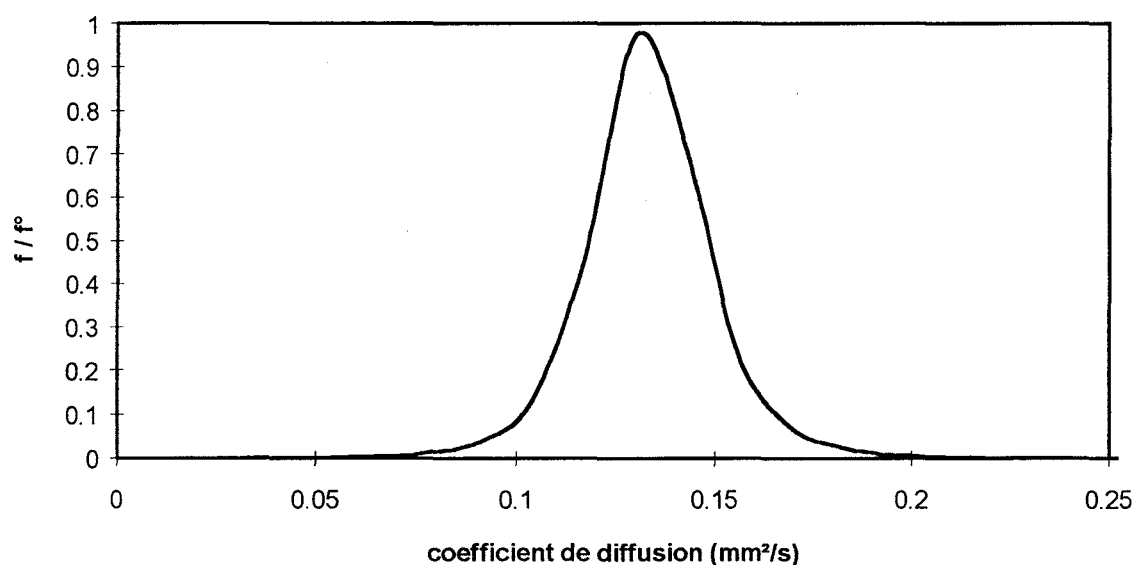


Figure 3. 44 : fonction de densité représentative de la distribution étudiée.

	K2	K3	K4	g1	g2	b1	b2
Polyamide 6,6	8.19E-03	4.70E-04	0.035	0.633	514.6	0.4	517
PET	1.05E-02	5.4E-04	0.18	0.5	1633	0.25	1636
PET core yarn	3.40E-04	2.25E-06	0.001	0.36	12312	0.13	12315

Tableau 3. 18 : coefficients de Pearson pour trois fils utilisés

	K	maxi (mm ² /s)	\bar{D} (mm ² /s)	r	q	p	a	c	largeur 1/2
Polyamide 6,6	8.50E-03	0.275	0.279	3.013	2.506	0.279	0.128	0.268	0.145
PET	5.24E-03	0.432	0.436	3.004	2.502	0.218	0.145	0.426	0.136
PET core yarn	2.70E-03	0.133	0.133	3	2.5	0.156	0.026	0.132	0.031

Tableau 3. 19 : coefficients de Pearson pour trois fils utilisés

3.3. profondeur d'immersion du fil

Notre système de mise en contact du liquide et du fil décrit au chapitre II, possède la particularité d'entraîner le fil dans la cuve contenant le liquide coloré sous une profondeur d'immersion P_f maîtrisée. Nous nous appuyons pour calculer les valeurs de P_f avec une grande précision, sur des considérations géométriques relatives au fil entrant dans la cuve (sur lequel sont effectuées les mesures de mouillage capillaire dynamique) et au fil sortant de la cuve de liquide (Figure 3. 45). L'expression de P_f s'écrit:

$$P_f = \frac{(AB - l_c)AD}{(DC - AB)} \quad (3. 28)$$

où:

l_c est la largeur du crochet en bout de tige

Les différentes distances sont obtenues par mesure sur un cliché prélevé avec une caméra CCD montée directement sur une binoculaire. A l'aide du logiciel PCSCOPE nous mesurons sur l'image du moniteur ces distances au moyen d'un curseur géré par la souris. L'erreur effectuée sur une mesure est alors de l'ordre d'une unité numérique.

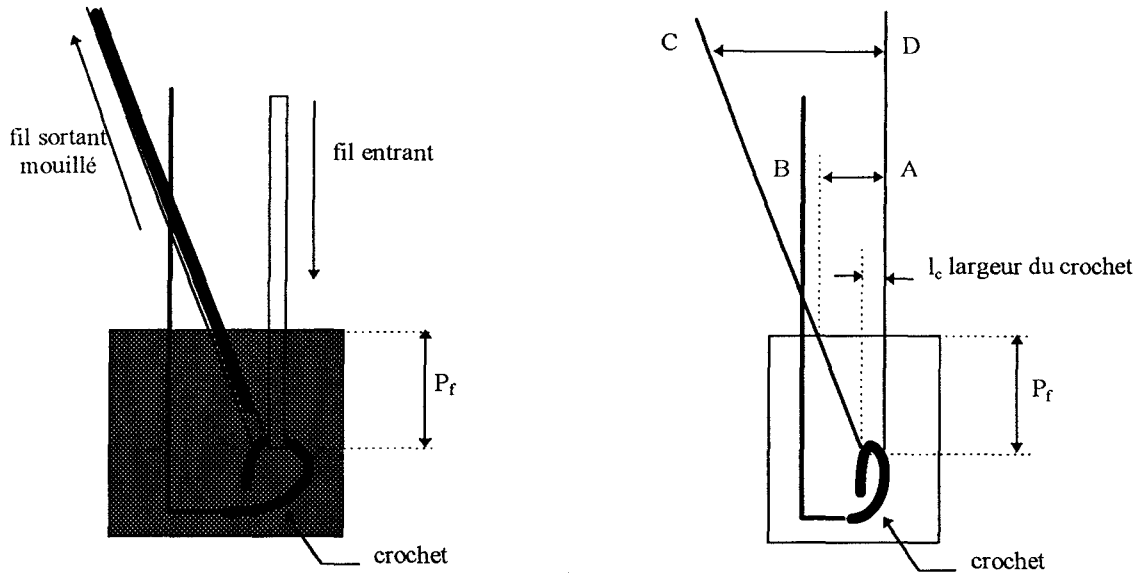


Figure 3. 45 : géométrie relative à l'expression de P_f

Nous effectuons des mesures de hauteurs successives de PEG 400 dans un fil de Polyamide 6,6 mouillé sur une échelle de temps expérimentale limitée à 34 secondes. Nous faisons varier la profondeur d'immersion P_f du fil dans la cuve de 4 mm à 41 mm. Le fil est maintenu sous tension constante égale à 20 g et son éclairage reste homogène tout au long de l'expérience.

La dynamique de mouillage capillaire pour une mesure à des profondeurs d'immersion différente P_f suit une loi diffusive de part la linéarité des courbes h^2 en fonction du temps (Figure 3. 46).

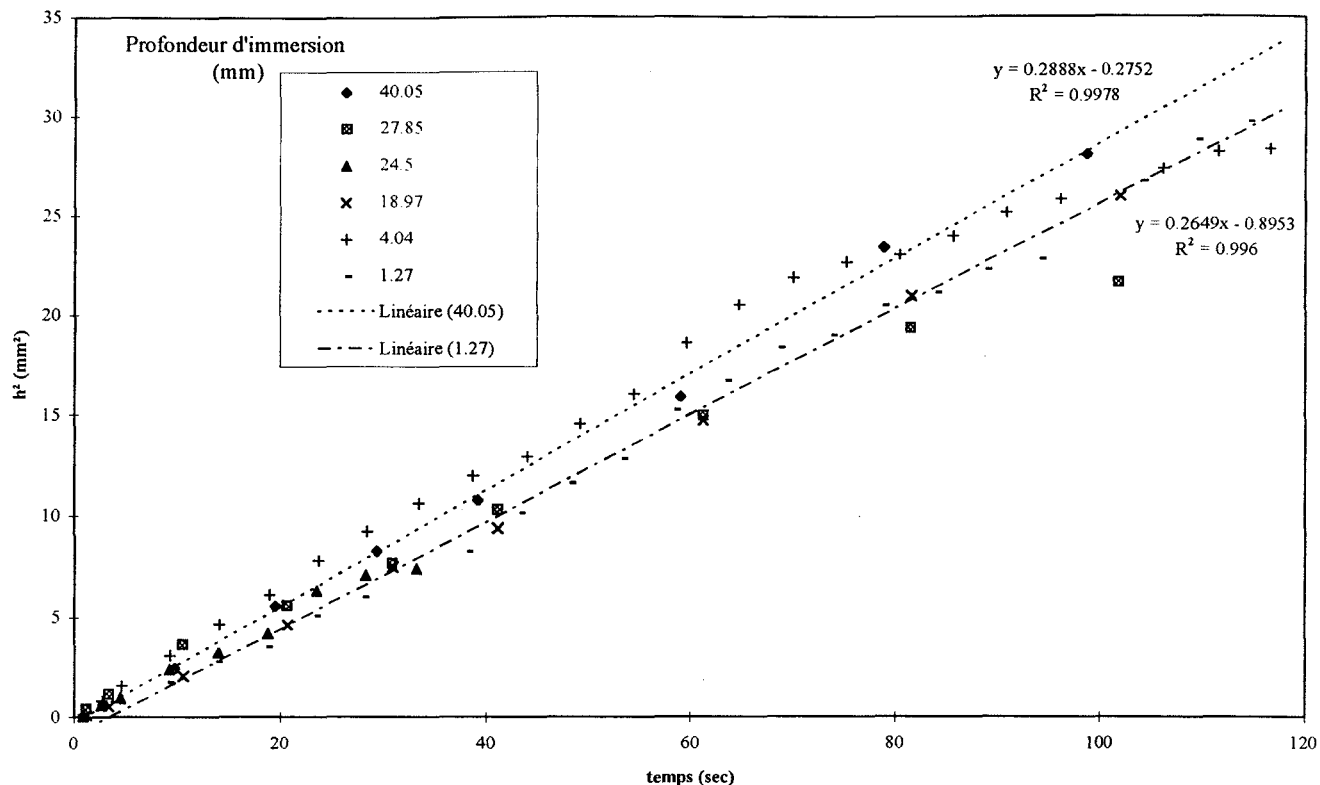


Figure 3. 46 : h^2 du Polyamide 6,6 partiellement mouillé par le PEG400 en fonction du temps et de la profondeur d'immersion du fil dans la cuve P_f .

Nous résumons le calcul des coefficients de Pearson dans le Tableau 3. 20 et le Tableau 3. 21.

Ces coefficients nous permettent de tracer les courbes de distribution des coefficients de diffusion en fonction de la profondeur d'immersion du fil dans la cuve (Figure 3. 47).

P_f (mm)	K	maxi	r	q	p	a	m	c
40,05	8,47E-03	0,255	3,008	2,504	0,278	0,104	0,259	0,250
27,85	1,23E-02	0,264	3,018	2,509	0,337	0,135	0,270	0,255
24,5	3,16E-03	0,260	3,006	2,503	0,169	0,096	0,262	0,256
18,97	5,95E-04	0,263	3,017	2,509	0,074	0,135	0,264	0,261
4,04	3,15E-06	0,261	3,010	2,505	0,005	0,110	0,261	0,261
1,27	9,80E-05	0,259	3,014	2,507	0,030	0,119	0,260	0,259

Tableau 3. 20 : coefficients de Pearson nécessaires à l'établissement des courbes de distribution de D en fonction de P_f .

Pf (mm)	K2	K3	K4	g1	g2	b1	b2
40,05	5,43E-03	2,54E-04	2,41E-02	0,634	815,9	0,4023	818,9
27,85	9,15E-03	6,65E-04	3,19E-02	0,760	380,6	0,5771	383,6
24,5	4,62E-03	1,22E-04	2,41E-02	0,388	1128,5	0,1508	1131,5
18,97	9,00E-03	-1,43E-04	2,85E-02	-0,167	351,3	0,0279	354,3
4,04	6,02E-03	-5,70E-06	2,15E-02	-0,012	593,0	0,0001	596,0
1,27	7,09E-03	4,05E-05	2,13E-02	0,068	423,4	0,0046	426,4

Tableau 3. 21 : coefficients de Pearson nécessaires à l'établissement des courbes de distribution de D en fonction de P_f .

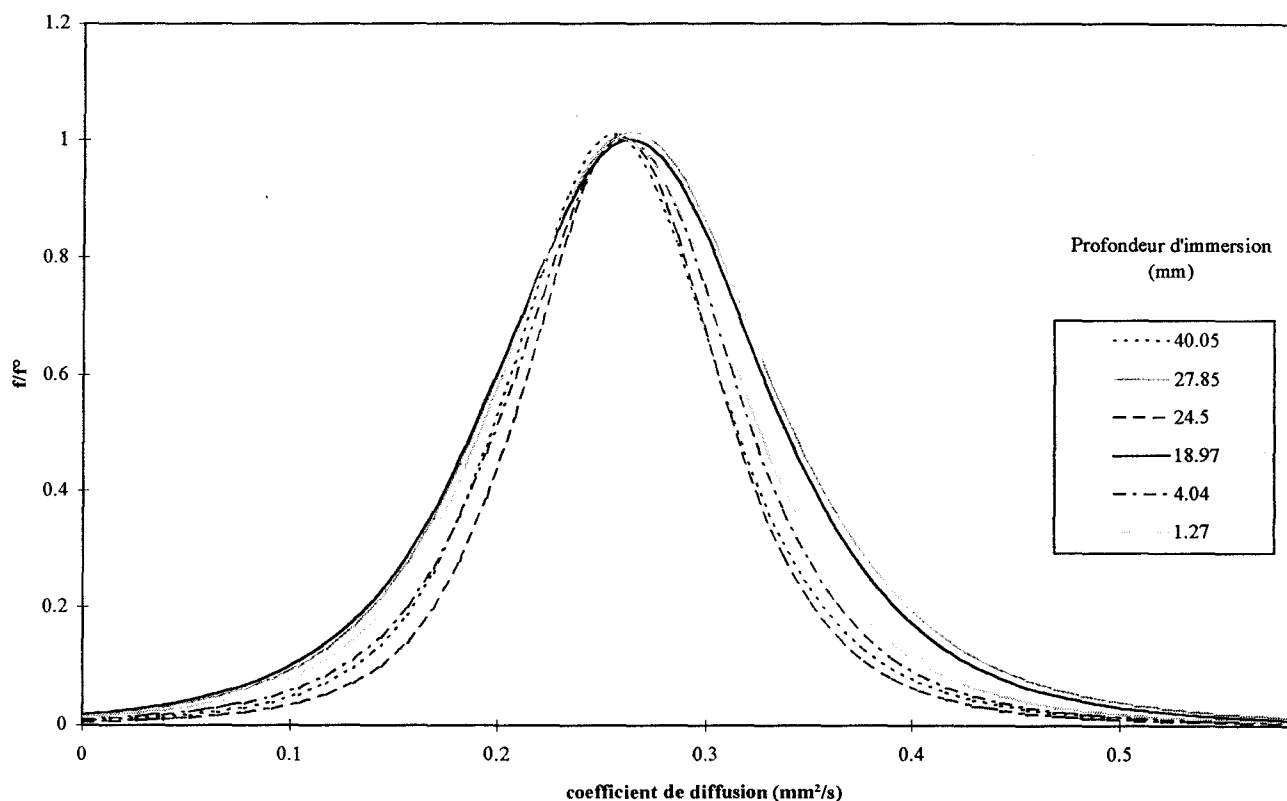


Figure 3. 47 : loi de distribution de D du PEG 400 dans le Polyamide 6,6 en fonction des profondeurs d'immersion

Il ne se dégage pas de tendance traduisant un type de comportement statistique pour une profondeur d'immersion donnée. Les maxima des fonctions de densité de probabilité sont équivalents pour toutes les profondeurs P_f . Les dissemblances proviennent essentiellement de la taille à mi-hauteur, qui est le reflet de la dispersion expérimentale.

En intégrant cette dispersion sous forme de barre, et en calculant la valeur moyenne de D associée à chaque profondeur d'immersion, nous observons très peu d'influence de p_f sur les mesures de capillarité dynamique (Figure 3. 48)

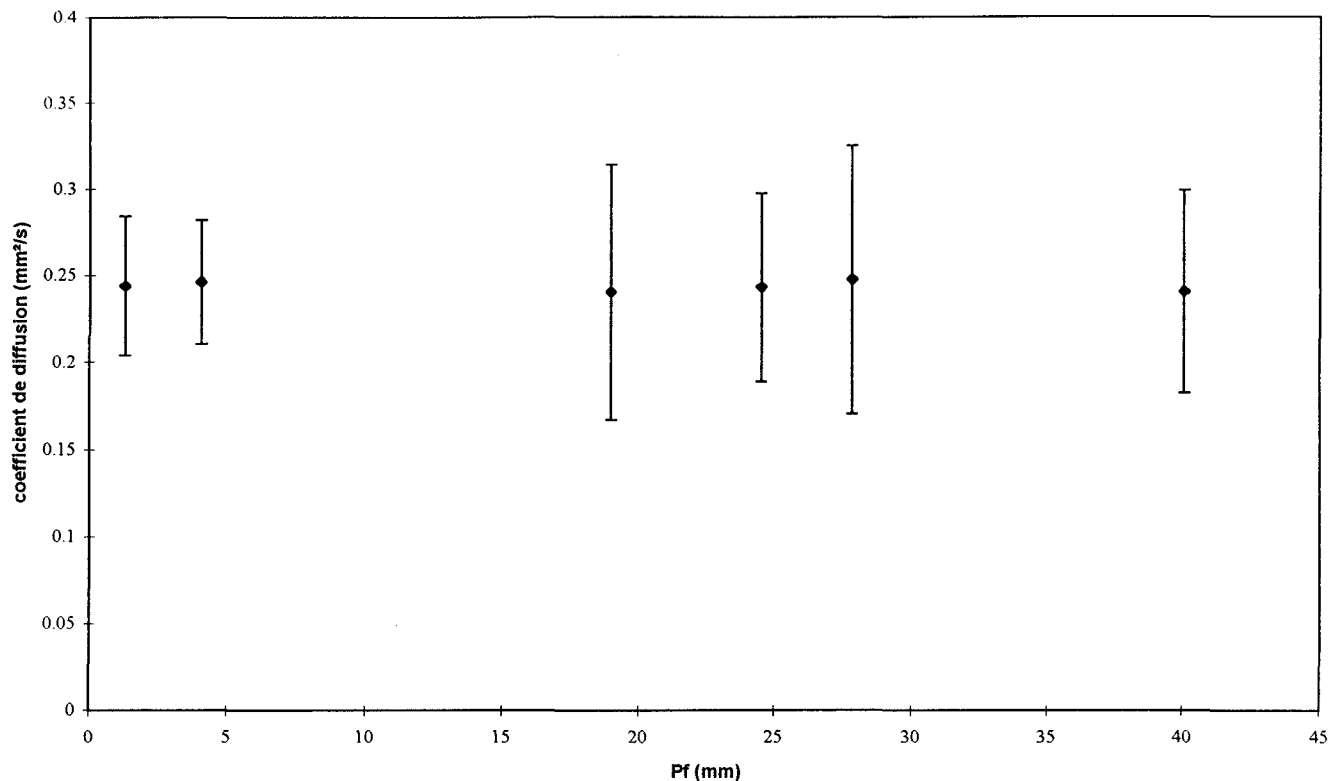


Figure 3. 48 : coefficient de diffusion du PEG 400 dans le fil de Polyamide 6,6 en fonction de la profondeur d'immersion P_f du fil dans la cuve.

3.4. la tension appliquée au fil

Nous effectuons des séries de mesures, représentatives des systèmes PEG-PET et PEG 400-Polyamide 6,6, de mouillage capillaire dynamique en fonction de la tension appliquée sur le fil. Nous utiliserons des masses supérieures et inférieures à 20 grammes.

Nous présentons dans le Tableau 3. 22, les coefficients de diffusion D obtenus au moyen des pentes des droites h^2 en fonction du temps de mesure, en fonction des tensions de 20 et 40 grammes appliquées au fil de PET. Une première constatation est que l'ascension des liquides dans le fil est plus rapide lorsque l'on passe d'une tension de 20 grammes à 40 grammes: cette augmentation est de l'ordre de 85% pour l'ensemble des liquides utilisés.

Nous calculons également le rayon capillaire équivalent r relatif à chaque coefficient de diffusion, en supposant décrire les interstices privilégiés et en les supposant de forme circulaire. La valeur de ces rayons équivalents augmente lorsque la tension passe de 20 à 40 grammes, traduisant uniquement leur mode de calcul:

$$r = D \frac{2 \eta}{\gamma \cos \theta} \quad (3. 29)$$

Mais lorsque l'on augmente la tension appliquée au fil, on constate au moyen des coupes de fil PET (partie A. 2. 1. 2.) , une réorganisation du système de filaments. Réorganisation qui va plutôt dans le sens:

- d'une diminution de la taille de chaque interstice. En supposant leurs formes circulaires, le rayon équivalent devrait plutôt diminuer.
- d'une augmentation du nombre de ces interstices au sein du fil. La compacité est alors plus importante que celle offerte par le fil sous une tension de 20 grammes.

Le premier point implique que dans l'expression du rayon équivalent, apparaisse un facteur caractérisant « la facilité offerte au liquide afin de mouiller le multifilament ». Ce facteur peut être associé à la perméabilité. Nous traiterons ce point dans l'une des discussions développant les notions de perméabilité, de porosité A et de degré de connexion des capillaires au sein du fil (traduit en terme de capillarité radiale).

Le second point est important, car il implique que la compacité du système de filaments intervienne dans le mouillage capillaire dynamique. La compacité du système est en partie traduite par la porosité A du milieu, telle que nous l'avons défini. Ce qui revient à dire que pour un même multifilament, plus A est faible, plus l'ascension capillaire est rapide. Ceci va à l'encontre des travaux de Powell [18] effectués sur des fibres de carbone et nous reporte alors sur le premier point.

Il apparaît donc que les caractéristiques géométriques des éléments constituant notre milieu poreux, en l'occurrence, l'agencement des filaments, conditionnent, d'une part la porosité, en modifiant la taille des interstices et nous pouvons le supposer, leurs accès. Ces deux phénomènes sont représentés expérimentalement au sein du coefficient de diffusion.

En traduisant la perméabilité par A', nous écrivons le coefficient de diffusion D:

$$D = \frac{A' \gamma \cos \theta}{2 \eta} \quad (3. 30)$$

liquides	tension 20 grammes		tension 40 grammes	
	D (mm ² / s)	r (μm)	D (mm ² / s)	r (μm)
PEG 200	1,07 ± 0,08	3,71 ± 0,272	1,16 ± 0,1	4,07 ± 0,352
PEG 300	0,55 ± 0,05	2,49 ± 0,23	0,63 ± 0,06	2,86 ± 0,27
PEG 400	0,43 ± 0,03	2,3 ± 0,16	0,49 ± 0,04	2,76 ± 0,23

Tableau 3. 22 : coefficients de diffusion et rayons équivalent obtenus après mesures d'ascension capillaire du PEG 200, 300 et 400 dans un multifilament de PET.

Lorsque nous diminuons la tension appliquée au fil de Polyamide 6,6, nous observons également une ascension capillaire plus lente du PEG 400 au sein de ce fil. Ce qui ne se traduit pas que par une diminution du coefficient de diffusion moyen, mais également par un « glissement » des courbes de distribution de D vers l'origine, lorsque la tension diminue (Figure 3. 49).

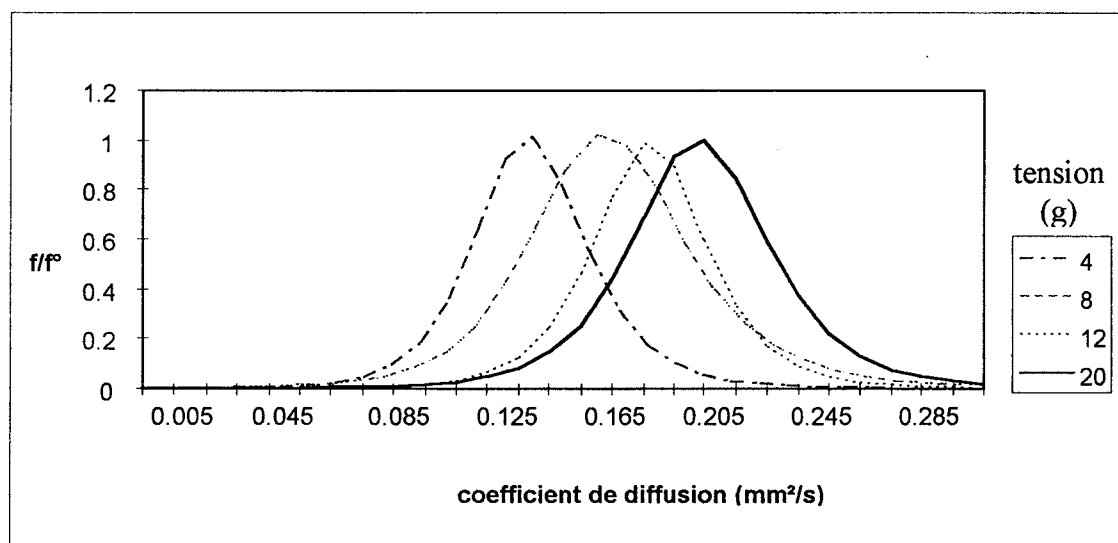


Figure 3. 49 : courbe de distribution des coefficients de diffusion pour des tensions appliquées au fil Polyamide, de 4, 8, 12 et 20 grammes.

3.4. la coloration des liquides

Nous effectuons des séries de 50 mesures de mouillage capillaire dynamique à tension constante égale à 20 grammes, du PEG 400 dans un fil de PET pour deux colorants solubles dans le Polyéthylène glycol. Ces colorants de type acide sont:

- le bleu acide GG, noté par la suite colorant 1
- le Bleu Nylosane F2R, noté par la suite colorant 2

Les coefficients de diffusion D sont présentés au moyen d'un histogramme de répartition par classe, en fonction de leur fréquence d'obtention, pour les deux types de colorant (Figure 3. 50). Nous présentons également les fonctions de densité de probabilité d'obtention de D , pour les deux types de colorant utilisés (Figure 3. 51).

Les valeurs maximales de D sont identiques dans les deux cas, et nous ne pouvons conclure sur une éventuelle influence de la coloration, sur le seul écart de la largeur à mi-hauteur qui traduit plus l'homogénéité du système de capillaire au sein du fil.

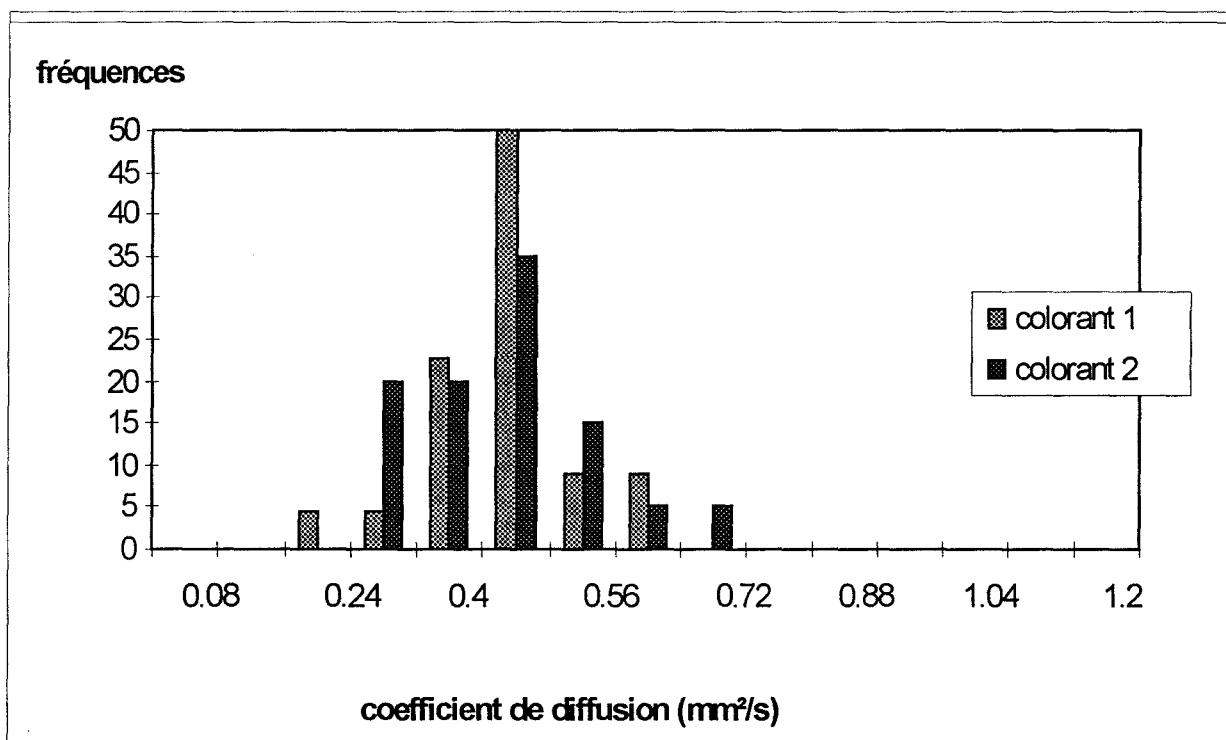


Figure 3. 50 : histogramme de répartition par classe en fonction de la fréquence d'obtention des coefficients de diffusion du PEG 400 coloré avec deux produits, dans le fil PET.

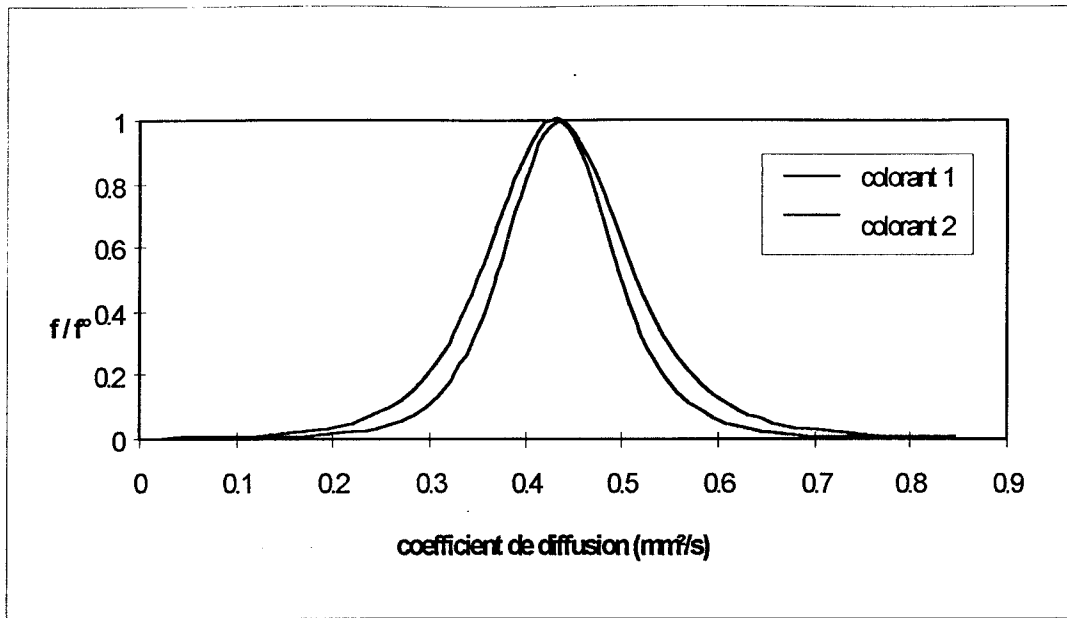


Figure 3. 51 : courbes de distribution des coefficients de diffusion du PEG 400, coloré au moyen de deux produits, dans le fil PET.

4. analyses et conclusions

La dynamique de mouillage capillaire d'un liquide dans un fil ne peut être représentée au moyen d'un unique coefficient de diffusion. En effectuant un nombre de mesures supérieur à 50, nous pouvons représenter la distribution des coefficients de diffusion relative au système fil-liquide considéré sous la forme d'un histogramme. Cette représentation reflète le comportement statistique de la cinétique de la partie supérieure du front de montée du liquide au sein du fil.

Nous pouvons lui faire correspondre une fonction de densité de probabilité, qui est définie par Pearson, permettant le passage d'une distribution en histogramme contraignante, à une représentation sous forme de loi paramétrée plus aisée.

Ces fonctions sont ensuite facilement comparables entre elles, ce qui nous amène alors à déceler une faible différence de comportement statistique.

D. volume capillaire occupé

Jusqu'à maintenant, nous avons exploités la partie supérieure du front de montée du liquide au sein du fil. Le signal traduisant en niveaux de gris le fil partiellement mouillé n'est exploité alors que sur la partie relative au fil vierge, et par conséquent relative à des taux d'occupation du fil par le liquide faibles.

Nous avons, dans un premier temps, validé une loi expérimentale nous permettant d'exploiter la totalité du signal sous la forme de taux de saturation du fil en liquide, en nous appuyant sur les principes de la diffusion. Une méthodologie a ensuite été définie afin de nous permettre une exploitation fine des capillaires du fil.

1. étalonnage du capteur visuel

Le traitement du signal émanant de la carte de numérisation graphique, permet d'associer à chaque élément numérique, ou pixel, une valeur d'intensité de niveau de gris allant de la valeur 0 pour le noir, à la valeur 255 pour le blanc. L'image qui découle de ce codage 8 bits, est essentiellement dépendante du système d'éclairage employé lors de son acquisition.

Les principes liant le codage en niveaux de gris dans des conditions d'éclairage précises sont peu connus. Par conséquent, il convient de les préciser expérimentalement afin de pouvoir étalonner notre capteur visuel.

Afin de dégager les meilleurs contrastes permettant de discerner les zones mouillées du fil, nous avons adopté un système d'éclairage par épiscopie/diascopie combinée (Chapitre II. B. 2.3.). De part ce procédé d'éclairage, nous associons deux types de comportement optique:

- la transmission à travers le fil de l'intensité lumineuse découlant de l'éclairage par diascopie fond clair.
- la réflexion sur le fil de l'intensité lumineuse découlant de l'éclairage par épiscopie.

Nous essayerons de placer le codage numérique du phénomène de transmission dans le cadre de principes connus liés à l'absorption de lumière, pour ensuite évaluer la part de réflexion découlant de notre système d'éclairage expérimental.

1.1. spectrophotométrie

1.1.1. principe

Lorsqu'un faisceau monochromatique d'intensité I traverse un élément transparent, une partie de son intensité est absorbée par le milieu naturel, et l'intensité du rayonnement incident I_0 s'en trouve atténuée. Ces deux intensités sont reliées par la loi de Beer-Lambert qui s'écrit:

$$I = I_0 \cdot \exp[-\epsilon c l] \quad (3.31)$$

où:

ϵ est le coefficient d'extinction molaire
 c est la concentration en substance absorbante
 l est le trajet optique dans le milieu absorbant

De l'expression (3.31), il est défini la transmission $T = \frac{I}{I_0}$ et l'absorbance $a = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right)$.

Des mesures quantitatives découlant de la relation (3.31) peuvent être envisagées. La surface irradiée devient alors un facteur limitatif. En effet, la distribution non uniforme de produits dans l'aire soumise au faisceau incident, entraîne une disparité entre la valeur de l'absorbance réelle et celle observée. Cette disparité est traduite en fonction du rapport x entre la surface irradiée et la surface de l'échantillon (Figure 3.52).

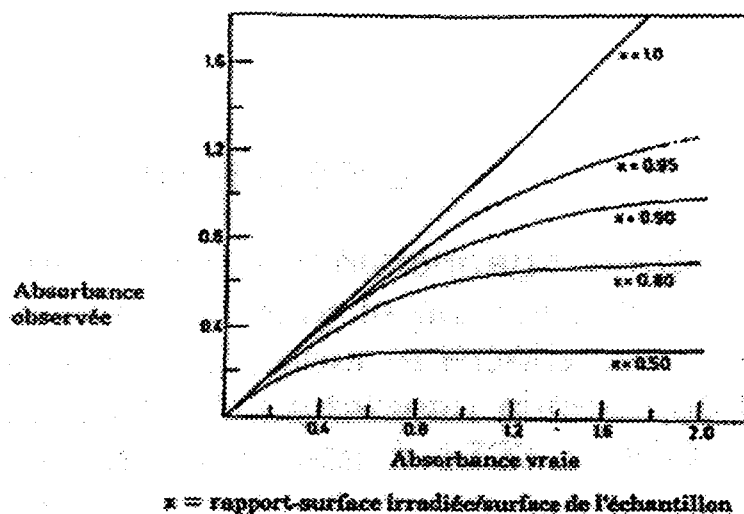


Figure 3.52 : absorbance observée et absorbance vraie en fonction du rapport x entre la surface irradiée et la surface de l'échantillon

Le domaine d'application de la loi de Beer-Lambert est établie pour des valeurs de A inférieures à 2. Si nous considérons une erreur absolue constante de 1% sur la transmission T , l'erreur relative $\frac{\Delta A}{A}$ en fonction de A est donnée par la Figure 1. 53.

L'erreur relative sur l'absorbance A est alors minimale pour des valeurs de A comprises entre 0,2 et 0,7. La mesures effectuées pour des absorbances supérieures sont exploitables, mais sont alors entachées d'une erreur relative conséquente.

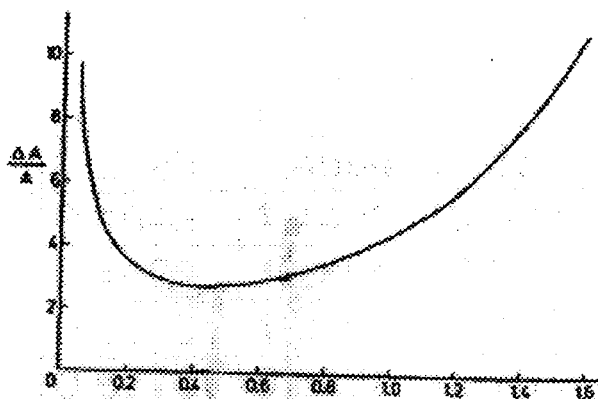


Figure 1. 53 : Erreur relative $\frac{\Delta A}{A}$ en fonction de A pour une erreur absolue constante de 1% sur T .

1.1.2. concentration en colorant et absorbance

Nous effectuons une série de solutions de PEG 400 de concentration c en colorant bleu acide, s'étalant de 0,003 à 0,727 g/l.

Les mesures d'absorbance sont effectuées sur un spectrophotomètre CECIL dans le domaine visible défini par une plage de 400 à 900 nm. Les différentes solutions de PEG sont placées dans des cellules d'épaisseur égale à 1cm, adaptées aux mesures effectuées dans ce domaine spectral.

Une solution colorée, donc à fortiori représentative d'un type de colorant, sera caractérisée par une longueur d'onde où l'absorbance sera maximale.

Nous pouvons présenter une recherche rapide au moyen de la solution de concentration 0,073 g/l (Figure 3. 54). Le colorant bleu acide utilisé possède un pic d'absorption dans le domaine visible pour une longueur d'onde égale à 635 nm.

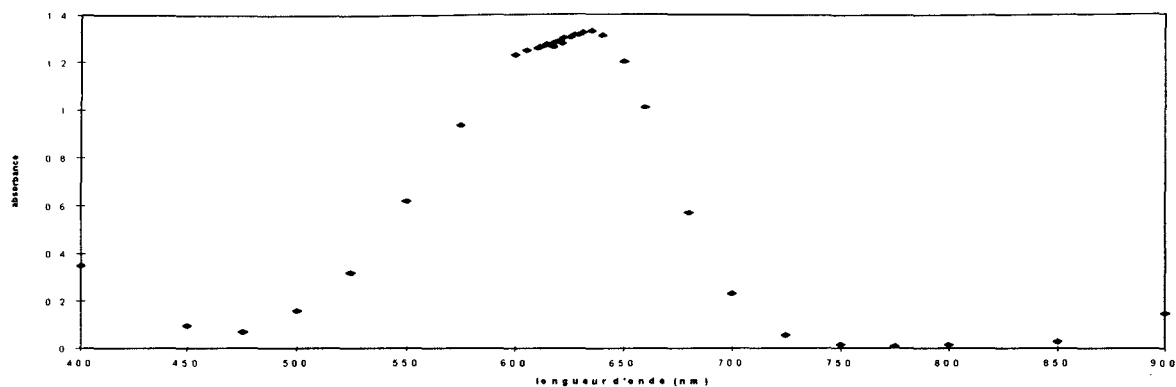


Figure 3. 54 : absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution de PEG 400 de concentration en colorant bleu acide égale à 0,073 g/l.

Nous pouvons vérifier l'application de la loi de Beer-Lambert sur le pic situé à 635 nm, pour les différentes concentrations en colorant (Figure 3. 55). Les concentrations supérieures à 0,08 g/l présentent une absorbance supérieure au domaine d'applicabilité de la relation (3. 31), et par conséquent ne peuvent être exploitées avec précision.

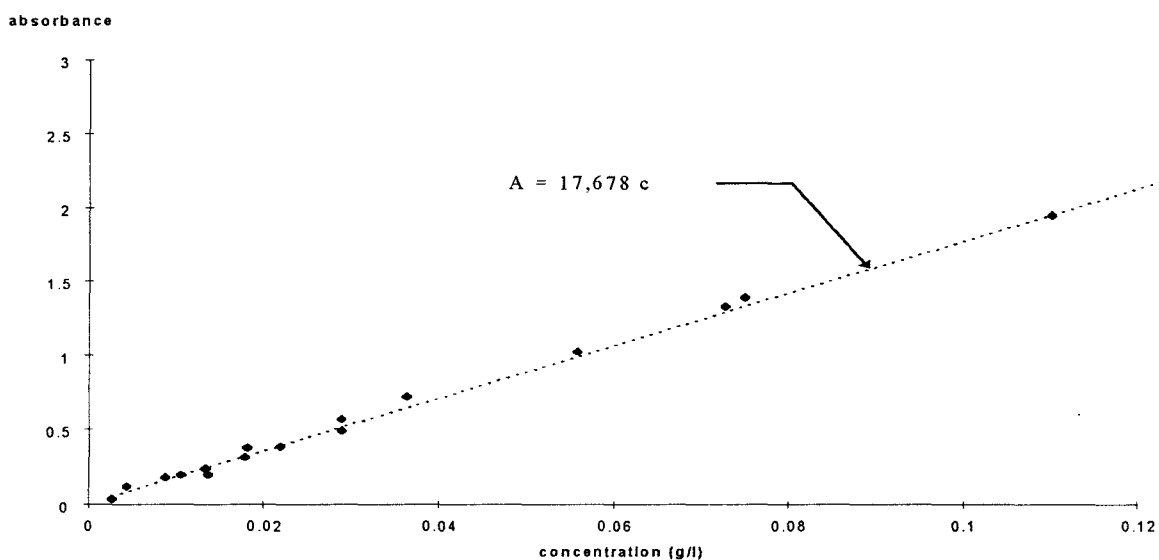


Figure 3. 55 : absorbance en fonction de la concentration en colorant de solutions de PEG 400.

1.2. loi de variation des niveaux de gris avec la concentration

1.2.1. mode opératoire

Nous plaçons chacune des cellules contenant le PEG 400 à différentes concentrations en colorant, sur le chemin optique du capteur visuel décrit au chapitre II.

Nous prélevons un cliché d'une portion de la face d'une cellule. La coloration de cette face découle alors de la concentration en colorant du PEG 400 contenu dans la cellule.

Nous effectuons ensuite la lecture des pixels suivant une colonne de 512 unités numériques. Le signal traduisant le niveau de gris en fonction de la distance (Figure 3. 56) présente en général de faibles fluctuations, car la coloration de la face des cellules est homogène. Il peut arriver d'obtenir une ligne de base non plus constante et horizontale, mais plutôt « bombée » traduisant alors une inhomogénéité due à combinaison entre l'éclairage par diascopie et celui par épiscopie.

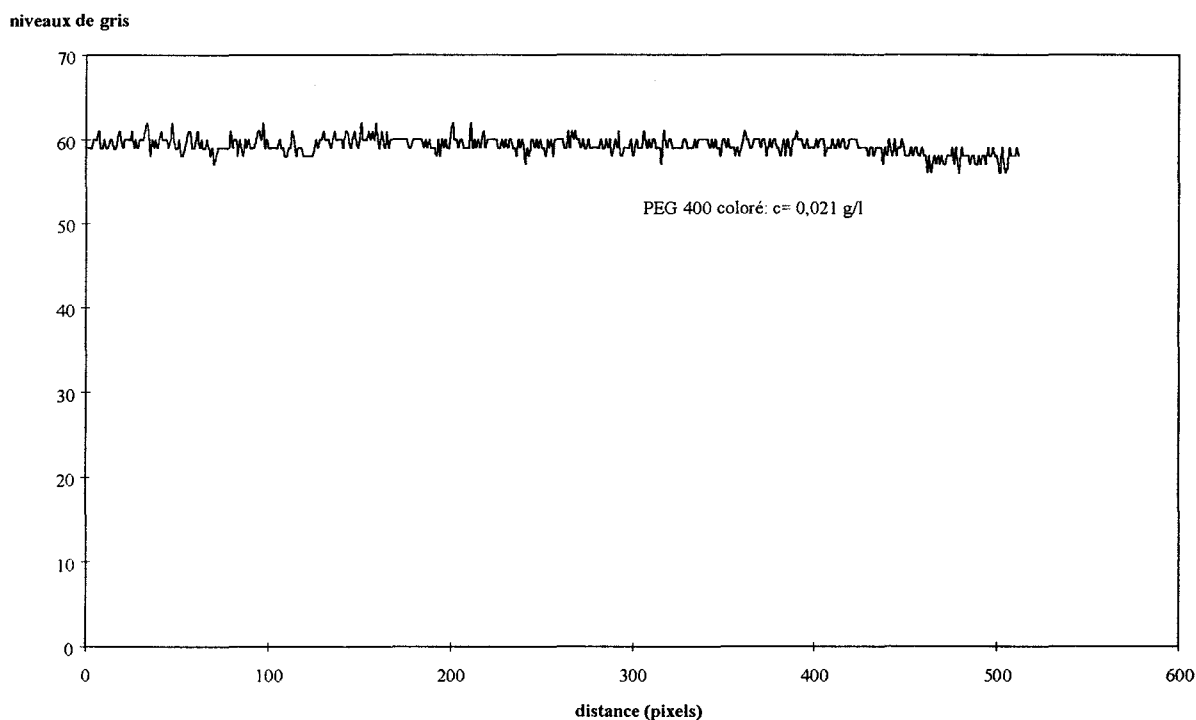


Figure 3. 56 : signal d'une cellule de PEG 400 de concentration 0,021 g/l en colorant traduisant le niveau de gris en fonction de la distance

Pour chaque concentration, les valeurs intéressantes des signaux associés seront:

- le niveau de gris moyen sur 512 pixels
- l'écart type sur la même distance numérisée

Nous présentons les signaux correspondant à chaque concentration, et mesurés sous des conditions d'éclairage strictement identiques, sur la Figure 3. 57 et résumons les valeurs exploitables dans le Tableau 3. 23 . Il est à noter qu'au dessus d'une concentration en colorant de 0,1 g/l, le niveau de gris reste approximativement égale à 10 (Figure 3. 58). Nous n'exploiterons pas les niveaux de gris relatifs aux concentrations supérieures à 0.1 g/l.

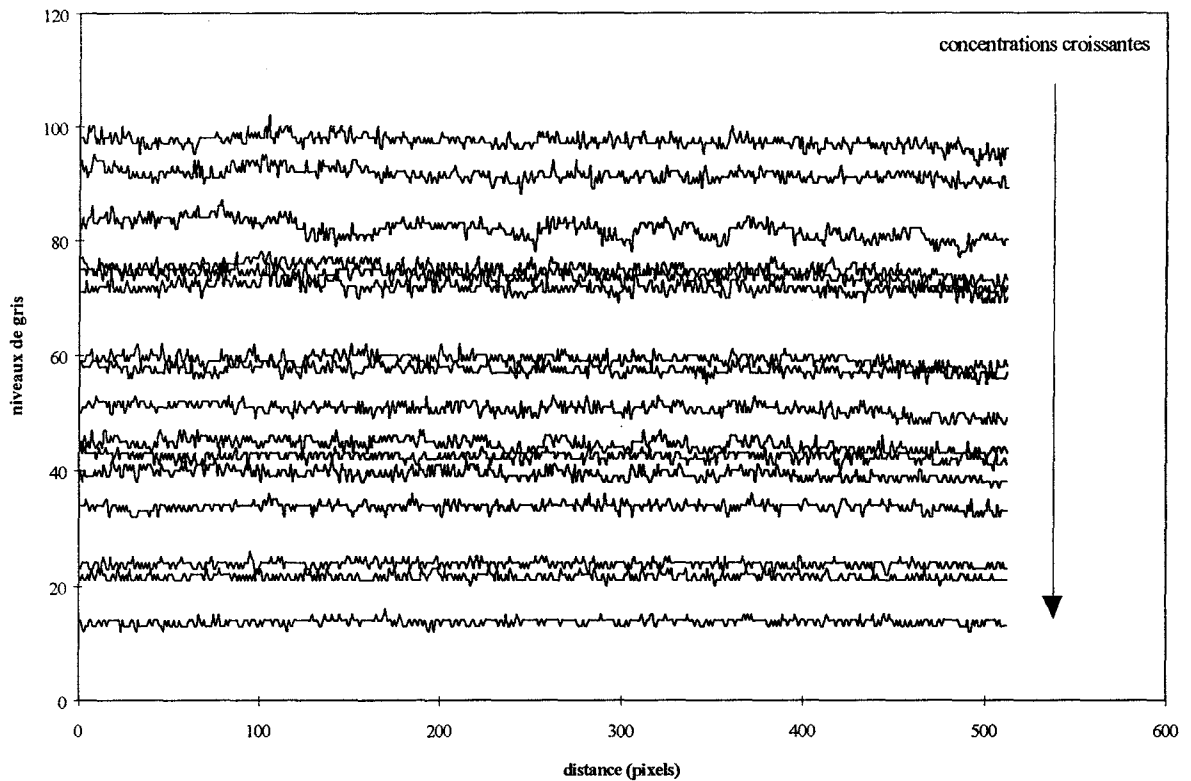


Figure 3. 57 : niveau de gris en fonction de la distance numérisée et de la concentration en colorant.

niveaux de gris

mg/l	max	min	moyen	écart
0	102	93	98	2
2.79	95	88	92	2
5.20	87	77	82	2
9.09	78	72	76	2
10.30	75	69	72	2
10.92	78	70	74	2
20.42	60	55	58	1
21.38	62	56	60	2
29.08	53	48	51	2
33.37	47	42	45	2
35.52	44	40	43	1
39.43	42	37	40	1
55.75	36	32	34	1
72.70	26	22	24	1
145.40	16	12	14	1

Tableau 3. 23 : valeur moyenne des niveaux de gris et écart type en fonction de la concentration en colorant

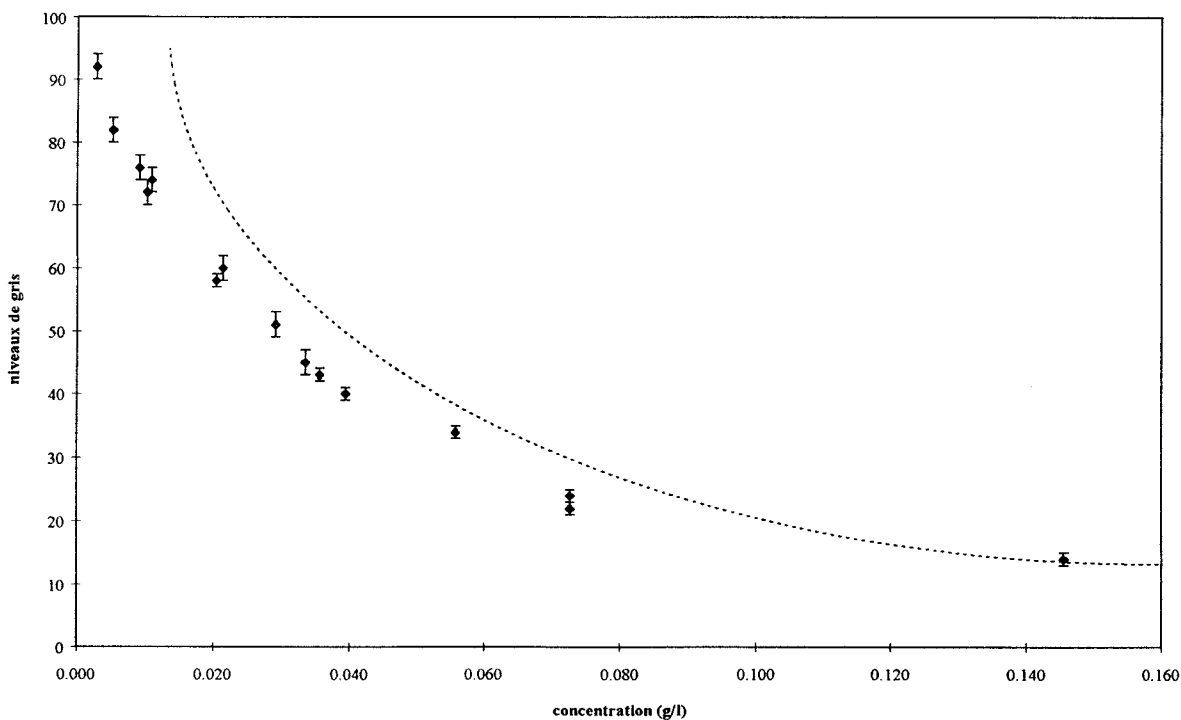


Figure 3. 58 : niveau de gris moyen en fonction de la concentration c

1.2.2. référence expérimentale

Nous exploitons les niveaux de gris prélevés sur une face des cellules à concentration variable, suivant une loi expérimentale analogue à l'expression (3. 31). Cette représentation est intéressante dans la mesure où elle relie une quantité de matière, en l'occurrence une quantité de colorant, à une grandeur qui nous est proche: les niveaux de gris.

Cette expression nécessite l'utilisation d'une grandeur de référence. Nous proposons alors le niveau de gris moyen de la cellule contenant le PEG 400 non coloré, mesuré dans des conditions d'éclairage identiques aux mesures précédentes.

Nous traçons le $\log\left(\frac{N_{\text{ref}}}{N_c}\right)$ en fonction de la concentration c (Figure 3. 59):

où N_{ref} est le niveau de gris moyen de la cellule de PEG 400 non coloré ($c=0$ g/l) et N_c est le niveau de gris moyen de la cellule de concentration en colorant c .

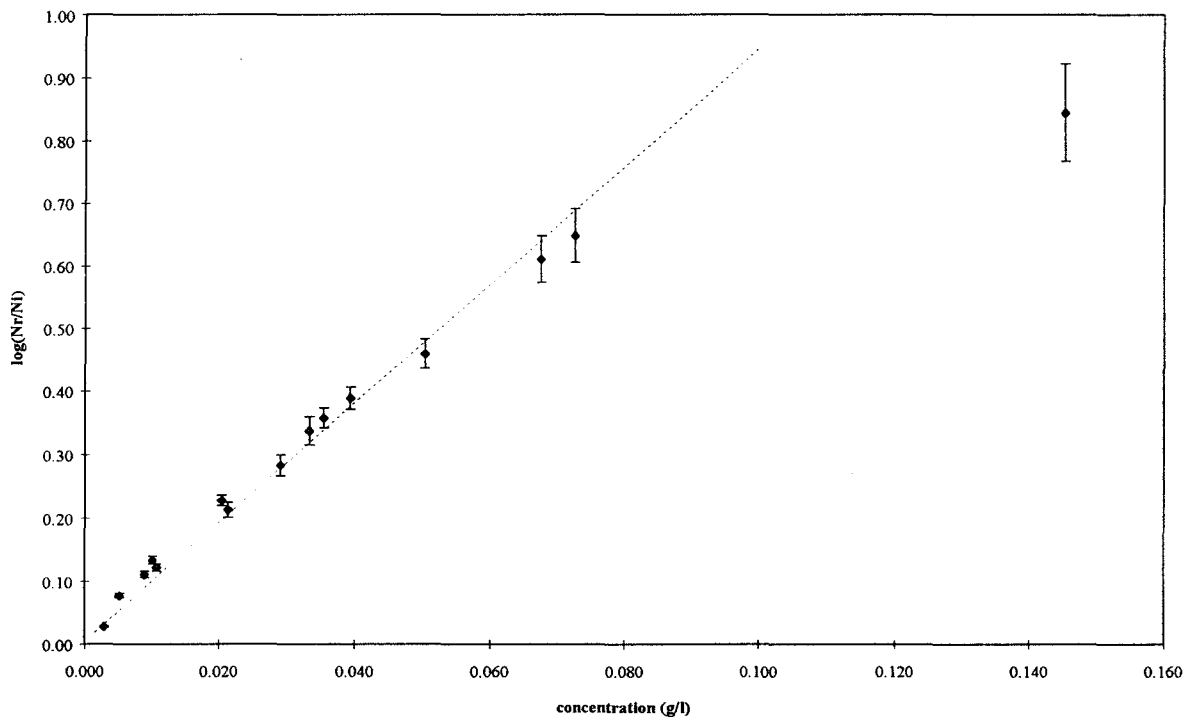


Figure 3. 59 : $\log\left(\frac{N_{\text{ref}}}{N_c}\right)$ en fonction de la concentration c



Ce tracé est linéaire, aux incertitudes près, jusqu'à $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right) = 0,7$ ou une concentration en colorant inférieure à 0,08 g/l. Ces considérations définissent en quelque sorte le domaine d'application. Ce qui nous permet de penser que les niveaux de gris correspondant à des liquides colorés de concentration c s'expriment au moyen d'une loi du type:

$$\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right) = Kc \tag{3. 32}$$

où:

K est une constante

Avant de pouvoir exploiter cette expression en terme de courbe d'étalonnage du capteur optique, nous devons compléter l'étude par une vérification des propriétés dégagées de l'expression (3. 31). En l'occurrence, celles relatives à la commutativité et à l'additivité

des fonctions $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right) = f(c)$

La vérification expérimentale de ces propriétés est motivée par le fait que la répartition du liquide dans un fil est aléatoire suivant le « volume du fil » (le diamètre moyen égale à une centaine de micron), dont la représentation au moyen de la caméra va être essentiellement plane.

Nous pouvons donc avoir des niveaux de gris différents dans l'axe de mesure. Nous nous proposons d'étudier le comportement avec plusieurs cuves contenant des liquides de concentrations différentes.

- commutativité des niveaux de gris

Nous nous proposons de vérifier expérimentalement si le fait d'inverser deux cellules placées dans le champs de la caméra modifie la valeur moyenne du niveau de gris. Cette hypothèse s'écrit pour deux concentration c_1 et c_2 différentes:

$$\begin{aligned} \log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_1 + N_2}\right) &= K(c_1 + c_2) \\ \log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_2 + N_1}\right) &= K'(c_1 + c_2) \end{aligned} \xrightarrow{\text{commutativité}} K = K' \tag{3. 33}$$

où:

- $N_1 + N_2$ précise que nous plaçons en premier plan la cuve 1 et ensuite la cuve 2

- N_{ref}^2 est le niveau de gris de 2 cellules juxtaposées dans le champ de la caméra contenant du PEG 400 non coloré
- K et K' sont des constantes

Nous traçons sur un même graphique (Figure 3. 60) les fonctions définies par la relation (3. 33) relatives aux niveaux de gris mesurés avant et après avoir inversé les deux cellules de concentrations distinctes dans le champ de la caméra.

Nous pouvons considérés ces deux fonctions identiques dans la gamme de concentration présentée.

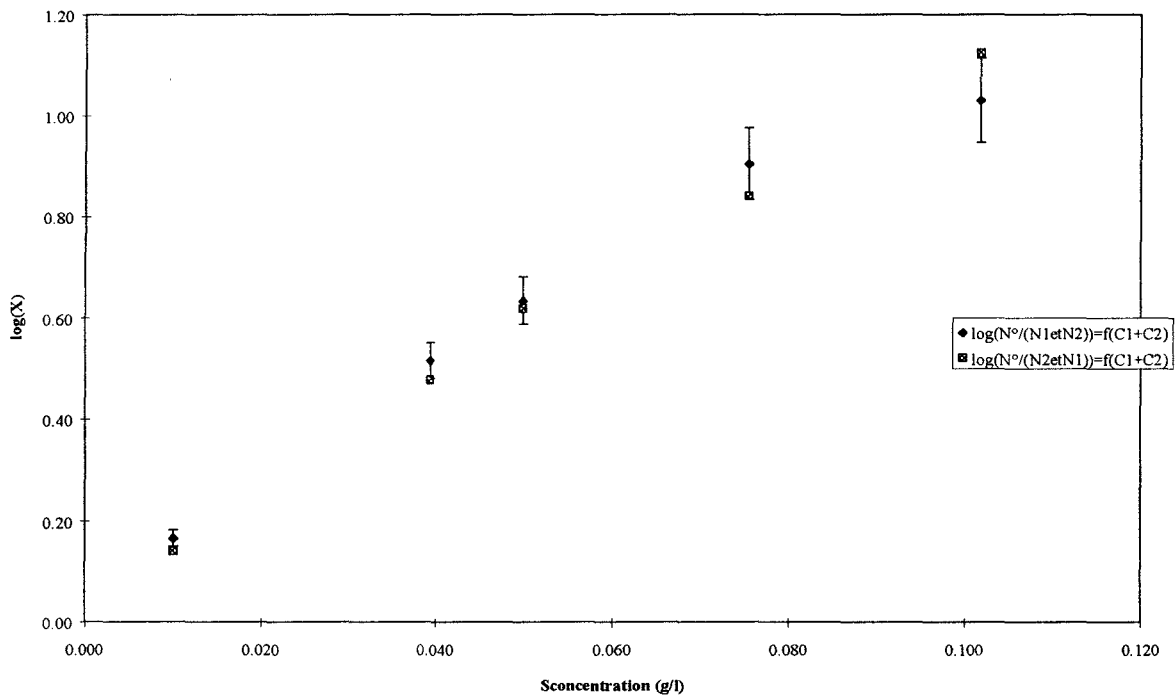


Figure 3. 60 : $\log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_1 + N_2}\right) = K(c_1 + c_2)$ et $\log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_2 + N_1}\right) = K'(c_1 + c_2)$

- additivité des niveaux de gris

Nous nous proposons de vérifier expérimentalement si les niveaux de gris de deux cellules sont additifs. Cette l'hypothèse s'écrit pour deux concentration c_1 et c_2 :

$$\log\left(\frac{N_{ref}}{N_1}\right) + \log\left(\frac{N_{ref}}{N_2}\right) = K(c_1 + c_2)$$

$$\log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_2 + N_1}\right) = K'(c_1 + c_2)$$

$\xrightarrow{\text{additivité}} K = K'$ (3. 34)

Nous présentons les résultats au moyen du tracer sur un même graphique (Figure 3. 61) des fonctions définies par la relation (3. 34).

Les niveaux de gris exploités sous la forme d'un rapport logarithmique $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ sont additifs car l'hypothèse (3. 34) est vérifiée dans le domaine d'applicabilité précédemment cité.

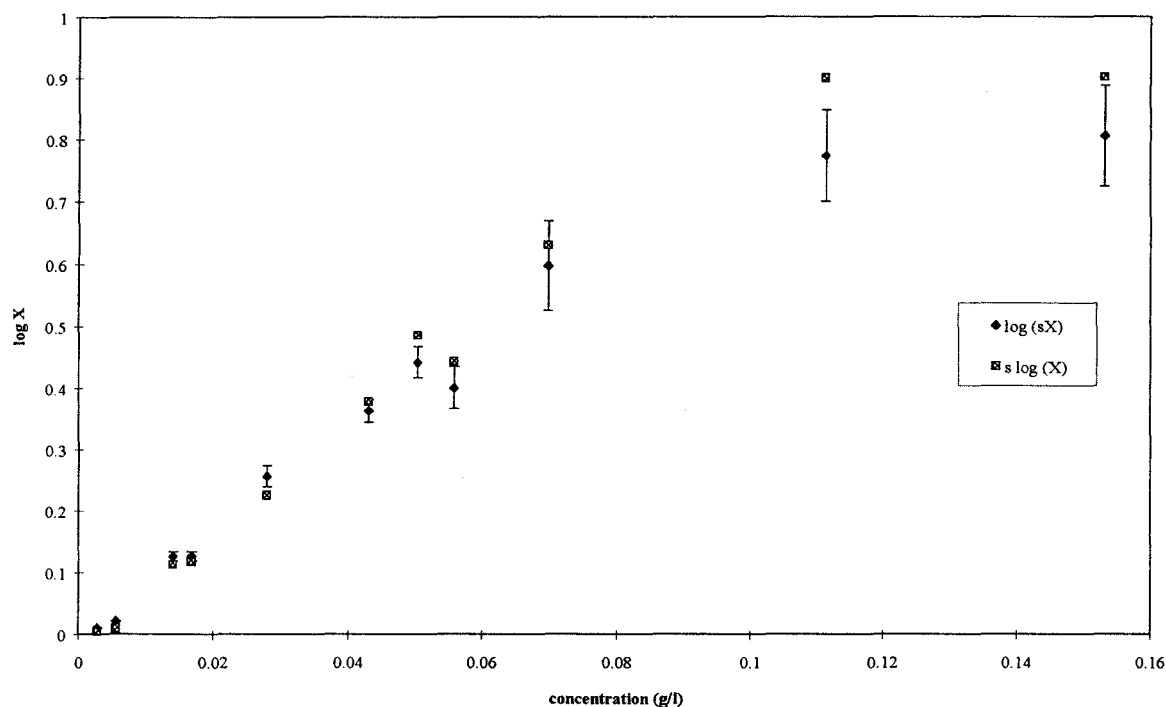


Figure 3. 61 : $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_1}\right) + \log\left(\frac{N_{ref}}{N_2}\right) = K(c_1 + c_2)$ et $\log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_2 + N_1}\right) = K'(c_1 + c_2)$

Nous avons juxtaposé précédemment deux cellules de concentration distincte afin de d'accorder un critère d'additivité à notre loi expérimentale.

Nous allons opérer différemment, en juxtaposant deux cellules contenant le même PEG coloré c_i . Nous en dégageons les niveaux de gris moyens permettant le tracé de la fonction:

$$\log\left(\frac{N_{ref}^2}{N_i + N_i}\right) = K'(c_i) \tag{3. 35}$$

Nous traçons sur le même graphique (Figure 3. 62) la fonction $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_i}\right) = K(c_i)$ représentative du positionnement d'unique cellules de concentration c_i .

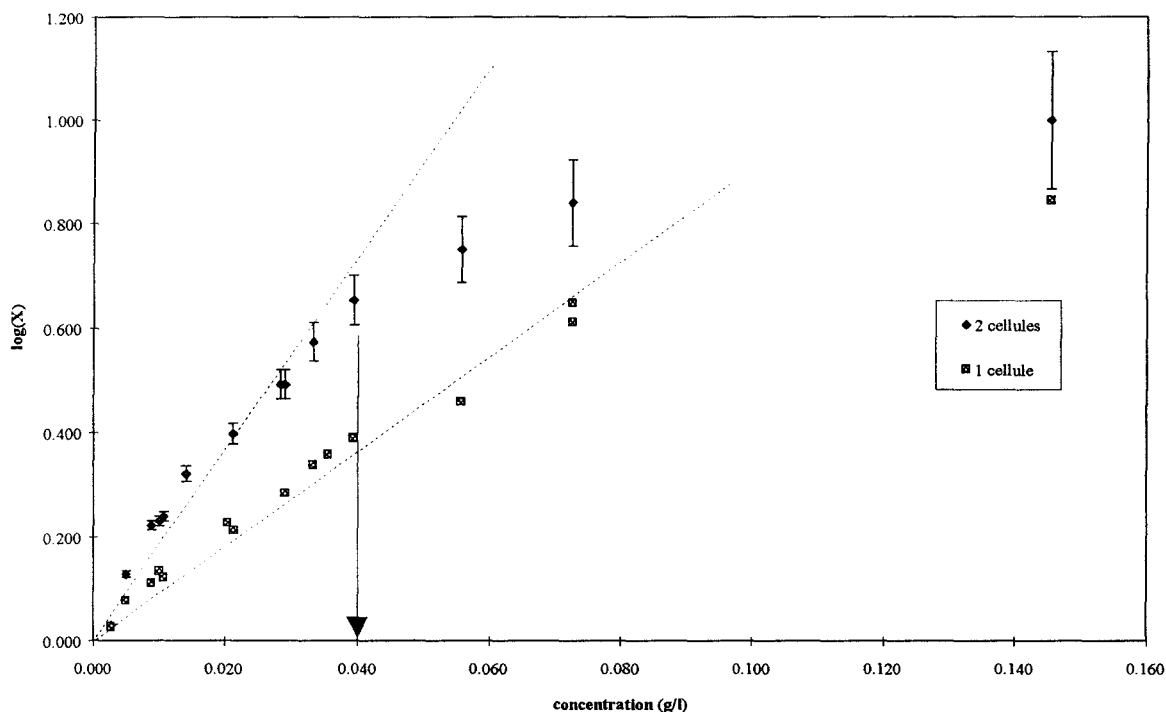


Figure 3. 62 : loi expérimentales représentatives d'une cellule et de la juxtaposition de deux cellules.

Sur la Figure 3. 62, nous constatons que la constante K' est précisément deux fois supérieure à K pour des concentrations en colorant inférieures à 0,04 g/l. Ce facteur est bien celui attendu suite à la juxtaposition de deux cellules. Ce facteur traduit l'épaisseur de l'échantillon rencontré sur le chemin optique.

La linéarité de la loi expérimentale logarithmique est vérifiée jusqu'à une valeur de $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_i}\right)$ égale à 0,7. Cette limite traduit le fait qu'au-delà d'une concentration $c=0,08$ g/l, le niveau de gris mesurable sur la cellule ne varie plus, et reste égal à 10.

1.2.3. domaine d'application

L'exploitation du $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ en fonction de la concentration c en colorant du PEG 400, permet de tracer une courbe d'étalonnage de notre capteur visuel. Il faut se placer dans un domaine de concentration en colorant n'excédant pas 0,08 g/l ou dans une gamme de $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_i}\right)$ inférieure à 0,7.

Il est bien entendu que le domaine d'application de ces courbes d'étalonnage ne se borne pas à un critère unique sur la concentration des solutions utilisées.

Nous nous devons de faire face à deux source d'erreurs:

- le dispositif d'éclairage
- le positionnement des cellules dans le champ de la caméra

Et il convient de les analyser afin de se placer en deçà de leurs limites

- influence de l'éclairage

Le système d'éclairage est un facteur très sensible que nous nous devons de fixer durant une campagne d'étalonnage de notre capteur optique. Ce dispositif d'éclairage permet en l'occurrence, de modifier l'intensité lumineuse et la position de la source de l'éclairage par épiscopie (sur l'objet) et par diascopie (à travers l'objet).

Nous pouvons tracer les courbes d'étalonnage effectuées au moyen de trois types d'éclairage:

- éclairage par diascopie/épiscopie combinées: qui est notre dispositif d'éclairage.
- éclairage par épiscopie
- éclairage par diascopie

Ces éclairages sont par conséquent différents de part la disposition des sources lumineuses. Nous les référençons par rapport au niveau de gris moyen de la cellule contenant le PEG 400 non coloré.

L'éclairage par diascopie fond clair fournit une courbe d'étalonnage $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ en

fonction de la concentration identique à celle établie au moyen d'un éclairage par épiscopie/diascopie combinées (Figure 1. 63). Alors que les phénomènes de réflexion engendrés par l'éclairage uniquement par épiscopie ne permettent pas le recoupement des deux courbes d'étalonnage (Figure 1. 64). De plus la courbe d'étalonnage obtenue dans ces condition n'est pas linéaire et permet de penser que la courbure pour des niveaux de concentration en colorant supérieurs à 0,08 g/l est la résultante du phénomène de réflexion.

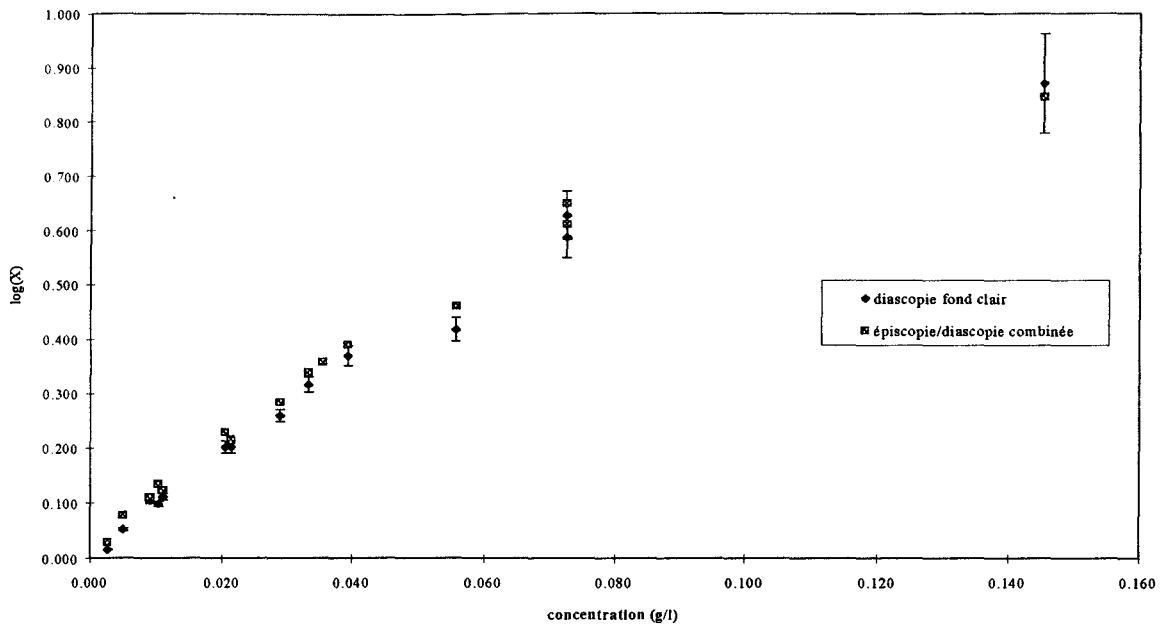


Figure 1. 63 : $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ en fonction de la concentration c , suivant un dispositif d'éclairage par diascopie fond clair et épiscopie/diascopie combinées.

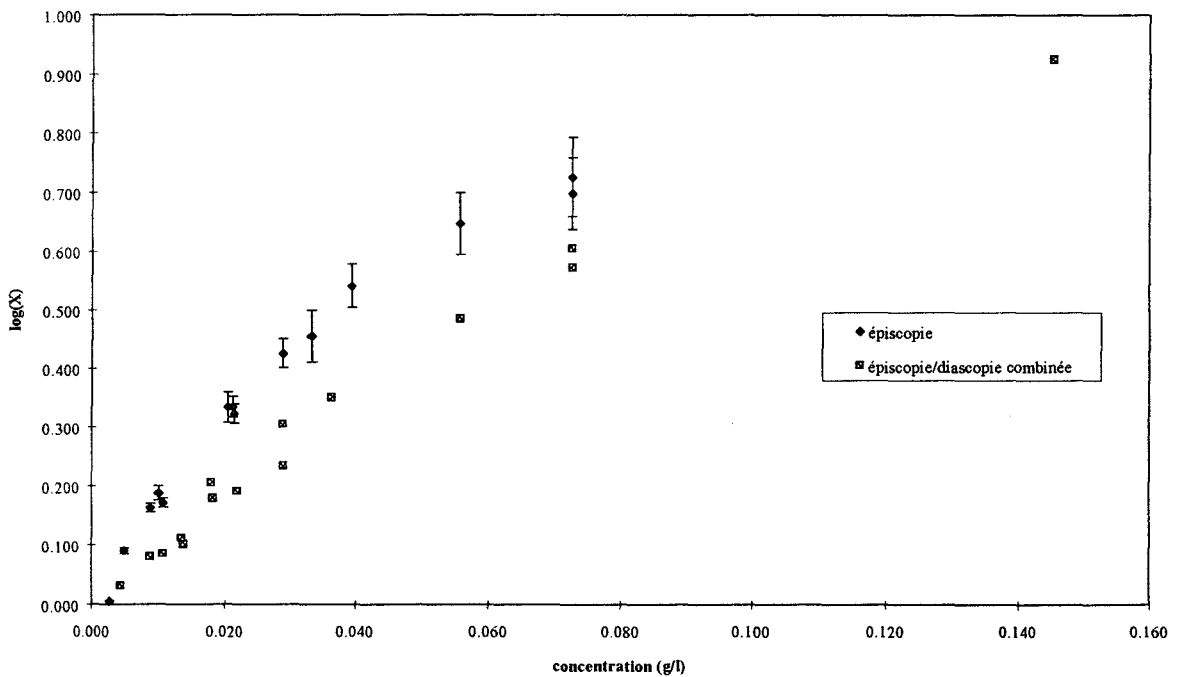


Figure 1. 64 : $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ en fonction de la concentration c , suivant un dispositif d'éclairage par épiscopie et épiscopie/diascopie combinées

- positionnement des cuves

Les cellules sont placées de façon identique tout au long d'une mesure d'étalonnage. C'est à dire, que la face de la cellule où le cliché est prélevé, se situe dans un plan perpendiculaire à l'axe de la caméra, et sa position la situe à 4 cm de l'objectif de la binoculaire.

Lorsque nous juxtaposons deux cellules d'épaisseur 1cm, la face de la cellule où la mesure de niveaux de gris est effectuée se trouve rapprochée de l'objectif d'une distance alors égale à l'épaisseur d'une cellule.

Nous nous proposons de relativiser cet effet dû au positionnement, en effectuant deux types de mesures de niveaux de gris, dans des conditions d'éclairage identique: la première mesure sur des cellules placées à une distance identique à aux précédentes mesures (position indiquée 0), et la deuxième mesure sur des cellules placée à 1 cm vers l'objectif de la binoculaire (position indiquée 1).

Nous traçons sur un même graphique le logarithme du rapport d'intensité qui s'écrit suivant la position choisie:

○ positionnement 0

$$\log\left(\frac{N_{\text{ref}}^0}{N_i^0}\right) = K(c_i) \quad (3.36)$$

où:

- N_{ref}^0 est le niveau de gris moyen de la cellule PEG 400 non coloré, au positionnement 0.
- N_i^0 est le niveau de gris moyen de la cellule PEG 400 de concentration en colorant égale à c_i , au positionnement 0.

○ positionnement 1

$$\log\left(\frac{N_{\text{ref}}^1}{N_i^1}\right) = K'(c_i) \quad (3.37)$$

Aux vues du graphique présenté à la Figure 3. 65 , nous obtenons un recoupement de ces deux droites jusqu'à une concentration en colorant égale à 0,08 g/l. Au delà de cette concentration les fonctions ne sont plus linéaires. La courbure s'explique par l'influence plus forte de l'éclairage par épiscopie, qui génère le phénomène de réflexion, à la fois pour des cellules plus proches de cette source lumineuse et de concentrations élevées (supérieures à 0,8 g/l).

La juxtaposition des cellules pour concentrations en colorant inférieures à 0,8 g/l est alors justifiée.

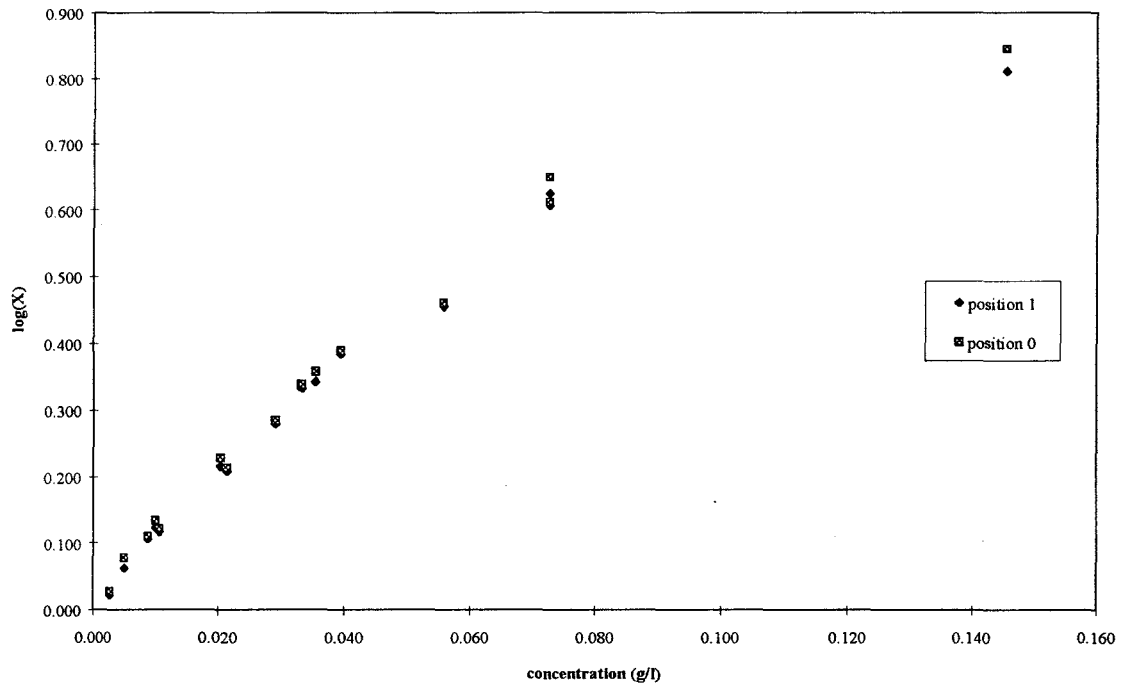


Figure 3. 65 : positionnement des cellules

1.3. conclusions

Nous avons développé une loi expérimentale reliant une quantité de colorant (dans du PEG) contenu dans une cellule, à son niveau de gris mesuré au moyen de notre capteur optique. Son expression est donnée par:

$$\log\left(\frac{N_{\text{ref}}}{N_c}\right) = Kc \quad (3. 38)$$

où:

N_{ref} est le niveau de gris de la cellule contenant le PEG pur.

N_c est le niveau de gris de la cellule contenant la solution de PEG coloré à concentration c

K est une constante

Cette relation est applicable pour des valeurs de $\log\left(\frac{N_{\text{ref}}}{N_c}\right)$ inférieures à 0,7. C'est à dire, que notre capteur visuel ne permet pas de différencier avec précision, des cellules contenant des concentrations en colorant supérieures à 0,08 g/l. Dans ce domaine d'applicabilité, la relation (3. 38) nous permet d'exploiter les propriétés de commutativités et d'additivité des niveaux de gris.

2. saturation du fil

2.1. expression logarithmique

Nous avons étalonné précédemment notre capteur optique en plaçant dans son champ, des cuves contenant des solutions de PEG colorés à différentes concentrations. La concentration c , en colorant, est alors proportionnelle au logarithme du rapport des niveaux de gris de la cuve contenant le PEG pur, noté N_{ref} , et de celle contenant le PEG à la concentration c , noté N_c . Nous allons maintenant appliquer cette loi expérimentale au cas des multifilaments. Les valeurs de niveaux de gris découleront de mesures effectuées au moyen de notre système expérimental d'étude du mouillage capillaire dynamique.

2.1.1. préliminaires

Le niveau de gris de référence utilisé précédemment pour exploiter l'expression (3. 38) est celui de la cellule contenant le PEG pur. Les cellules possèdent la même géométrie et sont de même nature chimique, il est par conséquent aisé de mettre en correspondance deux cellules contenant, l'une du PEG pure et l'autre une solution de PEG colorée à la concentration c .

Le passage au fil nécessite une modification du mode opératoire. Nous effectuons les mesures du niveau de gris du fil vierge dès son contact avec le liquide d'étude, que nous notons N_{fv} , et celle des niveaux de gris du fil mouillé après 5 minutes. Ce délai nous permet de caractériser un remplissage total du fil par le liquide. Les liquides d'étude seront les solutions de PEG à différentes concentrations, et le PEG pur. Pour conserver les notations, les niveaux de gris des fils mouillés par les solutions colorées de PEG et pures, sont notés respectivement N_c et N_{ref} .

Nous pallions le fait que le fil ne possède pas une structure intersticielle uniforme en effectuant un nombre de mesures statistiquement représentatives (paragraphe C. 3). Nous effectuons 70 mesures sur des portions de fil différentes, afin d'être représentatif du multifilament sur une colonne numérisée, et nous en exploitons les valeurs moyennes.

Nous tracerons ensuite la fonction suivante, afin d'intégrer la double mesure expérimentale, nous permettant de retomber sur une référence correcte:

$$\overline{\log\left(\frac{N_{fv}}{N_c}\right)} + \overline{\log\left(\frac{N_{ref}}{N_{fv}}\right)} = \overline{\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)} = f(c) \quad (3. 39)$$

2.1.2. courbe d'étalonnage

Nous résumons dans le Tableau 3. 24, les valeurs moyennes des résultats $\overline{\log\left(\frac{N_{fv}}{N_c}\right)}$, obtenus pour chacune des concentrations en colorant du PEG 400. Ces valeurs nous permettent de tracer (3. 39). Cette fonction est linéaire pour des valeurs de $\overline{\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)}$ inférieures à 0,45 (Figure 3. 66). Nous utilisons un panel de concentrations en colorant s'étendant jusqu'à 7,27 g/l. le choix de concentrations supérieures à celles utilisées lors de l'étalonnage du système visuel au moyen des cuves, est motivé par le fait que le chemin optique traversant une cuve (épaisseur 1 cm) et un multifilament PET (épaisseur 160 μm), est divisé par 62.

concentration en colorant du PEG (g/l)	$\overline{\log\left(\frac{N_{fv}}{N_c}\right)}$
0	0,109 \pm 0,024
0,0419	0,127 \pm 0,022
0,727	0,204 \pm 0,029
2,02	0,288 \pm 0,027
3,6	0,431 \pm 0,038
7,27	0,588 \pm 0,047

Tableau 3. 24 : valeurs de $\overline{\log\left(\frac{N_{fv}}{N_c}\right)}$ en fonction de la concentration découlant de 70 mesures.

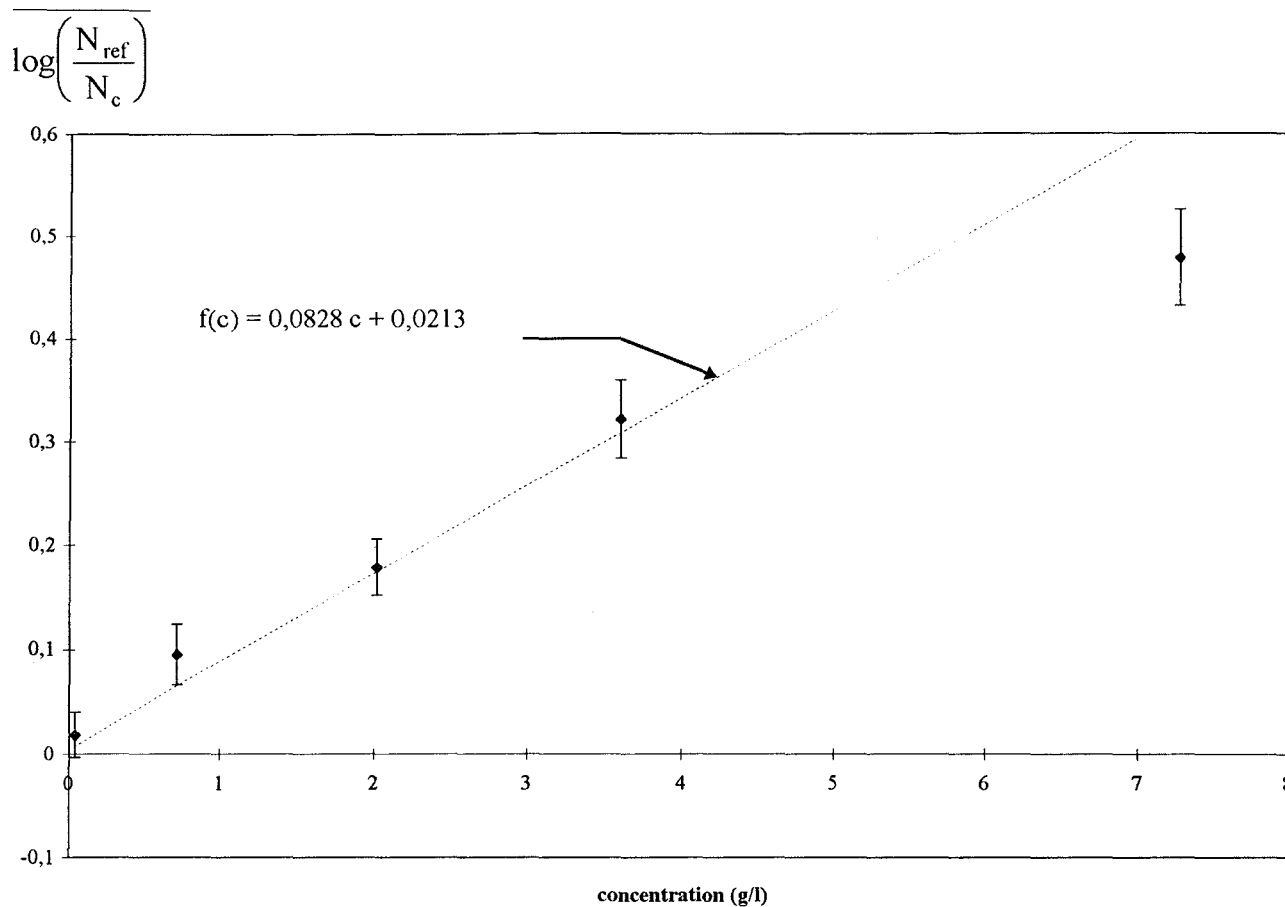


Figure 3. 66 : $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ en fonction de la concentration en colorant c.

2.1.3. conclusions

Notre système nous permet de mesurer les niveaux de gris du fil vierge et du fil entièrement rempli par du PEG de concentrations variables. Nous constatons expérimentalement la proportionnalité entre la quantité de colorant présente au sein du fil et la représentation logarithmique de ces niveaux de gris. A volume d'occupation des interstices constant, en l'occurrence pour un remplissage total, nous pouvons écrire:

$$\log\left(\frac{N_{fv}}{N_c}\right) = K c \quad (3. 40)$$

Cette relation est linéaire pour des valeurs de $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_c}\right)$ inférieures à 0,45 et peut être incrémentée de $\log\left(\frac{N_{ref}}{N_{fv}}\right)$ pour passer à l'origine du graphique.

Nous exploitons maintenant différemment ces fonctions logarithmiques. En nous basant sur le fait que pour un liquide dont la concentration en colorant est constante, en imprégnation dans un fil, les variations de niveaux de gris sont attribuables à des volumes de liquide différents. Nous envisageons la relation reliant le volume de liquide coloré avec les niveaux de gris représentatifs de son mouillage dans un fil de la façon suivante:

$$\log\left(\frac{N_{fv}}{N_v}\right) = K'v_L \quad (3.41)$$

où:

K' est une constante

v_L est le volume de liquide dans le fil correspondant au niveau de gris N_v

N_{fv} est le niveau de gris du fil vierge

Nous pouvons alors attribuer à chacune des valeurs de $\log\left(\frac{N_{fv}}{N_v}\right)$ un état de remplissage du fil.

Nous allons définir cet état en terme de saturation S du fil par le liquide et en expliciter sa dynamique.

2.2. dynamique de la saturation du fil

La saturation S permet de caractériser les différents états de remplissage du fil par le liquide:

$$S = \frac{v_L}{v_{max}} \quad (3.42)$$

où:

v_{max} est le volume maximal accessible par le liquide coloré dans le fil.

Elle représente le pourcentage de liquide présent dans une portion de fil.

Les valeurs de S à un temps t , une hauteur h , et une colonne i , sont dégagées de celles

de $\log\left(\frac{N_{fv}}{N_v}\right)$ au moyen de l'expression:

$$S = \frac{\log\left(\frac{N_{fv}^i}{N_v^i}\right)}{\max\left[\log\left(\frac{N_{fv}^i}{N_v^i}\right)\right]} \quad (3.43)$$

Où la valeur maximale est celle obtenue pour un temps infini sur la même portion de fil.

Le front de montée du liquide dans le fil se présente sous forme d'un dégradé de gris (Chapitre II) et chaque niveau de gris est représentatif d'un état de remplissage des interstices par le liquide. Jusqu'à maintenant, nous avons considéré uniquement le sommet du front de montée du liquide. En introduisant le concept de saturation, nous pouvons nous positionner sur le front de montée du liquide. En effet, la partie basse et le sommet du front seront caractérisés par des valeurs de S respectivement égales à 1 et 0. Les valeurs intermédiaires traduisent différents états de remplissage du fil.

2.2.1. présentation sur une colonne numérisée

Les mesures des différents niveaux de gris sont effectués à titre d'exemple sur la 4^{ème} colonne numérisée du fil.

Nous présentons sur la Figure 3. 67, le $\log\left(\frac{N_{fv}^4}{N_v^4}\right)$ pour différents temps de mesures et pour une hauteur de fil mouillé variable et limitée au maximum à 370 pixels. Les temps de mesures sont respectivement égaux à 4,83; 9,61; 14,44; 19,33; 39,16; 69,09; 98,97 et 128,8 secondes.

Pour chaque temps de mesure, nous pouvons également mesurer l'amplitude du front de montée du liquide au sein du fil (Figure 3. 67).

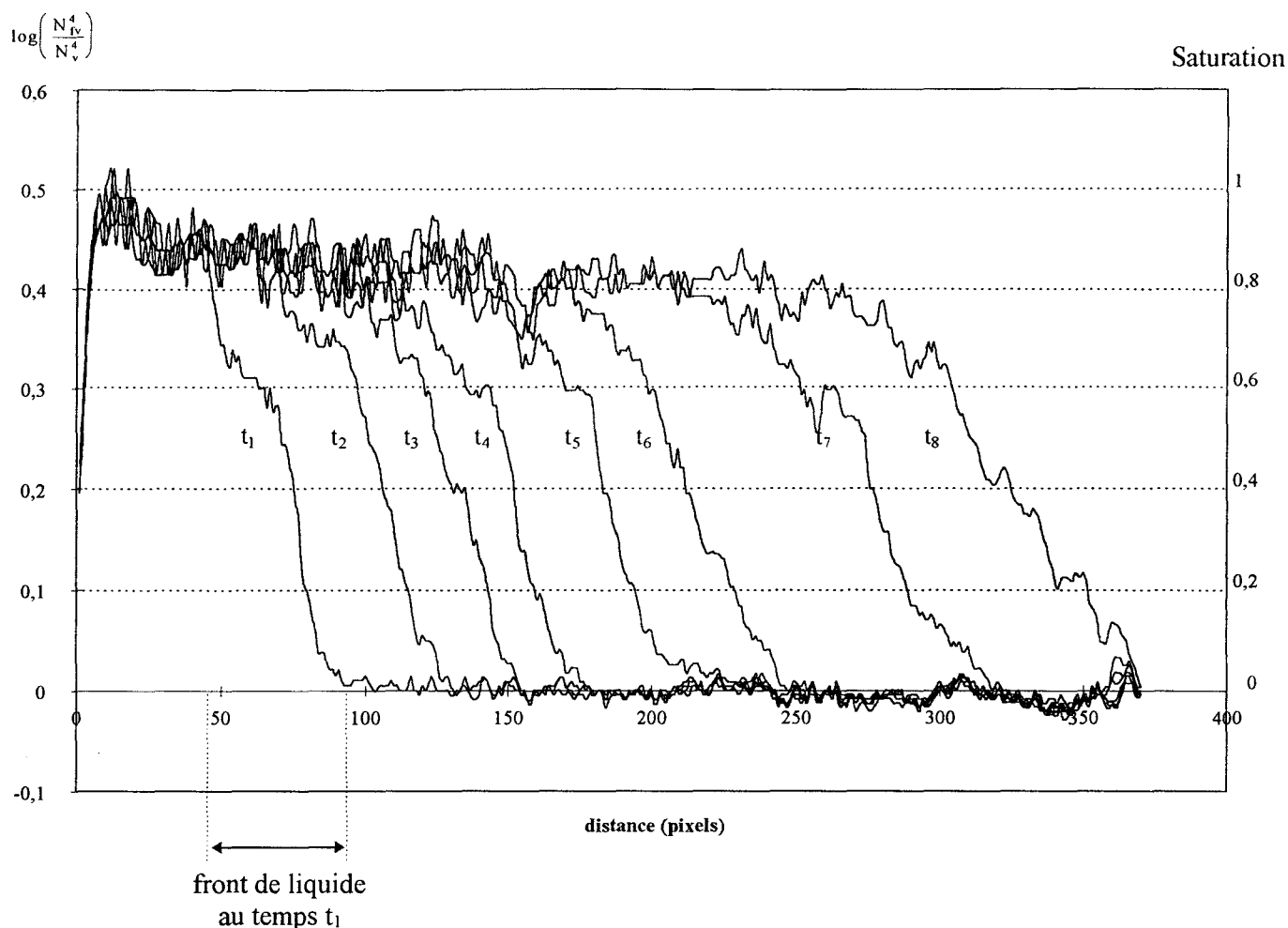


Figure 3. 67 : $\log\left(\frac{N_{fv}}{N_v}\right)$ en fonction de la distance pour différents temps pour lequel la mesure est effectuée.

Sur la Figure 3. 67, nous constatons que les fonctions logarithmiques traduisant différents stade de remplissage du fil, n'ont pas la même allure. En considérant la partie de la fonction comprise entre une saturation nulle et égale à 1, nous observons une pente qui diminue pour des temps de mesure croissants. Cette pente traduit le fait que le front de montée du liquide s'étiole au fil de l'ascension. la distance sur laquelle s'étale le front de montée du liquide au sein du fil caractérise les différents états de remplissage des interstices. Ces derniers sont traduit par une saturation comprise entre 0 et 1.

2.2.2. présentation sur plusieurs colonnes successives

Nous choisissons de représenter les différents stades de remplissage du fil PET sur les 9 colonnes numériques représentatives du fil. Nous présentons sur la Figure 3. 68, le tracé du $\log\left(\frac{N_{fv}}{N_v}\right)$ en fonction de la distance et de la colonne sur laquelle est effectuée la

lecture des différents niveaux de gris. La représentation en nappe nous permet de répartir par classe les différents degrés de remplissage du fil par le PEG 400 qui définissent la saturation du fil.

La Figure 3. 68 traduit la saturation du fil sur toute sa largeur, 4,8 secondes après avoir été mis en contact avec le PEG 400. La Figure 3. 69 représente le même phénomène après 14,4 secondes. Les valeurs de S supérieures à 1, ou inférieures à 0, qui sont représentatives du bruitage du signal (Chapitre III B.).

Cette représentation nous permet de visualiser le front de montée du liquide au sein du fil.

le sommet du front est caractéristique d'une saturation comprise entre 0 et 0,2 (en violet sur les figures) tandis que la « partie basse » du front est caractérisée par une saturation proche de 1 (en rouge sur les figures).

Nous constatons sur ces deux figures, que le taux de saturation du fil par le liquide à des temps donnés est différents sur toute la largeur du fil. Le front de montée capillaire du liquide associé à ces différents états de remplissage, est par conséquent inhomogène sur la section du fil. Cependant, comme nous avons pu le constater au paragraphe B. 2.4.1., la dynamique de mouillage capillaire du liquide peut s'y retrouver très voisine. Nous pouvons retrouver des comportements divers sur la section du fil, traduisant alors la non uniformité de ses interstices.

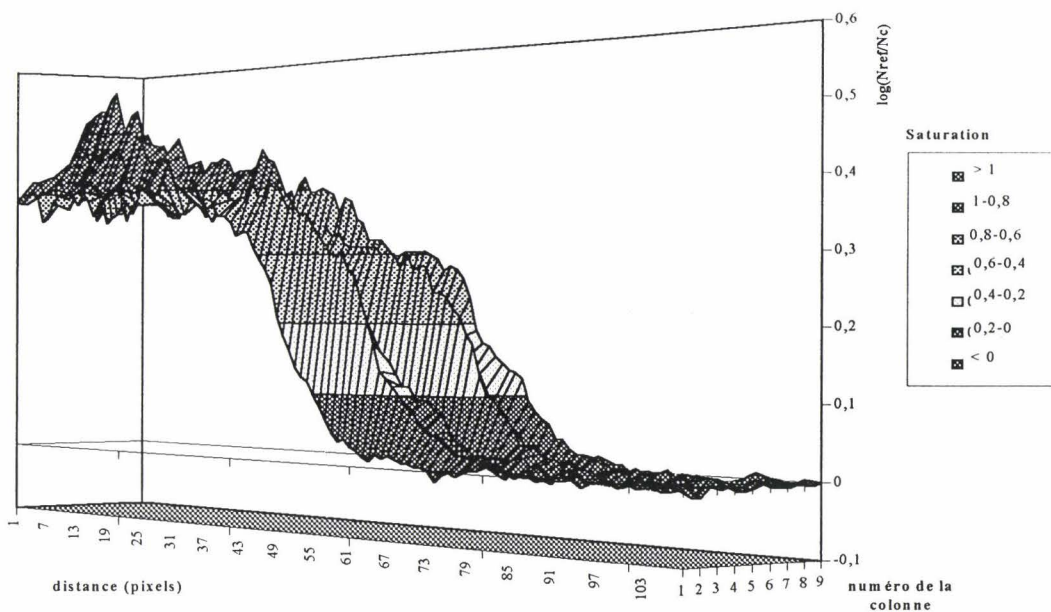


Figure 3. 68 : $\log\left(\frac{N_{\text{filvierge}}}{N_{\text{filmoillé}}}\right)$ en fonction de la distance et de la colonne sur laquelle la mesure est effectuée. Les différents stade de remplissage du fil PET à 4,8 secondes, sont exprimés au moyen de la saturation.

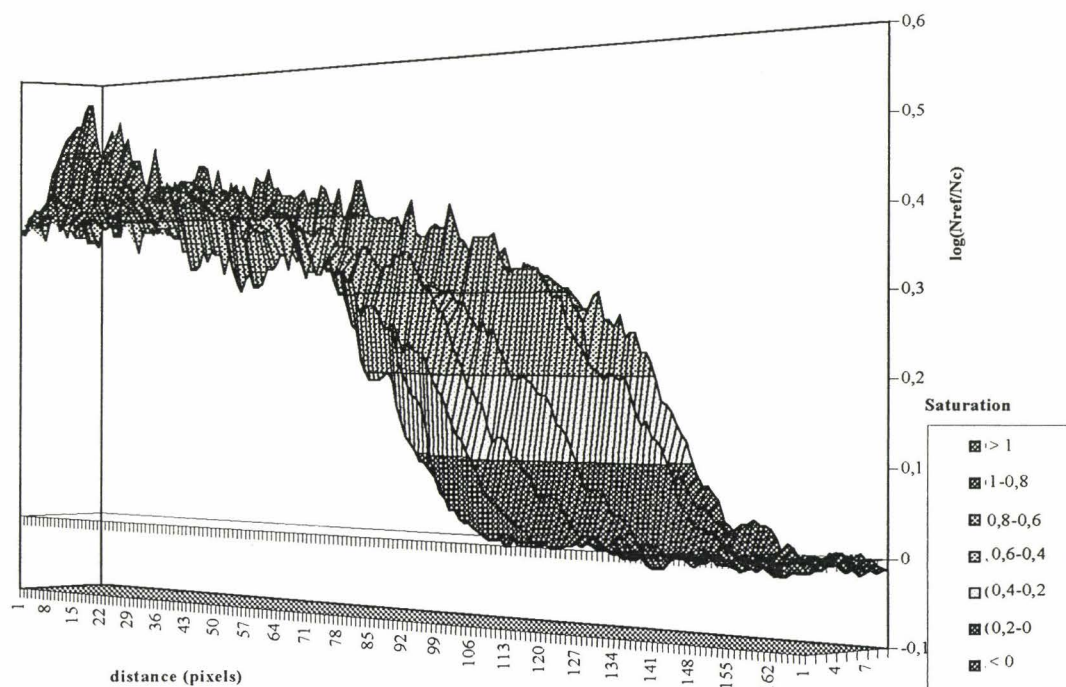


Figure 3. 69 : $\log\left(\frac{N_{\text{filvierge}}}{N_{\text{filmoillé}}}\right)$ en fonction de la distance et de la colonne sur laquelle la mesure est effectuée. Les différents stade de remplissage du fil PET à 14,4 secondes, sont exprimés au moyen de la saturation.

2.2.3. analyses et conclusions

Une représentation des différents états de remplissage du fil est abordée. Ces derniers sont entièrement définis par la saturation, qui est nulle lorsque le fil est totalement vide et égale à 1 lorsque le fil est totalement rempli.

La saturation traduit le pourcentage des interstices occupés au sein du fil. Elle est exploitée au moyen d'une loi expérimentale logarithmique qui relie les niveaux de gris du fil partiellement mouillé à la quantité de liquide présente à un instant donné.

Nous avons pu constater que le taux de saturation du liquide dans le fil en fonction de la hauteur et du temps de mesure évoluait différemment sur la section du fil.

2.3. applications et discussions

2.3.1. h^2 en fonction du temps

Nous pouvons représenter la saturation du fil traduisant le pourcentage des interstices occupés, en fonction de la hauteur de fil PET mouillée par le PEG 400, à une concentration en colorant égale à 3,6g/l. Les valeurs de saturation sont données pour différents temps de mesure à la Figure 3. 70.

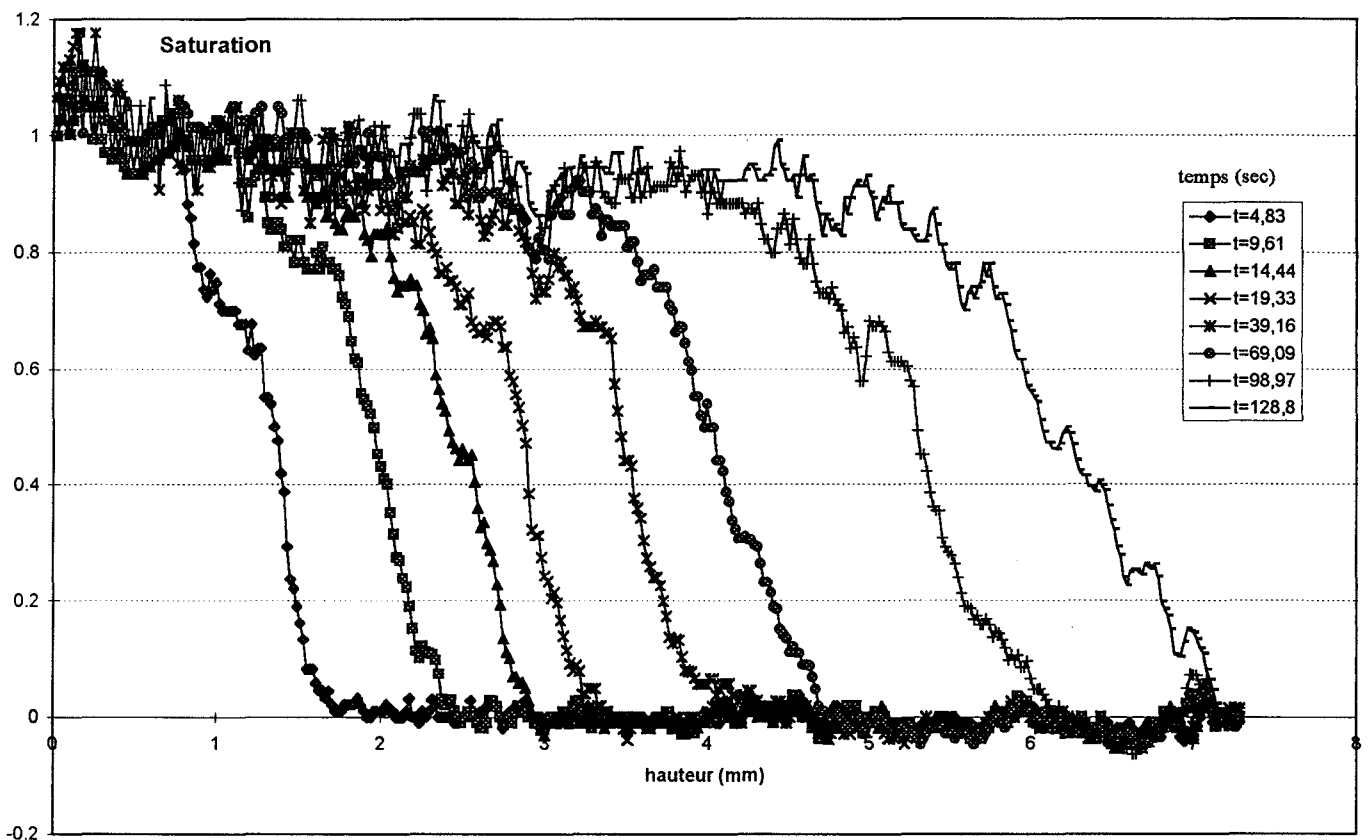


Figure 3. 70 : saturation du fil en fonction de la longueur de fil pour différents temps de mesure

Les mesures de mouillage dynamique capillaire effectuées jusqu'à maintenant sont caractéristiques d'une saturation proche de zéro. Nous avons pu montrer que cet état de remplissage quasiment nul du fil, prélevé en fonction du temps suivait une dynamique diffusive. En effet, les hauteurs de fil mouillé lui correspondant suivent une dynamique définie par Washburn [14] et Lucas [13]:

$$h^2 = D.t$$

$$(3.44)$$

Nous traçons maintenant la hauteur de PEG dans le fil PET, élevée au carré en fonction du temps de mesure pour des saturations comprises entre 0.1 et 0.9 (Figure 3. 71). Nous nous plaçons « au voisinage » des saturations caractérisant l'occupation maximale des interstices ($S=1$) et minimale ($S=0$), afin d'éviter la zone bruitée du signal.

Nous avons jusqu'à maintenant émis l'hypothèse que le sommet du front de montée du liquide au sein du fil était caractérisé par une saturation égale à 0.1.

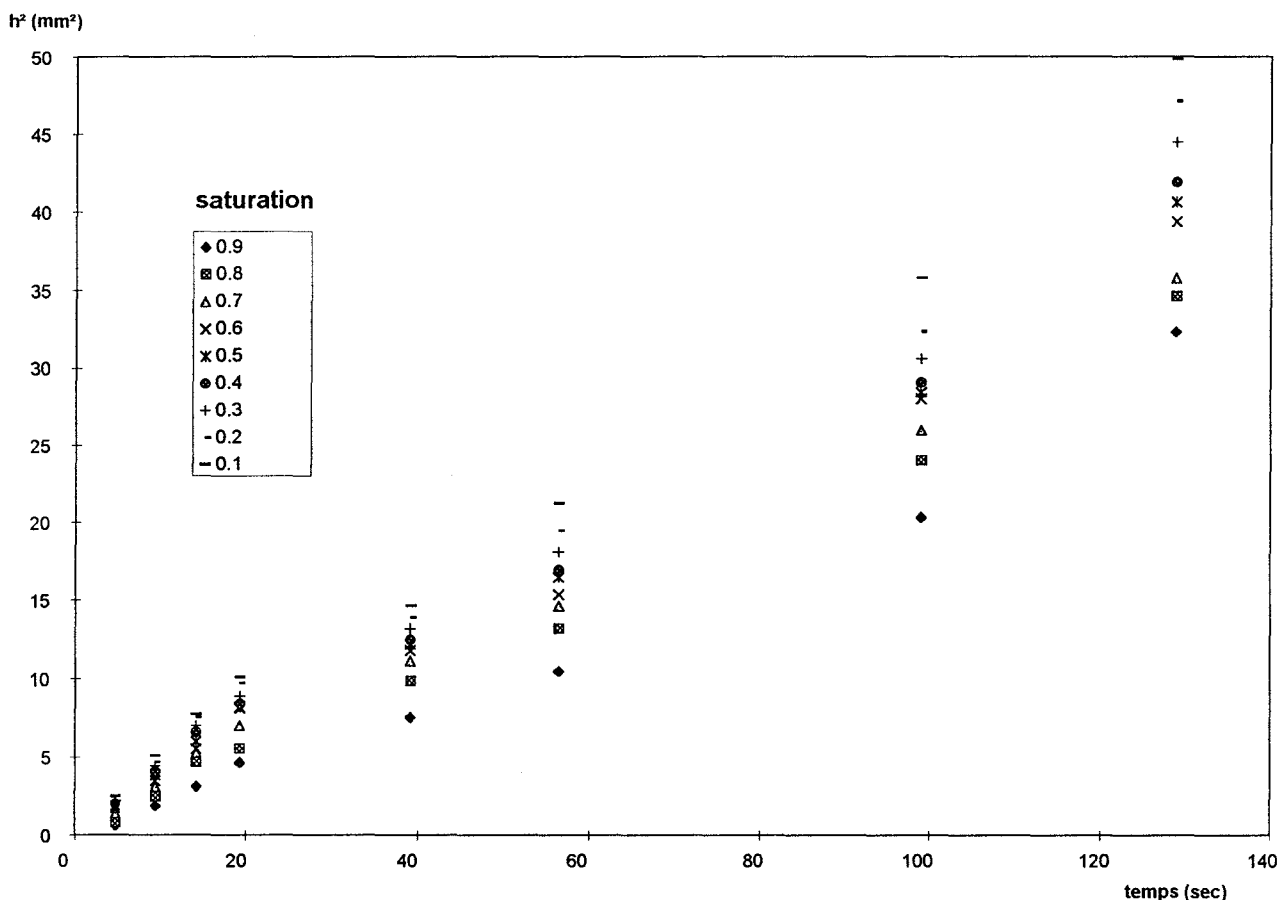


Figure 3. 71 : h^2 du PET partiellement mouillé par le PEG400 en fonction du temps pour différentes saturations.

Le tracé de ces fonctions, relatives à différentes saturations du fil, est linéaire (Figure 3. 71). La dynamique suivie par le PEG 400 dans le fil pour atteindre différents niveaux de remplissage est de type diffusive. Nous pouvons lui associer un coefficient de diffusion D (mm²/s).

Nous constatons également au vu du Figure 3. 71, que la cinétique de mouillage diminue lorsque la saturation du fil par le PEG 400 augmente. Ceci témoigne de la non uniformité, en taille et en géométrie, des interstices au sein du fil.

Saturation	D (mm ² /s)	ordonnée à l'origine (mm ²)	coefficient de corrélation
0,9	0,238	-0,932	0,978
0,8	0,258	-0,092	0,992
0,7	0,264	0,753	0,995
0,6	0,288	0,801	0,992
0,5	0,294	1,037	0,992
0,4	0,301	1,189	0,991
0,3	0,319	1,254	0,990
0,2	0,337	1,443	0,989
0,1	0,353	1,504	0,994

Tableau 3. 25 : coefficients de diffusion et coordonnées de la droite interpolant le tracé de h^2 en fonction du temps et de la saturation du fil, pour le système PEG 400-PET.

2.3.2. dynamique d'un liquide dans une portion de fil

Nous associons à chacun des pourcentages d'interstices un coefficient de diffusion obtenu par régression linéaire (Tableau 3. 25) que nous reportons (Figure 3. 72).

Nous constatons que le remplissage maximal du fil correspondant à une valeur de S tendant vers 1, possède une cinétique 1,5 fois plus lente que celle décrivant le remplissage minimal des pores au sein du fil.

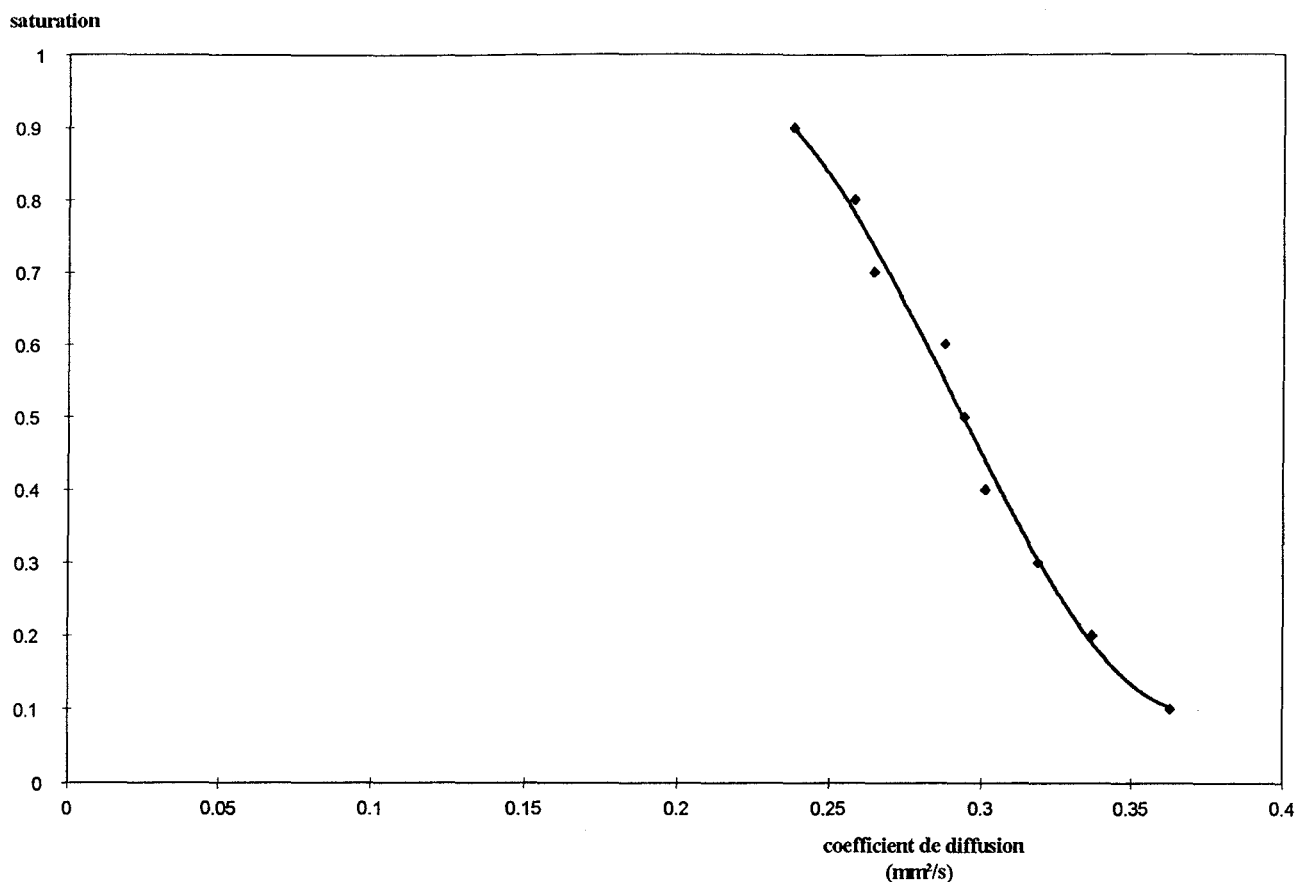


Figure 3. 72 : saturation dans une portion de fil PET en fonction des coefficients de diffusion D, obtenus par régression linéaire.

Nous pouvons tracer comme précédemment, sur un même graphique, les courbes pour des temps successifs d'ascension du PEG 400 coloré dans le fil PET et dégagées de la Figure 3. 70. Nous reportons alors sur l'axe des abscisses les valeurs de $\frac{h^2}{t}$ (Figure 3. 73).

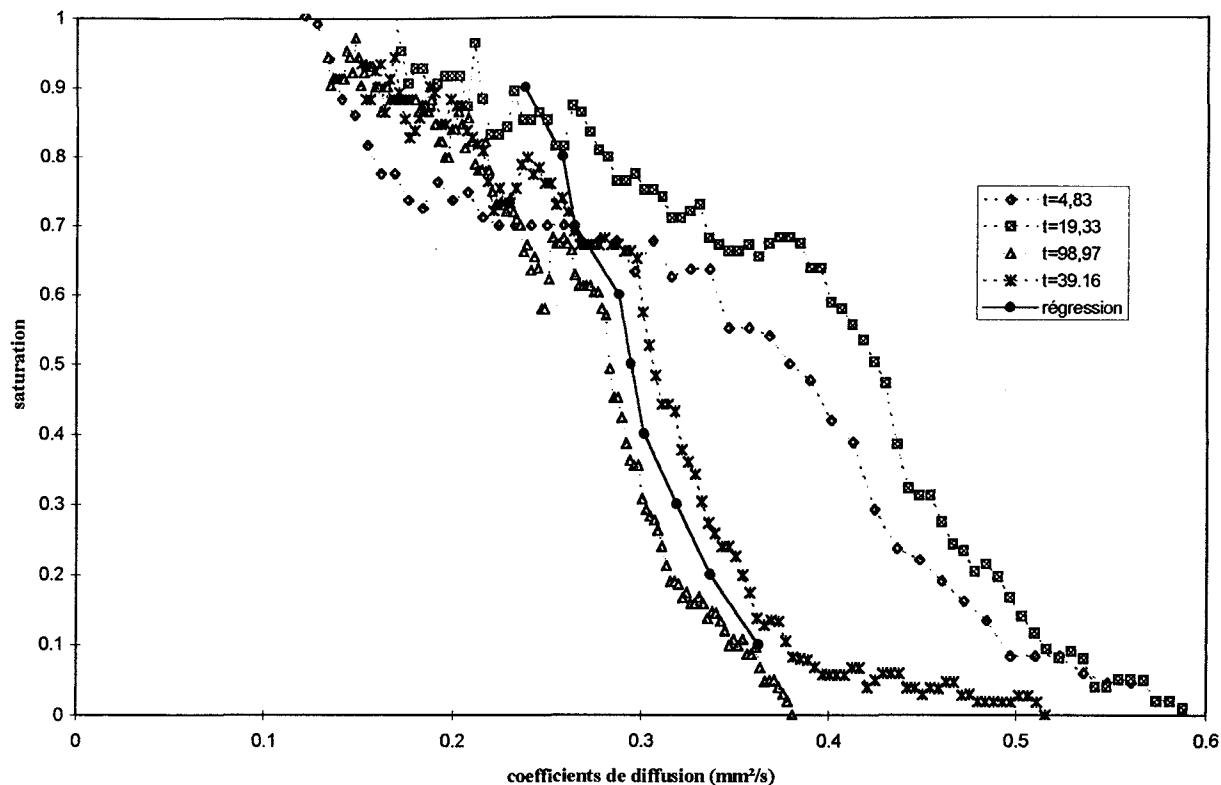


Figure 3. 73 : saturation dans une portion de fil PET en fonction des coefficients de diffusion.

Nous pouvons dégager de ce graphique, diverses tendances qu'il nous faut relativiser par le fait qu'elles sont uniquement représentatives d'une mesure sur une portion de fil.

Rappelons que la saturation représente le pourcentage d'interstices occupés par le liquide. Les courbes présentées (Figure 3. 72 et Figure 3. 73) traduisent donc la proportion d'interstices dans lesquels le PEG a un coefficient de diffusion supérieur à la valeur donnée en abscisse. Ainsi 50% des interstices possèdent un D supérieur à 0,29 mm²/s.

Ce sont donc des courbes cumulées de la répartition des coefficients de diffusion dans la portion de fil considérée.

Nous pouvons suggérer un type de comportement du liquide relatif à cette mesure.

Pour une saturation supérieure à 0,65 (Figure 3. 73), nous constatons que les différentes courbes se positionnent dans une même « zone graphique ». Le remplissage du fil s'effectue avec une cinétique similaire aux temps courts (inférieurs à 20 secondes) et longs (supérieurs à 20 secondes).

Lorsque nous choisissons un niveau de remplissage des interstices supérieur à 65% de sa limite, le temps pour lequel est effectuée la mesure de hauteur correspondante est peu influençant.

Le calcul de D découlant de la méthode de régression traduit les deux types de temps de mesure.

Lorsque S est inférieure à 0,65 (Figure 3. 73), nous observons une cinétique plus rapide aux temps courts. En d'autres termes, plus le niveau d'occupation considéré des interstices est faible, plus la cinétique de mouillage capillaire est rapide.

Nous pouvons noter que la méthode de régression « fitte » la description du mouillage capillaire aux temps longs.

Nous ne pouvons exploiter pleinement les saturations inférieures à 0,1 (Figure 3. 73) car les valeurs des hauteurs correspondantes sont entachées d'erreurs relatives au bruitage du signal.

2.3.3. représentation d'une portion de fil

Nous pouvons exprimer la dynamique de mouillage capillaire sous la forme d'une loi diffusive $h^2 = Dt$, où D est le coefficient de diffusion du liquide dans le fil. D intègre dans son expression les paramètres de mouillage du système fil-liquide, en l'occurrence l'angle de contact θ , la tension superficielle γ et la viscosité du liquide η . Mais il décrit également « l'environnement intersticiel » rencontré par le liquide au sein du fil. Toutefois cette description se limite à la géométrie des pores. De cette expression du coefficient de diffusion développée sur des modèles capillaires de forme cylindrique [14], nous dégageons alors le rayon r des capillaires:

$$r = D \frac{2\eta}{\gamma \cos\theta} \quad (3. 45)$$

Les courbes cumulées des coefficients de diffusion (Figure 3. 72 et Figure 3. 73) peuvent être traduites en courbes cumulées de rayons capillaires rencontrés dans la portion de fil PET parcouru par le PEG 400. Nous pouvons les représenter sous la forme d'un histogramme de répartition (Figure 3. 74). Les fréquences traduisent le pourcentage d'interstices relatif à chaque classe de rayon.

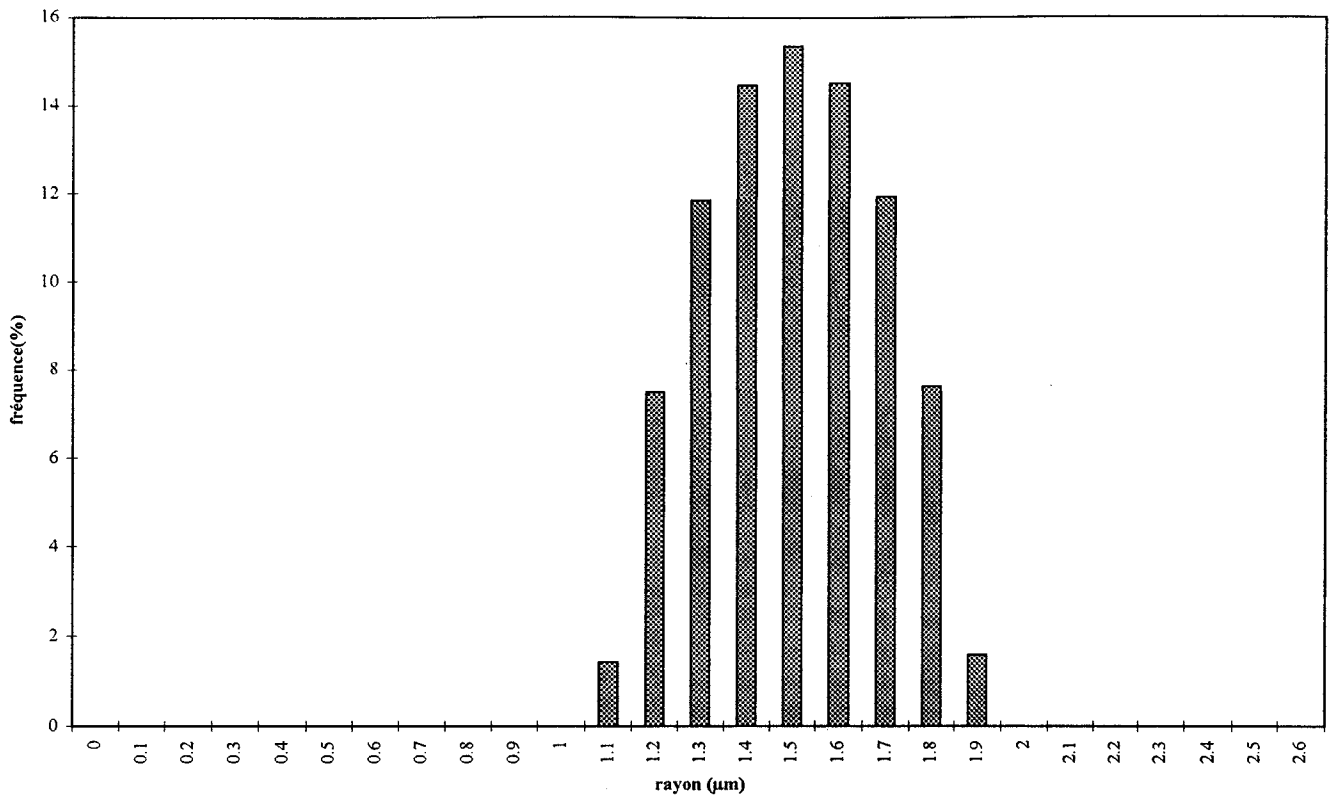


Figure 3. 74 : répartition des rayons capillaires obtenus sur une portion de fil PET à partir des courbes $S=f(\text{hauteur})$

Nous possédons alors une représentation des différents capillaires résidant dans une partie de fil.

A partir des droites $h^2=f(t)$, les rayons obtenus sont les rayons moyens des capillaires situés entre $h=0$ et $h=8\text{mm}$ (Figure 3. 74).

Nos résultats nous permettent de préciser la répartition des rayons par "tranche" de fil. En effet, à chaque temps d'étude correspond 1 à 2 mm de front de montée. L'analyse directe de chaque signal $S=f(h)$ nous donne accès aux répartitions de rayons associés à chaque temps, et donc à chaque tranche du fil étudié (Figure 3. 75).

Sur la portion de fil étudiée, pour des hauteurs faibles (temps courts), il existe des capillaires très larges, conduisant à des cinétiques de remplissage rapides (D élevés). Pour une hauteur comprise entre 3 et 4 mm apparaît un changement de structure du fil, comme cela a déjà été suggéré sur les courbes de saturation. Au delà de cette hauteur, et donc pour des temps de mesure d'ascension capillaire supérieurs à 39 secondes, les interstices du fil sont plus homogènes et de plus faibles tailles.

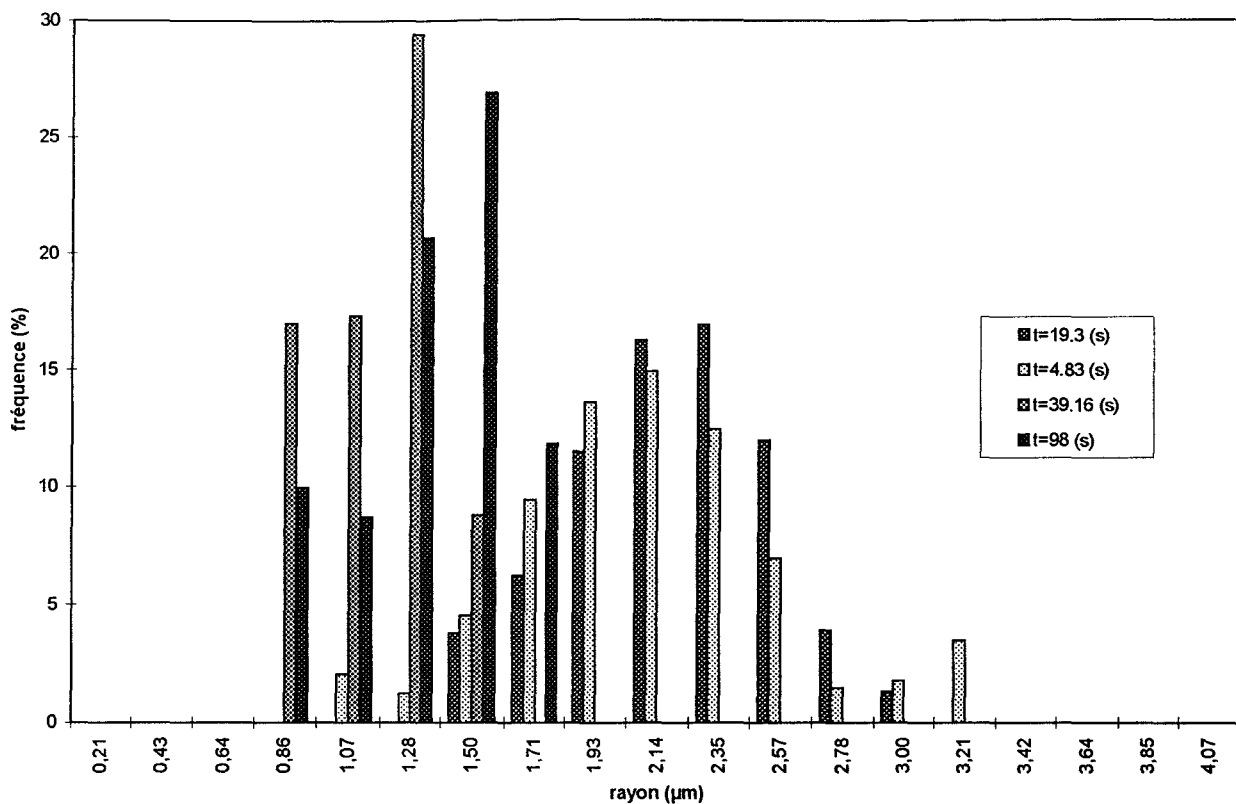


Figure 3. 75 : répartition des rayons capillaires du PET pour des temps successifs d'avancée du front de liquide

Nous pouvons comparer cette "image locale" du fil avec l'étude globale décrite au paragraphe B 2.4.2. Nous présentons Figure 3. 77, l'histogramme de répartition des rayons capillaires précédemment obtenu et la courbe de Pearson associée à la capillarité du PEG dans le fil PET.

Les deux représentations ne se superposent pas. La courbe de distribution de rayons capillaires obtenues par analyse statistique étant décalée vers les rayons plus élevés. L'étude statistique ayant été réalisée pour des taux de saturation faibles, la courbe explique la présence dans l'histogramme de petits capillaires, qui se remplissent en dernier, et correspondent donc aux taux de saturation les plus grands (Figure 3. 77).

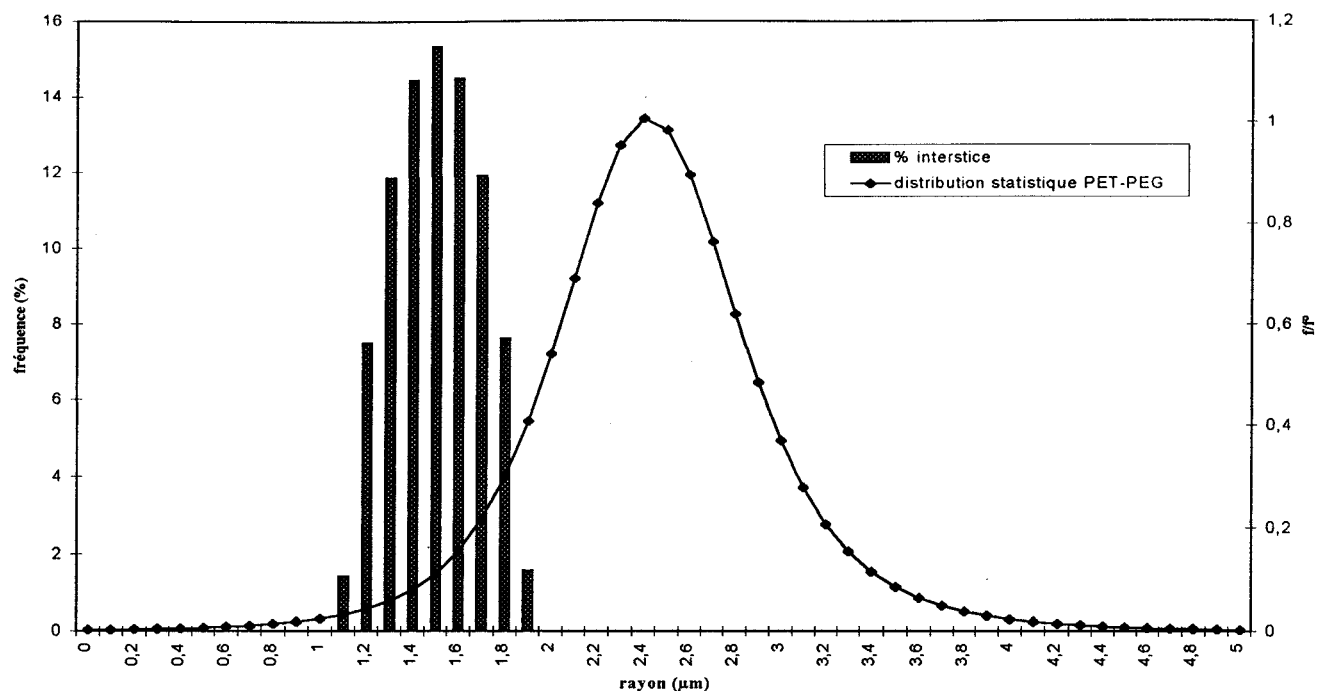


Figure 3. 76 : histogramme de répartition des rayons capillaires du PET sur une portion de fil et courbe représentant la distribution statistique des interstices du fil PET.

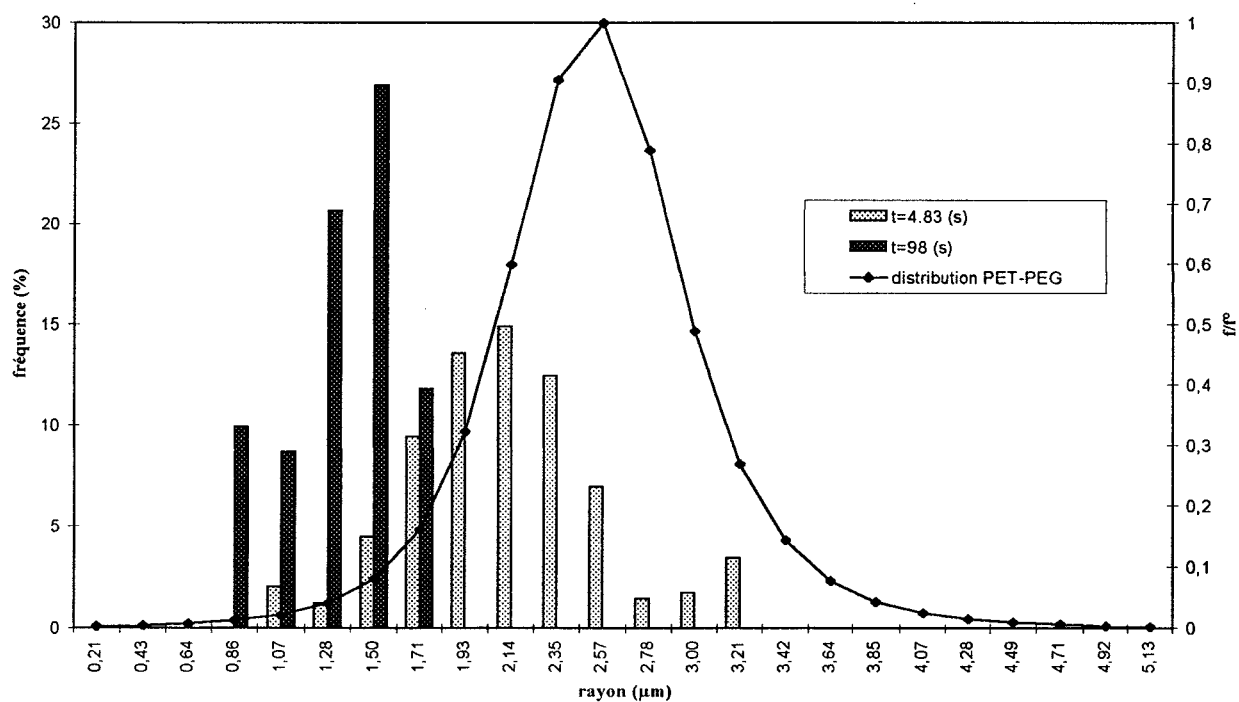


Figure 3. 77 : répartition des rayons capillaires du PET pour des temps courts et longs d'avancée du front de liquide et courbe représentant la distribution statistique des interstices du fil PET.

3. conclusions

Considérant le fil totalement rempli de liquide, nous avons établi une loi de variation entre l'intensité des signaux obtenus sur la caméra CCD (niveaux de gris, noté N) et la concentration en colorant du liquide. Cette relation a été transposée à l'étude du fil partiellement rempli de liquide coloré à concentration constante. Nous pouvons donc exploiter chaque signal de mesure « niveau de gris » sous la forme d'un « taux de saturation » du fil en liquide (S).

L'étude de la dynamique de capillarité du PEG dans une portion de fil PET peut être traduite en termes de « taux de saturation » du liquide dans le fil en fonction de la hauteur et à différents temps de mesure. Le front de montée capillaire du liquide est associée à différents états de remplissage du fil. Chaque état est associé à un coefficient de diffusion obtenu directement à partir des courbes $h^2=f(t)$ ou $N=f(h)$. Par exemple, le liquide situé à l'avant du front, est associé à des taux de remplissage faibles et à des coefficients de diffusion élevés (c'est alors celui qui gravite le plus vite au sein du fil).

Enfin, la dynamique de capillarité étant associée à la taille des interstices, cette analyse nous donne la distribution des rayons capillaires de la portion de fil étudiée. Elle est complémentaire de l'analyse statistique développée au paragraphe B et C, qui ne décrit que les plus gros capillaires, mais sur un échantillonnage représentatif du fil.

Nous montrons donc que notre dispositif permet une exploitation fine de l'ensemble des capillaires du fil. L'analyse complète sur plusieurs portions de fil devrait permettre de mieux préciser les distributions de taille et d'étudier les connexions entre les interstices. En effet, nous observons des comportements différents aux temps courts et aux temps longs. Nous ne pouvons actuellement généraliser ce phénomène ni lui accorder un caractère fortuit.

E. discussions

Lors de mesures de mouillage capillaire dynamique effectuées sur dans fils auxquels nous appliquons une tension variable (paragraphe C. 3.4.), nous avons observés des coefficients de diffusion du liquide variant dans le même sens.

Dans le but de caractériser l'agencement des filaments puis son influence sur la dynamique de mouillage capillaire, nous entamons deux approches basées sur l'exploitation du coefficient de diffusion D du liquide dans le fil.

Dans une première partie, nous dégagerons de l'expression même de D la notion caractérisant la perméabilité du fil selon le type de compactage des filaments.

Nous exploitons ensuite dans une secondes partie, la relation entre D et l'agencement des filaments pour relever l'influence sur D , de l'environnement interstitiel occasionné par un défaut textile, et d'en évaluer sa période sur ce fil au moyen de mesures d'ascension capillaire effectuées en continues.

1. porosité et perméabilité

Nous nous proposons de relier la porosité du fil à la perméabilité au moyen du coefficient de diffusion D du liquide dans le fil. Nous pouvons faire apparaître la notion de perméabilité à travers une modélisation simplifiée, qui consiste à considérer notre milieu poreux filamentaire comme un assemblage de tubes de rayon r . L'infirmité de cette hypothèse nous permet de développer d'autres expressions de D intégrant cette fois-ci la notion de perméabilité.

1.1. assemblage de tubes

Nous avons vu précédemment que le fil pouvait être assimilé à un faisceau de tubes de rayon r non interconnectés entre eux. La dynamique de mouillage capillaire s'exprime alors sous la forme d'une loi diffusive $h^2 = Dt$.

Des mesures de mouillage capillaire dynamique du PEG dans le fil PET, nous déduisons des coefficients de diffusion qui fournissent la répartition des rayons capillaires calculés au moyen de l'expression (3. 45). La répartition des coefficients de diffusion étant représentative de la cinétique de diffusion du liquide au sein du fil, nous envisageons, par conséquent, la distribution des rayons comme voie de caractérisation des capillaires intrafilamentaires.

Au vu des coupes effectuées sur fil PET, nous pouvons constater que les interstices entre les filaments ne sont pas de forme circulaire. De ce fait, nous ne pouvons attribuer à chaque interstice un rayon équivalent sans entacher le calcul d'une erreur conséquente.

Nous exploitons alors le rayon hydraulique r_h , dont la notion a été développée par **Kozeny** [19] afin d'appliquer la loi de Poiseuille à des tubes non cylindriques. Le rayon hydraulique est défini comme le rapport de la surface formée par l'ensemble des interstices d'une coupe de fil, et du périmètre mouillé. Ainsi, pour un capillaire de section circulaire de rayon R , r_h est égal à $R/2$. Il s'exprime également en fonction de la fraction en volume de fibre v_f et du rayon d'un filament r_f [20]:

$$r_h = \frac{r_f}{2} \frac{1 - v_f}{v_f} \quad (3.46)$$

Ces deux représentations du rayon hydraulique sont exploitables sur les coupes de fil PET puisque nous avons accès à ces différents paramètres. La mesure de la surface et du périmètre de chaque interstice de la Figure 3. 5 nous permet de calculer le r_h associé à chaque pore. Nous possédons alors une image « réelle » de la distribution des interstices au sein du fil.

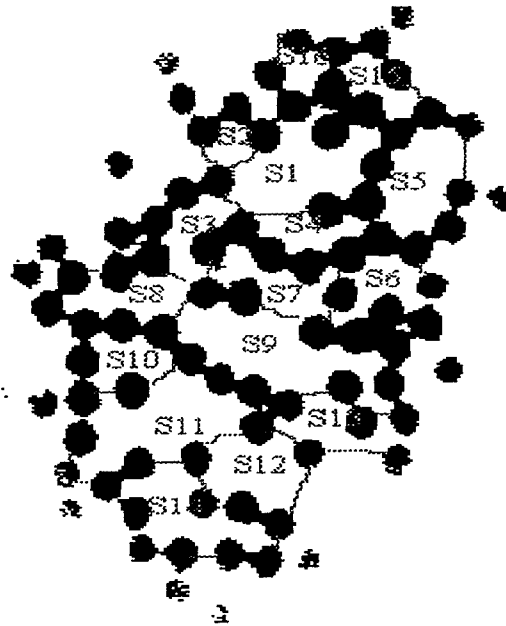


Figure 3. 5: découpe des interstices

Nous comparons la représentation statistique (sous la forme d'un histogramme de répartition) des rayons capillaires rencontrés au sein du fil PET parcouru par le PEG 400 (paragraphe B. 2.4.2.) à celle émanant des coupes de fil (Figure 3. 78).

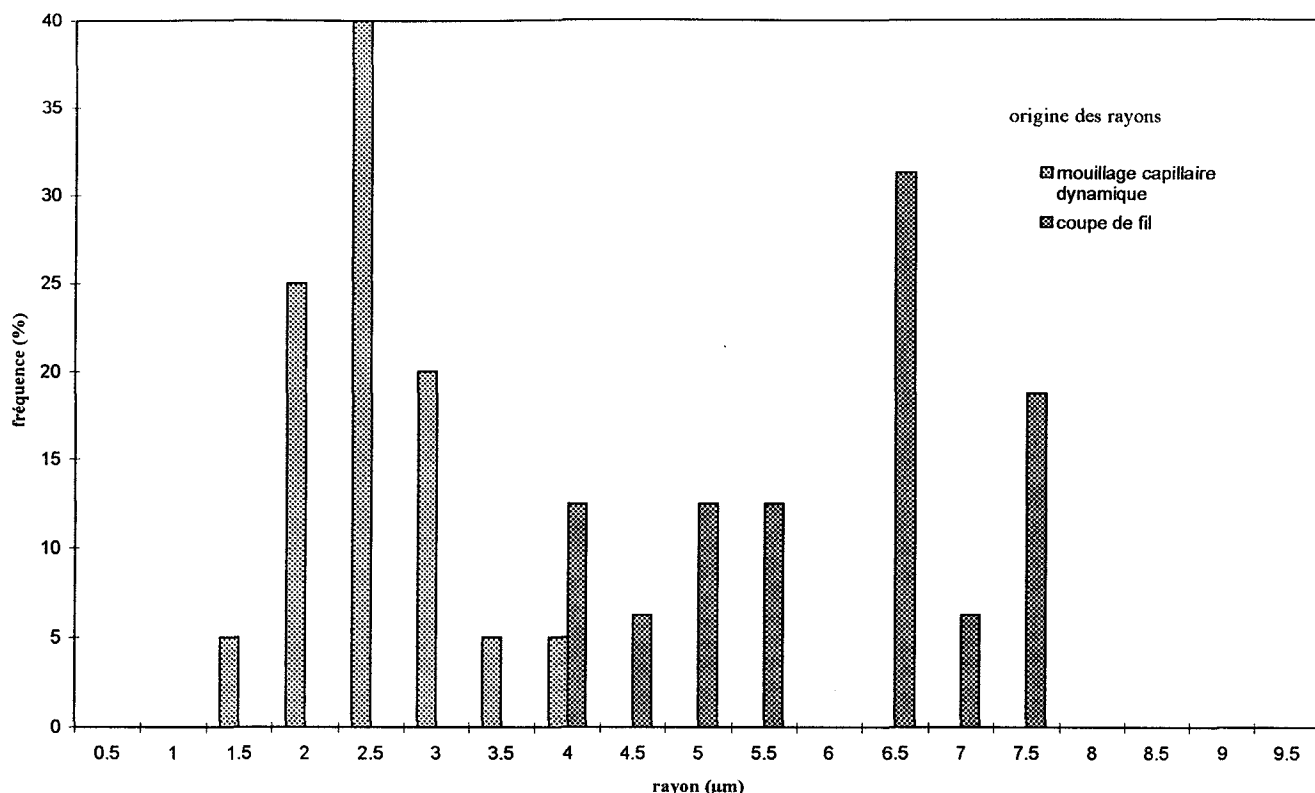


Figure 3. 78 : histogramme de répartition des rayons hydrauliques obtenus au moyen des coupes de fils PET et histogramme de répartition des rayons dégagés du coefficient de diffusion du PEG 400 dans le fil PET.

Nous constatons une différence des comportements statistiques de ces deux représentations. Les valeurs des rayons capillaires dégagées du coefficient de diffusion sont en moyenne inférieures de 60% à celles obtenues au moyen des coupes de fil PET. Nous revenons alors à l'expression même du coefficient de diffusion, dont l'expression caractérisant la porosité du fil, en l'occurrence le rayon capillaire, n'est pas suffisante pour décrire la géométrie des interstices interfilamentaires.

En plus de la description de l'espace accessible au liquide dans le fil, le coefficient de diffusion intègre également la capacité du milieu poreux à laisser circuler le liquide à travers lui. Ce terme est à la fois fonction des propriétés du milieu et de celles des liquides intervenant dans la mesure de mouillage capillaire.

1.2. représentation de la perméabilité A'

1.2.1. la constante de Kozeny

Une partie de la capacité du fil à laisser circuler à travers lui les fluides gravitant par mouillage capillaire est attribuée aux propriétés de mouillage du liquide sur le fil; ceci caractérise la perméabilité. L'autre partie est fonction des propriétés du fil.

Kozeny a introduit dans cette optique un paramètre de forme K_0 qui dépend de la forme des interstices. Il est égal à 2 pour des interstices de forme circulaire. Il est en général compris entre 2 et 2,5 pour des interstices de forme rectangulaire, elliptique et circulaire [21].

La notion de tortuosité (K_1) est complémentaire: elle traduit le fait que le chemin parcouru par le liquide n'est pas rectiligne.

En prenant en compte la tortuosité dans notre multifilament, nous pouvons l'assimiler à un faisceau de tubes non cylindriques et non rectilignes dont la hauteur de parcours du liquide h_p est supérieure à la hauteur h mesurée par mouillage capillaire à un instant donné. La tortuosité K_1 est généralisée par **Kozeny** pour différents milieux poreux, sous la forme:

$$K_1 = \frac{h_p}{h} \quad (3.47)$$

Les notions de rayon capillaire moyen \bar{r} , de paramètre de forme K_0 et de tortuosité K_1 peuvent être utilisées afin de traduire la dynamique de mouillage par capillarité d'un milieu poreux quelconque, dans les termes d'une loi diffusive de type Washburn [22] s'écrivant:

$$h^2 = \frac{\bar{r}}{K_0 K_1^2} \frac{\gamma \cos\theta}{2\eta} t \quad (3.48)$$

La perméabilité A' s'exprime alors de la façon suivante :

$$A' = \frac{\bar{r}}{K_0 K_1^2} \quad (3.49)$$

où:

$K_0K_1^2$ est généralement appelé constante de Kozeny.

L'équation (3. 48) a été vérifiée expérimentalement dans le cas de liquides envahissant des poudres [23] et [24], pour un paramètre de forme fixé à l'unité. Elle permet de déterminer l'angle de contact du liquide sur le milieu poreux, après mesure de la perméabilité A' du milieu au moyen de liquides totalement mouillants [25] et [26].

La constante de Kozeny $K_0K_1^2$ dépend des propriétés géométriques du multifilament. **Drummond et Tahir** [27] calculent $K_0K_1^2$ en fonction de la fraction en volume de fil pour deux types de compactage théorique de filament : hexagonal et carré (Chapitre I 2.1.1.). Nous en présentons le tracé sur la Figure 3. 79. Pour une faible fraction en volume de fibre, $K_0K_1^2$ possède la même valeur, que le compactage soit hexagonal ou carré. Par contre, pour une fraction en fibre élevée, le type de compactage est important. **Sangani et Yao** [28] prévoient la perméabilité pour un arrangement des filaments de façon aléatoire au sein du fil, en fonction de quatre fractions en volume de fibre. Les barres d'erreur témoignent de la dispersion expérimentale (Figure 3. 79).

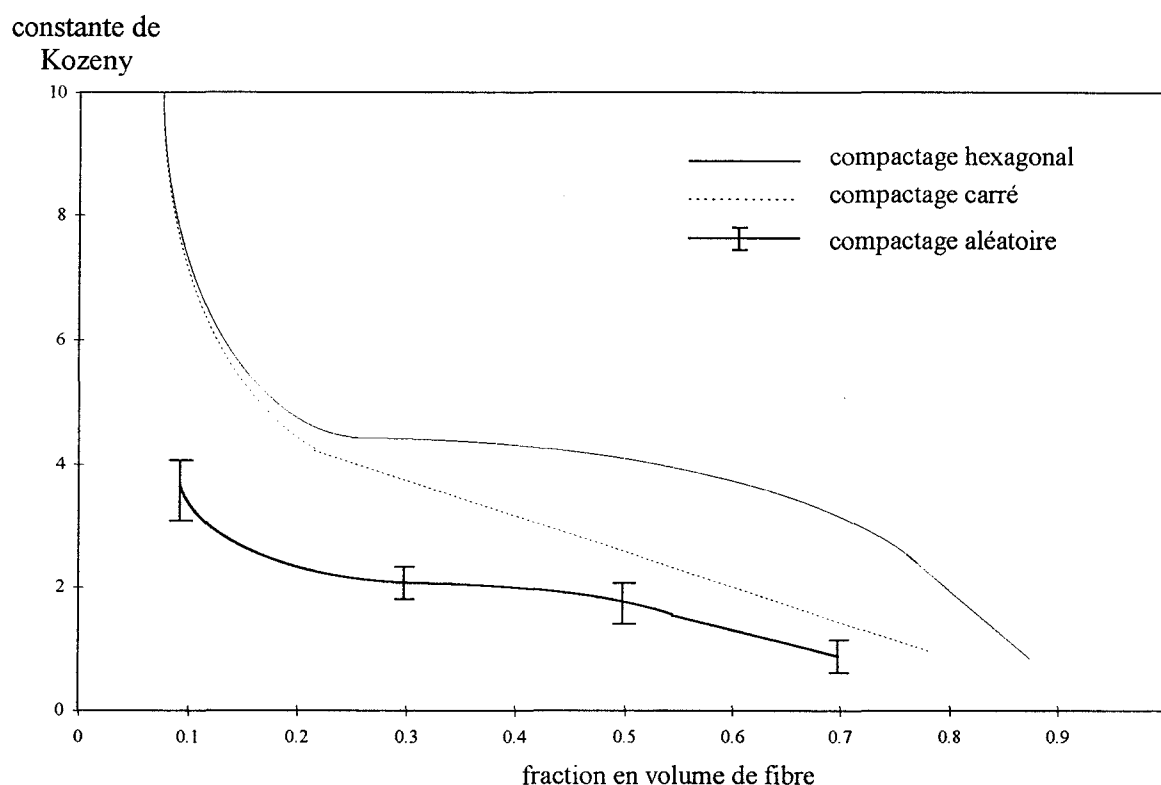


Figure 3. 79 : Calcul de la constant de Kozeny en fonction de la fraction en volume de fibre.

1.2.2. application à un système fil PET-liquide

L'agencement des filaments de PET n'est pas uniforme au vu des coupes de fil (paragraphe A. 2.1.2.). Nous présumons alors un type de compactage aléatoire des fibres.

Nous allons appliquer les valeurs des constantes de Kozeny des courbes théoriques représentatives des types de compactage des filaments (Figure 3. 79) à notre fil de PET, dans le cadre d'une recherche statistique de la nature du compactage de filaments.

Nous avons mesuré la porosité du fil soumis à une tension de 20 grammes, qui s'est révélée être égale à $65,7 \pm 9,1$ % (paragraphe A 2.1.3.). Nous estimons par conséquent la fraction en volume de fil à $0,343 \pm 0,047$. Nous nous trouvons dans la gamme de fraction en volume de fibres supérieures à 0,2, où le type de compactage est un facteur intervenant lors de l'imprégnation du fil par un liquide [20].

Ces valeurs nous permettent d'exploiter les constantes de Kozeny relatives aux différents modèles théoriques, et à fortiori au modèle décrivant un compactage des filaments de type aléatoire (Tableau 3. 26).

compactage des filaments	$K_0 K_1^2$ (sans dimension)
aléatoire	$2,01 \pm 0,11$
hexagonal	$4,11 \pm 0,21$
carré	$3,77 \pm 0,24$

Tableau 3. 26 : constantes de Kozeny des différents modèles de compactage des filaments (aléatoire, hexagonal et carré) appliqués au fil PET.

Nous exploitons les rayons capillaires moyens calculés à l'aide de l'expression (3. 48) découlant des mesures de mouillage capillaire dynamique du PEG 400 dans le fil PET, en fonction des trois constantes de Kozeny moyennes. Nous présentons les résultats sous la forme d'histogrammes de répartition des rayons capillaires moyens pour différents types de compactage des filaments (Figure 3. 80).

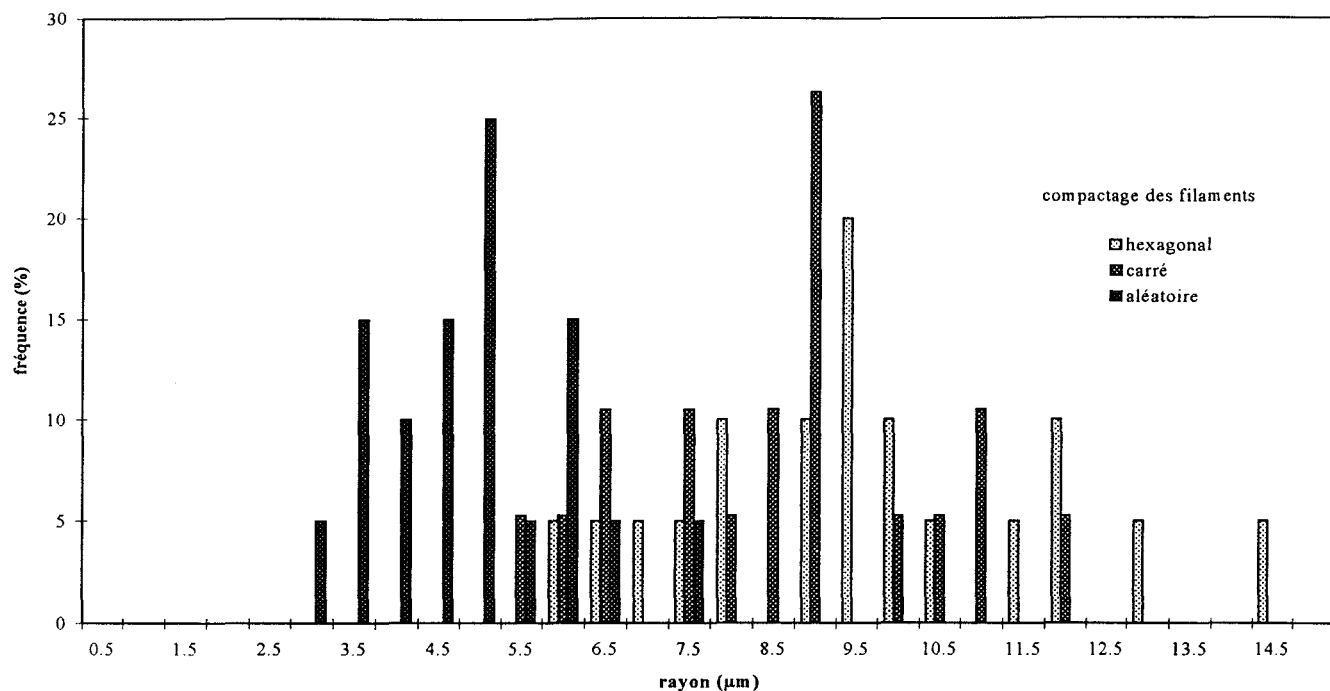


Figure 3. 80 : histogrammes de répartition de rayons capillaires moyens pour des compactages de filaments au sein du fil PET respectivement hexagonal, carré et aléatoire.

Nous constatons que les distributions statistiques représentatives d'un compactage des filaments de type hexagonal et carré bénéficient de valeurs de rayons élevées par rapport à celles données par un compactage aléatoire. Ces domaines ne peuvent en aucun cas se juxtaposer avec celui découlant de la distribution des rayons hydrauliques du fil.

Par contre, la distribution des rayons capillaires basée sur un modèle théorique de compactage des filaments de type aléatoire se « jumelle » avec celle des rayons hydrauliques issus des coupes de fils PET. Le fil étudié correspond donc à un compactage aléatoire (Figure 3. 81). Les mesures de mouillage capillaire dynamique caractéristiques d'un système fil-liquide sont ainsi représentatives du type d'agencement des filaments.

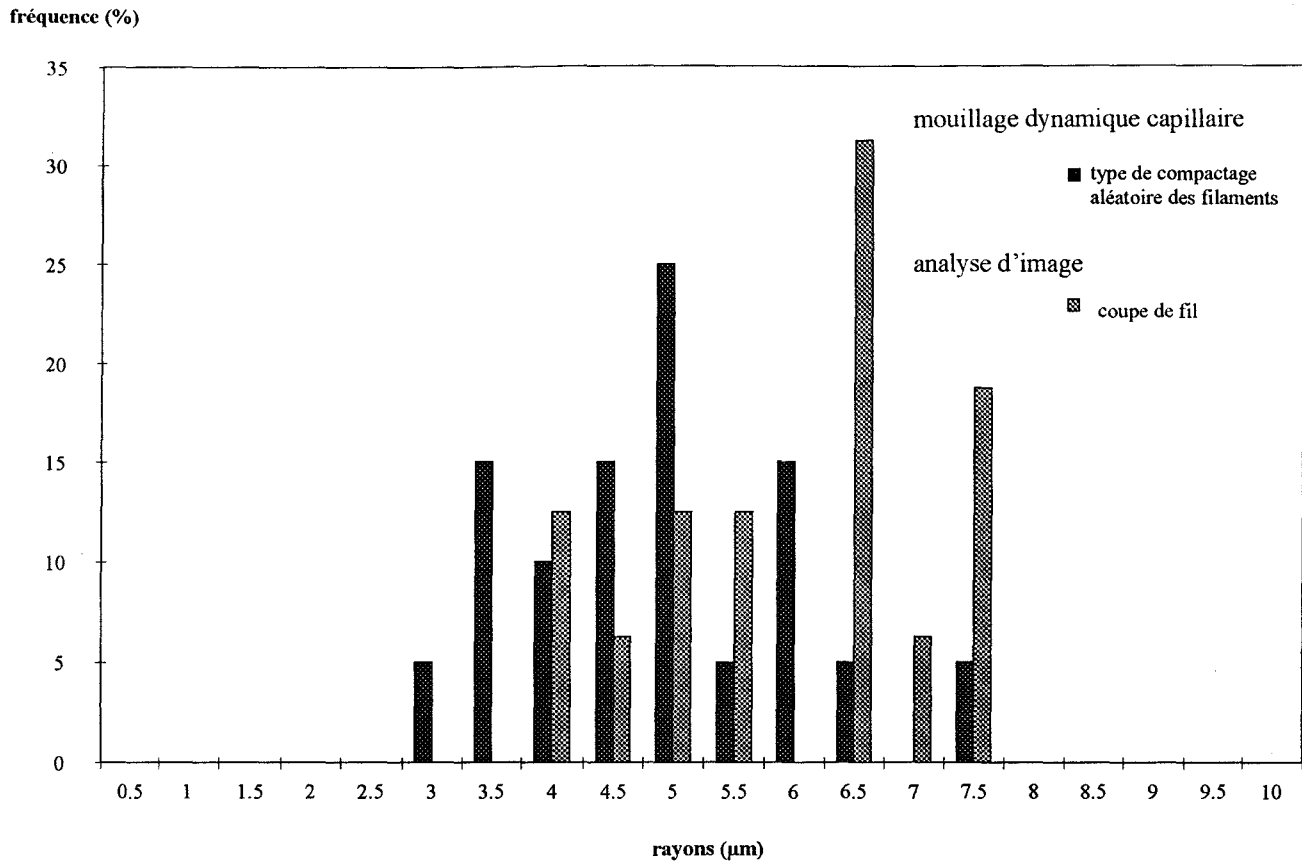


Figure 3. 81 : histogrammes de répartition de rayons capillaires moyens dégagés de mesures sur des coupes de fil et de mesures de mouillage dans un fil PET en supposant des compactages de filaments hexagonal et carré.

1.2.3. application à des systèmes fil PET-liquides

Nous exploitons dans cette partie les valeurs moyennes dégagées de mesures de mouillage capillaire dynamique de PEG de masse 400, 300 et 200 dans un fil PET. Le cheminement est inversé par rapport à la partie précédente, puisque nous allons partir de paramètres géométriques du fil pour calculer les constantes de Kozeny.

Connaissant le rayon hydraulique moyen ($4,8 \pm 0,6 \mu\text{m}$), calculé à partir de l'expression (3. 46) intégrant la fraction en volume de fibre, nous pouvons calculer la constante de Kozeny $K_0 K_1^2 (r_h)$ pour chaque système PET-PEG. Nous exploitons les coefficients de diffusion moyens présentés au paragraphe A. 3.4., ainsi que la relation (3. 48).

Les constantes de Kozeny obtenues (Tableau 3. 27) pour les différents systèmes liquide-PET traduisent bien d'après [28] et [21], une mesure expérimentale d'un mouvement de fluide s'effectuant de façon parallèle aux filaments. Un mouvement de fluide

perpendiculaire aux filaments déboucherait sur des valeurs de $K_0 K_1^2$ supérieures à 8 [20].

liquides	D (mm ² / s)	$K_0 K_1^2 (r_h)$ (sans dimension)
PEG 200	1,07 ± 0,08	1,51 ± 0,29
PEG 300	0,55 ± 0,05	1,96 ± 0,42
PEG 400	0,43 ± 0,03	1,99 ± 0,38

Tableau 3. 27 : constantes de Kozeny

Ces valeurs expérimentales de $K_0 K_1^2$ peuvent être comparées aux modèles théoriques basés sur des compactages de filaments, de type hexagonal, carré et aléatoire (Figure 3. 82).

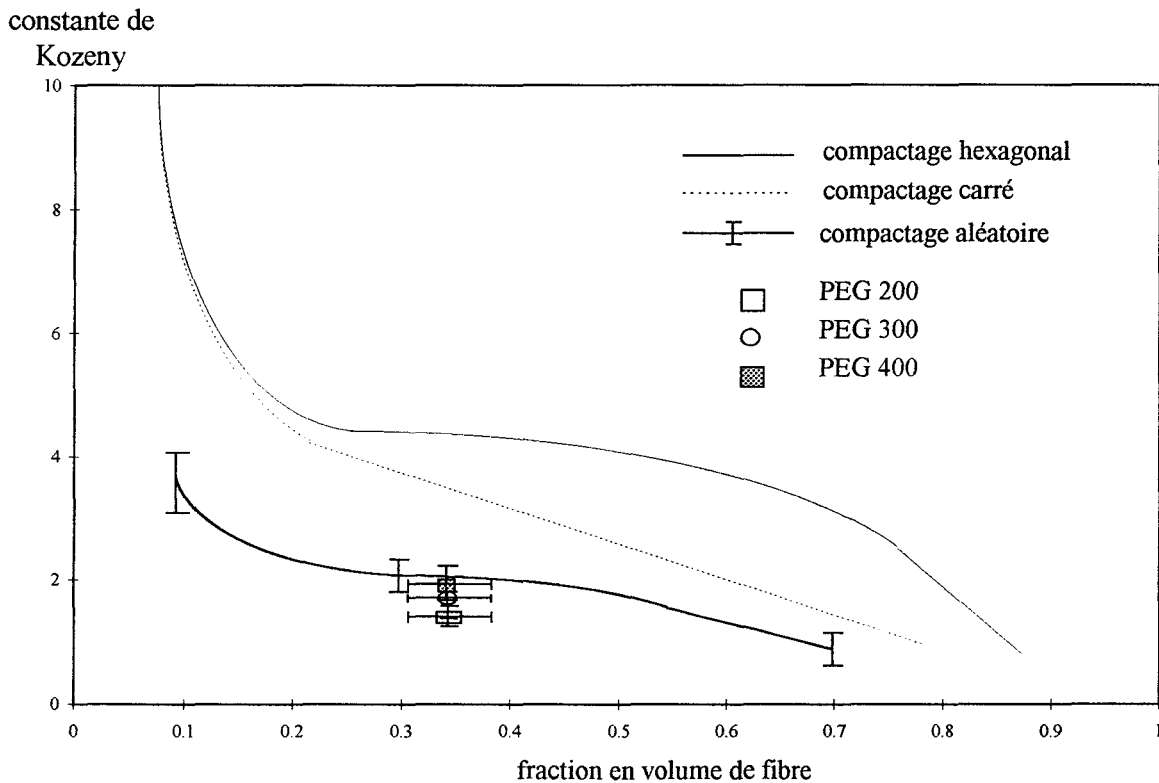


Figure 3. 82 : constante de Kozeny pour des modèles de compactages théoriques et valeurs expérimentales dégagées du rayon hydraulique des interstices rencontrés au sein du fil PET.

Nous observons pour le fil PET (Figure 3. 82) des valeurs de constante de Kozeny selon le liquide étudié, voisines aux dispersions expérimentales près. Le "groupe" de points expérimentaux se situe à proximité de la courbe théorique relative au compactage de filaments aléatoire. Nous aboutissons par conséquent à la conclusion précédente qui était la relation entre le coefficient de diffusion (découlant de mesures de mouillage capillaire dynamique) et l'agencement aléatoire des filaments du fil PET (géométrie du fil).

Nous observons une faible constante de Kozeny relative au mouillage du PEG 200, par rapport aux PEG 400 et 300. Cette dispersion sous-entend une influence du liquide sur le type de compactage des filaments. Carman [21] et Aström [20] infirment cette hypothèse et précisent que ces comportements sont le fruit d'une non uniformité du type de compactage. En effet, au sein du fil résident à la fois des interstices de tailles anormalement élevées et des zones où l'agencement des filaments n'est pas uniforme. Ces paramètres physiques constituent des obstacles lors de l'ascension capillaire, que les liquides franchissent plus ou moins rapidement selon les paramètres de mouillage du système fil-liquide, en l'occurrence la tension superficielle du liquide et l'angle de contact.

Lam [29] et Aström [20] définissent la tension superficielle comme un paramètre moteur, permettant au liquide de ne pas être « pris au piège » dans des interstices subitement de tailles supérieures à la moyenne. La présence de « fluide stagnant » se retrouve pour de faibles fractions en volume de fibre [30] et freine l'ascension capillaire du liquide. Cette hypothèse explique la valeur de la constante de Kozeny basse obtenue avec le PEG 200 ($\gamma_L = 44,3 \text{ mN.m}$) (Figure 3. 82). La tension superficielle plus faible du PEG 400 ($\gamma_L = 45,3 \text{ mN.m}$) attribue au passage d'un pore de taille importante un effet « moteur » sur l'ascension capillaire.

Le liquide stagnant dans un interstice ne peut pas forcément s'échapper vers les interstices voisins par le biais des connexions les reliant, car ce passage est régi par l'angle de contact θ et la taille de la connexion, ou plus précisément par la distance d séparant deux filaments de rayon R (chapitre I. 2.1.1.). Powell [31] introduit la notion de « régions géométriquement accessibles » dans un compactage de filaments hexagonal, en fonction de l'angle de contact. Un liquide possédant un angle de contact égal à 25° se voit interdit le passage entre deux filaments séparés d'une distance d supérieure à $0,25 R$.

Le fil PET se retrouve dans la situation où apparaissent de telles hétérogénéités géométriques, dues à un manque de raideur des filaments et à une diminution soudaine du degré d'alignement des filaments [20]. Nous observons sur des coupes, des interstices de tailles bien supérieures à la moyenne et des espacements entre filaments supérieurs au rayon d'une fibre (chapitre III.B. 1.1.3.).

1.3. conclusion

Le coefficient de diffusion du liquide dans le PET traduit la géométrie des interstices, mais également la capacité du fil à laisser circuler à travers lui le liquide. Cette notion représente la perméabilité du fil et peut être en partie traduite par la constante de Kozeny. Cette constante se mesure expérimentalement au moyen du mouillage capillaire dynamique, et est représentative de la direction du flux de liquide dans le fil et de la fraction en volume de fibre.

Nous accordons au type de compactage des filaments une place dans l'expression du coefficient de diffusion, par l'intermédiaire de la constante de Kozeny. En effet, nous avons fait correspondre les mesures de mouillage capillaire dynamique de PEG dans un fil PET, à un type de compactage théorique des filaments, en l'occurrence, aléatoire. Cette constatation nous permet en outre de nous rapprocher des distributions des rayons capillaires réellement observables au sein du fil.

2. régularité en filature

2.1. présentation de l'étude

Le fil Polyamide 6,6 ensimé à l'eau s'est vu attribuer des défauts, dont la nature viendrait entre autres, de points par jet d'air favorisant la cohésion des filaments. Ce procédé physique est utilisé en remplacement de l'apport d'ensimage sur le fil.

L'analyse des défauts du fil effectuée au chapitre A. 1. 3. 3., au moyen du test USTER et par microscopie, nous révèle la présence de défauts périodiques dont la fréquence se situe entre 11 et 14 cm (Tableau 3. 28).

	période (cm)	longueur de fil testé (m)
USTER	$12,5 \pm 1,5$	40
Microscopie	$11,8 \pm 9,1$	2,7

Tableau 3. 28 : périodicité des défauts sur fil Polyamide 6,6

2.2. capillarité

2.2.1. représentation

Cet apport de cohésion ne va pas dans le sens d'une homogénéisation du système de filaments, car ces derniers se trouvent "enchevêtrés" en ces points. Nous avons vu lors du mouillage capillaire de fil "core yarn", bénéficiant d'une torsion importante, que les coefficients de diffusion étaient faibles et caractérisaient la forte compacité du milieu. Il se dégage la même tendance de l'étude précédente concernant l'influence du compactage sur le mouillage capillaire dynamique.

Nous constatons que sur certaines mesures de mouillage dynamique capillaire de PEG 400 dans le fil Polyamide 6,6 sur lequel nous appliquons une tension égale à 20 grammes, le tracé de la hauteur au carré en fonction du temps s'écarte de la linéarité attendue. Sur la Figure 3. 83 nous observons deux types de comportements :

- l'ascension capillaire du PEG 400 suit une loi diffusive, et le tracé précédemment décrit est linéaire sur toute la longueur de fil mouillé. Nous pouvons en dégager le coefficient de diffusion, égal à $0,25 \text{ mm}^2/\text{s}$ dans cet exemple, sans réserve puisque le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0,99.
- Le tracé se décompose en deux parties : une première partie linéaire jusqu'à une hauteur de mesure égale à 1,7 mm, dont les caractéristiques sont identiques à celles précédemment citées, puis une deuxième partie, linéaire dans cet exemple et caractérisée par un D égal à $0,16 \text{ mm}^2/\text{s}$. Il ressort sur l'ensemble de la mesure un coefficient de corrélation R^2 inférieur à 0,9 qui ne peut traduire un comportement linéaire du tracé de h^2 en fonction du temps.

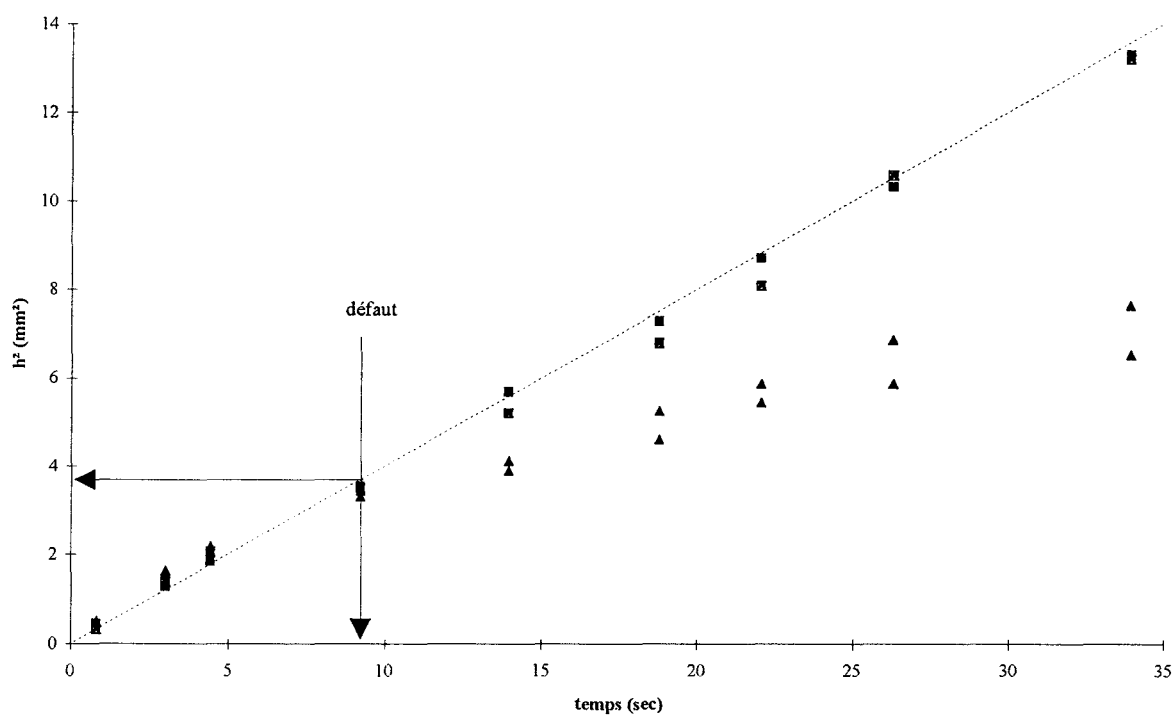


Figure 3. 83 : hauteur de PEG 400 dans le fil Polyamide 6,6, au carré en fonction du temps pour des mesures effectuées au point de rencontre d'un défaut.

Le deuxième point traduit le passage du PEG 400 sur une zone du fil Polyamide 6,6 présentant un défaut physique. Nous retrouvons alors sur une série de mesures effectuées successivement le long du fil, des zones où les coefficients de diffusion D sont faibles (inférieurs à $0,16 \text{ mm}^2/\text{s}$) et pour lesquelles le comportement diffusif du liquide ne peut être confirmé. Nous présentons sur la Figure 3. 84 les différents coefficients de diffusion D obtenus sur une longueur de fil égale à 4,8 m. Il s'agit du regroupement de 10 séries de mesures représentatives du mouillage capillaire dynamique sur fil Polyamide 6,6.

Ces résultats sont à relativiser en fonction de la quantité de fil mouillé exploitée, car sur les 4,8 m, uniquement 15% du fil mouillé va pouvoir être analysé au moyen de notre système expérimental. Le fil mouillé durant la phase de traitement des données et la quantité de fil utilisée afin d'égaliser le niveau de liquide dans le fil avec celui présent dans la cuve ne peuvent être exploitables, mais sont intégrés dans la longueur de fil déroulé.

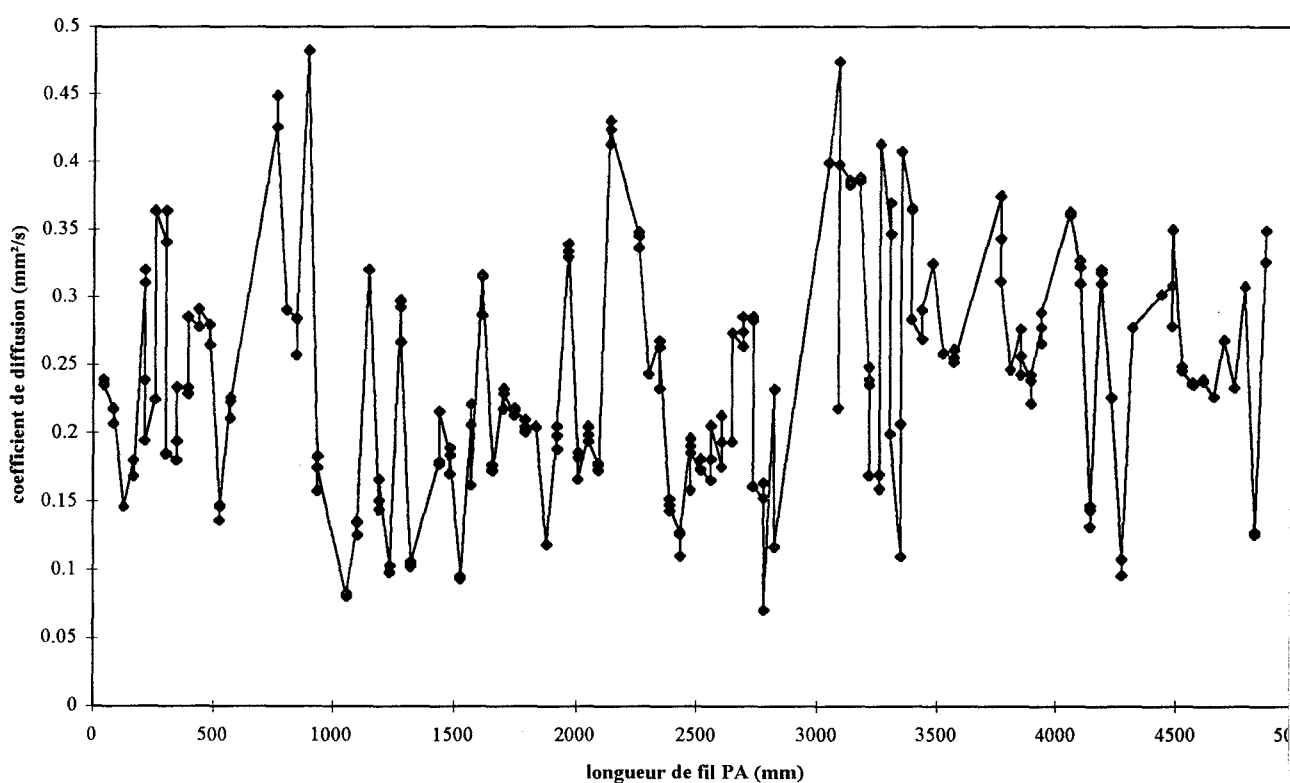


Figure 3. 84 : coefficient de diffusion en fonction de la longueur de fil déroulé.

2.2.2. traitements des données

Nous allons tenir compte de la faible longueur de fil mouillé analysée (15%) dans la détermination de la fréquence de mesures effectuées sur une échelle de temps de 33 secondes, présentant à la fois un faible coefficient de diffusion, par rapport à la valeur moyenne attendue pour le système PEG 400-Polyamide 6,6, et un coefficient de corrélation inférieur à 0,9.

Nous décelons au moyen d'un test d'échantillonnage, les séries de mesures représentatives ayant rencontré un défaut dans le fil Polyamide. Nous utilisons le fait que le mouillage dynamique sur une longueur de fil, ne peut être représentée au moyen d'un unique coefficient de diffusion D , mais par une statistique. Nous pouvons alors déceler sur une série de mesures représentatives (50 mesures), une modification du

comportement statistique, par comparaison avec une distribution de référence, qui ne bénéficie pas en son sein de coefficients de diffusion « très bas » ou « très élevés » (inférieurs ou supérieurs de 50 % au coefficient de diffusion moyen). Toutefois, nous avons montré que les D élevés bénéficiaient de fréquences d'obtention très faibles et ne perturbaient pas la représentation statistique de D découlant de l'ensemble d'une série de mesures.

Chaque série de mesures fournit une répartition des coefficients de diffusion en fonction de leurs fréquences d'obtention, pouvant être présentée sous forme d'histogramme. La comparaison de chacune des représentations est masquée par le test d'échantillonnage statistique, entre une distribution de D de référence et celles précédemment décrites.

- test d'échantillonnage

Nous résumons dans le Tableau 3. 29, les résultats du test d'échantillonnage χ^2 permettant:

- de déterminer les séries de mesures ne présentant pas une distribution de coefficients de diffusion similaire à la série de référence. Ce choix est fonction de la valeur de χ_c qui définit de par son rattachement à l'intervalle de confiance, le nombre de coefficients de diffusion de la série testée, à fortiori de mesures, à rejeter pour espérer égaler la distribution de la série de référence. Au vu de ces résultats, les séries numérotées 2, 3, 7 et 10 ne présentent pas une distribution de D analogue à celle prise en référence.
- d'évaluer le nombre de mesures n_r à rejeter afin d'espérer égaler les deux distributions. Nous évaluons ce nombre par:

$$n_r = N(1 - \chi_c) \quad (3. 50)$$

où:

N est le nombre de mesures effectuées dans la série

N° de la série testée	χ_{exp}^2 (3.)	χ_c	« même comportement statistique que la série de référence »	n_r
1	1,625	0,991	vrai	1
2	3,722	0,881	faux	8
3	3,758	0,807	faux	12
4	2,641	0,955	vrai	1
5	2,143	0,952	vrai	1
6	1,992	0,961	vrai	1
7	2,706	0,911	faux	6
8	1,255	0,989	vrai	1
9	1,684	0,989	vrai	1
10	3,004	0,886	faux	6
11	1,464	0,983	vrai	1

Tableau 3. 29 : test de comparaison χ^2

- relevé de la fréquence des rejets

Nous avons vu que le passage du liquide dans un défaut du fil se traduit par un coefficient de diffusion faible et un coefficient de corrélation, de la linéarité de la fonction de diffusion, inférieur à 0,9. Nous effectuons une recherche dans les séries numérotées 2, 3, 7 et 10, les n_r mesures présentant les caractéristiques précédemment citées. La recherche de la période à laquelle correspondent les « résultats aberrants » le long du fil, est analogue à celle permettant de dégager la période des « enchevêtrements » au paragraphe A 2.2.3.

Chaque série fournit la période à laquelle ces mesures se sont retrouvées (Tableau 3. 30). Nous pondérons ces résultats avec le pourcentage de fil mouillé testé par ascension capillaire.

N° de la série rejetée	fil testé (%)	période (mm)
2	12,3	271 ± 23
3	11,7	226 ± 55
7	14,3	294 ± 35
10	12,3	113 ± 75

Tableau 3. 30 : estimation de la période d'un défaut

2.3. conclusions

Nous avons effectué des mesures de mouillage capillaire dynamique de PEG 400 dans un fil Polyamide 6,6 présentant des défauts périodiques. Ces défauts ou enchevêtrements découlent d'un procédé de fabrication permettant la sortie de la filière du fil PA non ensimé. Nous évaluons la périodicité de ces enchevêtrements au moyen de techniques couramment utilisées dans le milieu textile, telles que la mesure de finesse (test Uster) ou la microscopie. La période est alors évaluée à $12,5 \pm 1,5$ cm.

Les études précédemment menées relient la dynamique de mouillage capillaire, en l'occurrence, le coefficient de diffusion du liquide dans le fil, aux paramètres définissant la géométrie des interstices du fil (agencement de filament, compacité et fraction volumique de fibre). Ces notions ne peuvent être intégrées au sein d'une unique valeur de coefficient de diffusion découlant du mouillage d'une portion de fil. Elles sont néanmoins préférentiellement introduites dans une étude statistique représentative du fil basée sur une distribution elle-même statistique du coefficient de diffusion.

Nous appliquons cette étude à la recherche d'une hétérogénéité sur le multifilament PA. Nous pouvons expliquer les coefficients de diffusion anormalement bas par le passage du liquide au sein d'un enchevêtrement et relever la période à laquelle se répètent ces mesures aberrantes. Bien que les mesures d'ascension capillaire soient effectuées en continu, nous ne balayons effectivement que 15% du fil en moyenne. Cette considération permet de relativiser la période égale à $22,6 \pm 4,7$ cm fournie par la recherche statistique.

conclusions

Une étude portant sur l'agencement des filaments de la structure filamentaire nous a permis de caractériser « l'environnement interstitiel » en termes de porosité et de tailles de pores.

Nous notons une évolution de l'agencement des filaments sur la longueur du fil, due à leur non parallélité. L'ensemble des interstices généré par cette disposition est par conséquent hétérogène.

Nous avons ensuite effectué des mesures dynamiques d'ascension capillaire de liquide dans ce type de milieu textile, au moyen du système expérimental développé pour suivre l'évolution du front de montée du liquide au sein du fil (chapitre II.).

La cinétique d'ascension capillaire des liquides utilisés est celle décrite par la loi de Washburn. Nous avons constaté la proportionnalité entre h^2 (hauteur de fil mouillé) et le temps, et caractérisé l'ascension capillaire du front de liquide dans une portion de fil, au moyen du coefficient de diffusion D .

La dispersion des coefficients de diffusion reflète celle des interstices rencontrés par le liquide lors de son ascension dans le fil. Nous représentons par conséquent, de façon statistique, la cinétique de mouillage capillaire d'un liquide sur l'ensemble du fil, au moyen d'une distribution des D .

Après avoir développé une loi expérimentale quantitative, reliant les niveaux de gris au volume capillaire occupé, nous avons traduit l'étude de la dynamique capillaire dans une portion de fil, en termes de taux de saturation du liquide dans le fil. Cette notion nous permet de traiter les différents états de remplissage du fil, qui caractérisent la totalité du front de montée du liquide au sein du multifilament, et de leur faire correspondre une cinétique diffusive.

Le coefficient de diffusion du liquide dans le fil intègre également dans son expression, la taille des interstices ou rayon capillaire, et nous donne ainsi accès lors des mesures d'ascension capillaire à la distribution des rayons capillaires de la portion de fil étudiée. Cette représentation doit être complétée par des notions représentant la perméabilité du fil, qui sont traduites par la constante de Kozeny. En considérant la définition de cette constante, nous avons associé à une distribution des rayons capillaires sur multifilaments PET, un modèle de compactage théorique de type aléatoire des filaments. L'hétérogénéité des interstices a pu également être abordée lors du mouillage capillaire de PEG dans un fil PA présentant des défauts dont nous avons pu déterminer la période, en nous appuyant sur l'unicité du comportement statistique des coefficients de diffusion.

CHAPITRE III
Références Bibliographiques

références bibliographiques

- [1] J. Briant, "Phénomènes d'interface - agents de surface", Eddition technip (1989)
- [3] X. Zeng, A. Ghenaim et C. Vasseur, « Analysis of Interstices of a continuous thread by image processing techniques », International Conference on FUZZ-IEEE/IFES, Yokohama, Japan (1995)
- [4] L. Moscou et S. Lub, "Practisal Use of Mercury Porosimetry in the Study of Porous Solids", Powder Technol., **29**(1), 45-52 (1981)
- [5] A. Iskandar, « Caractérisation de l'espace poreux de roches sédimentaires par l'étude d'équilibres capillaires », Thèse, Paris (1990)
- [6] Superba, yarntester RTF 6F, France (1995)
- [7] Zellweger S. A., régularimètre USTER, Suisse, 5709 (1957)
- [8] G. W. Kaye, T. H. Laby, « Tables of Physical and Chemical Constants », Longman, London (1973)
- [9] L. Wilhelmly, Ann. Phys., **119**, 6, 177-217 (1863)
- [10] J. I. Yamaki and Y. Katayama, J. Appl. Polymer Sci., **19**, 2897-2909 (1975)
- [11] A. Walliser, « Caractérisation des interactions liquide-fibre élémentaire par mouillage », Thèse, Université de Haute Alsace (1992)
- [12] X. Flambard, « Evaluation de l'angle de contact d'une goutte sur une fibre », DEA, Université de Lille I (1993)
- [13] R. Lucas, Kolloid-Z, **23**, 15 (1918)
- [14] E. W. Washburn, « The Dynamics of Capillary Flow », Phys. Rev., **17**,, 273-283 (1921)
- [15] L. Lebart, A. Morineau et J. P. Fénelon, « Traitement des données statistiques », 2nd Edition, Dunod (1982)
- [16] Réginald, Lavoie, « Statistique appliquée », Dunod, Paris (1982)
- [17] Ceresta, "Tables Statistiques", Paris (1988)
- [18] E. Bayramli and R. L. Powell, « Impregnation Dynamics of Carbon Fiber Tows », Journal of Composite Materials, **26**, 10, 1427-1441 (1992)
K. Ghali, B. Jones and J. Tracy, Textile Res. J., **64** (2), 106-111 (1994)
- [19] J. Kozeny, Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaft, Wien, Iia, **136**, 271-306 (1927)
- [20] B. T. Aström, R. B. Pipes et S. G. Advani, « On Flow through Aligned Fiber Beds and Its Application to Composites Processing », J. Composite Materials, **26**, 9 1351-1373 (1992)
- [21] P. C. Carman, Trans. Inst. Chem. Eng., **15**, 150-166 (1937)
- [22] I. Pezron, G. Bourgain et D. Quéré, "Imbition of a Fabric", J. Colloid Interface Sci., **173**, 319-327 (1995)
- [23] H. G. Bruil et J. J. Van Aartsen, Colloid Polym. Sci., **252**, 32 (1974)
- [24] G. D. Parfitt, « Dispersion of Powders in Liquids with Special Reference to Pigments », 2nd Edition, Wiley, New York, 267-382 (1973)

- [25] J. Szekely, A. W. Newmann et Y. K. Chuang, *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 273 (1971)
- [26] H. W. Kilau et J. E. Pahlman, *Colloids Surf.*, **26**, 217 (1987)
- [27] J. E. Drummond et M. I. Tahir, «*Int. J. Multiphase Flow*, **10**, 515-540 (1984)
- [28] A. S. Sangani et C. Yao, *Phys. Fluids*, **31**, 2435-2444 (1988)
- [29] R. C. Lam et J. L. Kardos, *ASC Ann. Tech. Conf.*, **3**, 3-11 (1988)
- [30] R. E. Larson et J. J. L. Higdon, *J. Fluid Mech.*, **178**, 119-136 (1987)
- [31] E. Bayramli and R. L. Powell, « The Normal (Transverse) Impregnation of Liquids into Axially Oriented Fiber Bundles », *J. Colloid and Interface Sci.*, **138**, 2, 346-353 (1990)

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Lorsque l'on place l'extrémité d'un multifilament à la surface d'un bain de liquide mouillant, ce dernier monte spontanément dans le fil. Ce phénomène de mouillage capillaire traduit l'existence de ménisques au sein du fil, et principalement dans l'espace interstitiel, engendrant une pression définie par Laplace depuis 1806. Lorsque cette pression égale la pression gravitationnelle, le liquide atteint alors sa position d'équilibre h_e .

Nous nous sommes intéressés à la cinétique de mouillage capillaire décrite par la loi de Washburn en 1927, sous la forme d'une loi de progression diffusive $h^2 = D.t$, lorsque l'on effectue le relevé de la hauteur h atteinte par le liquide au sein du fil à un instant t , pour des hauteurs faibles par rapport à la position d'équilibre. Le coefficient de diffusion D intègre alors, à la fois les caractéristiques du liquide (γ_L , η), celles découlant des interactions fil-liquide, en l'occurrence, l'angle de contact θ à l'avancée et enfin celles relatives à « l'environnement interstitiel » du fil. Ces dernières caractéristiques sont traduites en termes de rayons capillaires, car la loi de diffusion est obtenue à partir de principes hydrodynamiques relatifs à l'écoulement laminaire de fluides dans des conduites cylindriques.

Un dispositif expérimental a été mis au point afin de suivre l'évolution de la hauteur du liquide au sein du fil en fonction du temps. Nous avons, lors de sa phase de développement, apporté un soin particulier à la mise en contact du fil et du liquide, en plongeant le multifilament dans un bain de liquide, pour étudier l'ascension de ce dernier dans la partie émergente du fil. L'observation s'effectue au moyen d'une caméra CCD dont la gestion est effectuée au moyen d'un programme développé, dans un premier temps, pour automatiser la prise des clichés décrivant l'imprégnation progressive du fil. Dans un second temps, nous traduisons ces différentes images en niveaux de gris, afin de dégager l'avancée du front de liquide dans le fil. Notre système expérimental de mesures d'ascension capillaire nous permet alors de faire l'acquisition d'une série de couples (h , t) par l'intermédiaire d'un traitement d'images traduisant le niveau de gris dans le fil parcouru par le liquide. Nous possédons ainsi pour un système fil-liquide les données de base permettant l'exploitation des principes dynamiques capillaires.

La partie expérimentale préliminaire de cette étude a montré l'hétérogénéité du milieu filamentaire considéré. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur l'observation de coupes de fil PET composé de 88 filaments élémentaires, dont le protocole expérimental

d'obtention nous garantit une configuration des monofilaments, voisine de celle existante lors des mesures d'ascension capillaire.

Nous constatons que l'agencement des filaments au sein du fil, n'est pas uniforme, et qu'il est conçu de telle sorte qu'apparaissent des interstices, de taille et de géométrie variables. La géométrie du fil ne pourra par conséquent être définie qu'à travers une représentation statistique.

De plus, ces interstices sont interconnectés. Nous possédons un outil informatique nous permettant à la fois de reconnaître les filaments sur une coupe et d'évaluer la surface de chaque interstice visualisable. Son utilisation nous a permis de caractériser « l'environnement interstitiel » en termes de porosité du fil dans les conditions pour lesquelles les mesures de mouillage dynamique capillaire sont effectuées.

Nous avons, dans un premier temps, exploité les hauteurs de liquide dans une portion de fil caractérisant la partie extrême du front de montée. Les couples de point (h, t) nous permettent de caractériser une loi diffusive et par là même d'associer à chaque système fil-liquide un coefficient de diffusion D. L'intérêt de ces mesures a résidé dans l'établissement de distributions de D sur plusieurs portions du fil, dont l'exploitation statistique nous a permis de définir pour chaque système, un comportement cinétique du phénomène de mouillage capillaire.

Dans une seconde partie, nous nous sommes attachés à expliciter la cinétique relative à la totalité du front de montée du liquide. Nous avons démontré au moyen d'un loi de comportement expérimentale de type $\log\left(\frac{N_{\text{ref}}}{N_v}\right) = K v_L$ que nous pouvons exploiter

chaque signal de mesure représenté en niveau de gris, sous la forme d'un taux de saturation du fil. L'étude de la dynamique de capillarité dans une portion de fil est ensuite traduite en termes de saturation en fonction de la hauteur et du temps de mesure. Le front de montée capillaire du liquide est associé à différents états de remplissage du fil, ce qui explique qu'il apparaisse sous la forme d'un dégradé de niveaux de gris à une hauteur et à un temps donnés. Chaque état est relié à un coefficient de diffusion obtenu directement à partir des courbes $h^2=f(t)$.

L'interprétation statistique de ces résultats, s'appuyant sur la corrélation du coefficient de diffusion avec la notion de taille affectable aux interstices, nous a permis de caractériser la distribution des rayons capillaires sur la portion de fil étudié. Notre dispositif expérimental nous permet une exploitation fine de l'ensemble des capillaires du fil.

Dans une dernière partie, nous avons étudié l'influence de l'environnement interstitiel sur la dynamique de mouillage capillaire. En effet, la notion traduisant la capacité du fil à laisser circuler à travers lui le liquide est dictée par une grandeur spécifique: la perméabilité. Cette notion intrinsèque au fil peut être représentée au moyen de la constante de Kozeny, qui intègre le chemin réellement parcouru par le liquide, la tortuosité du fil et l'agencement des filaments au sein du fil. De ce fait, derrière chacune des valeurs de coefficient de diffusion se cache l'ensemble des paramètres rattachés à la notion de perméabilité. L'interprétation statistique des coefficients de diffusion d'un

liquide donné dans un fil PET, s'appuyant sur des considérations hydrodynamiques d'écoulement de liquides dans des conduites non uniformes, nous amène à la conclusion que le fil bénéficie d'un compactage de type aléatoire. Cette interprétation statistique accordée aux coefficients de diffusion nous a permis de mettre l'accent sur les défauts propres au fil et de définir un critère nous permettant de déceler à travers une série de mesures successives d'ascension capillaire la portion de fil présentant une forte modification de son type d'agencement de filaments.

En termes de perspectives, nous pouvons signaler d'autres voies qui mériteraient d'être étudiées. Par exemple, il serait intéressant de déterminer le degré de connexion des différents interstices afin de cerner l'influence de la capillarité radiale du liquide par rapport à celle, axiale, présentée dans ce travail, et généralement décrite comme 10 à 100 fois plus rapide que la précédente. Cette constatation émane des valeurs de constante de Kozeny par mouillage capillaire dynamique, largement inférieures à celles observables lors de mouillages capillaires s'effectuant uniquement de façon perpendiculaire à l'axe du fil. Il serait en outre souhaitable d'effectuer des mesures de mouillage capillaire dynamique avec des liquides possédant des paramètres physico-chimiques différents afin de traduire un comportement préférentiel vis à vis d'un compactage donné, privilégiant la capillarité axiale ou radiale. Nous pouvons ensuite envisager d'effectuer des mesures de mouillage capillaire dynamique au moyen d'électrobalances afin de caractériser la cinétique de mouillage radiale et de quantifier de cette manière son écart avec la cinétique de capillarité axiale.

Cette étude permet à la fois, d'évaluer et de maîtriser, les deux types de capillarité pour traiter les problèmes liés à l'hétérogénéité de la surface des fibres, afin d'en décrire le mouillage capillaire.



Résumé

Du processus d'encollage, de teinture, d'imprégnation et de moulage de matériaux composites, chaque étape passe par la mise en contact d'un liquide avec une structure multifilamentaire, qui se poursuit par la migration spontanée du liquide au sein de cette structure (mouillage capillaire). La compréhension de ce phénomène permet en outre d'optimiser les procédés faisant intervenir tout type de liquide, avec la plupart des structures fibreuses.

Ce phénomène de mouillage capillaire traduit l'existence de ménisques au sein du fil, et principalement dans l'espace interstitiel, engendrant une pression qui est définie par Laplace. Lorsque cette pression égale la pression gravitationnelle, le liquide atteint alors sa position d'équilibre (capillarité statique). Nous nous sommes intéressés à la forme dynamique par le biais d'un dispositif expérimental d'observation et de mesure du front de montée de liquide au sein d'un multifilament en fonction du temps.

Nous montrons dans un premier temps, que la cinétique d'ascension capillaire suit une loi de progression diffusive, pour ensuite exploiter le coefficient de diffusion qui traduit cette cinétique de mouillage, mais qui intègre également les caractéristiques du liquide, celles émanant des interactions fil-liquide et enfin celles découlant de la structure interstitielle du fil. L'interprétation des représentations statistiques des coefficients de diffusion nous a permis, tant de façon quantitative, de caractériser la distribution des rayons capillaires d'une portion de fil, que de façon qualitative, de définir un type de compactage des filaments du fil étudié.

Mots-clés: mouillage, fil, capillaire, interstice, dynamique, diffusion, compactage.

Abstract

Every stage of yarn processing: sizing, dyeing, impregnation and casting of composite materials involve contact between a liquid and the yarn structure. Such contact proceeds by spontaneous migration of the liquid in this structure (capillary wetting). Knowledge of this phenomenon enables to improve all processes where concerning contact between a liquid and yarn structure.

This phenomenon of capillary wetting results from meniscus formed in the yarn, essentially in the interstitial area, resulting in the Laplace pressure. Equilibrium of the liquid in the yarn, or the static position, is reached when the Laplace pressure is equal to the gravitational one.

We investigated the dynamics of capillarity wetting with an experimental system certifying observation and capillary rise measurements with respect to time. First, we prove that the kinetics of capillary rise follows the law of diffusion, and secondly, the coefficient of diffusion represents the dynamics of capillarity wetting, the liquid characteristics, the fibre-liquid interactions, and also the characteristics of the interstitial area. An interpretation of statistic representations of diffusion coefficient allowed us to define the distribution of interstitial area for a small part of yarn, in terms of radius capillary. According to qualitative considerations, we defined the kind of compactage of elementary fibres in yarn.

Keywords: wetting, yarn, capillarity, interstice, dynamics, diffusion, compaction.