



**HAL**  
open science

# Morphologie de films de latex bidisperses, après séchage, à différentes échelles

François Magnin

► **To cite this version:**

François Magnin. Morphologie de films de latex bidisperses, après séchage, à différentes échelles. Chimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00575914

**HAL Id: tel-00575914**

**<https://pastel.hal.science/tel-00575914>**

Submitted on 11 Mar 2011

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

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

# **THESE DE DOCTORAT**

## **De l'Université Pierre et Marie Curie**

Spécialité :  
« Chimie et Physicochimie des Polymères »

Présenté par

**François MAGNIN**

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

**Morphologie de films de latex bidisperses,  
après séchage, à différentes échelles**

Y. Holl

L. Bocquet

E. Clément

J.C. Castaing

F. Lequeux

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur





<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I – Séchage de film de latex</b>	<b>7</b>
<b>1.1 – Généralité sur les latex</b>	<b>7</b>
1.1.1 – Historique	7
1.1.2 – Base sur la synthèse des latex	7
1.1.3 – Stabilité des latex	9
1.1.4 – Mécanisme de formation d'un film de latex	12
<b>1.2 – Temps ouvert et système bidisperse</b>	<b>15</b>
1.2.1 – Le temps ouvert	15
1.2.2 – Flocculation par déplétion	17
1.2.3 – Séchage et déplétion : Question centrale de la thèse	18
<b>Bibliographie</b>	<b>20</b>
<b>Chapitre II – Evaporation et séchage</b>	<b>21</b>
<b>2.1 – Evaporation d'un liquide simple, l'eau pure</b>	<b>21</b>
2.1.1 – Cinétique de transfert à l'interface liquide/gaz	21
2.1.2 – Cinétique de diffusion dans l'air	22
2.1.3 – Influence de la circulation d'air	24
2.1.4 – Facteurs influençant la vitesse d'évaporation	25
<b>2.2 – Mécanismes de séchage d'un fluide complexe</b>	<b>28</b>
2.2.1 – Séchage normal	29
2.2.2 – Séchage latéral	33
2.2.3 – Séchage normal/latéral ?	36
<b>Conclusion</b>	<b>38</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre III – Présentation du système</b>	<b>40</b>
<b>3.1 – Caractéristique des particules</b>	<b>40</b>
<b>3.2 – Diagramme de phase</b>	<b>42</b>
3.2.1 – Diagramme de phase expérimental	42
3.2.2 – Diagramme de phase théorique	44
<b>3.3 – Préparation des films</b>	<b>45</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre IV – Séchage du Système, échelle macroscopique</b>	<b>48</b>
<b>4.1 – Cellule de séchage</b>	<b>48</b>
4.1.1 – Description de la cellule	48
4.1.2 – calibration de la cellule de séchage à partir d'un liquide pur	50
4.1.3 – Réflexions sur les vitesses d'évaporation des films de latex	52
<b>4.2 – Morphologie macroscopique des films de latex</b>	<b>54</b>
4.2.1 – Aspect visuel des films après séchage	54
4.2.2 – Observation du séchage	57
<b>Conclusion</b>	<b>62</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>64</b>
<b>Chapitre V – Séchage du système, échelle microscopique</b>	<b>65</b>
<b>5.1 – Effet du surfactant en surface</b>	<b>65</b>
<b>5.2 – Morphologie microscopique des films de latex</b>	<b>67</b>
5.2.1 – Systèmes à surfaces riches en petites particules dures	68

5.2.2 – Domaine intermédiaire	72
5.2.3 – Domaine riche en grosses particules molles	73
<b>5.3 – Comparaison avec d’autres systèmes</b>	<b>75</b>
5.3.1 – Système petites silices dures/gros latex mous	75
5.3.2 – Système petits latex dures/grosses silices molles	76
<b>5.4 – Point sur l’absence de floculation</b>	<b>77</b>
<b>Conclusion</b>	<b>78</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>80</b>
<b><i>Chapitre VI – Discussion</i></b>	<b>81</b>
<b>6.1 – Absence de flocs en surface</b>	<b>81</b>
6.1.1 – Pression de déplétion vs pression capillaire	81
6.1.2 – Impact du mécanisme de séchage	83
<b>6.2 – Trous en surface</b>	<b>85</b>
6.2.1 – Quel est le rôle des contraintes internes ?	85
6.2.3 – Vérification du mécanisme proposé	87
<b>6.3 – Surface Plate</b>	<b>92</b>
<b>Conclusion</b>	<b>93</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>95</b>
<b><i>Conclusion</i></b>	<b>96</b>
<b><i>Annexe 1 – Microscopie à Force Atomique</i></b>	<b>98</b>
<b>A1.1 – Principe de base de l’AFM</b>	<b>98</b>
<b>A1.2 – Pointe et cantilever</b>	<b>99</b>
<b>A1.3 – Les modes d’imageries</b>	<b>99</b>
A1.3.1 – Mode contact	99
A1.3.2 – Mode tapping	100
<b><i>Annexe 2 – Principe de la profilométrie laser</i></b>	<b>101</b>
<b>A2.1 – Principe de l’aberration chromatique</b>	<b>101</b>
<b>A2-2 – Principe de mesure du capteur</b>	<b>101</b>
<b><i>Annexe 3 – Calcul du diagramme de phase</i></b>	<b>103</b>
<b>A3.1 – Energie libre</b>	<b>103</b>
<b>A3.2 – Potentiel chimique et pression osmotique</b>	<b>104</b>
<b>A3.3 – Détermination du diagramme de phase</b>	<b>104</b>

## Introduction

Les revêtements de surface ou « coating » en anglais sont un domaine économique important de l'industrie chimique et nécessitent une constante évolution technologique pour faire face aux besoins actuels : protection des surfaces, décoration, antirouille, antisalissures ou revêtements dit « intelligents », ils sont présent partout. Parmi les différents constituants d'un film, l'un des composants clefs est le liant assurant la formation d'un film continu. Depuis déjà de nombreuses années les contraintes écologiques ont imposées l'utilisation de latex synthétiques (particules polymérisées en suspension dans l'eau) en remplacement de polymères dissous dans des solvants organiques, dont les vapeurs, au cours du séchage, s'évaporaient dans l'atmosphère.

Cependant ces latex synthétiques, malgré leurs avantages écologiques, présentent certains inconvénients par rapport à leurs prédécesseurs au niveau du séchage. Le temps de formation du film continu, par exemple, est un paramètre important à contrôler dans le secteur des revêtements en fonction des types d'applications. Avec les solvants organiques il était possible d'ajuster ce temps en choisissant judicieusement le solvant, au contraire dans le cas des latex synthétiques, le solvant est toujours de l'eau dont la vitesse d'évaporation est une constante (pour des conditions climatiques données bien entendu). D'autres paramètres tels que la rhéologie, ou les mécanismes de séchage se démarquent entre les deux types de systèmes.

Le contrôle des paramètres de tels systèmes a été largement étudié par un grand nombre d'équipes de recherche. On trouve notamment des études sur la limitation de l'évaporation par ajout de tensioactifs particuliers<sup>1</sup> ou déposition de monocouche d'alcool lourd en surface des films<sup>2</sup>. Peters et al<sup>3</sup>, de leurs côtés, ont travaillé sur le contrôle de la rhéologie en mélangeant des latex de deux tailles différentes. C'est à partir des travaux de cette dernière équipe que nous avons démarré notre étude.

---

<sup>1</sup> Overbeek, A.; Buckmann, F.; Martin, E.; Steenwinkel, P.; Annable, T. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *48*, 125-139.

<sup>2</sup> Barnes, G. T. (1986). "The Effects of Monolayers on the Evaporation of Liquids." *Advances in Colloid and Interface Science* **25**(2): 89-200.

<sup>3</sup> Peters, A.; Overbeek, G. C.; Buckmann, A. J. P.; Padget, J. C.; Annable, T. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *29*, 183-194.

L'emploi de latex bidisperses dans les revêtements permet de travailler à des viscosités plus faibles à même concentration que l'équivalent monodisperse. Cependant l'utilisation de tels systèmes peut entraîner des hétérogénéités qui peuvent nuire à l'aspect visuel du film (formation de flocs par déplétion par exemple). De plus, les mécanismes de séchage et de formation des films peuvent donner lieu à des morphologies particulières en fonction des propriétés physico-chimiques des latex impliqués dans le mélange. Dans un mélange on ne sait notamment pas ce qui va à la surface et on ne dispose pas d'informations sur la rugosité finale et ce quelque soit l'échelle. Ces questions sont importantes pour les propriétés de surface des films : brillance, salissure, adhésion, frottement....

Dans le cadre de notre étude nous avons choisi deux types de particules aux propriétés mécaniques et de tailles différentes, l'un composé de particules dures et petites l'autre molles et grosses. L'étude proprement dite porte sur l'observation à différentes échelles de morphologies de films, obtenus à partir de mélanges des deux latex. La gamme d'échelle s'étend de l'œil nu à l'échelle microscopique.

Le premier chapitre de cette thèse propose un rappel des définitions principales d'un latex : synthèse, stabilisation, caractéristiques physico-chimiques ainsi que les différentes étapes de formation d'un film. Les particularités du comportement des systèmes bidisperses sont également discutées. Dans une deuxième partie nous présenterons les mécanismes d'évaporation de l'eau : dans un système pur (eau pure) puis dans un système complexe (suspension de latex). Le troisième chapitre présente les deux systèmes de latex en détail et le diagramme de phase de floculation par déplétion, caractéristique des systèmes bidisperses. La quatrième partie est une revue des morphologies observées à l'échelle macroscopique. Le chapitre V rassemble les observations faites à l'échelle microscopique. Enfin le dernier chapitre propose et discute différents mécanismes pour expliquer les morphologies observées.

# Chapitre I – Séchage de film de latex

## 1.1 – Généralité sur les latex

Dans ce chapitre nous allons présenter les caractéristiques d'un latex, ses principales utilisations, sa synthèse, ainsi que les différentes définitions qui s'y rapportent. Puis nous reviendrons sur les origines pratiques du sujet et ses problématiques physico-chimiques.

### 1.1.1 – Historique

Qu'est ce qu'un latex ? Keddie, dans une revue très complète dans ce domaine <sup>1</sup>, les définit simplement : Un latex est une suspension colloïdale aqueuse de particules de polymère (généralement sphériques). Le nom latex provient du mot latin signifiant liqueur <sup>2</sup>, il fut adopté au XVIIe siècle pour désigner le suc de certaines plantes comme l'hévéa dont la sève « cahuchu » est le latex naturel. Ces latex étaient utilisés par les mayas et les aztèques pour la confection de balles d'un jeu très populaire chargé de symbolisme religieux, ils étaient en effet considérés comme le « sang du monde » et étaient offerts aux dieux. Ils étaient également utilisés comme préparations médicinales, imperméabilisant pour les vêtements et même pour la confection de bottes rudimentaires <sup>3</sup>. Les latex synthétiques ont été développés afin de se substituer au caoutchouc naturel pour les pneumatiques pendant la première et la seconde guerre mondiale, périodes pendant lesquelles l'approvisionnement en latex naturel était difficile.

Aujourd'hui la majorité des latex est utilisée dans l'industrie des pneumatiques, les adhésifs, les papiers, les textiles, plus récemment dans les applications biomédicales et, dans le cas qui nous intéresse dans cette étude, dans la formulation des revêtements et peintures comme liant. De part leur nature aqueuse ils constituent un substitut de choix pour remplacer les peintures à base de solvants organiques, nocifs pour l'environnement.

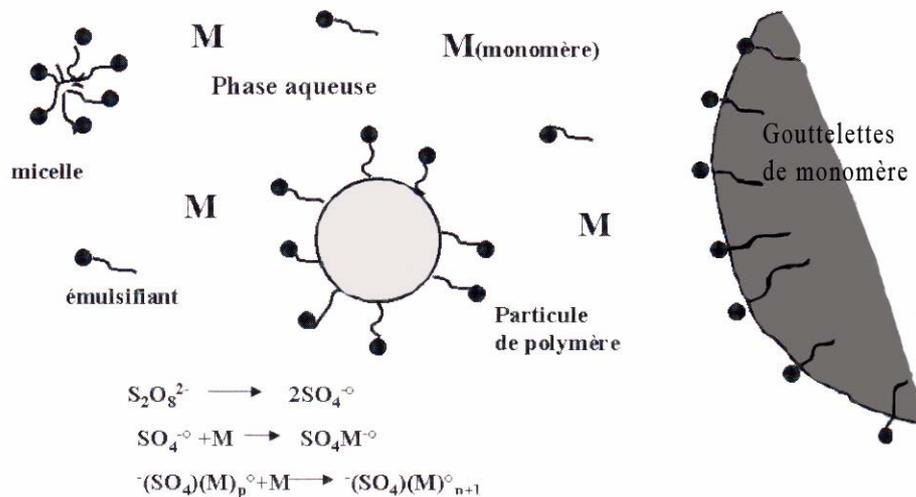
### 1.1.2 – Base sur la synthèse des latex

La synthèse des latex s'effectue par le biais d'une polymérisation en émulsion, mise au point dans les années 20 et 30 en Allemagne et au Etats-Unis <sup>4</sup>. Cette dernière met en jeux des monomères hydrophobes, un amorceur hydrosoluble, des tensioactifs et de l'eau, bien évidemment le système de départ est une émulsion. La polymérisation par émulsion présente plusieurs avantages : fort taux de polymérisation, formation de polymères de grandes masses moléculaires, pas de solvants organiques et facilité de manipulation du produit final étant donné sa faible viscosité. Enfin cette méthode permet de synthétiser des particules de tailles variées de la dizaine de nanomètres à plusieurs centaines de microns.<sup>5</sup>

La polymérisation par émulsion se divise en trois étapes plus ou moins bien délimitées en fonction du monomère utilisé.

- Etape 1 : Nucléation des particules

Les composants du milieu sont initialement de l'eau, des émulsifiants, des monomères dispersés en gouttelettes (après une étape d'émulsification) et des amorceurs hydrosolubles. La production de radicaux commence par la décomposition de l'amorceur par voie thermique ou chimique ou suite à l'addition d'un activateur. Des particules se forment alors, dont le nombre et la taille vont en augmentant. La nucléation s'arrête lorsque la quasi-totalité du tensioactif introduit couvre la surface des particules formées. La Figure 1 présente l'organisation schématique du système au début du processus.<sup>6</sup>



**Figure 1 - Schéma montrant l'organisation des polymères au début du processus de synthèse.**

- Etape 2 : Période stationnaire

Au cours de cette étape, le monomère diffuse depuis les gouttelettes au travers de la phase aqueuse vers les particules de polymère formées durant l'étape de nucléation. Cette étape est appelée régime de croissance, la polymérisation se déroule exclusivement dans les particules gonflées de monomères et à vitesse constante. Cette étape s'arrête avec la disparition des gouttelettes et correspond à une conversion de l'ordre de 10 à 40%. Le monomère est principalement situé dans les particules, une faible quantité pouvant subsister dans la phase aqueuse en fonction de sa polarité et de sa solubilité.

- Etape 3 : Fin de polymérisation

La polymérisation se poursuit dans les particules jusqu'à épuisement du monomère. Le nombre de particules étant constant et la quantité de monomère diminuant la vitesse diminue.

On peut cependant observer dans certains cas une augmentation brutale de la vitesse en raison de l'effet de gel causé par l'augmentation de la viscosité interne des particules qui entraîne un fort ralentissement de la terminaison des macroradicaux. Cette étape s'étale de 40 à 100% de conversion, la limite inférieure dépendant fortement de la solubilité du monomère dans son polymère. La Figure 2 présente le taux de conversion et la vitesse de polymérisation en fonction du temps dans le cas d'une polymérisation par émulsion.<sup>6</sup>

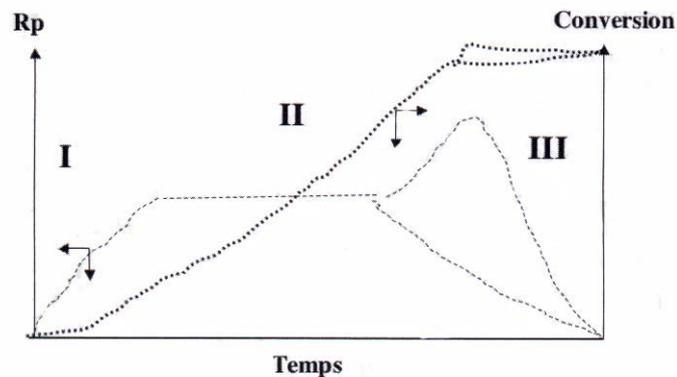


Figure 2 - Taux de conversion et vitesse de polymérisation en fonction du temps dans le cas d'une polymérisation par émulsion.

### 1.1.3 – Stabilité des latex

La stabilité des suspensions colloïdales provient de différentes interactions qui agissent à plus ou moins longue distance.

- Les forces de Van der Waals

Ces forces attractives sont dues à la différence de polarisabilité électronique entre la phase dispersée et la phase dispersante. Les contrastes de polarisabilité se mesurent à l'aide de la constante de Hamaker qui a la dimension d'une énergie. Pour les latex usuels cette constante vaut seulement 1 ou 2 fois l'énergie d'agitation thermique  $kT$ .<sup>7</sup> Les forces de Van der Waals ne sont donc significatives que quand les particules sont très proches (en dessous de 10nm).

- Interactions hydrophobes

Les particules de polymère qui composent les latex sont pourvues de nombreux groupes apolaires ( $CH_2$ , etc...). Les particules ne participant pas aux liaisons hydrogènes, l'insertion de celle-ci dans l'eau a un certain coût en énergie. Lorsque deux particules se rencontrent, l'eau qui les sépare est expulsée, et l'aire d'interface entre l'eau et le solide hydrophobe est réduite ; l'agrégation des particules est donc favorisée. Une fois en contact l'énergie d'adhésion entre deux particules est extrêmement forte, de l'ordre de 1000  $kT$ .

- Interactions d'hydratation

Les particules de latex portent pratiquement toutes, à leur surface, des groupes ionisables (CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>) ou polaires (OH, NH<sub>2</sub>). Ces groupes s'hydratent spontanément. Pour amener deux particules en contact il faut donc expulser les molécules d'eau d'hydratation. Le coût estimé de cette énergie dépend de la densité de groupe et est de l'ordre de 750 kT.<sup>7</sup> Cette variation d'énergie étant comparable aux énergies d'interactions hydrophobes on comprend qu'en fonction de la densité de groupe en surface les particules puissent se coller spontanément ou au contraire résister à l'agrégation.

- Pression osmotique des contre-ions, potentiel DLVO

En solution dans l'eau les particules sont ionisées et chaque particule est entourée d'une atmosphère ionique formée par les contre-ions des groupes de surface. Lorsque les particules se rapprochent, ces atmosphères se recouvrent, et la région de recouvrement a une pression osmotique supérieure à celle du reste de la solution aqueuse. Cette pression s'oppose au recouvrement et crée ainsi une répulsion à distance entre les particules. Ce potentiel est dit DLVO du nom de plusieurs chercheurs : Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek. La force répulsive des contre-ions joue un rôle majeur dans la stabilité des latex puisque sa portée est très grande. On l'appelle longueur de Debye, elle s'exprime sous la forme :

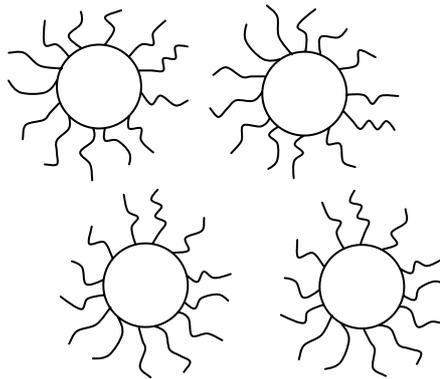
$$l_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{2N_a e^2 I}} \quad (1)$$

Où  $\varepsilon_0$  est la perméabilité du vide,  $\varepsilon_r$  la perméabilité du milieu,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $e$ , la charge de l'électron et  $I$ , la force ionique.

L'ordre de grandeur de cette force est d'une dizaine de kT et d'une portée d'environ 3Å pour une concentration de 1 molaire.<sup>7</sup>

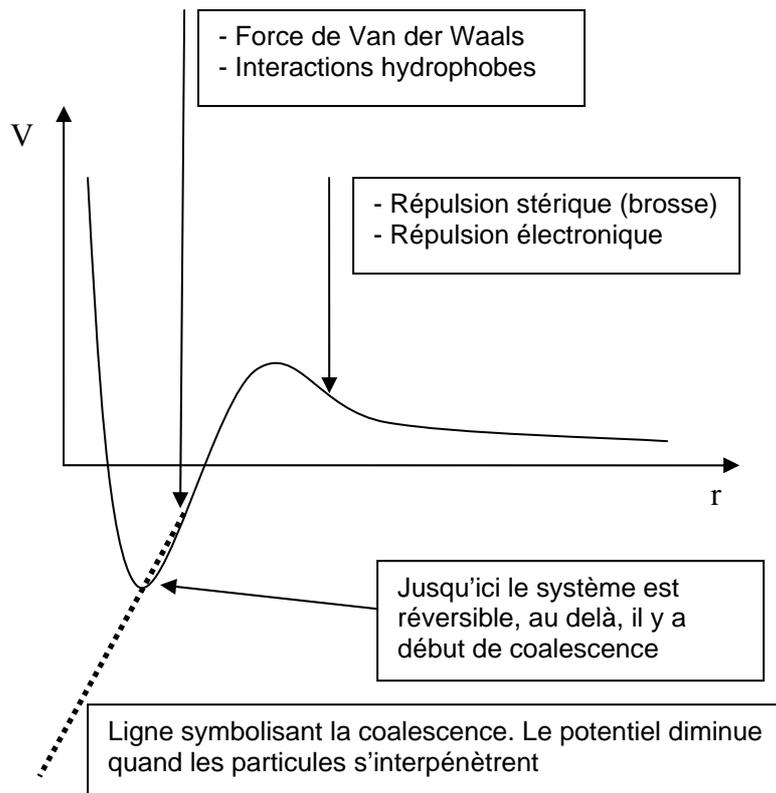
- Pression osmotique de macromolécules adsorbées ou déployées

Afin de stabiliser les particules de latex dans l'eau on utilise des groupes fonctionnels hydrophiles qui sont reliés à des séquences de polymère hydrophobe constituant le cœur de la particule. Ces groupes sont généralement carboxyliques, sulfoniques ou des groupes d'amines tertiaires.<sup>8</sup> Ces séquences hydrophiles peuvent se déployer dans la solution aqueuse qui entoure chaque particule. Elles contribuent alors aux interactions entre particules, soit comme « pare-chocs » soit comme « adhésif ». La Figure 3 présente des particules de latex avec leurs groupes hydrophiles déployés.



**Figure 3 - Les particules de latex sont recouvertes de groupes hydrophobes.**

Ainsi la stabilité colloïdale des latex est assurée par un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals, les interactions hydrophobes et d'hydratation, la pression osmotique des contre-ions et celle des groupes hydrophiles. On appelle la somme de ces composantes le potentiel d'interaction total. Il est schématisé sur la Figure 4.

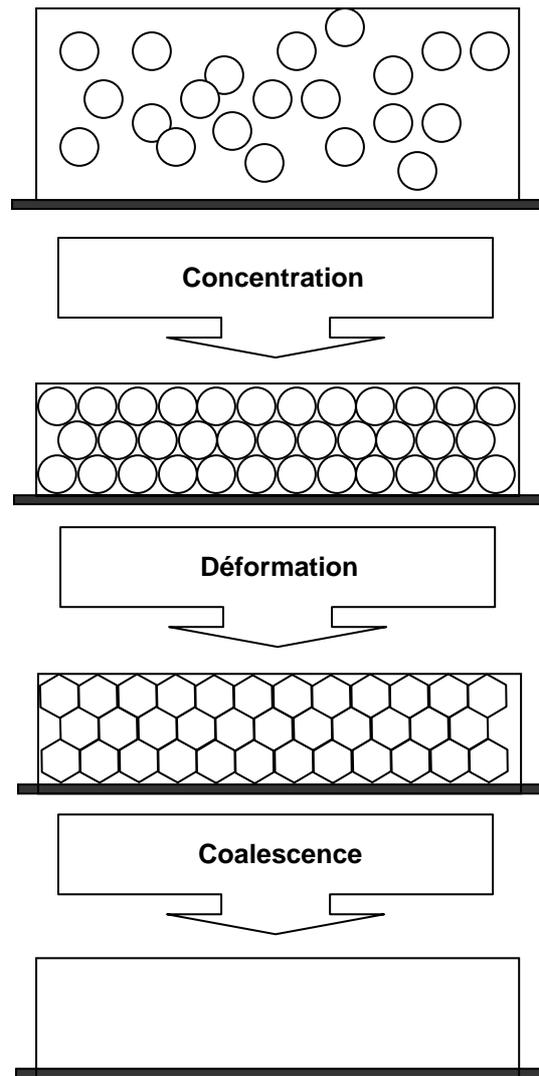


**Figure 4 - Récapitulatif des différentes interactions existantes entre les particules.**

Bien évidemment il existe une limite à la stabilité colloïdale, c'est la Concentration Critique de Coagulation (CCC), elle se définit comme la concentration en électrolyte de la solution quand le potentiel d'interaction est égal à zéro. Ainsi au cours de l'évaporation de l'eau la concentration en électrolyte augmente et le latex passe d'une dispersion stable à un système coagulé alors que la concentration en électrolyte passe la CCC. L'équilibre du potentiel d'interaction total se déplace, les forces d'attraction de Van der Waals supplantent les répulsions électrostatiques et/ou stériques. Si les particules sont au contact assez longtemps à forte concentration, la coalescence (voir définition plus loin) commence et la coagulation est irréversible.

#### **1.1.4 – Mécanisme de formation d'un film de latex**

Une suspension de latex déposée sur un substrat est sujette à l'évaporation de l'eau et une fois sèche forme un film continu. Traditionnellement, on distingue trois étapes successives dans la formations des films de latex : la concentration, la déformation des particules, la coalescence (Cf. Figure 5).<sup>9</sup>



**Figure 5 - La formation d'un film de latex à partir d'une suspension colloïdale se déroule en trois étapes.**

- La concentration

Au cours de cette étape l'évaporation de l'eau entraîne la concentration des particules jusqu'à ce que celles-ci s'empilent. L'empilement compact peut être ordonné (74% du volume) ou aléatoire (64% du volume). Une condition importante pour générer de l'ordre est que la répulsion des particules demeure élevée à faible distance.

- La déformation des particules

Lorsque les particules sont en contact et que le séchage se poursuit, des forces apparaissent et assurent la compression de l'assemblage de particules de telle sorte qu'elles perdent leur forme sphérique et se transforment alors en polyèdre dont l'empilement remplit l'espace. On a donc une compétition entre déformation et pression. Si les particules sont indéformables on a alors entrée d'air et si au contraire elles sont déformables, on a formation d'un film continu. Le module élastique des particules est alors le facteur déterminant. Comme

ce module dépend de la température, on définit une Température Minimale de Formation d'un Film (TMFF) proche de la température de transition vitreuse du polymère. Dans cette étape de déformation la densité de polymère est proche de 100%. Vue de coupe, les particules dessinent une structure en nid d'abeilles. A ce stade, le film est transparent et sec mais les particules sont toujours séparées par une interface nette.

Avant de passer à l'étape suivante il est intéressant d'approfondir un peu la définition de la TMMF. Eckersley et al définissent la TMFF comme « la température minimum à laquelle un film de latex déposé devient continu et transparent. En dessous de ce point critique le latex sec est opaque et poudreux ». <sup>10</sup> Winnick et al en donnent une définition similaire, ils font cependant la distinction entre le point de craquage (la température minimum à laquelle le latex devient continu et sans craquements) et la température minimum à laquelle la turbidité disparaît. Selon eux le point de transparence est à une température légèrement plus basse. <sup>11</sup> Alors que le point de craquement indique la limite d'adhésion des particules entre elles, le point de transparence indique que la taille moyenne des vides est en dessous de la longueur d'onde de la lumière visible. La TMMF se mesure à l'aide d'un banc métallique auquel on applique un gradient de température et sur lequel on dépose une suspension de latex à sécher. La TMMF est une grandeur importante qui détermine la température minimum à laquelle on peut utiliser un latex, elle est communément mesurée dans l'industrie des revêtements. Pour exemple, la Figure 6 présente deux films de latex de TMMF et Tg très différentes, à droite un film de latex styrène-butadiène (Tg ~12°C) mou à température ambiante et à gauche un film à base de particules de polystyrène (Tg~100°C) dures à température ambiante et qui ne peut donc former un film continu.



**Figure 6 - Film de latex, de Tg inférieure à la température ambiante (droite) et de Tg supérieure à la température ambiante (gauche)**

- La coalescence

Si les conditions de température et la structure des particules le permettent, les macromolécules vont diffuser d'une particule vers les voisines, à travers les interfaces. Les particules perdent leur individualité en même temps que les interfaces s'estompent. Au terme de ce processus on obtient un film continu et homogène. Strictement parlant la coalescence désigne la perte d'individualité de deux objets qui se réunissent en un seul. Cependant il arrive que les interfaces ne soient pas toujours effacées et qu'il existe donc une mémoire des particules. Les groupes hydrophiles, en surface des particules, gardent leurs formes ou forme de petits agrégats, par exemple si les films sont recuits à  $T \gg T_g$ .<sup>12</sup>

## 1.2 – Temps ouvert et système bidisperse

### 1.2.1 – Le temps ouvert

Comme nous l'avons vu les latex jouent un rôle majeur dans les peintures et les revêtements comme liant et constitue un substitut de choix aux liants à base de solvants organiques. Cependant les latex présentent un inconvénient majeur, celui de la durée de leur temps ouvert. Avant toute chose le temps ouvert peut se définir de façon très simple : C'est le temps pendant lequel on peut travailler une peinture appliquée sans que cela se traduise par des irrégularités d'aspect visuel une fois le film sec. La Figure 7 présente une illustration du temps ouvert : on applique une peinture à différents intervalles de temps et on observe les irrégularités à l'œil au niveau des zones de recouvrement. Dans le cas de peintures à base de solvants organiques le temps ouvert est de l'ordre de 30 minutes environs alors qu'il n'est que de 5 minutes dans le cas d'une peinture formulée à base de latex. L'objectif primaire de la thèse était donc de comprendre les origines physico-chimiques du temps ouvert puis d'essayer de l'optimiser.

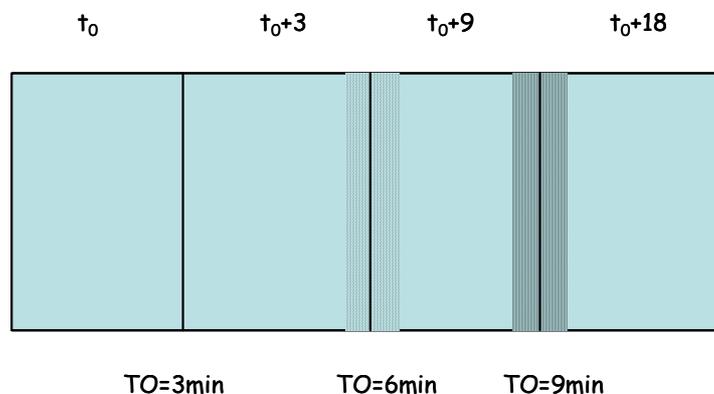
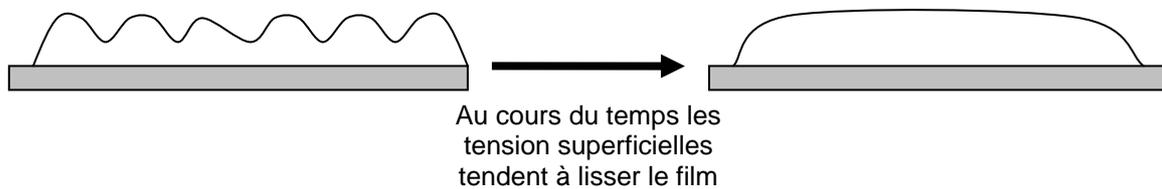


Figure 7 - Schéma illustrant la mesure du temps ouvert par application successive de couches de peinture qui se recouvrent.

D'où viens le temps ouvert ? Lorsqu'un film de latex sèche, l'eau s'évapore et la concentration des particules augmente. La viscosité de la suspension s'accroît, ce qui entraîne à partir d'une certaine valeur, une difficulté de manipulation du revêtement et donc des non uniformités résiduelles. La question clef du temps ouvert est donc principalement une question de rhéologie : lorsqu'on tente de retoucher la suspension avec un pinceau fraîchement trempé par exemple, les particules de la phase concentrée vont-elles se redisperser convenablement ? Il existe aussi, comme le montre la figure, des problématiques de tendu de la peinture. En effet lorsque le pinceau repasse sur la peinture fraîche des « rides » apparaissent en surface, au cours du temps ces rides vont tendre à disparaître sous l'effet des tensions superficielles du film qui tendent à le lisser. Il s'en suit donc une compétition entre la vitesse de séchage qui rend le film de plus en plus visqueux et la vitesse de tendu du film.



Il existe également des problèmes de cinétique de diffusion de l'eau au travers du film, le lecteur curieux de ces questions peut se référer à la thèse d'Imke Ludwig.<sup>13</sup>

L'idée est donc de garder la suspension la moins visqueuse possible toute au long du séchage. Certaines équipes de recherche ont travaillé sur l'ajout d'oligomère particulier permettant une viscosité minimale même après évaporation de l'eau<sup>14</sup> ou sur des épaississants associatifs particuliers.<sup>15</sup> D'autres publications nous apprennent qu'il est possible d'optimiser la rhéologie d'une suspension colloïdale. Peters et al ont mesuré sur différents paramètres dont la rhéologie, les effets d'un mélange bidisperse par rapport à une suspension monodisperse.<sup>16</sup> La Figure 8 montre les courbes de viscosité relative obtenues en fonction de la fraction volumique globale. Ces courbes montrent qu'à même fraction volumique le mélange bidisperse est moins visqueux qu'une solution monodisperse de l'un ou l'autre des constituants.

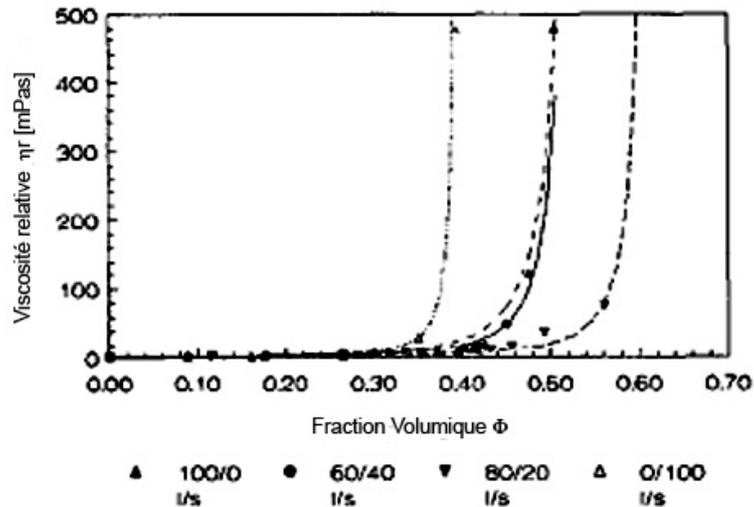


Figure 8 - Viscosité relative de mélanges de particules de tailles différentes.

De tels systèmes semblent donc être intéressants dans les problématiques de temps ouvert de part leur faible viscosité par rapport aux suspensions monodisperses à même concentration. Elles peuvent cependant devenir un problème pour l'application dans les revêtements du fait de phénomène de floculation par déplétion.

### 1.2.2 – Floculation par déplétion

La floculation par déplétion est un phénomène qui se manifeste dans le cas de systèmes bidisperses. Il est bien connu dans le cas de mélanges polymère-colloïdes.<sup>17</sup> Le phénomène de déplétion s'explique avec un argument simple de volume exclu. Si on considère un système colloïde-polymère, il existe autour des colloïdes un volume exclu dans lequel les centres de masse des polymères ne peuvent pénétrer (Cf. Figure 9). Cette zone est de la taille d'un rayon de polymère. Si la concentration en polymère est suffisamment importante et si deux colloïdes sont assez proches, l'hétérogénéité de pression osmotique autour des deux particules engendrée par la présence des polymères entraîne une floculation.

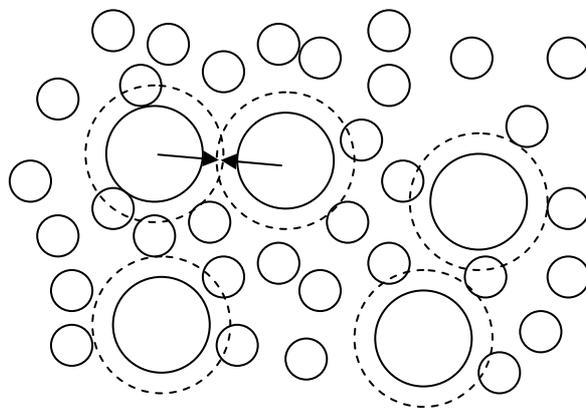


Figure 9 - Illustration de la floculation par déplétion dans un système bidisperse

Dans le cas d'un système colloïdes-colloïdes on observe le même phénomène. Un grand nombre de travaux traitent de la floculation par déplétion, autant du point de vue expérimental<sup>18</sup> que théorique.<sup>19,20</sup> Nous reviendrons dans le chapitre III sur la théorie et les calculs que nous avons effectués.

La floculation par déplétion entraîne une séparation de phase du système. On peut donc tracer pour un système donné un diagramme de phase ternaire, fraction volumique de grosses particules, fraction volumique de petites et fraction d'eau. On obtient alors un diagramme du type de la Figure 10. Sur celle-ci nous avons représenté la limite de déplétion, en dessous de cette concentration le système est homogène, au dessus il y a séparation de phase. Nous avons aussi placé la ligne d'empilement compact aléatoire et la ligne finale du film sec.

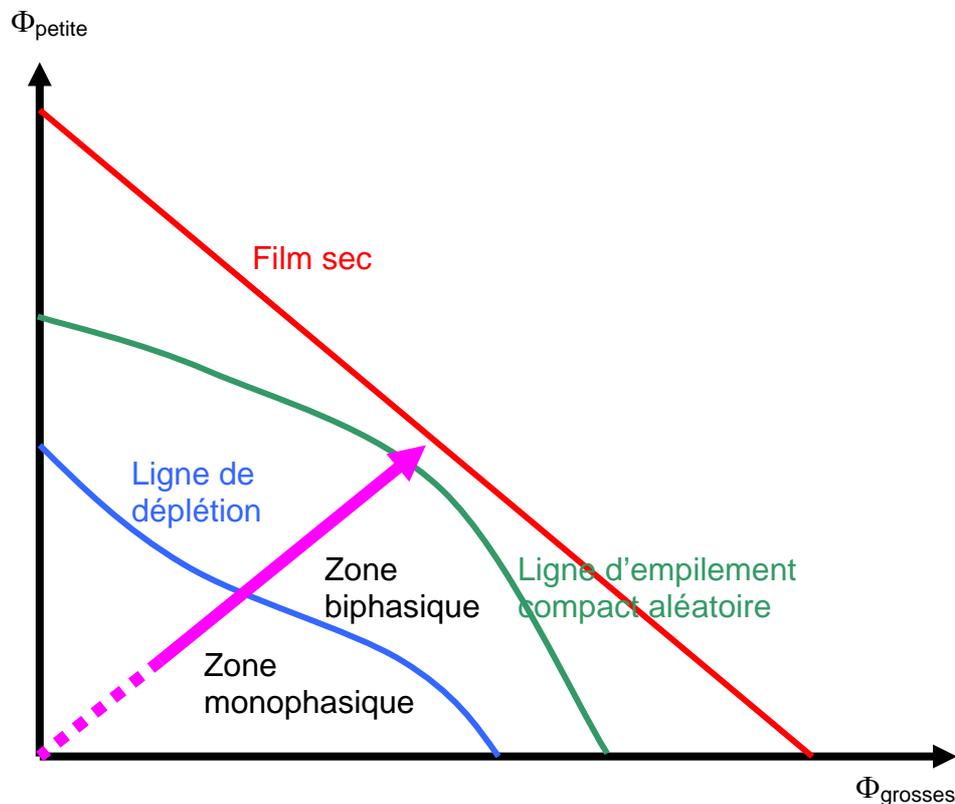


Figure 10 - Diagramme de phase d'un système bidisperse, la flèche représente un chemin de séchage.

### 1.2.3 – Séchage et déplétion : Question centrale de la thèse

La flèche sur la figure représente la ligne de séchage, à la concentration initiale (début de la flèche pleine) la solution commence à s'évaporer, la concentration augmente alors sans changer la proportion relative des deux systèmes colloïdaux. La problématique première du sujet consistait donc à répondre à la question suivante : Quelles sont les conséquences au niveau morphologique de la traversée de la zone de déplétion au cours du séchage ? On

pourrait supposer que dans le cas d'une vitesse rapide de séchage, la séparation de phase n'aurait pas le temps de s'opérer laissant un film homogène. A contrario on pourrait penser qu'une vitesse de séchage plus lente permettrait au système de flocculer entraînant des hétérogénéités de surface nuisibles aux propriétés optiques d'un revêtement. L'équipe de Haw et al<sup>21</sup> sur des systèmes colloïdes-polymères, avait observé des changements de phase au cours du séchage de suspensions colloïdales.

Avant de proposer une réponse, une meilleure compréhension des mécanismes d'évaporation et de séchage est nécessaire afin de cerner les paramètres clefs et de les contrôler.

## **Bibliographie**

- (1) Keddie, J. L. *Materials Science & Engineering R-Reports* **1997**, *21*, 101-170.
- (2) *Dictionnaire Larousse*, 1990.
- (3) Institut de Formation du Cahoutchouc.
- (4) Daniel, J.-C. In *Les latex Synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications*; Lavoisier, Ed., 2006.
- (5) Sugimoto, T. In *Fine particles Synthesis, characterization and mechanisms of growth*; Inc., M. D., Ed.: New-York, 2000; Vol. 92.
- (6) Pichot, C. In *Les latex synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications*; Lavoisier, Ed., 2006.
- (7) Cabane, B. In *Les Latex Synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications*; Lavoisier, Ed., 2006.
- (8) Padget, J. C. *Journal of Coatings Technology* **1994**, *66*, 89-105.
- (9) Holl, Y. In *Les Latex Synthétiques : Elaboration, Propriétés, Applications*, 2006.
- (10) Eckersley, S. T.; Rudin, A. *Journal of Coatings Technology* **1990**, *62*, 89-100.
- (11) Winnik, M. A.; Wang, Y. C.; Haley, F. *Journal of Coatings Technology* **1992**, *64*, 51-61.
- (12) Chevalier, Y.; Pichot, C.; Graillat, C.; Joanicot, M.; Wong, K.; Maquet, J.; Lindner, P.; Cabane, B. *Colloid and Polymer Science* **1992**, *270*, 806-821.
- (13) Ludwig, I. In *Institut für Thermische Verfahrenstechnik*; Universität karlsruhe: karlsruhe, 2006.
- (14) Overbeek, A.; Buckmann, F.; Martin, E.; Steenwinkel, P.; Annable, T. *Progress in Organic Coatings* **2003**, *48*, 125-139.
- (15) Reuvers, A. J. *Progress in Organic Coatings* **1999**, *35*, 171-181.
- (16) Peters, A.; Overbeek, G. C.; Buckmann, A. J. P.; Padget, J. C.; Annable, T. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *29*, 183-194.
- (17) Poon, W. C. K. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2002**, *14*, R859-R880.
- (18) Vanduijneveldt, J. S.; Heinen, A. W.; Lekkerkerker, H. N. W. *Europhysics Letters* **1993**, *21*, 369-374.
- (19) Velasco, E.; Navascues, G.; Mederos, L. *Physical Review E* **1999**, *60*, 3158-3164.
- (20) Poon, W. C. K.; Warren, P. B. *Europhysics Letters* **1994**, *28*, 513-518.
- (21) Haw, M. D.; Gillie, M.; Poon, W. C. K. *Langmuir* **2002**, *18*, 1626-1633.

## Chapitre II – Evaporation et séchage

Le chapitre précédent a permis de bien présenter les différentes étapes de la formation d'un film de latex ; Concentration, déformation des particules et coalescence. Les deux derniers points ayant été traité plus haut, ce chapitre s'intéresse de plus près au phénomène de concentration. L'augmentation de la concentration d'une suspension a lieu sous l'effet de l'évaporation de l'eau, le problème sera donc présenté en deux parties. Tout d'abord l'étude de l'évaporation d'un liquide simple, l'eau pure, permettra de comprendre le mécanisme d'évaporation proprement dit et de mettre en avant les paramètres qui la contrôlent. Dans un deuxième temps une analyse de l'évaporation d'un liquide complexe, une suspension de latex, permettra d'explicitier les processus de séchage caractéristiques de ce type de suspension.

### 2.1 – Evaporation d'un liquide simple, l'eau pure

Toute suspension colloïdale laissée à l'air libre subit un phénomène d'évaporation. Celui-ci est responsable de l'augmentation de la concentration de la solution qui permet, une fois toute l'eau évaporée, la formation d'un film continu. Les premières études sur l'évaporation de l'eau remontent au XIXème siècle mais le sujet constitue toujours aujourd'hui un axe important de la recherche. En effet, qu'il s'agisse du séchage de suspensions de tout type ou tout simplement du stockage de l'eau en général, l'évaporation est un facteur économique de premier ordre pour l'industrie et les gouvernements.

Nous présenterons en premier lieu une analyse des différents mécanismes de l'évaporation de l'eau pure puis une revue des paramètres les plus influents suivra.

#### 2.1.1 – Cinétique de transfert à l'interface liquide/gaz

En 1803, Dalton observe que la vitesse d'évaporation est proportionnelle à la surface<sup>1</sup> et à la différence de pression partielle entre la surface du liquide et l'environnement.

En 1882 Hertz utilise la théorie cinétique des gaz afin de montrer qu'il existe une valeur limite à la vitesse d'évaporation. Pour ce faire il part du principe que la vitesse absolue d'évaporation doit être égale à la vitesse absolue de condensation. Il aboutit à la formule suivante :

$$v = A(RT / 2\pi M)^{1/2} C^{eq} \quad (1)$$

Où : *A* : Constante géométrique (sans unité), *A*=1  
*R* : Constante de Rydberg  
*T* : Température  
*M* : Masse moléculaire  
*C<sup>eq</sup>* : Concentration à l'équilibre dans la phase vapeur  
*V* : la vitesse d'évaporation en g/m<sup>2</sup>s

Suite aux travaux de Hertz, Knudsen propose en 1915 l'ajout d'un facteur correctif empirique  $\alpha$  et écrit la formule suivante :

$$v = A\alpha(RT / 2\pi M)(C^{eq} - C) \quad (2)$$

Où :  $\alpha$  : Coefficient empirique d'évaporation  
 $C$  : Concentration à l'infini  
 $C^{eq}$  : Concentration de vapeur à l'équilibre

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Herz-Knudsen. Tous les paramètres en sont normalement connus ou mesurables excepté le coefficient d'évaporation  $\alpha$ . De nombreux travaux<sup>2</sup> ont été menés dans le but de déterminer  $\alpha$ , les valeurs rapportées se trouvent dans la gamme  $1 - 10^{-3}$  !

Si on veut se donner une idée de l'ordre de grandeur de la vitesse d'évaporation, on peut calculer une vitesse caractéristique en utilisant les valeurs du Tableau 1.

Csat	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Kg m}^{-3}$
M	$3 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$
T	$298^\circ\text{K}$

**Tableau 1 - Valeurs nécessaires au calcul de v. Ces valeurs sont prises comme valeurs standard**

En supposant que  $\alpha=1$ , on trouve alors une valeur de l'ordre de  $3 \cdot 10^{15} \text{ Kg.m}^2.\text{s}^{-1}$ . Alors que, en pratique, les vitesses typiques pour un échantillon dans l'air ambiant sont de l'ordre de  $10^{20}$  fois inférieur. Ce modèle ne semble donc pas approprié pour une application réelle.

La vitesse d'évaporation donnée par ce modèle est très éloignée des valeurs réelles. La raison en est que, dans cette équation, on considère que les molécules s'échappent de l'interface dans un vide parfait. Dans le cas réel ces molécules vont ensuite diffuser dans l'air (ce qui comme nous le verrons plus loin va limiter la vitesse d'évaporation), la vitesse calculée obtenue à partir de l'équation de Hertz-Knudsen, représente en fait la vitesse de passage des molécules d'eau au travers de l'interface. Le deuxième processus contrôlant cette évaporation (diffusion des molécules dans l'air) va être décrit par le modèle de diffusion des particules dans un gaz par la loi de Fick.<sup>3</sup>

### 2.1.2 – Cinétique de diffusion dans l'air

L'évaporation se résume à un transport de matière à travers un gaz. Elle provient du fait qu'un liquide tend toujours à être en équilibre avec sa vapeur, avec une dynamique très rapide si l'on regarde les résultats du paragraphe précédent. Les molécules d'eau vont donc diffuser dans l'espace au-dessus de l'interface liquide/air. Il va ainsi se créer un gradient de concentration de vapeur d'eau juste au-dessus de la surface qui va agir comme une force

motrice dans le processus d'évaporation. On définit cette zone comme étant la « couche limite ».

On considère, que l'évaporation peut être contrôlée par l'un des processus suivants :

- Tout d'abord la diffusion moléculaire à travers la couche de vapeur stagnante (juste au-dessus du liquide) peut être déterminante sur la vitesse d'évaporation dans une géométrie donnée.
- L'épaisseur de la couche stagnante est gouvernée par l'écoulement d'air au dessus de l'échantillon.
- L'évaporation d'une espèce volatile depuis un mélange de plusieurs composants liquides peut générer un gradient de concentration à l'intérieur du liquide, ce gradient jouera sur la vitesse d'évaporation par l'intermédiaire des transferts de masse à l'intérieur du liquide. Nous ne discuterons pas de ce dernier cas, qui en fait peut se résumer à un effet de pression partielle

Le flux de matière à l'interface liquide/gaz est déterminé par le profil de concentration et s'écrit selon la première loi de Fick <sup>4</sup>:

$$J = -D^g \left( \frac{\delta c^g}{\delta x} \right)_{x=0} \approx -D^g \frac{C^g - C^\infty}{\Lambda} \quad (3)$$

Où  $D^g$  correspond au coefficient de diffusion de matière dans la phase vapeur,  $C^g$ , la concentration en eau à la surface,  $C^\infty$ , la concentration dans l'air ambiant,  $x$ , la distance à l'interface et  $\Lambda$ , l'épaisseur de la couche limite.<sup>5</sup>

On peut donner une expression de  $D$  à partir de la théorie cinétique de la diffusion des gaz <sup>6</sup>:

$$D^g = \frac{2}{3\pi^{3/2}N} \sqrt{\frac{RT}{Md^4}} \quad (4)$$

Où :  $N$  : Nombre de molécules par unité de volume  
 $d$  : Diamètre des molécules  
 $M$  : Masse moléculaire

Comparée aux valeurs de référence<sup>7</sup>, cette expression de  $D$  donne des résultats en accord avec la littérature. Comme on peut le voir dans l'équation 4,  $D$  est fonction de la température, à 25°C,  $D=2,39.10^{-5}m^2.s^{-1}$ .

Là encore on peut se donner une valeur caractéristique du flux d'évaporation  $J$  en utilisant comme valeur de l'épaisseur de la couche limite  $10^{-3}$  m et utilisant un taux d'humidité de 30%,  $D=2,39.10^{-5}m^2.s^{-1}$ . On trouve alors une valeur du flux d'évaporation de l'ordre de  $4.10^{-4}Kg.s^{-1}.m^{-2}$ , ce qui est conforme aux valeurs expérimentales typiques.

Comme nous pouvons le voir c'est donc le phénomène de diffusion dans l'air et non le transfert des molécules d'eau de la phase liquide à vapeur (qui nous l'avons vu dans la partie précédente se fait rapidement) qui va être le facteur limitant au cours du processus d'évaporation.

### 2.1.3 – Influence de la circulation d'air

Lors du processus d'évaporation, nous avons vu que les molécules d'eau vont diffuser à travers la couche limite. Il est donc intéressant d'essayer de calculer une épaisseur caractéristique de cette couche limite sur laquelle va s'étaler le gradient de concentration (Cf. Figure 11).

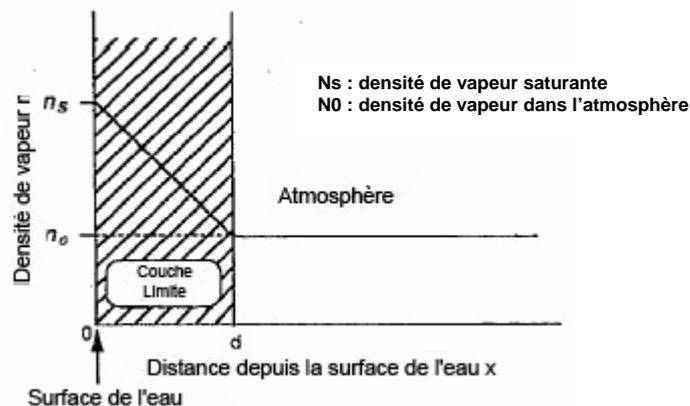


Figure 11 - Variation de la densité de vapeur en fonction de la densité de vapeur au-dessus d'une surface d'eau.

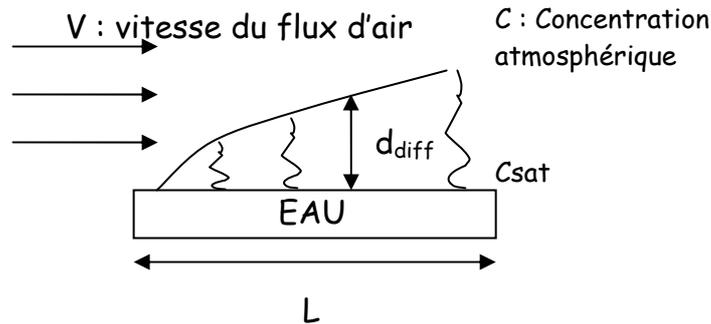
Sur la figure précédente on suppose que la densité de vapeur décroît linéairement dans la couche limite.<sup>1</sup> Hestake & al<sup>1</sup> donnent la formule suivante, tirée des lois de l'hydrodynamique, pour calculer l'épaisseur de la couche limite aérodynamique :

$$d = \sqrt{vx / \nu} \quad (5)$$

Où :  $\nu$  : viscosité cinétique de l'air  
 $x$  : la distance que parcourt le flux d'air à la surface de l'eau  
 $v$  : vitesse du flux d'air

Pour exemple, on peut prendre comme vitesse de l'air  $1.5 m.s^{-1}$ , une coupelle d'eau de 9 cm de diamètre et sachant que la viscosité cinétique de l'air vaut  $1.5.10^{-5}m^2.s^{-1}$ , on trouve  $d$  de l'ordre de 1 mm.

Ce calcul utilise les principes de l'hydrodynamique, mais on peut également voir le problème du calcul de l'épaisseur de la couche limite sous un angle diffusif.



**Figure 12 - Hauteur ( $d_{diff}$ ) de la couche limite au-dessus d'une surface d'eau balayée par un flux d'air**

Soit  $t_s$  le temps de séjour de l'air au-dessus de la surface (Cf. Figure 12), on peut écrire que  $t_s = L/V$ . Or si on considère  $d_{diff}$  comme étant la longueur caractéristique du système, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche limite. Il vient  $d_{diff}^2 = D.t_s$ , avec  $D$  comme coefficient de diffusion de l'eau dans l'air. On en déduit que  $d_{diff} = \sqrt{(D.L/V)}$ . Si on prend comme valeurs d'exemple les données du Tableau 2, on trouve  $d_{diff}$  de l'ordre de 1mm.

D	$2.39.10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
L	$9.10^{-2} \text{ m}$
V	$1.5 \text{ m.s}^{-1}$

**Tableau 2 - Valeurs nécessaire au calcul de l'épaisseur de la couche de diffusion**

Si on s'intéresse à la viscosité dynamique de l'air ainsi qu'au coefficient de diffusion de l'air, on constate la faible différence de ces deux valeurs. Cela implique donc que quel que soit le modèle (hydrodynamique ou diffusif) utilisé, les résultats divergent peu. Un modèle plus précis nécessite de prendre en compte les deux phénomènes. Néanmoins nous avons ici les bons ordres de grandeurs.

### 2.1.4 – Facteurs influençant la vitesse d'évaporation

Plusieurs travaux ont montré que, dans certaines conditions, la vitesse d'évaporation était proportionnelle à l'aire de la surface du liquide et en même temps à la différence entre les pressions partielles de vapeur, juste au dessus de la surface et dans l'environnement proche.<sup>1</sup> Attention ces résultats sont, comme nous le verrons plus loin, en désaccord avec les résultats de Deegan et al<sup>8</sup>. Cependant la vitesse d'évaporation est également sensible au flux d'air ambiant et, comme nous l'avons vu plus haut, à la température. Dans le but d'éclairer le lecteur sur l'importance des conditions expérimentales nous ferons ici une revue non exhaustive de différents effets ayant une influence sur l'évaporation, basés sur les travaux de Rusdi & al<sup>5</sup> et Hisatake & al<sup>1</sup>.

### a) effet du flux d'air

La Figure 13 présente pour trois températures différentes, l'effet d'un flux d'air ambiant sur la vitesse d'évaporation. Comme le montre cette figure, l'effet du flux est très significatif pour de petites valeurs du flux et devient moins important pour de plus grandes valeurs. Cependant, il faut noter que dans ces résultats le flux d'air ne passe pas directement sur l'échantillon.

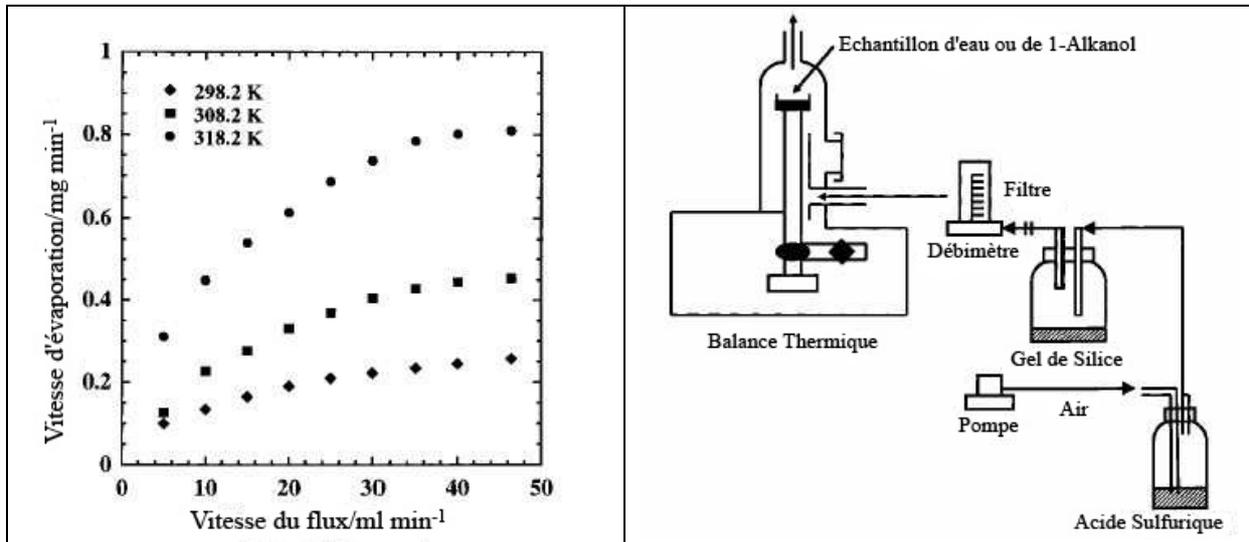


Figure 13 - A gauche, vitesse d'évaporation en fonction du flux d'air, à droite, schéma du montage de Rusdi et al

Comme le montre la Figure 13, l'expérience de Rusdi & al<sup>5</sup>, permet de faire circuler un flux d'air autour de l'échantillon, créant ainsi des écoulements dans la zone au-dessus du liquide. Ces écoulements fixent l'épaisseur de la couche de vapeur.

Dans l'étude de Hisatake & al<sup>1</sup> (Cf. Figure 11), le flux d'air est créée par un ventilateur dirigé vers le liquide, la géométrie du système est très différente de celle de Rusdi & al, il est donc difficile de comparer les résultats. Ces deux exemples permettent de mettre en évidence le caractère important de la géométrie de l'écoulement d'air à la surface de l'échantillon.

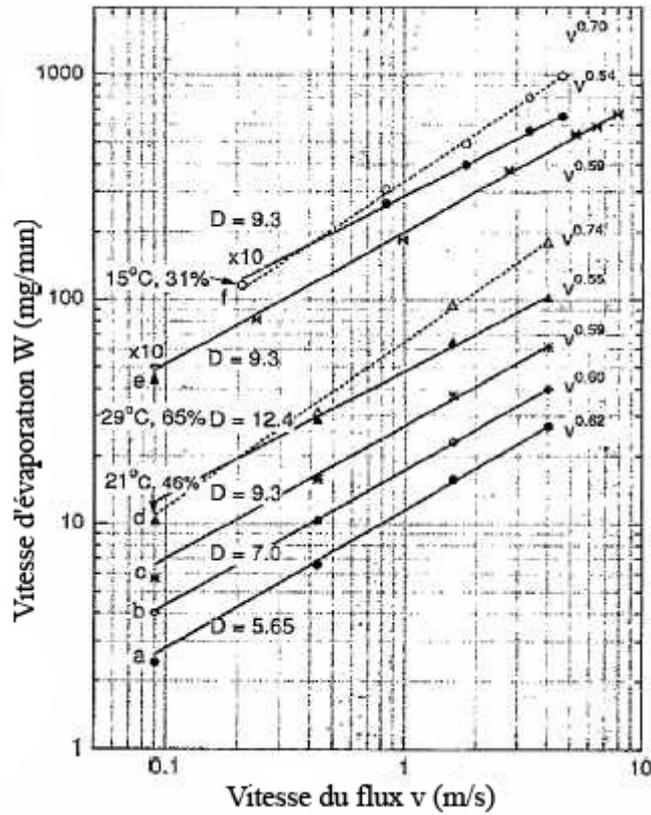


Figure 14 - Vitesse d'évaporation de l'eau en fonction de la vitesse du flux d'air en échelle log-log pour différentes températures. Les taux l'humidité et le diamètre D du bocal sont indiqués à gauche des courbes

### b) Effet de température

La Figure 15 présente pour un flux d'air constant, la variation de poids d'un échantillon à différentes températures. La pente représente la vitesse d'évaporation.

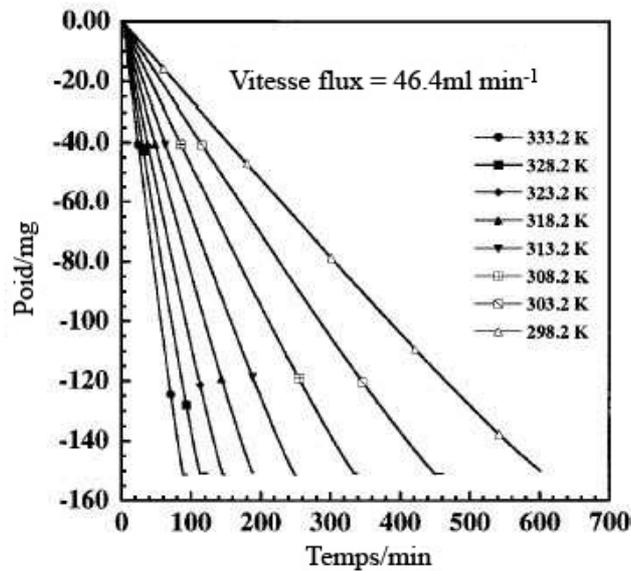
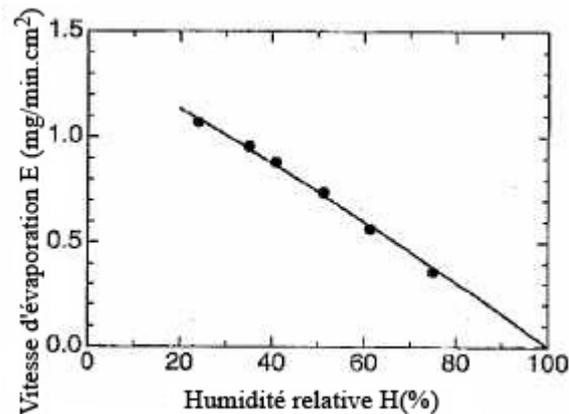


Figure 15 - Evolution de la vitesse d'évaporation de l'eau à différentes températures

Plus la température est haute plus la vitesse d'évaporation est importante. Ceci s'explique par le fait que la pression de vapeur saturante dépend de la température.

### c) Dépendance de la vitesse d'évaporation à l'humidité

La Figure 16 montre la vitesse d'évaporation par unité de surface en fonction du taux d'humidité. Sachant que pour un taux d'humidité de 100% la vitesse d'évaporation est nulle, on obtient une relation s'approchant fortement de la linéarité.



**Figure 16 - Vitesse d'évaporation de l'eau en fonction du taux d'humidité relative**

La variation de vitesse s'explique par le fait que quand la concentration en vapeur d'eau dans l'air augmente la différence,  $C^s - C^\infty$ , diminue et le flux J avec (Cf. expression).

Comme le montre cette première partie, l'évaporation d'un liquide pure est un phénomène bien compris et les paramètres dont dépend la vitesse d'évaporation sont connus. On peut résumer les observations par la formule suivante :

$$J = -D^g \frac{C^s - C^\infty}{A} \quad (6)$$

En effet la pression de vapeur saturante dépend de la température et du taux d'humidité et l'épaisseur de la couche limite dépend de la vitesse du flux d'air.

Il est temps maintenant de s'intéresser au mécanisme d'évaporation des fluides complexes et plus particulièrement des latex. La principale caractéristique des latex est l'apparition d'un gradient de concentration dans la phase liquide au cours du séchage.

## 2.2 – Mécanismes de séchage d'un fluide complexe

La revue très complète de Holl, Keddie, McDonald et Winnick sur les mécanismes du séchage<sup>9</sup> distingue trois modes : le séchage homogène, le séchage normal à la surface de la dispersion et le séchage latéral

- Le séchage homogène

Dans ce mode la concentration en eau dans tout le film tend à rester uniforme tout au long du processus de séchage. Ce mode est très général, toutes les suspensions tendent à sécher de façon homogène. En pratique celui-ci ne s'observe que si les systèmes équilibrent les différences de concentration en eau suffisamment rapidement. Le séchage homogène ne s'observe vraiment qu'au cours des premières minutes du séchage des suspensions très diluées. Au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente les transferts d'eau sont plus difficiles, le système ne peut plus s'équilibrer et des hétérogénéités apparaissent.

- Séchage normal à la surface de la dispersion

Dans le cas du séchage normal, le haut du film est plus sec que le bas. Un front de séchage se déplace de la surface vers le substrat et sépare une zone supérieure sèche d'une zone inférieure humide. Les systèmes démontrant ce type de séchage sont aussi appelés « système avec formation de peau ».

- Séchage latéral

Dans le cas du séchage latéral, le front de séchage se déplace parallèlement au substrat. Ce mode de séchage se manifeste dans la quasi-totalité des cas et le plus souvent démarre des bords du film vers le centre. Celle-ci est donc la dernière partie à sécher et présente des concentrations en espèces solubles et des morphologies particulières.

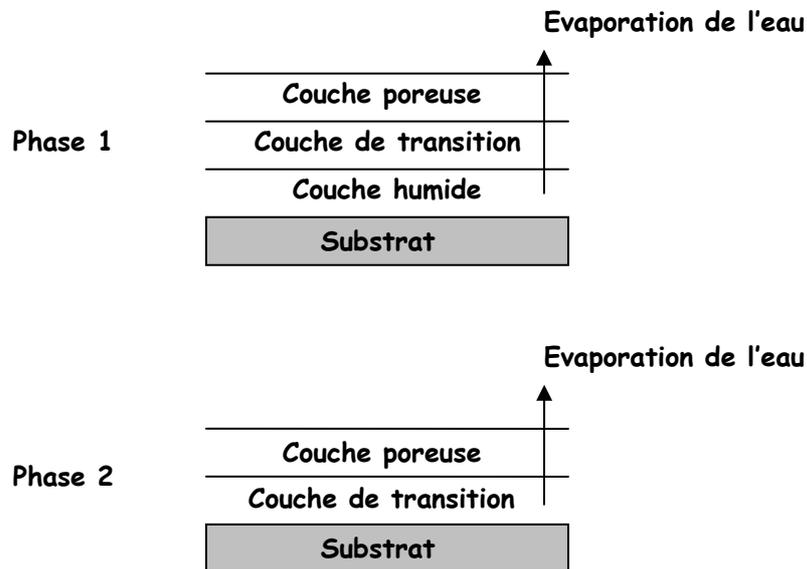
### **2.2.1 – Séchage normal**

Dans le cas du séchage normal, une couche sèche se crée à la surface du film et son épaisseur va en augmentant. Au fur et à mesure du séchage, l'eau doit diffuser au travers de cette « peau ». En fonction du caractère limitant ou non de ce phénomène dans le processus de séchage cela peut entraîner une diminution de la vitesse d'évaporation au cours du temps. Une illustration, dans le cas limitant, est rapporté par l'équipe de Guigner et al<sup>10</sup> sur le séchage d'émulsions concentrées de Poly(dyméthylsiloxane) (PDMS).

L'un des inconvénients majeurs de ce type de séchage est que les espèces hydrosolubles présentes vont tendre à rester dans l'eau et vont donc migrer vers le substrat. Plusieurs équipes ont montré un enrichissement en surfactant dans la zone du film près du substrat notamment<sup>11</sup>. La présence de surfactant à l'interface entre le substrat et le film peut générer des problèmes d'adhésion<sup>12</sup>.

Différents modèles de séchage normal ont été élaborés, les trois principaux sont Sheetz (1965)<sup>13</sup>, Vanderhoff (1973)<sup>14</sup> et Croll (1986). Le premier traite surtout de la déformation des particules au cours de la formation du film. Le modèle de Vanderhoff, modèle simple, utilisé pendant longtemps par beaucoup d'équipes de recherche, il est cependant trop général et n'est

pas applicable dans le cas du séchage latéral. Ces deux premiers modèles ne seront pas développés plus avant. Le modèle de Croll<sup>15</sup>, le plus récent, est basé sur des résultats expérimentaux et se présente sous la forme d'un processus en deux étapes (Cf. Figure 17).

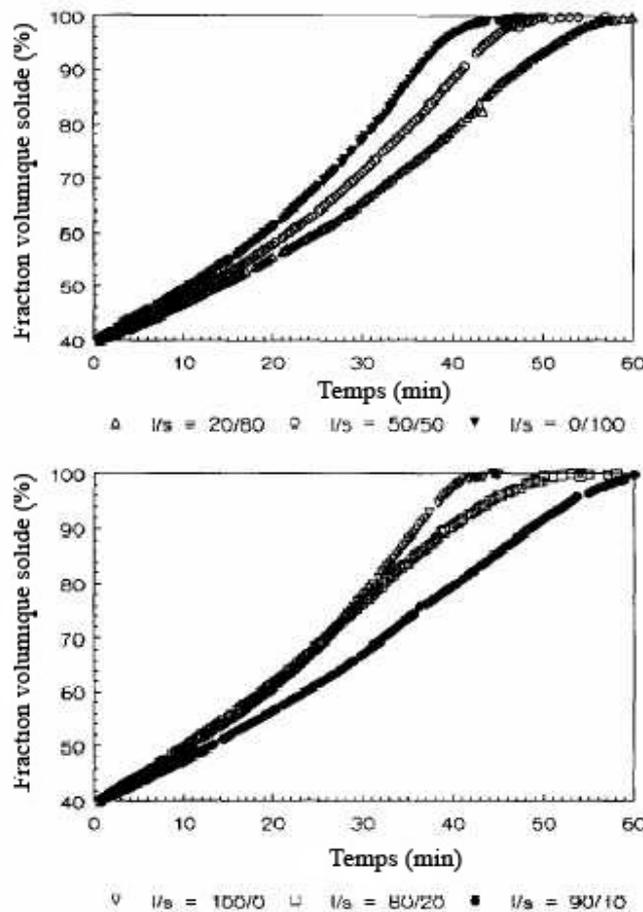


**Figure 17 - Schéma du mécanisme de séchage par front normal décrit par Croll**

Dans la première phase l'évaporation s'effectue depuis une surface qui progresse de la surface du film vers le substrat à mesure que le séchage avance. La couche supérieure du film est sèche et poreuse et la couche de transition est une couche où la concentration est légèrement plus élevée que dans la suspension initiale (couche humide). La vitesse d'évaporation est constante jusqu'à ce que le front de la couche de transition atteigne le substrat, c'est là alors le début de la phase 2. Durant cette phase, la vitesse d'évaporation commence à diminuer jusqu'à ce que la couche de transition disparaisse à son tour. Croll a également montré que la vitesse d'évaporation d'une suspension est de l'ordre de 0.85 fois celle de l'eau pure et ce quelle que soit la composition de la suspension.

Dans la littérature on trouve de très bonnes illustrations du modèle de Croll telles les expériences de Peters et al<sup>16</sup> qui ont observé par mesure gravimétrique le séchage de suspensions bimodales et monodisperses. La Figure 18 présente l'extrait sec en fonction du temps pour ces différents types de suspension. Les trois phases de séchage du modèle sont visibles : la première, où la vitesse décroît légèrement, doit correspondre à la formation de la couche poreuse décrite par Croll. Ensuite vient la deuxième phase pendant laquelle la vitesse est constante et correspond à la migration de la couche de transition. Enfin la troisième phase démarre lorsque la couche de transition atteint le substrat, la vitesse diminue alors. On peut

voir quelques différences au niveau du temps de séchage mais les courbes ont sensiblement la même forme. Ces courbes sont donc en bon accord avec le modèle.

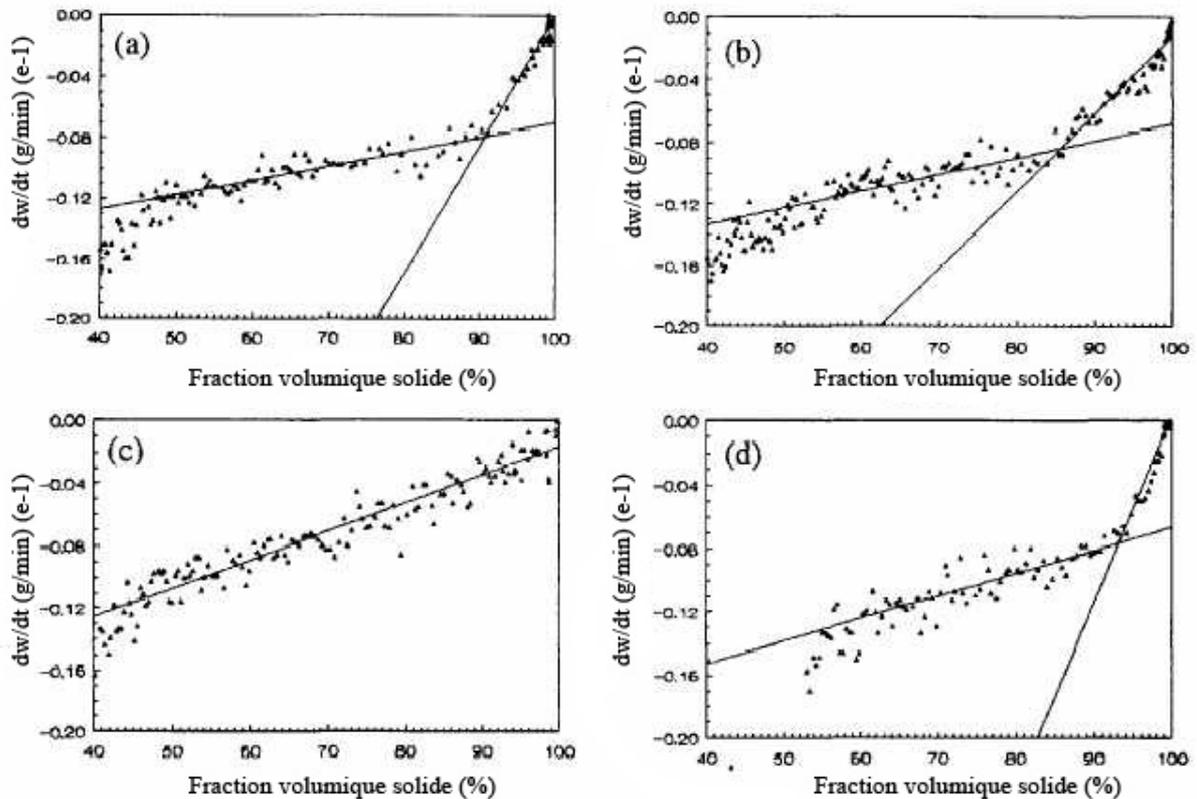


**Figure 18 - Profils de séchage de différents systèmes de latex**

Pour aller plus loin et mieux comprendre la structure du séchage il est intéressant de regarder la dérivée de la masse par rapport au temps en fonction de l'extrait sec (Cf. Figure 19). Si l'on regarde les mélanges 0/100 et 20/80 (ratio de volumique de petites/grosses) on distingue nettement les trois régimes de Croll. L'intersection entre la deuxième et la troisième phase reflète le point où la couche de transition atteint la surface, il se situe autour de 90% d'extrait sec. Pendant la deuxième phase la vitesse diminue régulièrement, le modèle de Croll explique ce phénomène par l'augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse avec le temps et qui donc réduit la vitesse de diffusion de l'eau au travers de la couche. Nous pensons plutôt qu'il s'agit plutôt de la manifestation d'un front de séchage latéral (voir plus loin).

Dans le cas du mélange 80/20, aucune intersection n'est visible. La première hypothèse est que la coalescence et la déformation élastique des particules ont lieu pendant la phase deux induisant une plus grande diminution de la vitesse pendant celle-ci. La deuxième

est qu'il n'est peut être pas, là encore, question de séchage normal seul mais de séchage latéral ou mixte. Ces types de séchage seront expliqués un peu plus loin.



**Figure 19 - Courbes des vitesses de perte de masse pour différents systèmes de latex**

Pour note Croll a publié un article dans lequel il développe un modèle mathématique du séchage des films de latex. Nous n'entrerons pas ici plus en détail dans ce modèle, le lecteur curieux peut se référer à une publication de Croll<sup>17</sup> et trouvera une application sur les expériences de Eckersley et al<sup>18</sup>.

Il est intéressant de discuter de l'apparition et de la propagation d'un front de séchage normal, c'est-à-dire le cas d'un séchage normal hétérogène, Routh et Russel<sup>19</sup> proposent d'utiliser une sorte de nombre de Peclet qui est habituellement utilisé dans les phénomènes de transports de matière ou de chaleur. On le définit comme le rapport entre la vitesse de convection verticale et le coefficient de diffusion des particules.

$$Pe = \frac{\text{Convection}}{\text{Diffusion}} \quad (7)$$

Ce nombre est généralement utilisé dans le domaine des colloïdes pour décrire la compétitions entre la gravité, qui provoque la sédimentation ou l'écoulement qui provoque un transport et l'agitation thermique ou mouvement brownien qui assure une répartition homogène des particules. Routh et Russel proposent l'adaptation suivante :

$$Pe = \frac{HE}{D_0} \quad (8)$$

Où H est l'épaisseur initiale du film, E est la vitesse d'évaporation donné par unité de distance par unité de temps et qui représente la vitesse de déplacement du front vertical de la surface vers le substrat. Enfin  $D_0$  est le coefficient de diffusion d'une particule dans un milieu continu et s'exprime à l'aide de la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (9)$$

Ici k est la constant de Boltzmann, T, la température,  $\eta$ , la viscosité du milieu continu et r, le rayon de la particule. Ce qui donne :

$$Pe = \frac{HE6\pi\eta r}{kT} \quad (10)$$

Pour un nombre de Peclet supérieur à 1, la convection due à l'évaporation est dominante et les particules s'accumulent à la surface, on a alors propagation d'un front horizontale et formation d'une peau en surface. Pour une valeur inférieure à 1, c'est la diffusion qui domine et les particules vont rester dispersées de façon uniforme dans la suspension. Bien évidemment on peut imaginer un changement de régime au cours du séchage. Enfin il faut noter que ce nombre de Peclet dépend de l'épaisseur du film, de la vitesse d'évaporation, de la taille des particules, de la température et de la viscosité du solvant. Tous ces paramètres vont donc intervenir dans les mécanismes du séchage, ce qui rend l'analyse du problème difficile.

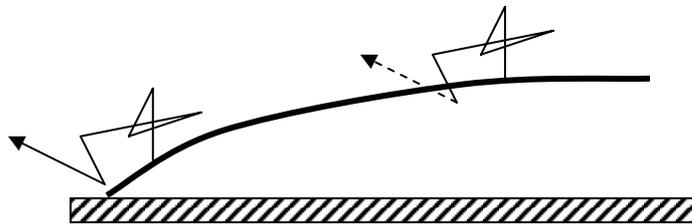
Comme nous venons de le voir, le modèle de Croll permet d'expliquer certains phénomènes et s'accorde bien avec les courbes de perte de masse que l'on peut obtenir expérimentalement. Il n'est cependant pas assez général car certaines observations ne s'intègrent pas au modèle. Un nombre de Peclet proposé dans la littérature permet de prédire l'accumulation de particules à la surface et donc l'apparition d'un front normal. Le modèle de Croll n'est que l'un des modes possibles de séchage, le second est le séchage par front latéral.

### 2.2.2 – Séchage latéral

L'observation du séchage latéral à été rapporté dès le début des années 60 notamment par Hwa<sup>20</sup>, le lecteur intéressé pourra trouver une brève revue historique dans l'article de Holl et al<sup>9</sup>.

Le séchage par les bords présente deux caractéristiques particulières, tout d'abord l'évaporation commence par les bords du film. Un début de séchage par le centre existe aussi

mais seulement lorsque l'épaisseur au centre est plus faible que sur les bords. Dans la suite de ce chapitre on considérera toujours que le séchage commence par des bords vers le centre. Plusieurs hypothèses ont été avancées mais la plus intéressante est celle proposée par Deegan et al<sup>8</sup> dans laquelle le nombre de molécules d'eau quittant définitivement le volume de la goutte par unité d'air est plus important sur les bords. Bien évidemment la probabilité qu'une molécule quitte le liquide est la même sur les bords et au centre mais celle qu'une molécule soit capturée à nouveau est plus grande au centre puisque sur les bords, la surface est tronquée (Cf. Figure 20).



**Figure 20 - chemins possibles d'une molécule d'eau s'évaporant d'une goutte**

On peut donner une interprétation mathématique à ce phénomène par identification avec la charge d'un condensateur, au voisinage du bord de la goutte le flux d'évaporation  $J$  s'exprime de la façon suivante\* :

$$J(r,t) \propto (R-r)^{-\lambda} \quad (11)$$

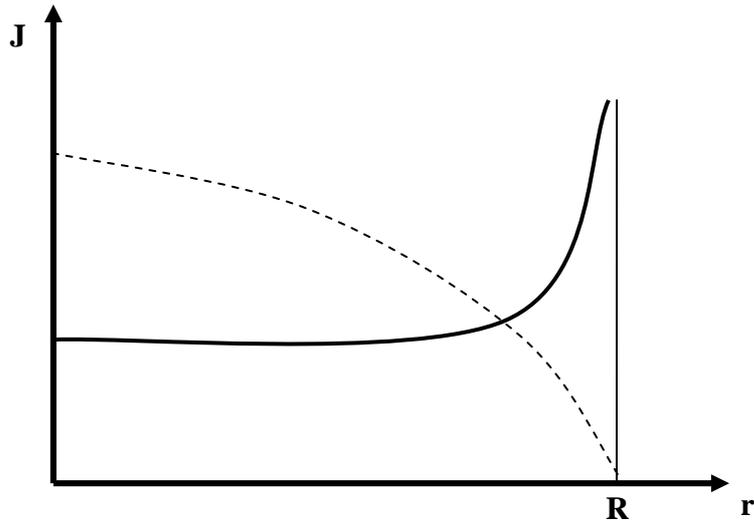
$r$  est une coordonnée radiale,  $t$  le temps,  $R$  le rayon de la goutte et  $\lambda$  un exposant fonction de l'angle de contact  $\theta$  :

$$\lambda = \frac{\pi - 2\theta}{2\pi - 2\theta} \quad (12)$$

Le profil de  $J(r)$  calculé par Deegan et al est représenté sur la Figure 21, la ligne pointillée schématise le profile de la goutte.

---

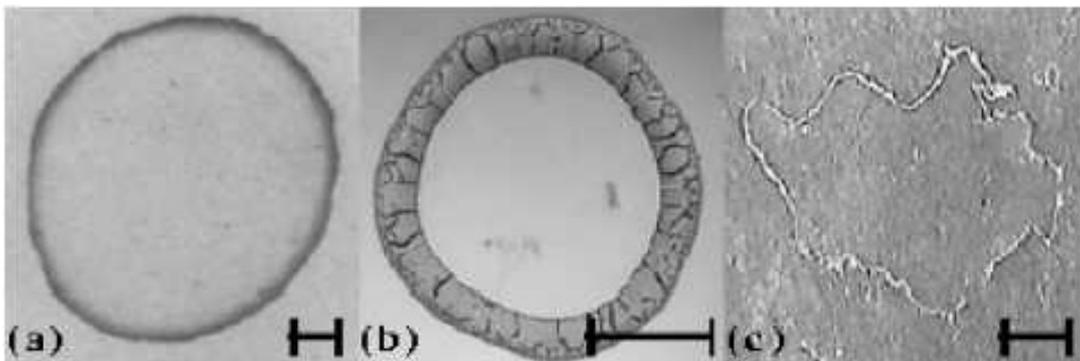
\* Des calculs plus approfondis de  $J$  seront considérés dans le chapitre IV



**Figure 21 - Flux évaporatoire d'une goutte d'eau (en plein) en fonction de la distance au rayon de la goutte, le profil de la goutte est représenté en pointillé**

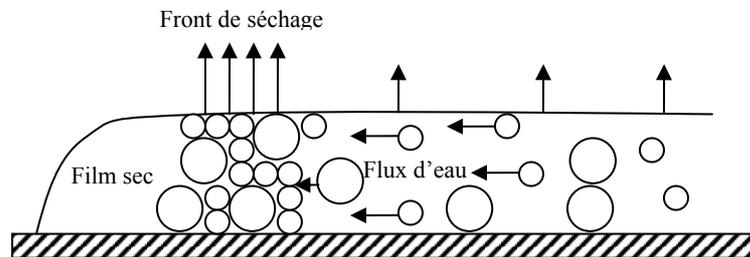
Il faut ajouter que même si la concentration en eau est la même dans tout le volume de la goutte, il y a au total moins d'eau dans les bords, là où l'épaisseur est fine, qu'au milieu, là où l'épaisseur est grande. Le séchage sera donc plus rapide, la concentration va augmenter plus vite aux bords et les particules vont rapidement atteindre l'empilement compact. Ce phénomène entraîne un accrochage de la ligne de contact au substrat, la goutte va chercher à garder sa forme sphérique.

La conséquence directe de cette singularité est le transport d'eau, et donc de particules, vers les bords. Ce phénomène de transport a été clairement mis en évidence par Deegan et al<sup>8</sup> et explique un phénomène couramment observé celui des « coffee rings », taches de café. En effet lorsqu'on laisse sécher une goutte de café sur une table, des anneaux sombres de café se retrouvent à la périphérie alors que le centre en est dépourvu. La Figure 22 présente de telles structures obtenues par Deegan et al après le séchage de suspensions colloïdales de différentes natures.



**Figure 22 - Structure après séchage de gouttes de suspensions colloïdales**

Les particules sont entraînées dans ce flux d'eau et s'agrègent sur les bords. Il se crée alors un front de séchage latéral proposé par Winnik et Feng<sup>21</sup> et schématisé sur la Figure 23.



**Figure 23 - Schéma du mécanisme d'un front de séchage latéral**

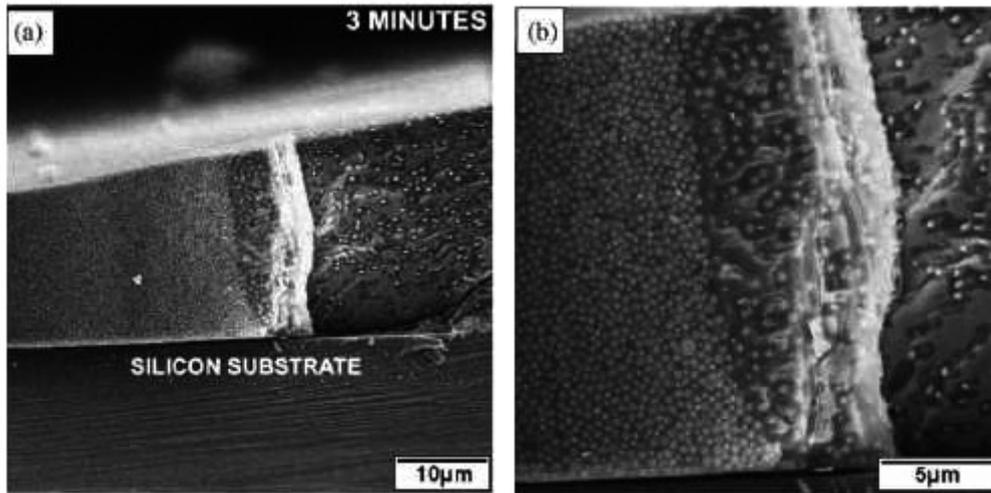
Dans ce front de séchage, Ming et al<sup>22</sup> distinguent deux domaines : un front de compaction du côté humide, où les particules viennent s'empiler en empilement compact et un front de déformation du côté sec, où les particules commencent à se déformer et où les vides disparaissent. Le lecteur intéressé par la modélisation pourra se référer au modèle de Routh et Russel<sup>19</sup>, en notant que ces derniers ne prennent pas en compte l'équation 11.

Le séchage par front latéral constitue le second mode de séchage possible. Le mécanisme proposé peut être appliqué sur un grand nombre d'observations expérimentales. Il n'est cependant pas, comme le mode normal, assez général. Après la description de ces deux modes de séchage, la question se pose de savoir quel mode va prévaloir dans telle ou telle situation.

### **2.2.3 – Séchage normal/latéral ?**

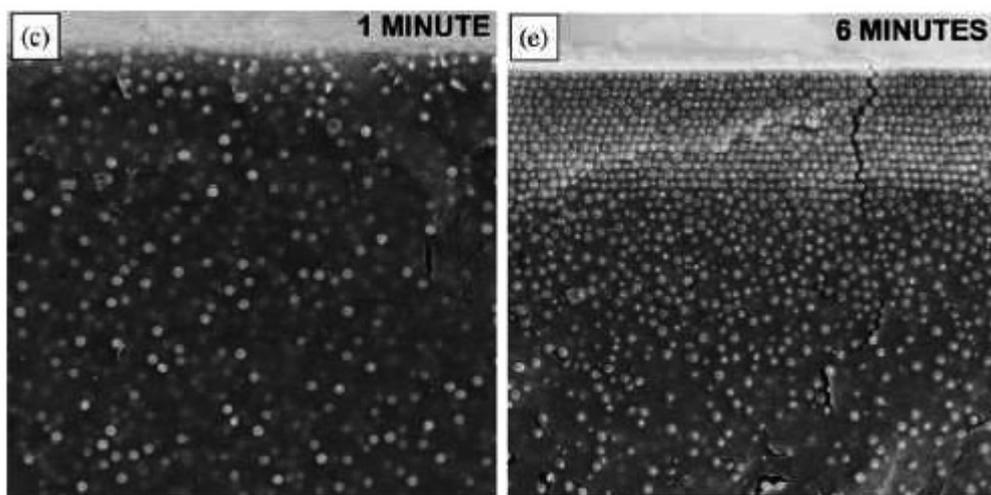
Les deux dernières parties ont présentées les deux modes de séchage que l'on peut rencontrer. Savoir quel mécanisme est mis en jeu au cours d'un processus de séchage peut s'avérer d'un intérêt majeur. Scriven et al<sup>23</sup>, à l'aide de l'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur des cryofractures, ont réussi à observer les modes de séchage figés par le procédé cryogénique.

La Figure 24 présente l'image MEB d'un front de séchage latéral trois minutes seulement après le début du séchage, le zoom à droite montre bien les particules s'accumulant sur le front.



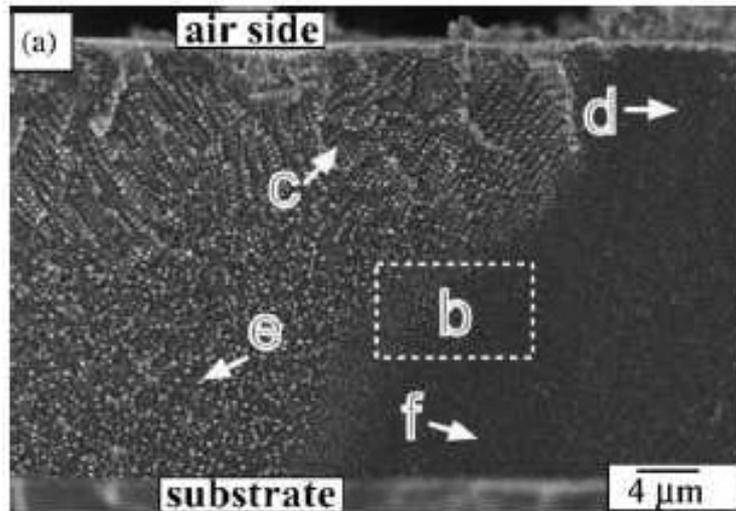
**Figure 24 - Images MEB, d'un front de séchage latéral figé par un procédé cryogénique**

La Figure 25, toujours par MEB, montre à une minute (à gauche) puis au bout de six minutes (à droite) une accumulation de particules en surface, typique d'un séchage normal.



**Figure 25 - Images MEB d'un front de séchage normal figé par un procédé cryogénique**

Plus intéressant encore les expériences de Scriven et al mettent clairement en évidence la simultanéité et la compétition entre les deux modes de séchage. La Figure 26 montre la coexistence des particules compactées par le front latéral (e) et compactées par le front horizontal (d).



**Figure 26 - Image MEB montrant la coexistence entre le front latéral et normal**

Il existe donc bien une compétition entre les deux mécanismes mais pour l'instant aucun outil n'existe permettant de prédire la prédominance de l'un ou l'autre. Ces images MEB rendent également bien compte de la complexité des mécanismes de séchage et de la difficulté d'interprétation. Ces modes induisent en effet des inhomogénéités de répartitions, à la fois en termes de particules mais aussi d'espèces solubles, comme les surfactants, dans le volume du film.

### **Conclusion**

L'évaporation de l'eau est maintenant un phénomène compris et les paramètres qui la contrôlent établis. D'autre part les différents mécanismes de séchage, normal et latéral, ont été décrit et observé de façon satisfaisante. Cependant il n'existe pas de critère permettant de dire si c'est le séchage latéral ou normal qui va se produire.

Nous allons voir dans le prochain chapitre les moyens que nous avons mis en œuvre pour contrôler l'évaporation ainsi que pour observer le mode de séchage.

## **Bibliographie**

- (1) Hisatake, K.; Tanaka, S.; Aizawa, Y. *Journal of Applied Physics* **1993**, *73*, 7395-7401.
- (2) Marek, R.; Straub, J. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2001**, *44*, 39-53.
- (3) Barnes, G. T. *Advances in Colloid and Interface Science* **1986**, *25*, 89-200.
- (4) Hiemenz. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 1986.
- (5) Rusdi, M.; Moroi, Y. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2003**, *76*, 919-926.
- (6) Atkins, P. W. *Chimie Physique*, Vuibert ed., 1982; Vol. 2.
- (7) *Handbook of Chemistry and Physics*, 52nd ed ed.; CRC Press: New York.
- (8) Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T. A. *Physical Review E* **2000**, *62*, 756-765.
- (9) Holl, Y., Keddie, J.L., McDonald, P.J., Winnik, W.A. In *Film Formation in Coatings, Mechanisms, Properties, and Morphology*; Urban, T. P. M. W., Ed., 2001.
- (10) Guigner, D.; Fischer, C.; Holl, Y. *Langmuir* **2001**, *17*, 3598-3606.
- (11) Kientz, E.; Holl, Y. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **1993**, *78*, 255-270.
- (12) Charneau, J. Y.; Gerin, P. A.; Vovelle, L.; Schirrer, R.; Holl, Y. *Journal of Adhesion Science and Technology* **1999**, *13*, 203-215.
- (13) Sheetz, D. P. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, *9*, 3759-&.
- (14) Vanderho.Jw; Bradford, E. B.; Carringt.Wk. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium* **1973**, 155-174.
- (15) Croll, S. G. *Journal of Coatings Technology* **1986**, *58*, 41-49.
- (16) Peters, A.; Overbeek, G. C.; Buckmann, A. J. P.; Padget, J. C.; Annable, T. *Progress in Organic Coatings* **1996**, *29*, 183-194.
- (17) Croll, S. G. *Journal of Coatings Technology* **1987**, *59*, 81-92.
- (18) Eckersley, S. T.; Rudin, A. *Progress in Organic Coatings* **1994**, *23*, 387-402.
- (19) Routh, A. F.; Russel, W. B. *Aiche Journal* **1998**, *44*, 2088-2098.
- (20) Hwa, J. C. H. *Journal of Polymer Science Part a-General Papers* **1964**, *2*, 785-&.
- (21) Winnik, M. A.; Feng, J. R. *Journal of Coatings Technology* **1996**, *68*, 39-50.
- (22) Ming, Y. Q.; Takamura, K.; Davis, H. T.; Scriven, L. E. *Tappi Journal* **1995**, *78*, 151-159.
- (23) Ma, Y.; Davis, H. T.; Scriven, L. E. *Progress in Organic Coatings* **2005**, *52*, 46-62.

## Chapitre III – Présentation du système

### 3.1 – Caractéristique des particules

Au cours de l'étude, deux latex de tailles et compositions différentes ont été utilisés. Le premier est composé de polystyrène stabilisé par un tensioactif, son diamètre mesuré par diffusion de lumière est de l'ordre de 34 nm. Les billes sont en solution aqueuse à une concentration en volume d'environ 30% et à un pH d'environ 5.5. La Tg du polymère sec, mesurée par DSC, est d'environ 100°C (Cf. Figure 27), à température ambiante. Il s'agit donc d'une particule dure, indéformable.

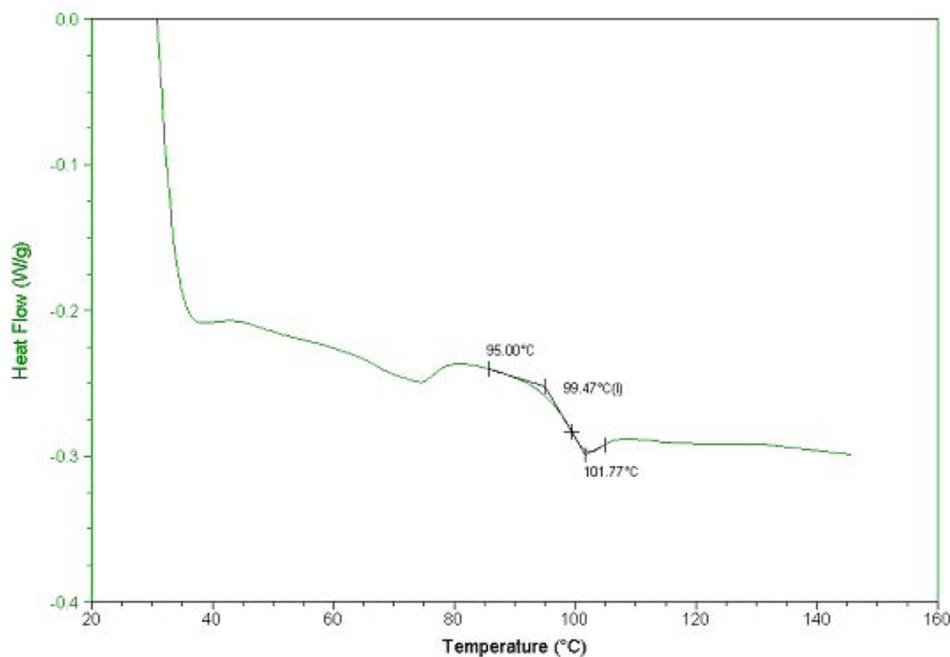
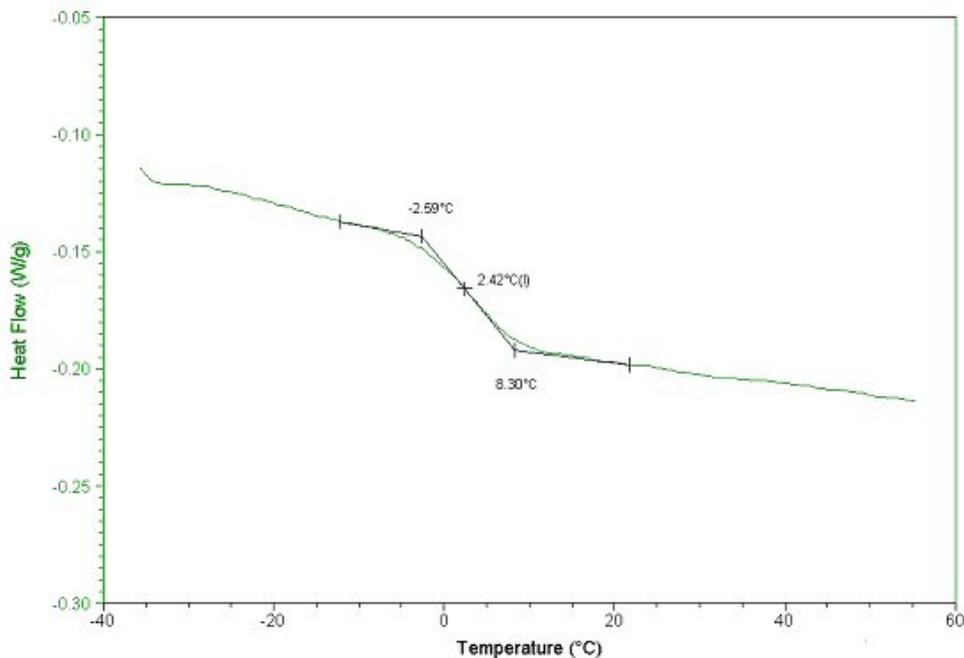


Figure 27 - Courbe de DSC du latex de polystyrène

Le deuxième latex est composé de styrène butadiène copolymérisé d'acide acrylique, son diamètre mesuré est de l'ordre de 300 nm. Les billes sont en solution aqueuse à une concentration en volume d'environ 50% et à un pH de 5.9. La courbe de DSC (Cf. Figure 28) donne une valeur de la Tg de l'ordre de 8°C. A température ambiante il s'agit donc d'une particule molle, déformable.



**Figure 28 - Courbe de DSC du latex de Styrène butadiène**

Ces latex sont fournis par Rhodia. Comme tous les latex leurs densités est assimilable à celle de l'eau<sup>1</sup>.

Au cours de notre travail nous avons été amenés à utiliser des particules de silice colloïdales de taille équivalente aux latex. Pour les plus petites il s'agit de Silice commerciale de marque Ludox TM50 de chez Grace Davison. La taille de ces particules mesurée en diffusion de lumière est de 30 nm. Le Ph est d'environ 7.8 et la concentration native est de l'ordre de 50% en fraction massique avec une densité de 1,4. Faites de silice pure ces particules sont dures à température ambiante et indéformables.

Les silices commerciales d'un diamètre de l'ordre de 300 nm n'existant pas sur le marché, il a été nécessaire de les synthétiser au laboratoire. Parmi les différentes voies de synthèse de silices colloïdales, nous avons choisi la méthode de Stöber<sup>2</sup>. Le principe de base de cette synthèse consiste à précipiter du Tetra-Ethyl-Oxyde-Silicate (TEOS) dans l'éthanol, avec comme réactif de l'eau et de l'ammoniac. Nous n'entrerons pas ici plus en avant dans les détails de la synthèse, le lecteur désireux d'en apprendre plus peut se référer à la thèse de Didier Lootens<sup>3</sup>.

Du fait du mode de synthèse les particules se trouvent en suspension dans le solvant de Stöber. Afin de les transférer dans l'eau pure, un protocole a été mis au point au laboratoire. Il consiste à faire subir une forte centrifugation à la solution de silice, suffisante pour faire sédimenter les particules, puis à retirer le surnageant et le remplacer par de l'eau. Une dizaine de lavages de ce type sont nécessaire pour éliminer la quasi totalité du solvant. Cependant de

l'ammoniac restant piégé au sein des particules et étant continûment relâché dans la solution, une odeur d'ammoniac est toujours présente entraînant un pH plutôt élevé et instable. Les particules ainsi synthétisées ont un diamètre mesuré de 350nm.

Afin d'améliorer la stabilité des Silice de 350 nm un polymère a été adsorbé en surface. Le POE (Polyéthylèneoxyde) a été retenu en accord avec les résultats de la thèse d'Olivier Neel<sup>4</sup>. En se référant aux isothermes d'adsorption du manuscrit et aux plateaux d'adsorption nous avons pu mettre en place un protocoles pour nos silices.

Le tableau ci-dessous regroupe les principales données concernant les particules.

<b>Particules</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>Taille (nm)</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Denomination</b>
Polystyrène	Rhodia	34	100	Petite-dure
Styrène Butadiène	Rhodia	300	8	Grosse-molle
Silice Ludox	Grace Davison	30	-	Petite-dure
Silice	Synthétisé au laboratoire	350	-	Grosse-dure

### **3.2 – Diagramme de phase**

Comme précisé dans le chapitre I, un système bimodal peut présenter une séparation de phase en fonction de la fraction volumique relative des deux constituants. Afin de définir cette zone dans un diagramme de phase deux approches sont possibles : expérimentale et théorique.

#### **3.2.1 – Diagramme de phase expérimental**

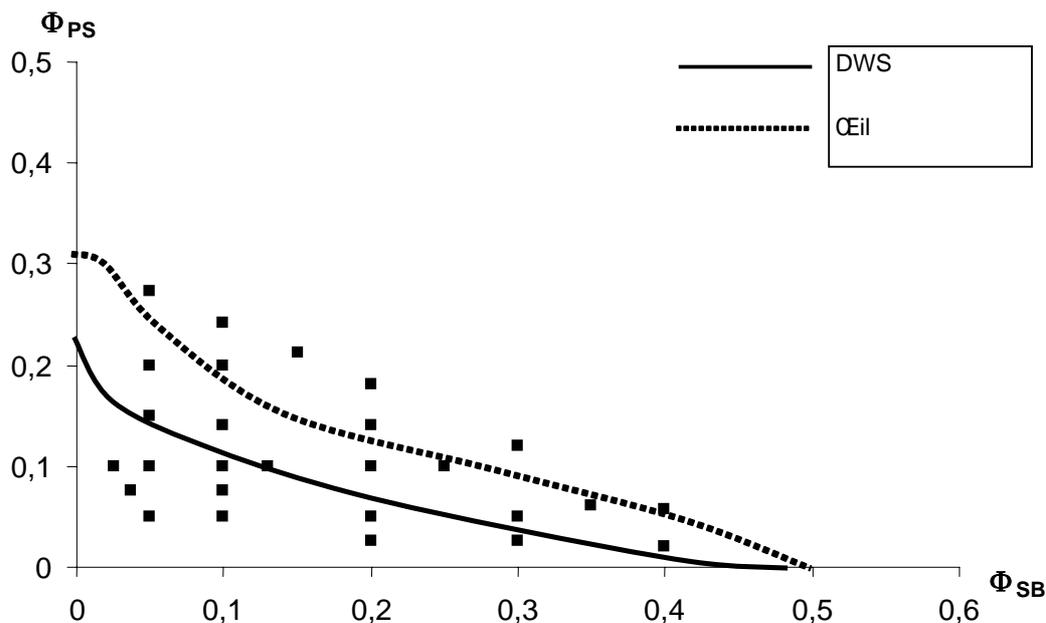
Les données expérimentales ont été réunis de deux façons différentes : observation à l'œil nu par démoillage sur les parois du flacon et mesure du temps de relaxation du système par Diffusion multiple de la lumière (DWS)

L'observation à l'œil nu s'effectue de la manière suivante : sur un flacon contenant le mélange de latex, on regarde après démoillage sur les parois, la présence ou non de floccs. (Cf. Figure 29)<sup>5</sup>. Bien évidemment cette méthode ne permet pas de distinguer des floccs indiscernables à l'œil. Mais elle reste simple et permet de donner une bonne approximation de la position de la ligne de déplétion. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 29 par la courbe pointillée.



**Figure 29 - Observation de floc par démoillage sur les bords du pilulier**

La deuxième méthode expérimentale utilise la diffusion multiple de la lumière. La DWS (Diffusing Wave Spectroscopy) est une technique de diffusion de lumière qui permet de mesurer la dynamique du système (on mesure du temps de relaxation) et d'en déduire les tailles caractéristiques du système. Afin de définir une limite de zone floculée nous utilisons comme paramètre une taille caractéristique égale au double du diamètre des grosses particules, ce qui représente convenablement notre limite. Cette limite ad hoc est représentée sur la Figure 30 par la courbe pleine.



**Figure 30 – Diagramme de phase expérimentale des mélanges de latex obtenu par DWS et à l'œil nu**

Sur la figure on note que la limite définie par les deux techniques est assez large, mais il faut bien prendre en compte le fait qu'elles n'ont pas le même pouvoir de détection. La floculation est un effet cinétique, la DWS permet d'identifier la concentration où l'interaction devient suffisamment attractive pour qu'en moyenne les particules soient associées par doublet. L'observation à l'œil permet, elle, de délimiter une zone de floculation macroscopique.

### 3.2.2 – Diagramme de phase théorique

Afin d'enrichir le diagramme de phase, il est intéressant de comparer les valeurs obtenues expérimentalement aux valeurs obtenues par un modèle mathématique : le modèle de Lekkerkerker et al<sup>6</sup> qui utilisent une approche statistique simple. Ce modèle a été développé pour modéliser des diagrammes de phases colloïdes-polymères. Cependant nous avons tenté de l'adapter pour des systèmes colloïdes-colloïdes (voir le calcul en annexe 3). La ligne discontinue de la Figure 31 montre les résultats du calcul.

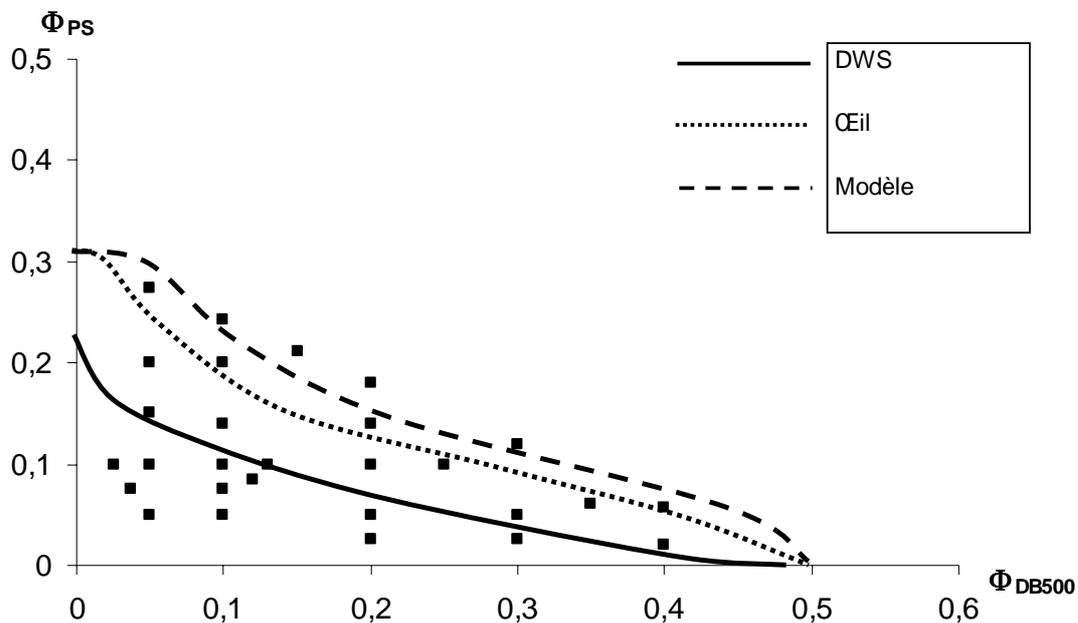


Figure 31 - Diagramme de phase des latex obtenu à partir du modèle statistique simple

Les résultats obtenus de façon expérimentale et théorique permettent de définir une zone de limite de déplétion sur le diagramme de phase. Cette zone est large mais donne suffisamment d'informations pour travailler.

### 3.3 – Préparation des films

Les mélanges de latex sont préparés dans des flacons en verre : on introduit d'abord la quantité de petites particules, puis l'eau pure et enfin les grosses particules. Nous avons choisi d'ajouter les grosses particules dans la solution plutôt que l'inverse afin d'éviter une floculation éventuelle. En effet on pourrait supposer qu'une trop grande concentration locale en petites particules pourrait induire des instabilités. Cependant nous avons pu observer que deux mélanges identiques en proportion mais préparés en commençant soit par les grosses particules soit par les petites particules ne présentaient pas de différence de dynamique du système en DWS.

Une fois les quantités ajoutées, les mélanges sont agités à l'aide d'un barreau aimanté pendant plusieurs minutes. Afin de limiter au maximum l'évaporation des flacons un film de Parafilm® est enroulé autour du bouchon. Enfin les mélanges ne sont pas stockés plus 15 jours, temps au bout duquel du latex séché apparaît sur les parois.

Les films sont ensuite appliqués sur des plaques de verre, lame de microscope standard, à l'aide d'un tire film. Les lames de verres sont préalablement lavées au Deconex® et à l'éthanol, puis passées à la flamme afin d'éliminer les graisses éventuelles et ainsi éviter un démouillage des films. Le tire film utilisé est spécialement adapté à la taille des lames de microscope, et propose différentes épaisseurs de films (Cf. Figure 32).

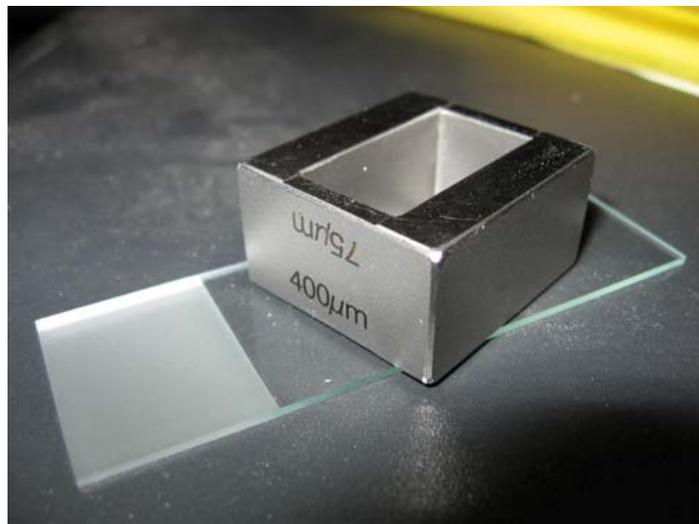


Figure 32 - Le tire film permet d'appliquer les suspensions sur les lames de verres

Cependant les solutions étant extrêmement liquides les épaisseurs humides réelles sont difficiles à contrôler avec le tire film. Nous avons cependant choisi de continuer de travailler avec le tire film avec une épaisseur de 400µm, qui permet d'étaler le film de façon reproductible et d'avoir un ordre de grandeur des épaisseurs. L'épaisseur finale des films dépend bien évidemment de leur rhéologie et donc de la concentration initiale en colloïdes.

Une fois les films appliqués sur les lames de verre ils sont placés dans une enceinte à environnement contrôlé décrite dans le chapitre suivant.

## **Bibliographie**

- (1) Rhodia.
- (2) Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62- &.
- (3) Lootens. Université Paris VI: Paris, 2004.
- (4) Neel. Université Paris VI: Paris, 1995.
- (5) Gunes. Université Luis Pasteur: Strasbourg, 2003.
- (6) Lekkerkerker, H. N. W.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N.; Stroobants, A.; Warren, P. B. *Europhysics Letters* **1992**, 20, 559-564.

## Chapitre IV – Séchage du Système, échelle macroscopique

Le chapitre II a montré l'importance des paramètres température, humidité et flux d'air dans la vitesse d'évaporation de l'eau. Une cellule à environnement contrôlé a été développée au laboratoire afin de contrôler ces variables et de travailler de manière reproductible. Ce chapitre propose une description de la cellule ainsi que les types de résultats que l'on peut obtenir. Puis une revue des différentes morphologies observées, sur les films secs, à l'œil nu ou par profilométrie laser suivra.

### 4.1 – Cellule de séchage

#### 4.1.1 – Description de la cellule

Un schéma de la cellule de séchage est présenté sur la Figure 33. Elle est constituée d'une boîte en Plexiglas, à l'intérieur de laquelle un dispositif permet de déposer l'échantillon sur une balance.

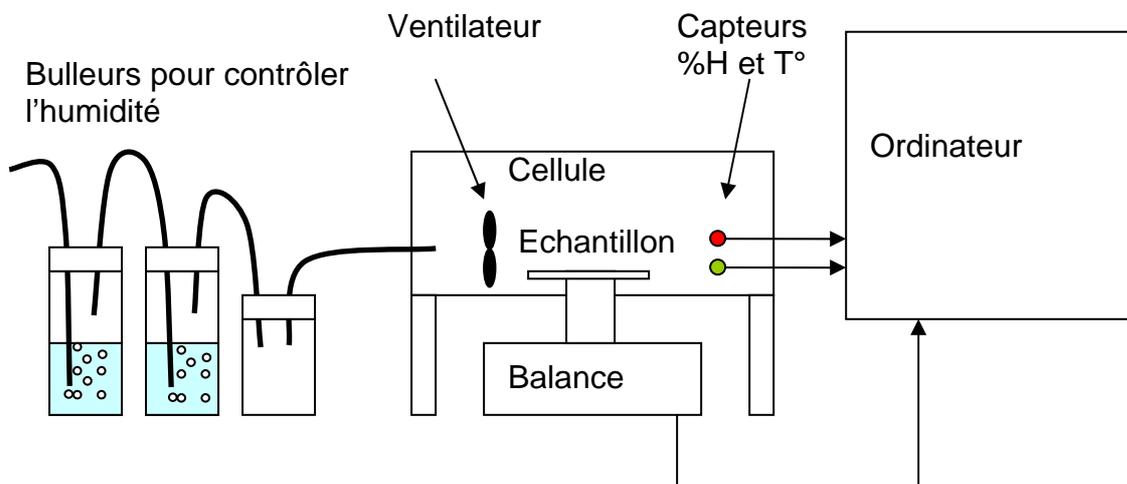
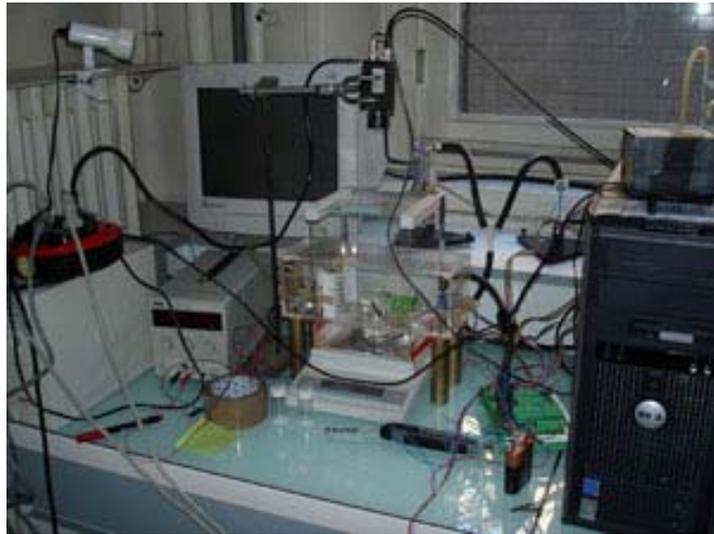


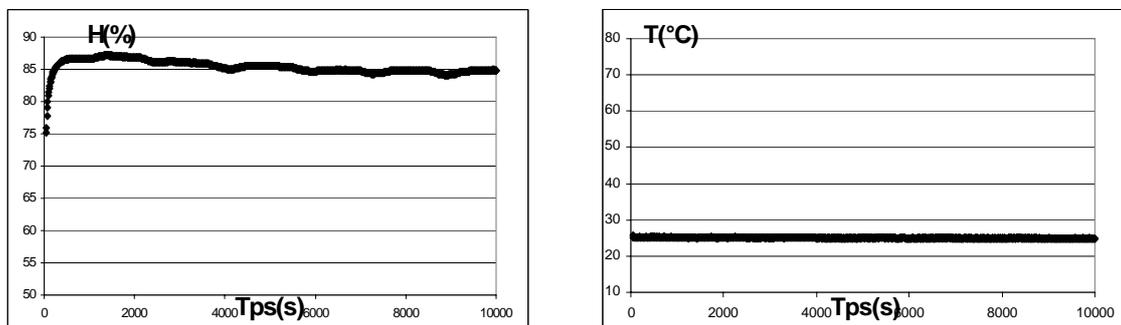
Figure 33 - Schéma de la cellule de séchage

La perte de masse au cours du séchage peut ainsi être suivie. Un ventilateur suivi d'une grille assure un flux d'air laminaire et un système de bulleurs, contrôlé par débitmètre, fournit un air à humidité constante. Enfin un ordinateur enregistre en continu, la température et le taux d'humidité grâce à des capteurs situés dans la boîte, et les données de masse transmises par la balance. La Figure 34 montre une photo de la cellule de séchage installée dans une pièce climatisée qui permet un contrôle de la température.



**Figure 34 - Photo de al cellule de séchage**

La Figure 35 (gauche) présente une courbe du taux d'humidité en fonction du temps pendant un séchage de film. La brusque remontée de la courbe au début correspond à l'introduction de l'échantillon à l'intérieur de la cellule, celle-ci provoque une perturbation dans l'atmosphère humide que le dispositif met environs 3 à 4 minutes à réguler. Ensuite l'humidité augmente tout au long du séchage en raison de l'évaporation de l'échantillon. Puis une fois le film sec, l'humidité revient à sa valeur d'équilibre (dans ce cas autour de 85%).



**Figure 35 - Courbes du taux d'humidité (à gauche) et de température (à droite) en fonction du temps, dans mesuré dans la cellule au cours d'un processus de séchage**

De la même façon la Figure 35 (droite) donne la température à l'intérieur de la cellule en fonction du temps. On observe que celle-ci est stable tout au long du processus de séchage d'un échantillon. Malgré le dispositif de climatisation de la pièce, nous avons pu observer une variation d'environ 4°C entre l'été et l'hiver.

Enfin la Figure 36 montre une courbe typique de perte de masse en fonction du temps que l'on obtient à l'aide de la balance. A partir de ces données on peut calculer le flux évaporatoire typique en fonction de la vitesse de séchage.

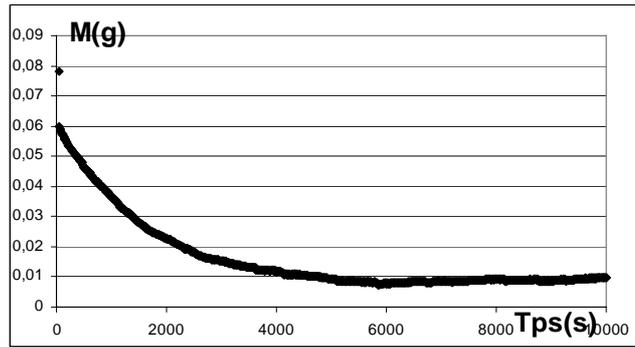


Figure 36 - Courbe de perte de masse caractéristique obtenu au cours du séchage d'un film de latex

#### 4.1.2 – calibration de la cellule de séchage à partir d'un liquide pur

Il est intéressant de réfléchir sur le flux évaporatoire  $J_0$  effectif que l'on peut obtenir au cours des différentes expériences. Afin d'éviter toute interférence du mode de séchage, normal ou latéral, on choisit de travailler avec un liquide pur, l'eau. Connaître  $J_0$  permet de déterminer si l'évaporation est convective ou diffusive. Il existe en effet comme nous l'avons vu dans le chapitre II, deux types de régime, convectif et diffusif. Dans le cas diffusif les particules diffusent à travers la couche limite au dessus de la surface. Le régime convectif est obtenu lui, lorsqu'un flux d'air circule au dessus de la surface, limitant la couche de diffusion. A partir des formules adéquates on peut calculer le  $J_0$  théorique dans les deux cas.

- En diffusif

D'après les résultats obtenus par Christophe Poulard<sup>1</sup> dans sa thèse, on peut écrire :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = J_0 2\pi R \quad (1)$$

Où  $\frac{\partial V}{\partial t}$  représente la perte de volume par unité de temps ( $m^3/s$ ),  $J_0$ , le flux exprimé en  $m^2/s$  et  $R$ , le rayon de la goutte en m. De plus le flux évaporatoire  $J$  s'exprime sous la forme :

$$J = \tilde{J} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{-1/2} \quad (2)$$

Où  $\tilde{J}$  est une constante exprimée en  $m^{3/2}/s$  et  $r$ , une coordonnée radiale. On peut écrire  $\tilde{J}$  sous la forme :

$$\tilde{J} = \frac{D C_{sat}}{\Lambda \rho} (1 - rh) \quad (3)$$

Où  $rh$  est le pourcentage d'humidité et  $\Lambda$ , une longueur caractéristique du système, on considérera ici que  $\Lambda = R$ . Afin d'avoir le flux pour une goutte complète il vient :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \int_0^R J 2\pi r dr = 2\pi \frac{4}{3} \frac{D C_{sat}}{R \rho} (1 - rh) \quad (4)$$

Et on peut en déduire de l'expression 1 et 4 que :

$$J_0 = \frac{4}{3} D \frac{C_{sat}}{\rho} (1 - rh) \quad (5)$$

Dans le cas d'un taux d'humidité d'environ 15% on trouve

$$J_0 = 5.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

- En convectif

En convectif il existe une couche limite mais celle-ci est limitée par un écoulement d'air au dessus de l'échantillon.

En convectif le flux évaporatoire  $J_0$  peut se mettre sous la forme :

$$J_0 = \tilde{J}_0 x^{-1/2} \quad (6)$$

Où  $\tilde{J}_0$  est une constante exprimée en  $\text{m}^{3/2}/\text{s}$  et  $x$  la longueur caractéristique du système.  $\tilde{J}_0$  peut alors se mettre sous la forme :

$$\tilde{J}_0 = \sqrt{D} \sqrt{U_{air}} \frac{c_v^{eau}}{\rho_{eau}} \quad (7)$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air exprimé en  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $U_{air}$  est la vitesse du flux d'air exprimée en  $\text{m}/\text{s}$ ,  $c_v^{eau}$  la concentration de vapeur saturante de l'eau exprimée en  $\text{g}/\text{m}^3$  et  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau exprimée en  $\text{g}/\text{m}^3$ .

Dans notre cas la vitesse du flux d'air est inconnue, on peut cependant l'estimer à l'aide d'une caméra ultra rapide. Pour cela on place dans la cellule un bâton d'encens allumé dont la fumée est déplacée par le flux d'air, il ne reste qu'à mesurer le déplacement sur les images. La vitesse est estimée à  $0.4 \text{ m}/\text{s}$ .

En mesurant le diamètre de la goutte et en utilisant les valeurs du tableau on peut calculer le  $J_0$  théorique d'une évaporation purement diffusive dans les conditions de notre étude.

D	$2.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_v^{eau}$	$25 \text{ g}/\text{m}^3$
$\rho_{eau}$	$10^6 \text{ g}/\text{m}^3$

$$J_0 \text{ théorique} = 5.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Ayant maintenant calculé les flux théoriques en diffusif et convectif, il est intéressant de les comparer avec les valeurs expérimentales. Pour cela l'évaporation de gouttes d'eau pure a été observée dans la cellule de séchage. Une caméra CCD a été placée au dessus de la boîte afin de suivre le diamètre de la goutte. On se place à un taux d'humidité de 15% et la température est fixée à 25°C. La dérivé de la perte de masse  $\frac{\partial M}{\partial t}$  nous donne la vitesse d'évaporation en g/s pour passer en m<sup>3</sup>/s on écrit :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\partial M}{\partial t} \frac{1}{\rho_{eau}} \quad (8)$$

Et en utilisant l'expression 1 on trouve :

$$J_0^{\text{exp}} = \frac{\partial V}{\partial t} \frac{1}{2\pi R} \quad (9)$$

Dans le cas d'un taux d'humidité de 15% on trouve

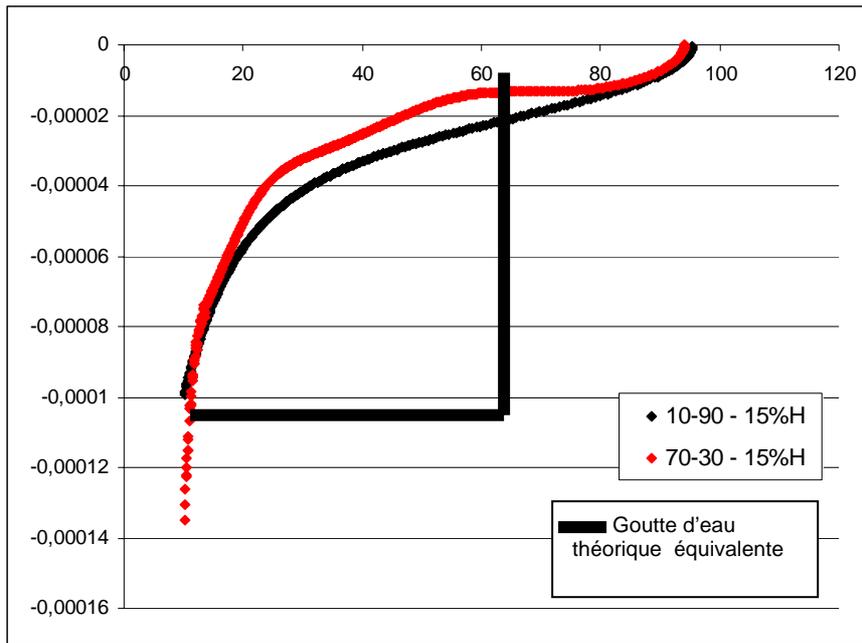
$$J_0 = 6.77 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

On peut conclure de ces résultats que dans la cellule, avec ces paramètres, le séchage est essentiellement diffusif. Nous pouvons maintenant nous intéresser au séchage des films de latex proprement dit.

#### 4.1.3 – Réflexions sur les vitesses d'évaporation des films de latex

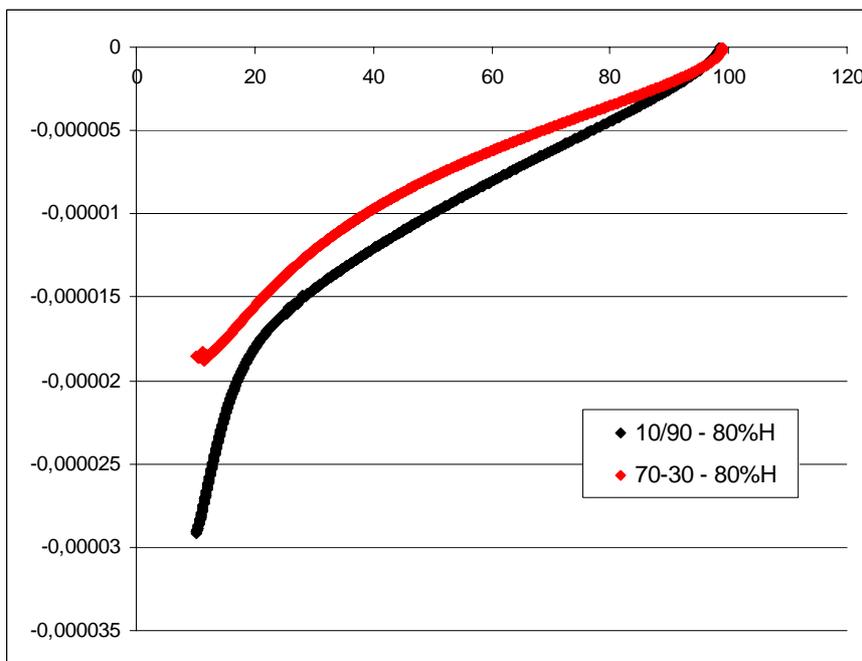
Pour calculer la vitesse d'évaporation il suffit, comme précédemment, de dériver les valeurs de masse en fonction du temps. Certaines courbes présentent des artefacts, induits par le système interne de mesure de la balance, il est nécessaire de « fitter » les données par une fonction polynomiale avant tout calcul.

Deux types de mélanges ont été préparés à partir des dispersions de latex, un mélange riche en petites particules dures et un riche en grosses particules molles. La concentration totale en particules de chaque mélange représente 10% du volume total. Le pourcentage de particules est donné comme 10/90 correspondant à un ratio de 10% de petites particules/90% de grosses. Deux vitesses de séchage, définies par le taux d'humidité à l'intérieur de la boîte, ont été comparées, tous les autres paramètres étant constants. La vitesse rapide correspond à un taux d'humidité d'environ 15% et la vitesse lente à un taux d'environ 80%. La température est fixée à environ 25°C.



**Figure 37 - Dérivée de la perte de masse en fonction de l'extrait sec pour deux mélange de latex, riche en grosses (noir) et riche en petites (rouge) à un taux d'humidité de 15%**

La Figure 37 et la Figure 38 présentent les vitesses d'évaporation  $\frac{dm}{dt}$ , à 15% d'humidité et 80%, en fonction de l'extrait sec de la suspension, calculées à partir des données. Choisir comme axe des abscisses l'extrait sec peut paraître inapproprié si l'on considère un séchage par front, en effet dans ce cas la concentration en particules n'est pas homogène dans le film. Cependant ce mode de représentation est classique dans la littérature du séchage<sup>2</sup>.



**Figure 38 - Dérivée de la perte de masse en fonction de l'extrait sec pour deux mélange de latex, riche en grosses (noir) et riche en petites (rouge) à un taux d'humidité de 15%**

Ces courbes nous montrent que la vitesse de séchage est comparable entre deux échantillons à un taux d'humidité donné. La forme des courbes informe que la vitesse d'évaporation commence à diminuer dès les premiers instants du séchage. A ce niveau de concentration (10-20%), la surface du film est encore de l'eau libre, on est loin de l'empilement compact ou le front d'eau commence à rentrer dans le film, ce qui réduirait la vitesse d'évaporation. La diminution du flux évaporatoire observée ne peut donc provenir que de la propagation d'un front de séchage latéral des bords vers le centre. La vitesse diminue avec le périmètre du film. Nous confirmerons plus loin la présence de ce front latéral se propageant tout au long du processus de séchage. En comparaison, nous avons tracé sur la Figure 37 une courbe théorique de perte de masse d'un film d'eau pure dont la ligne de contact ne reculerait pas.

Il serait intéressant d'étudier le séchage des ces films à l'aide d'une caméra infrarouge<sup>3</sup>, et de corréler la perte de masse au périmètre du front. Mais ceci est une étude en soit et nous n'irons pas plus avant dans cette voie.

La cellule de séchage permet de faire sécher des suspensions dans un environnement contrôlé et les vitesses d'évaporation de liquide pur et de suspensions colloïdales ont été étudiées. La partie suivante présente maintenant une revue des différentes morphologies macroscopiques que l'on peut observer en fonction du ratio de grosses et de petites particules dans le mélange.

## **4.2 – Morphologie macroscopique des films de latex**

L'aspect visuel, entendu à l'œil nu, des films de latex, est une observation importante et permet de mieux appréhender certaines morphologies microscopiques. Dans un premier temps une description de l'apparence de films sera présentée, puis suivront quelques considérations sur l'observation du mode de séchage par profilométrie laser. Enfin une analyse d'images obtenues à partir de cette dernière technique sera proposée.

### **4.2.1 – Aspect visuel des films après séchage**

Différents mélanges de latex ont été préparés et séchés dans la cellule et deux paramètres pris en compte. Tout d'abord le ratio de petites-dures/grosses-molles puis la position dans le diagramme de phase, homogène/floculé. La Figure 39 permet de repérer la position des mélanges dans le diagramme de phase.

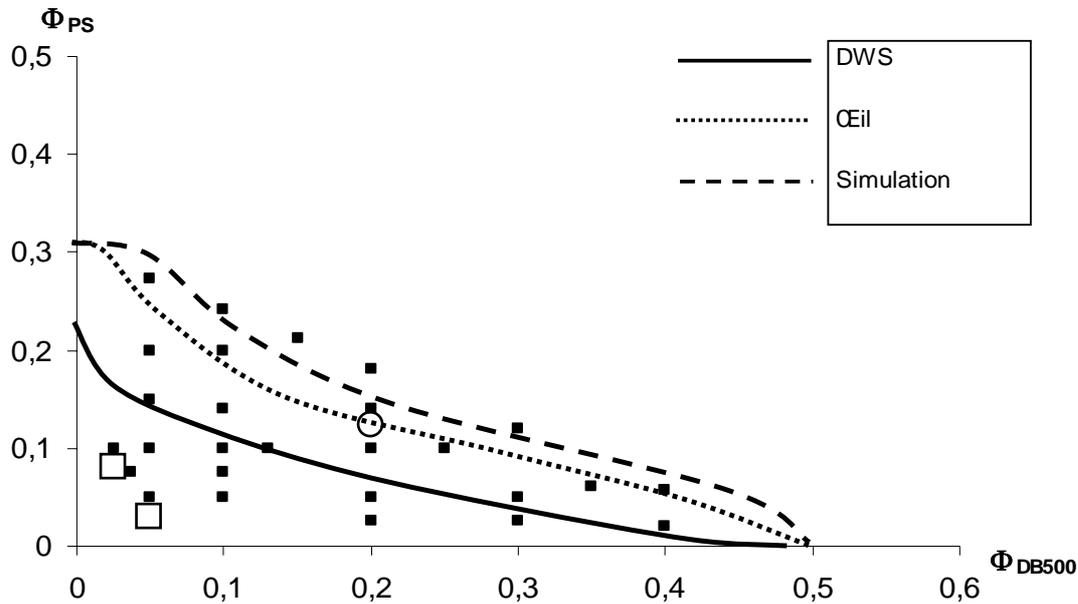


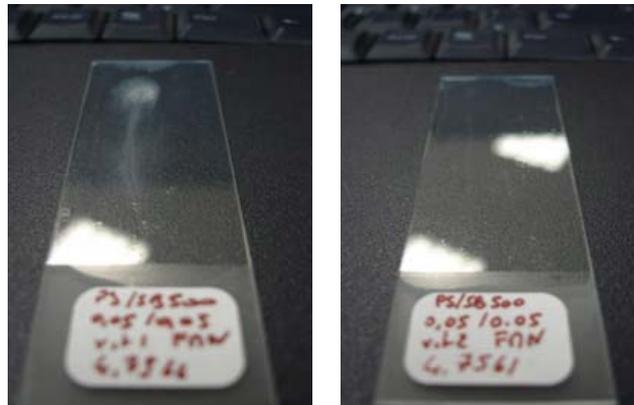
Figure 39 - Diagramme de phase du système de latex

Les deux carrés noirs désignent un mélange riche en petites particules dures (ratio 80/20) et un autre plus riche en grosses particules molles (ratio 50/50). La concentration totale de ces deux mélanges est au départ très proche et de l'ordre de 10%. Les films ont été séchés dans la cellule à deux vitesses différentes, correspondantes à 15% et 85% d'humidité environ. La Figure 40 présente les images des films 80/20, séchage rapide (à gauche) et séchage lent (à droite). Toute la structure du film est fracturée, ce phénomène s'explique par le fait que les particules dures ne peuvent coalescer, le film n'est pas cohésif. La différence dans les deux vitesses de séchage se manifeste par une délamination plus marquée en séchage rapide. On peut supposer que la dynamique du séchage rapide ne permet pas au système de relaxer les contraintes de façon optimale.



Figure 40 - Images de films riche en petites particules dures, après séchage rapide (à gauche), après séchage lent (à droite)

La Figure 41 présente les mêmes types d'image, mais cette fois pour un mélange 50/50. Le film est cohésif, la quantité de particules molles coalescentes est suffisante. Aucune différence n'est visible entre le séchage rapide (gauche) et lent (droite).



**Figure 41 - Images de films riches en particules molles, après séchage rapide (à gauche), après séchage lent (à droite)**

La conclusion de ces observations est surtout de nature qualitative : si la quantité de particules dures est trop importantes, le film se fracture et délamine, l'ajout de particules molles permet de rendre le film cohésif.

La deuxième partie des observations macroscopiques concerne la floculation, deux mélanges sont choisis à un ratio petites/grosses de 50/50 mais à des concentrations différentes. Le cercle noir, sur la Figure 39, désigne un mélange déjà floculé avant séchage (concentration 34% et dont les flocs sont visibles par démouillage sur les bords du pilulier (Cf. Chapitre III figure 29) et un autre homogène (concentration 10%, l'un des échantillons précédents). La Figure 42 présente les images des films pour un séchage rapide des suspensions déjà floculées (à gauche) et homogènes (à droite).



**Figure 42 - Images de films séchés à partir d'une suspension floculée (à gauche) et d'une suspension homogène (à droite)**

Après séchage de la suspension floculée, les flocs sont toujours visibles à l'œil nu et apportent une certaine rugosité. Le séchage de la suspension homogène n'a pas eu pour

conséquence une modification macroscopique de la morphologie. Les images à séchage lent présentent les mêmes comparaisons.

En conclusion on peut retenir que :

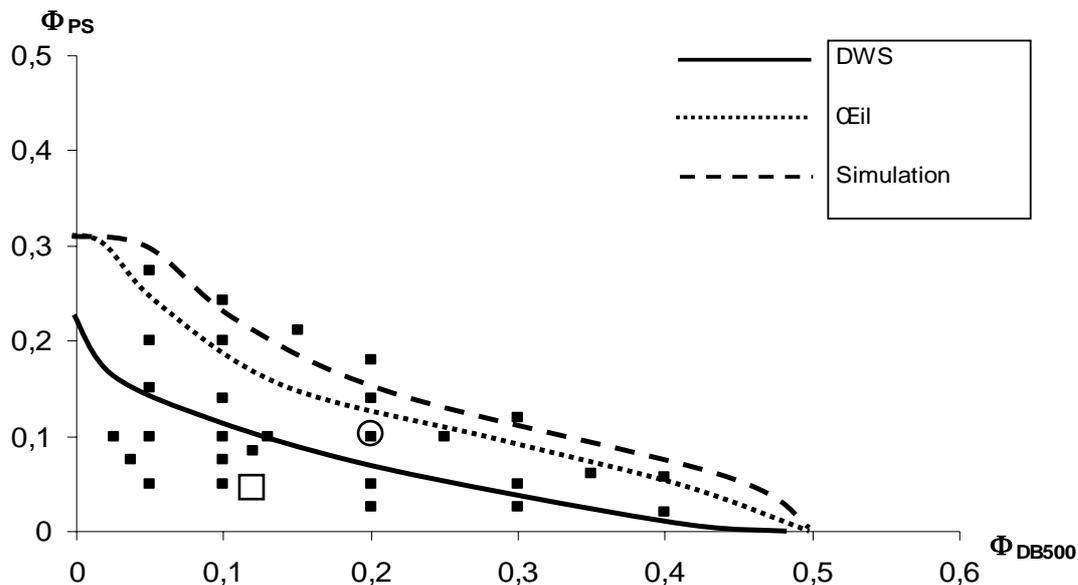
- Les films trop riches en petites particules ne sont pas cohésifs et que la vitesse de séchage influe seulement sur l'amplitude de la délamination
- Dans le cas de films cohésifs, riches en particules molles, la vitesse de séchage ne change pas l'aspect macroscopique des films
- Enfin si la suspension est floculée avant séchage, les flocons subsistent dans le film, ils présentent une surface rugueuse mais dans le cas de suspension homogène, aucune floculation n'apparaît en surface, à l'œil nu.

L'une des autres questions pertinentes concerne le mode de séchage de ces suspensions de latex que l'on peut étudier par profilométrie laser.

#### **4.2.2 – Observation du séchage**

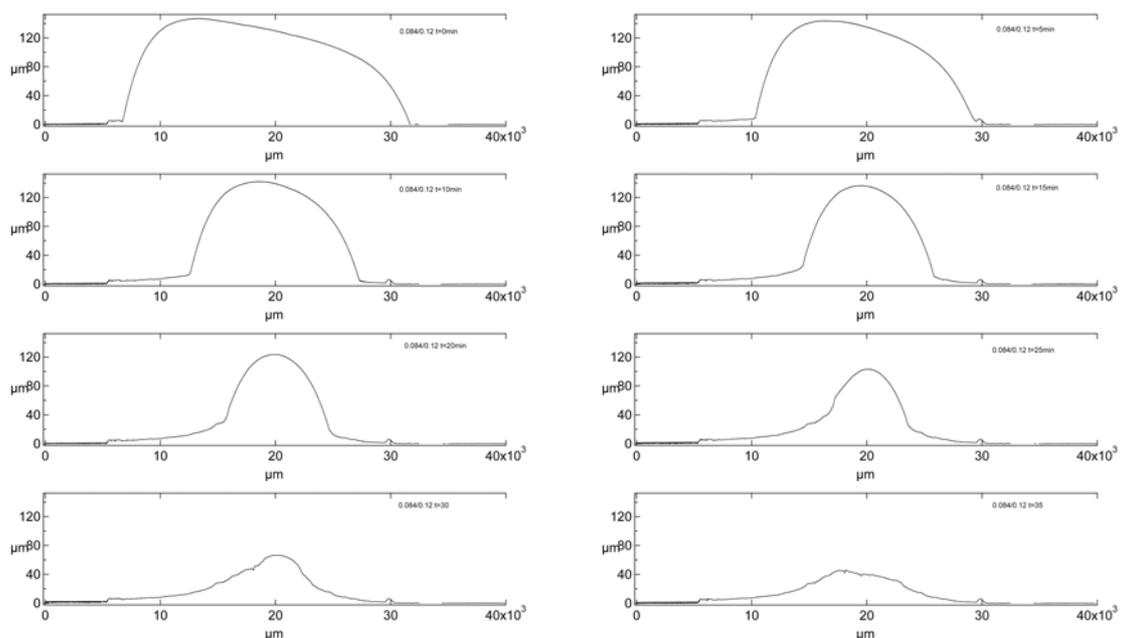
L'observation des films au cours du séchage peut nous apporter certains éléments de réponse quant à la nature du mode de séchage. Une observation à l'œil nu des films dans la boîte de séchage montre un séchage par front latéral. Une zone sèche se propage des bords vers le centre. Afin d'approfondir ces observations une étude par profilométrie laser (le principe du profilomètre est développé dans l'annexe 2). Pour être simple le profilomètre permet d'obtenir des images ou des profils de la topographie à une résolution minimale de l'ordre du micron.

Pour des raisons évidentes d'encombrements, le séchage des films, observé au profilomètre, n'a pu se faire dans la cellule de séchage. Deux mélanges ont été choisis pour l'étude, tous deux à un ratio petites/grosses de 50/50 (Cf. Figure 43), mais à des concentrations différentes.



**Figure 43 - Diagramme de phase du système de latex**

Les suspensions ont été appliquées sur une plaque de verre, préalablement nettoyée à l'éthanol, et laissé sécher sur le dispositif d'acquisition du profilomètre, à l'air libre. Le profilomètre est situé dans une pièce climatisée, taux d'humidité autour de 50% et température d'environ 25°C. La Figure 44 montre une succession de profils fait à résolution maximale, d'un mélange de concentration d'environ 20% (suspension homogène au départ cf. carré noir Figure 43).



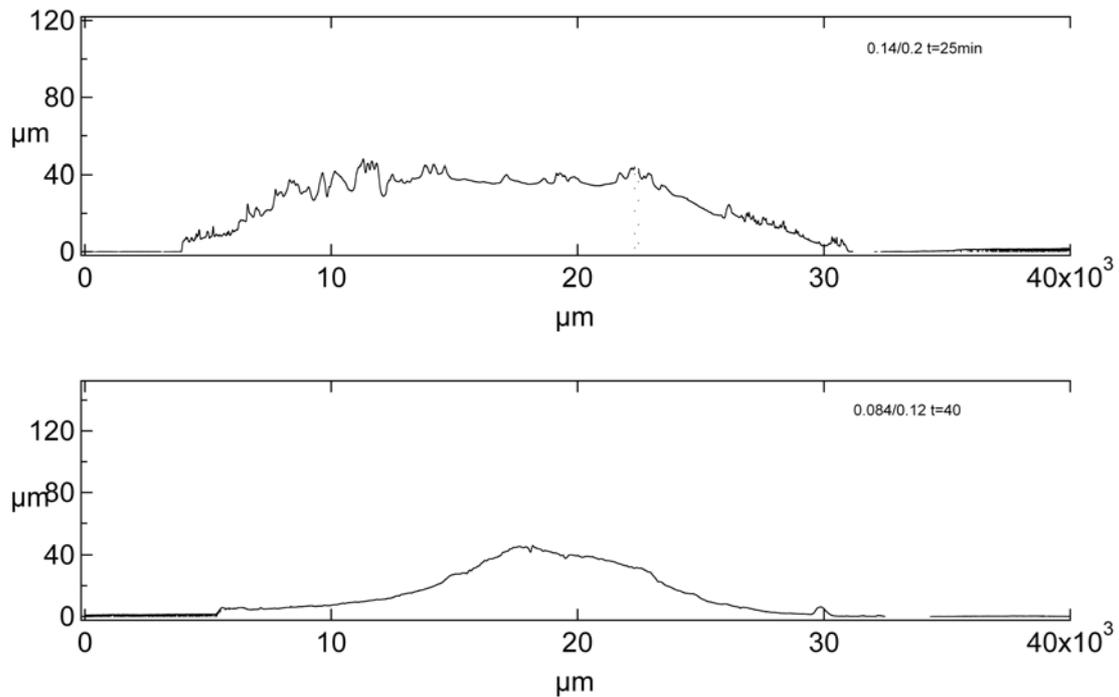
**Figure 44 - Profil de séchage obtenu à l'aide du profilomètre, les profils sont pris à intervalle de 5 minutes de gauche à droite et de haut en bas**

L'intervalle de temps entre les images est de 5 minutes et l'évolution du séchage se suit de gauche à droite et de haut en bas. Ces profils montrent clairement un front de séchage se propageant des bords vers le centre du film. L'existence de ce type de front étant confirmée dans ce système, la question se pose de la présence d'un front normal, c'est-à-dire de l'accumulation de particules à la surface du film. Il est possible avec les données à disposition d'essayer de calculer un nombre de Peclet (Cf. chapitre II équation 8).

$$Pe = \frac{HE}{D_0} \quad (10)$$

H est l'épaisseur initiale du film, sur les profils on trouve une épaisseur d'environ  $146 \times 10^{-6} \text{m}$ . E est la vitesse de déplacement du front vertical, à partir des profils elle peut être estimée autour de  $2 \times 10^{-6} \text{m/s}$ . Enfin  $D_0$  est le coefficient de diffusion qui dépend notamment du rayon des particules. Le système étant bidisperse et de ration petites/grosses de 50/50, il semble judicieux de calculer une valeur de  $D_0$  pour chaque particule :  $D_{0\text{petites}} = 1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  et  $D_{0\text{grandes}} = 1.45 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ . On peut alors placer le nombre de Peclet du système dans une fourchette comprise entre 20 (petites) et 200 (grosses), valeurs supérieures à 1. Ceci nous indique qu'en plus du front de séchage latéral, une accumulation de particules se produit à la surface du film au cours du séchage.

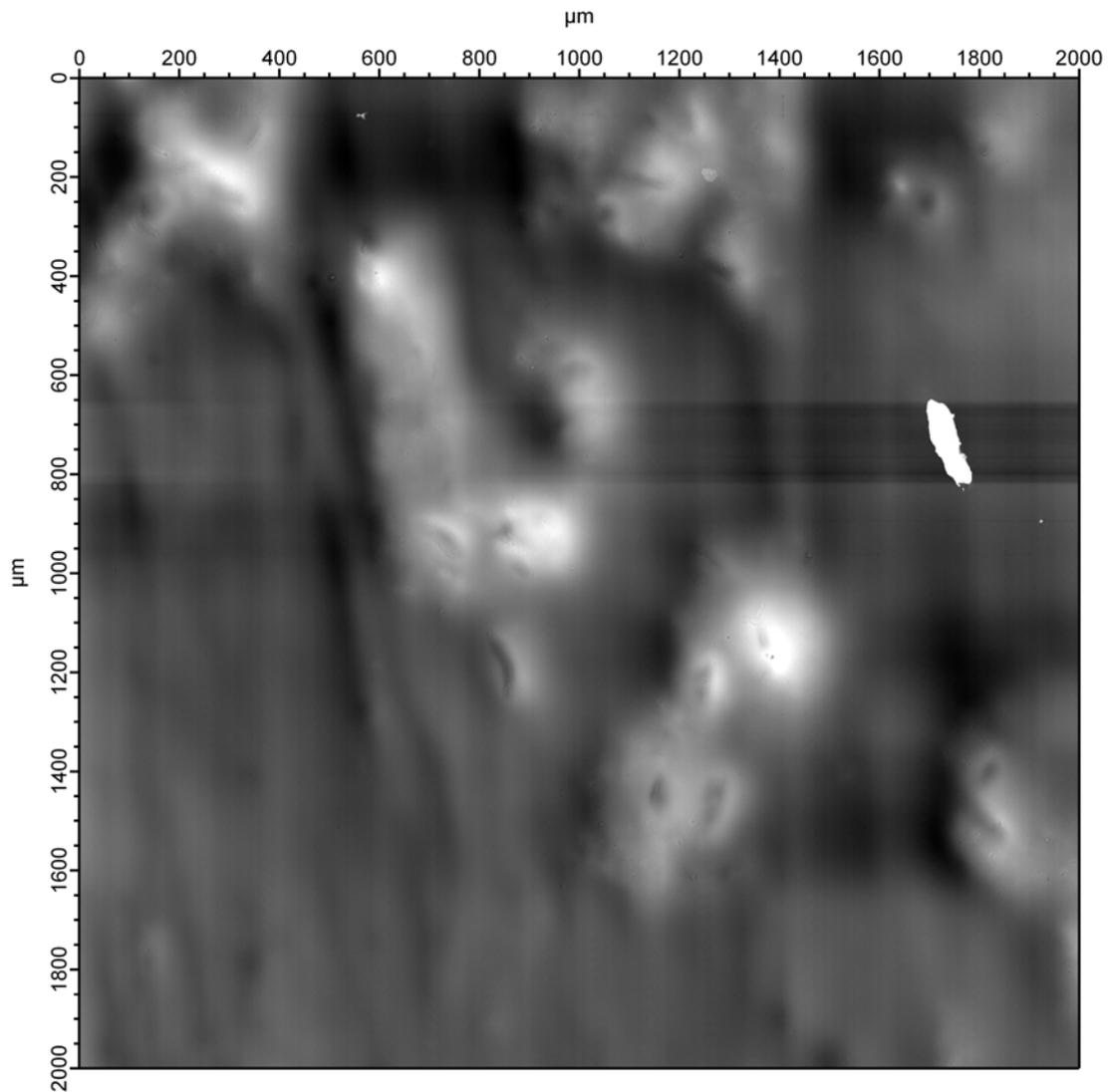
Après avoir analysé le séchage d'un film, on peut comparer les profils, de films secs, de deux échantillons différents. L'idée étant de comparer les rugosités de surface des films d'une suspension à 20%, homogène (Cf. carré noir, Figure 43) et une autre à 34%, floculée (Cf. cercle noir, Figure 43). Les deux profils sont présentés sur la Figure 45, comme l'observation à l'œil nu l'avait montré, macroscopiquement, la suspension floculée fait apparaître une rugosité de surface importante après séchage par rapport à la suspension homogène.



**Figure 45 - Profils de séchage de film avec flocs (en haut) et sans flocs (en bas)**

Ces observations confirment celles effectuées à l'oeil nu, les films obtenus après le séchage de suspensions homogènes ne présentent pas de morphologie particulière, à cette échelle. Il peut paraître intéressant de quantifier la rugosité des films ou du moins d'obtenir une longueur caractéristique de la topographie de la surface.

Outre l'obtention de profil, le profilomètre permet d'acquérir des images en 2D, il est ainsi possible d'analyser la rugosité et la morphologie de surface de façon plus précise qu'à l'oeil nu. La Figure 46 montre la surface d'un film obtenu à partir d'une suspension floculée (ration 50/50, concentration 30%).



**Figure 46 – Image obtenu au profilomètre d'un film de latex avec floes, ratio 50/50, concentration 30%**

Cette image apporte une illustration précise des floes à la surface, pour compléter l'analyse de l'image, la Transformée de Fourier a été calculée et est présentée sur la Figure 47, cercle. Excepté une bosse très étalée autour de  $30\mu\text{m}$  qu'il est difficile de faire correspondre à quelque chose sur l'image, la TF ne permet pas de donner d'informations supplémentaires. En la comparant avec la TF de la surface d'une lame de verre on peut néanmoins noter que la rugosité est grande pour le film de latex. Il faudrait une meilleure définition de l'image, une meilleure résolution, un champ visuel plus grand ainsi qu'un très grand nombre d'images pour obtenir une valeur statistique de la taille des floes. Pour des raisons de temps une telle étude n'a pu être menée.

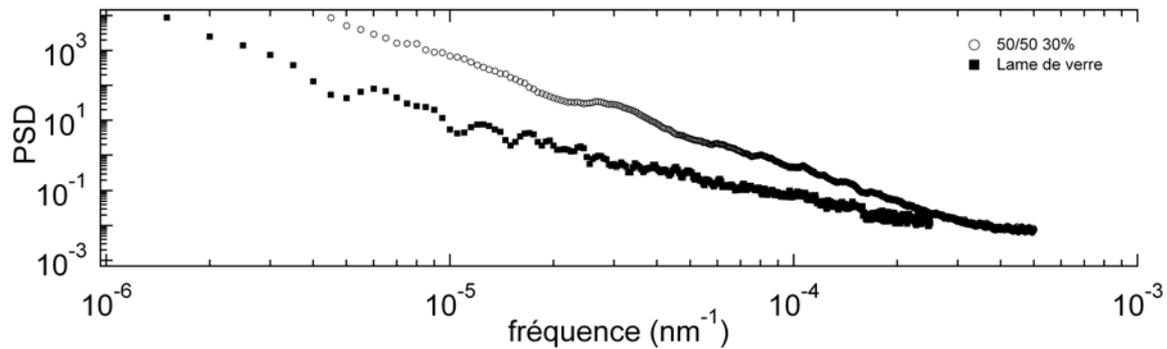


Figure 47 - transformée de Fourier de l'image d'un film avec floccs comparé avec celle d'une surface de lame de verre

Le profilomètre a permis de mettre en évidence un front de séchage latéral ainsi qu'une accumulation probable de particules à la surface du film au cours du séchage. Cet appareil a également permis de qualifier la rugosité de surface des films obtenus à partir de suspensions flocculées. Cependant une analyse par transformée de Fourier des surfaces n'a pu apporter d'informations supplémentaires.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre une description de la cellule de séchage développée au laboratoire a permis de montrer que les expériences pouvaient être effectuées en milieu contrôlé. La vitesse de séchage est dirigée par le taux d'humidité et le dispositif permet d'enregistrer en continu ; la température, le taux d'humidité et la perte de masse des échantillons.

Un « calibrage » de la cellule à l'aide de l'observation d'évaporation de gouttes d'eau a montré que l'évaporation était diffusive dans l'enceinte de la cellule en environnement sec et intermédiaire en environnement humide. De plus une analyse des courbes de perte de masse des films de latex a porté l'attention sur le caractère complexe de l'interprétation des résultats due à la présence de fronts de séchage.

Une observation à l'œil nu des films obtenus à partir de mélange à différents ratios petites/grosses et concentrations a permis d'explorer les morphologies macroscopiques typiques que l'on peut rencontrer avec nos systèmes. Il a notamment été observé une fracturation-délamination importante dans le cas de système riche en particules dures. De plus, contrairement aux suspensions homogènes, les suspensions flocculées possèdent après séchage une rugosité macroscopique.

L'observation à l'aide d'un profilomètre laser, a permis de mettre en évidence la présence d'un front de séchage latéral se déplaçant des bords vers le centre. Ce dispositif a également permis de calculer une estimation du nombre de Peclet permettant de conclure sur

une probable accumulation de particules, majoritairement les grosses, à la surface du film au cours du séchage (nous verrons par la suite que ce n'est pas le cas). Enfin des images en 2D, effectuées au profilomètre, ont permis de qualifier la rugosité de surface des films obtenus après séchage de suspensions flocculées. Cependant une analyse de la transformée de Fourier n'a pu apporter d'informations complémentaires. Les raisons en sont le manque de résolution de l'appareil ainsi que le temps nécessaire à l'acquisition d'un grand nombre d'images pour une bonne statistique.

Après ces quelques observations et analyses à une échelle macroscopique, une observation à une échelle microscopique s'impose. Le chapitre suivant se propose une analyse des surfaces des films à l'aide d'un Microscope à Force Atomique (AFM).

## **Bibliographie**

- (1) Poulard. Université Paris VI: Paris.
- (2) Winnik, M. A.; Feng, J. R. *Journal of Coatings Technology* **1996**, 68, 39-50.
- (3) Ludwig, I. In *Institut für Thermische Verfahrenstechnik*; Universität karlsruhe: karlsruhe, 2006.

## Chapitre V – Séchage du système, échelle microscopique

Le chapitre précédent a essayé de donner un inventaire complet des morphologies macroscopiques que l'on pouvait observer avec nos systèmes. Dans ce chapitre, sera au contraire présenté, une revue des morphologies à l'échelle microscopique. Tout d'abord une discussion sur les effets de surfactant en surface sera proposée, puis une énumération des morphologies en fonction du ratio de petites/grosses particules suivra. Enfin une comparaison avec d'autres systèmes, tel que la silice, conclura cette partie.

Pour précision, toutes les images présentées qui suivent ont été obtenues par Microscopie à Force Atomique (AFM), image en hauteur (topographie), l'échelle est indiquée dans chaque image. L'annexe 1 propose une description du principe de l'AFM.

### 5.1 – Effet du surfactant en surface

Lors de l'observation de film obtenus à partir du séchage de mélanges de latex riche en particules molles, les images AFM sont floues (Cf. Figure 48, à droite) et même, dans le cas de séchage lent (taux d'humidité de 85%), des formes particulières recouvrent la surface. La Figure 48 (à gauche) présente de telles morphologies observées par AFM en séchage lent, sur un mélange 0.05/0.3 (fraction volumique de petites/fraction volumique de grosses).

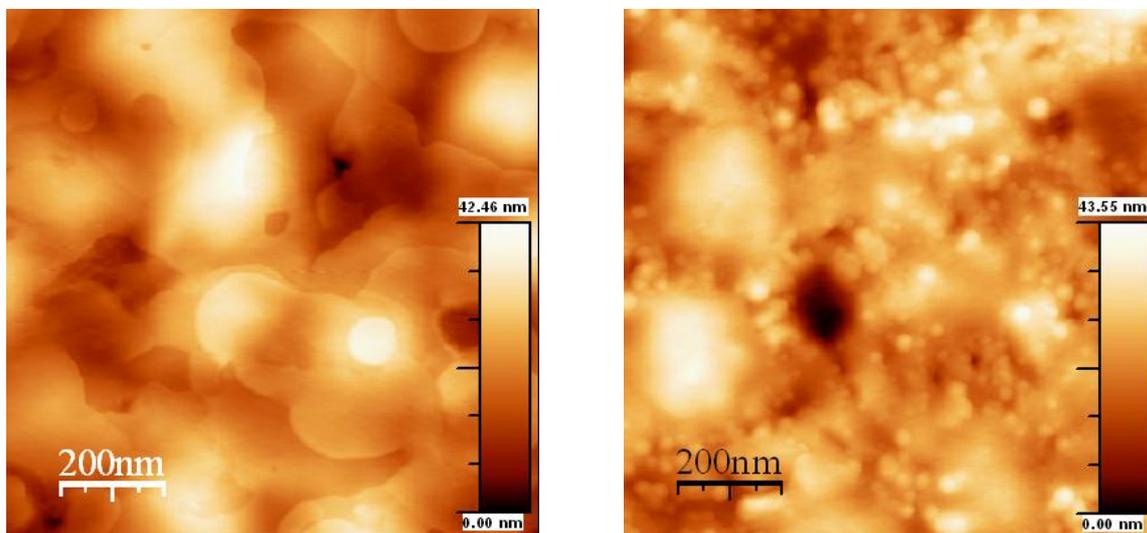
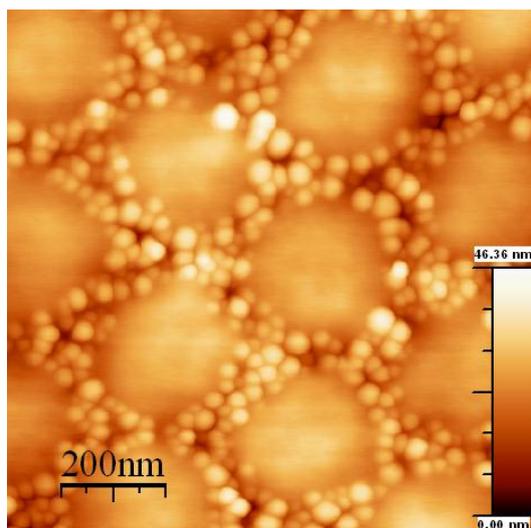


Figure 48 - Images AFM de film riche en particules molles (90% du volume), séchage rapide, à droite, séchage lent, à gauche

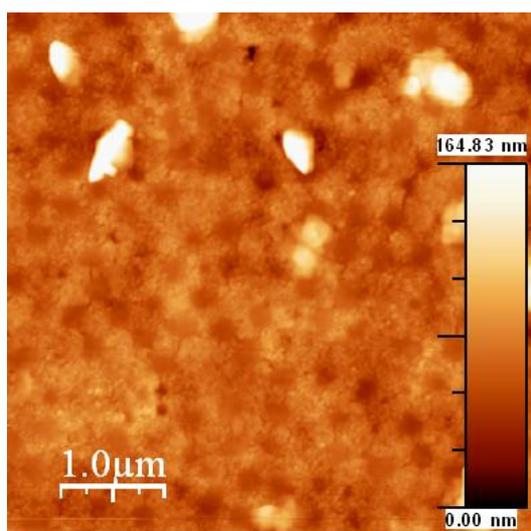
On suspecte la présence de surfactant en surface du film déposé au cours du séchage. Si il s'agit d'espèces hydrosolubles, un simple rinçage à l'eau devrait les faire disparaître. Si on passe le film de la Figure 48 (gauche) sous un flux d'eau distillée pendant une dizaine de secondes, les images AFM confirment notre hypothèse (Cf. Figure 49), le surfactant a disparu laissant place au réseau de particules..



**Figure 49 - image AFM d'un film avec structure particulière passé quelques secondes sous l'eau**

Tzitzinou et al<sup>1</sup> rapportent ce type d'observations dans leurs travaux. Ils ont étudié la répartition du surfactant sur des films de latex et ont observé la formation de morphologies particulières en surface qui vont d'une couche uniforme de surfactant à des sortes de « traces de doigts » en passant par des gouttes aplaties et même de grosses gouttes hémisphériques.

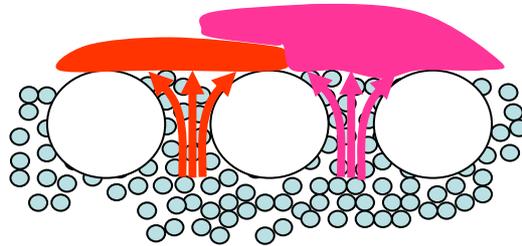
Dans notre cas, on observe des hétérogénéités dans le cas du séchage rapide, mais en séchage lent, les formes se rapprochent plus de gouttes aplaties. Dans leur étude, Tzitzinou et al chauffaient leurs échantillons après séchage, ils observaient alors un démouillage du surfactant et la formation de gouttes aplaties. Leur hypothèse implique une répartition homogène du surfactant en surface puis un démouillage. Sur nos systèmes, on observe sur certaines images de gros blocs de surfactant qui semblent provenir d'une seule source.



**Figure 50 - "blobs" de surfactant observé sur un film de ratio petites/grosses 30/70**

L'autre hypothèse que nous proposons est schématisée sur la Figure 51 et provient d'observations tirées de la Figure 50 et la Figure 48. Sur cette image l'impression d'une

exsudation du surfactant d'un point précis de la surface est très forte, par analogie une comparaison est possible avec une éruption. Le surfactant semble expulsé par des sortes de cheminées jusqu'à la surface. On observe alors des plaques de surfactant, étalées et qui se recouvrent<sup>2</sup>.



**Figure 51 - Mécanisme proposé pour la remonter de surfactant par des "cheminées"**

L'une des façons de vérifier cette hypothèse serait d'étudier la surface du film exactement au même endroit, avant et après lavage. Nous ne nous y sommes pas intéressé plus avant. Enfin ces figures ne sont visibles que pour les mélanges riches en grosses particules, ceci s'explique sans doute par le fait que la quantité de surfactant dans ce latex est plus importante.

Dans cette partie il a été constaté que le surfactant pouvait se ségréger à la surface du film et former des formes particulières qui nuisent à l'exploitation des images AFM. Ce phénomène explicité, il est temps de passer à la description des morphologies proprement dite que les mélanges de latex sont susceptibles de produire.

## **5.2 – Morphologie microscopique des films de latex**

Cette partie se propose de passer en revue les différentes sortes de morphologies que l'on peut observer en fonction de la proportion petites/grosses. Toutes les images qui suivent ont été faites sur des films séchés à un taux d'humidité de d'environ 15%, les mêmes suspensions séchées à un taux de 85% ne présentent pas de différences particulières. Toutes les suspensions sont à même fraction volumique totale de 10% (suspensions non floculées), seul le ratio petites/grosses change. En parcourant les morphologies on distingue trois régimes (schématisé sur la Figure 52) ; riches en petites particules dures, systèmes intermédiaires, systèmes riches en grosses particules molles.



Figure 52 - Domaines de morphologies observées en fonction de la proportion relative en particules

### 5.2.1 – Systèmes à surfaces riches en petites particules dures

Ce domaine s'étend des systèmes très riches en petites particules jusqu'à des taux de grosses particules d'environ 60%. La Figure 53 présente deux images AFM en hauteur, à des taux croissant de grosses particules molles, de gauche à droite, 70/30, 50/50. Ces images sont prises à un champ de 5µm, elles fournissent plusieurs informations. Tout d'abord on note qu'aucune grosse particule n'apparaît à la surface, des trous parsèment le film et plus la quantité de grosses particules est importante plus le nombre de trous augmentent.

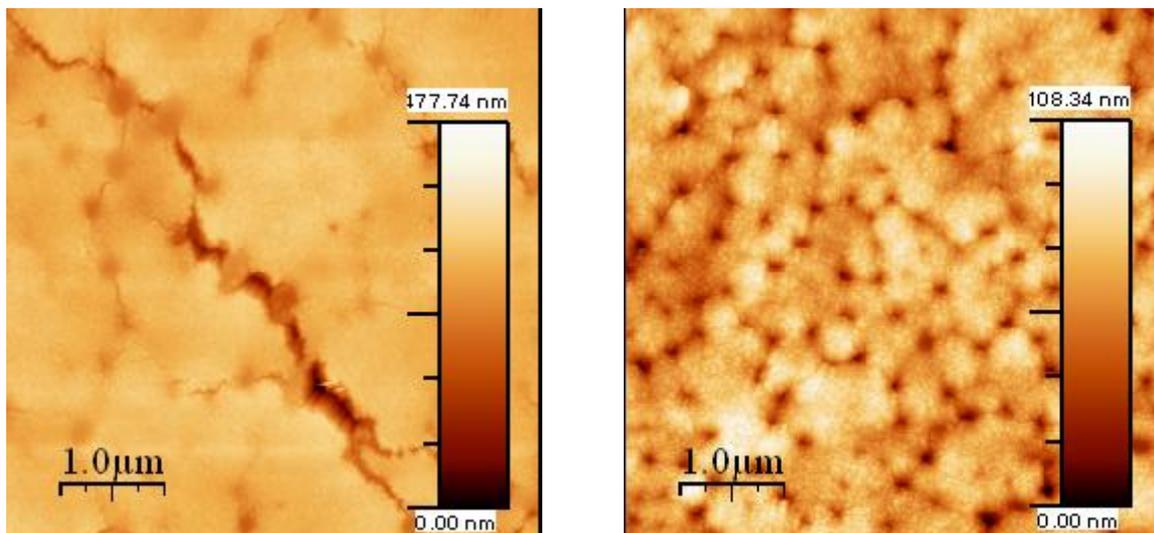
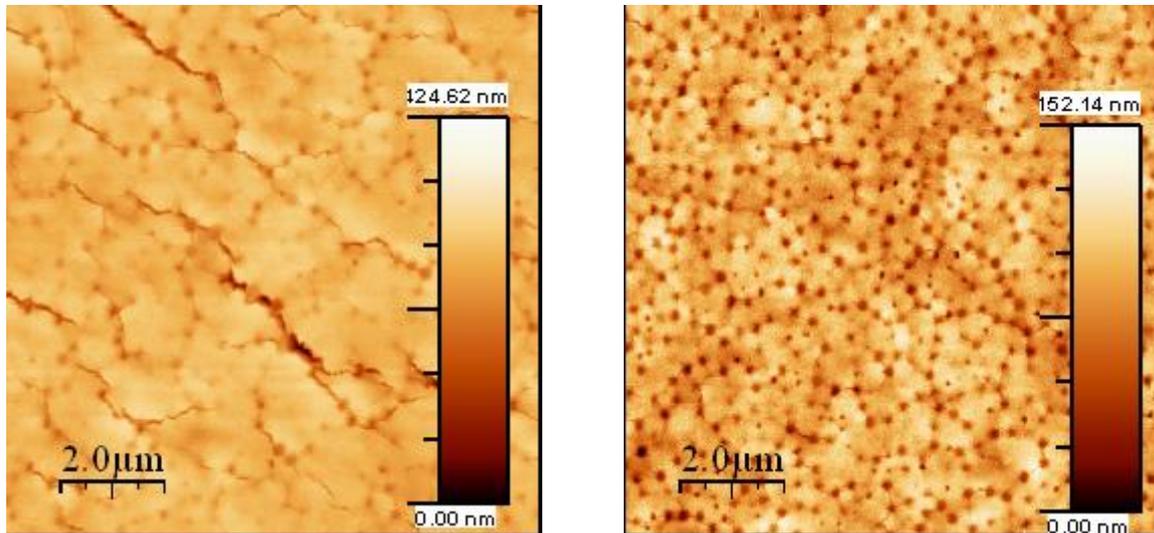


Figure 53 - Images AFM de film de ration petites/grosses de 70/30, à gauche, 50/50, à droite

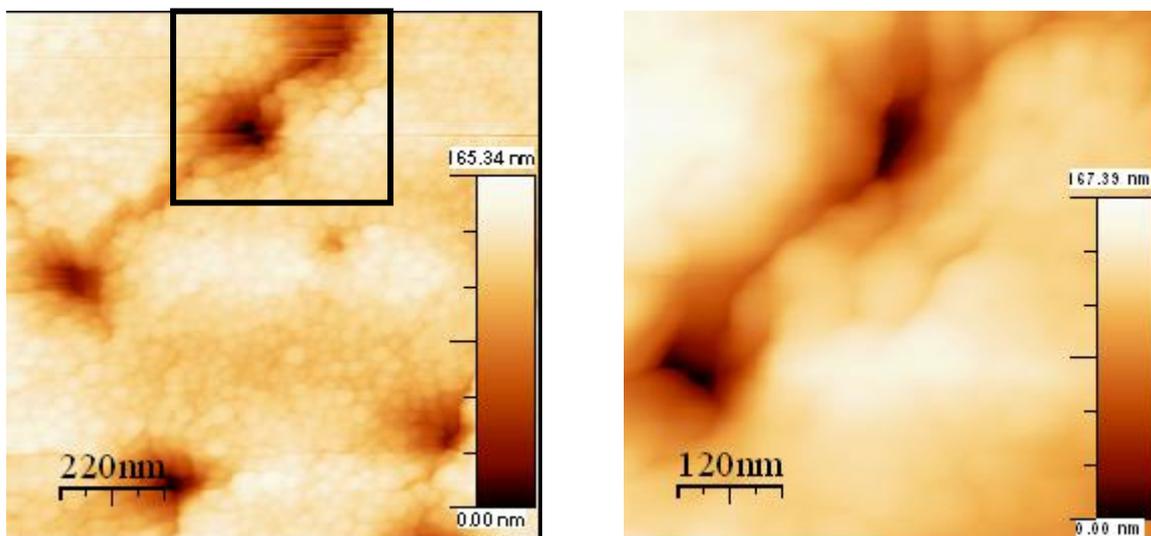
Des fractures sont également présentes en grand nombre, deux points sont à relever, premièrement elles se propagent de trou en trou et, deuxièmement, elles sont larges dans les films riche en petites (Cf. Figure 53 à gauche) alors qu'elles sont plus fines et moins prononcées au fur et à mesure que la quantité de grosses particules augmente (Cf. Figure 53 à droite). Enfin concernant une éventuelle ségrégation des grosses particules par déplétion au cours du séchage, rien n'est visible en surface.

La Figure 54 présente des champs plus larges de ces films (10 $\mu$ m) et confirme que les morphologies observées sont homogènes sur toute la surface des films. Un examen des films à l'œil nu montre une délamination prononcée et une légère opacité pour le film 70/30, alors que le film 50/50 est cohésif et transparent.



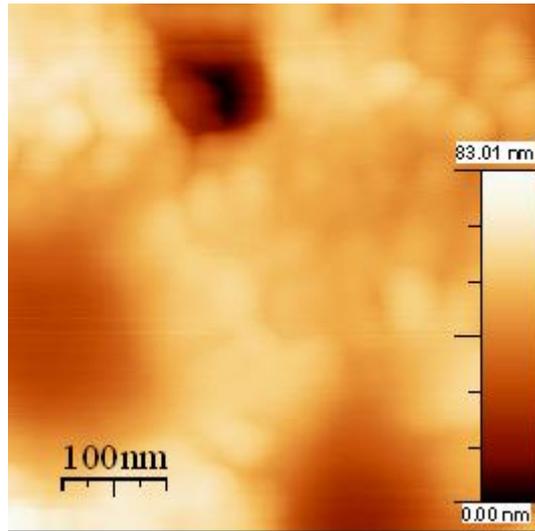
**Figure 54 - Images AFM de film de ration petites/grosses de 70/30, à gauche, 50/50, à droite**

Une observation plus précise des trous, toujours par AFM, permet d'obtenir les images de la Figure 55, pour un mélange de ratio 60/40. La propagation des fractures de trous en trous est clairement visible. L'image de droite présente une définition assez basse, ceci-ci provient de la difficulté de travailler à de telles échelles.



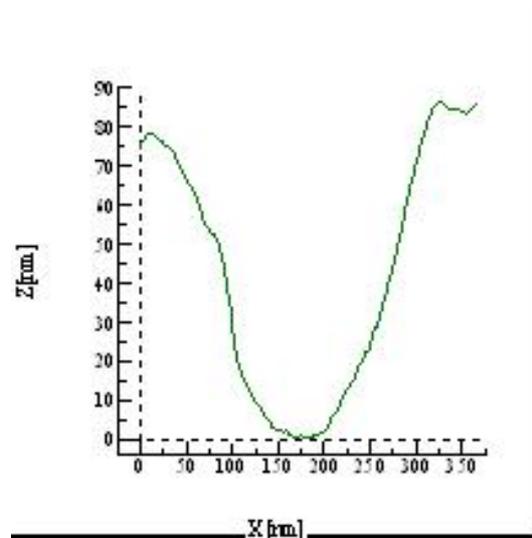
**Figure 55 - Images AFM montrant un agrandissement des trous sur un film de mélange 60/40**

A partir d'images de ce type, il peut être intéressant de regarder l'évolution de la structure des trous en fonction de la quantité de grosses particules. La Figure 56 présente une image à très petite échelle obtenue sur un film de ratio grosses/petites de 40/60, les trous sont plus larges et semblent moins profonds.



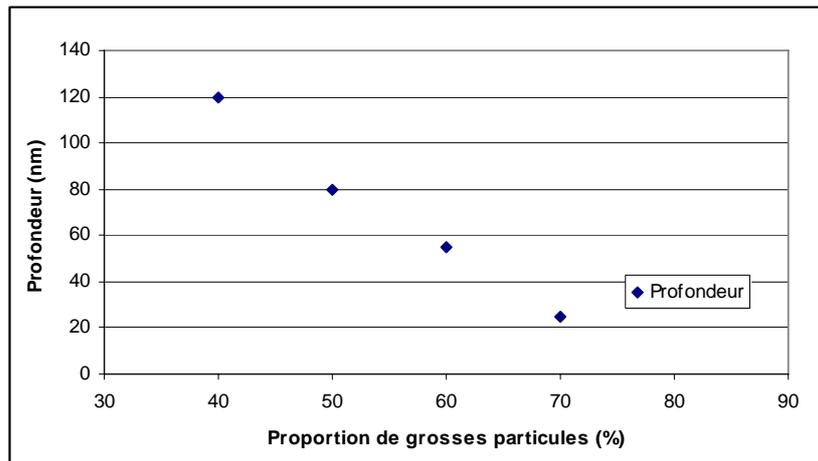
**Figure 56 - Image AFM à petite échelle d'un film de ration 40/60**

A partir d'une analyse d'image dans un logiciel approprié, il est possible d'extraire le profil d'un trou (Cf. Figure 57) et d'en estimer grossièrement la profondeur.



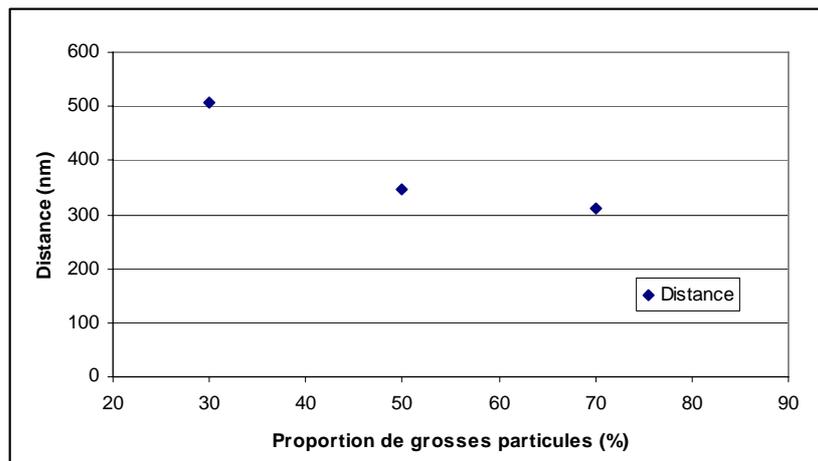
**Figure 57 - Profil d'un trou sur un film de ratio 50/50**

La courbe de la Figure 58 présente les profondeurs trouvées par rapport au pourcentage de grosses particules dans le mélange. La diminution de la profondeur est linéaire.



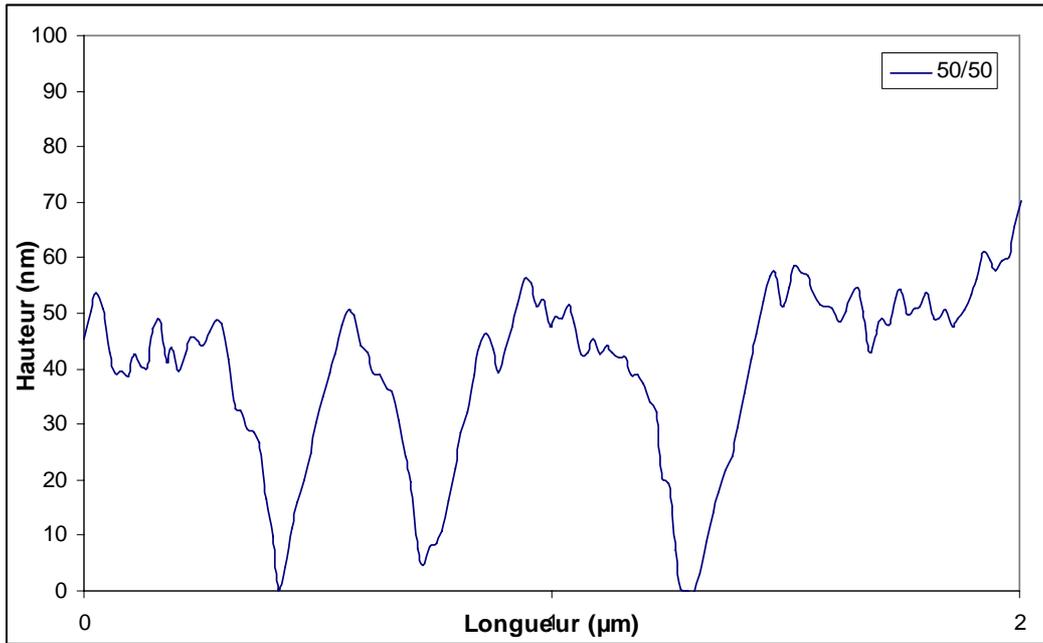
**Figure 58 - Profondeur des trous en fonction de la proportion de grosses particules molles**

Une autre donnée intéressante est la distance entre les trous, la courbe de la Figure 59 présente la distance moyenne entre les centres de deux trous en fonction du pourcentage de grosses particules dans le mélange. Dans les systèmes riches la distance entre les centres est très grande, mais à partir d'une certaine quantité de grosses particules la valeur tend vers le diamètre des grosses particules.



**Figure 59 - Distance entre deux trous en fonction de la proportion de grosses particules molles**

Il est maintenant évident que l'existence des trous est liée aux grosses particules molles. Pour des raisons qui seront discutées dans le chapitre V, celles-ci sont enfoncées sous la surface et forment des trous au dessus. Le profil général des films de ce domaine est donc une surface plane parsemée de trous (Cf. Figure 60), des fractures plus ou moins larges parcourent la surface de trous à trous.

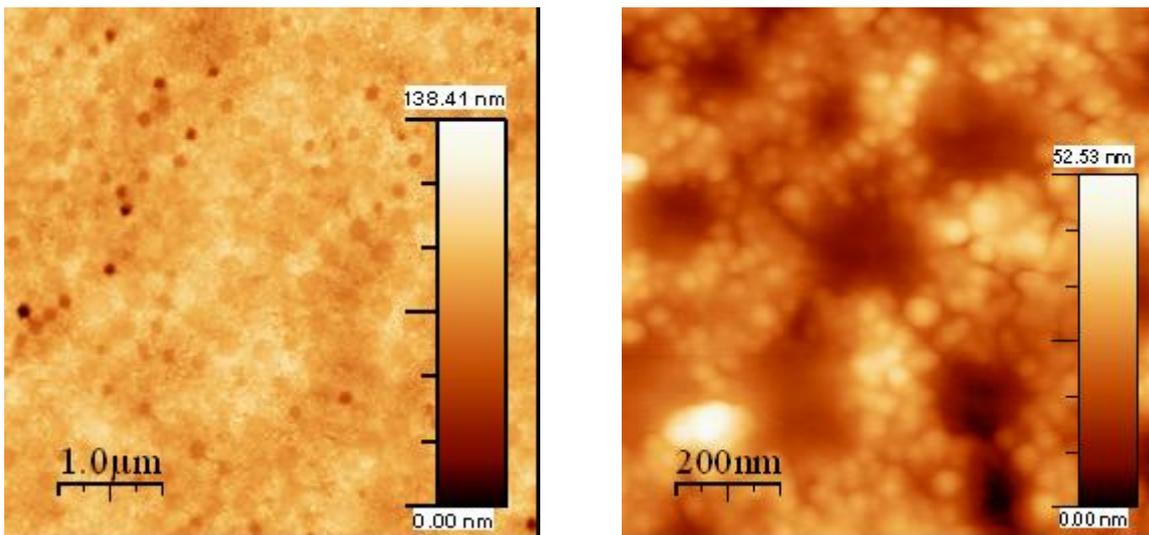


**Figure 60 - Profil typique d'une surface recouverte de trous, ici tiré d'une image d'un film de ratio 50/50**

La courbe de la Figure 58 révèle aussi qu'à partir d'un certain taux de grosses particules, les trous étant peu profonds, la rugosité du film est très faible, ce qui annonce l'entrée dans le domaine intermédiaire.

### 5.2.2 – Domaine intermédiaire

Dans ce domaine la surface du film est très plate ainsi que le montre la Figure 61, à gauche. Sur cette image, ratio 30/70, les fissures ont disparu à cette échelle mais une images plus précise (à droite) révèle la présence de micro fractures entre les trous. Le domaine est très restreint et centré autour de 70% de grosses particules dans le mélange.



**Figure 61 - Images AFM de film de ratio 30/70, grande échelle, à gauche, petite échelle, à droite**

Comme précisé dans la partie précédente la distance entre les trous est ici quasiment égale au rayon des grosses particules. On peut supposer que l'empilement compact des grosses n'est pas loin, il faut cependant tenir compte de la présence des petites. Ces problématiques seront discutées dans le chapitre V. Avant de conclure, il faut noter qu'aucun effet de déplétion n'est toujours visible en surface.

La morphologie générale de ce régime est donc une surface très plate (Cf. Figure 62).

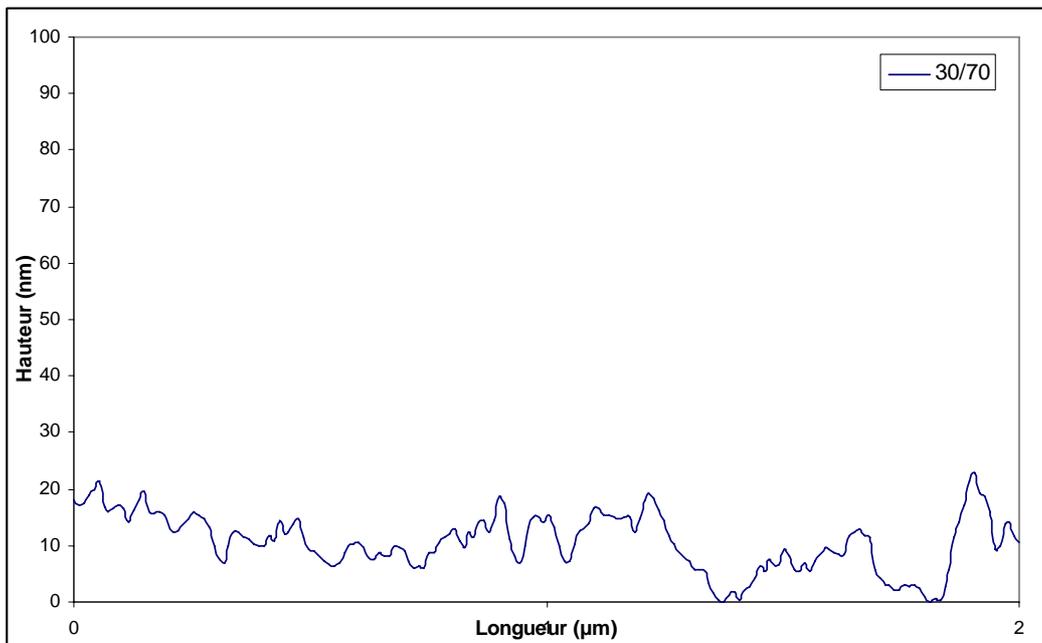
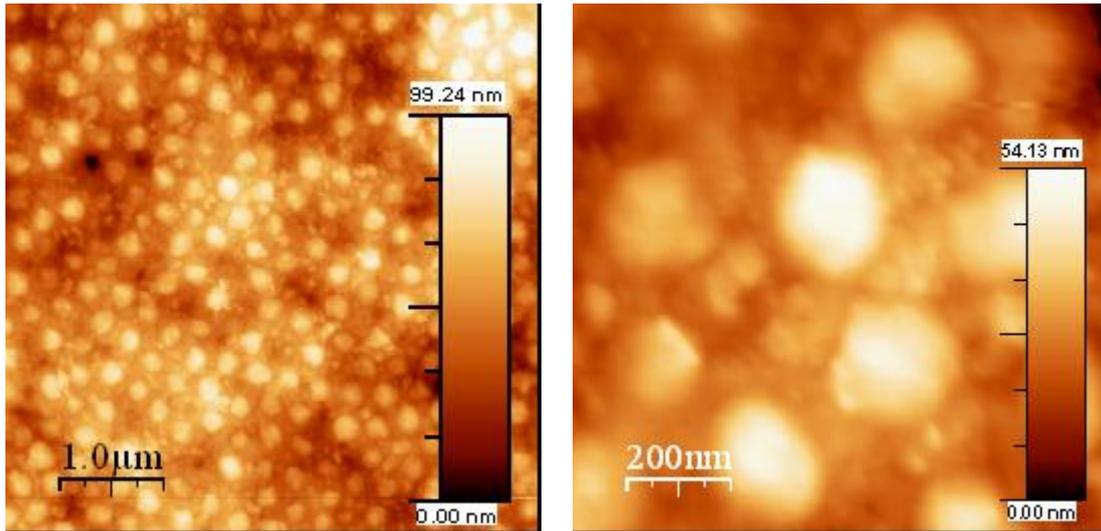


Figure 62 - Profil type observé sur un film plat, ratio 30/70

En augmentant la proportion de grosses particules, au dessus de 70%, on entre alors dans le troisième domaine.

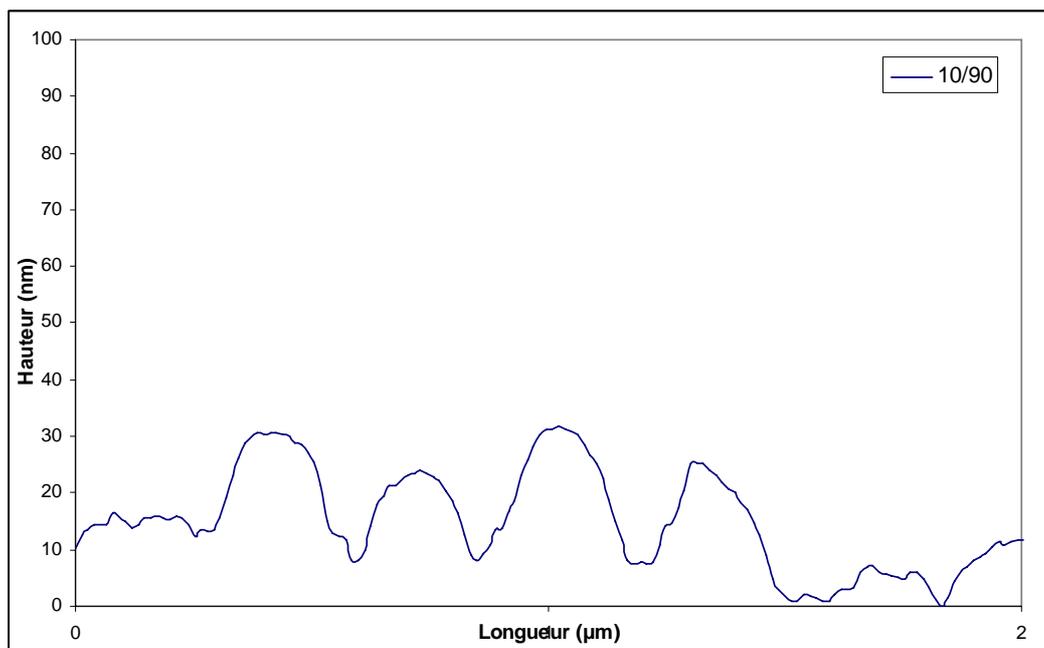
### 5.2.3 – Domaine riche en grosses particules molles

Dans ce régime la proportion de petites particules est très faible, le sommet des grosses dépasse de la surface (Cf. Figure 63). A droite on distingue très clairement les grosses particules émergeant de la surface avec des petites comblant les vides.



**Figure 63 - Images AFM de films riches en grosses particules molles, ratio 10/90, grande échelle, à gauche, petite échelle, à droite**

Dans ce régime aucune fracture n'est visible, le profil de la surface montre des grosses particules formant des bosses (Cf. Figure 64).



**Figure 64 - Profil type de films riches en particules molles**

Trois domaines de morphologies ont été observés et décrits dans le cadre de ce système de latex bidisperse. Outre la taille des deux particules, la différence majeure entre les deux types de particules concerne la dureté. Les petites sont dures ( $T_g \sim 100^\circ\text{C}$ ) et les grosses, molles ( $T_g \sim 10^\circ\text{C}$ ). Il est intéressant de comparer les morphologies que l'on peut obtenir en jouant sur cette propriété à l'aide de particules de silice de taille comparable aux latex.

### 5.3 – Comparaison avec d'autres systèmes

Cette partie propose de décrire les morphologies que l'on peut observer en remplaçant les latex par de la silice colloïdale de taille comparable. Deux types de mélange ont été préparés et séchés, Petites particules de silice dures/grosses particules de latex molles et petites particules de latex dures/grosses particules de silice dures.

#### 5.3.1 – Système petites silices dures/gros latex mous

La Figure 65 présente les morphologies que l'on peut obtenir, pour des mélanges de concentration totale de 10% et de proportion petites/grosses de 70/30, 50/50 et 30/70 de gauche à droite. On est ici dans une configuration équivalente aux petite dures/grosse particules molles et là encore des trous apparaissent en surface. Néanmoins deux différences sont à relever : D'abord le régime avec trous s'étend beaucoup plus loin que dans le cas des latex (mais il faut préciser qu'aucun film n'a été préparé à un plus fort taux de grosses particules, le but recherché ici était seulement la confirmation du régime avec trous). La deuxième observation concerne ici les fractures, contrairement aux systèmes de latex aucune fracture reliant les trous n'est visible en surface. Il est important de préciser ici que les silices ne sont pas des particules qui coalescent et que, naturellement, des films très chargés en silice délaminent.

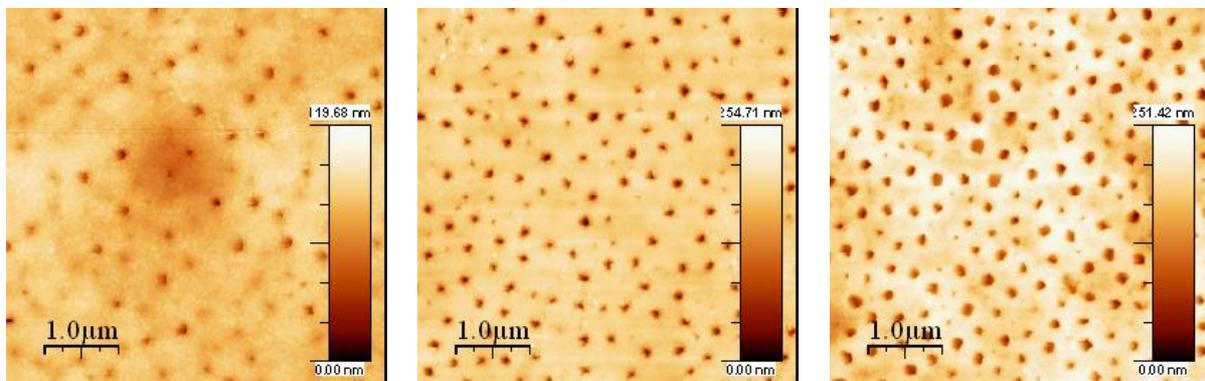
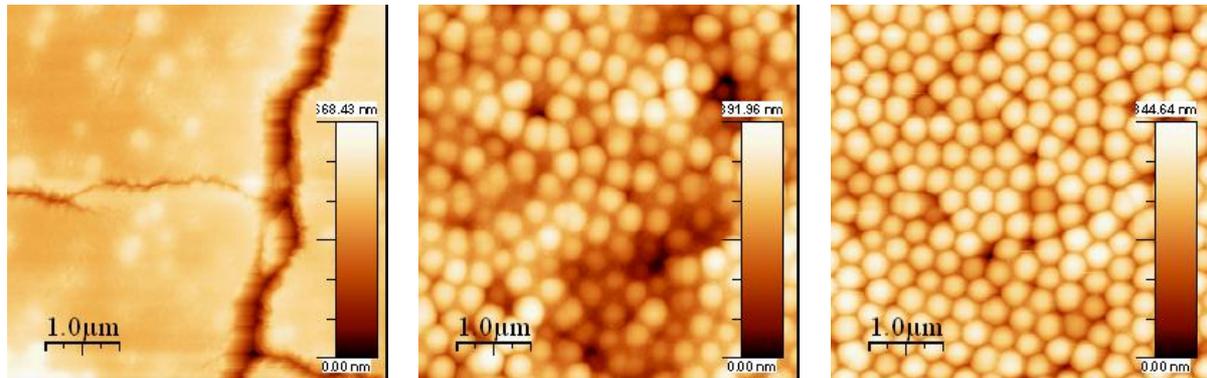


Figure 65 - Images AFM de surface de film constitués de mélange silice, particules molles, ratio, 70/30, à gauche, 50/50, au centre, 30/70, à droite

Ces observations confirment donc quant conservant les grosses particules molles de latex mais en remplaçant les petites particules dures de latex par d'autres dures, on conservait la formation de trous. Il s'agit donc vraisemblablement d'un processus physique et non chimique. Quant n'est il donc si l'on remplace cette fois dans le système de latex, les grosses particules molles par des particules, de taille équivalente, de silice dures ?

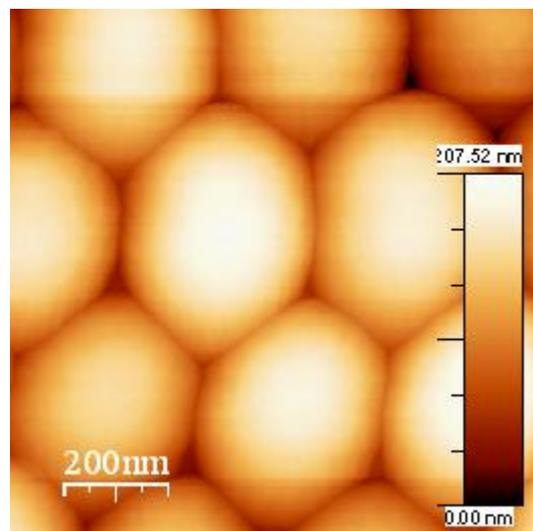
### 5.3.2 – Système petits latex dures/grosses silices molles

De la même manière que dans la partie précédente, la Figure 66 présente les morphologies que l'on peut observer pour des mélanges de concentration totale de 10% et de proportion petites/grosses de 70/30, 50/50, 30/70 (de gauche à droite sur la Figure 66). Précisons ici que le mélange de particules n'étant pas cohésif, les films sont à l'œil nu très délamérés et donc difficilement analysable par AFM sur toute la surface.



**Figure 66 - Images AFM de film constitués d'un mélange petits latex/grosses silice, ratio, 70/30, à gauche, 50/50, au centre, 30/70, à droite**

Sur ces images plusieurs observations sont à consigner. Tout d'abord on n'observe ici aucun trou en surface, au contraire, les grosses particules émergent de façon importante à la surface. Une image plus précise du système 30/70, montre même qu'aucune petite n'est visible en surface (Cf. Figure 67).



**Figure 67 - Images à petite échelle d'un système petit latex/grosses silice ratio 30/70**

La deuxième observation concerne les fractures, comme précisé plus haut, les films, à l'œil nu, sont très délamérés. Mais en AFM, à cette échelle, elles ne sont visibles pour des forts taux de petites particules de latex.

Ces observations suggèrent que la présence de trous à la surface des films est liée au caractère mou des gros latex. Nous discuterons plus avant de ce modèle dans le chapitre suivant.

#### 5.4 – Point sur l'absence de floculation

Au cours des observations AFM sur les films de latex, obtenus à partir de suspensions homogènes, aucune floculation des grosses particules n'a pu être observée. Quand est il maintenant de l'observation en AFM de films obtenus à partir de suspensions floculées (Chapitre IV – figure 10 à gauche) ? La Figure 68 présente les images AFM obtenues entre (à gauche) et sur (à droite) des floes. Les deux positions de la pointe ne montre aucunes différences visibles, de plus la morphologie observée est en tous points semblable à celle découverte sur le film de même ratio petite/grosses, mais dont la suspension mère était homogène. A petite échelle, on n'observe donc aucun signe de floculation et ce quelque soit l'aspect du film à l'œil nu.

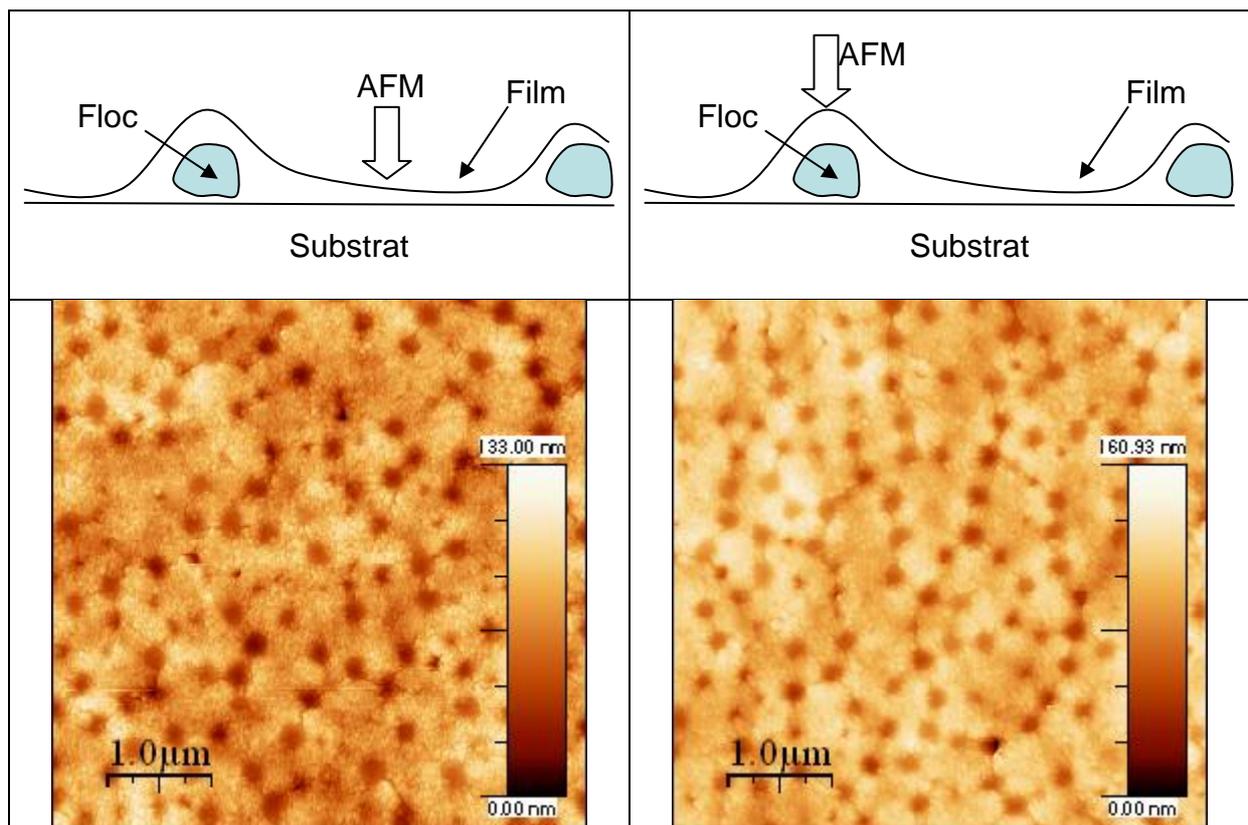
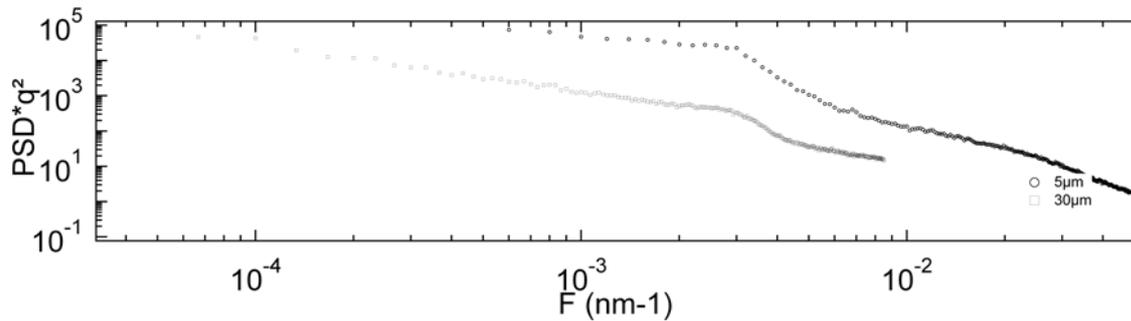


Figure 68 - Images AFM de films obtenus à partir de suspensions floculées, pointe AFM, placée entre des floes, à gauche, pointe placée sur un floe, à droite

Dans le même esprit que dans le chapitre IV, il est possible de mesurer la longueur caractéristique à cette échelle en calculant la transformée de fourrier d'image de ce type de systèmes. Pour cela deux champs complémentaires ont été sélectionnés, 5μm et 30μm. Les

PSD (Cf. Figure 69) révèlent un pic autour de 333nm qui correspond à la distance entre deux trous, soit deux rayons de grosses.



**Figure 69 - Densité Spectrale de Puissance d'une image obtenue par AFM, proportion 0.14/0.2, champ de 5μm et de 30μm**

Ces observations confirment la non présence de flocons, mais permet surtout de donner une longueur caractéristique du système à cette échelle qui est de l'ordre de grandeur de la taille des grosses.

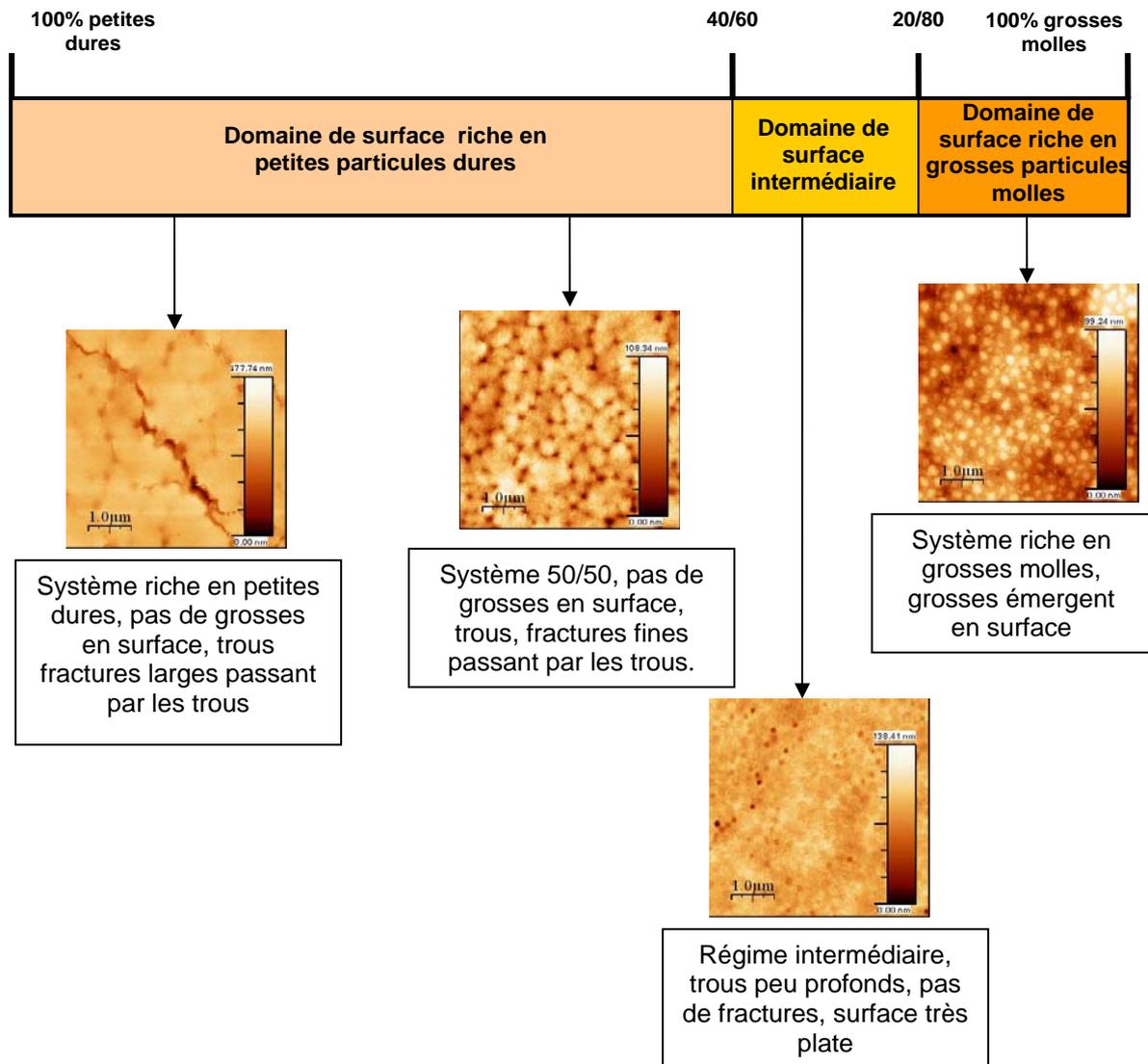
Aucun signe de floculation par déplétion n'est visible à petite échelle sur les images AFM de films floculés. L'observation des transformées de Fourier n'apporte aucune information supplémentaire, mais permet juste de retrouver le diamètre des grosses particules molles.

## **Conclusion**

Le début de ce chapitre s'est appliqué à montrer que du surfactant pouvait s'accumuler à la surface des films au cours du séchage. Nous avons proposé, sans le prouver, un modèle de cheminés permettant d'expliquer les images.

Dans un deuxième temps, des analyses AFM ont permis de mettre à jour trois types de morphologies dans le système de latex de cette étude (schéma récapitulatif sur la Figure 70) :

- Dans le cas de système riches en petites particules dures aucune grosse n'apparaît en surface, des trous sont présents et reliés par des fractures, dont la largeur va en diminuant avec l'augmentation de la quantité de grosses particules molles.
- Avec l'augmentation de la proportion de grosses particules molles la profondeur des trous diminue et arrive à une valeur très faible. La surface est alors très plate, aucune fracture n'est visible.
- Enfin quand la proportion de grosses est importante celles-ci émergent de la surface et les petites se positionnent entre.



**Figure 70 - Schéma récapitulatif des différentes morphologies observées en fonction de la proportion de grosses particules molles**

Des expériences complémentaires effectuées à l'aide de silice colloïdale, ont pu mettre en évidence l'implication du caractère mou des grosses particules de latex dans la formation des trous. Un modèle sera discuté dans le chapitre suivant.

Enfin toutes les observations n'ont montrées aucune manifestation de la déplétion au cours du séchage.

Le chapitre suivant se propose de reprendre point par point les observations des deux derniers chapitres et d'en discuter.

## ***Bibliographie***

- (1) Tzitzinou, A.; Jenneson, P. M.; Clough, A. S.; Keddie, J. L.; Lu, J. R.; Zhdan, P.; Treacher, K. E.; Satguru, R. *Progress in Organic Coatings* **1999**, 35, 89-99.
- (2) Derec, C.; Senis, D.; Talini, L.; Allain, C. *Physical Review E* **2003**, 67.

## Chapitre VI – Discussion

Au cours des deux derniers chapitres une large étendue des morphologies possibles à été présentée et ce à différentes échelles. Le présent chapitre propose de discuter plusieurs points observés, la non présence de floccs en surface des films, la présence de trous, les surfaces très plates.

### 6.1 – Absence de floccs en surface

Avant de discuter ce point, un bref rappel des observations est nécessaire, elles sont au nombre de deux en fonction du type de suspension de départ :

- Suspension floculée

Si la suspension de départ est floculée (agrégats visibles par démouillage sur les bords), les films présentent, à l'œil nu, des floccs en surface. Observés en AFM, aucune ségrégation des particules n'est visible et aucune différence n'est visible entre la surface des floccs et la surface entre les floccs.

- Suspension homogène

Si la suspension de départ est homogène (système hors de la zone floculée du diagramme), les films secs ne présentent aucun signe de floculation par déplétion, aussi bien à l'œil nu que par AFM.

Quels mécanismes peut on proposer ?

Nous proposons deux explications, la première concerne une compétition entre la pression de déplétion et la pression capillaire et pose une question d'échelle. La deuxième prend en compte le mécanisme de séchage en lui-même et implique plus particulièrement les fronts.

#### 6.1.1 – Pression de déplétion vs pression capillaire

La pression de déplétion est la pression qui maintient la cohésion des floccs, la pression capillaire, elle, est exercée par le front d'eau au cours du séchage. L'expression de la pression capillaire à petite échelle peut se mettre sous la forme<sup>1</sup> :

$$\Pi_c = \frac{\gamma}{R} \quad (1)$$

Où  $\gamma$  est l'énergie de l'interface liquide/vapeur et  $R$ , le rayon de courbure caractéristique du système. Dans notre système, la hauteur caractéristique à la surface est de

l'ordre du rayon des grosses particules soit 150nm. Connaissant la valeur de  $\gamma \sim 10^{-2} \text{N.m}^{-1}$ ,  $\Pi_c$  est de l'ordre de  $6.10^4 \text{Pa}$ .

En comparaison la pression de déplétion  $\Pi_d$ , qui peut se s'approximer sous la forme<sup>2</sup> :

$$\Pi_d = \frac{NkT}{V} = \frac{\Phi}{4/3\pi r^3} kT \quad (2)$$

Où  $\Phi$  est la fraction volumique en petites,  $r$  le rayon des petites, en prenant  $\Phi$  à une valeur raisonnable on obtient une estimation de  $\Pi_d$  d'environ 100Pa. Au cours du séchage la pression capillaire, bien supérieure à la pression de déplétion va alors redisperser les floccs (Cf. Figure 71)

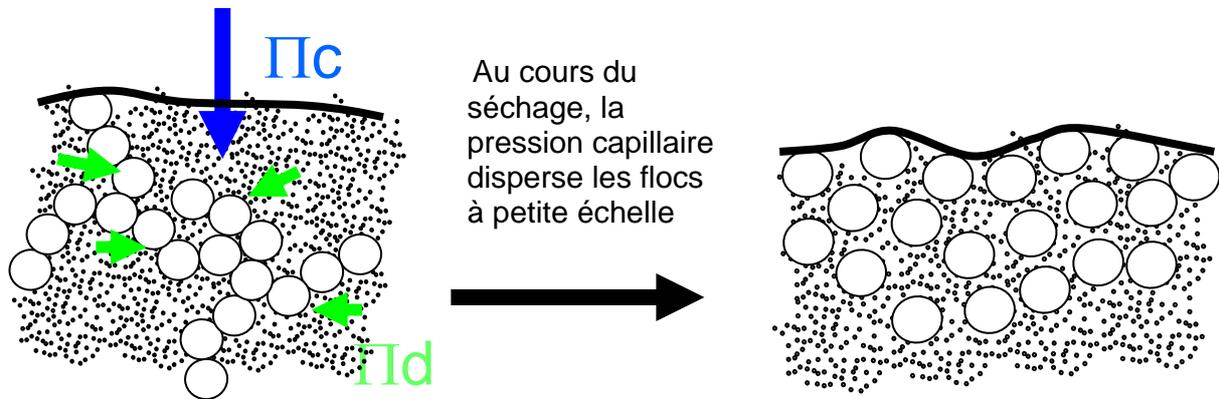


Figure 71 - Schéma montrant la compétition entre pression capillaire et pression de déplétion

A plus grande échelle,  $\Pi_c$  peut se mettre sous la forme :

$$\Pi_c = \gamma \frac{\delta}{\lambda^2} \quad (3)$$

Où  $\delta$  est l'amplitude de hauteur sur l'échelle de longueur horizontale  $\lambda$  (Cf. Figure 72). On

écrit pour cela que  $1/R = \frac{\partial^2 h}{\partial^2 x}$  puis on approxime en  $\delta/\lambda^2$ .

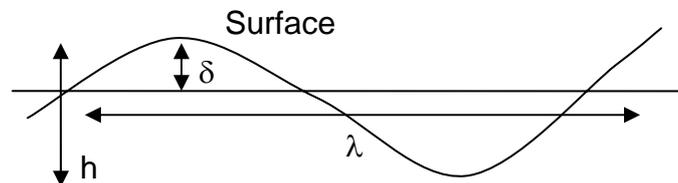
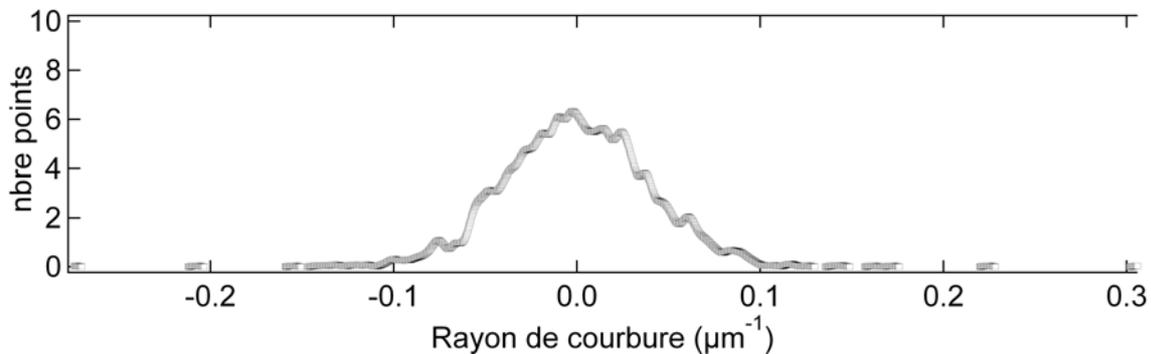


Figure 72 - Calcul de la longueur caractéristique du système

Il est donc évident que quand la longueur caractéristique  $\Lambda$  augmente, c'est-à-dire la taille des floccs,  $\Pi_c$  tend vers zéro,  $\Pi_d \gg \Pi_c$ , et les floccs restent intacts. Une estimation de la pression capillaire peut être obtenue à partir des images obtenues avec le profilomètre. Pour cela il suffit de déterminer le rayon de courbure moyen à partir du profil d'une image. La

méthode de calcul consiste à calculer la dérivée seconde d'un profil, ce qui donne une mesure de tous les rayons de courbures, puis de faire l'histogramme afin d'en avoir la distribution. On obtient alors une répartition gaussienne des différentes valeurs (Cf. Figure 73).



**Figure 73 - Distribution des rayons de courbure de la surface d'un film présentant des floccs**

Une mesure à mi-hauteur donne une valeur moyenne de  $1/R=0.05\mu\text{m}^{-1}$ , ce qui donne une approximation de  $\Pi_c$  de l'ordre de 500Pa. Cette valeur expérimentale est très faible et du même ordre de grandeur que la pression de déplétion. Les très gros floccs ne peuvent donc être écrasés par la pression capillaire à grande échelle, ce résultat s'intègre bien dans le mécanisme proposé.

Par rapport aux observations des chapitres IV et V les commentaires sont les suivants : Dans le cas d'une suspension homogène les éventuels floccs de tailles réduites qui pourraient se former sont détruit par la pression capillaire et le film sec sera homogène. Au contraire dans le cas d'une suspension flocculée, avec des tailles de floccs macroscopiques que l'on observe par démouillage sur les bords du flacon, la pression capillaire est sans effet, le film sec présente une forte rugosité aux grandes longueurs d'ondes.

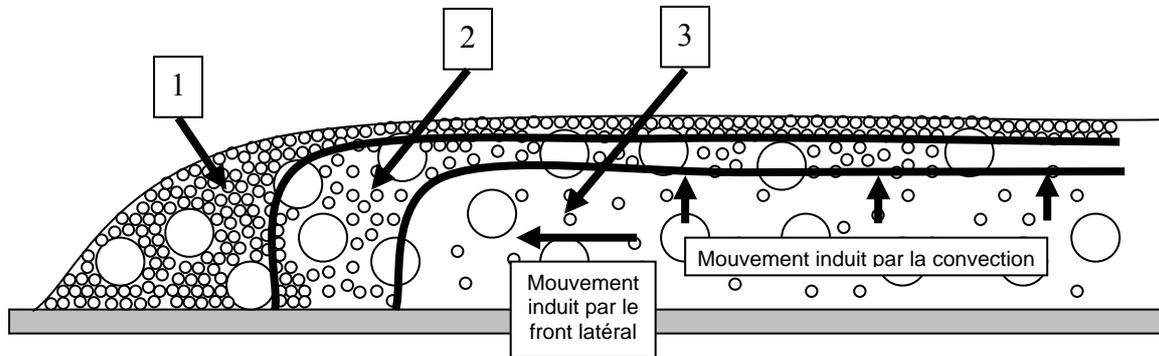
Vérifier ce mécanisme peut se faire par une étude des tailles caractéristiques des floccs dans la suspension couplée avec une analyse de la rugosité des films secs. Nous n'avons cependant pas eu le temps nécessaire d'effectuer ces expérimentations.

Outre la compétition entre pression de déplétion et pression capillaire il est également possible de mettre en cause le mécanisme de séchage en lui-même.

### **6.1.2 – Impact du mécanisme de séchage**

Il a été montré au chapitre IV que le séchage des films de latex s'effectuait par un front de séchage latéral entraînant les particules du centre vers les bords du film. Le calcul du nombre de Peclet a permis de mettre en évidence une accumulation probable de particules en surface du film au cours du séchage et ce en raison de la prédominance des mouvements de

convection. Le déroulement du séchage peut donc se décomposer en trois zones (Cf. Figure 74)



**Figure 74 - Schéma du mécanisme de séchage inhibant la formation de floes**

Dans la zone 1, les particules sont à l'empilement compact (sous l'effet du transport latéral ou des mouvements de convection), elles sont figées. Dans la zone 3, les particules sont diluées et libres de tous mouvements, elles subissent les deux mouvements, latéral et normal, qui les entraînent respectivement vers les bords et la surface. La zone 2 est une zone de transition dans laquelle les particules passent d'un état dilué et libre à l'empilement compact, figé.

Dans le cas d'une suspension homogène laissée libre de sécher sur un substrat, les particules situées en zone 3 sont trop diluées et ne sont donc pas dans une zone du diagramme où la déplétion intervient. Dans la zone 1, la concentration correspond à une zone du diagramme où le système est dans une zone floclée mais les particules étant figées par la forte compacité, aucun mouvement n'est possible. C'est dans la zone 2 que le système traverse la limite de déplétion, c'est donc ici que peut se produire une séparation de phase du système. Cependant il faut être conscient que le temps passé dans la zone 2 par le système est très court voir quasi instantané, les particules venant s'agglomérer en continu sur le front de séchage ou à la surface. La question de l'absence de formation de floes au cours du séchage est donc peut-être une question de dynamique. Le système passe d'une phase homogène libre à un état figé trop soudainement pour laisser le temps à une ségrégation des grosses particules de se produire.

Même en admettant que la flocculation puisse se produire dans la zone 2, les floes ne seront évidemment pas visibles par une analyse de surface

Vérifier un tel mécanisme nécessite d'une part une étude non plus en surface mais en volume et demande de supprimer, du moins de limiter, les fronts de séchage. Deux techniques expérimentales peuvent dans notre cas fournir une analyse en volume, le cryo-meb (comme dans les travaux de Scriven et al<sup>3</sup>) et la microscopie confocale. Nous n'avons pu expérimenter ces techniques dans le temps qui nous était imparti. Pour limiter les fronts de séchage il est possible de saturer l'atmosphère en humidité afin de ralentir au maximum la vitesse d'évaporation. Nous avons pour cela monté le taux d'humidité à l'intérieur de la boîte à près de 99%, mais les images AFM n'ont ultérieurement montré aucun signe de floculation sur la surface des films secs. Là encore une étude en volume est nécessaire.

Au cours de cette discussion deux hypothèses ont été proposées pour expliquer l'absence de formation de floc au cours du séchage de suspensions homogènes. L'une implique une compétition entre la pression capillaire et la pression de déplétion et l'autre met en cause le mécanisme de séchage. Plusieurs types d'expérimentations ont été proposés mais le temps a manqué pour les mettre en pratique. Après avoir discuté la question principale qui s'était posé en début de thèse, il est maintenant possible de discuter de la morphologie particulière mise à jour à savoir la présence de trous en surface.

## **6.2 – Trous en surface**

Comme les images AFM l'ont montrées les systèmes très riches en petites particules dures, présentent une structure particulière caractérisée par l'absence de grosses en surface et la présence de trous. Les analyses des différentes images ont montrées d'une part que la quantité de trous augmentait avec la proportion de grosses. De plus cette augmentation entraîne une diminution de la profondeur des trous ainsi qu'une distance minimale entre les centres de trous qui tend vers une valeur de l'ordre du diamètre des grosses. Toutes ces observations permettent de relier l'existence des trous à la présence des grosses particules.

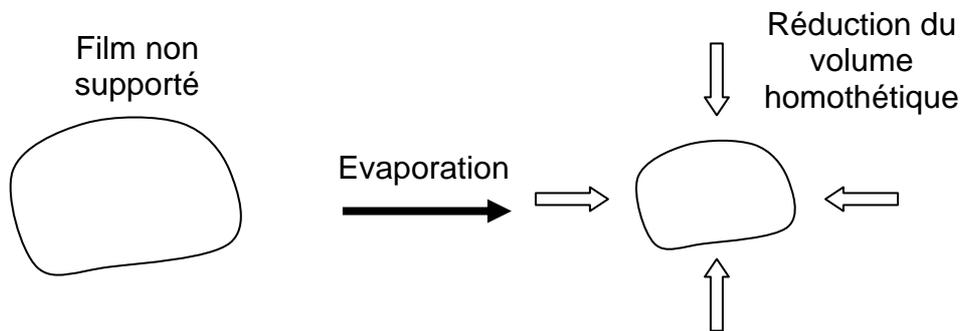
Enfin des expériences complémentaires avec des particules de Silice dures, ont démontré que le caractère mou des grosses particules jouait un rôle important.

Au vu de ces observations un mécanisme se présente de lui-même. On peut supposer que les grosses particules molles sont déformées au cours du séchage par les contraintes internes du film. Nous verrons par la suite comment il est possible de mesurer ces contraintes.

### **6.2.1 – Quel est le rôle des contraintes internes ?**

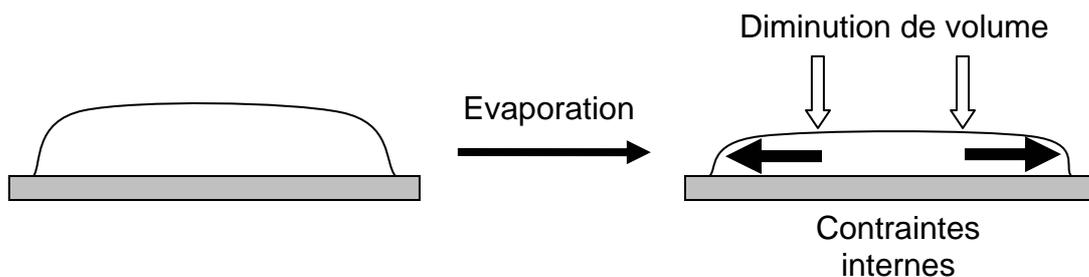
Considérons un film « théorique » laissé libre de sécher sans support. L'évaporation entraîne une perte d'eau qui se traduit par une réduction de volume du film. Dans le cas d'un

film sans support, cette perte de volume va se faire librement dans les trois dimensions (Cf. Figure 75).



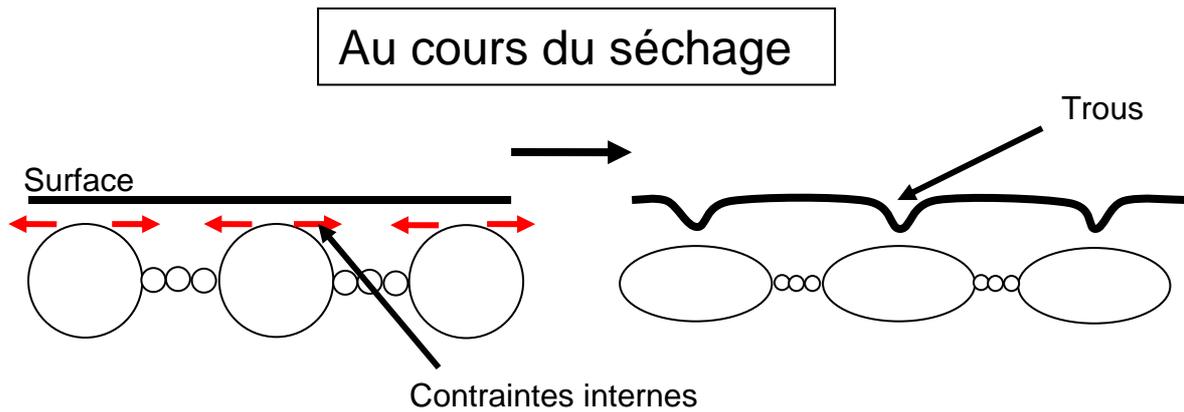
**Figure 75 - Mécanisme de séchage d'un film non supporté par un substrat**

Au contraire dans le cas d'un film déposé sur un substrat, c'est-à-dire avec une ligne de contact accrochée, celui-ci ne peut réduire son volume en jouant sur les trois directions. Il en résulte l'apparition de contraintes internes (Cf. Figure 76).



**Figure 76 - Formation de contraintes internes au cours du séchage d'un film déposé sur un substrat**

Ces contraintes internes s'accumulent dans le film et nécessitent d'être relaxées. Dans le système présent, composé de particules dures et molles, les contraintes peuvent se relaxer de deux façons différentes, soit par la formation de fractures, soit par la déformation de particules, or seules les particules molles sont aptes à ce déformer. La Figure 77 présente le scénario du mécanisme que nous proposons.



**Figure 77 - Mécanisme de déformation des particules molles par les contraintes internes au cours du séchage**

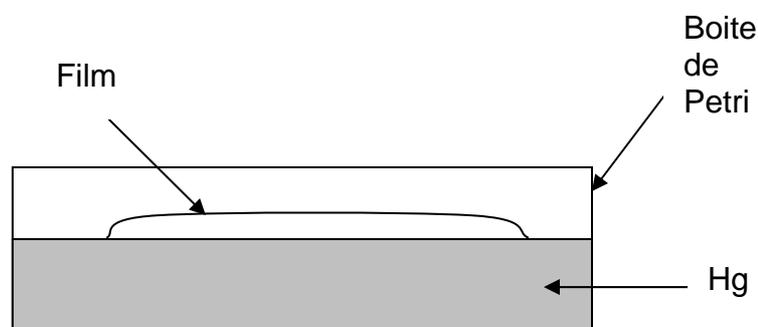
Au cours du séchage, les contraintes internes peuvent être relaxées par la déformation des grosses particules molles, il s'en suit la formation de trous. Sur le schéma il a été considéré que les grosses particules molles, avant déformation, n'affleuraient pas à la surface, nous reviendrons sur ce point plus loin dans la discussion.

Comment vérifier l'hypothèse des contraintes internes? Comme décrit plus haut, les contraintes proviennent du fait que le film adhère au substrat et qu'il n'est donc pas libre de réduire son volume de façon homogène. Afin de tester le mécanisme, il suffit donc de faire sécher un film sur un substrat sur lequel il n'accroche pas.

### 6.2.3 – Vérification du mécanisme proposé

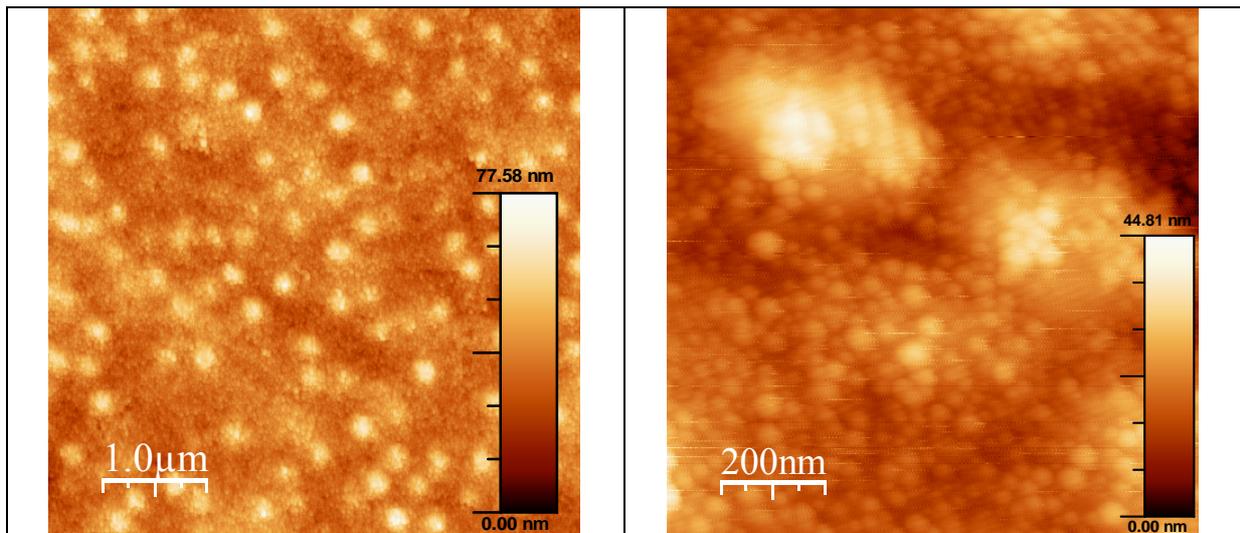
On choisit pour cela, le mercure, celui-ci possède plusieurs avantages, il est non miscible avec l'eau, la ligne de contact n'adhère pas au substrat et l'angle de contact est suffisant pour permettre l'étalement nécessaire à la formation d'un film.

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 78, le mercure est placé dans une boîte de Petri et le film déposé à la surface.



**Figure 78 - Schéma d'un film de latex déposé sur une surface de Mercure afin de limiter les contraintes internes**

Pour des raisons de sécurité la boîte de Petri est placée sous une hotte, nous n'avons donc pas pu au cours de l'expérience, contrôler le taux d'humidité et la température. La boîte a été maintenue fermée tout au long du séchage afin d'éviter une vitesse d'évaporation trop importante due au flux de la hotte. Nous avons choisi une suspension de concentration 10% avec une proportion petites/grosses de 50/50. Une fois le film sec une image AFM révèle une nouvelle morphologie (Figure 79, à gauche). Aucun trou n'est visible, des bosses apparaissent, une image plus précise (Figure 79, à droite) montre que ces bosses sont recouvertes de petites particules dures.



**Figure 79 - Surface d'un film de latex de ratio petites/grosses de 50/50, concentration 10%, séché sur une surface de Mercure. Champ large, à gauche, champ détaillé, à droite**

Ces observations montrent que si l'on minimise au maximum les contraintes internes, la déformation des particules molles est minimale et la formation de trous est inhibée. Cette expérience permet donc de valider le mécanisme proposé. Reste une question : pourquoi les grosses particules n'apparaissent t'elles pas à la surface? On peut supposer ici qu'il s'agit d'une question de mouillage, les petites particules, plus hydrophobes se retrouvent plus facilement en surface. Mais une autre explication peut également être avancée en rapport avec le nombre de Peclet. Dans le chapitre IV, l'expression du nombre de Peclet était sous la forme :

$$Pe = \frac{HE}{D_0} \quad (5)$$

Comme  $D_0$  est proportionnel à  $1/r$ ,  $Pe$  est proportionnel à  $r$ , les grosses particules devraient donc se retrouver préférentiellement en surface, ce qui n'est pas le cas. Dans leurs travaux, Narita et al<sup>4</sup> proposent un nouveau nombre de Peclet adapté aux milieux très concentrés (comme cela est sans doute le cas dans la zone de surface où s'accumulent les particules). Dans ce nombre il est considéré que ce sont les flux hydrodynamiques induits par

les gradients de pression osmotique de la suspension concentrée qui sont responsables du transport de l'eau (et donc des particules) plutôt que la diffusion des particules. Les paramètres à considérer sont donc la perméabilité et la pression osmotique plutôt que le coefficient de diffusion. Dans ce cas le coefficient de diffusion est remplacé par l'expression de la différence de flux d'eau :

$$J \sim K \frac{\partial \pi}{\partial z} \sim K \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (6)$$

ce qui donne pour la migration de particule :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \sim \frac{\partial}{\partial z} \left( K \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \sim K \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (7)$$

On voit donc que le coefficient de diffusion effectif est donné par :

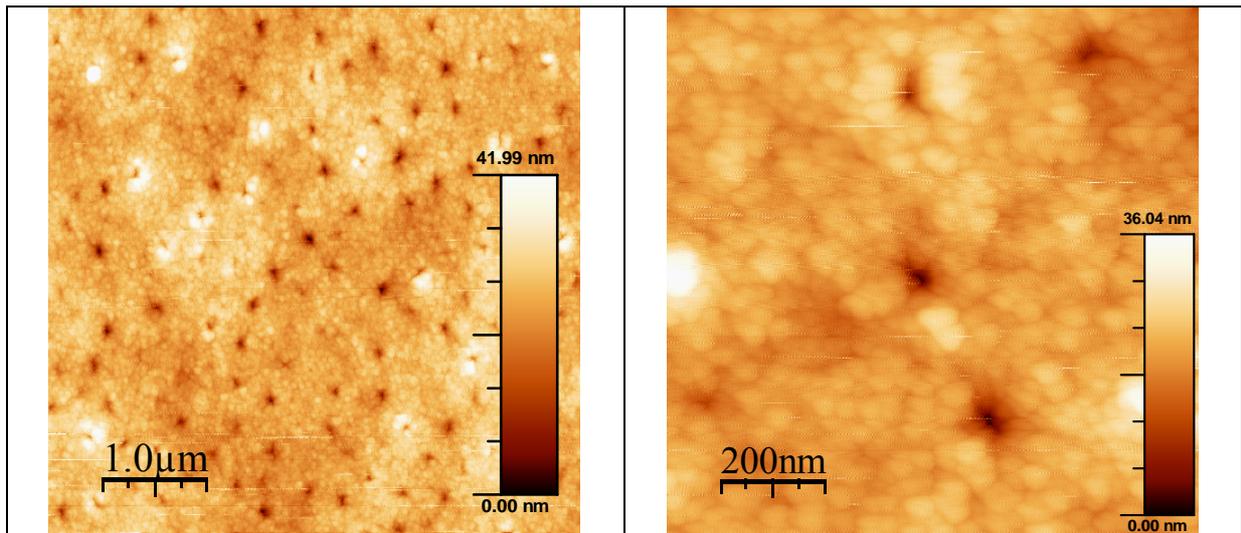
$$\left( K \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \right) \quad (8)$$

Où K est la perméabilité de l'eau dans un milieu concentré de particules et  $\frac{\partial \pi}{\partial \phi}$  est la dérivée de la pression osmotique avec la concentration. La perméabilité K d'un milieu granulaire est d'autant plus grande que la taille des particules augmente<sup>5</sup>, et est proportionnel au carré du rayon des particules à fraction volumique constante. La dérivée de la pression osmotique  $\frac{\partial \pi}{\partial \phi}$ , est par contre peu sensible à la taille car elle provient essentiellement de la compression des brosses et autres solutés [Bonnet-Gonnet]. Le nouveau nombre de Peclet, s'exprimant en 1/K est donc plus grand pour les petites particules que pour les grosses. Selon ce modèle elles se retrouvent donc préférentiellement en surface.

On a donc un nouveau nombre de Peclet proportionnel à  $1/R^2$  contrairement au nombre de Peclet original proportionnel à R.

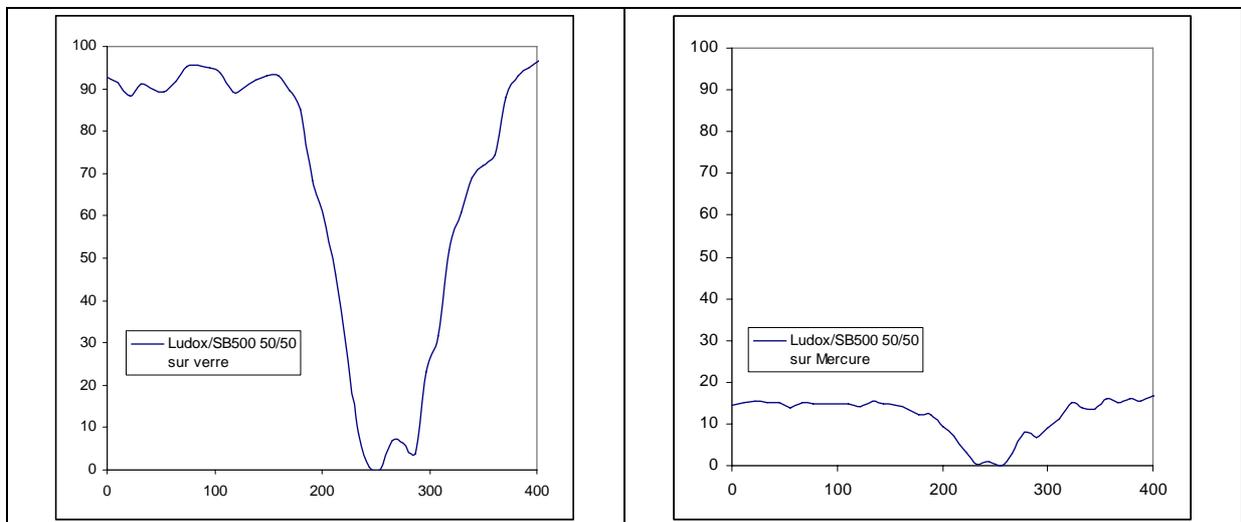
On peut alors poser la question de la présence de grosses particules en surface dans le cas de système petit latex/grosses silice. Le plus simple est d'imaginer une compétition entre les deux mécanismes, prédominance de la diffusion ou prédominance du transport d'eau par pression osmotique. « Quels paramètres orientent la compétition ? » est une question à laquelle nous ne répondrons pas ici.

Afin de compléter ces essais il est intéressant d'observer le comportement sur le deuxième système présentant une morphologie avec trous : Petites particules de silice dures/grosses particules de latex mous. La Figure 80 présente les images AFM de ce système avec une proportion de 50/50, des trous sont toujours visibles en surface.



**Figure 80 - Image AFM de la surface d'un film d'un mélange de petites silices/latex mou (ratio 50/50, concentration 10%) séché sur une surface de Mercure. Champ large, à gauche, champ détaillé, à droite**

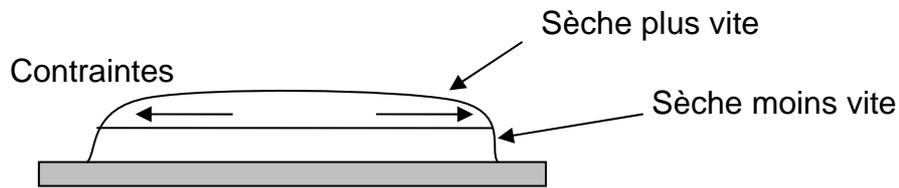
La présence de trous peut sembler contradictoire avec les résultats précédents. Cependant on peut comparer le profil d'un trou avec celui d'une même suspension séchée sur une lame de verre (Cf. Figure 81). On peut voir que la profondeur des trous est plus faible que sur les films séchés sur Mercure. Ceci réaffirme bien que les contraintes développées au cours du séchage sont plus faibles dans le cas d'un séchage sur Mercure. En effet les grosses particules sont moins déformées et les trous sont donc moins profonds.



**Figure 81 - Profils de trous issues de mélanges de petites silices/latex mou séchés sur lames de verre, à gauche, surface de Mercure, à droite**

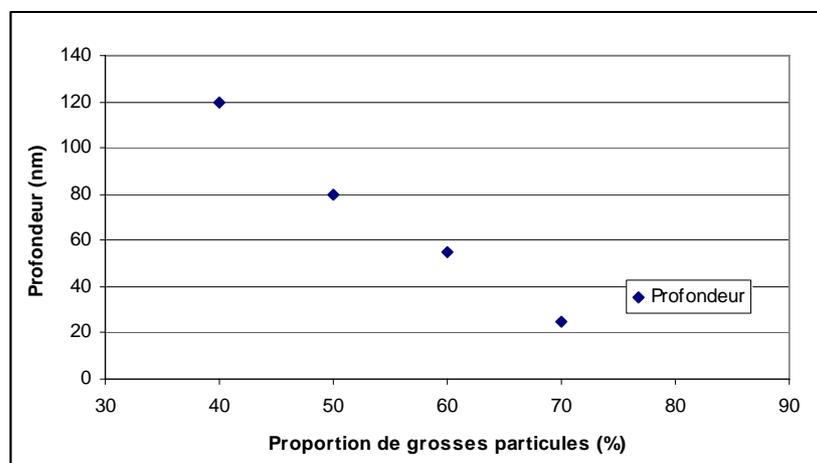
Un complément d'explication est donc nécessaire ici pour expliquer la différence entre le système de latex et le système silice/latex. Lors du séchage d'un film de latex, la surface et le bas du film ne sèchent pas à la même vitesse (Cf. Figure 82). Il s'en suit que la diminution de volume n'est pas toujours homogène entre les deux faces du film. Ceci peut alors générer

des contraintes internes, on peut supposer que les comportements du latex et de la silice sont différents sur ce point.



**Figure 82 - Schéma du mécanisme de formation d'un film lorsque la surface sèche plus vite entraînant l'apparition de contraintes internes**

Il est donc confirmé que les trous sont dus à la déformation des grosses particules molles par les contraintes internes induites au cours du séchage. Plusieurs commentaires sont maintenant à faire sur les différentes morphologies, notamment concernant les fractures. Dans le cas de système très riche en petites particules dures, les contraintes ne peuvent relaxer en majorité que par la formation de fractures. On observe alors des fractures macroscopiques à la fois en AFM, mais aussi à l'œil nu dans le cas de contraintes très fortes. Plus la quantité de grosses particules molles augmente, plus grande est la somme de contraintes relaxées par déformation des particules. La délamination est alors absente à l'œil nu, le film est cohésif et les contraintes résiduelles sont relaxées sous forme de micro-fractures entre les trous. Bien évidemment la diminution de la profondeur des trous observé sur la Figure 83 (Voir aussi Chapitre V) trouve une explication très simple. Plus la quantité de grosses particules molles est importante, plus la quantité d'énergie absorbée par chaque particule est faible et donc moins les particules sont déformées. La profondeur des trous va donc en diminuant avec la quantité de grosses particules molles comme le rappelle la Figure 83 du chapitre précédent.



**Figure 83 - Profondeurs des trous en fonction de la proportion en grosses particules molles**

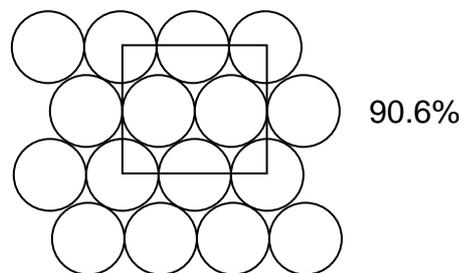
Cette partie a permis de mettre en avant l'impact que peuvent avoir les contraintes internes sur la morphologie microscopique de certain système. Un mécanisme a été proposé et validé expérimentalement. Une discussion sur les fractures et la déformation des grosses particules a permis de mieux comprendre le rôle de ces deux phénomènes dans la relaxation des contraintes. Ceci nous amène vers la troisième discussion, les domaines à surfaces très plates.

### 6.3 – Surface Plate

Les observations du chapitre IV ont montrées qu'autour d'une certaine proportion petites/grosses (30/70), la surface était très plate. Il a été observé que plus la proportion de grosses particules augmentait plus la profondeur des trous diminuait. Il existe donc un domaine dans lequel la profondeur est si faible que la surface est très plate, à l'échelle de l'AFM tout du moins.

Outre la diminution de la profondeur des trous, il avait été observé que la distance entre les trous convergeait vers une valeur correspondant au diamètre des grosses particules. Comme chaque trou révèle une particule, celles-ci sont proches de l'empilement compact puisqu'elles sont au contact.

Afin de vérifier ce point il est possible d'estimer la compacité des particules en comptant le nombre de trous sur les images. En 3D, l'empilement compact aléatoire a une compacité de 64%, c'est-à-dire que les particules occupent 64% du volume. Pour comparer avec un plan (en 2D donc), il faut calculer la surface occupée par les particules dans une surface du plan (Cf. Figure 84). A l'aide de règles géométriques simples le calcul donne 90.6% de la surface.

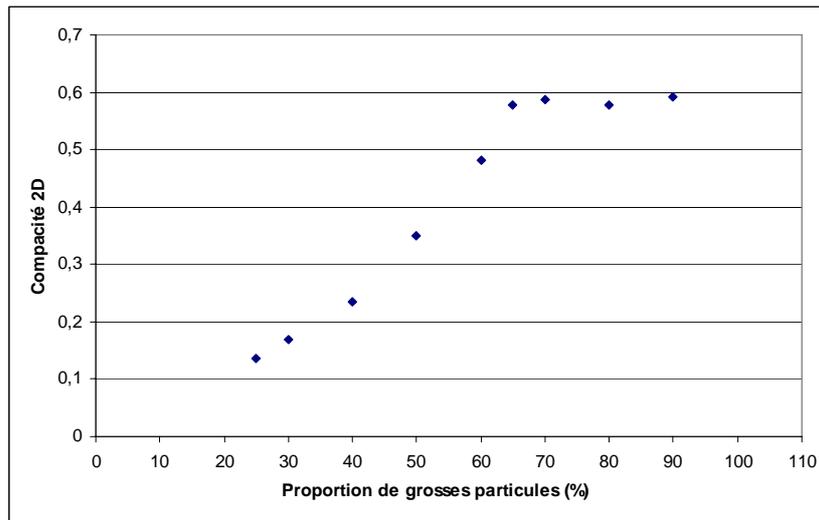


**Figure 84 - Compacité 2D (dans un plan) d'une structure d'empilement compact aléatoire 3D**

Sur les images AFM, connaissant le diamètre des particules, le nombre de trous et la surface de l'image on peut écrire :

$$Compacité_{2D} = \frac{\text{nombre de trous} \times \pi \times R_{grosses}}{\text{Surface totale}} \quad (9)$$

Après analyse des images on obtient alors la courbe de la Figure 85. Cette courbe présente une progression linéaire puis un plateau. La valeur au plateau est de 60%, loin des 90% attendus. Il faut cependant prendre en compte qu'il s'agit ici d'un système bidisperse et que les petites particules peuvent maintenir un certain écart entre les grosses. De plus l'empilement n'est pas cristallin mais irrégulier.



**Figure 85 - Compacité 2D en fonction de la proportion en grosses particules molles**

On peut donc conclure de ces calculs qu'à partir d'environ 60% de grosses particules molles dans le mélange, celles-ci sont au contact et proche de l'empilement compact, les petites particules dures viennent se glisser entre elles et remplissent quasiment tout l'espace restant. On est proche de l'empilement compact global maximal, c'est-à-dire que l'espace est rempli au maximum de grosses particules et le vide restant est rempli au maximum de petites particules.

Augmenter la proportion de grosses particules au-delà de l'empilement compact revient donc à diminuer la proportion de petites particules dans la matrice de grosses et donc n'a pas beaucoup d'impact sur l'empilement des grosses. Quand la quantité de petites particules diminue les grosses particules commencent à apparaître à la surface, ce que l'on observe sur les films de ratio 10/90 par exemple.

## **Conclusion**

Ce chapitre a permis de rassembler les observations des chapitres IV et V puis d'en discuter certains points.

Tous d'abord l'absence de floccs en surface : Nous avons vu que dans le cas de suspensions homogènes, les films secs ne présentaient aucune floculation quelque soit

l'échelle. Dans le cas de suspensions flocculées, la floculation n'était visible qu'à une échelle macroscopique. Deux mécanismes ont été proposés, l'un mettant en avant une compétition entre la pression capillaire et la pression de déplétion et l'autre proposant que le mécanisme de séchage par front inhibe la formation de floes. Une étude, non plus en surface mais en volume, serait utile à la résolution de ces questions.

La deuxième partie s'est proposée de discuter la présence de trous en surface à l'échelle microscopique. Une interprétation de la déformation des grosses particules par les contraintes internes du film générées pendant le séchage a été proposée. Des expériences de séchage sur film de mercure ont permis de confirmer cette interprétation. Les contraintes internes sont ainsi relaxées par la déformation des grosses particules molles plutôt que par la formation de fractures. Ceci explique aussi la diminution de la taille des fractures avec l'ajout de particules molles. Une étude complète sur les fractures serait intéressante pour mieux comprendre les mécanismes de relaxation des contraintes.

Enfin une dernière partie a permis d'explicitier les surfaces très plates observées en AFM. Des analyses d'images ont montrées que cette morphologie apparaissait à l'empilement compact maximal (en prenant en compte les petites et les grosses particules) du système.

## ***Bibliographie***

- (1) Scherer, G. W. *Journal of the American Ceramic Society* **1990**, 73, 3-14.
- (2) Lekkerkerker, H. N. W.; Poon, W. C. K.; Pusey, P. N.; Stroobants, A.; Warren, P. B. *Europhysics Letters* **1992**, 20, 559-564.
- (3) Ma, Y.; Davis, H. T.; Scriven, L. E. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 52, 46-62.
- (4) Narita, T.; Hebraud, P.; Lequeux, F. *European Physical Journal E* **2005**, 17, 69-76.
- (5) Bico. Université Paris VI: Paris, 2000.

## Conclusion

La compréhension des mécanismes de séchage d'un film et l'étude des morphologies de surface est d'une grande importance dans le domaine des revêtements. La formation de défauts ou fractures sur la surface, la ségrégation d'espèces chimiques en surface, sont autant de facteurs qu'il faut comprendre pour maîtriser les propriétés finales du film. Au cours de notre étude nous avons pu, à l'aide d'un système de deux latex de tailles et propriétés mécaniques différentes, comprendre certains phénomènes morphologiques observés.

Note étude se base sur l'étude du séchage et de la morphologie de films de latex bidisperses composés de petites particules dures et de grosses molles.

A grande échelle les observations ont rappelé l'importance des propriétés mécaniques des latex pour obtenir un film continu et cohésif. Dans le cas de particules dures, les films sont fracturés et délaminés, au contraire, avec des particules molles les films sont très cohésifs. Par ailleurs, la différence de taille peut induire une déplétion entraînant la floculation des grosses particules. Les défauts ainsi créés ne sont visible macroscopiquement que si les floes sont présents initialement dans la suspension avant séchage. Les floes ne semblent pas se former au cours du processus de concentration au cours du séchage. Enfin des observations faites avec un profilomètre ont permis de mettre en évidence un séchage par front latéral, des bords vers le centre, ainsi qu'une accumulation probable de particules à la surface du film au cours du séchage.

L'échelle microscopique a été rendue accessible par l'utilisation d'un Microscope à Force Atomique (AFM). En faisant varier la proportion de grosses particules molles et petites particules dures dans les mélanges, les observations par AFM ont permis de mettre à jours trois domaines de morphologies. Dans le premier domaine les grosses particules sont absentes de la surface et des trous parcourent toute l'étendue du film. De plus des fractures, plus ou moins larges en fonction de la quantité de petites particules, sillonnent la surface de trous en trous. Plus la proportion de grosses particules molles augmente, plus la profondeur des trous diminue. Dans le deuxième domaine, la profondeur des trous est très faible et la surface microscopique des films est alors très plate. Enfin dans le troisième domaine, la proportion de petites est très faible et les grosses particules émergent à la surface.

Concernant les défauts de surface engendrés par la floculation par déplétion, les observations AFM ne montrent aucune ségrégation que ce soit sur des films présentant des floes ou homogènes. Les floes ne sont pas observables à petite échelle.

Deux observations ont attirés notre attention : l'absence de floes en surface sur les images AFM et la présence de trous et de fractures dans certains domaines de concentrations. En ce qui concerne l'absence de floes nous avons proposé deux mécanismes. L'un mettant en jeu une compétition entre la pression capillaire et la pression de déplétion et l'autre mettant en cause directement le mécanisme de séchage par fronts. Ces deux hypothèses n'ont pu être discriminées, des études en volumes et non plus en surface étant nécessaires pour le faire.

Les trous observés en surface des films pour les systèmes riches en petites particules ont permis de mieux comprendre le rôle important des contraintes internes développées au cours du séchage dans la morphologie finale d'un film. En effet nous avons pu démontrer qu'au cours du séchage les grosses particules molles se déformaient sous l'effet des contraintes internes, générant des cratères au dessus d'elles.

Cette Etude a donc permis de proposer des mécanismes pour expliquer l'absence de formation de floes par déplétion au cours du séchage et donc l'apparition de défauts en surface des revêtements. De plus elle a permis de mettre à jour des morphologies particulières de trous en surface dues à la relaxation des particules molles par les contraintes internes.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives, tout d'abord le processus de séchage des gradients horizontaux et verticaux doit sans doute avoir un rôle important sur la morphologie finale. La deuxième perspective concerne l'étude des contraintes internes et leurs relaxations, au cours du séchage, par la formation de fractures.

## Annexe 1 – Microscopie à Force Atomique

Le Microscope à Force Atomique (AFM) a été développé dans les années 80 par Binnig, Quate et Gerber [4], avec l'idée de monter toujours plus haut en résolution dans le domaine de la microscopie. Contrairement aux microscopes classiques qui utilisent des rayonnements divers, l'AFM interagit de façon mécanique avec la surface à étudier. Après un essor considérable il est aujourd'hui une référence dans le domaine de l'imagerie de surface à très petite échelle. Cette annexe présente le principe de base de l'AFM, ainsi que les principaux modes de fonctionnement.

### A1.1 – Principe de base de l'AFM

Le principe de l'AFM repose sur les forces d'interactions à courte distance (de l'ordre de quelques nanomètres) entre une pointe montée sur un cantilever et le substrat. Le schéma typique d'un AFM est représenté sur la Figure 86.

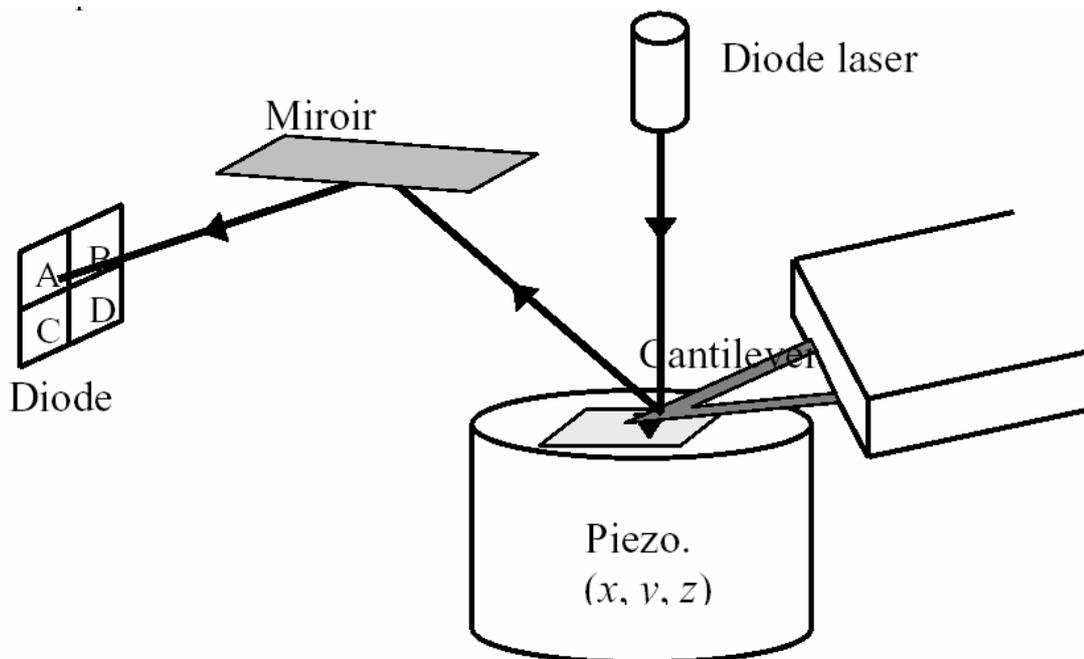


Figure 86 - Schéma d'un AFM typique

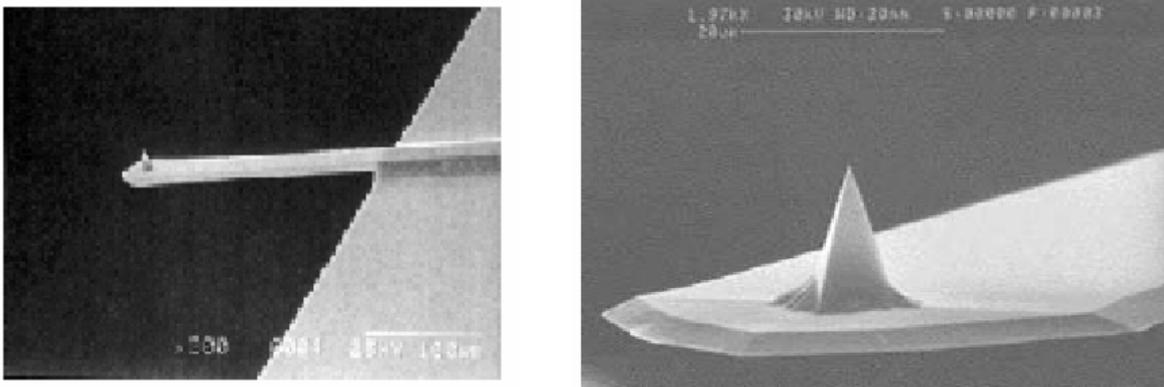
Comme le montre la figure, un rayon laser est projeté sur le cantilever et réfléchi vers un détecteur quatre cadrans ce qui permet de mesurer les déplacements. Dans notre cas c'est le dispositif qui se déplace sur l'échantillon et non l'inverse. Nous verrons qu'il existe différents modes de fonctionnement, continu ou oscillant. En mode oscillant il est possible de

<sup>4</sup> Binnig, G., C. F. Quate, et al. (1986). "Atomic Force Microscope." *Physical Review Letters* **56**(9): 930-933

faire osciller le cantilever à l'aide d'un dispositif piézoélectrique. A quoi ressemble la pointe et le cantilever ?

### **A1.2 – Pointe et cantilever**

Il existe un grand nombre de pointes et de cantilevers différents (taille de la pointe, forme, longueur ou rigidité du cantilever, fréquence d'oscillation...). Ces caractéristiques nécessitent un niveau de miniaturisation très élevé et des techniques de fabrication issues de la microélectronique (gravure, attaque chimique...). Les pointes et les cantilevers sont donc généralement constitués de silicium ou de nitrure de silicium. La Figure 87 présente des images obtenues au microscope électronique à balayage de cantilever avec une pointe à l'extrémité.



**Figure 87 - Images MEB de cantilevers, les pointes sont visibles aux extrémités**

Les dimensions caractéristiques sont les suivantes : les cantilevers mesurent en général de 100 à 200 $\mu\text{m}$ , leur épaisseur est de l'ordre d'une fraction de micromètre et leur forme peut être rectangulaire ou en forme de V. Les pointes, elles, peuvent être de forme conique ou pyramidale et leurs tailles sont de quelques micromètres en général. A leurs extrémités le rayon de courbure va de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. A partir de ce dispositif (pointe et cantilever) plusieurs modes d'imagerie sont possibles en AFM.

### **A1.3 – Les modes d'imageries**

Il est possible d'imaginer deux modes d'imageries pour l'AFM, un mode où la pointe est en contact avec le substrat et un autre où le cantilever oscille au dessus de la surface. Plusieurs propriétés de la surface sont alors observables : topographie, propriétés tribologiques ou électriques.

#### **A1.3.1 – Mode contact**

Il s'agit de l'un des premiers modes développés, la pointe touche la surface comme un palpeur. Il est également possible de travailler avec des forces négatives grâce à l'adhésion,

comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Malgré une usure rapide de la pointe, ce mode reste très facile à utiliser et l'acquisition des résultats relativement rapide. Au cours de notre étude ce mode ne s'est pas avéré utile, nous avons exclusivement travaillé en mode tapping.

### **A1.3.2 – Mode tapping**

Le mode tapping a été développé en 1987 et permet une approche moins destructive de la pointe car celle-ci n'entre pas en contact avec le substrat. Dans ce mode le cantilever est soumis à une oscillation dont la fréquence correspond à sa fréquence de résonance hors contact. Lorsque la pointe approche de l'échantillon les interactions modifient la fréquence de résonance et l'amplitude de l'oscillation diminue. Une boucle de régulation entre alors en jeu et régule la hauteur afin que celle-ci garde une amplitude définie. On peut alors en obtenir des informations topographiques. Ce mode permet une très bonne définition latérale et il est celui que nous avons utilisé tout au long de notre étude.

L'AFM que nous avons utilisé est Nanoscope III microscope Dimension 3100 de chez Veeco

### **Références :**

Les Nouvelles Microscopies, L. Aigouy, Y. De Wilde, C. Fretigny, Ed Belin

## Annexe 2 – Principe de la profilométrie laser

Le profilomètre est un appareil utilisant l'aberration chromatique pour mesurer la topographie des surfaces. Le principe de mesure a été inventé en 1984 par le docteur Moselini de l'Université de Florence en Italie. Amélioré par la suite, le dispositif est utilisé aujourd'hui dans un grand nombre d'applications de métrologie de surface : Automobile, imprimerie, électronique, énergie.... Cette annexe propose une présentation du principe de base du profilomètre, l'aberration chromatique et du système de mesure.

### A2.1 – Principe de l'aberration chromatique

L'aberration chromatique est la propriété d'une lentille à focaliser différentes longueurs d'onde en des points différents. Ce phénomène est normalement considéré comme un défaut dans les applications classiques des lentilles (appareil photos, caméras...) et l'on utilise des lentilles achromatiques. Lorsque l'ensemble des points focaux est réparti le long de l'axe optique de la lentille, on parle d'aberration chromatique axiale. C'est cette dernière propriété qui est utilisée dans les capteurs du profilomètre.

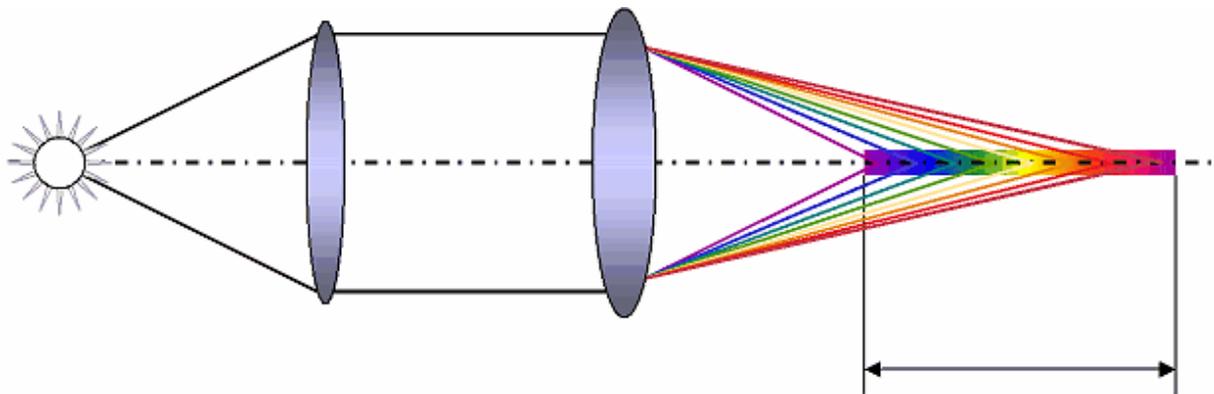
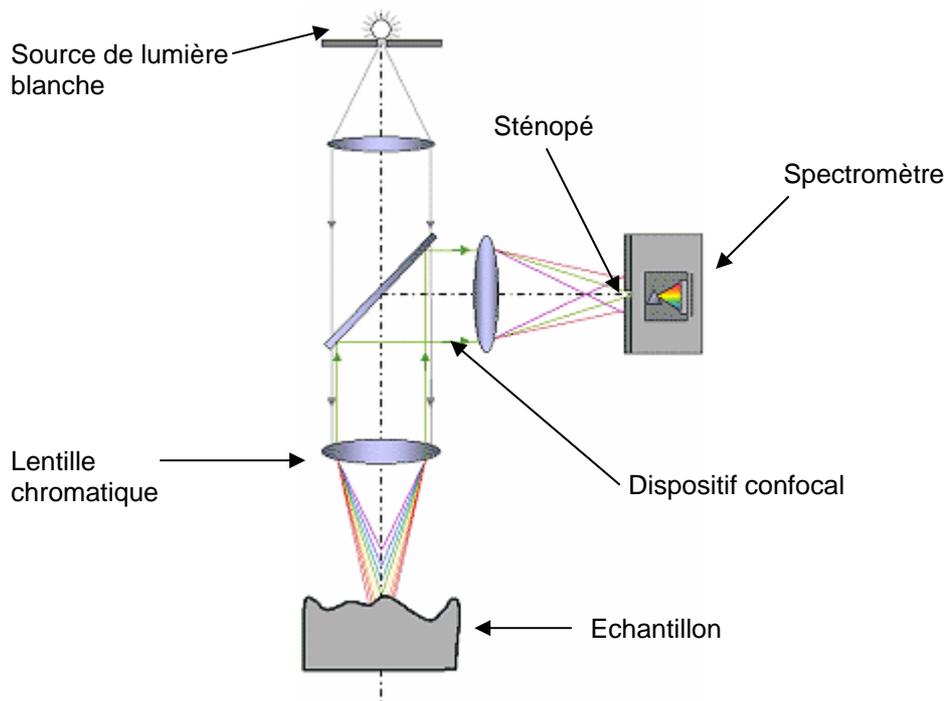


Figure 88 - Décomposition axial de la lumière blanche à travers une lentille chromatique

Les composants de la lumière blanche sont dispersés par l'objectif chromatique le long de l'axe optique (Cf. Figure 88). La gamme de mesure du capteur sera définie par la distance entre les 2 points focaux des longueurs d'onde extrême. Il ne reste qu'à placer un capteur analysant la longueur d'onde pour déterminer la position dans la gamme.

### A2-2 – Principe de mesure du capteur

Le capteur du profilomètre est constitué d'une source de lumière blanche émettant un continuum de longueur d'onde et un objectif produisant une dispersion des point focaux le long de l'axe optique (Cf. Figure 89).



**Figure 89 - Schéma du capteur et du système de mesure du profilomètre**

L'ensemble est associé à un dispositif confocal qui sélectionne la longueur d'onde focalisée sur la surface à mesurer. Le détecteur lui est constitué d'un spectromètre qui analyse la longueur d'onde qui possède la plus forte intensité. La connaissance de la relation entre la longueur d'onde et la distance du point focal permet de mesurer les altitudes de la surface.

Seule la longueur d'onde focalisée sur la surface à mesurer passera par le sténopé<sup>5</sup> situé devant le spectromètre. Les autres longueurs d'onde sont éliminées. Par rapport à un système confocal classique, il n'est pas nécessaire ici de déplacer l'objectif pour couvrir la gamme à mesurer. Ce principe de mesure est totalement passif et ne possède aucune pièce en mouvement, seul l'échantillon est placé sur une table de translation et se déplace.

La résolution du profilomètre se décompose en deux parties, la résolution en z, altitude, est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, c'est-à-dire du nanomètre. Au contraire la résolution en x et y, latérale, est faible, et est dépendante de la taille du point de lumière focalisé sur la surface, elle est de l'ordre du micromètre.

Le profilomètre est un appareil efficace et précis qui permet d'obtenir des images intermédiaires entre l'échelle microscopique de l'AFM et les observations macroscopiques à l'œil nu. Le modèle que nous avons utilisé est l'Altisurf 500 de chez Digital Surf<sup>6</sup>.

<sup>5</sup> Un sténopé permet de reproduire une image après passage de la lumière par un orifice de très petit diamètre

<sup>6</sup> Toutes les explications proviennent du site de Digital Surf : [www.digitalsurf.fr/fr/index.html](http://www.digitalsurf.fr/fr/index.html)

## Annexe 3 – Calcul du diagramme de phase

Le modèle que nous avons utilisé pour calculer le diagramme de phase est issu d'un modèle développé par Lekkerkerker et al [i] pour les mélange Colloïdes-polymères. Il s'agit d'une approche statistique simple, où les deux colloïdes sont traités comme des sphères dures, nous rappellerons ici, à l'aide quelques expressions mathématiques simples, le cheminement du calcul.

### A3.1 – Energie libre

Nous avons vu dans le chapitre II que la floculation par déplétion était du à un déséquilibre de la pression osmotique du à l'impossibilité pour les centres de masse des petites particules de s'approcher à moins de un rayon de petites de la surface des grosses. Il en résulte un volume exclu. Le volume libre accessible s'exprime comme  $V_{\text{libre}} = \alpha V$  ou  $V$  dépend seulement de la fraction volumique en grosses particules :

$$\Phi_g = \frac{4\pi a^3 N_g}{3V}$$

Où  $N_g$  est le nombre de grosses particules,  $a$ , leurs rayons et  $V$ , le volume total. De même la fraction volumique de petites s'écrit :

$$\Phi_p = \frac{4\pi d^3 N_p}{3\alpha V}$$

Notons ici que  $\alpha$  est fonction de  $N_g$  et de  $V$ . On peut alors écrire l'expression de l'énergie libre de Helmholtz, somme de l'énergie des grosses et des petites (g pour grosses et p pour petites) :

$$F = F_g(N_g, V) + F_p(N_p, \alpha V)$$

A l'aide de l'équation d'état des sphères dures, on peut écrire que l'énergie libre des grosses s'écrit :

$$F_g = N_g \int_0^{\Phi_g} \frac{Z(\Phi)}{\Phi} d\Phi$$

Où  $Z$  est la compressibilité des sphères dures de même pour l'énergie libre des petites on peut écrire :

$$F_p = N_p \int_0^{\Phi_p} \frac{Z(\Phi)}{\Phi} d\Phi$$

L'expression de  $Z$  suggéré par Carnahan et Starling[ii] utilisé par Lekkerkerker et al se présente sous la forme :

$$Z(x) = \frac{(1 + x + x^2 - x^3)}{(1 - x)^3}$$

On peut maintenant, à partir de ces expressions calculer le potentiel chimique des deux particules ainsi que la pression osmotique totale par différentiel de l'énergie libre.

### **A3.2 – Potentiel chimique et pression osmotique**

Pour calculer le potentiel chimique des grosses particules on écrit :

$$\mu_g = \frac{dF}{dN_g}$$

Après calcul on obtient l'expression suivante :

$$\mu_g = \int_0^{\Phi_g} \frac{Z(\Phi)}{\Phi} d\Phi + Z(\Phi_g) - \frac{4}{3} a^3 n_r \pi \frac{d\alpha}{d\Phi}(\Phi_g) Z\left(\frac{4}{3} d^3 n_r \pi\right)$$

En remplaçant l'intégrale de Z et en posant  $x_r = n_r 4/3 \pi a^3$  afin d'exprimer le diagramme dans des coordonnées en accord avec la littérature générale on obtient l'expression finale du potentiel chimique :

$$\mu_g(\Phi_g, x_r) = \left( \frac{1}{(-1 + \Phi_g)^2} - \frac{2}{(-1 + \Phi_g)} + \text{Log}(\Phi_g) \right) + Z(\Phi_g) - x_r Z(\xi^3 x_r) \frac{d\alpha}{d\Phi}(\Phi_g)$$

Où  $\xi = d/a$ . Pour l'expression de  $\alpha$ , Lekkerkerker et al utilise l'expression suivante :

$$\alpha = (1 - \Phi) \exp(-A\gamma - B\gamma^2 - C\gamma^3)$$

$$\text{Avec : } \gamma = \Phi/(1 - \Phi), \quad A = 3\xi + 3\xi^2 + \xi^3, \quad B = 9\xi^2/2 + 3\xi^3, \quad C = 3\xi^3$$

Pour l'expression de la pression osmotique il suffit de faire le calcul suivant :

$$\Pi = \frac{dF}{dV}$$

Après calcul on obtient :

$$\Pi(\Phi_g, x_r) = -\Phi_g Z(\Phi_g) + x_r Z(\xi^3 x_r) (\alpha(\Phi_g) + \Phi_g \frac{d\alpha}{d\Phi}(\Phi_g))$$

Muni de ces expressions il ne reste plus qu'à résoudre un système d'équation pour déterminer le diagramme.

### **A3.3 – Détermination du diagramme de phase**

Lors de la séparation de phase, phase 1 et 2, le système satisfait aux équations :

$$\Pi(\Phi_1, x_r) = \Pi(\Phi_2, x_r) \quad \text{et} \quad \mu(\Phi_1, x_r) = \mu(\Phi_2, x_r)$$

Il ne reste alors qu'à résoudre le système numériquement. Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec d'autres modèles [iii] dans le domaine de ratio de taille qui nous intéresse.

---

i Lekkerkerker, H. N. W., W. C. K. Poon, et al. (1992). "Phase-Behavior of Colloid Plus Polymer Mixtures." *Europhysics Letters* **20**(6): 559-564.

ii Carnahan, N. F. and K. E. Starling (1970). "Thermodynamic Properties of a Rigid-Sphere Fluid." *Journal of Chemical Physics* **53**(2): 600-&.

iii Velasco, E., G. Navascues, et al. (1999). "Phase behavior of binary hard-sphere mixtures from perturbation theory." *Physical Review E* **60**(3): 3158-3164.