



HAL
open science

Mécanismes de formation et relations structure/propriétés de films minces à matrice polymère issus de colloïdes aqueux à séchage rapide

Véronique Divry

► **To cite this version:**

Véronique Divry. Mécanismes de formation et relations structure/propriétés de films minces à matrice polymère issus de colloïdes aqueux à séchage rapide. Chimie théorique et/ou physique. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAE001 . tel-01412579

HAL Id: tel-01412579

<https://theses.hal.science/tel-01412579>

Submitted on 8 Dec 2016

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.



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

Institut Charles Sadron CNRS UPR22

SAR-Groupe Eurovia

THÈSE

présentée par :

Véronique DIVRY

Soutenu le 22 février 2016

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie-Physique / Polymères et Systèmes Colloïdaux

**Mécanismes de formation et relations structure /
propriétés de films minces à matrice polymère issus de
colloïdes aqueux à séchage rapide**

THÈSE dirigée par :

M. HOLL Yves

Professeur, Université de Strasbourg

PRESIDENT DU JURY :

M. MULLER René

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. BOUTEILLER Laurent

Directeur de recherche, Université Pierre et Marie Curie Paris 6

M. PAUCHARD Ludovic

Directeur de recherche, Université Paris Sud

EXAMINATEURS :

M. KEDDIE Joseph

Professeur, University of Surrey

M. RUHAUT Laurent

Directeur Technique, SAR-Groupe Eurovia

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Yves Holl et mon encadrant industriel, le directeur technique de la SAR, Laurent Ruhaut, pour m'avoir accordé leur confiance en me permettant de travailler sur ce sujet passionnant et multidisciplinaire. Je les remercie pour la liberté qu'ils m'ont laissée dans la gestion de mon travail, mais aussi pour leurs disponibilités et leurs précieux conseils.

Je remercie, Jean-Luc Vincent, le directeur de la SAR, et Didier Deschanel, le président du groupe Signature (groupe Eurovia) pour avoir financé cette thèse. Le séchage des peintures routières aqueuses a été un sujet très enrichissant, il m'a permis de me confronter directement à des problématiques industrielles. Voir les tenants et les aboutissants de ces travaux de recherche fut aussi une grande source de motivation pour moi.

J'adresse ensuite mes remerciements à Fabien Pagnac, responsable R&D de la SAR, pour avoir toujours su répondre à mes multiples questions et m'avoir guidée et conseillée dans mes premiers pas de formatrice. Mes remerciements vont aussi à Leandro Jacomine de l'équipe Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères (PMTP). Merci Leandro d'avoir toujours pu me consacrer du temps, de m'avoir si gentiment aidée dans mes expériences, et pour nos multiples et diverses discussions. Merci à Vincent Le Houerou (PMTP) pour m'avoir encadrée dans cette étude mécanique, ainsi qu'à Damien Favier (PMTP) pour avoir toujours su me dépanner sur les instruments de mesure.

J'adresse aussi mes remerciements à Dominique Collin de l'équipe Systèmes Complexes Moléculaires et Macromoléculaires Organisés (SYCOMMOR) grâce à qui j'ai pu avoir accès au rhéomètre piezoélectrique. Merci Dominique pour ton aide, ta disponibilité et nos discussions enrichissantes sur les modèles rhéologiques. Je remercie Pascal Hebraud, de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) pour m'avoir permis de réaliser des expériences de diffusion multiple de la lumière dans son laboratoire, pour m'avoir formée aux différentes techniques de speckle et pour son suivi dans cette partie de ma thèse. Je tiens aussi à remercier Giovanni Brambilla, de la société Formulacion pour l'aide et le support technique sur l'appareil Horus ainsi que pour la discussion des résultats obtenus.

Je tiens aussi à remercier, Pascal Marie pour m'avoir formée au traitement d'images, Marc Schmutz et Christophe Lambour pour les images de MEB et cryo-MEB, André Schröder pour les études préliminaires sur le microscope confocal à fluorescence, Gilles Waton pour son aide sur les ajustements de courbes à 50 paramètres et les mesures en DSC modulé, Patrick Allgayer pour les différents usinages dont j'ai eu besoin, Jean Iss pour le montage de l'expérience de gravimétrie, Laurence Oswald pour sa précieuse aide logistique et matérielle.

Merci à tout le personnel de l'Institut Charles Sadron (ICS), aux membres de l'équipe Chimie Macromoléculaire et Précision (CMP) et à mes deux colocataires de bureau, Axel

Gromer et Mohammad Nassar, pour leur aide et pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée pendant cette thèse.

Enfin je remercie du fond du cœur mes parents, qui m'ont soutenue et encouragée durant toutes mes études, ainsi que tous mes proches et amis pour leur soutien durant cette thèse.

Table des matières

Remerciements.....	1
Table des matières.....	3
Introduction générale.....	9
A. Partie bibliographique.....	13
A.0. Introduction	14
A.1. Les peintures routières aqueuses	15
<i>A.1.1. Le latex.....</i>	<i>15</i>
A.1.1.1. Le polymère	16
A.1.1.2. Les agents émulsifiants ou tensio-actifs.....	16
A.1.1.3. Les agents de neutralisation	17
<i>A.1.2. Les additifs :.....</i>	<i>18</i>
A.1.2.1. Les allongeurs de chaînes et agent de réticulation	18
A.1.2.2. Les agents anti-moussants	18
A.1.2.3. Les pigments.....	20
A.1.2.4. Les agents mouillants et/ou dispersants	21
A.1.2.5. Les charges	22
A.1.2.6. Les agents de coalescence et/ou co-solvants.....	23
A.1.2.7. Les additifs de rhéologie-agents épaississants	23
A.1.2.8. Les autres additifs	26
<i>A.1.3. Ordre d'introduction des additifs</i>	<i>26</i>
A.2. Le processus de filmification des latex.....	27
<i>A.2.1. La stabilisation-déstabilisation des latex.....</i>	<i>27</i>
A.2.1.1. Interactions entre particules colloïdales.....	27
A.2.1.2. Mécanismes de stabilisation des systèmes colloïdaux	28
<i>A.2.2. La concentration des particules</i>	<i>30</i>
<i>A.2.3. Le séchage.....</i>	<i>30</i>
A.2.3.1. Evaporation de l'eau pure	31
A.2.3.2. Le séchage homogène	32
A.2.3.3. Le séchage vertical.....	33
A.2.3.4. Le séchage horizontal	34
<i>A.2.4. La déformation des particules.....</i>	<i>37</i>
A.2.4.1. Dilemme de formation de film.....	37
A.2.4.2. Modes de déformation des particules	38
A.2.4.3. Modèle de déformation de Routh et Russel	39
<i>A.2.5. La coalescence des particules.....</i>	<i>41</i>

A.3.	Paramètres jouant sur la vitesse de séchage des latex	44
A.3.1.	<i>Le Latex</i>	44
A.3.1.1.	La nature du liant	44
A.3.1.2.	La fraction volumique en liant.....	46
A.3.1.3.	La taille et distribution de taille de particules	47
A.3.2.	<i>La forme du dépôt</i>	48
A.3.3.	<i>Le processus de déstabilisation du latex</i>	48
A.3.4.	<i>Les additifs</i>	49
A.3.4.1.	Les agents émulsifiant et dispersant de type tensio-actif	49
A.3.4.2.	Les pigments et les charges.....	51
A.3.4.3.	Les agents de coalescence et co-solvant	51
A.3.5.	<i>Séchage rapide des peintures aqueuses routières</i>	52
A.4.	Synthèse.....	54
A.5.	Références	55
B.	Systèmes étudiés et méthodes expérimentales.....	61
B.0	Introduction	62
B.1	Synthèses des latex et caractérisations physico-chimiques	63
B.1.1	<i>Systèmes industriels</i>	63
B.1.2	<i>Synthèses des systèmes « modèles »</i>	63
B.1.2.1	Systèmes « modèles »	63
B.1.2.2	Synthèses	65
B.1.3	<i>Purification et caractérisation des latex</i>	66
B.2	Choix des additifs et formulation	69
B.2.1	<i>L'agent de coalescence et le co-solvant</i>	69
B.2.2	<i>Agent dispersant, épaississant et pigments</i>	70
B.2.3	<i>L'agent de réticulation</i>	72
B.2.3.1	Réticulation par polyaziridine	72
B.2.3.2	Réticulation par polycarbodiimide.....	72
B.2.4	<i>Les formulations</i>	75
B.3	Etude du séchage	77
B.3.1	<i>Etude par gravimétrie</i>	77
B.3.2	<i>Traitement d'images</i>	79
B.3.3	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	80
B.4	Etude des propriétés mécaniques.....	81
B.4.1	<i>Profilométrie</i>	81
B.4.2	<i>Mesures de tribologie</i>	81
B.4.2.1	Rappel sur les notions de frottement.....	81

B.4.2.2	Tribomètre « Micro-Visio-Scratch » (MVS)	83
B.4.2.3	Etude préliminaire : pilotage en déformation ou en confinement et choix de la taille des indenteurs	85
B.4.2.4	Protocole expérimental	87
B.4.3	<i>Mesures des propriétés viscoélastiques</i>	89
B.4.3.1	Rappels sur les notions de viscoélasticité :	89
B.4.3.2	Rhéomètre piézoélectrique.....	93
B.4.3.3	Préparation des échantillons de mesure :	93
B.4.3.4	Traitement des résultats :	94
B.4.4	<i>Essais de traction sur Instron E3000</i>	97
B.5	Synthèse.....	99
B.6	Références	100
C.	Résultats.....	103
C.1	Etude du séchage de latex plastifiés. Rôle des fronts de séchage horizontaux 104	
C.1.1	<i>Introduction</i>	105
C.1.2	<i>Materials and methods</i>	107
C.1.2.1	Latexes	107
C.1.2.2	Formulation.....	108
C.1.2.3	Drying studies by gravimetry and image processing	108
C.1.2.4	Piezoelectric Rheometer	108
C.1.2.5	Scanning Electron Microscopy	109
C.1.3	<i>Results and discussions</i>	110
C.1.3.1	Global drying rates.....	110
C.1.3.2	Particle deformation mechanisms	113
C.1.3.3	Skin formation	119
C.1.3.4	Horizontal drying fronts.....	121
C.1.3.5	Comparison of experimental speeds of drying fronts with theoretical predictions ..	124
C.1.4	<i>Conclusion</i>	126
C.1.5	<i>References</i>	127
C.1.6	<i>Supporting information</i>	130
C.1.6.1	Effects of acrylic acid concentration and particle size on global drying rates:	130
C.1.6.2	Decrease of Debye length during drying.....	133
C.1.6.3	Time-lapse videos of 200-1 and 200-1+10%Tex latex drying:.....	133
C.1.6.4	Horizontal drying fronts: comparison with RR model.....	133
C.1.6.5	References.....	135
C.2	Influence des autres additifs de formulation.....	137
C.2.1	<i>Influence de l'agent épaississant NaPAA</i>	138

C.2.1.1	Caractéristiques des systèmes avec NaPAA	138
C.2.1.2	Etude des cinétiques de séchage globales	140
C.2.1.3	Concernant le séchage vertical.....	143
C.2.1.4	Concernant le séchage horizontal.....	145
C.2.1.5	Conclusion sur l'influence du NaPAA.....	147
C.2.2	<i>Influence du co-solvant, l'éthanol.....</i>	<i>148</i>
C.2.2.1	Caractéristiques des formulations avec éthanol	148
C.2.2.2	Rôle de l'éthanol sur le séchage d'un mélange binaire eau/éthanol.....	148
C.2.2.3	Cinétique de séchage des formulations 200-1+10%Tex avec éthanol	151
C.2.2.4	Conclusion sur l'influence de l'éthanol	151
C.2.3	<i>Influence de l'agent de réticulation XL702 et des pigments Tioxide R-TC90.....</i>	<i>153</i>
C.2.3.1	Caractéristiques des formulations	153
C.2.3.2	Cinétiques globales d'évaporation des formulations avec réticulant et pigments....	157
C.2.3.3	Conclusion sur l'influence du réticulant XL702 et des pigments Tioxide R-TC90.	159
C.2.4	<i>Conclusion sur l'influence des autres additifs de formulation.....</i>	<i>160</i>
C.2.5	<i>Références.....</i>	<i>161</i>
C.3	Mesure de la vitesse de convection horizontale des particules	163
C.3.1	<i>Rappels sur la diffusion multiple de la lumière et les techniques de mesures « Diffusive Wave Spectroscopy » (DWS) et « MultiSpeckle Diffusing Wave Spectroscopy » (MSDWS).....</i>	<i>164</i>
C.3.1.1	Diffusion multiple de la lumière dans les colloïdes.....	164
C.3.1.2	Les techniques de mesure DWS et MSDWS.....	165
C.3.2	<i>Partie expérimentale.....</i>	<i>169</i>
C.3.2.1	Principe de la technique ASII.....	169
C.3.2.2	Reproductibilité et interprétation des courbes.....	170
C.3.2.3	Mesure du rapport L/l^* par DWS.....	172
C.3.2.4	Déplacement quadratique moyen et coefficient de diffusion.....	173
C.3.3	<i>Résultats et discussion.....</i>	<i>176</i>
C.3.3.1	Identification des fronts de séchage.....	176
C.3.3.2	Calcul de la vitesse de convection horizontale des particules.....	177
C.3.3.3	Etude de la vitesse de convection du latex 200-1 seul, et en présence de Texanol, de NaPAA et de pigments Tioxide R-TC90.....	180
C.3.4	<i>Conclusion.....</i>	<i>190</i>
C.3.5	<i>Références.....</i>	<i>191</i>
C.4	Résultats mécaniques.....	193
C.4.1	<i>Influence de la plastification du latex.....</i>	<i>194</i>
C.4.1.1	Hydroplastification du film 200-1 par l'humidité relative	194
C.4.1.2	Plastification par le Texanol et vieillissement des films	199
C.4.1.3	Influence du co-solvant ; l'éthanol.....	204

C.4.1.4 Synthèse	205
C.4.2 <i>Influence de l'agent épaississant, réticulant et des pigments sur les propriétés mécaniques de frottement des latex.</i>	207
C.4.2.1 Profils et surface des films	207
C.4.2.2 Le frottement apparent	209
C.4.2.3 Synthèse	212
C.4.3 <i>Conclusion</i>	213
C.4.4 <i>Références</i>	214
Conclusion	215
Perspectives	219
D. Annexes	221
D.1 Synthèses des latex 100, 200 et 30 nm	222
D.1.1 <i>Mode opératoire pour la synthèse de latex acrylique homogène 100 nm</i>	222
D.1.2 <i>Mode opératoire pour la synthèse de latex acrylique homogène 200 nm</i>	223
D.1.3 <i>Mode opératoire pour la synthèse de latex acrylique homogène 30 nm</i>	224
D.2 Latex fluorescent	221
D.2.1 <i>Synthèse du latex fluorescent et dialyse</i>	226
D.2.2 <i>Etalonnage de détection en z sur le microscope confocal</i>	227
D.2.3 <i>Conclusion</i>	229
D.3 Etudes sur la thixotropie des latex formulés	230
D.4 Liste des abréviations	233

Introduction générale

La société SAR, spécialisée dans la conception et la fabrication de produits de marquage routier, installée depuis 1996 sur le site de Ronquerolle dans l'Oise, est un leader sur le marché du marquage routier français et européen.

Un produit de marquage est une couche mince (épaisseur variant de 100 μ m à 2500 μ m) composée d'un liant, de charges, de pigments et d'additifs, sur laquelle on saupoudre des billes de verre (voir photo ci-dessous). Cette couche s'obtient à partir de différentes natures de produits (peintures ou enduits). Les produits de marquage routier sont soumis à des normes : « un produit blanc, jaune temporaire et jaune permanent doit être un produit certifié NF-Equipement de la route (NF 1436 et NF 1824) pour être appliqué sur la voie publique ». Les caractéristiques principales des performances exigées sont la rétro-réflexion pour la vision de nuit, la luminance pour la vision de jour, l'adhérence des pneumatiques et la couleur.

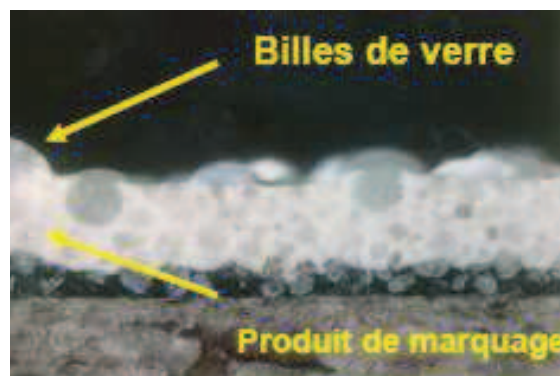


Photo d'une coupe, prise dans le sens vertical, d'un marquage routier avec billes de verre

La société SAR utilise plusieurs familles de produits chimiques dont les enduits à froid, les enduits à chaud et les peintures (peinture solvantée toluène, peinture solvantée sans toluène et peinture à l'eau).

La production de peinture routière en phase aqueuse (appelée communément peinture à l'eau ou peinture aqueuse) a augmenté de façon importante ces dernières années en raison de politiques de protection de l'environnement de plus en plus exigeantes et de la tendance globale à la hausse du prix des solvants. Dans le domaine du marquage routier, ces peintures ont des propriétés supérieures à celles de leurs équivalentes solvantées et, en conditions optimales (humidité relative inférieure à 80%), sèchent plus vite. Elles sont par contre plus sensibles aux conditions atmosphériques lors de l'application : les domaines de température, humidité relative et vitesse de flux d'air adéquats sont plus étroits que pour les peintures solvantées. Leur application est donc saisonnière. Actuellement les peintures à l'eau représentent 16,5 % de la production totale de peinture routière en France (environ 5000 tonnes produites en 2014) contre 85% aux Etats Unis. En Allemagne, le marché des peintures à l'eau est nul car les certifications des marquages routiers se font sur manèges de fatigue contrairement en France où elles se font directement sur routes. Sur manège, les performances des peintures à l'eau sont mauvaises alors qu'elles sont bonnes en conditions réelles.

Les formulations des peintures à l'eau sont basées sur l'utilisation de suspensions colloïdales de particules de polymère dans l'eau (latex). La formation d'un film mince à matrice polymère par séchage d'un système colloïdal aqueux donne lieu à des phénomènes interdépendants d'une extrême complexité. Dans le cadre de l'application spécifique du marquage routier, le séchage d'un latex formulé nécessite une minimisation des temps de séchage sans apport excessif d'énergie. Ce séchage rapide implique d'éviter le piégeage d'eau dans le volume du film par coalescence des particules de polymère. Le système doit demeurer ouvert pour préserver les chemins d'élimination de l'eau. Néanmoins, une fois sec, le film doit être aussi peu poreux que possible et avoir une tenue mécanique la meilleure possible. La gestion optimale de cette contradiction constitue un des défis majeurs pour les formulateurs de la SAR.

L'objectif principal de cette thèse est d'identifier les paramètres clés pouvant influencer la vitesse de séchage d'une peinture aqueuse et de comprendre comment ces paramètres modifient les mécanismes de séchage du latex formulé et les propriétés mécaniques des films de polymères secs, ceci dans le but d'apporter une meilleure compréhension du séchage de latex formulés ainsi qu'une aide à la formulation.

Ce mémoire sera scindé en 3 parties d'importances inégales.

La première partie concerne une revue bibliographique dont l'objectif est l'identification des paramètres clés pouvant influencer la vitesse de séchage. Cette revue a été réalisée en début de thèse pour répondre à trois questions :

Qu'est-ce qu'une peinture routière aqueuse ?

Comment sèche-t-elle ?

Quels sont les paramètres pouvant influencer la vitesse de séchage ?

Les paramètres identifiés sont le latex (nature du polymère, taille et distribution en taille des particules, fraction volumique), les mécanismes de déstabilisation du latex (addition de sels, modification du pH), les additifs de formulation (agent de coalescence, co-solvant, agent de réticulation, agent dispersant, agent épaississant, pigments et charges), la forme du dépôt (épaisseur du film) et les conditions atmosphériques (température, humidité relative et flux d'air). Dans ce travail de thèse, les études ont porté sur le latex et les additifs de formulation.

En raison de la pluridisciplinarité de ce mémoire tant dans les domaines d'étude que dans les systèmes, une bibliographie plus précise et spécifique sera exposée dans chaque chapitre.

La deuxième partie concerne les outils mis en œuvre, les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi qu'un descriptif des systèmes étudiés. Les caractéristiques de ces systèmes sont basées sur celles de systèmes industriels utilisés par la SAR. L'étude détaillée des systèmes industriels ne figure pas dans le manuscrit, seules les caractéristiques des deux principaux systèmes seront mentionnées car ils ont servi de référence à la synthèse des latex étudiés.

La troisième et principale partie est consacrée aux résultats expérimentaux et à leurs interprétations. Cette partie est découpée en quatre chapitres. Les trois premiers chapitres portent sur l'étude du séchage faite sur le latex progressivement formulé tandis que le dernier chapitre porte sur l'étude mécanique des films de latex secs.

Le premier chapitre est dédié à l'étude du latex seul et du latex plastifié par un agent de coalescence. Cette étude est réalisée principalement en gravimétrie et par traitement d'image. Une attention particulière est portée au mécanisme de séchage horizontal. Les résultats expérimentaux sont d'ailleurs comparés aux prédictions de modèles théoriques. L'influence des autres additifs de formulation est étudiée dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre traite de l'utilisation d'une technique basée sur le principe de diffusion multiple de la lumière pour mesurer la vitesse de convection horizontale des particules de latex lors du séchage. On montrera que cette dernière est modifiée lors de la formulation du latex. Cette étude aurait pu être intégrée aux deux premiers chapitres mais, faisant le sujet d'une publication, nous avons décidé de la laisser dans son ensemble et d'en faire un chapitre séparé. Enfin le quatrième et dernier chapitre porte sur la comparaison des propriétés mécaniques des films de latex secs. Les propriétés mécaniques ont été étudiées par des essais de frottement et des analyses mécaniques dynamiques.

Une conclusion à ce travail résumera les apports scientifiques en indiquant les pistes et perspectives pour poursuivre l'étude du séchage de systèmes colloïdaux formulés. Il est à noter qu'un document a été écrit et transmis à la SAR concernant des points clés pour aider à la formulation. Ce document a été établi à l'issue de la thèse au regard de la connaissance plus fine que l'on a sur le rôle de certains paramètres clés dans la formulation de peintures aqueuses et dans leur vitesse de séchage.

A. Partie bibliographique

A.0. Introduction

La première partie de ce manuscrit est une revue bibliographique réalisée pour identifier les paramètres clés pouvant influencer la vitesse de séchage des peintures routières aqueuses. Cette revue s'axe autour de trois questions :

Qu'est-ce qu'une peinture routière aqueuse ?

Comment sèche-t-elle ?

Quels sont les paramètres clés pouvant influencer sa vitesse de séchage ?

Elle se divise en trois parties.

La première partie est consacrée à la formulation des peintures à l'eau. Les différents constituants et additifs y sont présentés. Les principales familles d'additifs, leurs propriétés et leurs modes de fonctionnement sont précisés.

Les mécanismes de formation de films minces à partir de latex sont présentés dans la deuxième partie.

Dans la troisième partie, les paramètres clés pouvant influencer la vitesse de séchage sont identifiés. Un état de l'art est présenté sur l'influence qu'ils ont au niveau de la formulation, des mécanismes de stabilisation et déstabilisation du latex, des mécanismes de formation, de la structure et des propriétés finales du film. Une sous-partie est spécifique au séchage rapide de peintures aqueuses utilisées pour le marquage routier, elle concerne l'étude des brevets industriels.

A.1. Les peintures routières aqueuses

A l'instar des revêtements en phase organique, les peintures en phase aqueuse sont constituées d'un liant polymère, d'un solvant, l'eau, et d'additifs. En pratique, il existe plusieurs revêtements en phase aqueuse. On distingue les systèmes hydrosolubles, les systèmes hydrodiluable et les systèmes hybrides composés à la fois de résines hydrosolubles et hydrodiluable [1]. Les résines hydrosolubles sont solubles dans l'eau et sont utilisées pour des revêtements temporaires facilement effaçables.

Dans le cas de systèmes hydrodiluable, le liant n'est pas dissout dans l'eau mais constitue une phase discontinue dispersée dans l'eau. Dans les systèmes hybrides, une partie du liant est soluble dans l'eau tandis que l'autre ne l'est pas. [2]. Par la suite, lorsque cela ne sera pas précisé, le terme de peinture à l'eau ou aqueuse ne désignera plus que les systèmes hydrodiluable composés de particules de polymère dispersées ou émulsionnées dans l'eau. Une émulsion est un mélange de deux liquides non miscibles, tandis qu'une dispersion est un mélange de particules solides dans un liquide.

Les principaux constituants des peintures aqueuses, autres que l'eau, sont :

- Le polymère, nommé aussi liant ou résine
- Les agents émulsifiants ou tensio-actifs
- Les agents neutralisants
- Les agents anti-moussants
- Les agents mouillants et/ou dispersants
- Les pigments
- Les charges
- Les agents épaississants
- Les agents de coalescence et/ou co-solvant
- Autres (biocide, agent anti UV...)

Le liant émulsionné ou dispersé dans l'eau par des agents émulsifiants et des agents neutralisants forme ce que l'on appelle le latex. Le latex est ensuite formulé par l'ajout d'additifs cités ci-dessus.

A.1.1. Le latex

Les latex sont des dispersions colloïdales de particules de polymère dont la taille est nanométrique. On distingue le latex naturel issu de plantes telles que l'hévéa et les latex synthétiques. Les latex synthétiques sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles et sont particulièrement appréciés dans les secteurs des peintures, des adhésifs, du papier, du textile et du génie civil. Les latex synthétiques possèdent des qualités intéressantes :

- Le mélange particules-eau est peu visqueux, donc aisément manipulable.
- Par étalement et séchage, on forme des films de polymère où les particules sont bien soudées entre elles.

-Il est possible d'ajuster aisément les propriétés mécaniques du produit final en utilisant différents monomères ou en ajoutant des additifs et des charges.

-Enfin le liquide de dispersion, l'eau, n'est pas toxique.

Lorsque les particules de polymère sont suffisamment grandes pour diffuser la lumière, le latex a l'apparence d'un liquide laiteux donc la viscosité est proche de celle de l'eau (voir Figure A.1-1).



Figure A.1-1 : Photo d'un latex synthétique.

A.1.1.1. Le polymère

Dénoté également résine ou le liant, le polymère est le constituant principal du latex. Il assure le lien entre tous les composants, ainsi que l'adhérence de la peinture au substrat. C'est une macromolécule ou polymère d'origine naturelle ou synthétique. Plusieurs familles de liants sont utilisées pour les peintures aqueuses, mais quatre se distinguent dans la littérature : les résines alkydes, acryliques, uréthane et époxy. Un ou plusieurs liants peuvent être utilisés dans une même peinture. Les principaux paramètres qui conditionnent l'emploi de ces polymères sont leur température de transition vitreuse T_g , leur résistance aux UV, aux acides et aux bases.

Pour la plupart des applications, on fait appel à des émulsions à particules de finesse moyenne (diamètre compris entre 100 et 500nm). Pour une meilleure pénétration dans les pores du substrat, des dispersions à très fines particules peuvent être utilisées (diamètre compris entre 30 et 100nm)[1].

Les émulsions de polymère sont stabilisées contre la coagulation à l'aide d'additifs spéciaux, les agents émulsifiants et les agents de neutralisation. Les phénomènes de stabilisation et déstabilisation des émulsions sont expliqués plus en détails dans la partie A.2.1 de cette partie bibliographique.

A.1.1.2. Les agents émulsifiants ou tensio-actifs

L'agent émulsifiant possède trois fonctions clés. Deux de ces fonctions sont liées au processus même de formation de l'émulsion : la polymérisation en émulsion (voir Figure A.1-2). L'agent émulsifiant doit abaisser la tension interfaciale entre le monomère et l'eau et ainsi stabiliser les monomères dans l'eau. Il doit former des micelles, c'est-à-dire des mini-réacteurs qui peuvent solubiliser les monomères, et démarrer la polymérisation via un initiateur soluble dans l'eau. La dernière fonction clé est la stabilisation de l'émulsion.

L'agent émulsifiant doit stabiliser les petites sphères de polymère et maintenir la stabilité du latex pendant le stockage, le transport et le traitement ultérieur de la peinture. Dans ce cas l'agent émulsifiant s'apparente à un agent dispersant. La distinction entre agent émulsifiant, neutralisant et dispersant est délicate car les mêmes molécules peuvent être utilisées pour les trois fonctions.

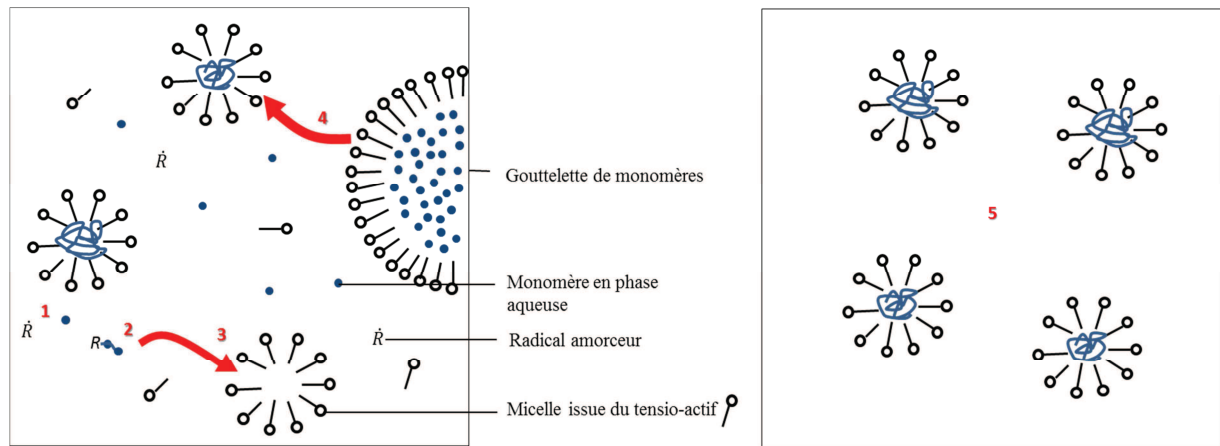


Figure A.1-2 : Schéma illustrant la polymérisation par émulsion effectuée en 5 étapes.

- 1 : amorçage en solution aqueuse**
- 2 : enchaînement de quelques unités**
- 3 : migration dans une micelle**
- 4 : alimentation de la micelle en monomère**
- 5 : obtention d'un latex de polymère**

Les agents émulsifiants sont dit « internes » lorsqu'ils font partie intégrante du squelette du liant. Les émulsifiants ou tensio-actifs employés sont très variables. On les emploie pour abaisser la tension de surface polymère/eau, des macromolécules solubles dans l'eau (hydrocolloïdes) qui viennent gêner la mobilité de celle-ci. Auparavant très utilisés dans les peintures, les alkyl phénols éthoxylés non ioniques et leurs dérivés anioniques sont actuellement retirés du marché à cause de leurs risques éco/toxicologiques [2]. Des alternatives non ioniques et anioniques, basées sur des alcools naturels linéaires sont disponibles. Une de ces alternatives est l'emploi d'alkyl polyglucosides, d'origine naturelle, basés sur l'association d'alcool gras et amidon/glucose [2].

A.1.1.3. Les agents de neutralisation

Les agents de neutralisation sont principalement des acides et des bases. Ils ont deux rôles, le premier est de modifier le pH de l'émulsion, le deuxième est de participer à la stabilisation du système. Dans certain cas, pour faciliter l'hydrodiluable et la stabilité du liant dans l'eau, les liants et agents d'émulsion interne sont choisis de manière à posséder des chaînes latérales pourvues de groupements fonctionnels ionisables. Ces groupements en présence de base ou d'acide vont se solubiliser partiellement. Les chaînes latérales du liant ainsi ionisées vont se placer à l'interface polymère/eau et participer à la stabilisation électrostatique de l'émulsion

Les groupements les plus utilisés sont les groupements carboxyliques qui, en présence d'ammoniaque NH_3 , formeront des groupements carboxylates de type COO^- , NH_4^+ .

Les produits de neutralisation à base d'ammoniaque s'évaporent après l'application et le film qui se forme n'est plus hydrodiluable [1].

Les agents de neutralisation les plus courants sont les amines et l'hydroxyde de sodium, plus communément appelé soude. Les peintures hydrodiluable utilisent souvent l'ammoniaque, bien que toutes les autres amines puissent être employées également [3].

A.1.2. Les additifs :

A.1.2.1. Les allongeurs de chaînes et agent de réticulation [3]

Les **allongeurs de chaînes** sont des molécules polyfonctionnelles, le plus souvent solubles dans l'eau permettant par réaction ou interaction avec le liant d'allonger les chaînes pour de meilleures propriétés finales du film. En chimie, la réticulation correspond à la formation de liaisons covalentes entre les chaînes d'un polymère. Les **agents de réticulation** sont des molécules polyfonctionnelles qui, réagissant avec le liant ou encore des oligomères d'un copolymère formant le liant, vont permettre la formation d'un réseau tridimensionnel par branchement des chaînes de polymère entre elles. La distinction entre allongeurs de chaînes et agents de réticulant est délicate puisque très souvent les agents de réticulation sont eux-mêmes des allongeurs de chaînes. Les polyamines sont habituellement employées comme agents de réticulation et allongeurs de chaînes. Elles peuvent faire partie du latex lorsque leurs groupements réactifs sont « désactivés » ou « bloqués », ou alors être ajoutées dans un second temps dans le cas de systèmes bi-composants.

A.1.2.2. Les agents anti-moussants

Lors de la formulation d'émulsions, de nombreuses substances douées d'une activité interfaciale sont introduites dans le milieu. De telles substances peuvent diminuer la tension de surface de la peinture. Cela donne lieu à des phénomènes indésirables car l'air éventuellement emprisonné au moment de la fabrication, du conditionnement ou de l'application, ne peut quitter en totalité et suffisamment vite le produit de peinture et se trouve emprisonné de manière stable sous forme de mousse [4] (voir Figure A.1-3). La mousse gêne l'application de la peinture, elle provoque après séchage des défauts de surface.

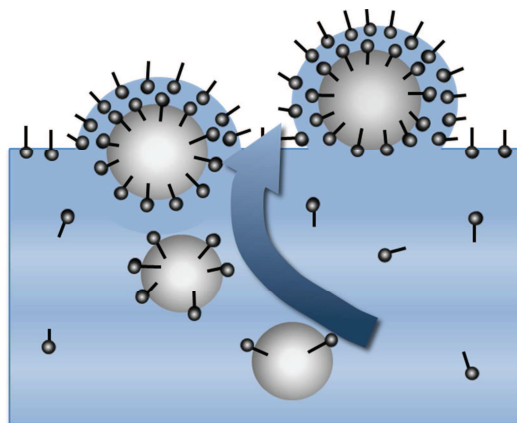


Figure A.1-3 : Illustration du phénomène de montée et stabilisation de bulles d'air dans un liquide contenant des tensio-actifs.

A.1.2.2.a. Propriétés des agents anti-moussants :

Une première distinction est à faire entre agents débullants et agents anti-moussants. Les agents débullants permettent à l'air inclus finement dispersé de s'échapper le plus rapidement possible du film pendant l'application de la peinture. Les agents anti-moussants permettent quant à eux la destruction de la macromousse et empêchent la formation d'inclusions d'air. En pratique, cette distinction n'est pas toujours évidente [5].

Il n'existe pas de théorie unique sur les anti-mousses. Aucun mécanisme de destruction des mousses n'est applicable à tous les cas. Cependant certaines conditions pour obtenir des anti-mousses efficaces sont connues [5] :

-L'agent anti-moussant doit être insoluble dans le milieu à démousser mais suffisamment compatible avec le liant pour éviter la formation de défauts de surface du film sec tels que les cratères.

-La tension de surface de l'agent anti-moussant doit être faible pour avoir un coefficient de pénétration (E) et de propagation (S) positif :

$$E = \gamma_{w/a} + \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a}$$

$$S = \gamma_{w/a} - \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a}$$

Avec :

$\gamma_{w/a}$ tension de surface de l'eau

$\gamma_{w/o}$ tension interfaciale entre l'antimousse et l'eau

$\gamma_{o/a}$ tension de surface de l'antimousse

Un coefficient de pénétration positif traduit la faculté de l'antimousse à pénétrer les couches de tensio-actifs stabilisant la mousse. Un coefficient de propagation positif est nécessaire afin que la goutte d'anti-mousse s'agrandisse en formant une lentille à l'interface liquide air. En raison de mouvements dans la mousse, la forme de la lentille se modifie, des tensions apparaissent jusqu'à ce que la lentille se brise et que les lamelles de mousse éclatent.

-L'agent anti-moussant doit posséder des propriétés « démouillantes ». Ces propriétés se retrouvent dans les particules solides hydrophobes. Ces particules aident à la pénétration des couches de tensio-actifs stabilisant la mousse.

A.1.2.2.b. Composition des agents anti-moussants :

Pour obtenir les conditions nécessaires d'efficacité, les anti-mousses sont en général constitués de 4 composants principaux [2]:

-Le *carrieur*, élément liquide qui sert à transporter la matière. Il est insoluble dans l'eau et possède une faible tension de surface. Les carrieurs les plus courants sont les huiles minérales, les huiles silicones, les glycols et autres liquides organiques.

-La *matière active*, faite de solides hydrophobes, de petite taille. Ces solides participent au phénomène de démouillage. Ce sont des particules de silice, ou de cire hydrophobe. Ces solides hydrophobes peuvent être des solutions de tensio-actifs non ioniques qui, à des températures supérieures à leur point de trouble, forment des particules hydrophobes.

-Les *émulsifiants*, qui contrôlent le degré d'émulsification de l'anti-mousse et son efficacité. Ils influent, en effet, sur les coefficients E et S en contrôlant la tension de surface de l'anti-mousse et la tension interfaciale entre l'anti-mousse et le milieu moussant.

-Les *composants tiers* renforcent l'activité, améliorent la stabilité et la compatibilité de l'anti-mousse. Ce sont des solides hydrophobes, des acides gras, des esters.

A.1.2.3. Les pigments

En tout premier lieu il est nécessaire de faire la distinction entre pigment et colorant. Le colorant est une substance qui modifie la couleur du milieu dans lequel il est introduit et il y est soluble. Tout comme le colorant, un pigment modifie la couleur du milieu qui le reçoit, mais, à la différence de ce dernier, il se présente sous forme insoluble.

La plupart des pigments habituels peuvent être utilisés dans les peintures aqueuses (mis à part les pigments subissant des restrictions écologiques et de santé). Les principales couleurs utilisées dans les peintures routières sont le blanc, le jaune, le bleu et le rouge. A l'heure actuelle, les pigments de couleur autres que le blanc, utilisés dans les peintures routières, sont essentiellement des pigments de type organique.

Le dioxyde de titane est de loin le pigment le plus employé car il permet d'obtenir un bon pouvoir masquant et une très bonne tenue à l'extérieur. Les autres pigments blancs ont loin d'avoir la même importance, car leurs performances optiques sont nettement plus faibles. Actuellement, dans un contexte de politique environnemental et de sauvegarde d'énergie, la quantité de TiO_2 est diminuée au profit de lithopone. Cependant il faut trois fois plus de lithopone que de TiO_2 pour arriver à une même blancheur de film sec [6]. Le lithopone est le résultat de la co-précipitation, habituellement en quantité équimolaire, du sulfate de baryum et du sulfure de zinc.

On appelle CPV, concentration pigmentaire volumique, le rapport entre le volume de pigment et le volume total de matière non volatile. La concentration pigmentaire volumique critique CPVC correspond à un empilement compact des particules de pigment pour lequel il y a juste assez de liant pour enrober les pigments [6].

A.1.2.3.a. Propriétés optiques des pigments [6] :

Les principales propriétés optiques recherchées des pigments sont leur opacité et leur coefficient de diffusion. D'autres propriétés telles que le pouvoir masquant, le pouvoir éclaircissant, sont tout aussi intéressantes.

L'opacité des pigments blancs repose sur leur grande capacité de diffusion. Les paramètres les plus importants sont la différence d'indice de réfraction ($n_{\text{pigments}} - n_{\text{liant}}$) et la taille des particules de pigment. Pour avoir une diffusion optimale de la lumière, la granulométrie moyenne des particules devrait correspondre à la moitié de la longueur d'onde

incidente, c'est-à-dire se situer entre 200 et 400nm pour le visible, et la distribution en taille de ces particules être la plus restreinte possible. De tous les pigments blancs, c'est le dioxyde de titane qui possède l'indice de réfraction le plus élevé et c'est sur cet avantage, entre autres, qu'est basée sa suprématie.

Le coefficient de diffusion S d'un milieu pigmenté est la fraction du flux lumineux Φ qui, rapportée à l'épaisseur de la couche, sera rediffusée pour une très faible épaisseur h :

$$S = \frac{1}{\Phi} \frac{d\Phi}{dh}$$

Il représente la capacité de diffusion d'un milieu pigmenté pour une longueur d'onde ou une plage de longueur d'onde. Il a été montré qu'il existe un maximum du coefficient de diffusion S pour une CPV d'environ 30%. Cette considération théorique n'est pas valable en présence d'autres pigments ou de matières de charge agissant en points de diffusion séparés.

A.1.2.3.b. Dispersion et vieillissement [6] :

La dispersion des pigments joue un rôle très important sur l'optimisation de leurs propriétés optiques. Meilleure est la dispersion, meilleures sont les propriétés optiques. L'amélioration de la dispersibilité est actuellement réalisée par un enrobage de nature minérale, avec des substances telles que l'oxyde d'aluminium hydraté ou la silice et/ou avec des substances organiques telles que les polyols ou les alcanolamines. Des tensio-actifs peuvent être aussi utilisés pour améliorer la mouillabilité de la surface déjà hydrophile des pigments de dioxyde de titane.

Les pigments de type dioxyde de titane participent au processus de dégradation des peintures (perte de brillance, décoloration, friabilité et farinage). Ils protègent la peinture de l'action directe des rayons UV par absorption desdits rayons, mais engendrent une dégradation photo-oxydante au niveau de la couche superficielle de liant. L'introduction d'ions étrangers au réseau cristallin du dioxyde de titane stoppe ce cycle photo-catalytique.

A.1.2.4. Les agents mouillants et/ou dispersants

La dimension des particules primaires de la plupart des pigments obtenus par synthèse est comprise entre 0,05 et 0,5 μ m. Toutefois, pendant le séchage de milieux pigmentés, ces particules primaires peuvent former des agglomérats plus ou moins compacts atteignant 100 μ m et plus [7].

Le processus qui consiste à mouiller et à répartir de façon homogène les pigments dans le liant se fait en trois étapes [7] (voir Figure A.1-4):

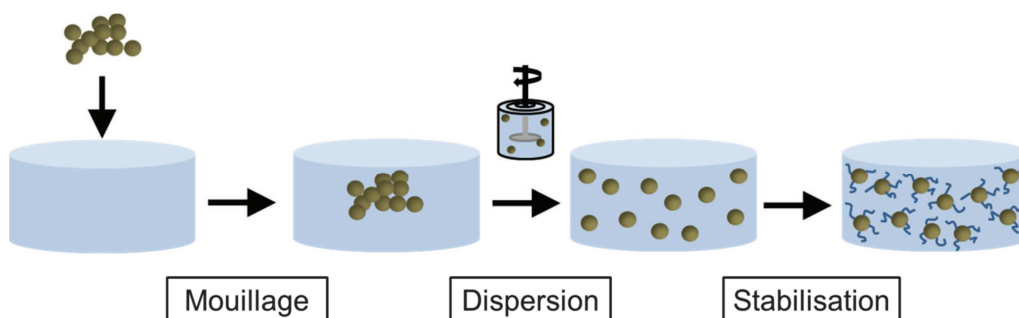


Figure A.1-4 : Illustration des trois étapes pour répartir de façon homogène les pigments.

1. **L'imprégnation et le mouillage** des agglomérats dans les systèmes aqueux consistent à remplacer une interface solide/air (pigment/air) par une interface solide/eau (pigment/eau). L'efficacité du mouillage dépend principalement des propriétés de surface (tension de surface) du liquide (l'eau) et des pigments, de la viscosité de la phase liquide et de la nature des pigments. **Les agents mouillants** peuvent accélérer la pénétration de la phase liquide et la mouillabilité du pigment en poudre en réduisant la tension interfaciale entre l'eau et la surface du pigment. Ces additifs sont structurés de façon à exercer une activité aux interfaces. Les agents de mouillabilité peuvent aussi être utilisés pour « mouiller » le substrat en abaissant la tension interfaciale. En pratique la distinction entre agent mouillant et agent dispersant n'est pas facile.

2. **La dispersion des agglomérats** est obtenue par les forces de cisaillement générées par le disperseur. L'apport d'énergie au système est nécessaire afin de surmonter les forces d'attraction entre particules pigmentaires. La dispersion de pigments tend le plus souvent à retourner à un état plus pauvre en énergie, par association des particules déjà dispersées. C'est ce que l'on appelle la floculation. Dans l'état floculé, les interstices entre particules sont remplis d'eau et non d'air, comme c'est le cas avec les agglomérats.

3. **Stabilisation de la dispersion pigmentaire** : La troisième étape de la dispersion consiste à prévenir la floculation, en stabilisant la suspension de pigments. On utilise dans ce but **des agents dispersants**. Il existe une autre possibilité d'éviter la floculation, elle consiste à augmenter la viscosité du mélange par l'action d'agents épaississants. Dans le cas de l'utilisation d'agents dispersants, on peut recourir à la stabilisation stérique ou électrostatique ou bien à une combinaison des deux pour de meilleures performances. En milieu aqueux, les substances solides dispersées possèdent déjà des charges superficielles, qui peuvent être sensiblement augmentées par adsorption de polyélectrolytes.

Un dispersant efficace doit donc posséder trois fonctions : une fonction mouillante, dispersante puis stabilisante. Ces dispersants peuvent être de tous types (tensio-actifs, sels ioniques ou encore polymère...). Les agents dispersants les plus courants dans les peintures aqueuses sont les polyphosphates, les polyacrylates et les dérivés d'acide polycarboxylique utilisés comme polyélectrolytes [7].

A.1.2.5. Les charges

Les matières de charge se différencient des pigments par leur faible indice de réfraction et leurs propriétés physiques. Ce sont des substances minérales pulvérulentes de couleur claire et inerte vis-à-vis des liants. Une autre différence entre pigments et matières de charge réside dans la taille des particules. Tandis que l'on optimise la finesse des pigments blancs (200 à 400nm) pour avoir le meilleur pouvoir de diffusion possible, les matières de charge sont destinées à réaliser un remplissage satisfaisant et obtenir une structure finale compacte. La taille moyenne des particules varie entre 1 et 100 μ m [8].

Les matières de charge influencent toute une série de propriétés des revêtements. Elles renforcent le film, améliorent l'adhérence, la résistance au pliage et à l'emboutissement, ajustent le niveau de brillance, diminuent le prix de revient (les matières de charge sont souvent moins chères que les pigments) [8]. La forme et les dimensions des particules de

matières de charge influencent naturellement le comportement rhéologique des produits de revêtement. Les matières de charge sont souvent classées par rapport à leur granulométrie. Les matières de charge les plus utilisées sont les carbonates, les silices, les silicates et les sulfates : [8] :

A.1.2.6. Les agents de coalescence et/ou co-solvants

La distinction entre agent de coalescence et co-solvant est souvent ambiguë dans la littérature. Les mêmes produits peuvent jouer les deux rôles [3]. La distinction qui sera faite par la suite entre agents de coalescence et co-solvants est la suivante : les agents de coalescence agissent sur la phase dispersée en plastifiant le polymère tandis que les co-solvants agissent sur la phase continue (l'eau) en modifiant ses propriétés.

L'addition d'agent de coalescence a pour but d'abaisser la température de formation du film. Les principaux facteurs contribuant à l'efficacité d'un agent de coalescence, sont le coefficient de partage, la capacité de plastification et la vitesse d'évaporation [9]. Le coefficient de partage est défini comme le rapport de la concentration en agent de coalescence dans la phase aqueuse sur sa concentration dans la phase polymère dispersée. Un faible coefficient de partage reflète l'affinité d'un agent de coalescence pour la phase polymère dispersée. Toussaint et De Wilde [10] ont développé un modèle permettant de prédire le coefficient de partage entre particules de latex et phase aqueuse dans les latex. Le deuxième facteur, la capacité de plastification, est la capacité à abaisser la température minimale de formation du film (TMFF) et la température de transition vitreuse (T_g) du liant. Le dernier facteur contribuant à l'efficacité d'un agent de coalescence est sa vitesse d'évaporation qui dépend de la vitesse d'évaporation du pur coalescent et de son affinité avec le latex. Une vitesse d'évaporation trop rapide engendre une perte prématurée de l'agent de coalescence, alors qu'avec une vitesse d'évaporation trop lente, l'agent de coalescence reste dans le film, ce qui donne un film non complètement sec. La dose d'utilisation des agents de coalescence est de l'ordre de 3% du poids total de la peinture. Ce sont principalement des hydrocarbures ou des dérivés de glycols [3].

Dans les peintures, les co-solvants sont utilisés pour faciliter l'évaporation de l'eau par formation d'un azéotrope positif (diminution de la température d'ébullition du mélange eau-co-solvant), abaisser la tension superficielle de la peinture lors de son application, exercer un effet réducteur de viscosité plus rapide que celui de l'eau, adapter la peinture à l'application envisagée (forte pression de vapeur saturante pour les produits à séchage à l'air, faible pression de vapeur saturante pour les produits à séchage au four) et permettre une bonne formation du film (nécessité d'utiliser des co-solvants à point d'ébullition assez élevé pour éviter le durcissement du film avant l'évaporation de l'eau [3]). Les co-solvants majoritairement utilisés sont les alcools (éthanol, isopropanol...).

A.1.2.7. Les additifs de rhéologie-agents épaississants

A.1.2.7.a. Viscosité et rhéologie d'une émulsion

Les principaux avantages des colloïdes par rapport aux liants en solution, sont leur faible viscosité, pour un extrait sec relativement haut, même avec des polymères dont la

masse molaire moyenne est élevée [1]. La viscosité d'une émulsion sans additifs dépend de la viscosité de la phase continue, de la fraction volumique en particules de liant et de la nature, taille et forme desdites particules. Mais elle est indépendante ou très faiblement dépendante de la masse molaire du liant. Plusieurs expressions de la viscosité d'une émulsion existent dans la littérature. Les plus célèbres sont les équations de Mooney et Krieger-Dougherty :

$$\ln \eta_r = \frac{K_E \phi}{1 - \phi/\phi_M} \text{ (équation de Mooney)}$$

$$\ln \eta_r = (1 - \phi/\phi_M)^{-2,5\phi_M} \text{ (équation de Krieger Dougherty)}$$

Avec η_r la viscosité relative de la phase dispersée par rapport à la phase continue, K_E le facteur de forme (2,5 pour une sphère) et ϕ_M la fraction volumique maximale.

L'expression de la viscosité dans les latex additivés devient plus complexe. La présence et l'interaction des additifs avec le liant ou la phase continue modifient l'émulsion et sa viscosité. La viscosité joue aussi un rôle important lors de la formulation. Une forte viscosité aide à la stabilisation de pigments et charges mais favorise alors la formation de mousse.

Dans l'industrie des peintures, le profil rhéologique des produits, c'est-à-dire la dépendance de la viscosité (voir la viscoélasticité) par rapport à divers paramètres (température, vitesse de cisaillement, temps), est d'une grande importance. Pendant que l'eau et les solvants organiques ont une viscosité newtonienne, la rhéologie d'une dispersion ou d'une émulsion est du type pseudo-plastique ou rhéofluidifiante, c'est-à-dire que la viscosité diminue en fonction du taux de cisaillement. Souvent, en particulier avec les solutions concentrées, la viscosité initiale peut ne pas revenir immédiatement après diminution du cisaillement. Dans ce cas, le système est thixotrope [2]. Au vu des technologies largement différentes qui sont utilisées pour appliquer une peinture aqueuse, il est nécessaire de pouvoir modifier la viscosité et d'ajuster la rhéologie à un profil désiré pour l'application [2]. Ces modifications se font grâce aux agents rhéologiques ou épaississants.

A.1.2.7.b. Les mécanismes d'action des agents épaississants :

Les agents épaississants modifient la viscosité de l'émulsion selon plusieurs mécanismes, le mécanisme associatif, le mécanisme non associatif ou le mécanisme d'orientation dans l'espace :

Le mécanisme dit associatif se base sur l'existence de sites hydrophobes et hydrophiles dans l'agent épaississant. Les groupements hydrophobes s'associent entre eux ou à d'autres composants de la peinture, comme les liants, les pigments, les tensio-actifs et agents de coalescence, tandis que les sites hydrophiles restent dans la phase aqueuse. On obtient un réseau tridimensionnel d'agrégats, qui peut être détruit facilement (voir Figure A.1-5). Très souvent les épaississants associatifs agissent comme thixotropants. Les deux grandes classes d'épaississants associatifs sont les HASE (« Hydrophobically modified Alkaline Soluble Emulsion ») et HEUR (Hydrophobically modified Ethylene oxyde Urethane Rheology modifier) [11].

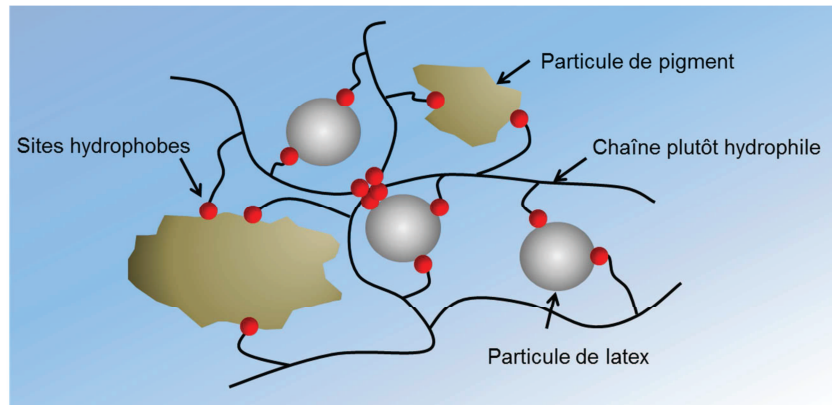


Figure A.1-5 : Mécanisme d'action des agents épaississants de type associatif.

Dans le mécanisme non associatif, l'agent épaississant est complètement soluble dans l'eau et ne possède pas de site hydrophobe. Par exemple, lors de l'ajout de dérivés cellulosiques, non associatifs, solubles dans l'eau, un épaississement de la phase liquide est obtenu par création de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les dérivés cellulosiques. Les deux grandes classes d'épaississants non associatifs sont les HEC (Hydroxy Ethyl Cellulose) (HEC) et les ASE (Alcaline Soluble Emulsion) [11].

Le mécanisme d'orientation dans l'espace intervient lors d'ajout de minéraux, possédant une structure cristalline particulière (les bentonites par exemple [11]). Ces derniers, une fois mouillés et dispersés, vont former des liaisons OH afin de se stabiliser dans l'eau. La stabilisation de ces minéraux dans la phase aqueuse permet la formation d'un gel (voir Figure A.1-6).

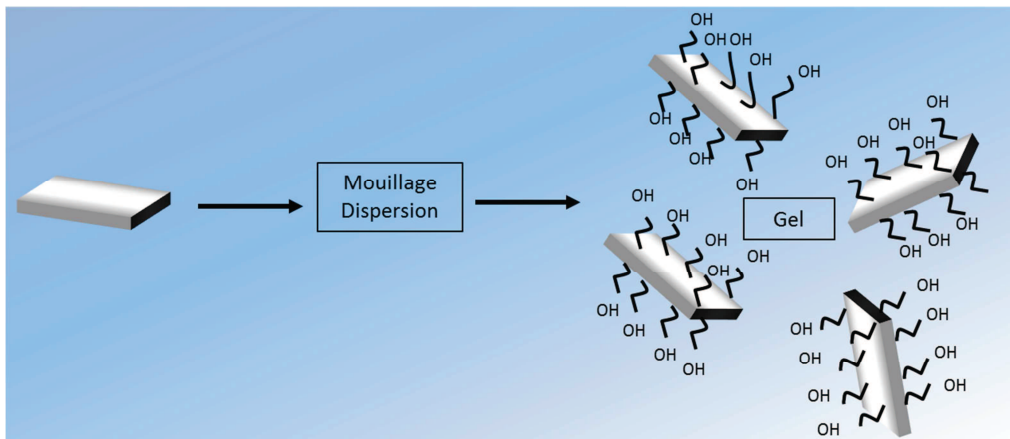


Figure A.1-6 : Mécanisme d'orientation dans l'espace.

Le choix de l'agent épaississant est déterminant dans la formulation. Selon que le formulateur veuille épaissir sa peinture en augmentant la viscosité de la phase continue ou veuille induire un comportement rhéofluidifiant et/ou thixotrope à celle-ci, il se doit de bien choisir son ou ses agents épaississants. Plusieurs agents épaississants peuvent être utilisés à la fois, mais il faut dans ce cas étudier les synergies existantes entre ces agents.

A.1.2.8. Les autres additifs

Des **agents antipeaux** sont ajoutés aux peintures réticulantes par oxydation à l'air. Ce sont des méthylethylcétoxime, butylraldoxime, heptanadoxime, cyclohexanamine. [3]

Des **catalyseurs de réticulation** peuvent être utilisés, ils sont de diverses natures [3] :

- Siccatifs : naphthénates ou octates de cobalt, de manganèse, de calcium...
- Catalyseur acides : acide paratoluène sulfonique, acide phosphorique...

Les **agents de matité** permettent de contrôler l'aspect mat ou satiné du film. Ce sont des silicates, silice, cires de polyéthylène... [3].

Les **agents de conservation** (uniquement pour les peintures hydrodiluable) permettent le stockage, ils préviennent les attaques bactériennes ou fongiques de la peinture en pot ou du film sec. Il s'agit principalement de biocides tels que : composés organo-stanniques, pentachlorophénate de sodium, chloracétamide, pentachlorophénol, dithiocarbamates, dérivés chlorés ou fluorés de thiophthalimide, dérivés d'iothiazolione dont la benzisothiazolinone, générateurs de formols.... [3].

Les **agents anti-UV** protègent le film contre les effets du rayonnement solaire. Ce sont des dérivés de benzophénone, dérivés de benzotriazole, salicylates, triazines... [3].

Les **agents anti-oxydants** protègent le film contre son oxydation par l'oxygène de l'air. Ce sont des dérivés phénoliques bloqués, amines telle que la N,N'-diphénylphénylène-1,4-diamines, mercaptans et disulfures organiques, thiobisphénol, dithiocarbamate de dialkyle métal, noir de carbone [3].

A.1.3. Ordre d'introduction des additifs

Pour optimiser la formulation, les additifs doivent être introduits dans un ordre très particulier. Définir le meilleur ordre d'introduction revient à optimiser les procédés suivants :

- Mélanger l'eau, les agents dispersants, mouillants, anti-moussants...
- Disperser les pigments, charges, agents épaississants...
- Ajouter des agents de coalescence, des agents neutralisants, du latex...

L'ordre d'introduction choisi par un formateur dépend ensuite de la nature des différents additifs, de leurs interactions les uns avec les autres. Mais en général les agents de dispersion seront toujours mis avant les pigments et les charges, et l'agent de coalescence ajouté en dernier.

A.2. Le processus de filmification des latex

Les formulations des peintures à l'eau sont faites à partir de latex. Ces latex sont des dispersions colloïdales de particules de polymère stabilisées par voie électrostatique et/ou stérique. Par évaporation de l'eau, les particules se concentrent, le système se déstabilise. Les particules vont ensuite se déformer et coalescer pour former un film mince continu. La filmification fait ainsi appel à cinq processus illustrés par la Figure A.2-1 : le processus de **stabilisation/déstabilisation** du latex et le **séchage** par évaporation de l'eau, intervenant durant les étapes de **concentration**, de **déformation** des particules, puis de **coalescence-interdiffusion**. Chacun de ces processus est décrit dans les paragraphes qui suivent.

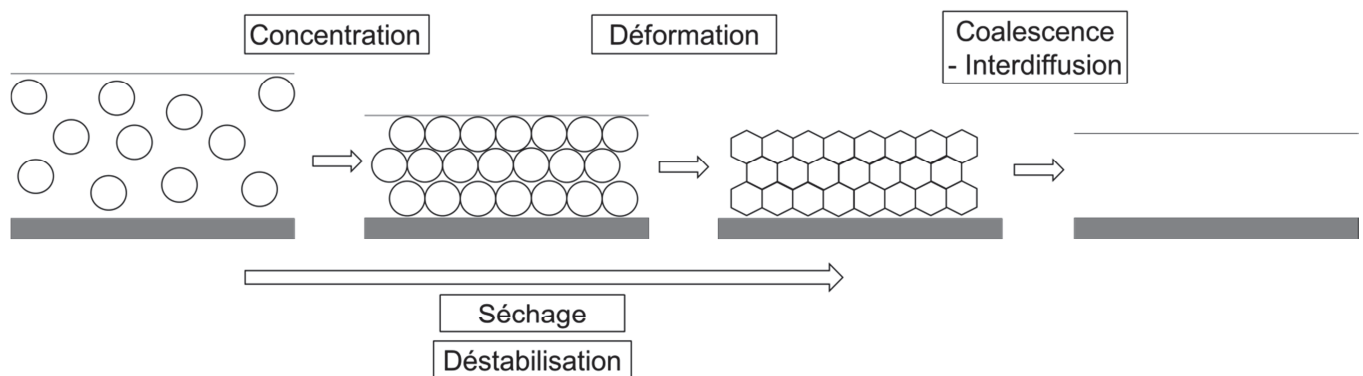


Figure A.2-1 : Illustration des cinq processus de filmification de latex

A.2.1. La stabilisation-déstabilisation des latex

La formation d'un film sec issu d'un latex est basée sur l'évolution d'une dispersion ou d'une émulsion colloïdale de polymère. Par l'existence d'interfaces solide/liquide ou liquide/liquide, les dispersions ou émulsions ne sont pas stables. Tous les procédés impliquant une diminution des énergies libres de ces interfaces, sont favorables au système. Ils peuvent être réversibles (la floculation) ou irréversibles (la coagulation).

Dans le processus de stabilisation-déstabilisation, plusieurs aspects sont à considérer : les interactions existant entre les particules de colloïdes qui rendent le système instable, les mécanismes mis en œuvre afin de stabiliser une dispersion colloïdale et enfin les mécanismes permettant de déstabiliser cette dispersion pour initier la formation de film par floculation ou coagulation.

A.2.1.1. Interactions entre particules colloïdales

Différents types d'interactions existent entre particules colloïdales :

Des forces attractives à courte portée de type Van-der-Waals, forces de déplétion et interactions hydrophobes. Les forces attractives de Van der Waals correspondent aux interactions de type dipôle-dipôle : interactions de Keesom, Debye et London. La force de déplétion est due à la présence, autour des particules, de régions appauvries en espèces hydrosolubles ajoutées lors de la formulation. La plupart des particules de latex sont

susceptibles de se coller par des interactions hydrophobes si elles arrivent en contact. Lorsque deux particules se rapprochent, l'eau structurée qui les sépare est expulsée, et l'aire interfaciale entre l'eau et les particules hydrophobes diminue. L'énergie libre du système diminue et favorise ainsi la cohésion des particules.

Des forces répulsives de type interactions électrostatiques et stériques. Les interactions électrostatiques sont liées à la présence de charges à la surface des particules. Ces interactions sont répulsives pour des charges du même signe. Elles augmentent quand la distance séparant les particules diminue. Lorsque deux particules de latex, dont les surfaces sont couvertes de polymères adsorbés, sont proches l'une de l'autre, le recouvrement des chaînes de polymère crée une force répulsive les empêchant de s'approcher d'avantage. Cette force répulsive, aussi appelée répulsion stérique, croît lorsque la distance entre particules diminue.

A.2.1.2. Mécanismes de stabilisation des systèmes colloïdaux

En réalité nous ne parlons pas de stabilité colloïdale mais d'un état métastable. Cet état correspond à une stabilité cinétique et non à une stabilité thermodynamique. Le système ne se modifie qu'au bout d'un certain temps qui peut être long, ni l'agitation thermique, ni les contraintes appliquées ne le modifieront. On s'intéresse alors à la barrière énergétique correspondant à l'état métastable de la dispersion. Cette barrière est créée par deux mécanismes de stabilisation, la stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique. Ces deux mécanismes sont utilisés à la fois pour stabiliser les particules de polymère mais aussi les particules de pigment et de charge ajoutées lors de la formulation des peintures.

A.2.1.2.a. La stabilisation stérique ou entropique

La stabilisation stérique ou entropique se fait par absorption de polymères à la surface des particules de latex. Lorsque deux particules se rapprochent, les chaînes greffées à leur surface vont augmenter la concentration locale en chaînes de polymère entre particules et conduire à une forte pression osmotique. Si les chaînes greffées des deux particules venaient à s'interpénétrer, elles perdraient en degré de liberté (diminution de l'entropie) par restriction de volume et interaction (voir Figure A.2-2).

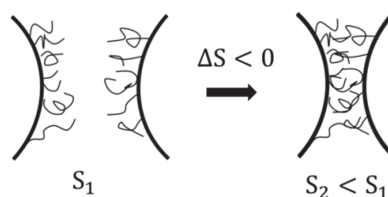


Figure A.2-2 : Schéma illustrant le principe de stabilisation entropique lors de l'approche de deux particules. S_1 et S_2 désigne l'état entropique avant et après approche des particules.

Pour compenser ces deux effets, les molécules bougent afin d'acquérir plus de degrés de liberté et diminuer la pression osmotique. La présence des chaînes de polymères crée ainsi une barrière d'énergie suffisante à l'approche des particules.

A.2.1.2.b. La stabilisation électrostatique via l'ajout de charges

Les particules colloïdales portent souvent des charges électriques ce qui les fait s'attirer ou se repousser par interactions électrostatiques. Ces charges peuvent provenir des groupements ionisables des chaînes de polymère formant les particules et des tensio-actifs permettant de stabiliser le latex. Les charges contenues dans la phase continue (ions en solution) affectent aussi cette interaction. L'interaction électrostatique entre deux particules chargées s'exprime par la loi de Coulomb, elle est proportionnelle au produit des charges des deux particules et inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux particules. Pour des charges de mêmes signes l'interaction est répulsive, ce qui est généralement le cas dans les latex, tandis que pour des charges de signes opposés l'interaction est attractive.

La théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO) résume de manière simplifiée la stabilisation électrostatique des particules de latex. Dans cette théorie, les particules colloïdales possèdent toutes des charges à leur surface. La stabilité de la dispersion dépend alors de la compétition entre les forces attractives de Van der Waals et les forces répulsives des interactions électrostatiques.

Dans la théorie de DLVO, le potentiel d'interaction V entre deux particules s'exprime comme la somme des potentiels d'interaction de Van der Waals V_A et électrostatique V_R . Il dépend entre autres du rayon des particules, de la distance entre particule r , du potentiel Zêta et de la longueur de Debye κ^{-1} .

Le potentiel zêta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent et qui forment une double couche électronique. C'est le potentiel qui est mesuré par diffusion dynamique de la lumière.

La longueur de Debye est la distance sur laquelle les ions présents en solution font écran aux parois chargées des particules. La longueur de Debye caractérise l'épaisseur de la double couche électronique. Elle est modifiable par ajout d'électrolyte dans le latex. Il est d'ailleurs possible de calculer une concentration critique de coagulation CCC dépendante de la concentration en électrolyte.

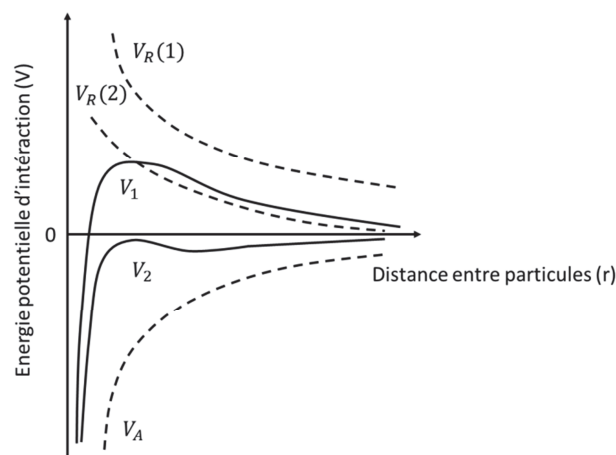


Figure A.2-3 : Le potentiel d'interaction entre deux surfaces planes selon la théorie de DLVO. Les potentiels $V(1)$ et $V(2)$ sont calculés pour deux valeurs de longueur de Debye différentes où $\kappa_1^{-1} > \kappa_2^{-1}$ [12].

L'expression du potentiel d'interaction $V(r)$ (Figure A.2-3) montre l'existence d'une barrière de potentiel à franchir lorsque les particules se rapprochent. Au-delà de cette barrière, les forces attractives deviennent dominantes. Cette barrière est liée à la valeur du potentiel zêta et à la longueur de Debye qui sont de bons indicateurs de la stabilité électrostatique.

A.2.1.2.c. Les paramètres influençant la stabilisation/déstabilisation

En somme, pour arriver à avoir un système colloïdal stable, il faut gérer plusieurs paramètres (chimiques, mécaniques, physiques,...) permettant de créer une barrière d'énergie suffisante. Ces paramètres sont :

- Les propriétés de la phase continue.
- La température, dont l'augmentation ou la diminution peuvent provoquer l'agrégation des particules.
- La nature de la barrière énergétique, électrostatique ou stérique.
- Les espèces en solution (électrolytes, polymères hydrosolubles...).

En général une déstabilisation naturelle du système colloïdal intervient lorsque l'évaporation de l'eau permet le rapprochement des particules. La déstabilisation du système peut aussi être provoquée intentionnellement via la modification d'un ou de plusieurs paramètres cités précédemment. Lorsque cette déstabilisation intervient en amont du séchage, le système floclera en formant des floques de particules plus ou moins bien stabilisées dans la phase aqueuse.

A.2.2. La concentration des particules

La concentration est la première étape de la formation du film après dépôt du latex sur le substrat. Au cours de cette étape, la fraction volumique en polymère augmente par évaporation de l'eau jusqu'à ce que les particules forment un empilement de sphères en contact. Les particules peuvent s'empiler de manière ordonnée et atteindre une fraction volumique maximale de 0.74, ou de manière désordonnée et atteindre une fraction volumique maximale de 0.64 pour des sphères de tailles identiques.

L'ordre d'empilement dépend de la répulsion entre les particules, l'épaisseur du film, la fraction volumique initiale et la distribution en taille des particules. Dans certain cas, une transition désordre-ordre peut se faire à l'état liquide. Il se forme alors un cristal colloïdal. Dans les systèmes usuels, les dispersions en taille des particules sont trop grandes pour permettre la formation de ces cristaux colloïdaux.

A.2.3. Le séchage

Dans la littérature, on distingue le séchage dit physique par évaporation du solvant et le séchage dit chimique. Le séchage chimique correspond à une évaporation de solvant suivie par des réactions de réticulation, par oxydation avec l'air par exemple. Dans la suite, on désignera par le terme séchage, le séchage physique uniquement.

Le séchage du latex correspond à l'évaporation de l'eau, réalisée dans les étapes de concentration et de déformation. L'importance des mécanismes de séchage est liée au fait qu'ils conditionnent la vitesse d'évaporation de l'eau.

A.2.3.1. Evaporation de l'eau pure

L'évaporation de l'eau est un changement d'état liquide gaz. Ce changement est lié à la différence de potentiel chimique entre la vapeur d'eau et l'eau liquide. Ce changement d'état s'exprime par une variation d'enthalpie :

$$H_{vapeur\ d'eau}(T, P) - H_{eau}(T, P) = L_{l-v}(T)$$

Ici $L_{l-v}(T)$, la chaleur latente de vaporisation, est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1kg d'eau (à pression et température constante) pour obtenir 1kg de vapeur d'eau.

Le phénomène d'évaporation de l'eau peut aussi se comprendre en terme de pression partielle. La diffusion de la vapeur d'eau est liée à la différence entre la pression de vapeur d'eau immédiatement au-dessus du liquide : la pression de vapeur saturante notée P_{sat}^* et la pression de vapeur d'eau loin du liquide notée $P_{v,e}^\infty$. La pression de vapeur saturante est, à pression atmosphérique, fonction de la température du liquide. La lecture d'un diagramme psychrométrique ou diagramme de l'air humide donne accès aux grandeurs telles que P_{sat}^* , $P_{v,e}^\infty$, $H_{vapeur\ d'eau}(T, P)$, l'humidité et l'humidité saturée absolue, la température humide (température enregistrée sur une mèche imprégnés d'eau qui s'évapore)...connaissant la température et l'humidité relative.

A 75%HR et 23°C (conditions de séchage des études expérimentales) ces grandeurs sont égales à :

- Humidité = 13.5g H₂O par kg d'air
- Humidité saturée = 14.5g H₂O par kg d'air
- T_{humide} = 20°C
- $P_{v,e}^\infty = 21.5\ mBar$
- $P_{sat}^* = 28.5\ mBar$
- $H_{v,e}(T_{amb}, P_{v,e}^\infty) = 57.25\ kJ/kg$

Dans une représentation simple de l'évaporation de l'eau (voir Figure A.2-4), on introduit la notion de couche limite d'épaisseur L_b . La pression de vapeur d'eau $P_{v,e}$ varie linéairement dans cette couche, de P_{sat}^* à la surface du liquide jusqu'à $P_{v,e}^\infty$ à la limite supérieure de la couche.

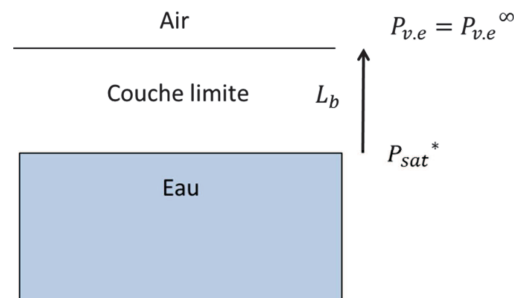


Figure A.2-4 : Représentation de la couche limite introduite par Keddie et Routh [13].

Le flux de vapeur d'eau E , s'écrit alors comme le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, D , multiplié par le gradient de concentration de la vapeur d'eau. Celui-ci correspond à la différence de pression partielle divisée par l'épaisseur de la couche limite. On

définit alors un coefficient de transfert de masse égal au coefficient de diffusion divisé par l'épaisseur de la couche limite : $k_m = \frac{D}{L_b}$

$$E = D \frac{\Delta c}{\Delta y} = \frac{D}{L_b} \Delta P \frac{M_w}{RT}$$

$$E = k_m (P_{sat}^* - P_{v,e}) \frac{M_w}{RT}$$

Avec M_w masse molaire de la vapeur d'eau (0.018 kg/mol)

Une quelconque résistance au transfert de masse global (ralentissement de l'évaporation) se traduit alors par l'addition d'étapes par lesquelles doit passer l'eau avant de s'évaporer. Chaque étape possède son propre coefficient de transfert k_i . Le coefficient de transfert global s'exprime alors comme : $\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots$

Expérimentalement, la vitesse d'évaporation de l'eau pure (75%HR, 23°C) a été mesurée égale à $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Avec un coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air stagnant de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la couche limite a une épaisseur de $L_b = 17.6 \text{ mm}$

En jouant sur les conditions de séchage, il est possible d'augmenter la vitesse d'évaporation de l'eau. Un flux d'air permet de réduire L_b et d'augmenter k_m . En réduisant l'humidité relative, $P_{v,e}^\infty$ diminue. Une augmentation de la température du milieu eau et air permet de diminuer L_{v-l} et d'augmenter P_{sat}^* .

Pour les latex, le séchage donne lieu à des phénomènes interdépendants d'une extrême complexité. Une des causes majeures de la complexité provient du caractère essentiellement hétérogène du séchage, se traduisant par des différences de concentration en eau très marquées selon la position dans le film et par l'apparition de fronts de séchage. On peut distinguer trois modes principaux de séchage des latex [14]. Ces modes peuvent s'observer successivement ou simultanément sur le même système. Ce sont le séchage homogène, le séchage vertical et le séchage horizontal, illustrés par la figure ci-dessous :

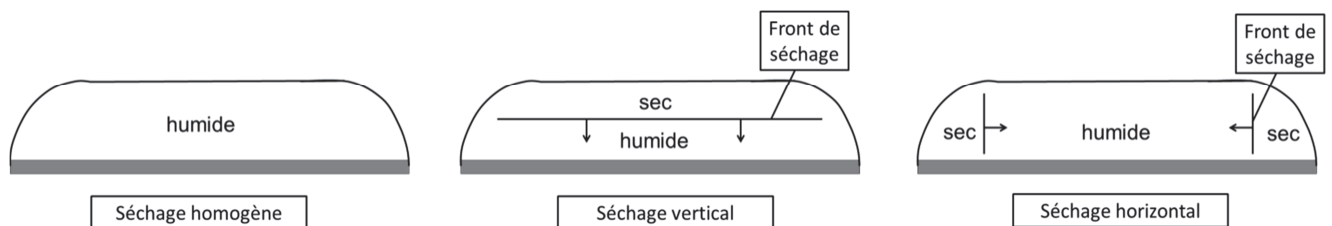


Figure A.2-5 : Représentation des trois modes de séchage de latex.

A.2.3.2. Le séchage homogène

Ce type de séchage implique une répartition uniforme de l'eau dans le film du latex. Tous les systèmes tendent à avoir un séchage homogène par compensation de leur hétérogénéité de concentration. Cependant lorsque la vitesse d'évaporation de l'eau est trop élevée, le système n'a plus le temps de s'équilibrer et les hétérogénéités se maintiennent et s'amplifient. C'est pourquoi le séchage homogène s'observe au début du procédé lorsque la

concentration du latex et la vitesse d'évaporation sont faibles. Pour évaluer la tendance du système au séchage homogène, on utilise le nombre de Biot (Bi). Celui-ci est défini comme le rapport de la résistance au transport de matière à l'extérieur et à l'intérieur du film [15, 16], ici la diffusion de l'eau dans le film et dans l'air au-dessus de lui. Quand le séchage est homogène, c'est-à-dire la diffusion de la vapeur dans l'air est l'étape lente, le nombre de Biot est supérieur à 1 ($Bi \gg 1$). Quand le séchage est très hétérogène, le nombre de Biot est inférieur à 1 ($Bi \ll 1$).

A.2.3.3. Le séchage vertical

Le séchage vertical (aussi appelé séchage normal ou perpendiculaire) se caractérise par une hétérogénéité dans la répartition de l'eau au sein du film, de manière à ce que la partie du film en contact avec l'air soit plus sèche que la partie du film au contact avec le substrat. Ce type de séchage se caractérise par un front de séchage qui se propage parallèlement à la surface, en direction du substrat résultant d'un gradient de concentration en eau. Une conséquence importante de ce séchage est le transport d'espèces hydrophiles (tensio-actifs, ions, polymères hydrosolubles...) vers le substrat, fragilisant les propriétés d'adhésion du film [17, 18].

En réalité trois cas de séchage vertical ont été observés dans la littérature [19-21] (voir Figure A.2-6). Dans le cas A, la distribution des particules reste uniforme et la vitesse d'évaporation de l'eau est constante. C'est le séchage uniforme dans la direction verticale. Dans le cas B, une accumulation des particules rigides à l'interface modifie très faiblement le coefficient de transfert de masse global k_m et la vitesse d'évaporation de l'eau reste inchangée. Dans le cas C, les particules sont molles, elles se déforment et coalescent à l'interface liquide/air et forment ce que l'on appelle une « peau ». L'élimination de l'eau devient plus difficile, elle requiert une diffusion à travers un milieu plutôt hydrophobe. Le coefficient de transfert de masse augmente et la vitesse d'évaporation diminue de manière significative.

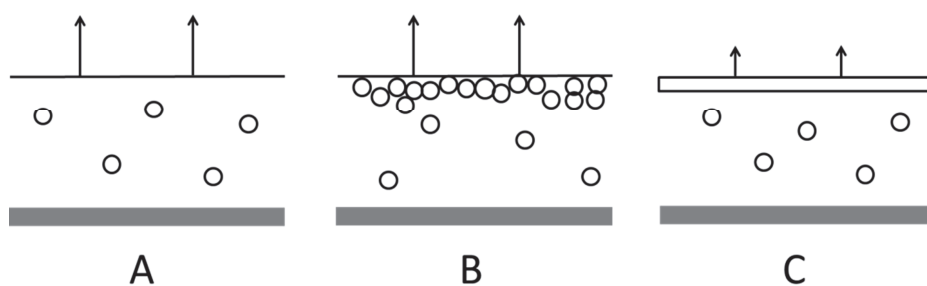


Figure A.2-6 : Différences dans le séchage vertical observées dans la littérature par Croll [19, 20] pour le cas A et B et par Vanderhoff [21] pour le C.

Dans le séchage vertical, le paramètre important est donc l'accumulation ou la non-accumulation des particules à l'interface film-air. Cette accumulation est évaluée grâce au nombre adimensionnel de Peclet (Pe) habituellement utilisé dans l'étude des phénomènes de transport de matière ou de chaleur [14]. Ce nombre sans dimension est défini comme le rapport de l'importance des mécanismes de convection et de diffusion : ici, mécanisme de

convection, engendré par l'évaporation de l'eau, qui provoque une accumulation des particules à la surface et mécanisme de diffusion des particules dans le film, qui tend à homogénéiser la distribution des particules. Routh et Russel [22] ont introduit le nombre de Peclet dans les modèles de séchage des colloïdes sous la forme :

$$Pe = \frac{\text{convection}}{\text{diffusion}} = HE/D_0$$

Avec H l'épaisseur du film, E la vitesse d'évaporation (exprimée en m/s et représentant la vitesse de déplacement de la surface du film vers le substrat lors du séchage), et D_0 le coefficient de diffusion d'une particule rigide donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\mu R}$$

Où : k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, μ la viscosité de la phase continue et R le rayon de la particule.

Lorsque $Pe > 1$, il y a accumulation des particules à l'interface tandis que pour $Pe < 1$, les particules sont dispersées de manière uniforme. La vitesse d'évaporation de l'eau diminuera lorsque $Pe > 1$ en présence de particules déformables. Il faut tenir compte également des interactions entre particules, un potentiel très répulsif et un excès de tensio-actifs non ioniques contrarient évidemment l'agrégation en surface, ce qui conduit à une distribution plus homogène des particules dans l'eau [14].

A.2.3.4. Le séchage horizontal

Le séchage horizontal (auss appelé séchage latéral) s'observe visuellement par la propagation horizontale de fronts de séchage de forme complexe. Le phénomène est décrit par Hwa [23], avec une zone périphérique transparente et sèche, une zone centrale turbide, concentrée en eau et une zone intermédiaire de particules floculées sous forme de gel (voir Figure A.2-7 schéma de gauche).

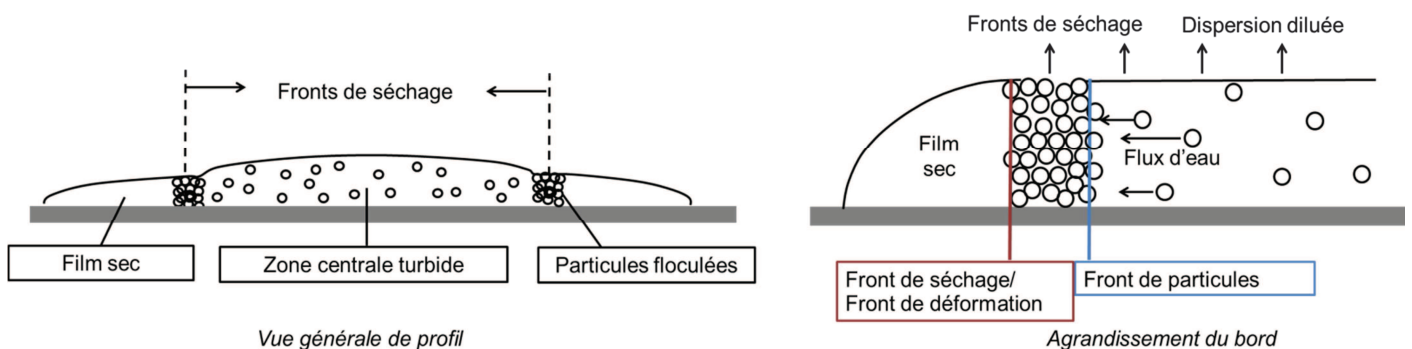


Figure A.2-7 : Schéma du séchage horizontal des latex.

Ce séchage est caractérisé par des fronts de séchage perpendiculaires à la surface (voir Figure A.2-7 schéma de droite) qui combinent un front de particules du côté turbide (empilement compact de particules par agrégation) et un deuxième front du côté sec. Ce

deuxième front est nommé front de séchage pour des particules rigides car il correspond à l'entrée de l'air dans le film. Pour des particules déformables, il est nommé front de déformation car il correspond à la disparition des espaces entre les particules.

Le déplacement de ces fronts se fait le plus souvent du bord vers le centre du film. Deux explications sont à l'origine de ce déplacement :

1-Apparition d'une zone plus concentrée en particules au bord :

Pendant le séchage de latex déposé sur un substrat horizontal, la concentration en particules va augmenter plus rapidement au bord qu'au centre du film et les particules s'y empileront de manière compacte plus vite. L'apparition de cette zone plus concentrée en particules au bord s'explique par :

La présence d'une sous-épaisseur au bord du film, créée par l'angle de contact formé entre le latex et le substrat. Pendant le séchage la concentration en particules va ainsi augmenter plus rapidement au bord qu'elle n'augmentera au centre du film.

Le fait que le séchage d'un liquide pur est intrinsèquement plus rapide au bord d'une goutte qu'au centre. En effet, le nombre de molécules d'eau quittant le liquide par unité d'aire et de temps est plus élevé qu'au centre du film car la surface « tronquée » du bord limite les recaptures possibles des molécules de gaz par l'eau [14, 24].

Dans leurs modèles, Routh et Russel [25, 26] ont imaginé un processus dans lequel la tension de surface (force motrice qui cherche à réduire l'interface liquide-air au bord du film) va contribuer à la diminution de l'épaisseur du film au bord en créant un courant d'eau de ce bord vers le centre. Ils introduisent d'ailleurs une longueur caractéristique, la longueur capillaire, qui représente la distance sur laquelle la tension de surface crée ce courant. La vitesse d'évaporation est supposée constante dans tout le film et, lorsque le bord du film diminue en épaisseur, les particules vont s'y compacter plus rapidement qu'au centre. Le processus proposé par Routh et Russel a été validé expérimentalement par Salamanca et al.[27] , il est illustré par la Figure A.2-8.

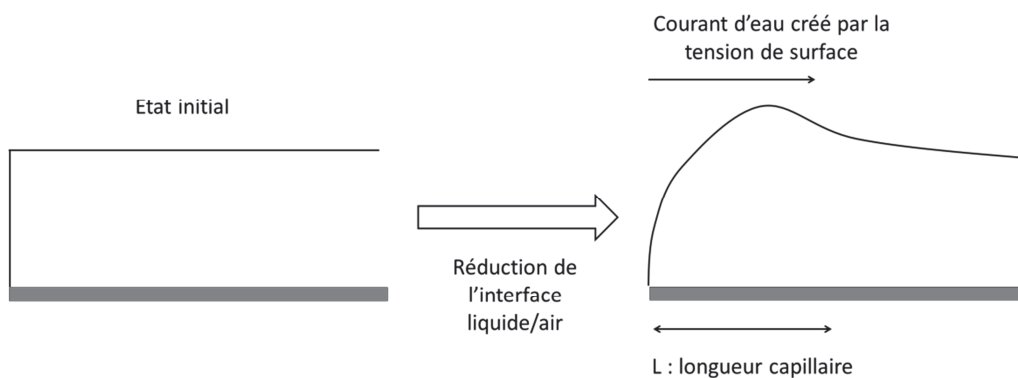


Figure A.2-8 : Illustration du processus proposé par Routh et Russel [26, 28].

2-Pompage de l'eau par la zone gel (particules empilées de manière compact).

Winnik et Feng [29] ont proposé en 1996 l'idée (maintenant largement reconnue) que l'eau continue à s'évaporer de la zone gel, formée par l'empilement compact des particules. La vitesse d'évaporation de la zone gel est identique à celle de l'eau pure quand les particules ne sont pas déformées. On parle de pompage d'eau par la zone gel. Ce pompage entraîne les particules du centre vers le bord et fait progresser les fronts du bord vers le centre (voir Figure A.2-7, schéma de droite). Il y a deux explications à ce phénomène de pompage :

La première explication repose sur les différences de pressions en eau qui existent dans le film. La pression osmotique favorise le déplacement de l'eau de zones diluées en particules vers les zones concentrées en particules. La pression capillaire, qui correspond à la différence de pression de part et d'autre des ménisques formés à l'interface entre l'air et l'eau dans la zone de gel, entraîne l'eau vers cette interface. Ces ménisques sont visibles dans la Figure A.2-11, sur le schéma illustrant la déformation capillaire, et dans la Figure A.2-12. La loi de Laplace Young relie la pression capillaire à la courbure locale de l'interface et à la tension de surface de l'eau. La loi de Darcy, qui exprime le débit d'un fluide incompressible dans un milieu poreux, indique que la vitesse d'écoulement de l'eau dans la zone gel poreuse est fonction du gradient de pression de l'eau dans cette zone. Ce gradient de pression résulte de l'augmentation de tortuosité avec l'épaisseur de la zone gel : l'eau a de plus en plus de mal à se frayer un chemin à travers les particules empilées.

La deuxième explication est de nature géométrique, elle a été donnée par Deegan et al [24] lors de l'étude du séchage d'une goutte de café. Une goutte cherche à maintenir une forme sphérique et son angle de contact d'équilibre avec le substrat. Idéalement, le séchage provoque un recul de la ligne triple vers le centre et diminue l'aire de contact liquide-substrat. Cependant, pour des latex, la ligne triple demeure ancrée à sa position initiale, le maintien de la forme sphérique impose donc un mouvement d'eau du centre vers la périphérie [30].

Le séchage horizontal a été modélisé par Routh et Russel pour des particules rigides [25]. Dans leurs modèles, ils considèrent que lorsque le gradient de pression de l'eau dans la zone gel (loi de Darcy) ΔP atteint la pression capillaire maximale P_{max} supportable par le lit de particules, l'air commence à rentrer dans le film. En effet, la pression est alors insuffisante pour amener l'eau au bord du film. Ils introduisent un nombre adimensionné, la pression capillaire réduite P_{cap} qui s'exprime par :

$$P_{cap} = \frac{P_{max}}{\Delta P}$$

$$P_{max} = \frac{10\gamma}{R}$$

Avec γ la tension de surface de l'eau et R le rayon des particules.

Lorsque P_{cap} est inférieur à un, un front de séchage apparaît et les particules deviennent sèches. Par contre lorsque P_{cap} est supérieur à un, le latex reste humide aux bords, et ce jusqu'à la fin du séchage.

Routh et Russel ont ensuite modifié ce modèle pour prendre en compte la déformabilité des particules [26]. Les modèles seront présentés plus en détails dans la partie C.1 de ce manuscrit lorsque des comparaisons entre modèles et expériences seront réalisées.

Il est intéressant de mentionner que les fronts de séchage horizontaux ne se propagent pas toujours du bord vers le centre du film. Lorsqu'il y a une sous-épaisseur au centre du film, comme cela est montré dans la Figure A.2-9, les fronts vont se propager du centre vers le bord pour les mêmes raisons que précédemment.

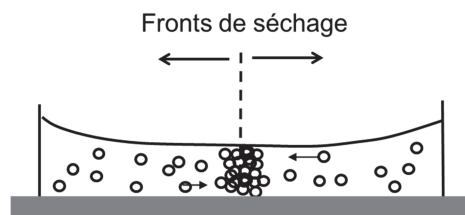


Figure A.2-9 : Exemples de déplacements des fronts horizontaux du centre vers le bord

Harris et al. [31] ont pu montrer qu'en contrôlant le déplacement des fronts de séchage avec un procédé de lithographie ils peuvent former des motifs dans le film sec (voir Figure A.2-10).

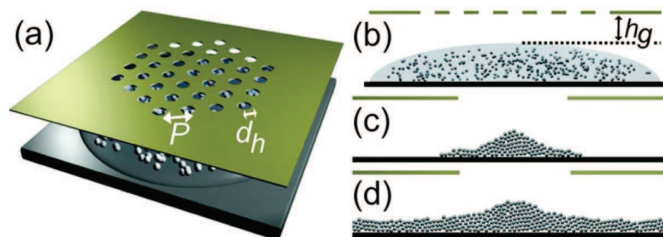


Figure A.2-10 : Représentation schématique du procédé d'évaporation par lithographie[31]
 (a) représente le masque avec l'interdistance entre les trous P et leur diamètre moyen d_h .
 (b) est une vue de profil du film déposé sous le masque
 (c) et (d) sont les vues agrandies d'une structure discrète préparée à partir d'une solution diluée et d'une structure continue préparée à partir d'une solution concentrée.

A.2.4. La déformation des particules

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à l'étape durant laquelle les particules de latex perdent leur forme sphérique au profit de celles de polyèdres plus ou moins réguliers.

A.2.4.1. Dilemme de formation de film

Les particules ne sont suffisamment déformables qu'au-dessus d'une certaine température appelée température minimale de formation de film (TMFF). Celle-ci est étroitement liée à la température de transition vitreuse du polymère formant les particules. La déformation des particules requiert une température supérieure à la TMFF, ce qui donne un

film mou et collant à température ambiante. Une bonne filmification se fait donc au détriment des propriétés finales du film. Plusieurs méthodes ont été développées pour répondre à ce dilemme, comme l'ajout d'agents de coalescence volatils, l'utilisation de particules à structure cœur-écorce filmifiable, ou l'utilisation de mélanges de latex à particules dures et particules molles. Une dernière solution consiste à utiliser des latex réticulables.

A.2.4.2. Modes de déformation des particules

Il existe plusieurs forces motrices de la déformation mais toutes ont leur origine dans la réduction de surfaces ou d'interface pour diminuer l'énergie libre du système. Chaque force motrice est associée à un modèle de déformation spécifique. Quatre modèles de déformation se distinguent dans la littérature, ils sont illustrés dans la figure suivante.

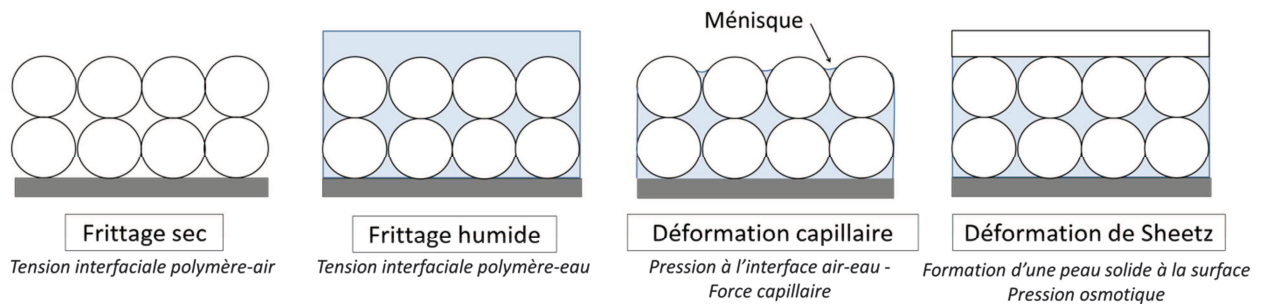


Figure A.2-11 : Les quatre modèles de déformation des particules identifiés dans la littérature avec leur force motrice.

Le frittage sec ou humide

Historiquement, les premières forces motrices à être identifiées par Dillon [32] et Vanderhoff [33], sont les tensions interfaciales polymère-air γ_{pa} lorsque le séchage précède la déformation, et les tensions interfaciales polymère-eau γ_{pe} lorsque la déformation précède le séchage. Le principe est le suivant : lorsque les particules sphériques se touchent, la déformation des sphères en polyèdres, dont les faces sont en contact, élimine de l'interface polymère -air ou polymère-eau ce qui est favorable pour abaisser l'énergie libre du système. Les ordres de grandeur de ces tensions interfaciales sont les suivants : $\gamma_{pa} \geq 10 \text{ mJ.m}^{-2} \geq \gamma_{pe}$

La déformation capillaire.

La déformation capillaire est la théorie la plus connue pour expliquer la déformation des particules. La première version de cette théorie a été donnée par Brown [34] et date du milieu du siècle précédent. Cette version est revisitée dans les années 1990 par Lin et Meier [35] par le concept d'anneaux capillaires.

Dans la théorie de Brown, lorsque les particules émergent à la surface du film en cours de séchage, une partie de la particule est en contact avec l'air, l'autre avec l'eau. Comme la tension interfaciale polymère-air est supérieure à la tension interfaciale polymère-eau, une force est générée qui attire la particule vers l'eau pour minimiser l'énergie du système : c'est la force capillaire (voir Figure A.2-12 schéma de gauche).

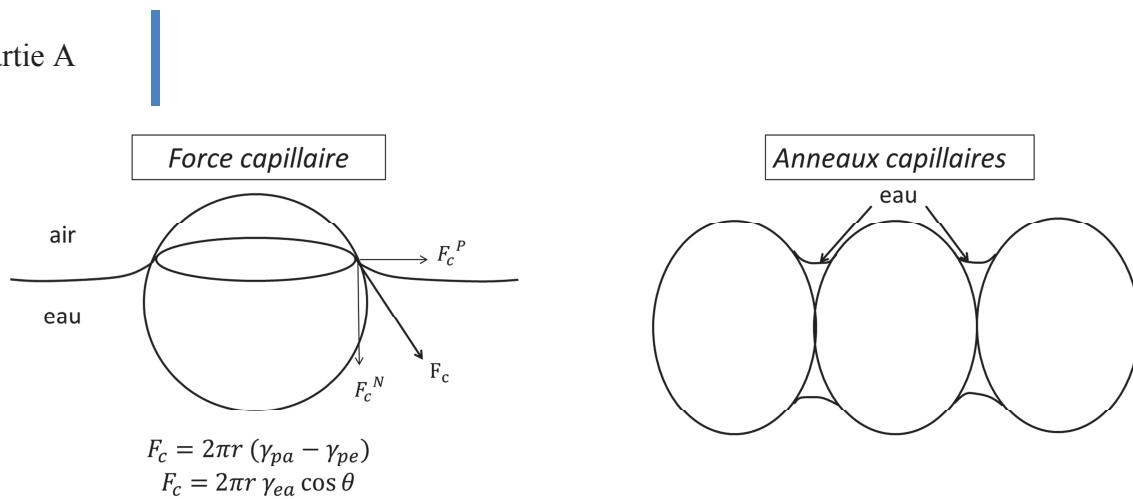


Figure A.2-12 : Illustration des modèles de déformation capillaire.

γ_{pa} , γ_{pe} , γ_{ea} sont respectivement les tensions interfaciales polymère-air, polymère-eau et eau-air. θ est l'angle de contact de l'eau sur le polymère et r le rayon de la particule.

La théorie de Lin et Meier met en évidence le rôle que peut jouer l'eau résiduelle présente entre les particules sous forme d'anneaux capillaires (voir Figure A.2-12 schéma de droite). Le raisonnement est le suivant : la courbure très élevée de l'anneau capillaire induit une dépression dans la zone de contact des particules ce qui provoque la déformation. Les calculs de Lin et Meier conduisent à des pressions de l'ordre de 10^9 Pa pour des fractions volumiques en eau de 10^{-6} .

La déformation de Sheetz

La théorie de Sheetz [36] invoque la formation d'un film continu de particules à la surface du film à un stade précoce du séchage qui isole l'eau liquide du film de la vapeur d'eau de l'air environnant. L'effet immédiat est une différence de pression osmotique de l'eau de part et d'autre de cette membrane perméable à la vapeur d'eau. La compression résultante est de l'ordre de 10^8 Pa pour une humidité relative de 50% à température ambiante.

A.2.4.3. Modèle de déformation de Routh et Russel

Plusieurs théories et modèles se sont succédés sur la réponse et le comportement des particules sous l'action des forces motrices à la déformation. Un important débat a consisté à choisir le mécanisme de réponse à une force : réponse élastique, visqueuse ou viscoélastique, à choisir d'étudier les particules en tant que paires ou dans leur ensemble et enfin à choisir le mode de déformation (frittage sec, humide, déformation capillaire ou de Sheetz). Seule la théorie récente de Routh et Russel permet de prendre en compte tous ces paramètres.

Routh et Russel [22, 37, 38] ont développé un modèle pour la déformation d'un lit de particules en tenant compte de la viscoélasticité du polymère ainsi que des différents modèles de déformation. Sans rentrer dans les détails de ce modèle assez complexe, voici les principaux résultats :

L'équation gouvernant la compaction d'un lit de particules est la suivante:

$$\frac{d\bar{\sigma}_t}{d\bar{t}} + \bar{G}\bar{\sigma}_t + \frac{7\bar{\gamma}}{5} \left(\frac{d\varepsilon}{d\bar{t}} + \bar{G}\varepsilon \right) = \bar{G}\bar{\lambda}\varepsilon \frac{d\varepsilon}{d\bar{t}}$$

Les deux premiers termes à gauche sont liés à la contrainte appliquée à la surface du film, le troisième terme est relié à la tension de surface et le terme à droite de l'équation décrit la réponse mécanique. En établissant cette équation, Routh et Russel font l'hypothèse que le polymère est un liquide viscoélastique et qu'il répond à un modèle de Maxwell. Les significations des paramètres adimensionnés de l'équation sont données dans le tableau suivant :

Symbol	Definition	Physical meaning
$\bar{\sigma}_t$	$\frac{28\sigma_t R_0}{3\nu\phi_m\gamma_{wa}}$	Stress at top surface (σ_t) divided by capillary stress (γ_{wa}/R_0)
$\bar{\gamma}$	$\frac{\gamma}{\gamma_{wa}}$	Surface tension divided by water-air surface tension
\bar{G}	$\frac{G'_\infty H}{\eta_0 \dot{E}}$	Evaporation time (\dot{E}/H) divided by polymer relaxation time (η_0/G'_∞)
$\bar{\lambda}$	$\frac{\eta_0 R_0 \dot{E}}{\gamma_{wa} H}$	Time for film compaction ($\eta_0 R_0/\gamma_{wa}$) divided by evaporation time (\dot{E}/H)

Tableau A.2-1: Définition des groupes adimensionnels [39].

Avec ε : déformation, ϕ_m : fraction massique de polymère, ν : coefficient de Poisson, σ_t : contrainte à l'instant t , η_0 : viscosité du polymère au repos (vitesse de cisaillement nulle), R_0 : rayon initial des particules, \dot{E} : vitesse d'évaporation, γ_{wa} : tension de surface eau-air, H : épaisseur finale du film, G'_∞ : module élastique (à haute fréquence de sollicitation)

En se basant sur l'équation précédente, une carte des déformations est établie, permettant de donner des critères pour les différents modes de déformations (voir Figure A.2-13).

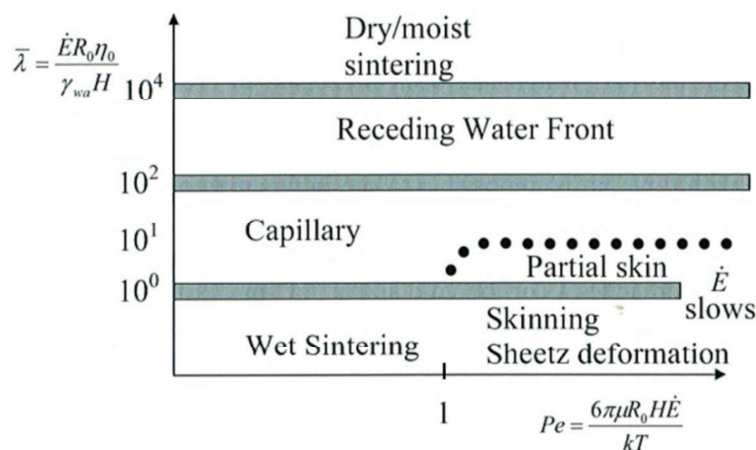


Figure A.2-13 : Carte de déformation de Routh et Russel [37] Dans le mode « receding water front » les particules subissent une déformation capillaire au niveau du front d'eau et un frittage sec après le passage du front .

Les critères de déformation dépendent ainsi du paramètre $\bar{\lambda}$ et du nombre de Peclet. Il est important de souligner que la définition de $\bar{\lambda}$ inclut un certain nombre d'éléments qui dépendent de la température et que celle-ci joue un rôle non négligeable sur la déformation des particules. La validation expérimentale de ce modèle est sujette à discussion. Nous en parlerons dans le chapitre C.1.

A.2.5. La coalescence des particules

La coalescence est la dernière étape de la formation du film de latex. Les particules perdent leur individualité en se fondant les unes dans les autres par un processus de diffusion des chaînes à travers les interfaces. Cette disparition des interfaces est souvent nommée cicatrisation [14].

La surface de la particule de polymère constitue un mur qui limite la « liberté diffusionnelle » des chaînes : les macromolécules ne passent jamais en phase vapeur ou en phase liquide dans un non solvant. Lorsque deux surfaces de polymère identiques sont appliquées l'une contre l'autre, cette restriction est levée, les chaînes diffusent à travers l'interface. La force motrice de l'interdiffusion est de nature entropique [14].

Dans les systèmes enchevêtrés, les chaînes de polymère diffusent selon un mécanisme de reptation : la chaîne se déplace de manière unidirectionnelle, « tête la première », dans le tube formé par la matrice des chaînes enchevêtrées [40, 41]. Dans ce cas, le coefficient de diffusion du centre de masse est inversement proportionnel au carré de la masse : $D \sim M^{-2}$. Pour des systèmes dont la masse est inférieure à la masse critique M_e d'enchevêtrement, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la masse [42]: $D \sim M^{-1}$

Une conséquence du mécanisme de diffusion par reptation est que, pour traverser l'interface, les chaînes doivent d'abord y amener l'une de leur extrémité, ce qui constitue une contrainte importante par rapport à la diffusion d'une petite molécule [14]. La longueur de diffusion est proportionnelle à la racine carrée du produit du coefficient de diffusion par le temps : $l \sim \sqrt{Dt}$. On considère l'interface comme « cicatrisé », c'est-à-dire indiscernable d'une région voisine, lorsque les chaînes ont diffusé d'une distance comparable à leur rayon de giration [43].

La diffusion des chaînes de polymère dépend de plusieurs paramètres dont la masse molaire moyenne du polymère, la température, la présence de pigments ou de charges et la taille des particules.

Masse molaire moyenne du polymère

Les prédictions de variation du coefficient de diffusion en fonction de la masse molaire moyenne du polymère vu précédemment ne sont vérifiées que pour des polymères linéaires. Pour des latex, la situation est complexe, en effet la distribution de masse est en général très large. Un autre point délicat est soulevé par la présence majoritaire de molécules de faible masse molaire à la surface des particules. Ces molécules vont être les premières et les plus rapides à diffuser, ce qui explique pourquoi la vitesse de diffusion est plus rapide au début du processus qu'en fin [44]. Une dernière complication vient du fait que, dans les latex,

les molécules sont hautement branchées. La diffusivité d'un polymère branché est exponentiellement plus lente qu'un polymère linéaire [45].

Température

La diffusion est un procédé thermiquement activé. Lorsque la température est élevée, la diffusion est plus rapide. Dans les polymères, le déplacement d'un centre de masse nécessite une température supérieure à la température de transition vitreuse. A une température inférieure, seuls des mouvements sont possibles. Le modèle d'Arrhénius et le modèle de William-Landel-Ferry (WLF) sont les deux modèles couramment utilisés pour prédire la dépendance en température du coefficient de diffusion [46].

Présence de pigments et/ou charges

La présence de particules dures à l'interface des particules de polymère peut modifier le phénomène de diffusion de différentes manières (voir Figure A.2-14) [46]:

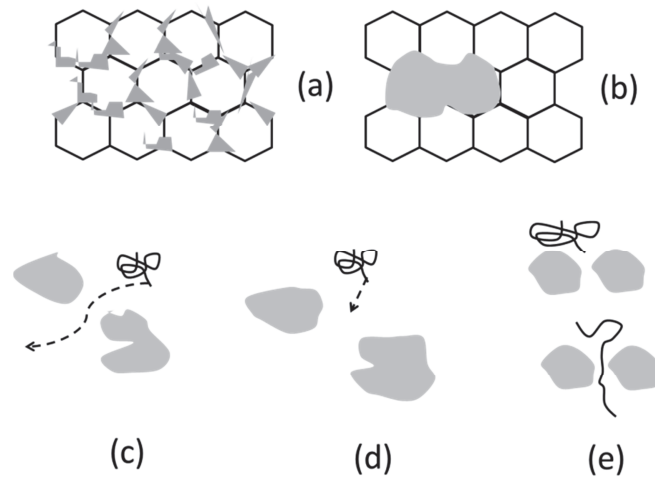


Figure A.2-14 : Effets des particules de charge sur la diffusion du polymère.

Quand les particules de charge sont plus petites que les particules de latex, celles-ci se trouvent piégées entre les particules de latex et empêchent les contacts polymère/polymère lorsqu'elles sont assez nombreuses (a). Ce qui n'est pas le cas lorsque les particules de charge sont plus grandes que les particules de latex (b).

Si une chaîne de polymère doit diffuser en contournant des particules de charge, on parle alors de tortuosité augmentée et la diffusion est ralentie (c). Par contre lorsque la distance de diffusion est courte comparée à la taille des particules de charge, le chemin emprunté par les chaînes de polymère n'est pas affecté par ces particules (d).

Lorsqu'une chaîne de polymère doit s'étendre pour diffuser entre des particules dures qui sont à une distance inférieure à son rayon de giration, elle va devoir perdre en degré de liberté (e). La diffusion n'est pas favorisée pour des raisons entropiques.

Les surfaces des particules dures sont susceptibles d'interagir avec les chaînes de polymère (via des groupements de type acide carboxylique ou hydroxide) réduisant ainsi leur mobilité et leur vitesse de diffusion.

Taille des particules

L'idée a été proposée que la diffusion soit favorisée lorsque le rayon des particules de polymère est comparable au rayon de giration [46]. La première raison porte sur la plus grande probabilité qu'un des bouts de chaîne soit proche de la surface et prêt à diffuser. La deuxième raison concerne les molécules confinées près d'une surface, plus nombreuses lorsque la particule est petite. Ces molécules ne peuvent pas adopter la conformation thermodynamiquement favorable de pelote statistique. Elles vont donc diffuser plus vite pour pouvoir se « relaxer ».

Pourtant, dans la majorité des latex, le rayon des particules est supérieur au rayon de giration et cette différence n'engendre pas d'effets notoires sur la diffusion [46]. Des expériences ont montré que les coefficients de diffusion de particules de 100 ou 300 nm de latex étaient équivalents. Il est par contre important de souligner que, lors de mélange de particules, l'utilisation de petites particules est favorable car plus de molécules sont proches de la surface, prêtes à diffuser et le mélange se fait plus rapidement [47].

A.3. Paramètres jouant sur la vitesse de séchage des latex

La vitesse de séchage d'un latex est avant tout conditionnée par la vitesse d'évaporation de l'eau, son principal constituant. La vitesse d'évaporation de l'eau pure est dépendante des conditions atmosphériques (température, humidité relative et flux d'air-voir partie A.2.3.1), difficilement maîtrisables lors d'application en plein air. Un séchage rapide de latex nécessite donc d'éviter le ralentissement de l'évaporation de l'eau par formation d'une peau de particules coalescées. Au regard du processus de filmification, le nombre de Peclet et le paramètre $\bar{\lambda}$ du modèle de déformation de Routh et Russel sont les deux grandeurs qu'il faut maîtriser pour préserver des chemins d'élimination de l'eau. Le nombre de Peclet, car il indique une accumulation ou non des particules à l'interface liquide-air pendant le séchage et le paramètre $\bar{\lambda}$, car il permet de prédire le mode de déformation des particules. Ces paramètres s'expriment en fonction de la vitesse d'évaporation de l'eau pure (liée aux conditions atmosphériques), de la viscosité du polymère et de l'eau, du rayon des particules, de la tension de surface de l'eau et de l'épaisseur du film.

Nous allons voir dans la suite de cette partie bibliographique, qu'outre les conditions atmosphériques, les paramètres pouvant jouer sur l'évaporation de l'eau sont le latex (nature du liant, fraction volumique, taille et distribution de taille des particules), la forme du dépôt du film (surface et épaisseur), le processus de déstabilisation des latex, et les additifs (agent de coalescence, co-solvant, agent de réticulation, agent dispersant, agent épaississant, pigments et charges). En effet, ces paramètres sont susceptibles de modifier l'expression du Peclet, de $\bar{\lambda}$ ou encore de préserver des chemins d'évaporation de l'eau. Un état de l'art est réalisé sur l'influence de ces paramètres au niveau des mécanismes de formation de film dans leur ensemble : il est intéressant de savoir comment éviter le ralentissement de l'évaporation de l'eau, mais aussi de savoir au détriment de quoi cela se fait.

La dernière sous-partie est spécifique au séchage rapide de peintures aqueuses utilisées pour le marquage routier, elle concerne l'étude des brevets industriels.

A.3.1. Le Latex

A.3.1.1. *La nature du liant*

Le liant constitue une phase d'importance primordiale dans le film sec de latex. Il lui confère de nombreuses propriétés telles que l'adhésion, les résistances aux agents chimiques, l'imperméabilité... Dans le latex, le liant participe au processus de stabilisation, il fixe la Tg, la TMFF et la densité de réticulation dans les particules. La plupart des résines est fonctionnalisée par des agents d'émulsion internes et autres de manière à devenir des espèces amphiphiles et former des particules de type cœur-écorce. Dans ce cas, ces résines présentent des segments hydrophobes et hydrophiles qui se restructurent en fonction de différents

paramètres tels que le pH, la quantité de co-solvant et la quantité de sels ioniques et d'espèces solides dans le milieu.

La restructuration de ces segments peut jouer de différentes manières sur l'évaporation de l'eau :

- Ils participent au processus de stabilisation, non pris en compte dans l'expression du nombre de Peclet : la répulsion entre particules fortement chargées ou la présence de polymères hydrophobes adsorbés sur les particules crée une barrière de potentiel élevée à longue et courte portée, empêchant les particules de se rapprocher, ce qui ralentit leur accumulation à l'interface liquide-air. Le système reste « ouvert » plus longtemps.

- Lee [48], Snuparek [49] et Okubo [50], ont montré que l'hydroplasticité des particules de latex acrylique dépendait entre autres des groupements carboxyliques dissociés en périphérie des particules et qu'elle permettait une diminution de la TMFF. A l'aide de l'équation de Flory-Fox, Tsavalas et Sundberg [51] ont développé un modèle simple permettant de prédire l'hydroplastification de latex. Le phénomène de plastification des polymères est expliqué par des théories de volume libre qui reposent sur une augmentation de la mobilité des chaînes de polymère. Lors de l'hydroplastification, des molécules d'eau seraient donc liées aux segments hydrophiles par liaisons hydrogènes, permettant de les rendre plus mobiles. Ces molécules d'eau quitteront le film plus difficilement, comme le ferait un agent de coalescence.

- Lorsque les particules commencent à se déformer, les segments hydrophiles et hydrophobes ont la possibilité de percoler. On parle de percolation de phase lorsqu'une phase en minorité forme un chemin continu à travers une phase majoritaire. Il est possible de passer d'un côté du film à l'autre sans quitter la phase de percolation. Les systèmes utilisant des particules cœur-écorce percolent facilement, par une percolation de l'écorce, la phase minoritaire [52] (voir Figure A.3-1). Les propriétés du film vont essentiellement dépendre de cette phase continue. Par exemple, une percolation de phase hydrophile fragilise le système vis-à-vis de l'eau.

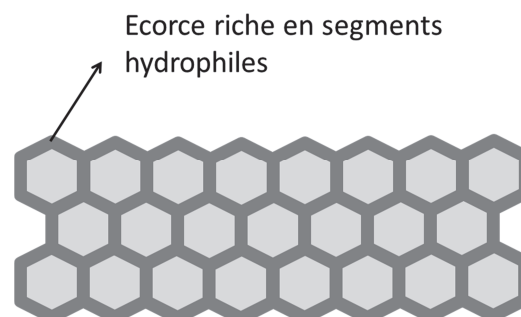


Figure A.3-1 : Percolation de phase de particules cœur-écorce. L'écorce hydrophile est représentée en gris foncé, le cœur des particules est en gris clair.

Richard et Maquet [53], Kan et Blackson [54] et Rharbi et al. [55] ont montré que les interactions électrostatiques sont plus fortes que les liaisons hydrogènes et qu'à priori, un pH élevé augmenterait la rigidité de l'écorce hydrophile des particules par interactions

électrostatiques. Ces considérations sont vraies seulement pour des particules sèches, en présence d'eau l'écorce hydrophile est plastifiée. Ding et al. [56] ont montré que la vitesse de diffusion de l'eau à travers une peau sèche formée de particules de latex déformées et de pigments est plus élevée lorsque la concentration en groupement carboxylique dans le polymère est élevé. Ils expliquent que l'interaction entre groupement carboxylique et pigment forment des régions à mobilité de chaînes réduites. Moins de chaînes polymère peuvent se déformer et l'eau diffuse plus rapidement dans ces régions.

Il est toutefois important de signaler qu'il y a deux inconvénients majeurs à l'augmentation du nombre de segments hydrophiles dans le liant, ce sont l'augmentation de viscosité par gonflement des particules [49] et la faible résistance des films à l'eau. La pénétration d'eau dans un film de peinture est à éviter puisqu'elle permet le développement de champignons et diminue l'adhésion au support. L'eau est aussi vecteur d'ions agressifs provenant de la pluie et des gaz qui peuvent s'y solubiliser.

A.3.1.2. La fraction volumique en liant

Lorsque la fraction volumique des particules de liant est élevée, le latex sèche plus vite puisque la quantité d'eau à évaporer est plus faible. En dehors de cette considération élémentaire, la quantité de liant peut jouer sur la vitesse de séchage de manière plus subtile :

La fraction volumique des particules joue un rôle important sur la rhéologie du latex, elle modifie la viscosité de la suspension. L'augmentation de la viscosité avec la fraction volumique est d'abord linéaire puis diverge à une valeur critique (fraction volumique maximale). Lorsque les particules sont chargées, cette augmentation est d'autant plus marquée. Atteint la valeur critique, le système gélifie et ne coule plus. Winnik et Feng [57] ont sous-entendu que la vitesse d'évaporation de l'eau n'est pas modifiée dans le gel. L'augmentation de fraction volumique ne perturberait donc pas l'évaporation de l'eau.

Lorsque la fraction volumique des particules est trop faible, la quantité de liant est insuffisante pour disperser de manière régulière les pigments dans le film. Dès que la concentration pigmentaire volumique CPV devient supérieure à la concentration critique CPVC, Sullivan [58] a mis en évidence la présence de vides entre particules de pigment ; ces vides permettent à l'eau ou à des solvant organiques de s'évaporer plus vite. Winnik et Feng [57] ont apporté un complément à la contribution de Sullivan. Ils ont étudié le mélange de latex avec particules dures et particules molles. Ils expliquent que pour une faible fraction volumique en particules dures, celles-ci font obstacle à la diffusion de l'eau dans la matrice des particules molles en augmentant la tortuosité. Pour des fractions volumiques en particules dures élevées, les particules molles vont venir combler les vides entre particules. La vitesse d'évaporation est plus rapide mais elle reste néanmoins plus lente que pour le latex de particules dures seul. Ding et al. [56] ont plus récemment fait les mêmes observations mais en utilisant des pigments au lieu de particules dures de latex.

En diminuant la fraction volumique des particules vis-à-vis des pigments et charges, la porosité du film augmente, ainsi que sa perméabilité à la vapeur d'eau [59], ce qui est en général à éviter.

A.3.1.3. La taille et distribution de taille de particules

La taille des particules joue sur la vitesse d'évaporation de l'eau car elle intervient dans l'expression du nombre de Peclet ainsi que dans l'expression du paramètre $\bar{\lambda}$. De petites particules vont diffuser plus vite ce qui ralentit leur accumulation à l'interface liquide-air (diminution du nombre de Peclet). Par contre elles ont la possibilité de se déformer plus facilement et de bloquer l'interface en question (à $\bar{\lambda}$ faible on tend vers le frittage humide). Lorsque la taille des particules augmente, le temps nécessaire à la compaction des particules est plus long et l'eau a le temps de s'évaporer (à $\bar{\lambda}$ élevé on tend vers le frittage sec).

La taille de particules est un paramètre qui influe sur de nombreux phénomènes. Elle intervient entre autres dans la viscosité de la dispersion. Une faible taille de particules favorise la coalescence par augmentation des surfaces de contact entre particules, ainsi que la dispersion des pigments dans la matrice de liant par augmentation de contact entre liant et pigments. La relation existant entre la taille des particules et la TMFF a été le sujet de nombreux débats dans la littérature [60]. Jusqu'à ce jour, de nombreux auteurs ont plutôt cherché à relier la distribution en taille de particules et la TMFF. La relation est complexe et encore mal comprise [61-63].

Il est largement reconnu qu'une fraction volumique maximale d'empilement de particules peut être augmentée par l'utilisation de distribution bimodale ou polymodale de particules. La contribution apportée par l'utilisation de distribution bimodale à la vitesse de séchage est brièvement évoquée par Sullivan [58], Winnik et Feng [57], à savoir un bouleversement dans l'empilement des particules facilitant l'évaporation de l'eau. Les études de Geurts et al [61] ont permis de donner un critère de taille de particules pour l'empilement. Deux cas d'empilements ont été envisagés pour un même rapport de fraction volumique entre deux types de particules. Dans le premier cas, le diamètre des particules les plus grosses est 6,464 fois supérieur au diamètre des petites particules. Les petites particules se placeront dans les vides entre grosses particules (voir Figure A.3-2 schéma de droite). Dans le deuxième cas, le ratio des diamètres est plus faible que 6,464. Les petites particules ne pourront se placer dans les vides entre grosses particules et une augmentation du volume total de vide sera attendue (voir Figure A.3-2 schéma de gauche).

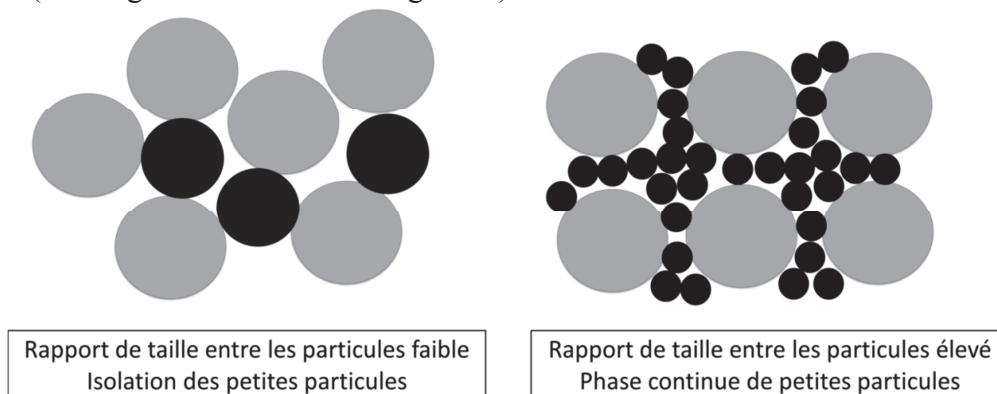


Figure A.3-2 : Comparaison d'empilement de particules issues d'une distribution bi-modale.

Cependant, lorsque les différences de taille entre particules sont grandes, celles-ci peuvent flocculer facilement (par déplétion par exemple) [64]. Par ailleurs, l'utilisation de systèmes bimodaux peut entraîner des hétérogénéités pouvant nuire à l'aspect visuel du film, en particulier, cela peut donner lieu à des morphologies de films particulières en fonction des propriétés physico-chimiques des latex impliqués dans le mélange [65].

A.3.2. La forme du dépôt

La première considération élémentaire est l'augmentation de la surface de séchage qui permet de diminuer le temps de séchage. Dans le marquage routier, les surfaces de séchage sont réglementées, ce n'est donc pas la surface qui importe mais plutôt l'épaisseur du film. L'épaisseur du film intervient dans les étapes de concentration et déformation des particules. Un film mince humide limitera la quantité d'eau à évaporer (temps de séchage plus court), le phénomène de convection dans le séchage vertical (diminution du Peclet) et favorisera un empilement ordonné de particules [66]. Lorsque le temps d'évaporation de l'eau est court, les particules ont moins le temps de se déformer (augmentation de $\bar{\lambda}$) et le système peut demeurer ouvert plus longtemps. C'est pourquoi, il est souvent préférable en peinture d'appliquer deux couches minces plutôt qu'une seule couche épaisse. Appliquer deux couches limite aussi le développement de contraintes dans le film.

A.3.3. Le processus de déstabilisation du latex

Les paramètres pouvant déstabiliser le système sont nombreux (voir A.2.1.2.c). L'un de ces paramètres est l'ajout d'espèces électrolytes permettant d'écranter les charges entre particules et faciliter leur rapprochement. Erkselius et al. [67] ont étudié en détail l'influence de l'ajout de sel persulfate de sodium NaPS sur le séchage d'un latex acrylique dialysé. Leurs observations sont résumées dans la Figure A.3-3, et méritent d'être détaillées :

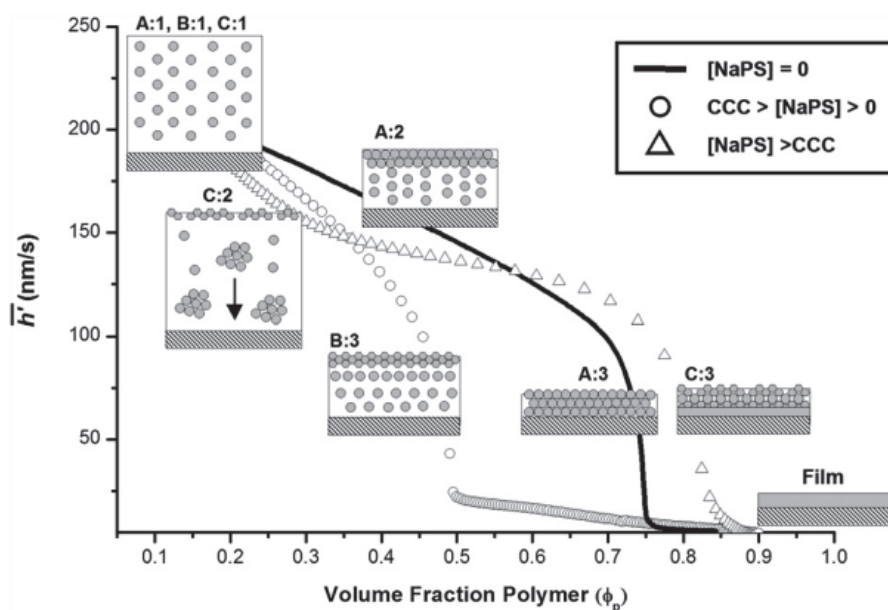


Figure A.3-3 : Schéma du procédé de séchage de dispersion dans l'eau contenant différentes quantités de sel NaPS [67].

La perte d'eau dans le film est exprimée par la vitesse de diminution de l'épaisseur moyenne du film \bar{h}' exprimée en nm/s. Les variations de cette vitesse sont données en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ_p dans le latex.

La courbe A suit le séchage de la dispersion seule, la courbe B de la dispersion avec ajout de sel en quantité inférieure à la concentration critique de coagulation (CCC voir A.2.1.2.b) et la courbe C la dispersion avec ajout de sel en quantité supérieure à la CCC. La position de départ 1 est commune à tous les échantillons analysés.

En l'absence de sel, les forces de répulsion entre particules sont assez fortes pour ralentir la coalescence des particules s'accumulant à la surface (A:2). \bar{h}' diminue lentement en même temps que l'épaisseur de la couche de particules en surface augmente (augmentation de ϕ_p). A une fraction volumique maximale ϕ_{pc} de 0,73 (A:3) les particules sont empilées de manière compacte et \bar{h}' diminue brutalement jusqu'à devenir nulle. Le séchage est terminé mais la fraction volumique continue d'augmenter encore légèrement par déformation des particules.

En présence de NaPs <CCC, la portée des forces électrostatiques est plus faible et les particules s'accumulant à l'interface coalescent plus rapidement pour former un film mince (B:3). Ce film est une membrane à travers laquelle l'eau doit diffuser pour s'évaporer. L'eau quitte plus difficilement le milieu et \bar{h}' diminue en même temps que l'épaisseur de ce film mince augmente. Atteint une fraction volumique de 0,5, \bar{h}' devient très faible, de l'eau continue à s'évaporer mais très lentement jusqu'à atteindre ϕ_{pc} .

Lorsque la quantité de sel ajouté est supérieure à la CCC, les particules s'agglomèrent et flocculent. En atteignant la surface elles commencent à coalescer (C:2). Initialement, la vitesse \bar{h}' est plus faible mais elle reste ensuite élevée jusqu'à ce que ϕ_{pc} soit atteint. Il est probable qu'une peau incomplète se forme en surface, facilitant l'évaporation de l'eau. Au-delà de 0,6 en fraction volumique, \bar{h}' devient même plus grande qu'en absence de NaPs. Grâce aux procédés ininterrompus d'agglomération, sédimentation et coalescence de particules, ϕ_{pc} apparaît à de plus hautes valeurs puisqu'une part des particules a déjà commencé à former un film (C:3).

Les observations d'Erkselius montrent donc, qu'au-delà de CCC, la floculation des particules de latex, tôt dans le séchage, permet de garder des chemins d'évaporation à l'eau.

Une autre méthode moins connue de la littérature scientifique et permettant la floculation des particules dans un milieu aqueux, est l'électrocoagulation, utilisée principalement pour épurer des eaux usées. Mais cette méthode requiert la dissolution électrochimique d'une anode dans le milieu.

A.3.4. Les additifs

A.3.4.1. Les agents émulsifiant et dispersant de type tensio-actif

Les articles scientifiques traitent en général de l'influence des tensio-actifs dans les systèmes aqueux. Ces tensio-actifs sont souvent utilisés comme agent émulsifiant et dispersant dans les formulations de latex. Ils ont un rôle important sur la stabilisation du système.

De par leur caractère amphiphile, les tensio-actifs sont mobiles dans le latex et dans le film une fois formé. Keddie et Routh [68] ont dressé une carte des différentes localisations possibles des tensio-actifs dans le film (voir Figure A.3-4).

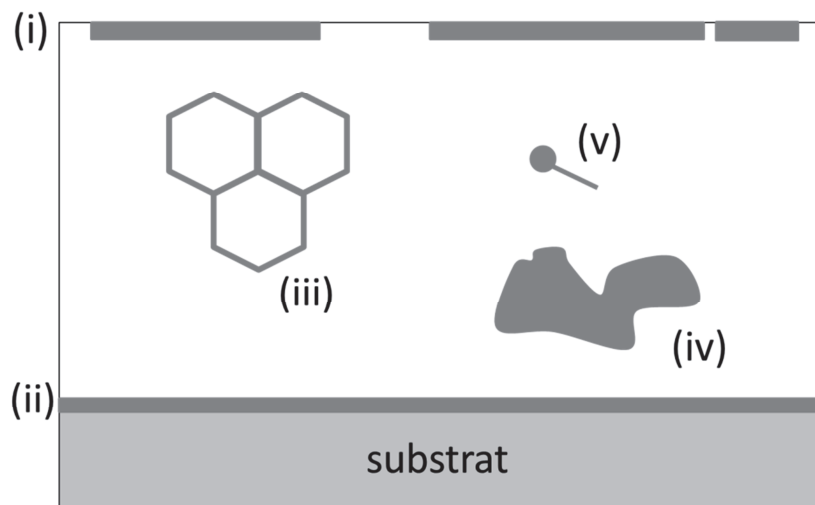


Figure A.3-4 : Représentation de la carte dressée par Keddie et Routh [68] sur les localisations possibles des tensio-actifs dans le film sec de latex.

Les tensio-actifs peuvent migrer dans le film et aller enrichir l'interface du film avec l'air, l'interface du film avec le substrat, ou les deux [69, 70]. Ces deux positions sont montrées en (i) et (ii) sur le schéma. Les tensio-actifs très fortement adsorbés vont rester sur la surface des particules de liant pendant la formation du film et être ainsi piégés le long des « frontières » entre particules (iii) [71]. Dans certains latex, les tensio-actifs sont repoussés de ces frontières et vont former des agglomérats (iv) [69, 72]. Pour de rares cas, les tensio-actifs sont solubles dans le polymère et peuvent être distribués de façon homogène dans le film (v), par exemple le sulfate de sodium dodecyl (SDS) dans une matrice de poly(vinyl acetate) [73].

L'influence des tensio-actifs sur la vitesse d'évaporation de l'eau est complexe :

-D'un côté les tensio-actifs permettent de garder un système ouvert, en retardant l'accumulation et la déformation des particules à la surface du film (effet de peau) par la création d'une barrière de potentiel suffisante. La présence de tensio-actifs, piégés dans le film le long des frontières entre particules, permet de créer des chemins d'évaporation pour l'eau [29]. Tout comme le ferait la percolation de segments hydrophiles des liants (voir Figure A.3-1).

-D'un autre côté, les tensio-actifs sont connus pour piéger l'eau dans le film et ralentir son évaporation par la formation de cluster d'eau [56].

En général la présence de tensio-actifs dans un latex améliore la stabilité, mais présente de nombreux inconvénients. Une distribution non homogène crée des gradients de tension de surface et provoque un écoulement dit de Marangoni de molécules d'eau. Cet écoulement a pour effet une diminution non homogène de l'épaisseur du film [74] ce qui modifie la rugosité et la brillance du film. La présence de tensio-actifs augmente la sensibilité

du latex à l'air (stabilisation de bulles) et du film sec à l'eau. Ils diminuent aussi l'adhésion du film sur son substrat lorsqu'ils migrent à l'interface film/substrat [75, 76] [17, 18, 77-79]. Un moyen pour limiter la migration est l'utilisation de tensio-actifs réactifs [52].

A.3.4.2. Les pigments et les charges

L'impact des pigments et des charges sur les mécanismes de formation des films et les propriétés du film, est connecté à leur composition chimique (interaction avec le liant), avec leur nature physique (indice de réfraction...), leur dispersion et leur concentration volumique dans le latex (augmentation de la viscosité...) [80]. Le rôle des particules dures sur la vitesse d'évaporation de l'eau a déjà été présenté au paragraphe A.3.1.2. Nous ajouterons seulement que les pigments sont très souvent chargés et que leur charge surfacique peut être modifiée par traitement de surface. Ces traitements de surface permettent d'améliorer la compatibilité avec le liant, leur dispersibilité ainsi que leur stabilité (pas ou peu de sédimentation, ce qui est favorable à l'évaporation de l'eau).

A.3.4.3. Les agents de coalescence et co-solvant

Le rôle principal de l'agent de coalescence est de plastifier le polymère. En diminuant la Tg du polymère, il contribue à la diminution de la TMFF. Cependant les premières faibles quantités de plastifiant vont d'abord s'absorber dans les volumes libres du polymère. Il faut dépasser les 1% d'agent de coalescence pour pouvoir observer une diminution de la TMFF par augmentation de la mobilité des chaînes de liant. [9].

L'agent de coalescence est susceptible de jouer sur la vitesse de séchage de deux manières différentes :

- Via son action sur la dureté des particules (diminution de la Tg du polymère). Si les particules sont suffisamment molles pour se déformer elles peuvent coalescer et former une « peau » continue à l'interface liquide/air.

- Par modification de la taille des particules (voir paragraphe A.3.1.3 sur l'influence de la taille des particules sur le séchage). Zohrehvand et Nijenhuis [9] ont comparé deux types d'agents de coalescence, le 2,2,4 tri-méthyl-1,3 pentanediol monoisobutyrate (Texanol[®]) et l'éthylène glycol. Ils ont remarqué que ces agents retardaient le séchage et causaient des changements dans la taille des particules de liant. L'éthylène glycol, après dissolution dans la phase aqueuse, avait tendance à remplacer la couche de tensio-actif, ce qui causait un rétrécissement des particules de liant. Ils ont attribué l'augmentation du temps de séchage au fait que l'éthylène glycol, en remplaçant les tensio-actifs, augmentait la concentration de ces derniers dans le film. Quant au Texanol, il avait plutôt tendance, soit à remplacer les tensio-actifs, soit à s'absorber dans la couche externe des particules de liant. Les molécules de Texanol sont comparables en taille aux molécules de tensio-actifs et peuvent faciliter l'absorption d'eau dans la particule de liant, ce qui augmente sa taille.

Schroeder et al. [81] ont montré que la présence de plastifiant (Texanol) améliore aussi la diffusion du polymère dans le film, diffusion qui débute plus tôt dans les premières étapes de formation du film et dont la vitesse est augmentée.

Le rôle du co-solvant est à priori très complexe. Il forme un azéotrope avec l'eau et augmente sa vitesse d'évaporation [82], il peut jouer le rôle de co-tensioactifs, former des assemblages moléculaires complexes sous forme de canaux avec l'eau et créer un liquide structuré. Plusieurs articles scientifiques montrent aussi que des particules de latex peuvent être gonflées par l'ajout d'un solvant soluble dans l'eau [83-85].

A.3.5. Séchage rapide des peintures aqueuses routières

Les premiers brevets concernant les peintures aqueuses à séchage rapide ont décrit des méthodes utilisant des sels, des acides ou encore une combinaison des deux pour provoquer une déstabilisation et une coagulation du latex. La plus grande contribution au séchage rapide de peintures routières dans la littérature brevet a été faite par la société Rohm et Haas. Le système phare de Rohm et Haas concerne l'utilisation d'un latex à pH évolutif.

Flynn et al. [86] et Landy et al. [87] ont présenté la première ébauche du système à séchage rapide de Rohm et Haas. Dans les brevets qu'ils ont soumis EP 0 409 459 et US 5,804,627, le latex est composé d'un liant préparé à partir de monomère de type méthyl acrylate, éthyl acrylate, butyl acrylate, styrène, butadiène, vinyl acétate...Ce liant est émulsionné et stabilisé par la présence de charges négatives. Ces charges peuvent être introduites par des tensio-actifs anioniques utilisés pendant la polymérisation ou ajoutées dans un second temps. Ces tensio-actifs peuvent être des sels d'acide colophane ou naphthénique, des polymères ou copolymères carboxyliques de faible masse molaire, des sulfates alkydes... D'autres charges négatives sont introduites dans le latex à la surface des particules lorsque des groupements acides sont introduits dans les chaînes du liant. Ces groupement sont très souvent des dérivés des amorceurs utilisés lors de la polymérisation en émulsion du liant, ou alors des acides maléique, crotonique, acrylique, méthacrylique...Les agents de neutralisation de ces groupements sont des bases volatiles telles que l'ammoniaque.

Les liants ont une T_g supérieure à zéro degré. Les polymères utilisant des T_g en dessous de zéro degré sont trop mous à température ambiante et les films formés ne possèdent pas de bonnes propriétés. Leur système peut aussi faire appel à des morphologies complexes du liant, qui vont posséder plusieurs T_g . La valeur moyenne de la T_g de ces systèmes doit être au-dessus de zéro degré.

L'élément le plus important de leur latex à séchage rapide est l'ajout d'un polymère soluble ou dispersible (de préférence soluble) dans l'eau. Le brevet EP 0 409 459 précise qu'au moins 50% en poids de ce polymère doit être soluble de pH 5 à 7. Ce polymère est produit par polymérisation d'un monomère contenant au moins un groupement amine. Le brevet US 5,804,627 ajoute que 20% à 100% de la masse molaire de ce monomère doit provenir de ce groupement amine. Ce polymère fonctionnalisé par des groupements amine est une polyamine, il est maintenu dans un état non ionique en ajoutant une quantité suffisante d'une base volatile. Lorsque les groupements amines sont déprotonés (état non ionique), ils n'interagissent pas avec le latex stabilisé anioniquement, ni avec les autres espèces ioniques du milieu. Si les groupements amine ne sont pas suffisamment déprotonés, l'émulsion sera instable (augmentation de la viscosité...).

Après application, la base volatile s'évapore et le pH du latex baisse. A partir d'une certaine valeur, les groupements amines du polyamine se protonent. Le procédé de séchage

rapide semble être initié par cette conversion de la polyamine d'un état non ionique à un état cationique. Le mécanisme exact du séchage rapide n'est pas explicité dans les brevets.

On peut imaginer que ce mécanisme de séchage rapide fait appel à deux processus :

-Par évaporation de la base volatile, la polyamine devient cationique. Elle déstabilise l'émulsion en se complexant sur les particules chargées négativement. Ces dernières peuvent ainsi flocculer, ce qui permet de garder des chemins d'évaporation à l'eau.

-Lorsque le pH diminue, des agents de couplage de type carbodiimide viennent activer les groupements carboxylates des particules et permettre une réticulation avec le polyamine. Ces réactions de réticulation permettraient de rendre le film moins hydrophile, ainsi que d'améliorer ses propriétés mécaniques. Les réactions de réticulation faisant intervenir un polycarbodiimide seront présentées plus en détails dans la partie B.2 du chapitre sur les systèmes étudiés et les méthodes expérimentales.

Le schéma suivant résume de manière très simplifiée ces hypothèses :

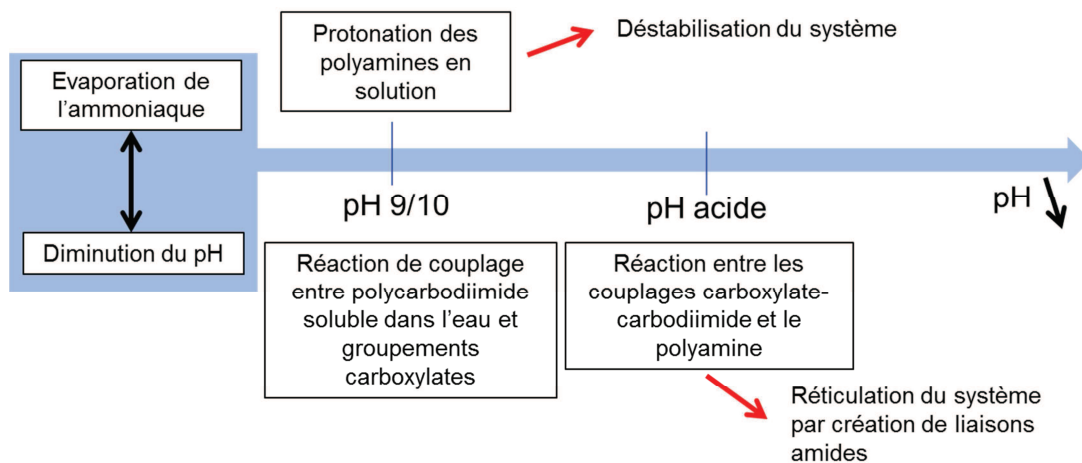


Figure A.3-5 : Hypothèses du mécanisme de séchage rapide des latex de Rohm et Haas.

Après l'établissement de leur système phare, la compagnie Rohm et Haas a publié d'autres brevets précisant la composition de leur système [88-91] (entre autres l'utilisation de polyéthylène imine ou polyvinylamine comme polyamine) ainsi que des améliorations techniques. Les principales améliorations concernent une réduction du temps de séchage par réduction de la fraction volumique en eau [92-98] ou par différentes techniques d'application, telles que l'utilisation de particules absorbantes ou par application en multicouches [99, 100].

A.4. Synthèse

Au regard de cette partie bibliographique, les phénomènes entrant en jeu lors de la formation de film sec de peintures destinées au marquage routier sont complexes et mal compris sur les latex commerciaux de type Rohm et Haas. De nombreux paramètres sont interdépendants et influencent la formation, la structure et les propriétés finales du film. Pour des formulateurs, certains de ces paramètres sont maîtrisables, d'autres le sont moins, voire pas du tout.

La littérature est riche au niveau de l'influence des paramètres de formulation sur la structure et les propriétés mécaniques des films secs. Cependant, relativement peu de travaux traitent de leur influence sur la vitesse de séchage, tout en tenant compte des récentes avancées scientifiques faites sur les mécanismes de séchage (séchage vertical, horizontal, modes de déformation des particules...).

Afin d'approfondir la compréhension du séchage de latex formulés, des latex « modèles » ont été synthétisés et petit à petit formulés afin d'étudier leur rhéologie, leurs mécanismes de séchage vertical et horizontal et enfin les propriétés mécaniques des films secs.

Les variables de ces études seront les paramètres facilement maîtrisables, identifiés dans la bibliographie, susceptibles de faire varier la vitesse de séchage des films de peinture. Ces paramètres sont : le type de liant, la fraction volumique en liant, la taille et la distribution en taille des particules, et les additifs (tensio-actifs, pigments, agent de coalescence, co-solvant et agent épaississant). A cette liste est ajouté un agent de réticulation afin d'observer son impact sur le séchage et les propriétés mécaniques du film sec.

A.5. Références

1. Brock, T., Groteklaes, M., *Revêtement en phase aqueuse*. Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol. 2002. p. 187-191.
2. Höfer, R., Schulte, H.-G., Galopin, C., Félix, G., *Additifs pour la synthèse et la formulation de peintures à l'eau*. Double Liaison, Physique, Chimie & Economie des peintures & adhésifs, 2003. **531**: p. 29-37.
3. Charreton, M., Falcy, M., *Peinture en phase aqueuse (ou peinture à l'eau)*. Cahiers de notes documentaire-Hygiène et sécurité du travail, 2001. **182**(1er trimestre 2001).
4. Brock, T., Groteklaes, M., *Additifs agissant aux interfaces*. Manuel de Technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol. 2002. p. 152-154.
5. Heilen, W., Kirchner, J., *Notions générales sur les antimousses*. Double Liaison, Physique, Chimie & Economie des peintures & adhésifs, 2012. **588**: p. 36-41.
6. Brock, T., Groteklaes, M., *Pigments de dioxyde titane*. Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol. 2002. p. 113-119.
7. Brock, T., Groteklaes, M., *Agents de mouillage et de dispersion*. Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol. 2002. p. 169-171.
8. Brock, T., Groteklaes, M., *Matières de charge*. Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol. 2002. p. 146-150.
9. Zohrehvand, S., Nijenhuis, K.T., *Film formation from monodisperse acrylic latices, part 4 : the role of coalescing agents in the film formation process*. Colloid Polymer Science, 2005. **283**: p. 1305-1312.
10. Toussaint, A., De Wilde, M., *Progress in Organic Coatings*, 1997. **30**: p. 173.
11. Brock, T., Groteklaes, M., *Agents épaississants*. Manuel de technologie des peintures et vernis, ed. Eurocol. 2002. p. 163-171.
12. Evans, D.F., Wennerström, H., *The colloidal domain where physics, chemistry, biology and technology meet*. 1994.
13. Keddie, J.L., Routh, A.F., *Drying of latex film*. Fundamentals of Latex Film Formation, ed. Springer. 2010. p. 95-117.
14. Holl, Y., *Mécanismes de formation de films minces polymères à partir de latex*. Les Latex Synthétiques, Elaboration, Propriétés, Applications, ed. Lavoisier. 2006. p. 105-140.
15. Cairncross, R.A., Jeyadev, S., Dunham, R.F., Evans, K., Francis, L.F., Scriven, L.E., *Modeling and design of an industrial dryer with convective and radiant heating*. Journal of Applied Polymer Science, 1995. **58**: p. 1279-1290.
16. Cairncross, R.A., Durning, C.J., *A model for drying of viscoelastic polymer coatings*. AIChE J., 1996. **42**: p. 2415-2425.
17. Charneau, J.Y., Gerin, P.A., Vovelle, L., Schirrer, R., Holl, Y., *Adhesion of latex films. Part III. Surfactant effects at various peel rates*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1999. **13**(2): p. 203-215.
18. Gerin, P.A., Grohens, Y., Schirrer, R., Holl, Y., *Adhesion of latex films. Part IV. Dominating interfacial effect of the surfactant*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1999. **13**(2): p. 217-236.
19. Croll, S.G., *Drying of latex paint*. Journal of coatings Technology 1986. **58**(734): p. 41-49.
20. Croll, S.G., *Heat and mass transfer in latex paints during drying*. Journal of coatings Technology 1987. **59**(751): p. 81-92.
21. Vanderhoff, J.W., Bradford, E.B., Carrington, W.K., *The transport of water through latex films*. J Polym Sci Polym Symp, 1973. **41**: p. 155-174.

22. Routh, A.F., Russel, W.B., *A process for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces*. Langmuir, 1999. **15**(22): p. 7762-7773.
23. Hwa, J.C.H., *Mechanism of film formation from latexes. Phenomenon of flocculation*. Journal of polymer Science, 1964. **A2**: p. 785-796.
24. Deegan, R.D., Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., Witten, T.A., *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drop*. Nature, 1997. **389**.
25. Routh, A.F., Russel, W.B., *Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films*. AIChE J., 1998. **44**: p. 2088-2098.
26. Routh, A.F., Russel, W.B., Tang, J., El-Aasser, M.S., *Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts*. Journal of Coatings Technology, 2001. **73**(916).
27. Salamanca, J.M., Ciampi, E., Faux, D.A., Glover, P.M., McDonald, P.J., Routh, A.F., Peters, A.C.I.A., Satguru, R., Keddie, J.L., *Lateral drying in thick films of waterborne colloidal particles*. Langmuir, 2001. **17**: p. p 3202-3207.
28. Routh, Russel, W.B., *A process model for latex film formation: limiting regimes for individual driving forces*. Langmuir, 1999. **15**: p. 7762-7773.
29. Winnik, M.A., Feng, J.R., *Latex Blends : An Approach to Zero VOC Coatings*. Journal of Coatings Technology 1996. **68**(852): p. p 39-50.
30. Parisse, F., Allain, C., *Drying of Colloidal Suspension Droplets: Experimental Study and Profile Renormalization*. Langmuir, 1997. **8**: p. 3598 - 3602.
31. Harris, D.J., Hu, H., Conrad, J.C., Lewis, J.A., *Patterning Colloidal Films via Evaporative Lithography*. Physical Review Letter, 2007. **98**(148301).
32. Dillon, R.E., Matheson, L.A., Bradford, E.B., *Sintering of synthetic latex particles*. Journal of Colloid science, 1951. **6**: p. 108-117.
33. Vanderhoff, J.W., Tarkowski, H.L., Jenkins, M.C., Bradford, E.B., *Theoretical Consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles*. Journal of Macromolecular Chemistry, 1966. **1**(2): p. p 361-397.
34. Brown, G.L., *Formation of films from polymer dispersions*. Journal of polymer Science, 1956. **22**: p. 423-434.
35. Lin, F., Meier, D.J., *A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. I. A Comparison of Wet and Dry Conditions*. Langmuir, 1995. **11**: p. 2726-2733.
36. Sheetz, D.P., *Formation of Film by drying of latex*. Journal of Applied Polymer Science, 1965. **9**: p. 3759.
37. Routh, A.F., Russel, W.B., *A process for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces*. Langmuir, 2001a. **17**(22): p. 7446-7447.
38. Routh, A.F., Russel, W.B., *A process for latex film formation: Experimental evidence*. Industrial & Engineering Chemistry Research 2001b. **40**(20): p. 4302-4308.
39. Keddie, J.L., Routh, A.F., *Particle deformation*. Fundamentals of Latex Film Formation, ed. Springer. 2010. p. 121-146.
40. Doi, M., Edwards, S.F., *In : The theory of polymer dynamics*. Oxford Science publication, 1986.
41. de Gennes, P.G., *Reptation of a polymer chain in presence of fixed obstacles*. J Chem Phys, 1971. **55**: p. 572.
42. Aradian, A.A., *Quelques problèmes de dynamique d'interfaces molles*, Université Paris VI, 2001.
43. Wool, R.P., *Structure and strength of polymer interfaces*. Hanser Press, New York, 1995.
44. Wang, Y., Winnik, M.A., *Polymer Diffusion across interfaces in latex film* J Phys Chem 1993. **97**: p. 2507-2515.
45. De Gennes, P.G., *Reptation of stars*. J phys (Paris), 1975. **36**: p. 1199-1203.

46. Keddie, J.L., Routh, A.F., *Molecular diffusion across particle boundaries*. Fundamentals of Latex Film Formation, ed. Springer. 2010. p. 151-179.
47. Boczar, E.M., Dionne, B.C., Fu, Z.W., Kirk, A.B., Lesko, P.M., Koller, A.D., *Spectroscopic studies of polymer interdiffusion during film formation*. Macromolecules, 1993. **26**: p. p 5772-5781.
48. Lee, D.I., Walker, L.C., Kan, C.S., *The thermal behaviors of latexes: wet latex glass transition temperatures*. Macromolecular Symposia, 1997. **118**: p. 267-273.
49. Snuparek, J., Kadrnka, B., Prokupek, L., *Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particles alkali-swellability and film formation*. Double Liaison, Physique, Chimie & Economie des peintures & adhésifs, 2005. **545**(1166-4398): p. 42-45.
50. Okubo, M., Inoue, M., Suzuki, T., Kouda, M., *Effect of hydrophilicity of polymer particles on their glass transition temperatures in the emulsion state*. Colloid and Polymer Science, 2004. **282**: p. 1150-1154.
51. Tsavalas, J.G., Sundberg, D.C., *Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers*. Langmiur, 2010. **26**(10): p. 6960-6966.
52. Keddie, J.L., Routh, A.F., *Nanocomposite latex films and control of their properties*. Fundamentals of Latex Film Formation, ed. Springer. 2010. p. 213-249.
53. Richard, J., Maquet, J., *Dynamic micromechanical investigations into particle/particle interfaces in latex films*. Polymer, 1992. **33**(19): p. 4164.
54. Kan, C.S., Blackson, J.H., *Effect of Ionomeric Behavior on the Viscoelastic Properties and Morphology of Carboxylated Latex Films*. Macromolecules, 1996. **29**(21): p. 6853.
55. Rharbi, Y., Boue, F., Joanicot, M., Cabane, B., *Deformation of Cellular Polymeric Films*. Macromolecules, 1996. **29**(12): p. 4346.
56. Ding, T.H., Daniels, E.S., El-Aasser, M.S., Klein, A., *Film formation from pigmented latex systems: Drying kinetics and bulk morphologies of ground calcium carbonate/functionalized poly(n-butyl methacrylate-co-n-butyl acrylate) blend films*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(3): p. 2267-2277.
57. Feng, J.R., Pham, H., Stoeva, V., Winnik, M.A., *Polymer diffusion in latex film at ambient temperature*. Journal of Polymer Science ptB - Polym Phys, 1998. **36**: p. 1129-1139.
58. Sullivan, D.A., *Water and Solvent Evaporation from Latex and Latex Paint Films*. Journal of Paint Technology, 1975. **47** (610.60).
59. Topcuoglu, O., Altinkaya, S.A., Balkose, D., *Characterization of waterborne acrylic based paint films and measurement of their water vapor permeabilities*. Progress in Organic Coatings, 2006. **56**(4): p. 269-278.
60. van Tent, A., te Nijenhuis, K., *Turbidity study of the process of film formation of thin films of aqueous acrylic dispersions*. Progress in Organic Coatings, 1992. **20**(3-4): p. 459-470.
61. Geurts, J.M., Lammers, M., German, A.L., *The effect of bimodality of the particle size distribution on film formation of latices*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **108**(2-3): p. 295-303.
62. Colombini, D., Hassander, H., Karlsson, O.J., Maurer, F.H.J., *Influence of the particle size and particle size ratio on the morphology and viscoelastic properties of bi-modal hard/soft latex blends*. Macromolecules, 2004. **37**: p. 6865-6873.
63. Peters, A.C.I.A., Overbeek, G.C., Buckmann, A.J.P., Padget, J.C., Annable, T., *Bimodal dispersions in coating applications*. Progress in Organic Coatings, 1996. **29**(1-4): p. 183-194.

64. Fujitani, T., *Stability of pigment and resin dispersions in waterborne paint*. Progress in Organic Coatings, 1996. **29**(1-4): p. 97-105.
65. Magnin, F., *Morphologie de films de latex bidisperses après séchage, à différentes échelles*, Université Paris VI, 2011.
66. Zohrehvand, S., Cai, R., Reuvers, B., te Nijenhuis, K., de Boer, A.P., *Film formation from monodisperse acrylic latices I. Influence of concentration and layer thickness on particle ordering*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **284**(1): p. 120-128.
67. Erkselius, S., Wadsö, L., Karlsson, O.J., *Drying rate variations of latex dispersions due to salt induced skin formation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **317**(1): p. 83-95.
68. Keddie, J.L., Routh, A.F., *Surfactant distribution in latex films*. Fundamentals of Latex Film Formation, ed. Springer. 2010. p. 185-207.
69. Belaroui, F., Hirn, M.P., Grohens, Y., Marie, P., Holl, Y., *Distribution of water-soluble and surface-active low-molecular-weight species in acrylic latex films*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**(2): p. 336-348.
70. Zhao, Y., Holl, Y., Pitch, T., Lambla, M., *FTIR-ATR Spectroscopic determination of the distribution of surfactants in latex*. Colloid and Polymer Science, 1987. **265**: p. 823-829.
71. Rottstegge, J., Traub, B., Wilhelm, M., Landfester, K., Helmann, C., Spiess, H.W., *Investigations on the film formation process of latex dispersions by solid state NMR spectroscopy*. Molecular Chemistry and Physics 2003. **204**(5-6): p. 787-802.
72. Du Chesne, A., Gerharz, B., Lieser, G., *The segregation of surfactant upon film formation of latex dispersions : an investigation by energy filtering transmission electron microscopy*. Polymer International, 1997. **43**: p. 187-196.
73. Vijayendran, B.R., Bone, T., Gajria, C., *Surfactant interactions in poly(vinyl acetate) and poly(vinyl acetate-butyl acetate) latexes*. Journal Applied Polymer Science, 1981. **26**: p. 1351-1359.
74. Gundabala, V.R., Routh, A.F., *Thinning of drying latex films due to surfactant*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **303**(1): p. 306-314.
75. Bechara, I., *Formulating with polyurethane dispersion*. European Coating Journal, 1998. **4/98**: p. 236-243.
76. Ludwig, I., *Drying, Film Formation and Open Time of aqueous Polymer Dispersion*, Universitätsverlag karlsruhe, 2008.
77. Charneau, J.Y., Berthet, R., Gringreau, C., Holl, Y., Kientz, E., *Effects of film structure on mechanical and adhesion properties of latex films*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1997. **17**(2): p. 169-176.
78. Charneau, J.Y., Kientz, E., Holl, Y., *Adhesion of latex films; influence of surfactants*. Progress in Organic Coatings, 1996. **27**(1-4): p. 87-93.
79. Charneau, J.Y., Sartre, A., Vovelle, L., Holl, Y., *Adhesion of latex films. Part II. Loci of failure*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1999. **13**(5): p. 593-614.
80. Zubielewicz, M., Kaminska, E., Bordzilowski, J., Schauer, T., *Forecasting and optimisation of the waterborne anticorrosive paint composition with non-toxic pigments*. Macromolecular Symposia, 2002. **187**: p. 147-154.
81. Schroeder, W.F., Liu, Y., Tomba, J.P., Soleimani, M., Lau, W., Winnik, M.A., *Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films*. Polymer, 2011. **52**(18): p. 3984-3993.
82. O'Hare, K.D., Spedding, P.L., *Evaporation of a binary liquid mixture*. The Chemical Engineering Journal, 1992. **48**: p. 1-9.
83. Dillon, R.E., Bradford, E.B., Andrews, R.D.J., *Plasticizing a Synthetic Latex*. Industrial and engineering chemistry, 1953. **45**(4).

84. Popli, R., Luccas, M.H., Tsaur, S.L., *Swelling of Latex Particles by Water-Soluble Solvents. I. Experimental Results*. Langmuir, 1991. 7: p. 69-72.
85. Bindschaedler, C., Gurny, R., Doelker, E., N.A., p., *Thermodynamics of Swelling of Polymer Latex Particles by a water-soluble solvent I. Theoretical Considerations*. Journal of Colloid and Interface Science, 1985. 108(1).
86. Flynn, R., Landy, F., Mercurio, A., *Aqueous coating compositions*. Rohm and Haas Company. 1997. EP 0409459
87. Landy, F., Mercurio, A., Flynn, R., *Shelf stable fast-cure aqueous coating*. Rohm and Haas Company. 1998. US 5,804,627
88. Hermes, A.R., Lavoie, A.C., Schall, D.C., *Quick-drying aqueous coating compositions*. Rohm and Haas Company. 1999. US 5,922,398
89. Hermes, A.R., *Aqueous coating compositions comprising vinylamine polymers*. Rohm and Haas Company. 2002. EP1243622 A2
90. Hermes, A.R., Landy, F.J., Matthews, M.A.R., Schall, D.C., *Fast-drying aqueous compositions with hollow particle bonders and traffic paints made therewith*. Rohm and Haas Company. 2010. US 7,645,815 B2
91. Matthews, M.A.R., Schall, D.C., *Fast dry, shelf stable aqueous coating composition comprising a phosphorous acid polymer*. Rohm and Haas Company. 2011. US 7,893,131 B1
92. Clinnin, D.D., Heiber, W., Lewarchik, R.J., *Fast dry waterborne traffic marking paint*. Inc. Morton International. 1993. EP0525977 A1
93. Clinnin, D.D., Heiber, W.G., Lewarchik, R.J., *Fast dry waterborne traffic marking paint*. Inc. Morton International. 1994. US 5,340,870
94. Schall, D.C., Edwards, S.S., *Waterborne traffic paints having fast dry characteristic and method of producing traffic markings therefrom*. Rohm and Haas Company. 2000. US 6,013,721
95. Schall, D.C., Edwards, S.S., *Waterborne paints and method of producing traffic marking therefrom*. Rohm and Haas Company. 2000. EP0811663 A3
96. Pirotta, M.G., Trapani, A.P., *Method of drying a water-based road marking paint*. Rohm and Haas Company. 1999. US 5,947,632
97. Pirotta, M.G., Sanfilippo, A., Trapani, A.P., *Water-based road marking paint*. Rohm and Haas Company. 2000. US 6,132,132
98. Hermes, A.R., Matthews, M.A.R., Kosto, K.B., Schall, D.C., *High PVC fast-drying aqueous binder compositions with small particle bonders and traffic marking made therewith*. Rohm and Haas Company. 2011. EP2333022 A1
99. Sobczak, J.J., Hermes, A.R., Schall, D.C., Sanfilippo, A., *Method for producing fast drying multi-component waterborne coating compositions*. Rohm and Haas Company. 2002. US 6,475,556 B1
100. Schall, D.C., Sobczak, J.J., *Method of improving the drying time of a thick coating*. Rohm and Haas Company. 2003. US 6,645,552 B1



B. Systèmes étudiés et méthodes expérimentales

B.0 Introduction

Ce chapitre présente les outils mis en œuvre, les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi qu'un descriptif des systèmes étudiés. Nous décrivons en premier lieu les systèmes « modèles » synthétisés par polymérisation en émulsion. Ces systèmes sont basés sur les caractéristiques de deux systèmes commerciaux. Les systèmes commerciaux ont été préalablement étudiés et leurs principales caractéristiques sont brièvement évoquées dans ce chapitre. Dans un second temps, les additifs choisis et la formulation du latex sont explicités. La troisième partie de ce chapitre présente les techniques et méthodes d'analyses utilisées pour étudier le séchage des latex formulés. La dernière partie concerne les techniques de caractérisation mécaniques des films secs.

B.1 Synthèses des latex et caractérisations physico-chimiques

B.1.1 Systèmes industriels

Afin de se rapprocher des conditions de formulation de la SAR, il est souhaitable que les systèmes synthétisés puissent posséder les mêmes caractéristiques que les systèmes industriels. Au début de ce travail de thèse, quatre systèmes industriels ont été étudiés et caractérisés physiquement et chimiquement. Les caractéristiques des deux principaux systèmes sont résumées dans le Tableau B.1-1. Pour des raisons de confidentialité ces études ne figurent pas dans ce manuscrit et les deux systèmes sont nommés latex A et latex B.

Caractéristiques	Latex A	Latex B
Liant	Résine acrylique P(BuA-MMA-MA ou AA)	Copolymère Styrène-acrylique
Amines en phase aqueuse	Polyvinylamine ou polyéthylèneimine Avec ammoniacque	Polyamines Sans ammoniacque
Extrait sec (+/-0,5%)	49,9 %	50,5%
Diamètre moyen des particules	218 nm	165 nm
pH (+/-0,5)	10,5	9,0
Stabilisation du latex	Anionique	Anionique
Potentiel zêta moyen (à pH neutre)	-4 mV	-35 mV
Tg du film sec	29°C	41°C
TMFF	16°C	>25°C

Tableau B.1-1 : Caractéristiques des deux principaux systèmes commerciaux

Les caractéristiques retenues des systèmes commerciaux concernent la nature du liant, la Tg élevée du film sec, la taille moyenne des particules, et le pH. L'objectif était donc de synthétiser un latex de référence de type acrylique possédant une Tg de film sec de 35°C et une taille moyenne de particules de 200nm et d'ajuster son pH à 10.0.

B.1.2 Synthèses des systèmes « modèles »

B.1.2.1 Systèmes « modèles »

Les monomères acryliques choisis sont le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle et l'acide acrylique (voir Tableau B.1-2). Ces monomères sont intéressants car l'acide acrylique possède un groupement carboxylique pouvant s'ioniser et participer à la stabilisation du latex à pH basique. Il formera plutôt l'écorce des particules de liant. Belaroui

[1] a pu montrer qu'environ 65% du monomère acide se trouve à la surface des particules. Les deux autres monomères formeront le cœur de la particule. Le poly(méthacrylate de méthyle) possède une Tg élevée (~108°C) et le poly(acrylate de butyle) une Tg faible (~ - 49°C). En faisant varier la composition du copolymère, il est possible d'ajuster la Tg du film sec.

Le calcul du pourcentage de chaque monomère pour atteindre une Tg de film sec de 35°C s'est fait selon la loi de Fox :

$$\frac{1}{Tg_{ABC}} = \frac{w_A}{Tg_A} + \frac{w_B}{Tg_B} + \frac{w_C}{Tg_C}$$

Avec w_A , w_B , w_C les fractions massiques des monomères A, B et C ; Tg_{ABC} , Tg_A , Tg_B , Tg_C les températures de transition vitreuses du copolymère ABC et homopolymères A, B et C.

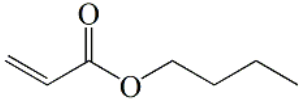
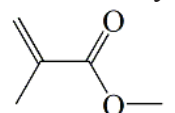
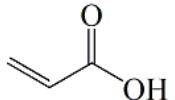
Monomères	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/100g) à 25°C	Tg (°C) Homopolymère
Acrylate de butyle (BuA) 	128	0.2	-49
Méthacrylate de méthyle (MMA) 	100	1.6	108
Acide acrylique (AA) 	72.1	miscible	102

Tableau B.1-2 : Monomères utilisés pour la synthèse des systèmes « modèles »

La quantité d'acide acrylique est fixée à 1%, puis à 2.5% pour faire varier la quantité de segments hydrophiles dans le liant. Le diamètre des particules est lui-même fixé à 100 nm puis 200 nm. En faisant ainsi varier la nature du liant et la taille des particules, il est possible d'étudier les deux premiers paramètres jouant sur la vitesse de séchage, identifiés en bibliographie. Un nanolatex, dont le diamètre moyen des particules est de 30nm, en mélange avec les autres latex, permet d'étudier la distribution en taille de particules (troisième paramètre jouant sur le séchage).

Les cinq latex que nous avons cherché à synthétiser sont désignés selon la quantité d'acide acrylique dans leurs chaînes de polymère et selon le diamètre de leurs particules. Ils sont ainsi nommés : 100-1, 200-1, 100-2.5, 200-2.5 et 30-1. Leurs spécificités sont résumées dans le Tableau B.1-3. Le latex 200-1 est notre latex de référence.

Latex	%MMA	%BuA	%AA	Diamètre moyen des particules
100-1	33,3%	65,7%	1,0%	100 nm
200-1	33,3%	65,7%	1,0%	200 nm
100-2.5	33,8%	63,7%	2,5%	100 nm
200-2.5	33,8%	63,7%	2,5%	200 nm
30-1	33,3%	65,7%	1,0%	30 nm

Tableau B.1-3 : Spécificités choisies pour la synthèse des latex « modèles »

B.1.2.2 Synthèses

La synthèse des différents latex s'est faite en suivant deux protocoles de polymérisation en émulsion donnant des latex avec des tailles de particules de 100nm et 30nm de diamètre. Pour ajuster la taille de particules des latex à 200nm, une technique d'ensemencement par le latex 100nm a été mise au point. Les rendements de polymérisation sont tous supérieurs à 95%.

B.1.2.2.a Les latex « 100 nm » et « 200 nm »

Les monomères utilisés sont l'acrylate de butyle (BuA), le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acide acrylique (AA) dans les proportions du Tableau B.1-3. Le tensio-actif utilisé est le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et l'amorceur de polymérisation est le persulfate de sodium.

Les synthèses sont réalisées selon un procédé semi-continu dans un réacteur à double enveloppe sous flux d'azote. Une fois la température de réaction atteinte (75°C), l'amorceur, ainsi qu'une partie (10%) des monomères émulsionnés dans l'eau (pré-émulsion), sont ajoutés dans le réacteur principal contenant de l'eau et du SDS. Le latex ainsi préformé ou « pied de cuve » va ensemencer le processus de polymérisation. La pré-émulsion et une solution aqueuse d'amorceurs sont ajoutées durant toute la durée de réaction, soit pendant environ 6h30. Puis les ajouts sont stoppés et la température est augmentée à 82°C et maintenue pendant au moins 1h afin d'augmenter le taux de conversion. Le diamètre moyen des particules obtenues, mesuré par diffusion quasi-élastique de la lumière, est d'environ 100 nm.

Pour ajuster la taille de particules des latex à 200nm, une technique d'ensemencement a été mise au point. Cette technique consiste à utiliser une quantité spécifique du latex 100nm comme « pied de cuve » et semence pour une nouvelle procédure de polymérisation.

Pour changer la taille des particules d'un latex d'un facteur n , il faut ajouter n^3 plus de réactifs. Par souci de commodité, la totalité du latex 100nm n'est pas utilisée et les quantités de réactifs ne sont pas augmentées. Seul $1/n^3$ du latex 100nm est utilisé comme « pied de cuve » pour la synthèse du latex 200 nm. Le pied de cuve possède ainsi n^3 fois moins de particules et celles-ci recevront alors n^3 plus de réactifs. Le procédé de polymérisation est ensuite identique à celui du latex 100nm.

Une description plus détaillée des deux modes opératoires (origine et quantité de réactifs, proportion, débit...) est donnée en annexe D.1.

B.1.2.2.b Le nanolatex « 30 nm »

Les monomères utilisés sont les mêmes que précédemment. Ils sont ajoutés dans les proportions du Tableau B.1-3. Le tensio-actif utilisé pour cette synthèse est l'Abex 2005 (Rhodia), qui est composé de tensio-actif anionique et non ionique vendu sous la forme d'une solution aqueuse à 30% d'extrait sec. L'amorceur de polymérisation est le persulfate de sodium.

La synthèse est réalisée selon un procédé semi-continu dans un réacteur à double enveloppe et sous flux d'azote. Quand la température du milieu réactionnel a atteint 80°C, l'amorceur est ajouté dans le réacteur principal contenant l'eau et le tensio-actif. Le mélange de monomères ainsi qu'une solution aqueuse d'amorceur sont ajoutés durant toute la durée de réaction, c'est à dire pendant environ 3h30. Puis les ajouts sont stoppés et un traitement thermique est effectué à 90°C pendant au moins 1h. Une description plus détaillée du mode opératoire (origine et quantité de réactifs, débit...) est donnée en annexe D.1.

B.1.3 Purification et caractérisation des latex

Après synthèse, les latex bruts sont neutralisés par ajout d'une solution aqueuse de soude jusqu'à pH neutre. Ils sont ensuite dialysés à travers une membrane Millipore afin d'éliminer les impuretés hydrosolubles : sels, monomères et amorceurs résiduels, tensio-actifs...L'eau de dialyse est renouvelée toutes les 24h jusqu'à ce que sa conductivité soit inférieure à 3 μ S/cm. Après dialyse, les latex sont dilués, il faut donc les « re-concentrer » par évaporation d'une partie de l'eau à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le latex 30-1 est le seul qui n'est pas « re-concentré » car, contrairement aux autres latex, il possède des tensio-actifs non ioniques qui ne peuvent pas être complètement éliminés par dialyse. Leur présence, même en faible quantité, rend l'utilisation d'un évaporateur rotatif impossible.

Les latex sont caractérisés par :

- La composition des particules, déterminée au moment de la synthèse ;
- Leur taux de solide ou extrait sec, déterminé par pesée. Un échantillon de latex est placé dans une étuve à 100°C, jusqu'à ce que la masse d'extrait sec soit constante ;
- Leur pH, ajusté après « re-concentration » à 10.0 avec des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium (soude) et/ou acide chlorhydrique,
- Leur taille de particules et potentiel zêta, mesurés par diffusion quasi-élastique de la lumière avec le Zetasizer 3000HS (Malvern Instrument). Le diamètre des particules est donné par la valeur moyenne de la distribution en nombre de la taille des particules. Les écarts types des distributions sont inférieurs à 80 nm pour les latex « 200 », à 40nm pour les latex « 100 » et à 10nm pour le latex « 30 » (voir Figure B.1-1).

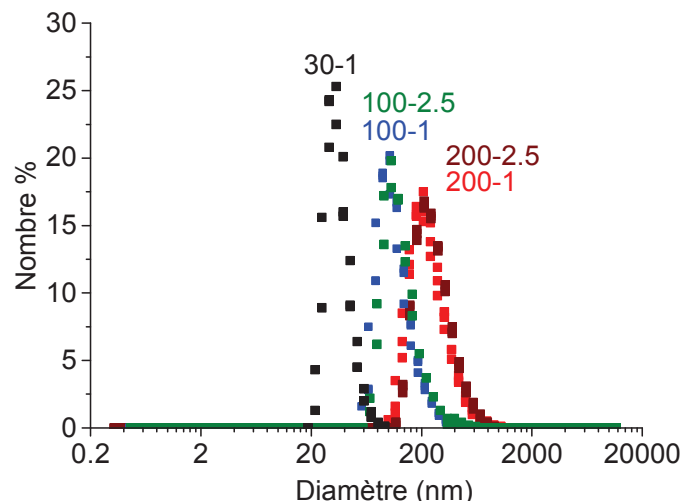


Figure B.1-1 : Distribution en taille des particules des latex modèles

-Les Tg des latex « humides » (présence d'eau) et des films secs (polymère) mesurées avec une DSC modulé Q200 TA instrument. Le programme de modulation est le suivant : modulation toutes les 60 secondes avec une amplitude de température +/- 0,318°C et une rampe de température de 2°C/min.

-Leur viscosité mesurée sur le rhéomètre Haak-Mars en configuration cône plan. La viscosité est mesurée à 25°C à contrainte imposée de 10N. Les viscosités mesurées sont comparées aux viscosités calculées par l'équation de Mooney (voir paragraphe A.1.2.7.a) avec $\phi_m=0.64$. Elles sont relativement proches.

-Leur thixotropie mesurée sur le rhéomètre Haak-Mars en configuration cône plan. La contrainte suit un schéma de rampe croissante (0.1 à 10N en 300s), de palier (10N pendant 120s) puis de rampe décroissante (10N à 0.1N en 300s). La valeur de la thixotropie est donnée par l'air sous la courbe d'hystérésis de la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$, fonction de la contrainte τ . Les mesures de thixotropie sont présentes en annexe D.3.

Le Tableau B.1-4 présente les caractéristiques des cinq latex synthétisés

Latex	Diamètre moyen des particules	Extraits secs ($\pm 0.5\%$)	Tg Polymère/Latex ($\pm 1^\circ\text{C}$)	Potentiel Zêta (pH 10.0) ($\pm 1\text{mV}$)	Viscosité de Mooney	Viscosité 25°C $\sigma = 10\text{N}$ ($\pm 0.5\text{mPa.s}$)
200-1	206 nm	25.8%	44°C/31°C	-54mV	2.9 mPa.s	2.5 mPa.s
200-2.5	209 nm	26.5%	41°C/27°C	-55mV	3.1 mPa.s	2.8 mPa.s
100-1	104 nm	25.7%	43°C/32°C	-53mV	2.9 mPa.s	3.0 mPa.s
100-2.5	106 nm	27.2%	43°C/30°C	-53mV	3.3 mPa.s	3.5 mPa.s
30-1	34nm	8.9%	45°C/-	/	/	/

Tableau B.1-4 : Caractéristiques des cinq latex synthétisés

Les latex dialysés et concentrés sont stables plusieurs mois, gardés au réfrigérateur, grâce à la forte concentration d'acide acrylique dans l'écorce des particules et au pH élevé du latex.

Les Tg des polymères sont plus élevées que les prédictions de l'équation de Fox mais ne diffèrent guère d'un latex à un autre ; les latex sont étudiés tels quels. L'extrait sec des latex a été ajusté aux alentours de 30% et non pas de 50%, comme les systèmes commerciaux, afin de faciliter leurs formulations. L'extrait sec du latex 30-1 est laissé tel quel après dialyse.

B.2 Choix des additifs et formulation

Après synthèse des latex, des additifs de formulation sont choisis pour étudier leur influence sur les mécanismes de séchage et les propriétés mécaniques des films secs. Pour simplifier les formulations, seuls cinq additifs sont étudiés :

- Un agent de coalescence
- Un co-solvant
- Un agent épaississant et dispersant
- Des pigments de dioxyde de titane TiO_2
- Un agent de réticulation

Le choix des additifs s'est d'abord porté sur ceux utilisés par la SAR, mais à défaut de connaître les molécules exactes pour certains, d'autres ont été sélectionnés dans la littérature.

B.2.1 L'agent de coalescence et le co-solvant

L'agent de coalescence sélectionné est le 2,2,4-Triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate (TexanolTM) fourni par Eastman :

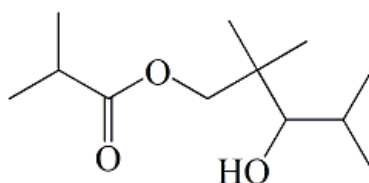


Figure B.2-1 : Le TexanolTM

C'est un des agents de coalescence le plus utilisé dans les peintures aqueuses. Ses performances sont bonnes avec tout type de liant. Avec une température d'ébullition de 254°C (pression de vapeur saturante 0.01 mmHg soit 1.3 Pa à 20°C), le TexanolTM n'est pas classé comme un composé volatil organique (COV) selon les directives européennes « Decopaint » 2004/42/EC et « Solvent Emissions ». Un composé est considéré comme COV lorsque sa température d'ébullition est inférieure à 250°C. Le Texanol est reconnu biodégradable. C'est un produit qui n'est pas classé par la commission européenne REACH (Regulation, Evaluation, Autorisation and Restrictions of Chemicals) comme présentant des risques d'être cancérigène, mutagène ou toxique. Ses principales caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	216.3
Solubilité dans l'eau à 20°C	0.1%
Pression de vapeur saturante à :	
20°C	1.3 Pa
25°C	1.7 Pa
55°C	33 Pa
Température d'ébullition	254°C
Tension de surface à 20°C	28.9 mN/m
Viscosité à 20°C	13.5 mPa/s

Tableau B.2-1 : Principales caractéristiques du TexanolTM

Le co-solvant utilisé est l'éthanol absolu ($\geq 99.8\%$ Sigma Aldrich). C'est un liquide incolore, volatile, inflammable, miscible à l'eau en toutes proportions et hygroscopique. Il possède une pression de vapeur saturante d'environ 5.8kPa à 20°C et 7.0kPa à 23°C.

B.2.2 Agent dispersant, épaississant et pigments

Les pigments de dioxyde de titane ont été fournis par Huntsman sous le nom de Tioxide[®] R-TC90. Les principales propriétés de ces pigments sont résumées dans le Tableau B.2-2.

Propriétés	Valeurs
Pourcentage de TiO ₂ (forme rutile)	94%
Traitement de surface inorganique	Alumine
Traitement de surface organique	Présent
Taille des cristaux	240 nm
Masse volumique	4.05 g/cm ³
Absorption d'huile de lin	16 cm ³ /100g pigments

Tableau B.2-2 : Principales caractéristiques des pigments Tioxide[®] R-TC90.

Le choix de l'agent dispersant s'est fait entre plusieurs candidats, le SDS (utilisé lors de la synthèse des latex), le XP 1838 (échantillon fournit par Coatex : copolymère acrylate de polyalkylene glycol et acide acrylique très faiblement chargé, de faible masse molaire, inférieur à 200kDa), le XP 1653 (même copolymère que précédemment neutralisé Na⁺) et un poly(acide acrylique) de sodium (NaPAA) de masse molaire $M_w \sim 15\ 000$ fourni par Sigma Aldrich à 35% en masse dans l'eau.

Le NaPAA est une molécule hydrophile utilisée à la fois comme agent épaississant et agent dispersant dans les cosmétiques pharmaceutiques et les peintures. A pH basique, les groupements carboxyliques le long de sa chaîne carbonée sont ionisés, le rendant parfaitement soluble dans l'eau. Il a la faculté d'absorber et de retenir un volume d'eau plusieurs fois supérieur à son propre volume. Son efficacité en tant qu'agent épaississant est directement liée au rapport de concentration entre ses groupements carboxyliques dissociés et non

dissociés. Son efficacité dépend donc du pH de l'émulsion et est maximale lorsqu'elle est proche de pH 7.

Une étude bibliographique importante a été faite sur l'utilisation du NaPAA comme dispersant du dioxyde de titane TiO₂ dans l'eau. De cette étude, on retient que de nombreux paramètres entrent en jeu dans la dispersion : la taille, la forme et le type de revêtement (inorganique, organique...) des pigments, le pH de la solution, le type et la durée d'agitation, la longueur de chaîne de l'agent dispersant NaPAA [2-6]. Malgré le grand nombre d'articles traitant le sujet, une étude poussée sur le dispersant et les pigments est tout de même nécessaire pour arriver à trouver la bonne fenêtre de dispersion parmi les paramètres cités précédemment. Dans le cadre de notre étude, le but n'est pas d'optimiser la dispersion et la stabilisation des pigments mais de trouver un agent de dispersion permettant de garder stable une suspension de pigments dans l'eau pendant au minimum 12 heures (temps global de séchage des dispersions), tout en garantissant une bonne dispersion.

Des essais de dispersion ont été réalisés avec les candidats cités à la page précédente. Ces essais ont consisté, dans un premier temps, à ajouter dans 10mL d'eau, 0.35g de dispersant sec et 12.5g de pigments Tioxide[®], le but étant d'avoir 3% de dispersant par rapport au poids total des pigments. Dans un deuxième temps, le pH a été ajusté à 10 avec des solutions NaOH de différentes molarités. L'agitation se fait avec un agitateur Ultra-Turrax[®] IKA T10 dans des tubes à essais pendant 60s. Des mesures de granulométrie sur Zetasizer 3000HS (Malvern Instrument) sont réalisées juste après agitation. L'analyse par granulométrie permet de vérifier le diamètre moyen des particules présentes en solution et la qualité de la dispersion. Les mesures de granulométrie sont renouvelées 3 jours et 5 jours après repos des solutions. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le Tableau B.2-3.

	Solution de NaPAA	Solution de SDS	Solution de XP1653	Solution de XP1838
Après agitation	423 +/-33 nm	690 +/-90 nm	288 +/-7 nm	391 +/-27 nm
Après 3 jours de repos	355 +/-22 nm	1192 +/-245 nm	254 +/-16 nm	478 +/-22 nm
Après 5 jours de repos	559 +/- 108 nm	/	310 +/-10 nm	376 +/-19 nm

Tableau B.2-3 : Mesures de taille moyenne et écart type des particules de pigments dispersées dans une solution de NaPAA, SDS, XP1653 et XP1838.

Lorsque la taille moyenne des particules de pigment est proche de 400 nm, la dispersion est considérée comme bonne. L'agitation par Ultra-Turrax[®] permet de bien disperser les pigments sauf avec le SDS. Malgré une meilleure stabilité dans le temps de la dispersion par XP1653 et XP1838, le NaPAA est notre premier choix. Il peut jouer à la fois le rôle d'agent dispersant et épaississant, sa molécule est parfaitement connue et sa stabilité dans le temps est convenable. Elle sera d'autant meilleure que le milieu sera viscosifié par d'autres additifs tels que des agents épaississants.

B.2.3 L'agent de réticulation

Les latex acryliques peuvent être facilement réticulés à température ambiante via leurs groupements carboxyliques. Les deux principaux candidats pour cette réticulation sont les agents de type carbodiimide et aziridine [7] (voir Figure B.2-2). Une recherche bibliographique a été menée pour mieux comprendre leurs mécanismes de réticulation.

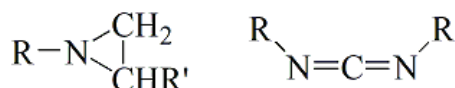


Figure B.2-2 : Les agents de réticulation de type aziridine (à gauche) et carbodiimide (à droite)

B.2.3.1 Réticulation par polyaziridine

Le premier candidat pour la réticulation est le polyaziridine. C'est dans les années 1970 que les premières études sur l'utilisation d'aziridine comme agent de réticulation ont été publiées. La réaction de réticulation illustrée par la Figure B.2-3 mène à la formation d'un ester d'amine.



Figure B.2-3 : Réaction entre une aziridine et un acide carboxylique

Cette réaction ne nécessite pas l'utilisation de catalyseurs et se fait à température ambiante. La vitesse de réaction est plus lente que celle avec un carbodiimide, elle peut toutefois être accélérée par l'utilisation de carboxylate CrIII comme catalyseur. Alors que la réaction peut prendre une journée sans catalyseur, elle ne prend qu'une minute en présence de catalyseur.

Des études sur des triaziridines montrent que ces dernières peuvent être solubles dans l'eau et leur utilisation permet d'améliorer les propriétés mécaniques et la résistance chimique de nombreux revêtements [7].

Les deux désavantages majeurs à l'utilisation d'aziridines sont leur faible stabilité à l'eau (tout comme les carbodiimides) menant à la production d'amino-alcools inactifs et leur toxicité.

B.2.3.2 Réticulation par polycarbodiimide

L'utilisation de carbodiimide est connue depuis les années 1960, bien que les études poussées sur son utilisation n'aient commencé que dans les années 1980 [7].

B.2.3.2.a Schéma réactionnel

Le schéma réactionnel entre un carbodiimide et un acide carboxylique est illustré par la figure suivante :

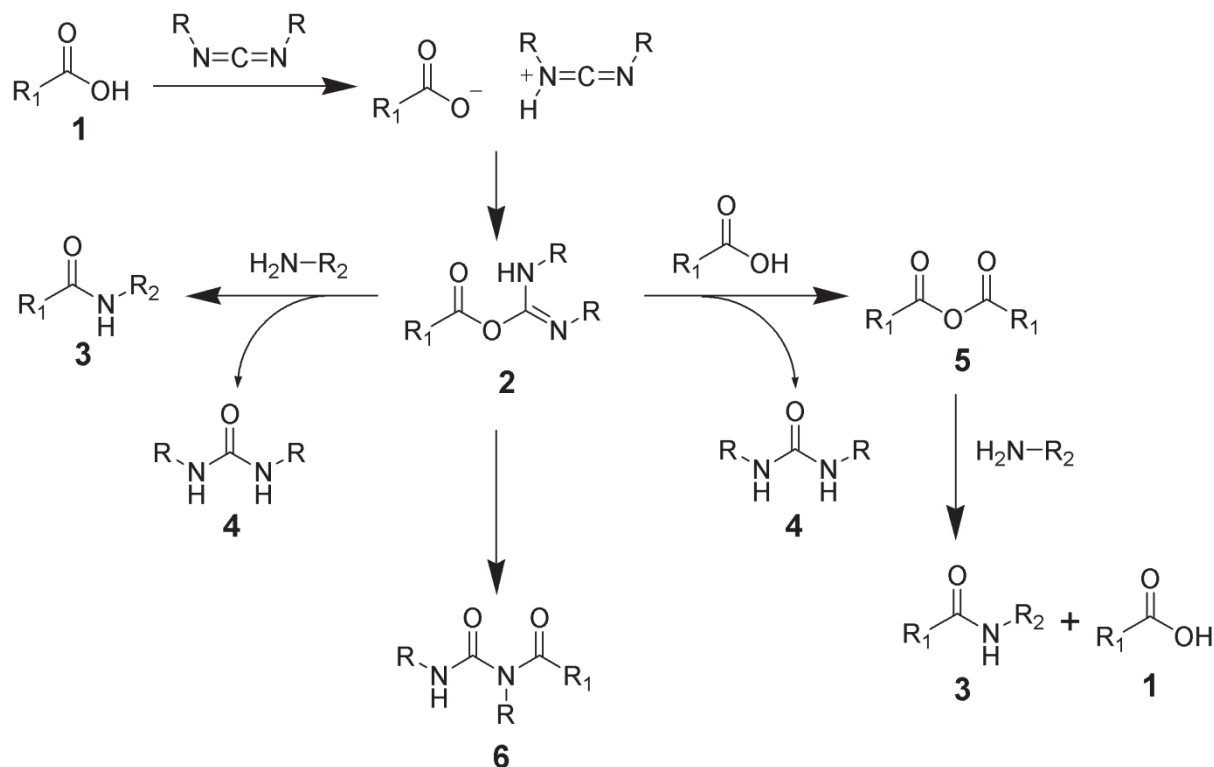


Figure B.2-4 : Schéma réactionnel entre un carbodiimide et un acide carboxylique

La réaction entre un carbodiimide et un acide carboxylique **1** mène à la formation d'un N-acylurea **6** après ré-arrangement d'un o-acylisourea **2**. Cette réaction se fait sans catalyseur, elle est en générale lente : la durée de demi-vie du 1,3-diclohexylcarbodiimide, en présence d'acide acrylique à même équivalence molaire, est de deux heures [8].

Cependant, en présence d'eau, une réaction secondaire d'hydrolyse mène à la formation d'anhydride d'acide et d'urée. En adaptant correctement les conditions de réaction, il est possible de favoriser la réaction entre le carbodiimide et l'acide carboxylique. Taylor et Basset [8] ont montré que le rapport N-acylurea / anhydride d'acide augmente lorsque la polarité du solvant est élevée, que la température augmente et en présence de base. Ils ont aussi montré qu'au-dessus de 150°C, Le N-acylurea n'est pas stable, ce qui limite l'utilisation de cette technique aux faibles températures de réticulation.

D'autres réactions secondaires peuvent avoir lieu lorsque l'intermédiaire **2** o-acylisourea réagit avec des amines primaires pour former des amides **3** et urées **4**. Cet intermédiaire peut aussi réagir avec un second groupement carboxylique **1** pour former un anhydride d'acide **5** qui peut lui même réagir avec une amine et donner un amide **3**.

L'EDC ou 1-Ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide, soluble dans l'eau, est un des carbodiimides les plus utilisés pour la réticulation en milieu aqueux entre groupements carboxyliques et amines. Afin de favoriser la formation d'amide au profit de la formation de N-acylurea, un catalyseur de type NHS (N-hydroxysuccinimide) est utilisé et ceci en condition acide.

B.2.3.2.b Réaction de réticulation de latex acrylique par l'utilisation de polycarbodiimides :

Pham et Winnik [9] ont étudié la réticulation de latex acrylique possédant des groupements acide acrylique via l'utilisation de carbodiimides multifonctionnels (polycarbodiimide) (voir Figure B.2-5). Ils ont comparé la vitesse de réticulation entre groupements réactifs vis-à-vis de la vitesse d'interdiffusion des chaînes de polymère durant l'étape de coalescence du latex. Ils ont montré qu'une température de recuit élevée, ainsi qu'un faible nombre de groupements carboxyliques et carbodiimides fonctionnels favorisaient l'interdiffusion des chaînes de polymère vis-à-vis de la réticulation.

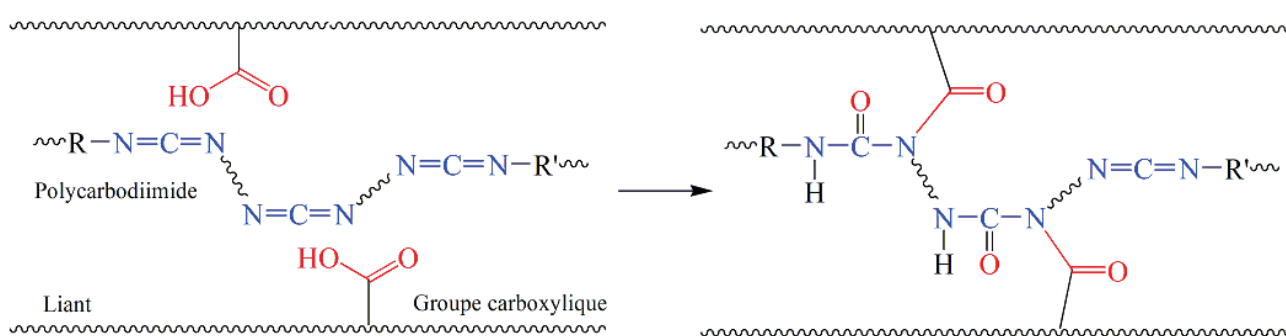


Figure B.2-5 : Illustration de la réticulation de latex acrylique possédant des groupements acide acrylique par un polycarbodiimide

Les émulsions contenant des acides acryliques et des carbodiimides multifonctionnels mènent à la formation de films possédant de meilleures propriétés mécaniques [8, 10, 11]. En effet, les réactions de réticulation diminuent le nombre de groupements carboxyliques dans le film et le rendent moins hydrophile. En augmentant l'encombrement stérique du carbodiimide multifonctionnel, il est possible de ralentir la réaction de réticulation et d'avoir des mélanges stables sur plusieurs heures, par exemple jusqu'à 12 heures, en utilisant des polycarbodiimides aromatiques [10].

L'utilisation de polycarbodiimide dans des émulsions acryliques est délicate ; à pH inférieur à 11, la réaction secondaire d'hydrolyse est trop importante, tandis qu'à pH inférieur à 9, ils réagissent avec les groupements carboxyliques, plus ou moins vite selon l'encombrement stérique. La durée de stabilité du mélange est étroitement liée au pH du mélange. Nakjima et Ikada [12] ont montré que le pH optimal pour la formation de l'intermédiaire o-acylisourea est légèrement acide, autour de 3.5-4.5. Et qu'un excès de groupements carbodiimides par rapport au nombre de groupements carboxyliques présents favorise la production de N-acylurea.

Les polycarbodiimides sont des composés non toxiques, facilement synthétisables à partir d'isocyanate. Des polycarbodiimides sont trouvés commercialement, c'est le cas pour le XL-702 de Picassian, étudié par Posthumus et al.[13] sur des latex uréthane.

Le composé XL-702 est sélectionné comme agent de réticulation pour nos études. Les principales caractéristiques de ce produit sont présentées dans le tableau suivant :

Propriétés	Valeurs
Apparence	liquide jaune transparent
Taux de solide / eau	40%
Viscosité	70-300 mPa.s
pH	11.5
Contenu en solvant organique	0

Tableau B.2-4 : Principales caractéristiques du polycarbodiimide soluble dans l'eau XL 702 de Picassian

B.2.4 Les formulations

Après le choix des additifs, les formulations sont réalisées de manière à étudier les paramètres clés identifiés dans la littérature, pouvant jouer sur la vitesse de séchage.

Pour étudier la nature du liant (% d'acide acrylique), la taille et la distribution en taille des particules, les latex « modèles » sont utilisés tels quels. Les principales caractéristiques de ces latex ont été présentées dans le Tableau B.1-4.

Pour étudier l'influence des additifs de formulation, notre latex de référence 200-1 a été formulé petit à petit avec les additifs choisis précédemment. Ces formulations sont réalisées avec 5-10g de latex, elles sont agitées avec un agitateur magnétique pendant 5 min. L'agitation par Ultra-Turrax[®] n'est utilisée que lors de l'ajout des pigments. La durée d'agitation ne dépasse pas les 60 s car la solution s'échauffe au-delà, ce qui peut entraîner sa déstabilisation. Des mesures de tailles de particules ont permis de vérifier la stabilité des dispersions après passage dans l'Ultra-Turrax[®]. L'agitation se fait toujours dans des contenants identiques permettant une reproductibilité des conditions de mélange entre les formulations.

Les formulations étudiées sont les suivantes :

- 200-1+Texanol
- 200-1+10%Texanol+EtOH
- 200-1+10%Texanol+NaPAA
- 200-1+10%Texanol+NaPAA+Tioxyde R-TC90
- 200-1+10%Texanol+XL702

Les additifs sont étudiés un à un avec le latex. Seul le Texanol est utilisé dans chaque formulation car il permet la filmification du latex. Lors de l'ajout des autres additifs, la concentration de Texanol est fixée à 10% de l'extrait sec du latex. Les pigments ne sont pas étudiés seul car ils doivent être dispersés et stabilisés par NaPAA.

Chaque additif est étudié pour différentes concentrations massiques dans le latex. Les concentrations utilisées à chaque formulation sont données dans le Tableau B.2-5, elles sont exprimées en pourcentage par rapport à l'extrait sec du latex.

Additifs	Nom	Concentration massique de l'additif sec par rapport à l'extrait sec du latex
Agent de coalescence	Texanol	6%, 10% et 33.3%
Co-solvant	Ethanol	5%, 10% et 25%
Agent dispersant et épaississant	NaPAA	0.5%, 1% et 1.5%
Pigments	Tioxide R-TC90	55%, 100% et 300%
Agent de réticulation	XL702	1%, 2% et 3%

Tableau B.2-5 : Concentration massique des additifs s dans les formulations.

Dans les formulations, le Texanol est toujours ajouté en dernier et les pigments sont toujours ajoutés après le dispersant NaPAA. Le pH a tendance à diminuer après l'addition du dispersant, il est donc contrôlé et, si nécessaire, réajusté à 10.0.

La formulation avec l'agent de réticulation est particulière. Elle se fait avec le latex 200-1 dialysé et reconcentré mais dont le pH n'a pas encore été ajusté à 10.0. Le pH va d'abord être ajusté à 4.0 avec des solutions d'acide chlorhydrique de différentes concentrations, puis à 11.0 avec des solutions ammoniacales de différentes concentrations. Le réticulant XL702 est ajouté une fois le pH 11.0 atteint. Un pH initial de 11.0 permet d'éviter l'hydrolyse immédiate des polycarbodiimides. Pendant le séchage, l'ammoniaque, base très volatile, va quitter le film rapidement ce qui va entraîner une chute du pH. Celui-ci va se rapprocher de 4.0 (pH du latex) et favoriser la réaction de réticulation. Les formulations avec l'agent de réticulation XL702 sont utilisées le jour même et jamais réutilisées le lendemain afin d'être sûr d'éviter l'hydrolyse du réticulant par diminution du pH des solutions pendant la nuit.

Pour les pigments, le latex 200-1 est dilué au préalable afin d'avoir le même extrait sec final. Après dilution, le NaPAA est ajouté à raison de 0.5% par rapport au poids total de l'eau, le pH est ajusté à 10, et enfin les pigments complètent la formulation avant agitation par Ultra-Turrax[®]. Avec une concentration de 0.5%NaPAA dans l'eau, on s'assure une viscosité identique et une concentration minimale de 3% de dispersant par rapport au poids total des pigments.

Les proportions choisies des additifs sont liées à celles utilisées par la SAR. Les caractéristiques plus précises des formulations, comme la Tg, la CPV, les concentrations dans l'eau, les viscosités... seront données au début de chaque étude. Ces caractéristiques sont mesurées de la même manière, avec les mêmes équipements et méthodes que pour les latex « modèles ».

B.3 Etude du séchage

Un montage expérimental original a été mis en place pour étudier le séchage des latex. Ce montage permet de suivre le séchage par gravimétrie, à l'aide de caméras, et d'une technique innovante basée sur la diffusion multiple de la lumière, le tout en simultané (voir Figure B.3-1) :

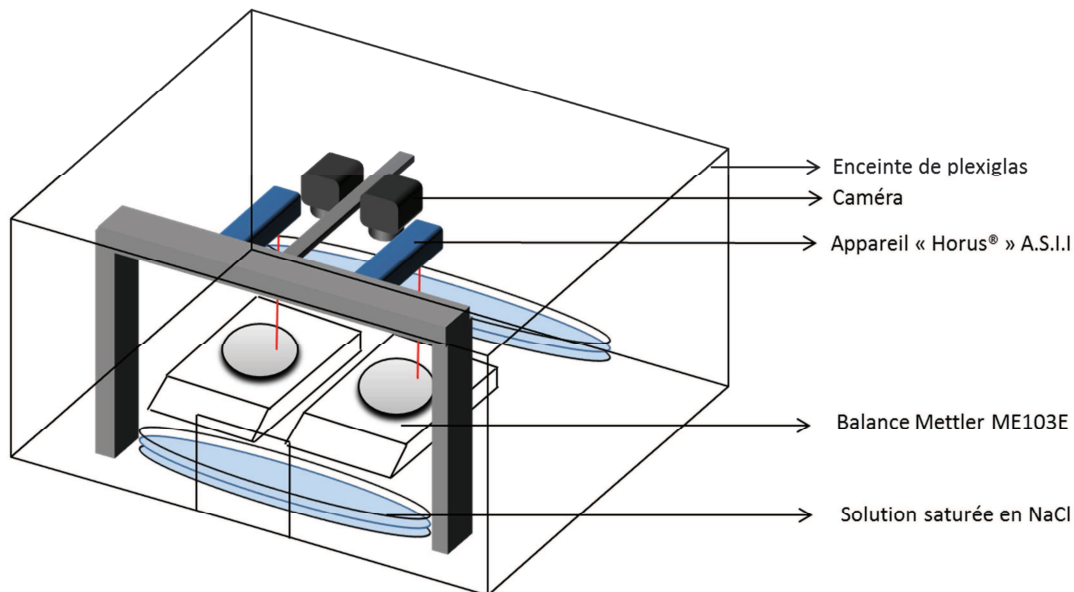


Figure B.3-1 : Schéma du montage expérimental de l'étude du séchage

Nous montrerons dans le chapitre C3, que la technique innovante appelée « Adaptive Speckle Interferometry Imaging » A.S.I.I permet de comparer les vitesses de convection des particules en cours de séchage. La présentation de cette technique, ainsi que l'analyse des résultats, aurait pu figurer dans ce chapitre mais, faisant l'objet d'une publication, nous avons décidé d'en faire un chapitre séparé. Les films secs ont été observés par microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage.

B.3.1 Etude par gravimétrie

L'étude par gravimétrie consiste à suivre pendant le séchage l'évolution de la masse d'échantillons de latex formulé déposés sur lame de verre. L'étude se fait en atmosphère statique, contrôlée en température et humidité relative.

Les essais ont lieu dans une enceinte de plexiglas fermée possédant une porte étanche. La température est contrôlée par le système de climatisation de la pièce où se trouve l'enceinte. L'humidité relative est maintenue à 75% par l'ajout de solutions saturées en NaCl dans des cristallisoirs. Nous avons choisi de travailler à forte humidité pour se mettre dans des conditions extrêmes, ralentir les mécanismes de séchage et mieux les observer.

La masse est enregistrée au cours du temps via l'acquisition sur un ordinateur des données numériques envoyées par une balance Mettler ME103E de précision 0,001g.

L'acquisition se fait via le DOS de l'ordinateur par un programme « fait main » réalisé à l'ICS. Le programme permet de choisir l'intervalle de temps entre deux mesures. Celui-ci est choisi égal à 10 secondes. Une sonde de température et d'humidité relative portable avec interface USB (dataloger LOG32) est mise dans l'enceinte afin d'enregistrer toutes les 10 secondes les variations de température et d'humidité relative (précision 1°C et 3%HR).

1 mL d'échantillon de latex formulé est déposé à l'aide d'une micropipette sur une lame de verre de microscope de dimension 76x26mm (Lame Porte-Objet Roth). La lame est préalablement traitée une nuit dans de l'acide sulfurique concentré, puis stockée dans l'éthanol avant d'être séchée au diazote. Ce traitement améliore l'hydrophilie de la lame de verre. L'étalement des solutions déposées est plus aisé, plus uniforme et ne nécessite aucune application mécanique pouvant perturber le séchage. Le dépôt de l'échantillon sur la lame de verre se fait directement sur la balance dans l'enceinte. La planéité du plateau de la balance est contrôlée au préalable à l'aide d'un niveau à bulle de plus grande précision (0.05mm/m en X et Y) que celui déjà présent sur l'appareil.

La surface d'étalement de l'échantillon est contrôlée par un cadre de Téflon sur la lame de verre (voir Figure B.3-2). Ce cadre, de quelques micromètres d'épaisseur, est déposé avec un aérosol à base de Téflon (Sprayflon Plus 3®). Le Téflon hydrophobe arrête l'étalement de la solution sur la lame de verre. Les surfaces de séchage sont ainsi identiques entre chaque échantillon. L'épaisseur initiale déposée fait en moyenne 770 µm pour une surface rectangulaire de 13cm².

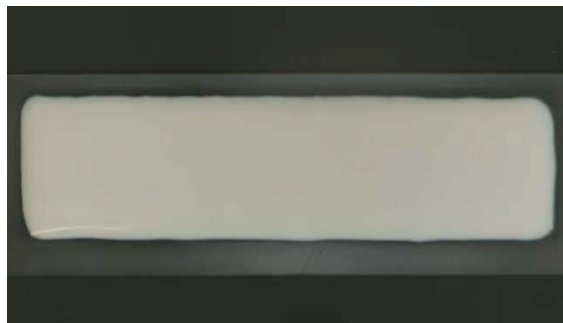


Figure B.3-2 : Image, vue du dessus, d'un latex 200-1 déposé sur une lame de verre avec un cadre de Téflon.

On considère que les particules se déposent au bord du film, dès le début du séchage, et viennent former un « pied de séchage » (voir Figure B.3-3). Dans ce cas la présence de Téflon ne modifie pas l'angle de contact entre le latex et son support, puisque l'angle de contact est celui formé entre le latex « humide » et le film déjà « sec ».

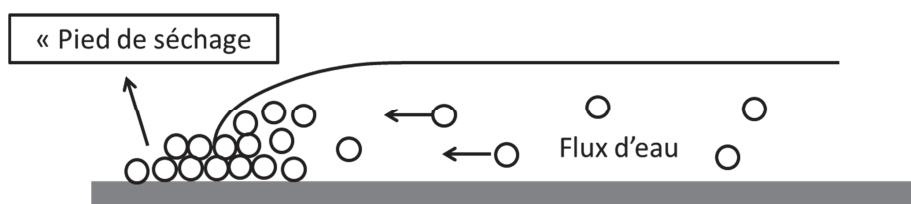


Figure B.3-3 : Illustration de la notion de « pied de séchage »

Pour des raisons de reproductibilité, les échantillons étudiés sont comparés deux à deux en utilisant deux balances Mettler ME103E mises en parallèle dans l'enceinte en plexiglas. Après séchage, les films sont gardés à 75%HR et 23°C dans une seconde enceinte fermée.

Les données brutes de gravimétrie donnent l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps. Par la suite on s'intéresse plutôt à la perte de masse au cours du temps, exprimée en pourcentage vis-à-vis de la masse initiale de latex ou vis-à-vis de la quantité d'espèces volatiles (eau et Texanol) initiale.

B.3.2 Traitement d'images

La mesure de gravimétrie est suivie à l'aide de deux caméras numériques placées dans l'enceinte, au-dessus des deux balances. Une photo de chaque film est prise toutes les 80 secondes jusqu'à l'arrêt de la mesure de gravimétrie. Pour améliorer le contraste des photos, du papier Canson noir est préalablement mis entre les lames de verre et les plateaux des balances.

Les images du film en cours de séchage sont analysées avec le logiciel de traitement d'images ImageJ. Après conversion en fichier .AVI (codage en MJPEG) la pile d'images est passée en niveau de gris et travaillée (coupage, contraste, seuillage, nettoyage, création de masque, détection des bords...) afin d'avoir accès aux aires humides de séchage et à l'avancée des fronts de séchage que l'on peut voir sur la Figure B.3-4. La démarche, longue et fastidieuse, du traitement d'images à l'aide de macros sur ImageJ, est adaptée à chaque pile d'images en fonction de la qualité des images.

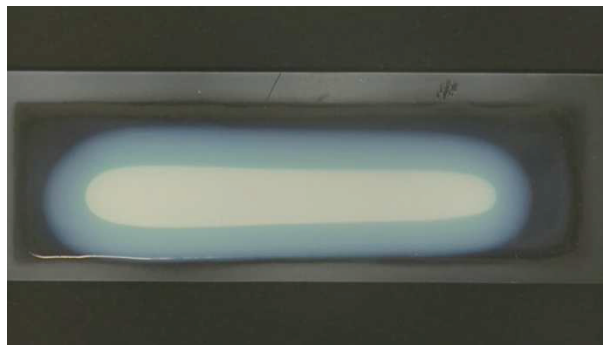


Figure B.3-4 : Image, vue de dessus, d'un latex avec Texanol en cours de séchage

B.3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La déformation des particules dans le film de latex sec est évaluée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi SU 8010. Pour observer les films de latex dans leur épaisseur, le long d'une coupe transversale, un porte échantillon spécifique a été usiné à l'institut Charles Sadron. Un morceau du film de latex est tout d'abord fixé sur le porte échantillon puis rapidement plongé dans de l'azote liquide (Quorum PT 3010T). Après introduction dans la chambre de préparation, une coupe transversale est réalisée sous vide et à froid avec une lame de rasoir. L'échantillon est ensuite métallisé avec une fine couche d'or et introduit dans le microscope. Les observations se font à faibles températures et à 1 ou 10 kV selon les problèmes d'accumulation de charges à la surface des échantillons.

B.4 Etude des propriétés mécaniques

Après séchage, le profil des films secs est observé par profilométrie tactile. Les propriétés mécaniques des films secs sont contrôlées par des essais de frottement à l'aide d'un tribomètre tandis que les propriétés viscoélastiques des films secs sont mesurées avec un rhéomètre piézoélectrique et une machine de traction-compression. Des rappels sur les notions de tribologie et de viscoélasticité sont faits dans ce chapitre et le détail du fonctionnement des appareils est précisé.

B.4.1 Profilométrie

L'étude du profil des films secs s'effectue avec un Rugosimètre tactile Akilog. La pointe du profilomètre balaye la surface analysée en X avec un pas de $100\mu\text{m}$ sur 240 points et en Y avec un pas de $100\mu\text{m}$ sur quelques dizaines de points.

Les tests de frottement doivent se faire à épaisseur constante (à plus ou moins 15% près) pour être comparable. Le film sec de latex avec Texanol présente généralement une fissure centrale (voir Figure B.4-1) et une surépaisseur aux bords [14]. Des mesures de profilométrie sont donc réalisées au préalable des tests de frottement afin de repérer les zones planes de couleur verte sur la figure.

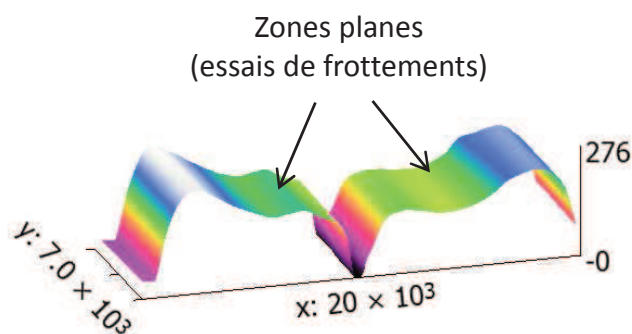


Figure B.4-1 : Profil 3D d'un film avec Texanol (les valeurs sont en μm).

Les mesures de frottement se font parallèles à la fissure centrale dans les zones planes d'épaisseur $200\pm 20\mu\text{m}$, identifiées précédemment.

B.4.2 Mesures de tribologie

B.4.2.1 Rappel sur les notions de frottement

La tribologie est l'étude des phénomènes susceptibles de se produire entre deux systèmes matériels en contact, animés de mouvements relatifs. Elle englobe les notions de frottement, usure et lubrification.

La force appliquée sur un objet reposant sur une surface plane possède une composante normale F_N . Si l'objet est animé d'une vitesse de déplacement alors une composante tangentielle F_t (voir Figure B.4-2) est ajoutée. Dorénavant ces composantes

seront appelées force normale F_N et force tangentielle F_t . Le frottement d'une manière générale, peut être considéré comme une dissipation d'énergie induite par la force tangentielle F_t nécessaire pour assurer le mouvement entre les deux solides, l'objet et la surface.

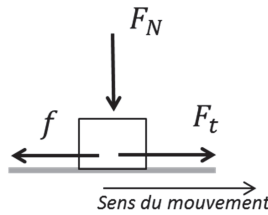


Figure B.4-2 : Contact entre un objet solide et une surface plane.

La force de frottement solide f est établie comme la résistance au mouvement relatif qui existe entre les deux solides. C'est une force opposée au mouvement. Elle dépend de la force normale F_N , de la vitesse de glissement, des propriétés des deux matériaux en contact et des conditions de surface et d'interface.

Les lois classiques du frottement solide furent établies par les physiciens français Amontons au 17^{ème} siècle et Coulomb au 18^{ème} siècle :

- L'intensité de la force de frottement ne dépend pas de l'aire de contact.
- La force de frottement qui s'oppose au glissement est proportionnelle à la force normale.
- La force de frottement est indépendante de la vitesse de glissement, une fois le mouvement commencé.

Ces lois, vérifiées uniquement pour des cas particuliers, se formulent par les relations :

$$|f| = \mu_{app} N$$

$$\mu_{app} = F_t / F_N$$

Avec $|f|$ l'intensité de la force de frottement

μ_{app} le coefficient de frottement apparent, c'est une constante

N le poids apparent de l'objet

- **Frottement sur polymères**

Pour les polymères viscoélastiques les lois classiques de frottement sont rarement respectées :

-L'intensité de la force de frottement dépend de l'aire de contact. La souplesse des polymères viscoélastiques et des élastomères leur permet d'épouser la quasi-totalité de la surface du « frotteur » solide. L'aire réelle de contact est alors très proche, voir plus grande, que l'aire de contact apparent entre les deux solides. Schallamach [15] a montré que, dans ce cas, l'indépendance de cette aire de contact avec la force de frottement n'est plus vérifiée.

-La force de frottement n'est pas proportionnelle à la charge normale, le coefficient de frottement n'est pas constant. En général un changement de pente s'opère lorsque la charge

normale augmente. Ce changement correspond à la transition du domaine élastique au domaine plastique du polymère [16].

-La force de frottement est dépendante de la vitesse de glissement, une fois le mouvement commencé. En effet, la résistance à l'avancement est directement reliée aux propriétés viscoélastiques du polymère.

- **Frottement apparent et frottement vrai**

A l'échelle macroscopique, l'aire de contact entre les deux solides est lisse et continue. Le frottement apparent est donné par le rapport de la force tangentielle sur la force normale, il peut être décomposé en deux parties, un terme adhésif (frottement vrai) et un terme de déformation englobant les effets de la viscosité et de la plasticité :

$$\mu_{app} = \mu_{adhésion} + \mu_{déformation} = \mu_{adhésion} + (\mu_{viscosité} + \mu_{plasticité})$$

Lors d'un glissement d'un solide sur une surface sans déplacement de matière, le frottement apparent et le frottement vrai sont identiques. Le coefficient de frottement, dans un glissement sec (sans lubrification), est affecté par un nombre important de paramètres et a peu de signification sans une définition précise des conditions de frottements (force normale, vitesse de glissement et/ou température, nature et rugosité de la surface des matériaux en contact).

B.4.2.2 Tribomètre « Micro-Visio-Scratch » (MVS)

Les tests de frottement sont effectués sur MicroVisioScratch. C'est un tribomètre développé au sein de l'équipe Physique-Mécanique et Tribologie des Polymères de l'Institut Charles Sadron en 1997 [17]. La Figure B.4-3 montre une représentation schématique de l'appareil.

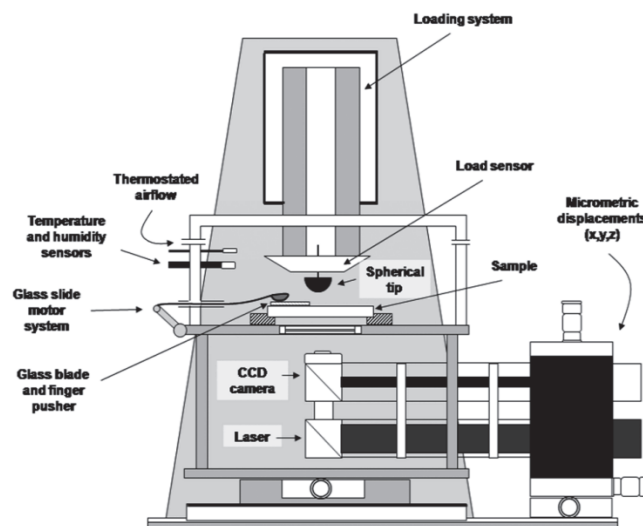


Figure B.4-3 : Représentation schématique du dispositif expérimental de micro-rayure/frottement « MicroVisioScratch » [18]

Le MicroVisioScratch (MVS) est un appareil de rayure équipé d'une caméra destinée à visualiser le contact in situ lors des essais. Il est constitué d'une table motorisée supportant une enceinte thermique contenant l'échantillon. La force normale est appliquée sur un indenteur immobile, au-dessous de l'enceinte est placée une caméra permettant d'avoir à tout instant une vision du contact à travers l'échantillon. Celui-ci doit être transparent. L'indenteur est une pointe de géométrie connue, plus rigide que le matériau testé. Un dispositif annexe permet de contrôler l'humidité de l'enceinte durant l'essai.

La gamme de force normale F_N applicable s'étend de 0.01 N à 25 N. La vitesse de déplacement est réglable, de 1 $\mu\text{m/s}$ à 15 mm/s et la température des essais peut varier de -60°C à 90°C . Tous ces paramètres sont contrôlés et mesurés via un ordinateur et un logiciel développé dans l'équipe. Les données récupérées sont l'aire de contact, la géométrie du contact et du sillon, ainsi que la force tangentielle F_t . La géométrie du contact nous indique le type de déformation subie par le matériau. Ces déformations peuvent être plastiques, élastiques, élastoplastiques viscoélastiques...

Les notions de plasticité et d'élasticité sont indépendantes du temps. Dans les premiers travaux de Gauthier et al.[17, 19] ainsi que Lafaye et al [20-22] sur le MVS, la plasticité a été caractérisée par la forme du contact. Celle-ci est symétrique dans le cas d'un contact élastique et tendra vers une dissymétrie importante pour un contact plastique. L'angle de retour ω , illustré sur la Figure B.4-4, traduit la plasticité du contact. Pour $\omega = 0^\circ$ la déformation est complètement plastique, lorsque $\omega = 90^\circ$ la déformation est complètement élastique. Entre 0° et 90° la déformation est de type élastoplastique.

La viscosité est un phénomène temporel, différent du vieillissement physique (changement de structure du matériau). On parle de déformations viscoélastiques lorsque le sillon laissé après le passage de l'indenteur se referme dans le temps, une fois le matériau au repos.

Les notions de déformations élastiques, plastiques et viscoélastiques sont présentées de manière plus précise dans le paragraphe B.4.4 portant sur les tests en traction.

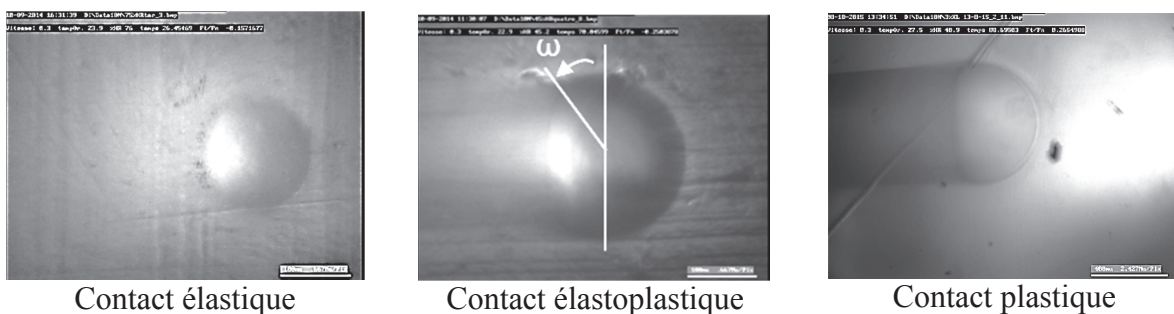


Figure B.4-4 : Exemple de formes contacts possibles entre un indenteur sphérique en verre et un film sec de latex

L'aire de contact, et la force tangentielle permettent de calculer un certain nombre de paramètres tels que :

-Le coefficient de frottement apparent : $\mu_{app} = \frac{F_t}{F_N}$

-La pression moyenne de contact : $p_m = \frac{F_N}{A_c}$ avec A_c aire de contact

-La déformation moyenne : $\varepsilon_m = 0.2 \frac{a_c}{\sqrt{R^2 + a_c^2}}$ [23] avec R rayon de l'indenteur sphérique et a_c rayon de l'aire de contact.

-La vitesse de déformation moyenne : $\dot{\varepsilon} = \frac{V}{2a_c}$ avec V vitesse de déplacement de l'échantillon.

-Le confinement : $c = \frac{h}{e}$ avec $h = R - \sqrt{R^2 - a_c^2}$, l'enfoncement de l'indenteur dans le film et e l'épaisseur du film, illustré dans la Figure B.4-5.

-L'angle de retour ω (variant entre 0° et 90°) traduisant la plasticité du contact.

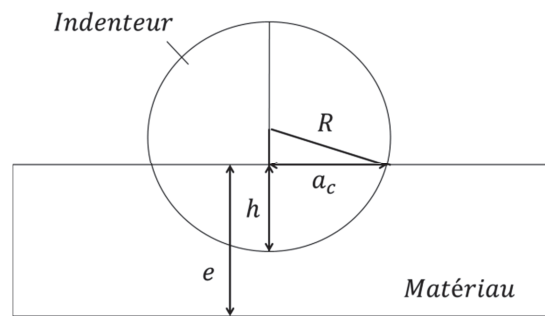


Figure B.4-5 : Schéma illustrant l'enfoncement d'un indenteur sphérique dans un matériau.

B.4.2.3 Etude préliminaire : pilotage en déformation ou en confinement et choix de la taille des indenteurs

Les essais de frottement sur matériaux de polymère en couches minces peuvent être pilotés en déformation ou en confinement.

Dans le cas d'une couche mince, rigide, déposée sur un support souple, ($E_{couche} > E_{support}$ et $\sigma_{y,couche} > \sigma_{y,support}$ avec E module de Young et σ_y limite d'élasticité : voir paragraphe B.4.4) la contrainte subie par la couche peut se propager de manière élastique jusqu'au support. Le support étant plus souple, avec une limite d'élasticité plus faible, il peut en l'occurrence rentrer en plasticité. Ce faisant, la réponse mécanique du système est pilotée par la déformation du support.

Lorsqu'une couche mince souple est posée sur un support rigide ($E_{support} > E_{couche}$ et $\sigma_{y,support} > \sigma_{y,couche}$), la déformation réelle observée par le matériau confiné est supérieure à celle estimée pour un système semi-infini homogène. En effet, son confinement entre l'indenteur et le support rigide restreint la majorité de la déformation à la couche et

l'augmente par rapport à la déformation moyenne calculée pour un contact Hertzien. Le confinement du polymère entre deux surfaces rigides provoque l'apparition d'une plasticité prématurée dans le matériau de la couche.

Les deux films 200-1 et 200-1+10%Texanol servent de références dans l'ensemble de l'étude des propriétés mécaniques. Expérimentalement, des essais de frottement ont été conduits sur ces deux systèmes. La Figure B.4-6 décrit les résultats mécaniques (μ_{app} , p_m) pour des essais réalisés avec des indenteurs de tailles différentes ($R = 500 \mu\text{m}$ et $R = 2000 \mu\text{m}$). Les graphiques (a) et (c) expriment μ_{app} et p_m en fonction de la déformation moyenne, tandis que les graphiques (b) et (d) sont exprimés en fonction du confinement du film. Sur ce dernier graphique, une transition de comportement du film avec Texanol est indiquée à $\sim 10\%$ de confinement.

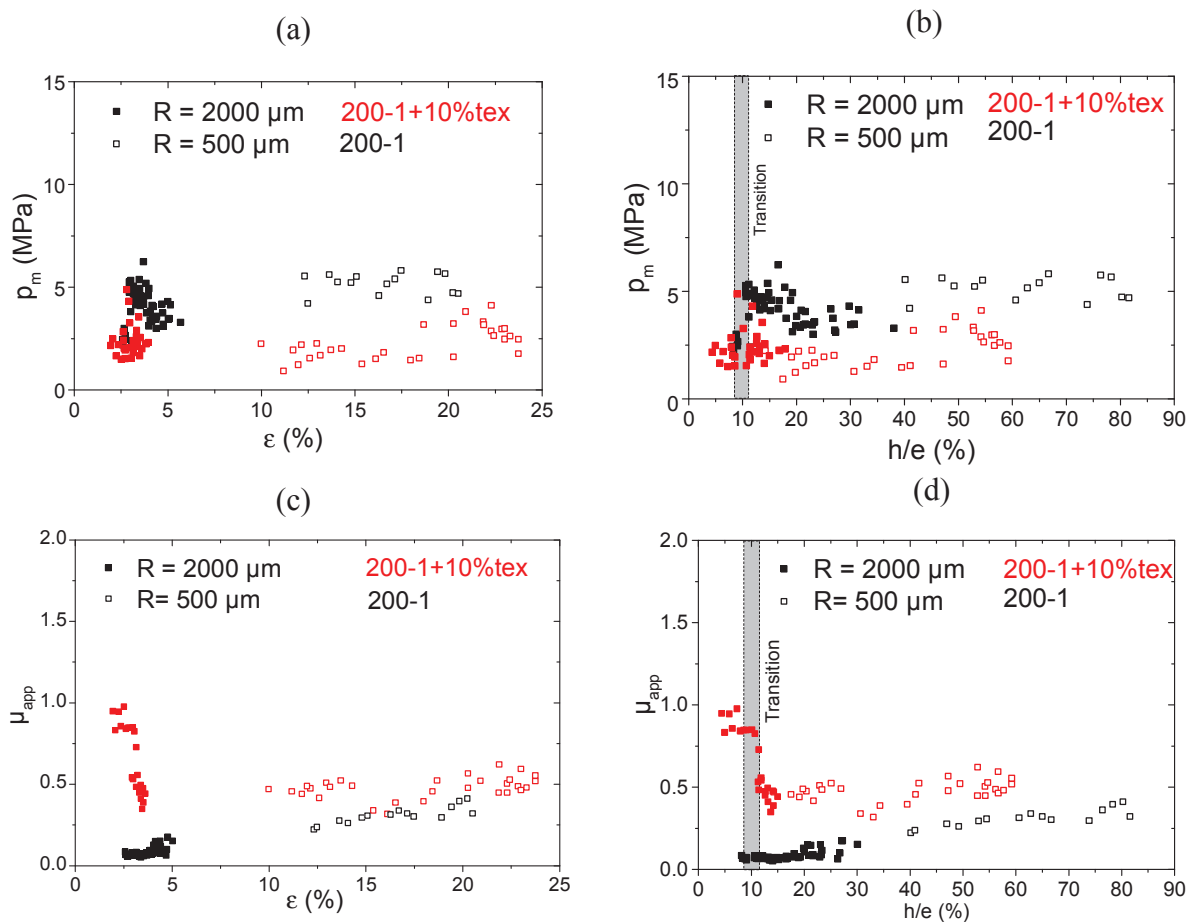


Figure B.4-6 : Pression moyenne de contact et frottement apparent en fonction de la déformation moyenne (a) et (c) et du confinement (b) et (d) pour des indenteurs saphir $R=2000 \mu\text{m}$ et verre $R=500 \mu\text{m}$. Les essais sont réalisés sur un film 200-1 avec 10%Texanol et sans Texanol

Dans (a) et (c) une discontinuité est observée entre les résultats obtenus avec les indenteurs $R = 500 \mu\text{m}$ et $R = 2000 \mu\text{m}$. Cette discontinuité provient du fait que l'amplitude de déformation dans le film n'est pas la même selon l'indenteur. Sous l'indenteur $R = 500 \mu\text{m}$, le champ de déformation est petit et localisé, tandis que sous l'indenteur

$R = 2000 \mu\text{m}$ le champ de déformation est plus vaste. Pour un même confinement, la restriction de ces champs entre l'indenteur et le support rigide est donc plus ou moins prononcée et les déformations résultantes sont différentes.

Lorsque les résultats sont exprimés en fonction du confinement (graphiques (b) et (c)) h/e , la discontinuité entre les indenteurs $R=500 \mu\text{m}$ et $R=2000 \mu\text{m}$ est significativement diminuée. Cette étude préliminaire indique clairement que les essais de frottement sur les films sont majoritairement influencés par le confinement de la couche et non la déformation. Les résultats des essais de frottement seront donc présentés en fonction du confinement des films.

Un deuxième point important à souligner dans cette étude préliminaire est l'existence d'une transition facilement observable pour le 200-1 avec Texanol (voir Figure B.4-6 (d)). Le graphique (b) de la Figure B.4-6 indique que les pressions moyennes sont plus faibles avec Texanol, le film est donc plus souple. Dans ce cas, la transition est attribuée à l'effet du support (lame de verre) : le frottement apparent diminue par l'influence directe de la présence du support rigide. Cette transition à 10% de confinement est habituellement vue en nanoindentation [24] mais elle existe aussi en frottement. L'influence du support est surtout visible sur le film avec Texanol, car celui-ci est beaucoup plus souple que le film sans Texanol. Le frottement s'effectuera donc avec un indenteur $R = 500 \mu\text{m}$ pour les films sans Texanol car l'effet du support est faible. Par contre, les essais de frottement sur les films formulés avec du Texanol s'effectueront avec un indenteur $R = 2000 \mu\text{m}$ qui limitera le confinement à $\sim 15\%$. De 0 à 15% de confinement l'effet du support est limité et les comparaisons entre les échantillons seront plus aisées.

Les différences de comportement entre les deux références 200-1 et 200-1+10%Tex (voir Figure B.4-6) seront explicitées dans le chapitre C.4.

B.4.2.4 Protocole expérimental

- **Etude de la sensibilité des films à l'humidité**

Une première étude consiste à tester la sensibilité des films 200-1 aux conditions climatiques, plus particulièrement à l'humidité relative.

Les films 200-1 sont pressés et chauffés à l'aide d'une presse chauffante ($100 \text{ }^\circ\text{C}$ à 1 bar) pour former des films continus. Ils sont ensuite conditionnés pendant 48 heures minimum à différentes humidités relatives. Ce conditionnement s'effectue dans des dessiccateurs contenant des solutions saturées en sels ou des billes de silice préalablement déshydratées. Les humidités relatives correspondant à chaque sel sont mesurées à l'aide d'une sonde d'humidité relative portable avec interface USB (datalogger LOG32). Les humidités sont données à plus ou moins 2% à 23°C :

Solution saturée de NaCl -----75% HR
 Solution saturée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ----- 60% HR
 Solution saturée de MgCl_2 ----- 45% HR
 Solution saturée de LiCl_2 ----- 20% HR
 Billes de silice déshydratées----- 10% HR

Les essais de frottement ont lieu aux mêmes humidités relatives que celles du conditionnement des échantillons à 23°C. Ils sont réalisés en paliers de forces, c'est-à-dire que la force normale croît par paliers linéairement distribués (15 paliers de forces avec F_N variant de 0 à 9 N). La course sur chaque palier est de 2 mm. La vitesse de frottement est constante et vaut 0.3 mm/s. Le frottement s'effectue entre indenteur sphérique en verre de rayon 500 μm et le film à température ambiante et humidité relative contrôlée. Trois essais minimum sont réalisés par humidité relative.

- **Etude des films secs issus des latex formulé avec les additifs**

Après leur séchage, les films de latex formulé sont gardés à 75% HR et 23 °C. On parle alors de vieillissement des films de latex. L'âge des films est donné par rapport au jour de dépôt sur la lame de verre. C'est-à-dire qu'un film âgé d'un jour est un film tout juste sec.

Dans la deuxième étude tribologique, les essais de frottement se font à 23 °C et à 75% d'humidité relative. Les essais sont réalisés en palier de force normale (10 paliers avec F_N linéairement distribué entre 0 et 6 N) sur des films ayant des âges identiques ou différents. La course sur chaque palier est de 2mm. La vitesse de frottement est constante et vaut 0.3mm/s. Trois essais minimum sont réalisés pour chaque film formulé.

Le frottement s'effectue avec un indenteur saphir de rayon 2000 μm pour les latex avec Texanol, NaPAA et XL702. Un indenteur en verre plus petit de rayon 500 μm est utilisée pour les latex avec EtOH car les différences étaient trop faibles et difficilement observables avec l'indenteur saphir $R = 2000 \mu\text{m}$. Lorsque les latex sont pigmentés, un indenteur saphir de rayon 4660 μm est utilisé. Le film étant opaque, la vision ne se fait plus à travers l'échantillon mais à travers l'indenteur qui doit être suffisamment grand pour cela. Dans le chapitre C.4, seulement des résultats obtenus avec des indenteurs identiques seront comparés.

Le film 200-1 formulé avec 33% de Texanol ne supporte pas l'essai de frottement ; le film est complètement arraché au passage de l'indenteur. Pour compléter l'étude du Texanol, un latex 200-1 est formulé avec 8% de Texanol par rapport à son extrait sec. Le séchage se fait de la même manière que les formulations, sur lame de verre à 75% HR et 23 °C.

B.4.3 Mesures des propriétés viscoélastiques

Le but de l'étude rhéologique est de comparer les modules de conservation et de perte des films secs issus des formulations avec Texanol vis-à-vis de celles sans Texanol. Ces études complètent les études de frottement réalisées préalablement.

B.4.3.1 Rappels sur les notions de viscoélasticité :

Il existe plusieurs modes de sollicitation d'un matériau, tels que la traction-compression ou encore le cisaillement (voir Figure B.4-7).

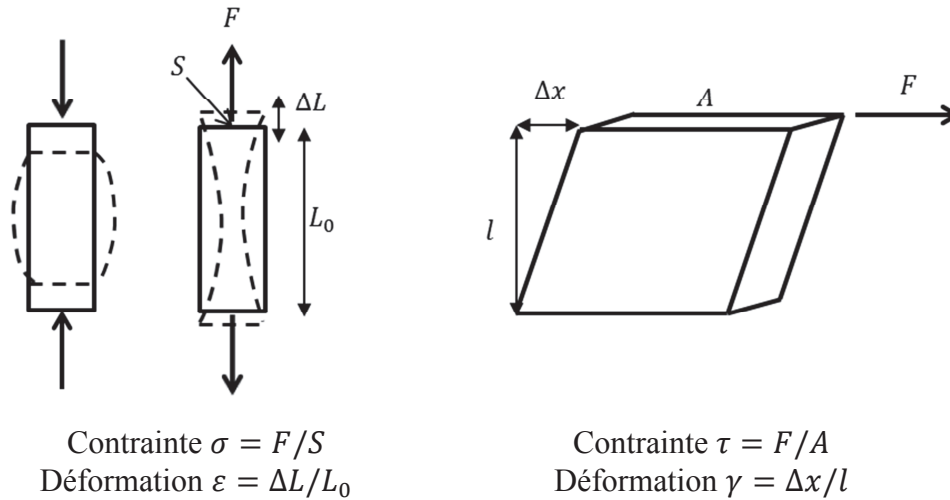


Figure B.4-7 : Sollicitation de matériau en traction-compression à gauche et en cisaillement à droite

Il existe aussi plusieurs types d'essais mécaniques. Dans l'essai de fluage, un échelon de contrainte est appliqué pendant un temps t et la déformation induite du matériau est enregistrée pendant un temps supérieur à $2t$. Dans un essai de relaxation de contrainte, un échelon de déformation est appliqué pendant un temps t et l'évolution de la valeur de la contrainte est enregistrée pendant un temps supérieur à $2t$. L'évolution du module de relaxation en traction-compression E ou en cisaillement G est le rapport de la contrainte sur la déformation. Son évolution dans le temps est caractéristique du matériau testé.

Dans les essais de cisaillement en oscillation, la sollicitation est une déformation de forme sinusoïdale. Les expressions de la sollicitation et de la réponse du matériau sont de la forme suivante :

$$\text{Sollicitation : } \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\text{Réponse : } \tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta)$$

Avec δ le déphasage entre les deux signaux. En complexe, ces expressions deviennent :

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$$

$$\tau^*(t) = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

Le rapport contrainte dynamique $\tau(t)$ sur déformation dynamique $\gamma(t)$ d'un matériau viscoélastique soumis à une sollicitation sinusoïdale est appelé module complexe ou module dynamique ou module viscoélastique. Le module de cisaillement complexe s'exprime de la manière suivante :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G'(w) + iG''(w)$$

$$\text{Avec } G'(w) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \text{ et } G''(w) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta)$$

G' est le module de conservation, il représente la composante élastique de G^* et la rigidité du matériau viscoélastique. G'' est le module de perte, il est lié à l'énergie dissipée sous forme de chaleur. Le facteur d'amortissement est une mesure du rapport de l'énergie dissipée par amortissement à l'énergie élastique conservée puis restituée durant un cycle de déformation sinusoïdale. Le facteur de perte $\tan(\delta)$ correspond au rapport du module $G''(w)$ sur $G'(w)$.

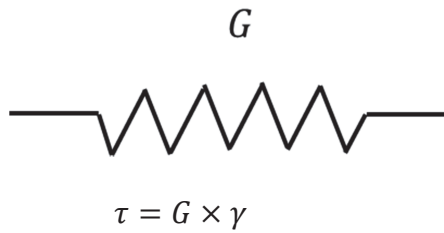
On introduit aussi la notion de viscosité complexe qui correspond au rapport de la contrainte complexe sur la vitesse de cisaillement complexe. Cette dernière s'exprime par :

$$\eta^* = \tau^* / \dot{\gamma}^* = \frac{G' + iG''}{iw}$$

La partie réelle de cette viscosité complexe G''/w représente la viscosité apparente du matériau testé.

Il existe deux comportements idéaux des matériaux, le solide de Hook, représentation d'un solide élastique idéal et le liquide newtonien, représentation d'un liquide visqueux idéal (Figure B.4-8). Pour un matériau purement élastique, la contrainte τ est liée à la déformation γ , pour une sollicitation uni-axiale, par la loi de Hook : $\tau = G\gamma$ ou $G = E/(2(1 + \nu))$. E est le module de Young tel qu'il est défini en traction (voir partie B.4.4), c'est l'équivalent en mécanique des milieux continus de la raideur d'un ressort. ν est le coefficient de Poisson, c'est le rapport entre déformation latérale et longitudinale. Il est spécifique à chaque matériau. Le comportement visqueux des liquides est caractérisé par la vitesse avec laquelle ils se déforment, donc par la relation entre contrainte τ et vitesse de déformation $\dot{\gamma}$. Pour un liquide newtonien cette relation est linéaire : $\tau = \eta \times \dot{\gamma}$ ou η est la viscosité du liquide.

Solide de Hook-solide élastique idéal



Liquide newtonien- liquide visqueux idéal

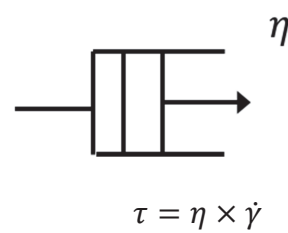


Figure B.4-8 : Les deux comportements idéaux d'un matériau viscoélastique : le solide de Hook à gauche et le liquide newtonien à droite.

Dans leur modèle de déformation Routh et Russel [25, 26] font l'hypothèse que le polymère formant les particules de latex est un liquide viscoélastique, c'est-à-dire qu'après l'application d'un échelon de déformation, la limite à temps infini de la contrainte qui relaxe est nulle. Le polymère s'écoule à temps très long et s'apparente complètement à un liquide.

Le modèle de Maxwell, utilisé par Routh et Russel pour résoudre les équations de déformation subies par les particules de latex, est le modèle de référence d'un liquide viscoélastique à un temps de relaxation λ . Ce modèle, présenté dans la Figure B.4-9, est l'association en série d'un solide de Hook et d'un liquide newtonien. L'équation caractéristique de ce modèle reliant contrainte et déformation, ainsi que l'expression de son temps de relaxation, sont données dans la Figure B.4-9.

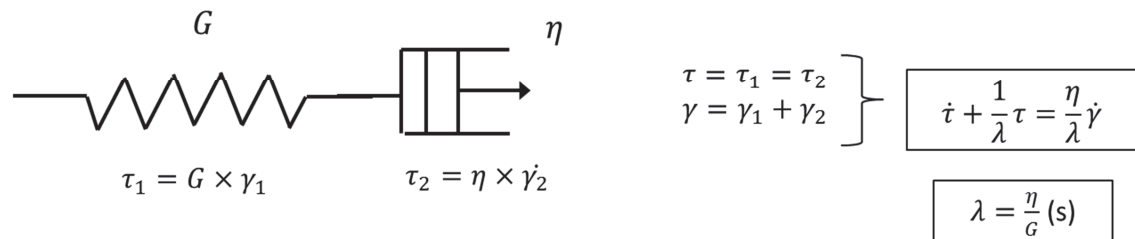


Figure B.4-9 : Modèle de Maxwell avec son équation caractéristique reliant la contrainte et la déformation et l'expression de son temps de relaxation λ .

Pour des essais en oscillation, l'équation caractéristique de ce modèle, exprimée en complexe est la suivante :

$$i\omega\tau^* + \frac{1}{\lambda}\tau^* = i\omega\frac{\eta}{\lambda}\gamma^*$$

Les modules élastiques G' , visqueux G'' et le facteur de perte s'expriment alors de la manière suivante :

$$G'(w) = G\omega^2\lambda^2 / (1 + \lambda^2\omega^2)$$

$$G''(w) = G\omega\lambda / (1 + \lambda^2\omega^2)$$

$$\tan(\delta) = 1/\omega\lambda$$

L'évolution de ces modules G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation (voir Figure B.4-10) est caractéristique d'un liquide viscoélastique possédant un temps de relaxation. A hautes fréquences, $G'=G$ et G'' tend vers 0, le liquide viscoélastique se comporte comme un solide élastique tandis qu'à basses fréquences, G' tend vers 0 et $G''=\omega\eta$, traduisant le comportement d'un liquide visqueux.

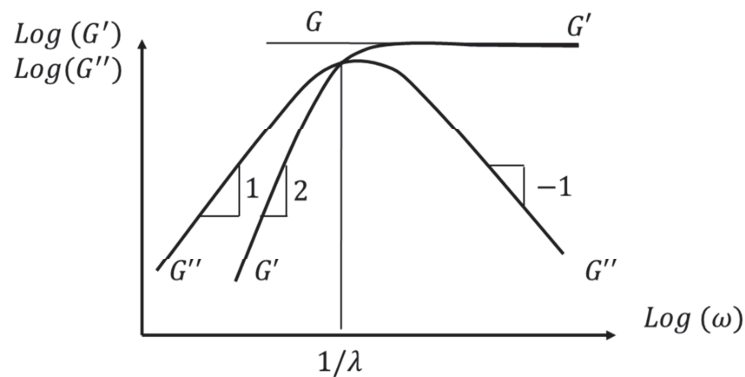


Figure B.4-10 : Représentation graphique du modèle de Maxwell.

Le passage du domaine dynamique (en fréquence), au domaine temporel (en seconde) se fait par transformée de Fourier inverse des expressions des modules G' et G'' . Après transformation, l'expression du module de relaxation est la suivante :

$$G_{Maxwell}(t) = G \cdot \exp\left(-\frac{G}{\eta} t\right)$$

Le modèle de Maxwell simple représente un liquide viscoélastique à un temps de relaxation. Lorsqu'il y a plusieurs temps de relaxation il est préférable d'utiliser un modèle de Maxwell généralisé.

Le modèle de Maxwell généralisé est un modèle multimode avec un spectre discret de temps de relaxation. Il correspond à l'association en parallèle d'un nombre fini de modèles de Maxwell simple (voir Figure B.4-11).

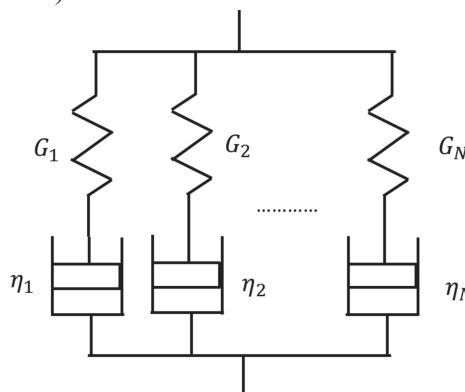


Figure B.4-11 : Représentation du modèle de Maxwell généralisé

Le module complexe, les modules élastiques et visqueux s'expriment de la manière suivante :

$$G^*(\omega) = \sum_k G_k \frac{\lambda_k \omega}{\lambda_k \omega - i}$$

$$G'(\omega) = \sum_k G_k \frac{\lambda_k^2 \omega^2}{\lambda_k^2 \omega^2 + 1}$$

$$G''(\omega) = \sum_k G_k \frac{\lambda_k \omega}{\lambda_k^2 \omega^2 + 1}$$

B.4.3.2 Rhéomètre piézoélectrique

L'étude se fait sur un rhéomètre piézoélectrique. Avec ce rhéomètre (voir Figure B.4-12), l'échantillon est placé entre deux lames de verre parallèles. Chacune de ces lames est attachée à une céramique piézoélectrique qui peut vibrer et transmettre un mouvement de cisaillement, l'une d'elle permet d'appliquer une déformation à l'échantillon tandis que l'autre reçoit la contrainte transmise par l'échantillon. Les lames de verre sont mises à la masse de manière à ce qu'il n'y ait aucune tension appliquée à l'échantillon. Le parallélisme entre les deux lames de verre est ajusté à $\pm 10^{-4}$ rad.

Ce montage permet de mesurer le module de cisaillement d'un matériau à des déformations de 10^{-5} à 10^{-3} sur une gamme de fréquences allant de 10^{-2} à 10^4 Hz. Une enceinte thermostatée permet de réguler la température de l'essai. La gamme de température accessible s'étend de -30°C à 150°C . La vitesse de déformation est donnée par l'amplitude de déformation multipliée par la fréquence de sollicitation.

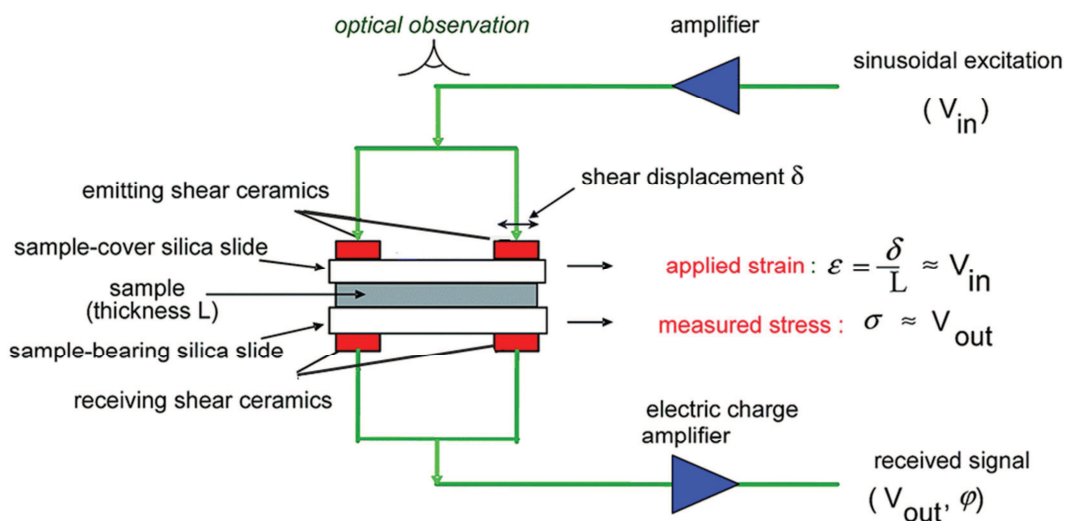


Figure B.4-12 : Représentation schématique du rhéomètre piézoélectrique [27].

B.4.3.3 Préparation des échantillons de mesure :

L'étude sur rhéomètre piézoélectrique s'est faite sur les films suivant :

-200-1

-200-1+6%Tex (âgé de 2 mois à 75%HR-23°C)

-200-1+10%Tex (âgé de 2 mois à 75%HR-23°C)

-200-1+33%Tex (âgé de 2 mois à 75%HR-23°C)

Les films sont empilés avant d'être mis dans la cellule de mesure. En présence de Texanol, les films empilés collent les uns et autres. Pour le film sans Texanol, les films sont empilés sur plaque chauffante afin de les ramollir et faciliter leur adhésion. Lorsque les films empilés ne glissent pas les uns par rapport aux autres, la déformation appliquée et la contrainte résultante se transmettent de couches en couches et la réponse de l'empilement à la sollicitation correspond à celle du film.

Lorsque les températures d'essais sont élevées et au-dessus de la T_g de l'échantillon, celui-ci devient mou et visqueux et le signal récupéré perd en intensité. En diminuant l'épaisseur de l'échantillon il est possible d'améliorer la résolution du signal. A basses températures et hautes fréquences, lorsque l'échantillon est trop fin, la limitation de l'instrument intervient. Le signal récupéré est celui de la cellule de mesure et non celui de l'échantillon. Il suffit alors d'augmenter l'épaisseur de l'échantillon.

Les films sont donc empilés de manière à avoir deux épaisseurs différentes : une épaisseur moyenne de $5000\mu\text{m}$ pour les basses températures et hautes fréquences et une épaisseur moyenne de $1500\mu\text{m}$ pour les hautes températures.

La valeur du module élastique au plateau (basses températures et hautes fréquences) de l'échantillon le plus rigide a été vérifiée en utilisant un échantillon encore plus épais.

Avant et après essais, la T_g des films est mesurée par DSC afin de contrôler l'évaporation du Texanol à hautes températures.

B.4.3.4 Traitement des résultats :

Les essais sur rhéomètre piézoélectrique sont réalisés sur une même gamme de fréquence à différentes températures.

L'équivalence temps température permet de préciser comment la température joue sur les fonctions viscoélastiques linéaires $G(t)$, $G'(\omega)$... Le principe d'équivalence temps-température stipule que le passage de T_0 à T revient à multiplier l'échelle des temps par un facteur constant a_{T-T_0} uniquement fonction des deux températures T_0 et T (voir Figure B.4-13).

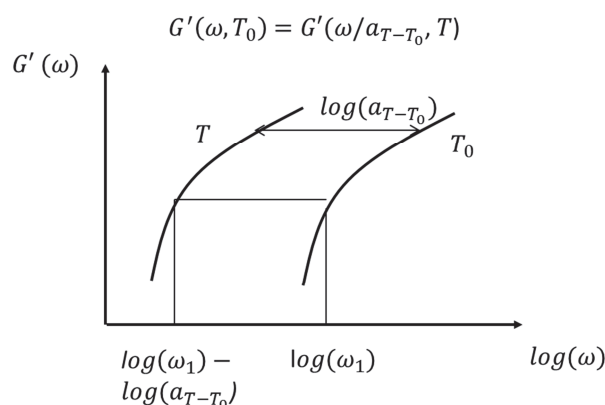


Figure B.4-13 : Illustration du principe d'équivalence temps-température sur le module G' .

Il est alors possible de construire des courbes maîtresses, en choisissant une température de référence T_0 et en décalant les courbes du module G' horizontalement d'un facteur a_{T-T_0} comme cela est montré dans la Figure B.4-14:

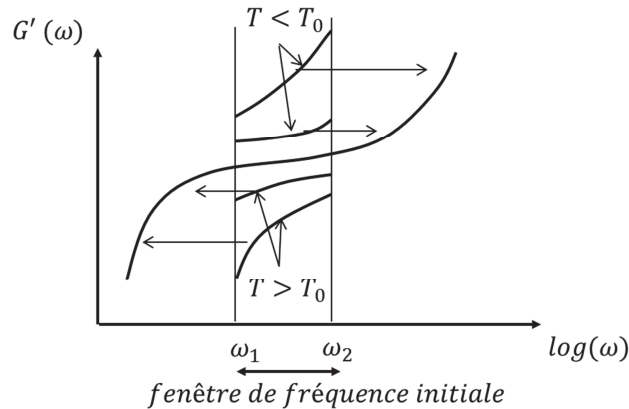


Figure B.4-14 : Illustration de construction de courbes maîtresses sur le module élastique G' .

En 1955, Williams, Landel et Ferry ont montré que si la température de référence est judicieusement choisie, il est possible d'obtenir une courbe universelle donnant la variation de a_{T-T_0} en fonction de T et T_0 . D'une manière générale, pour chaque polymère étudié, la forme de la courbe est donnée par la relation :

$$\log(a_{T-T_0}) = \frac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0}$$

Ils ont proposé de choisir la température de transition vitreuse T_g comme température de référence. La forme de la courbe est alors donnée par l'équation connue sous le nom de WLF :

$$\log(a_{T-T_g}) = \frac{C_1^g(T - T_g)}{C_2^g + T - T_g}$$

Ils ont constaté que, dans ce cas, les deux constantes C_1^g et C_2^g varient peu avec la nature du polymère ; en moyenne ces deux constantes sont respectivement égales à 17.4 et 51.6.

En pratique, on construit la courbe maîtresse de la phase, uniquement par translation horizontale, puisque celle-ci ne varie pas avec la température. Par la suite, les courbes maîtresses des modules G' et G'' sont construites sur le modèle de la phase, des translations verticales sont autorisées pour G' et G'' seulement si la phase se construit parfaitement. Ces translations verticales traduisent une faible variation des modules avec la température. En effet les modèles moléculaires prévoient une faible variation des modules avec la température :

$G(T) \sim \rho \times T$ avec ρ masse volumique pour les polymères en masse

$G(T) \sim C \times T$ avec C nombre de chaînes par unité de volume pour les solutions

La Figure B.4-15 illustre la construction de la phase pour le film 200-1. Cette phase a été construite seulement via des translations horizontales, en utilisant un échantillon d'épaisseur $4363\mu\text{m}$ pour les températures inférieures à 60°C et d'épaisseur $1580\mu\text{m}$ pour les températures supérieures à 60°C .

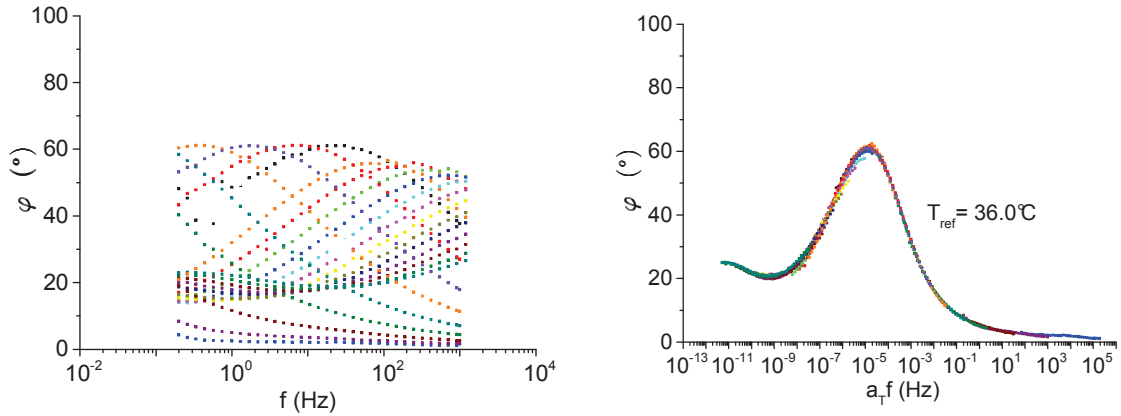


Figure B.4-15 : Construction de courbe maîtresse de phase pour l'échantillon 200-1. A gauche, chaque courbe du graphe représente l'évolution de la phase pour une température donnée (de 30°C à 140°C). A droite : courbe maîtresse de phase pour une température de référence de 36°C

En suivant le modèle de construction de la phase, les courbes maîtresses des modules G' et G'' sont construites (voir Figure B.4-16) ainsi que celles des viscosités complexes η' et η'' .

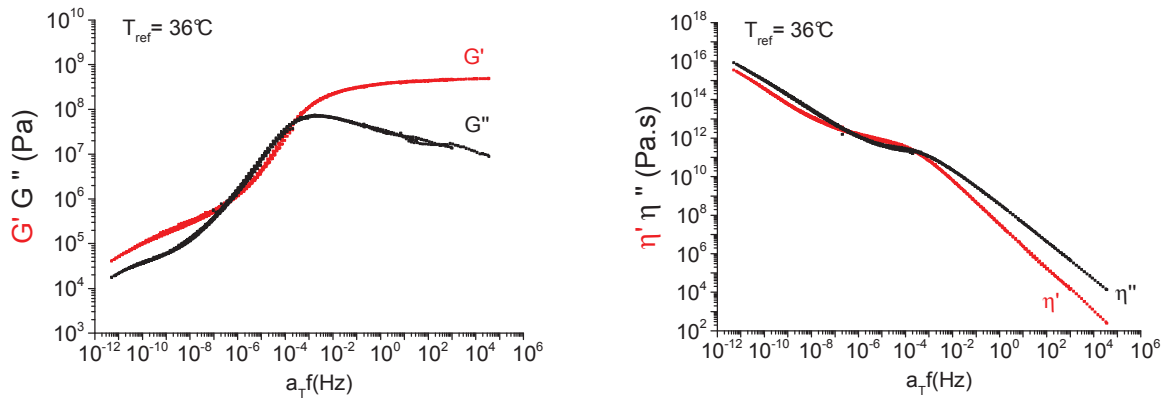


Figure B.4-16 : Courbes maîtresses des modules G' et G'' (à gauche) et des viscosités η' et η'' (à droite) pour le film 200-1 à une température de référence de 36°C

B.4.4 Essais de traction sur Instron E3000

Des essais de traction simple sont réalisés à température ambiante avec un appareil Instron E3000 équipé d'une cellule de force de 100N. Pour ces essais, la déformation est imposée de 0 à 150% en 60 secondes (vitesse de déformation de 0.025 s^{-1}).

Les échantillons testés sont les films secs, gardés préalablement à 75% HR et $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces films sont décollés des lames de verre et mis entre les mors de l'appareil. Afin d'éviter qu'ils glissent durant l'essai, du papier de verre est utilisé entre les mors et les films. Pour chaque formulation, au minimum deux films sont testés en traction.

Après les essais la contrainte de traction σ est tracée en fonction de la déformation ε des films. La Figure B.4-17 représente une schématisation, typique, des profils de charges et décharges de compression d'un matériau polymère. Pour la traction, les profils sont identiques.

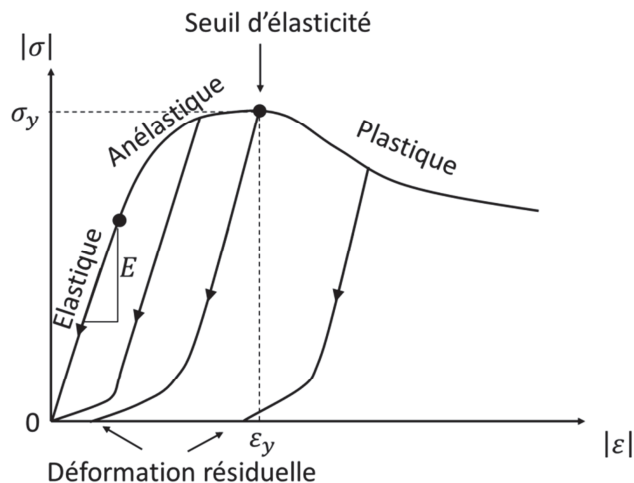


Figure B.4-17 : Schématisation des profils de déchargement des éprouvettes de compression à différentes déformation [28].

A faible déformation la contrainte évolue linéairement avec la déformation, c'est l'élasticité vraie du matériau. La pente de la droite représente le module de Young E du matériau. Le chemin de décharge d'une éprouvette de traction est identique à son chemin de charge. La déformation subie par le matériau est complètement réversible.

A déformation plus élevée, l'évolution n'est plus linéaire et un comportement anélastique se révèle. L'observation d'un régime strictement élastique suppose l'absence de toute dissipation d'origine viscoélastique. Dans le cas contraire, l'observation d'un domaine linéaire n'est qu'une approximation, la distorsion anélastique n'est pas décelable à faible déformation, compte tenu de la valeur du module de perte devant celle du module de conservation. Dans le domaine anélastique, le déchargement ne laisse persister aucune déformation résiduelle et le phénomène reste réversible. Par contre, la différence entre les chemins de charge et décharge montre une dissipation de l'énergie mécanique fournie à l'échantillon pour se déformer. Cette dissipation est liée à la partie visqueuse de l'échantillon. Nous sommes dans un régime de déformation viscoélastique.

Au maximum de contrainte, qu'est le seuil d'élasticité, apparaît le comportement plastique. Dans ce cas le déchargement n'est pas réversible et laisse une déformation résiduelle.

Les résultats de traction seront discutés en comparant les modules de Young et les seuils de plasticité des films.

B.5 Synthèse

Cette partie expérimentale nous a permis de définir les systèmes, ainsi que les différentes techniques d'analyse, mis en jeu dans cette thèse. Des rappels ont été faits sur le frottement des polymères et leurs propriétés viscoélastiques. Les différentes grandeurs mécaniques ont été développées, ainsi que les méthodes de construction de courbes maîtresses. Ceci nous permettra, dans la prochaine partie, de discuter directement des différents résultats en fonction des systèmes testés.

B.6 Références

1. Belaroui, F., *Distribution d'espèces de faibles masses moléculaires, hydrosolubles et tensio-actives dans les films de latex acrylique*, Université de Haute Alsace de Mulhouse, 2002.
2. Karakas, F., Celik, M.S., *Mechanism of TiO₂ stabilization by low molecular weight NaPAA in reference to water-borne suspensions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **434**: p. 185-193.
3. Liufu, S., Xiao, H., Li, Y., *Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**: p. 155-163.
4. Boisvert, J.-P., Persello, J., Castaing, J.-C., Cabane, B., *Dispersion of alumina-coated TiO₂ particles by absorption of sodium polyacrylate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **178**: p. 187-198.
5. Deng, D., Boyko, V., Pancera, S.M., Tadros, T., *Rheological investigations on the influence of addition of sodium polyacrylate to titanium dioxide suspensions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **389**: p. 149-157.
6. Petryshyn, R.S., Yaremko, Z.M., Soltys, M.N., *Effects of Surfactants and pH of Medium on Zeta Potential and Aggregation Stability of Titanium Dioxide Suspensions*. Colloid Journal, 2010. **72**(4): p. 517-522.
7. Tillet, G., Boutevin, B., Ameduri, B., *Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**: p. 191-217.
8. Taylor, J.W., Basset, D.R., *The Application of Carbodiimide Chemistry to Coatings*. ACS symposium series, 1997. **663**: p. 137-163.
9. Pham, H.H., Winnik, M.A., *Polymer Interdiffusion vs Cross-Linking in Carboxylic Acid-Carbodiimide Late Film. Effect of Annealing Temperature, Reactive Group Concentration and Carbodiimide Substituent*. Macromolecules, 2006. **39**: p. 1425-1435.
10. Brown, W., *Aromatic polycarbodiimide : a new class of crosslinkers for water-borne coatings*. Surface Coatings International, 1995. **78**(6): p. 238-242.
11. Hesselmanns, L.C.J., Derksen, A.J., van den Gooberg, J.A.M., *Progress in Organic Coating*, 2006. **55**: p. 142-48.
12. Nakajima, N., Ikada, Y., *Mechanism of Amide Formation by Carbodiimide for Bioconjugation in Aqueous Media*. Bioconjugate Chemistry, 1995. **6**: p. 123-130.
13. Posthumus, W., Derksen, A.J., van den Gooberg, J.A.M., Hesselmanns, L.C.J., *Crosslinking by polycarbodiimides*. Progress in Organic Coating, 2007. **58**: p. 231-236.
14. Arnold, C., *Formation de films minces polymères à partir de nanocolloïdes composites*, Université de Strasbourg, 2009.
15. Schallamach, A., *Friction and abrasion of rubber*. Wear, 1958. **1**(5): p. 384.
16. Klein, G., *Propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques nanocomposites*, Université de Strasbourg, 2011.
17. Gauthier, C., Schirrer, R., *Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces*. Journal of Materials Science 2000. **35**(9): p. 2121.
18. Chatel, T., *Fluage et recouvrance d'empreinte et de sillons sur surfaces de polymère*, Université de Strasbourg, 2010.

19. Gauthier, C., Lafaye, S., Schirrer, R., *Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface : experiments and analysis*. Tribology International, 2001. **34**(7): p. 469.
20. Lafaye, S., Gauthier, C., Schirrer, R., *Analysis of the apparent friction of polymeric surfaces*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(19): p. 6441.
21. Lafaye, S., Gauthier, C., Schirrer, R., *A surface flow line model of a scratching tip: apparent and true local friction coefficients*. Tribology International, 2005. **38**(2): p. 113.
22. Lafaye, S., Gauthier, C., Schirrer, R., *Analyzing friction and scratch tests without in situ observation*. Wear, 2008. **265**(5-6): p. 664.
23. Diwisch, L., Foulon, M., Rey, A., *Le mémoire de Hertz sur les contacts ponctuels in Publication scientifique et technique n°30 1985*, ENSAM: Paris.
24. Fischer-Cripps, A.C., *Nanoindentation of Thin Films and Small Volumes of Materials*. Nanoindentation Third edition, ed. Springer. 2011.
25. Routh, A.F., Russel, W.B., *A process for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces*. Langmuir, 1999. **15**(22): p. 7762-7773.
26. Routh, A.F., Russel, W.B., *A process for latex film formation: Limiting regimes for individual driving forces*. Langmuir, 2001a. **17**(22): p. 7446-7447.
27. Collin, D., Covis, R., Allix, F., Jamart-Grégoire, B., Martinoty, P., *Jamming transition in solutions containing organogelator molecules of amino-acid type: rheological and calorimetry experiments*. Soft Matter, 2013. **9**: p. 2947-2958.
28. Halary, J.L., Laupêtre, F., Monnerie, L., *Les comportements anélastiques et viscoplastiques*. Mécanique des matériaux polymères, ed. Belin. 2008. p. 96.



C Résultats

C.1 Etude du séchage de latex plastifiés. Rôle des fronts de séchage horizontaux

Ce chapitre, sous forme de projet de publication dans une revue scientifique, constitue le début de l'étude du séchage du latex seul et du latex plastifié par un agent de coalescence, le Texanol. Après avoir montré que le latex seul sèche selon un modèle libre d'évaporation de l'eau, un ralentissement global de l'évaporation est mis en évidence avec Texanol. Pour comprendre ce ralentissement, l'influence du Texanol sur la déformation des particules est quantifiée, et les mécanismes de séchage vertical et horizontal sont étudiés. Les résultats expérimentaux sont comparés aux prédictions de modèles théoriques, ils sont interprétés puis discutés.

Les différentes influences liées à la quantité d'acide acrylique dans l'écorce des particules, la taille et la distribution de taille de particules sont présentés dans la partie « supporting informations » à la fin de ce chapitre.

C.1.1 Introduction

As already apparent in the title, this paper deals with the complex phenomenon of film formation from a polymer colloid (latex). Research in this field started a long time ago. From a historical point of view, it would be interesting to track back the earliest scientific works on the topic. Routh and coworkers¹ quote a paper published as early as in 1936 about the problem of surfactant distributions in latex films.² Older contributions probably exist, not easy to accede to.

The mechanism of film formation from a latex is classically divided in three main steps: concentration by water evaporation – particle deformation – particle coalescence through chain interdiffusion. These events are cited in a sequential order although they often overlap in time. In some cases, additional steps can be distinguished like crystallization in the liquid state^{3, 4} or rupture of the more hydrophilic shell phase before coalescence of the hydrophobic cores.⁵ It has to be noted that the drying process can encompass the three main steps. Among the hundreds of papers existing on the general mechanisms of latex film formation, it is advisable to the reader entering the field to start with excellent reviews^{6, 7} or nicely-written introductions of some articles (reference ⁸ is a recent example). Nowadays, even if recent contributions still exist,⁹ research in the third main step (coalescence) is less active. Most of the latest published papers deal with drying in relation to particle deformation, and this is also the subject of our article.

Drying might be considered as a trivial and old topic because basic laws (Clausius, Clapeyron) date from the nineteenth century. In reality, drying of complex fluids like colloids is extremely complicated because of coupled phenomena of transport of matter and heat associated to stress development and relaxation over a very wide range of characteristic length scales, from the molecular to the macroscopic levels. Again, colloid drying has been reviewed several times. Let us quote the following ones by Erbil¹⁰, Routh¹¹, Thiele¹² and Starov and coworkers¹³, all worth reading.

A general characteristic of colloid drying is that, except in rare cases, it is heterogeneous. Soon after drying started, zones in the deposit contain less water than others, separated by more or less diffuse interfaces called drying fronts, moving in various directions at different speeds. Figure 1 shows a schematic of a latex during drying. Drying fronts separate drier zones on top and edges and wetter zones at the bottom in the center of the deposit, moving from top to bottom in the normal (vertical or z direction) or in the lateral direction (horizontal or x or y directions). In general, lateral drying fronts move much faster than normal ones because the mechanisms at the origin of these fronts are different in nature. In both cases, drier zones appear when particle convection overpasses diffusion, i.e. when the Peclet number (precisely defined later in the text) is larger than unity. However, in the vertical direction, convection is solely due to the water – air interface moving towards the substrate upon water loss, whereas, in the horizontal direction, a stronger convection occurs, due to a "capillary pumping effect" of the edges when they are thinner than the center and thus concentrate faster and reach the state of particle close packing.

Then arises the question of particle deformation. On the drier side of a drying front, the polymer concentration progressively increases, reaches close packing at volume fractions around 0.6 or 0.7 and, depending on the particle softness, particles start to lose their spherical shape in such a way that the volume fraction goes above 0.7 and tends towards 1. Obviously, when polymer volume fraction increases much in a zone of a drying system, water transport through this zone might be impeded and drying slowed down. A very pertinent parameter was introduced by Routh and Russel,¹⁴ noted $\bar{\lambda}$, defined as the ratio of the drying rate over the strain rate. Low values of $\bar{\lambda}$ occur when drying is slow compared to deformation and inversely. This parameter was extensively used in the recent literature on latex film formation. Its usefulness will appear more clearly below, in the discussion of our results.

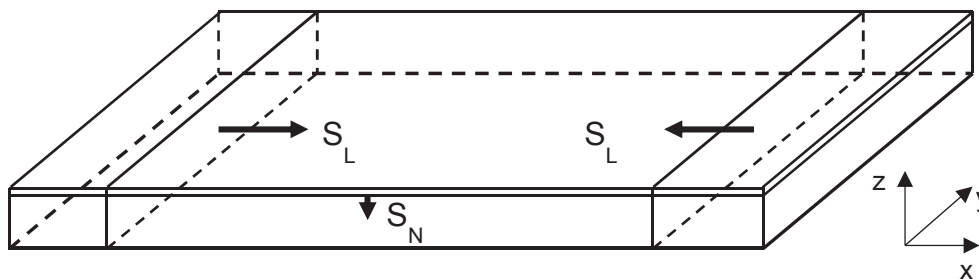


Figure 1. Schematic of a drying latex showing normal (vertical, z direction) and lateral (horizontal, x direction) drying fronts moving at speed S_N and S_L , respectively. $S_L \gg S_N$. For clarity, lateral drying fronts in the y direction are not represented but also exist.

In our opinion, a fundamental question remains unclear about latex drying. It is the relationship between the global drying rate and the respective speeds of the drying fronts in the vertical and horizontal directions, in relation with the particle strain rate on the dry side of the drying fronts. It is commonly admitted⁸ that the main reason for drying slowing down is the formation of a layer on top of a film where the polymer volume fraction is high, a process referred to as "skin formation". The role of horizontal drying fronts is insufficiently questioned. The purpose of our work was to start shedding light on this aspect.

The paper is organized as follows. The first section deals with global drying rates established by the classical way of gravimetric measurements on latexes where particles become softer and softer after addition of increasing amounts of plasticizer (TexanolTM). Then measurements of viscoelastic properties of the more or less plasticized polymers are presented. It allowed us to infer particle deformation mechanisms thanks to the use of the Routh and Russel deformation map.¹⁴ Next, the question of skin formation is discussed. In our systems, it seems that skin formation only plays a minor role. More important, is the effect of lateral drying. Our data on horizontal drying fronts are shown in the last section. Speeds of these fronts could be measured and compared to the existing model developed by Routh and Russel in the late nineties.^{15, 16}

C.1.2 Materials and methods

C.1.2.1 Latexes

Five core-shell latexes were synthesized. The particles are composed of random copolymers of butyl acrylate (BuA), methyl methacrylate (MMA) and acrylic acid (AA). The five latexes differ by the percentage of acrylic acid in the composition (either 1 or 2.5 wt%) and the mean particle diameter (30, 100 or 200 nm). The five latexes will be designated as 200-1, 200-2.5, 100-1, 100-2.5 and 30-1 in the following text and figures. The monomers, butyl acrylate (Sigma-Aldrich, purity $\geq 99\%$), methyl methacrylate (Merk), acrylic acid (Merk), the surfactant, sodium dodecyl sulfate (SDS, A.C.S Reagent, Sigma Aldrich, purity $>99\%$) and the initiator, sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, reagent grade, Sigma Aldrich, purity $\geq 98\%$) were used as received. Distilled water was used throughout synthesis and dialysis. The latex syntheses were performed by semi continuous emulsion polymerization, in a double-wall glass reactor under argon atmosphere. The monomer ratio was calculated using the Fox equation to reach a glass transition temperature (T_g) of the polymers around 35°C . The conversion was higher than 95%. More details about synthesis can be found in reference 17 and 18 (see reference 19 for some specificities about 30-1). After synthesis, the latexes (except 30-1) were purified by dialysis using a Millipore membrane until the conductivity of water in contact with the latex was less than $3\mu\text{S}/\text{cm}$. Purification allows elimination of water soluble impurities (residual salts, oligomers and surfactants). After dialysis, the solids content of the latexes was adjusted to around 26% and the pH to 10.0 by dropwise addition of a NaOH solution. The latexes remained stable after purification thanks to the high concentration of acrylic acid in the shell and high pH.¹⁷

Latexes were characterized by measurements of solids content (gravimetry), mean particle size, particle size distribution and zeta potential (dynamic light scattering), T_g s of the wet and dried latexes (modulated differential scanning calorimetry, MDSC). The viscosity of the latexes was measured with a Haake Mars rheometer (cone plate geometry) and compared to the viscosity calculated with the Mooney equation. Table 1 summarizes the main characteristics of the latexes.

Latex	Composition (%BuA/%MMA/%A A)	Mean particle diameter	Solids content ($\pm 0.5\%$)	T_g film/dispersion ($\pm 1^\circ\text{C}$)	Zeta Potential * ($\pm 1\text{mV}$)	Measured Viscosity ** ($\pm 0.5\text{mPa.s}$)	Calculated Viscosity ***
200-1	33.3/65.7/1.0	206 nm	25.8%	$44^\circ\text{C}/31^\circ\text{C}$	-54 mV	2.5 mPa.s	2.9 mPa.s
200-2.5	33.8/63.7/2.5	209 nm	26.5%	$41^\circ\text{C}/27^\circ\text{C}$	-55 mV	2.8 mPa.s	3.1 mPa.s
100-1	33.3/65.7/1.0	104 nm	25.7%	$43^\circ\text{C}/32^\circ\text{C}$	-53 mV	3.0 mPa.s	2.9 mPa.s
100-2.5	33.8/63.7/2.5	106 nm	27.2%	$43^\circ\text{C}/30^\circ\text{C}$	-53 mV	3.5 mPa.s	3.3 mPa.s
30-1	33.3/65.7/1.0	34 nm	8.9%	$45^\circ\text{C}/-$			

* Measured at pH 10. ** Measured at 25°C , $\sigma = 10\text{N}$. *** Calculated using Mooney equation.

Table 1. Main characteristics of the latexes synthesized for this study

C.1.2.2 Formulation

As plasticizer (or coalescing agent), we used the well-known TexanolTM (2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate) (called Tex in the remainder of the text). It was purchased from Eastman and used as received. Plasticized latexes were prepared by adding different amounts of Tex to the latex 200-1. Latex samples containing 6, 10 and 33 wt% Tex based upon the solids content were prepared. The resulting dispersions were allowed to equilibrate at room temperature under stirring before use. The Tgs were measured before and immediately after drying using MDSC. Two Tgs were found for the +6%Tex and +10%Tex. The Tgs of the plasticized polymers and the minimal film formation temperatures (MFFT) of the dispersions were calculated using the Kelley-Bueche equation and the measured 200-1 MFFT.²⁰ The characteristics of the dispersions are shown in Table 2.

Dispersion	200-1	+6%Tex	+10%Tex	+33%Tex
Initial quantity of Tex compared to solids content /volatile content	/	6.0% / 2.0%	10.0% / 3.3%	33.0% / 10.0%
Tg of the dispersion (± 1 °C)	31°C	15°C / 46°C	14°C/45°C	Non measurable
Tg of the dried dispersion (± 1 °C)	44°C	23°C	18°C	Below -10°C
Plasticized Polymer Tg*	/	28°C	17°C	-26°C
MFFT*	30°C	14°C	3°C	-40°C

* Calculation based on the Kelley-Bueche equation.²⁰

Table 2: Main characteristics of the latexes containing TexanolTM

C.1.2.3 Drying studies by gravimetry and image processing

Films were prepared on rectangular microscope slides (76 x 26 mm) cleaned overnight in a H₂SO₄ bath, rinsed in water and then in ethanol. A thin layer of polytetrafluoroethylene PTFE (Sprayflon®, Roth) was sprayed around the edges of the slides over a width of 3 mm creating a non wettable rim that confined the latex on a constant area in the central part of the rectangle. A constant volume (1mL) of latex was deposited on the PTFE free part of the slide, ensuring the same film thickness for all samples.

Drying took place under controlled conditions in a Plexiglas box: 23 \pm 2°C, 75 \pm 2%RH, still air. The weight loss of the film was recorded with a digital microbalance (Mettler Toledo ME103E, precision 0.001 g). In order to ensure repeatability, the films were compared by pairs using two balances at the same time in the drying box. Drying times could then be measured within an error range of $\pm 2.0\%$. Simultaneously, a video camera recorded the film optical changes during drying. The displacements and velocities of the horizontal drying fronts were measured by image processing (ImageJ). Once dried, the films were stored under the same controlled conditions as for drying.

C.1.2.4 Piezoelectric Rheometer

The viscoelastic properties of the dried films were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) using a homemade piezoelectric rheometer described in details elsewhere.²¹ This device is a plate-plate rheometer operating with piezoelectric ceramics vibrating in shear mode at very low strain (around 10⁻⁵), ensuring measurements in the linear

regime. The real and imaginary parts of the complex shear modulus were measured at different temperatures, at frequencies ranging from 0.2Hz to 1000Hz. From series of overlapping frequency dependent curves at different temperatures, master curves could be constructed. For the latex 200-1, the viscoelastic properties were measured on dried heat seal pressed films at 100°C for one hour.

C.1.2.5 Scanning Electron Microscopy

In order to examine the extent of particle deformation inside of the dry films, a special sample holder was designed and built allowing us to take cryo-SEM images of a cross section. A piece of the film was cut out with a razor blade, fixed in our holder and rapidly plunged into a liquid nitrogen slush (Quorum PT 3010T). After introduction into the preparation chamber, the film was freeze fractured at -150 °C with a cooled razor blade under high vacuum, and coated with a thin gold layer. Then, the sample was transferred into the microscope (Hitachi SU 8010) and observed at low temperature (-150 °C) with the anticontamination blade at -170 °C. The electron acceleration tension was 1 or 10 kV depending on the observed charging phenomena.

C.1.3 Results and discussions

C.1.3.1 Global drying rates

C.1.3.1.a Unplasticized 200-1 latex

Figure 2 shows the weight loss versus time for the latex 200-1 with various initial polymer volume fractions. Quantitative data extracted from these curves are summarized in Table 3.

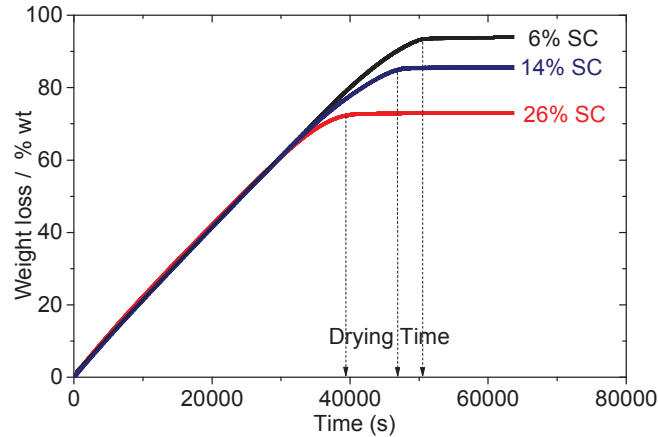


Figure 2. Weight loss (in percent of total initial weight) versus time for 200-1 with solids contents of 6%, 14% and 26%. Drying conditions: $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $75 \pm 2\% \text{RH}$, still air. Initial film thickness: $770 \mu\text{m}$.

The curve shapes are classical: a linear part corresponding to a constant drying rate, in this case identical to the drying rate of pure water ($\dot{E} = 1.54 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ in our conditions), followed by a short period (representing here around 20% of the total drying time) where the rate decreases to zero, called the "falling rate period".^{22, 23, 24} The total drying time is defined at the first point where the weight loss curve become horizontal. For the three latexes with different polymer concentrations, the residual weight closely corresponds the dry content of the initial latex. Although the chemical potential of water and thus the saturated vapor pressure and evaporation rate should decrease with increasing particle concentration, no such effect is experimentally detectable, as also pointed out by other authors.¹¹ It is interesting to compare the measured total drying time ($t_{\text{dry/exp}}$, see Table 3) to a calculated value ($t_{\text{dry/th}}$) in a hypothetical case where the latex would dry like pure water, without any effect of the presence of the particles. This leads to a dimensionless drying time, t^*_{dry} , simply defined as $t_{\text{dry/exp}} / t_{\text{dry/th}}$ with :

$$t_{\text{dry/th}} = \frac{H_0(1 - \phi_0)}{\dot{E}}$$

H_0 being the initial film thickness, ϕ_0 the initial particle volume fraction and \dot{E} the drying rate. This approach was introduced by Keddie and coworkers.⁸ In their paper, t^*_{dry} was comprised between 1.5 and 8. Table 3 shows that, for the latex 200-1 with rigid particles (T_g around 45°C , well above room temperature), t^*_{dry} values are surprisingly close to one. Our latexes almost dry as fast as pure water. It seems that, even when water horizontally recedes below the level of the top particles in a close packed array of non-deformed spheres, it

evaporates freely. The observed falling rate would be simply due to the reduced area of the water - air interface when horizontal drying fronts converge towards the center of the film (see below). It is also possible that the cracks appearing in the film during drying much increase the total area of the water – air interface, contributing to the reduction of $t_{dry/exp}$ and t_{dry}^* .

T		200-1		+6%Tex	+10%Tex	+33%Tex
Solid content of the formulation	6.0%	14.0%	25.8%	25.4%	25.2%	24.0%
Initial quantity of Texanol compared to the solids / to the volatile content	/	/	/	6.0% / 2.0%	10.0% / 3.3%	33.0% / 10.0%
$t_{dry/th}$ (s)	47000	43000	37100	36526	36526	37037
$t_{dry/exp}$ ($\pm 2.0\%$) (s)	50580	46860	39330	39620	40620	48850
t_{dry}^* (± 0.02)	1.08	1.09	1.06	1.08	1.11	1.32
Final weight loss %wt compared to the initial volatile content	100%	99.9%	99.2%	97.9%	96.5%	89.3%

Table 3. Quantitative drying rate data from gravimetric measurements

C.1.3.1.b Effects of size and acrylic acid concentration on global drying rates

Global drying rates were measured in the same conditions ($23\pm 2^\circ\text{C}$, $75\pm 2\%\text{RH}$, still air) for unplasticized latexes 100-1, 100-2.5, 200-2.5 and compared to the results presented above for 200-1. Although the aspects of the dry films were different, no significant size and acrylic acid concentration effects were detected gravimetrically.

Mixtures of latexes with different particle sizes were also studied: 200-1 + 100-1 and 200-1 + 30-1 and compared to 200-1. The first mixture 200-1 + 100-1 dried faster than 200-1 whereas the second mixture 200-1 + 30-1 dried slower. Geometrical considerations about the particle arrays leading to more or less open structures can explain these results.

In order not to lengthen this paper too much, all these aspects are detailed in the Supporting Information Section.

C.1.3.1.c Plasticized 200-1 latex

Figure 3 shows the weight loss versus time for the latex 200-1 with various concentrations of plasticizer. Quantitative data extracted from these curves are summarized in Table 3.

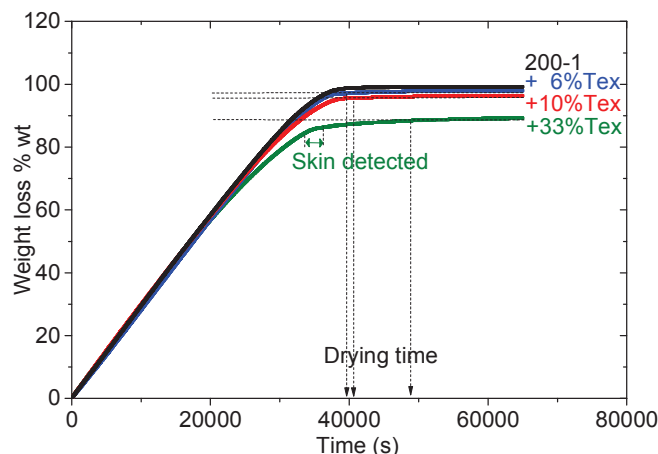


Figure 3. Weight loss (in percent of initial weight of water plus Tex) versus time for 200-1 (solids content 26%) with increasing amounts of Tex. Drying conditions: $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $75 \pm 2\%RH$, still air. Initial film thickness: $770 \mu\text{m}$. Skin formation was detected for 200-1 + 33%Tex as indicated by the green double arrow (see below for comments about this aspect).

Curves in Figure 3 are similar in shape to those in Figure 2 with a linear part at the drying rate of pure water and a falling rate. The relative importance of the falling rate period increases with the Tex content: 22%, 26%, 31% and 56% for 0%, 6%, 10% and 33% Tex, respectively. The total drying time ($t_{\text{dry/exp}}$) increases with increasing Tex concentration, by around 25% going from 0 to 33wt% Tex. The residual weight corresponds here to the part of the volatile content (water plus Tex) of the initial latex that was not evaporated within 6 to 8 hours after the weight apparently stabilized. An analysis of data in Table 3 seems to indicate that very little, if any, Tex is evaporated during latex drying and even a small amount of water is retained within the film. This has a strong influence on mechanical properties of freshly dried films^{18, 25} Besides the increasing importance of the falling rate, another characteristic of the drying behavior of Tex containing latexes is that they progressively deviate from the model of free evaporation of water, as seen in the increase of t^*_{dry} . One can state that increasing the softness of the polymer particles tends to decrease the global drying rate. As drying rate is most often correlated to particle deformation, let us consider now the deformation mechanisms.

C.1.3.2 Particle deformation mechanisms

Coalescing aids in the form of organic solvents, such as Tex, are added to latex in order to facilitate particle deformation during latex film formation. Their main role is to plasticize the polymer particle, reducing the glass transition temperature and the MFFT (see Table 2). The Tg and MFFT depression of plasticized latexes has been explained by Toussaint et al using a free volume theory.²⁶ The molecules of Tex are small enough to place themselves between the polymer chains, increasing the free volume of the chains and their mobility. The polymer is softer and the decrease of the Tg and MFFT is a consequence of storage and loss moduli changes. This promotes the deformation of spherical polymer particles into densely packed polyhedral cells as the latex dries. Table 2 indicate two Tgs for the 6%tex and 10%tex dispersions. The first Tg is associated to the Tg of the polymer plasticized by Tex and water whereas the second Tg is remarkably similar to the Tg of the polymer. We suspect that the particles are not completely plasticized and the diffusion rate of Tex into the particle is slow. For 33% Tex we assume a complete diffusion of Tex in the whole particle.

The latex 200-1 does not form a continuous film whereas with Tex the latex forms a continuous and transparent film (see supporting Information). In order to relax the stress occurring during drying, the film without Tex cracks. With Tex the polymer is softer and more viscous,¹⁸ therefore the stress can be relaxed by energy dissipation, resulting in fewer cracks. The central crack observed in the dried film is mainly due to a dewetting of the surface during drying. The transparency of the film is associated to the dimensions of voids between particles. When they are inferior to one tenth of the incident light wavelengths, one considers them too small to diffuse light and the film is transparent. Texanol is also known to enhance the rate of polymer diffusion in the latex film²⁷ which result in less voids in the dried film.

The efficiency of a coalescing aid is related to its distribution between the aqueous phase and polymeric phase,²⁸ its plasticization capability, and its drying rate. Actually only the fraction of coalescing aid in the particle can act as plasticizer. But this role as to be played temporally, ie during the time period needed for full deformation and sufficient chains interdiffusion. Once these processes are completed the additive needs to leave the film to improve the mechanical properties. The Tex possesses a high dynamic affinity for the polymer phase. Its partition coefficient K , defined as the ration of additive concentrations in the aqueous and polymer phase $K = C_w/C_p$, was measured to be very low : $K = 2.5 \times 10^{-3}$.²⁹ The equilibrium concentration of Tex in the polymer phase is approximately 400 times higher than its concentration in the aqueous phase. This calculation was made for an amount of Tex in the range 5 and 15 wt % based on polymer. The maximum amount used in this study is two times superior but it stays well below the amount of polymer. Hence, it is assumed that the Tex is only in the particles and its concentration in the aqueous phase is neglected for all formulations.

In the literature,⁷ five different particle deformation mechanisms are identified: wet sintering, dry sintering, capillary deformation, receding water front, Sheetz deformation. The mechanisms differ by the driving force for deformation (polymer/water or polymer/air interfacial tension, Laplace pressure at air-water interface, residual water as pendular rings

around particle contacts, continuous polymer layer at the surface). The generalization of the theories for the deformation mechanisms developed by Routh and Russel (RR)^{14, 30} allows to predict the deformation mechanism taking place during latex drying. In their model, RR assumed that the polymer is a viscoelastic fluid with a single relaxation time (Maxwell fluid). They defined a dimensionless group $\bar{\lambda}$:

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta_0 R_0 \dot{E}}{\gamma_{wa} H_0} \quad (1)$$

which is the time for film compaction ($\frac{\eta_0 R_0}{\gamma_{wa}}$) divided by the evaporation time $\frac{H}{\dot{E}}$ with η_0 the polymer zero shear viscosity, R_0 the mean particle radius, γ_{wa} the water-air surface tension, H_0 the film thickness and \dot{E} the evaporation rate. When $\bar{\lambda}$ is small, drying is slow compared to deformation and inversely. RR used the Peclet number, $Pe = H_0 \dot{E} / D_0$, with H_0 : initial film thickness, \dot{E} : drying rate and D_0 : Stokes Einstein diffusion coefficient of the particles to take into account the vertical inhomogeneity of particles during drying. Finally, by plotting $\bar{\lambda}$ as a function of Pe , they established a deformation map. This map can be used to predict the particle deformation mechanisms and the formation of a skin at the top surface of the latex during drying when $\bar{\lambda} < 1$ (wet sintering: deformation of particle in a wet state) and when $Pe > 1$ (non-uniform drying in the z direction). The most crucial physical quantity in this model is η_0 , the polymer zero shear viscosity. This model is in good agreement with various literature results.^{14, 31} Recently, the model was further validated experimentally by Carter et al.⁸ with extrapolation of rheological data using the Williams-Landel-Ferry (WLF) equation. However, such extrapolation may lead to differences in shear viscosities by several orders of magnitude.¹⁴ Simon et al.³² determined the viscoelastic properties of the polymer by dynamic mechanical analysis in order to measure η_0 . They found significant differences between the predicted deformation mechanisms and the experimental results. Carter et al.⁸ and Simon et al.³² used NMR profiling techniques to measure the water concentration in the film and assess the deformation mechanisms. However Simon et al. results are globally less accurate (low spatial resolution and longtime measurements). In this case, skinning phenomena of a few micrometers are not easily detected and the deformation mechanisms can be mistaken. In the following, we assume that experimental evidences given by Routh and Russel,³⁰ Gonzalez et al.,³¹ Carter et al.⁸ are convincing enough to validate the model and we use it as it is.

In order to determine the influence of Tex on particle deformation, dynamic mechanical tests were performed on the dried films to measure η_0 and, knowing the Pe number, the deformation mechanism were predicted using the RR deformation map. For a viscoelastic fluid (Maxwell model) η_0 is equal to the polymer relaxation time λ multiplied by the high frequency shear modulus G_∞ . However, classical models such as Maxwell's cannot fully describe the viscoelastic behavior of polymers^{33, 34} because several relaxations can occur. One can think of local motions, segmental motions related to the main glass-to-rubber transition, Rouse-Zimm-type chain mode, reptations... Therefore, polymers exhibit a broad spectrum of relaxation times. Only average relaxation times can be determined from viscoelastic data. Figure 4a shows the 200-1 frequency dependence of the storage modulus G' , and the loss modulus G'' . The curves were obtained by master curve construction with a temperature

dependent shift factor a_T . Figure 4b shows the frequency dependence of the real part η' and imaginary part η'' of the complex viscosity. Only η' has the physical meaning of an apparent viscosity, $\eta' = G''/\omega$ (ω being the frequency).

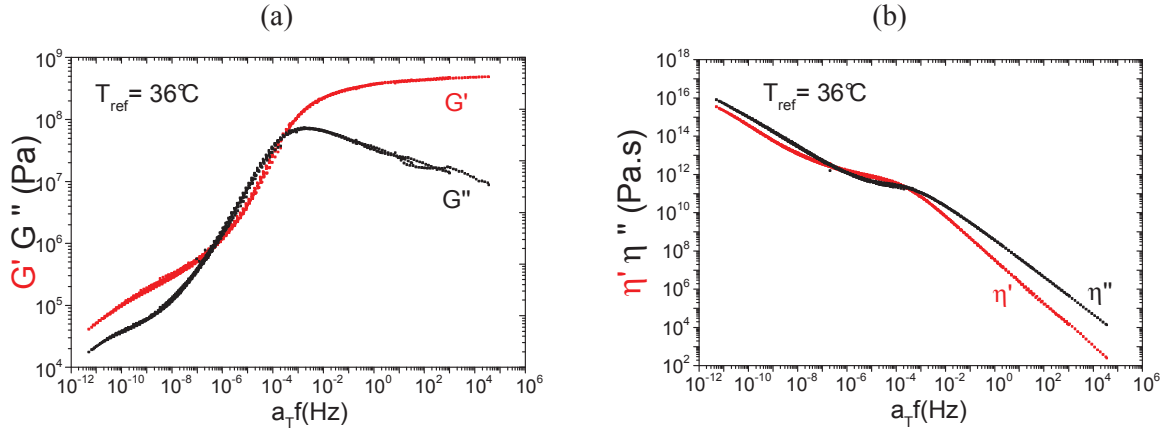


Figure 4. (a) Frequency dependence of storage (G') and loss (G'') moduli for the film 200-1. (b) Frequency dependence of real ($\eta' = G''/\omega$) and imaginary ($\eta'' = G'/\omega$) part of the complex viscosity for the film 200-1. Measurements performed on a continuous film prepared by drying a 200-1 latex and annealing the close packed particles at 100°C.

Two relaxation regions can be differentiated in Figure 4. The high frequency part of the curve is attributed to segmental motions related to the glass-to-rubbery transition. On the low frequency side of the curve, the interpretation is less easy. No simple rubbery plateau is seen but rather a curve with a slope associated to a mixture of reptation and more local relaxation modes. A sophisticated way of determining average relaxation times in these regions was used by Simon et al.³² Following them, the experimental data in the frequency domain were fitted by a sum of 50 Maxwell relaxations:

$$G^*_{Maxwell}(\omega) = G_{\infty} \sum_k a_k \frac{\lambda_k \omega}{\lambda_k \omega - i}$$

No justification for the choice of 50 relaxation times can be found in their paper. However, according to Winter et al.^{35,36} this number should not be taken arbitrarily. It should be large enough to lead to good fits, but not too large to avoid overfitting and generation of artefacts. The criterion recommended by Winter is to use around 1.5 – 2 modes per decade. With 50 modes for 18 decades, we are close to this range.

Figure 5 shows the time domain representation of $G^*_{Maxwell}(\omega)$, the shear modulus $G(t)$:

$$G(t)_{Maxwell} = G_{\infty} \sum_k a_k \exp(-t/\lambda_k)$$

with $a_k > 0$ at a reference temperature of 36°C (see below for the reason of the choice of this reference temperature). The $G(t)$ curve is fitted by a sum of two stretched exponential (Kohlrausch-Williams-Watts : KWW) functions:

$$G_{KWW}(t) = G_{\infty,1} \exp\left(-\left(\frac{t}{\lambda_{KWW,1}}\right)^{\beta_1}\right) + G_{\infty,2} \exp\left(-\left(\frac{t}{\lambda_{KWW,2}}\right)^{\beta_2}\right)$$

where $\lambda_{KWW,1}$ and $\lambda_{KWW,2}$ are the two average characteristic relaxation times for the high and low frequency relaxation mechanisms, respectively. β_1 and β_2 measure the broadness of the relaxation time distribution for the two processes ($1 \geq \beta_1, \beta_2 > 0$). $G_{\infty,1}$ and $G_{\infty,2}$ are the high frequency ($\omega \rightarrow \infty, t \rightarrow 0$) shear moduli for the corresponding relaxation mechanisms. The KWW fit is shown in Figure 5 as a solid line. The fit parameters are indicated right to the curve. The small values of β_1 and β_2 indicate broad distributions of relaxation times for the two processes. The two KWW functions do not lead to a perfect fit (especially in the frequency region between the two main relaxation processes). However, this acceptable fit supports the assumption of two distinct relaxation mechanisms and provide meaningful fit parameters.

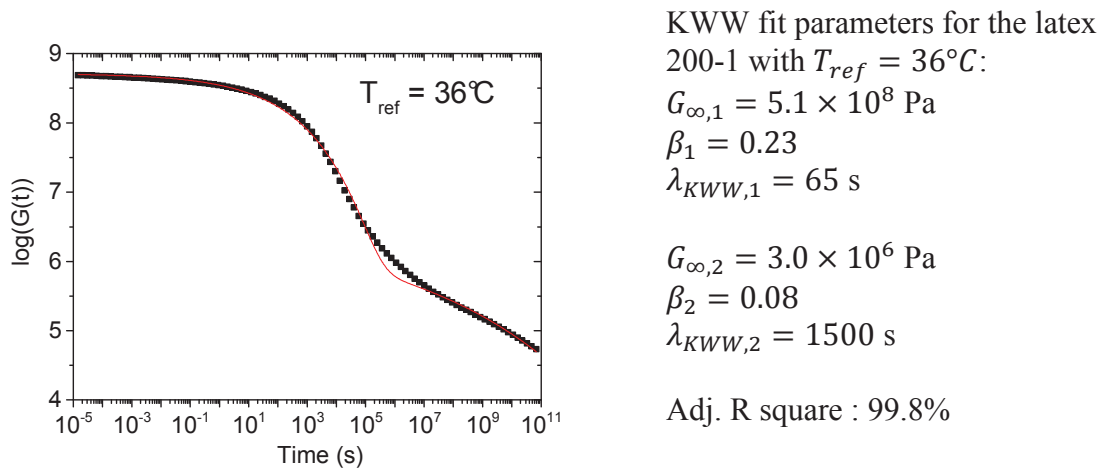


Figure 5. Time dependence of shear modulus $G(t)$ for the film 200-1 at $T_{ref} = 36^\circ\text{C}$. The solid line represents the KWW fit. The fit parameters are indicated right to the graphic.

From the two relaxation mechanisms, two shear viscosities could be calculated by: $\eta_1 = G_{\infty,1} \times \lambda_{KWW,1}$ and $\eta_2 = G_{\infty,2} \times \lambda_{KWW,2}$. The apparent viscosity η' measured for $\omega = 1/t_{dry}$ is also another way to accede to a shear viscosity by graphical determination on the viscosity vs frequency curve shown in Figure 4 b and directly accessible from the moduli vs frequency curves. The particle radius R_0 is taken as 100 nm, the evaporation rate at $1.54 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ (see above), the initial thickness of the latex before drying is $H_0 = 770 \mu\text{m}$ and the water-air surface tension $\gamma_{wa} = 0.073 \text{ N/m}$. For each measured shear viscosity, the $\bar{\lambda}$ parameter was calculated in accordance with equation (1). The whole procedure was repeated for the 6, 10 and 33%Tex films aged two months at 75%RH and 23°C for two reference temperatures T_{ref1} and T_{ref2} . T_{ref2} takes into account the hydroplastification of the polymer in the latex whereas T_{ref1} does not. The choice of the reference temperatures is illustrated for the film 200-1:

-The dried polymer Tg is 44°C , the drying temperature is 23°C , ie 21°C below the Tg, therefore $T_{ref1} = Tg_{200-1} - 21^\circ\text{C} = 23^\circ\text{C}$.

-The Tg of the hydroplasticized polymer is 31°C (see Table 1). The drying temperature of 23°C is 8°C below the polymer Tg so $T_{ref\ 2} = T_{g_{200-1}} - 8^\circ C = 36^\circ C$.

With Tex, calculations were made using the dried dispersion Tg and the lowest dispersion Tg indicated in Table 2. In another paper, we showed that dried films evaporate almost no Tex during ageing.^{18, 25} For 33%Tex, the glass transition temperature of the hydroplasticized polymer could not be measured. Thus, only one reference temperature was considered (23°C).

Table 4 summarizes the zero shear viscosities and the corresponding $\bar{\lambda}$ parameters obtained for each latexes. The errors in Table 4 are the relative standard deviations calculated from statistical errors of the best KWW fit. For η' , the error is graphically determined. The Peclet number is estimated to be much higher than one, hence the particle deformation mechanisms can be predicted using the Routh and Russel deformation map. Those predictions are indicated in Table 4.

Latex	200-1		6%Tex		+10%Tex		+33%Tex
Reference temperature	$T_{ref\ 1}=23^\circ C$	$T_{ref\ 2}=36^\circ C$	$T_{ref\ 1}=23^\circ C$	$T_{ref\ 2}=31^\circ C$	$T_{ref\ 1}=23^\circ C$	$T_{ref\ 2}=27^\circ C$	$T_{ref} = 23^\circ C$
Viscosity (Pa.s)							
η_1 ($\pm 25\%$)	$7.7 \cdot 10^{12}$	$3.3 \cdot 10^{10}$	$2.1 \cdot 10^{10}$	$1.5 \cdot 10^8$	$6.4 \cdot 10^8$	$7.0 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^4$
η_2 (± 0.9 dec.)	$9.6 \cdot 10^{11}$	$4.5 \cdot 10^9$	$6.6 \cdot 10^9$	$6.6 \cdot 10^7$	$2.4 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^7$	$2.0 \cdot 10^6$
η' ($\omega = 1/t_{dry}$) ($\pm 8\%$)	$2.4 \cdot 10^{12}$	$6.7 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$	$9.3 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$	$7.6 \cdot 10^8$	$\sim 1.0 \cdot 10^8$
$\bar{\lambda}_1$ ($\pm 25\%$)	$2.1 \cdot 10^2$	0.90	0.58*	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-7}$
$\bar{\lambda}_2$ (± 0.9 dec.)	26	0.12*	0.18*	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$
$\bar{\lambda}$ (η') ($\pm 8\%$)	66	18	6.3	0.26	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$
Predicted deformation mechanism	Receding water front	Capillary deformation	Capillary deformation	Capillary deformation* Wet sintering**	Wet sintering**	Wet sintering**	Wet sintering**

* Partial skin in capillary deformation ** Skinning and Sheetz deformation

Table 4. Measured shear viscosities and corresponding Routh and Russel $\bar{\lambda}$ parameters for the formulation with Tex. $T_{ref\ 1}$ (no hydroplasticizing) and $T_{ref\ 2}$ (hydroplasticizing) are the two reference temperatures used in the study. The predicted particle deformation mechanisms ($Pe > 1$), using Routh and Russel deformation map, are indicated in the last line.

In Table 4, it can be seen that whatever the way of calculating the viscosity, the predicted mechanism stays globally the same for all four system. This is true despite the quite large relative standard deviations on $\bar{\lambda}$ (imperfect KWW fits). For 6%Tex ($T_{ref\ 2}$) the values predict two different mechanisms, therefore we consider to be at the limit between the two. For the others specific temperatures and formulations, the different values of $\bar{\lambda}$ predict the same particle deformation mechanism. With three different ways to assess $\bar{\lambda}$, one can see that the predicted mechanism is quite the same. This result strengthens the viscosity calculation approaches.

Without Tex the predicted deformation mechanism is receding water front and capillary deformation when the hydroplasticizing is taken into account. Figure 6 shows cryo-SEM pictures of the bulk of the dried 200-1 film aged one day (a) and three months (b). The circles in the figure indicate the particle average size of 200 nm. In (a), the particles are slightly deformed after drying and in (b) they have obviously continued their deformation during ageing. It can be concluded that, in presence of water (hydroplasticized polymer, $T_{ref\ 2} = 36^{\circ}\text{C}$), the slight deformation would be through capillary deformation, whereas, upon ageing, the dry polymer would deform further through the receding water front mechanism. One notes here a discrepancy with the model. In the dry film, even at high relative humidity (75%) where the particle shell may stay plasticized by water, the only possible mechanism is dry sintering, potentially with the contribution of interstitial condensed water in the contact areas between particles.^{37, 38} If no hydroplasticization is taken into account, the predicted mechanism is receding water front and in its frame, once dry, the particles continue their deformation through dry sintering. Therefore, the hydroplasticization should be neglected.

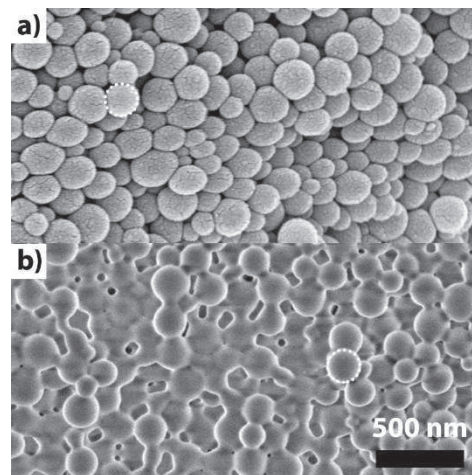


Figure 6. Cryo-SEM pictures of dried 200-1 films aged one day (a) or three months (b). The pictures are taken into the bulk of the films. The white circles indicate the average size of 200 nm.

With Tex the predicted deformation mechanisms are capillary deformation with partial skin and wet sintering with skinning and Sheetz deformation. The particles deform faster than water evaporates when the concentration in Tex increases. Figure 7 shows cryo-SEM pictures of dried 200-1 (a), 6% (b), 10% (c) and 33%Tex (d) films aged one day. The pictures were taken in the bulk of the films. The particle size of 200 nm is indicated on each picture by a white circle. One can see that an increase of Tex results in better particle deformation. With 6%Tex the particles can still be observed even if their shape have already evolved into hexagonal figures. With 10%Tex no particle can be distinguished, only some forms still have the same size. Finally, the 33%Tex film is homogeneous and no particle or form is observed. Those pictures illustrate the role of a coalescing aid. They are in adequation with the predicted deformation mechanisms.

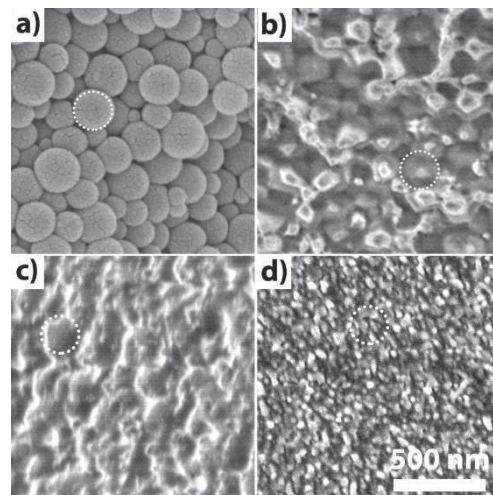


Figure 7. Cryo-SEM pictures of dried 200-1 (a) 6%Tex (b), 10%Tex(c), 33%Tex(d) aged one day. The pictures are taken into the bulk of the films. The white circles indicate a mean size à 200 nm.

An increase of Tex in the latex modifies the particle deformation mechanisms. This will have some consequences on vertical and horizontal drying, as will be discussed in the following paragraphs.

C.1.3.3 Skin formation

It is common belief in the film formation community that slowing down of drying is essentially due to skin formation. Particles first accumulate at the water - air interface due to the "snow plow effect"³⁹ of the interface moving down toward the substrate simply because of evaporation of water ("top-down drying"³⁹). Then, if not redispersed by diffusion and soft enough, they can deform (and possibly coalesce) forming a more or less efficient barrier (a skin) hindering further water evaporation. Reference to skin formation is ancient⁴⁰ and many other publications speak of it.^{7, 8, 31, 41, 42} The question to be raised at this point: is there formation of a skin in our systems, when, and to what extent does it contribute to the slowing down of drying? Although several techniques have been used to provide evidence for skin development,⁷ like cryo-SEM⁴³ or SAXS⁴⁴, the most efficient and powerful one is certainly Magnetic Resonance Profiling (MRP),⁴⁵ as has been demonstrated many times by Keddie and coworkers.^{8, 39} Having not access to MRP, we had to look for another approach. Simulations were used also to get some information about skin formation, either using Brownian dynamics⁴⁶ or Monte Carlo techniques.⁴⁷ Thus, we decided to run the simulation recently developed in our group⁴⁸ in the particular case of the 200-1 system (rigid particles). This simulation consists of dividing real space into cells and applying local physical laws to account for exchanges of matter between neighboring cells. It allows us to accede to particle concentration profiles during drying for various systems, under different conditions. In addition, we used "a poor man technique" called needle pick test⁴² consisting of gently touching the surface of the dispersion from time to time during drying. The presence of a skin could be detected by film fragments sticking to the needle. Although coarse, this procedure provides a rough idea of the time when a significant skin starts to form.

Before formation of a skin, particles have to accumulate at the water – air interface. This happens when the Peclet number is high (significantly above 1). Using the simplest definition of the Peclet number in our context,¹⁴ (see above, the Deformation Mechanisms paragraph)

$$Pe = H_0 \dot{E} / D_0,$$

with H_0 : initial film thickness, \dot{E} : drying rate and D_0 : Stokes Einstein diffusion coefficient of the particles, and our data for 200-1 (see above), we find $Pe = 5.5$. Actually, the Stokes Einstein diffusion coefficient is a relevant value only in the dilute regime. At an initial volume fraction of 26%, it is only a rough approximation. Using DWS (Diffusing Wave Spectroscopy),^{18,49} we were able to measure an accurate diffusion coefficient, namely $D = 7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. With this new value, the Peclet number raises to 166. Furthermore, in our systems, particles are highly repulsive: the zeta potential is high (-54 mV, see Table 1) and the ionic strength low, leading to an initial Debye length of 2.9 nm. As the latex dries, the ionic strength increases, decreasing the Debye length to a final value of 0.2 nm (see Supporting Information, Figure S3). Taking all these data into account, the evolution of the vertical distribution of particles was simulated (Figure 8). The results show that, as expected with a high Pe , particles soon accumulate at the latex – air interface. However, being highly repulsive, they do not come into contact but rather tend to form an array of non-touching particles over the whole thickness (see curve at time 0.93). Only later, as evaporation further decreases the interparticle distance, do they eventually overcome repulsion (which also tends to decrease as drying proceeds) and jump into contact in the final evaporation stages. This vision of the process is highly consistent with the fact that, for the 200-1 latex, drying follows the model of free evaporation of water.

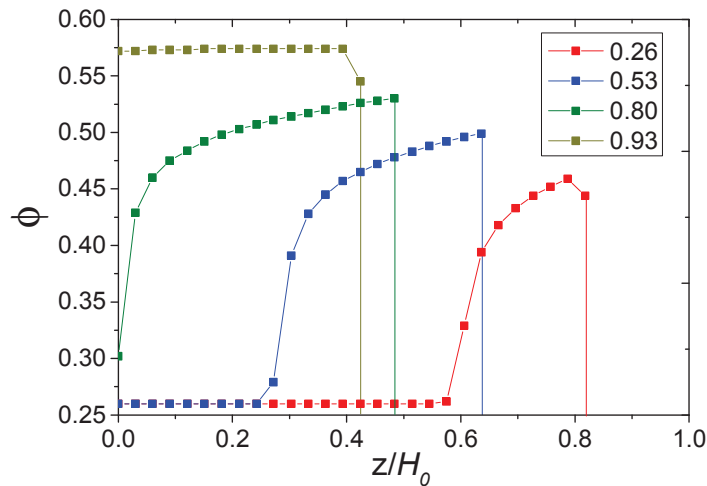


Figure 8. Particle volume fraction of the 200-1 latex versus dimensionless thickness (z or vertical direction) (H_0 is the initial film thickness) at various drying times (time 1 when close packing, $\phi = 0.64$, is reached over the whole thickness). The film-air interface is to the right, the substrate to the left. $Pe = 166$. $\zeta = -54 \text{ mV}$. Initial $\kappa^{-1} = 2.9 \text{ nm}$. Initial film thickness: $770 \mu\text{m}$.

In the case of latexes containing Texanol, we could not run our simulation because our software is not yet ready for soft repulsive particles. However, rigid or soft, all particles in our

systems have the same zeta potential and ionic strength (these values are not significantly affected by the presence of the plasticizer). Thus, particle distributions shown in Figure 8 also apply to latexes with softer particles. This leads to the conclusion that skin formation can only take place late in the drying process. In order to get an additional piece of information about this question, needle pick tests were performed. No skin formation was detected for 200-1 + 6% Tex and 200-1 + 10% Tex. Only for 200-1 + 33%Tex a skin appeared at the time indicated in Figure 3 close to the horizontal drying fronts and progressively gained the whole fluid zone. If looking at the coordinates of the center of the double arrow, it can be stated that skin appears at a time corresponding to 72% of the total drying time, when 96% of the evaporable compounds are already eliminated. In other words, after skin formation, 28% of the total drying time is needed to get rid of the latest 4% of volatiles. Obviously, skin formation is not sufficient to account for slowing down of drying, which, in that particular case of the 200-1 + 33%Tex latex, starts after 44% of the total drying time.

C.1.3.4 Horizontal drying fronts

Figure 9 presents pictures of the latexes 200-1 and 200-1 + 10% Tex during drying. Horizontal drying fronts are clearly visible, as already observed a long time ago by many authors, starting with Hwa in the 1960s.⁵⁰ Videos of the whole drying process for both latexes can be found in the Supporting Information section. The first front, called particle front, separates a fluid, white zone from a blue one where the particles are close packed (red line marked 1 in the pictures). The blue color is attributed to the fact that the objects scattering visible light are no longer polymer particles like in the fluid zone but the interstices between particles, here full of water.²⁷ In the latex 200-1, particles do not significantly deform. A second front separates the blue zone from a third zone also white in color where cracks can be seen (blue line marked 2). This second front is called "drying front". The third, white zone is considered dry. It is white and not blue because the scattering object is now air with a different refractive index from water. In the plasticized latex 200-1 + 10% Tex, the third zone is not white but transparent (black on the picture because the transparent film substrate is placed onto a black paper) (blue line marked 2') and this second front is called an optical clarity front. Particles are deformed forming a medium with no strong scatterers inside. The interpretations of the different colors are based on cryo-SEM experiments by Scriven and coworkers.⁴³

The displacement of the fronts was followed versus time (Figure 9). For 200-1, the first front (particle front) starts slowly and progressively accelerates. The second front is much delayed and quickly vanishes, almost at the same time as the first one. The final state is a white deposit with many cracks (see Supporting Information). The video also shows that the particle front is slower along y (width of the rectangle) than along x. The reason for this is not clear at this point. For 200-1 + 10% Tex, the first front has almost the same behavior as for 200-1 but the second one (optical clarity front) starts sooner and closely follows the particle front, leading to a blue zone of almost constant width. At the end, the film is transparent. A central crack appears along x, due to non-totally relaxed stresses or to a partial dewetting phenomenon. Qualitatively, the latexes with 6% and 33% Tex behave like 200-1 + 10% Tex.

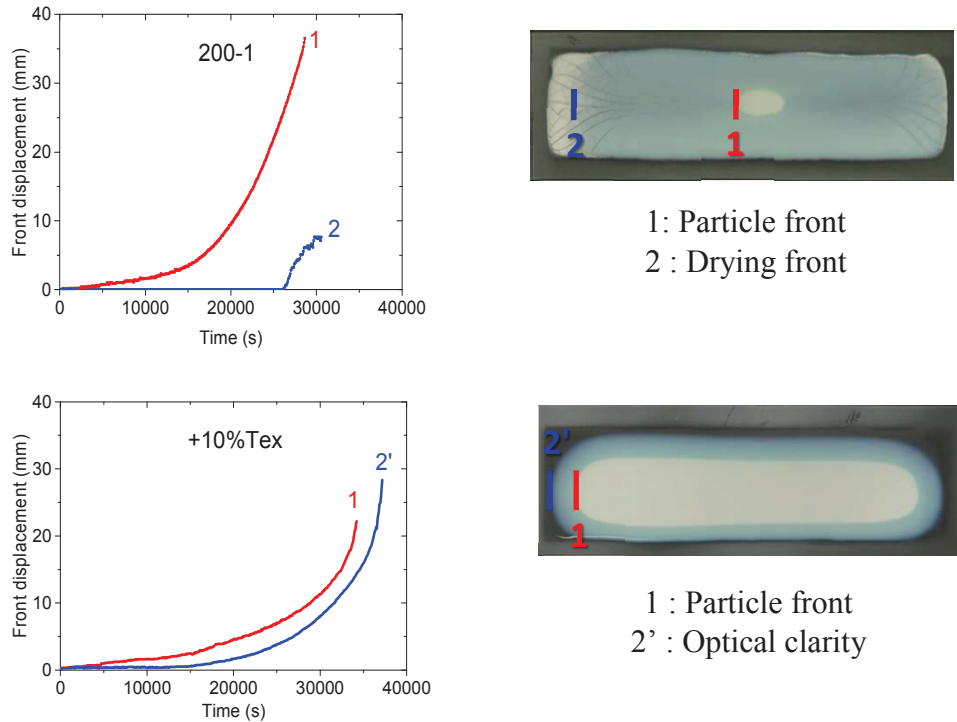


Figure 9. Displacement (the origin is at the left edge of the deposited latex) of drying fronts versus time for the latexes 200-1 and 200-1 + 10%Tex. Standard drying conditions ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$, $75\pm 2\%RH$, still air).

Figure 10, the velocity of the first front is shown for the latexes with increasing amounts of plasticizer (0, 6, 10, 33% Tex) versus time. The tendency of the fronts to accelerate is clear in all cases, although much more marked for the unplasticized latex. Increasing the amount of Tex decreases the velocity of the particle front, but 200-1 + 10% Tex and 200-1 + 33% Tex have very similar velocities.

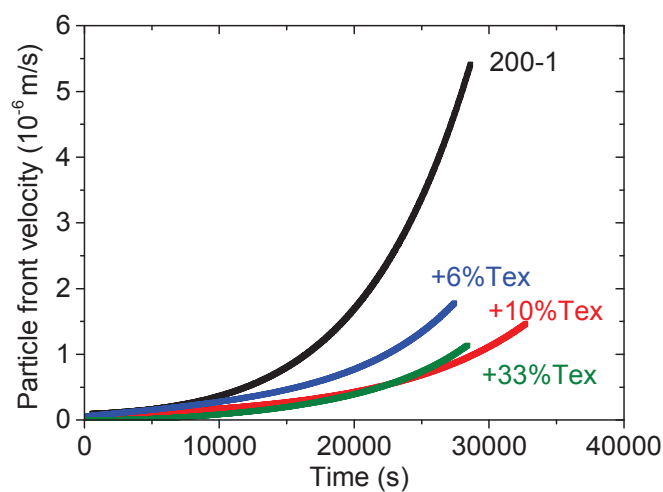


Figure 10. Velocity of the first drying front (particle front) versus time for the latexes with increasing amounts of plasticizer. Standard drying conditions. Curves were smoothed by fitting with a stretched exponential.

A first explanation for the front acceleration is that the front moves inwards because particles are conveyed to the edges by the water flux due to the capillary aspiration by the close packed area where water continues to evaporate. The central fluid zone being more concentrated as drying proceeds, more and more particles arrive at the front (also called a compaction front by some authors) and make it move more rapidly. Another point is that the aspiration strength of the close packed area (which can also be called a "wet gel") depends on its width and porosity. In the porous medium of the gel, there is a competition between capillarity which sucks the fluid and flow hindering by porosity (Darcy's law accounts for this flow reduction). A ratio of these two effects, called reduced capillary pressure, was introduced by RR¹⁵ to account for this competition (see also reference 7 and Supporting Information for more details):

$$\bar{p} = \frac{10\gamma k_p H_0}{R_0 \mu \dot{E} L^2}$$

with γ = water-air interfacial tension, k_p = permeability of the wet gel, H_0 = initial film thickness, μ = viscosity of the dispersion, R_0 = particle radius, \dot{E} = rate of evaporation, and L a characteristic length (here the capillary length). With non-deformable particles, when this ratio is one, the capillary pressure is no longer strong enough to drive water further toward the edge and the wet gel transforms into a dry gel, defining the drying front (2). With deformable particles, it is slightly more complicated because the porosity of the wet gel is not constant but progressively increases ($k_p \uparrow$) until closing the total porosity and leading to a transparent film, defining the optical clarity front (2'). Note that this does not necessarily mean that the transparent zone is directly totally dry. With these considerations in mind, one can understand that the width of the blue zone should be correlated with the speed of the first front. Comparing Figure 10 and Figure 11 leads to the conclusion that the correlation qualitatively exists, except that the front of 200-1 + 33% Tex is as fast as for 200-1 + 33% Tex whereas it should be slower. This could be due to the fact that, for 200-1 + 33% Tex, at the latest drying stages, the particle front becomes blurred and ill-defined, leading to a large uncertainty on the front position and, thus, on the width of the blue zone.

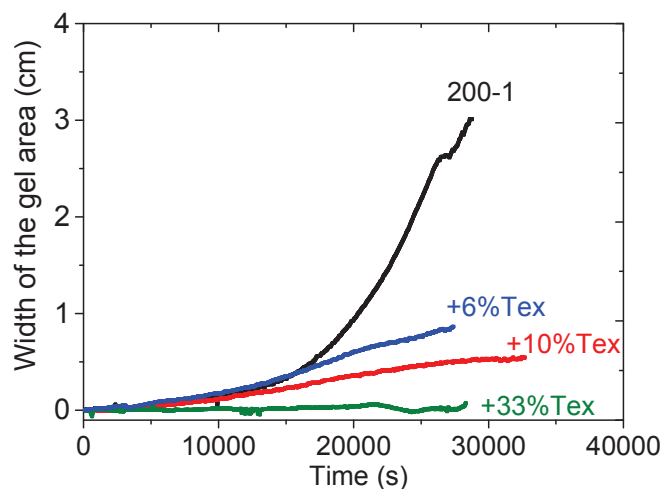


Figure 11. Width of the gel area versus time for the latexes with increasing amounts of plasticizer. Standard drying conditions.

It is also important to stress here that the speeds of the particle front correlate with the global drying rates. For 0, 6 and 10 % Tex, it was shown above that skin formation was not observed. For 33% Tex, a skin formed but only late in the drying process when it was already apparent that this latex dried significantly slower than the previous ones (see Figure 3). Thus, it is tempting to state that slowing down in our systems can be attributed, not to skin formation, but to slowing down of the horizontal fronts, due to particle deformation in the wet gel area. In a sense, it may seem paradoxical that slowing down the particle front with the consequence of decreasing slower the size of the fluid zone, supposed to be the zone which evaporates water at the highest rate, decreases the global drying rate. In fact, looking at the global drying rate imposes to consider all evaporating zones of the film. In our systems without skin formation, the slowing down of the global drying rate is actually attributed to the areas behind the first drying front where water evaporation is hindered.

In general, under given external conditions, the global rate of drying depends on the area of the surface evaporating water and its evolution with time, taking into account a local and time depend mass transfer coefficient representing the difficulty for a water molecule to reach air starting from inside the deposited latex. The knowledge of these mass transfer coefficients in different situations (skins of different thicknesses and permeability, wet gels with more or less deformed particles, transparent zones still containing water) together with water distributions in the system could allow to calculate global drying rates. Such an approach might be accessible to simulation.

Let us now finish this paragraph about horizontal drying fronts by a comparison between experimental results and theoretical predictions by the RR model.

C.1.3.5 Comparison of experimental speeds of drying fronts with theoretical predictions

Routh and Russel designed a theoretical model for horizontal fronts propagating through drying latex films.^{15, 16} This model was experimentally validated by Keddie's team using MRP.⁵¹ A summary of the main features of this model can be found in the Supporting Information section associated with this paper. We have compared our experimental results for the positions of the drying fronts versus time with this model. The drying process was considered only up to the time when close packing was reached in the whole film. In plotting the experimental data, like in reference 16, we considered average positions obtained by equating the areas of the fluid and wet gel domains to disks. The front position and time were scaled using the experimental values of the evaporation rate and initial film height, and assuming a surface tension of water of 73 mN/m, and a viscosity of the dispersion of 1 Pa.s (again like in reference 16). With these values, the capillary length in our systems is approximately 2,5 cm.

In order to calculate the theoretical front positions, the equations of the model were solved with a computer program using the finite difference method. For this purpose, the latex film was divided into 100 spatial steps and the time step was chosen in order to insure the stability of the integration method. It was assumed that the film had an initial height H_0 with a rounded edge extending up to $\bar{x} = 1$, and that a small gel region of size: $\bar{x}_{\text{gel}} = 0.001$ was

formed initially at the film edge. Moreover, we estimated that $\phi_{max} = 0,69$ based on image analysis of particle packing in cryo-SEM images (a similar choice was made in reference 51). We assumed non-deformable particles when simulating the system without coalescing agent. According to our experimental conditions, and assuming: $\mu = 1$ Pa.s, we should get a maximum value of the reduced capillary pressure: $\bar{p}_{max} \sim 27$. However for such a value, no drying front appeared. Instead, a lower value: $\bar{p}_{max} = 17$ was chosen, so that the drying front appears approximately at the same time as in the experiment. We assumed deformable particles when simulating the systems with plasticizer. In this case, values of lambda based on DMA results were taken (Table 4), i.e., $\bar{\lambda} = 7$ for the latex with 6% Tex, and $\bar{\lambda} = 0.2$ for the latex with 10% Tex.

The results of the comparison are shown in Figure 12. It should be noted that, for 200-1 and 200-1 + 6% Tex, the final time approximately matches that predicted by theory (~ 0.58), whereas it is significantly longer for 200-1 + 10% Tex due to the longer falling rate period in this sample. Although general shapes and behaviors roughly agree, the fit is far from good. In particular, the experimental fronts seem to move at a slower pace than predicted. There are several possible source of discrepancy between theory and experiment. One could be the limited size of our samples and their geometry which differs significantly from the semi-infinite film described in the model. Another source of discrepancy is the fact that $Pe > 1$ in our systems, thus the vertical particle distribution is not homogeneous. Then, it should be noted that in the model the velocities of the fronts are sensitive to the shape of the initial height profile, however this shape is not known precisely in our experiments. As mentioned before, the maximum capillary pressure we used is lower than that calculated from experimental data. Previous work already pointed at the difficulty to determine the experimental value of the capillary pressure precisely.⁵¹ In addition, SEM images suggest that the particles are in fact not completely non-deformable. In Figure 12, for 0% and 6% Tex, the optical clarity fronts appear at approximately the same time as found experimentally, validating the values taken for $\bar{\lambda}$. For 10% Tex, the discrepancy is large suggesting that particles are not as soft as expected, in other words that the value of $\bar{\lambda}$ is underestimated.

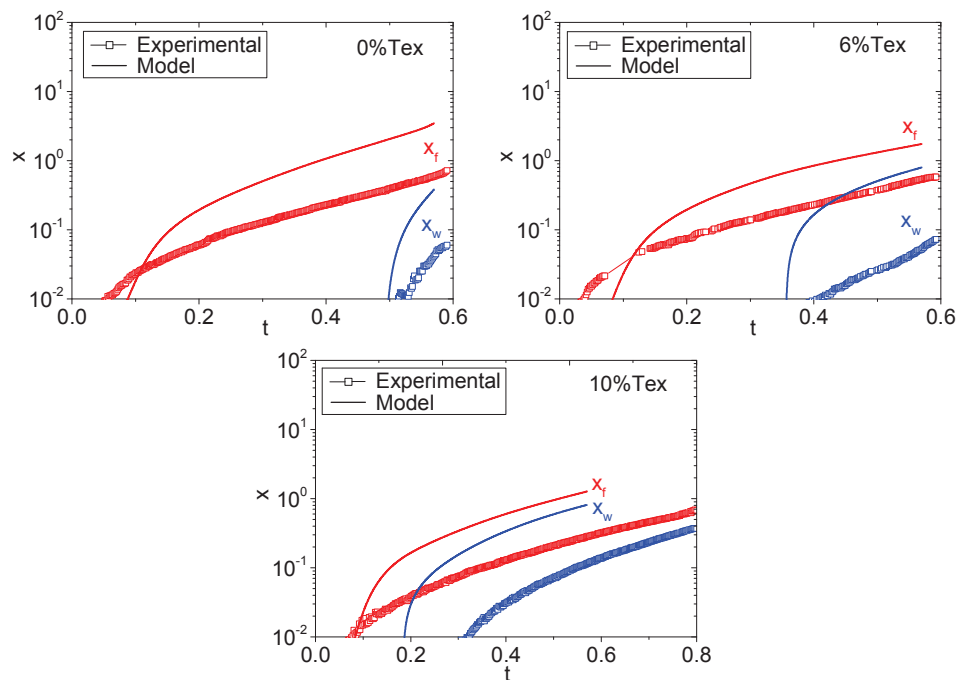


Figure 12. Position of the particle front vs time: comparison of experimental values (squares) and Routh and Russel model (solid lines). Systems: 200-1, 200-1 + 6% Tex, 200-1 + 10% Tex, as indicated in the figures. Time is scaled on a characteristic time: $\frac{H_0}{E}$, and horizontal distances are scaled on the capillary length. See text for details.

It looks like the model about speed of drying fronts, despite its high degree of sophistication, is still based on assumptions that conduct it rather far from reality.

C.1.4 Conclusion

In order to manipulate the global drying rate of a colloid, obviously, the most efficient way is to adjust the external parameters: temperature, humidity, air flux. However, this is not always possible, for example for road or building paints. Under given external conditions, the drying rate depends on a complex interplay between heterogeneities developing in various directions (top-down and edge-in drying³⁹). These phenomena of heterogeneous drying depend on the nature and properties of the colloid, essentially the rate at which particles can deform under the various possible deformation driving forces.

Let us summarize the main outcomes of our study. When particles are mostly rigid at the drying temperature, the latex almost dries like free water, like if particles were absent. It was known before that the influence of rigid particles is small but the extent of the analogy with free water observed in our systems was a surprise. When particles become progressively softer, as expected, drying slows down. Obviously, there is a correlation between this slowing down and particle deformation. To gain information about the evolution of the deformation mechanisms when particle softness increases, the Routh and Russel (RR) model was applied, considering that it was validated enough by experimental studies (although some contestation can be found in the literature). This supposes a rather sophisticated analysis of polymer viscoelastic properties, performed thanks to an original piezoelectric rheometer. As expected, the RR $\bar{\lambda}$ parameter (drying rate over particle deformation rate) decreases when particles get

softer. The corresponding deformation mechanisms could be inferred using the RR deformation map. With the techniques available in our environment, it was not easy to address the question of skin formation. A combination of simulation and macroscopic testing of the surface characteristics of the latex during drying (needle pick test) led us to the conclusion that significant skinning only occurs for our softer system, late in the drying process. With this, it was demonstrated that drying slowing down is not always due to skin formation. Afterwards, a study of horizontal drying fronts was undertaken. The speeds of horizontal drying fronts increase with time upon drying. They decrease when particles get softer, in correlation with decreasing global drying rates. Interpretations of front speeds in terms of capillary flux hindered by porosity and tortuosity of the concentrated zone on the edge side of the drying system (wet gel) that can be found in the literature are qualitatively validated by our work. To be more quantitative, our experimental results were confronted to theoretical calculations based on the RR model. Although in general agreement as far as curve shapes are concerned, the calculations do not really fit the experimental points. This appeals to model refinements based on less severe assumptions.

What are the ways of improvement of this kind of drying studies? Trying to improve existing techniques in terms of resolution and response time is an always ongoing option. It might also be possible to imagine new experimental methods. Being able to accede to local drying rates (in the fluid, in the wet gel, in the transparent zones) at all time during drying would lead to a highly valuable piece of information. An idea that could be tested would be to observe the drying latex with an IR camera and relate the local temperature fluctuations to local drying rates. This supposes a fine knowledge of the thermal properties of the materials (heat capacities, thermal conductivities and diffusivities, heat transfer coefficients) and, probably, a highly complex modelling of heat exchanges but it might be worth trying. And, besides experiments, modelling and simulations are promising approaches. Efforts in simulations are pursued in our research group.

C.1.5 References

- (1) Gundabala, V.R.; Zimmerman, W.B.; Routh, A.F. A model for surfactant distribution in latex coatings. *Langmuir* **2004**, *20*, 8721–8727.
- (2) Wagner, H.; Fischer, G. Filmbildung and Emulsionen. *Kolloid Zeitschrift*. **1936**, *77*, 12-20.
- (3) Dosho, S.; Ise, N.; Ito, K.; Iwai, S.; Kitano, H.; Matsuoka, H.; Nakamura, H.; Okumura, H.; Ono, T.; Sogami, I.S.; Ueno, Y.; Yoshida, H.; Yoshiyama, T. Recent Study of Polymer Latex Dispersions. *Langmuir* **1993**, *9*, 394-411.
- (4) Sosnowski S.; Li L.; Winnik M.A.; Clubb B.; Shivers, R.R. Morphology of melt-pressed latex films examined by scanning and freeze-fracture electron microscopy. *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **1994**, *32*, 2499-2508.
- (5) Joanicot, M.; Wong, K.; Richard, J.; Maquet, J.; Cabane, B. Ripening of Cellular Latex Films. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3168-3175.
- (6) Keddie, J.L. Film formation of latex. *Mater. Sci. Eng.* **1997**, *R 21*, 101-170.
- (7) Keddie, J.; Routh, A. Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties; Springer: Dordrecht. *The Netherlands*, **2010**.

- (8) Carter, F.T.; Kowalczyk, R.M.; Millichamp, I.; Chainey, M.; Keddie J.L. Correlating Particle Deformation with Water Concentration Profiles during Latex Film Formation: Reasons That Softer Latex Films Take Longer to Dry. *Langmuir* **2014**, 30, 9672–9681.
- (9) Pohl, K.; Adams, J.; Johannsmann, D. Correlation between Particle Deformation Kinetics and Polymer Interdiffusion Kinetics in Drying Latex Films. *Langmuir* **2013**, 29, 11317–11321.
- (10) Erbil, H.Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: *A review*. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 170, 67–86.
- (11) Routh, A. F. Drying of Thin Colloidal Films. *Rep. Prog. Phys.* 2013, 76, 46603.
- (12) Thiele, U. Patterned deposition at moving contact lines. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 206, 399–413.
- (13) Kovalchuk, N.M.; Trybala, A.; Starov, V.M. Evaporation of sessile droplets. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, 19, 336–342.
- (14) Routh, A.F.; Russel, W.B. A process model for latex film formation: limiting regimes for individual driving forces. *Langmuir* **1999**, 15, 7762-7773.
- (15) Routh A.F.; Russel W.B. Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AIChE J.* **1998**, 44, 2088-2098.
- (16) Routh, A.F.; El-Aasser, M.S.; Tang, J.; Russel, W. *J. Coat. Technol.* **2001**, 73/916, 41-48.
- (17) Belaroui, F.; Hirn, M.P.; Grohens, Y.; Marie, P.; Holl, Y. Distribution of water-soluble and surface-active low-molecular-weight species in acrylic latex films. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 261, 336-348.
- (18) Divry, V. Formation Mechanisms and Structure / Property Relationships in Fast Drying Latex Films. Ph.D. Thesis, University of Strasbourg, France, 2016.
- (19) Arnold, C. Formation of thin polymer films from composite nanocolloids. Ph.D. Thesis, University of Strasbourg, France, 2009.
- (20) Toussaint, A.; De Wilde, M.; Molenaar, F.; Mulvihill, J. Calculation of Tg and MFFT depression due to added coalescing agents. *Prog. Org. Coat.* **1997**, 30, 179-184.
- (21) Collin, D., Covis, R.; Allix, F.; Jamart-Grégoire, B.; Martinoty, P. Jamming transition in solutions containing organogelator molecules of amino-acid type: rheological and calorimetry experiments. *Soft Matter*, **2013**, 9, 2947-2958.
- (22) Croll, S.G. Drying of latex paint. *J. Coating Technol.* **1986**, 58 (734), 41-49.
- (23) Croll, S.G. Heat and mass transfer in latex paints during drying. *J. Coating Technol.* **1987**, 59 (571), 81-92.
- (24) Narita, T.; Hébraud, P.; Lequeux, F. Effects of the Rate of Evaporation and Film Thickness on Nonuniform Drying of Film-Forming Concentrated Colloidal Suspensions. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, 69–76.
- (25) Divry, V.; Jacomine, L.; Le Houerou, V.; Collin, D.; Gauthier, C.; Holl, Y. Manuscript in preparation.
- (26) Toussaint, A.; De Wilde, M.; Molenaar, F.; Mulvihill, J.; Calculation of Tg and MFFT depression due to added coalescing agents. *Prog. Org. Coat.* **1997**, 30(3),179-184.
- (27) Schroeder, W.F.; Liu, Y.; Tomba, J.P.; Soleimani, M.; Lau, W.; Winnik, M.W. Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films. *Polymer* **2011**, 52, 3984-3993.
- (28) Hoy, K.L.; *J. Paint Tech*, **1973**, 45(579), 51-56.

- (29) Schroeder, W.F.; Liu, Y.; Tomba, J.P.; Soleimani, M.; Lau, W.; Winnik, M.A.; Influence of Ethylene Glycol and Propylene Glycol on Polymer Diffusion in Poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) Latex Films. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 14, 3085-3094.
- (30) Routh, A.F.; Russel, W.B. Deformation Mechanisms during Latex Film Formation: Experimental Evidence. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4302-4308.
- (31) Gonzalez, E.; Paulis, M.; Barandiaran, M.J.; Keddie, J.L. Use of a Routh–Russel Deformation Map To Achieve Film Formation of a Latex with a High Glass Transition Temperature. *Langmuir* **2013**, 29, 2044-2053.
- (32) Simon, F.; Kunkel, S.; Oehler, H.; Lellinger, D.; Spahn, P.; Alig, I. Investigation of deformation mechanisms during latex film formation by combination of unilateral NMR and near infrared measurements. *Prog. Org. Coat.* **2010**, 70, 230-239.
- (33) Ferry, J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. *J. Wiley & Sons*, **1980**.
- (34) Toussaint, A.; De Wilde, M. A comprehensive model of sintering and coalescence of unpigmented latexes. *Prog. Org. Coat.* **1997**, 30, 113-126.
- (35) Baumgaertel, M.; Winter, H.H. Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1992**, 44, 15-36.
- (35) Winter, H.H. Analysis of dynamic mechanical data: inversion into a relaxation time spectrum and consistency check. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1997**, 68, 225-239.
- (37) Lin F.; Meier D.J. A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 1. A Comparison of Wet and Dry Conditions. *Langmuir* **1995**, 11, 2726-2733.
- (38) Lin F.; Meier D.J. A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 2. Film Formation vs Rheological Properties: Theory and Experiment. *Langmuir* **1996**, 12, 2774-2780.
- (39) König, A.M.; Weerakkody, T.G.; Keddie, J.L.; Johannsmann, D. Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Films: Dependence on Added Salt. *Langmuir* **2008**, 24, 7580–7589.
- (40) Sheetz, D.P. Formation of Films by Drying of Latex. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, 9, 3759-3773.
- (41) Mallégol, J.; Bennett, G.; Dupont, O.; McDonald, P.J.; Keddie, J.L. Skin development during the film formation of waterborne acrylic pressure sensitive adhesives containing tackifying resin. *J Adhes.* **2006**, 82, 217-238.
- (42) Erkselius, S.; Wadsö, L.; Karlsson, O.J. Drying rate variations of latex dispersions due to salt induced skin formation. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 317, 83–95.
- (43) Ma, Y.; Davis, H.T.; Scriven, L.E. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 52, 46–62.
- (44) Dingenouts, N.; Ballauff, M. First Stage of Film Formation by Latexes Investigated by Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir* **1999**, 15, 3283-3288.
- (45) Glover, P. M.; Aptaker, P. S.; Bowler, J. R.; Ciampi, E.; McDonald, P. J. A novel high-gradient permanent magnet for the profiling of planar films and coatings. *J. Magn. Reson.* **1999**, 139, 90–97.
- (46) Liao, Q.; Chen, L.; Qu, X.; Jin, X. Brownian dynamics simulation of film formation of mixed polymer latex in the water evaporation stage. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 227, 84–94.
- (47) Reyes, Y.; Duda, Y. Modeling of Drying in Films of Colloidal Particles. *Langmuir* **2005**, 21, 7057–7060.
- (48) Gromer, A.; Nassar, M.; Thalmann, F.; Hébraud, P.; Holl, Y. Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying. *Langmuir* **2015**, 31, 10983–10994.

- (49) Divry, V.; Gromer, A.; Brambilla, G.; Hébraud, P.; Holl, Y. Manuscript in preparation.
- (50) Hwa, J.C.H. Mechanism of Film Formation from Lattices. Phenomenon of flocculation. *J. Polym. Sci. A* **1964**, 2, 785-796.
- (51) Salamanca, J.M.; Ciampi, E.; Faux, D.A.; Glover, P.M.; McDonald, P.J.; Routh, A.F.; Peters, A.C.I.A.; Satguru, R.; Keddie, J.L. Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles. *Langmuir* **2001**, 17, 3202-3207.

C.1.6 Supporting information

C.1.6.1 Effects of acrylic acid concentration and particle size on global drying rates:

Acrylic acid is generally used in latexes polymer to provide good stabilization, reactive functions for cross linking and good film adhesion. Acid acrylic monomer concentration was increased from 1% to 2.5% in the latexes 200-2.5 and 100-2.5 (see Table 1). At the end of the polymerization, Belaroui showed that 65% of the acrylic groups is found in the particle hydrophilic shell.¹ At pH 10.0, the carboxylic functions of acrylic groups are ionized thus stabilizing the latex. The zeta potential measured in Table 1 depends of the pH (concentration of NaOH in solution) and the concentration of ionized carboxylic groups at the particles surface. In Table 1 the zeta potential is identical for the fourth latexes (200-1, 200-2.5, 100-1 and 100-2.5) which means the concentration of ionized carboxylic functions didn't increase at the surface of the particles. Therefore only the particles shell thickness increased. This increase can promote the polymer hydroplasticization. It is well known that water can plasticize polymer that contain polar constituents and many authors have recognized the impact of hydroplasticization on lowering the Tg of polymer and the MFFT of latex.²⁻⁴ In Table 1 the Tg measured on the dispersion are assumed to be the hydroplasticized polymer Tg. The hydroplasticization is confirmed in our latexes since the dispersion Tg are lower than the polymer Tg. Small differences are observed between latexes with 2.5% acrylic acid and latexes with 1% acrylic acid. The dispersion Tgs are slightly lower in case of 2.5% acrylic acid and indicate a better hydroplasticization. However the differences are close to the errors array. A better proof of this difference is found in the appearances of dried films.

The Figure S1 displays images of the dried latexes. Cracks are observed in the dried films since the drying temperature is far below the polymer Tg. As one can see, there are no color changes between the latexes 100-1 and 100-2.5 yet this is not the case for the latexes 200-1 and 200-2.5. The transparency of the film is associated to the dimensions of voids between particles. When they are inferior to one tenth of the incident visible light wavelengths, one considers them too small to diffuse light and the film is transparent. For spherical particles at close packing (face centered cubic) the size of voids is estimated to be ~15% of the particle size by geometry considerations. For latexes 30-1, 100-1 and 100-2.5 the voids are smaller than one tenth of the visible light wavelength so films are transparent. For the latex 200-1 the size voids are close to one tenth of the visible lights wavelength. Moreover particles are usually random closed packed, which mean the size voids estimation is a bit lowered. Those considerations explain why the dried 200-1 film is opaque. With 2.5% acrylic acid the film became transparent and the explanation lies in the increase of particles softness by hydroplasticization. The softer particles can deform more easily, reduce the size voids and render the dried 200-2.5 transparent.

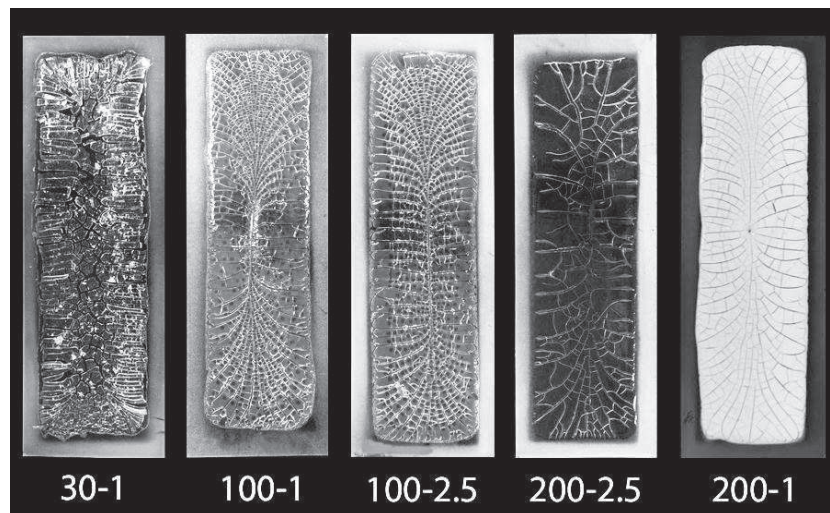


Figure S1: pictures of dried 30-1, 100-1, 100-2.5, 200-2.5 and 200-1 films

Let us consider now how the global drying rate is modified by this hydroplasticization. The weight loss (in percent of initial water) versus time was measured for the latexes 200-1, 200-2.5, 100-1 and 100-2.5. Since the curves of weight loss are completely identic in shape with a linear part at the drying rate of pure water and a falling rate, they are not presented in this paper. The latexes 200-1 and 100-1 have the tendency to evaporate slightly more water (final water loss~99%) compared to the latexes 200-2.5 and 100-2.5 (final water loss ~98.5%). This difference is equal to the standard deviation of water loss expressed in percent of initial water, therefore it is negligible. If the difference was higher it could have been explained by hydroplasticization. When the hydrophilic particles shell is thicker, more water molecules can be linked to carboxylic groups by hydrogen bonding thus decreasing the amount of free water molecules. We assumed that linked water molecules evaporate much slower, possibly over days, compared to free water molecules.

Finally an increase from 1% to 2.5% acrylic acid has no effect on the global drying rate of latex. If the increase is higher one can expect that hydroplasticization will influence the global drying rate. A change in particle size also has no effect on the global drying rate since the weight loss curves are identic between the latexes 100-1 and 200-1 and between the latexes 100-2.5 and 200-2.5. That was expected as the latex 200-1 is drying like pure water.

Effects of mixtures of latexes on global drying rates:

We showed in the previous section that particle size has no influence on the global drying rate of latex. In this part we consider the global drying rate of mixtures of latexes. Mixtures of latexes are extensively studied in the literature however, to our knowledge, few studies focused of the drying rate of those mixtures. The contribution of latexes mixture to the drying rate was briefly mentioned by Sullivan⁶ and Winnik and Feng⁷. They mentioned disruption in particles packing which facilitates the evaporation of water. Geurts et al. gave size criteria for this disruption from geometry considerations.⁸ One can consider two different latexes whom particles are identic but with different mean size, one large, another small. When the same volume fraction of large and small particles is mixed, two cases may be envisaged. In the first case, the diameter of the larger particles is more than 6.464 times the diameter of the smaller particles. Hence the particles fit in the voids between larger particles when the later are in contact with each other. In the second case, the ratio of diameter is less

than 6.464 and the small particles cannot fit in the voids between the large particles. An increase in the total volume of voids is expected. In mixing our latexes with the same volume fraction we studied the two cases. The first case was assessed by mixing the latex 30-1 with the 200-1 and the second case in mixing the latex 100-1 with the 200-1. The solid contents of the mixtures and the pure latex were adjusted to 13%, the solid content of the 30-1. We expected no drying rate differences with unplasticized particles therefore we added an amount of 10% of Tex compared to the solid content. Figure S2 shows the weight loss versus time for the plasticized mixture (200-1+30-1) and (100-1+200-1) compared to the plasticized 200-1.

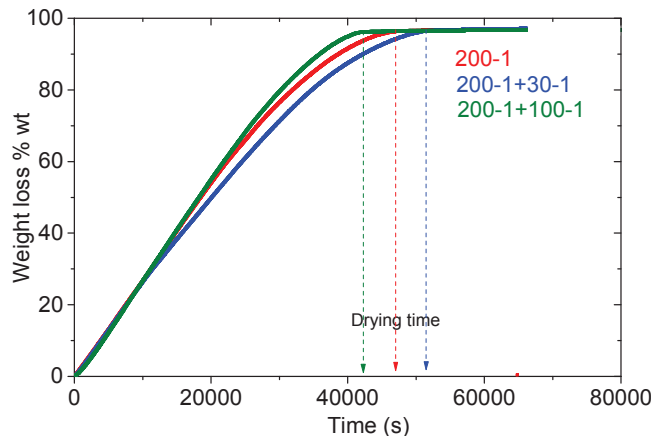


Figure S2 : Weight loss (in percent of initial weight of water plus Tex) versus time for the mixture 200-1+100-1, 200-1+30-1 and the latex 200-1, all plasticized with 10%Tex. The solid content of the three formulations is 13%. Drying conditions: $23\pm 2^\circ\text{C}$, $75\pm 2\% \text{RH}$, still air. Initial film thickness: $770 \mu\text{m}$.

Curves in Figure S2, show that the mixture (200-1+100-1) dries slower than the pure latex. For this mixture less voids in the polymer matrix are expected. The same remark is done when there are more expected voids in the matrix (mixture 200-1+100-1), the mixture dries faster than the pure latex. We show in Figure 7 that with 10%Tex the polymer matrix is quite homogeneous since the particles deform easily. Thus, the matrix disruption may not be as important as expected. Differences in drying rate can also results from inhomogeneity in diffusion and convection phenomena. Small particles diffuse faster than big particles. And the opposite is true for convection. The mixture dried films displays thickness variations that can be assign to such inhomogeneity. However we lack evidences on this aspect which deserves to be more explored.

C.1.6.2 Decrease of Debye length during drying

In electrolyte solutions of colloidal dispersions, the Debye length is defined as the distance at which charges are electrically screened. The Debye length is expressed as function of the ionic strength of the solution FI , the relative permeability of the solvent ϵ_d , the Boltzmann constant k_B , the temperature T , the elementary charge e and the Avogadro constant N_A :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_d k_B T}{2 N_A e^2 FI}}$$

With the ionic strength $FI = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$, where c_i is the molar concentration of ion i (expressed here in mol/m³), z_i is the charge number of that ion, and the sum is taken over all ions in the solution

In the latex, the Debye length is calculated knowing the concentration of sodium hydroxide added to reach a pH of 10.0. As the latex dries, the ionic strength increases (the ions concentrate by water evaporation), decreasing the Debye length. Figure S3 illustrates this decrease for the latex 200-1 and 200-1+10%Tex.

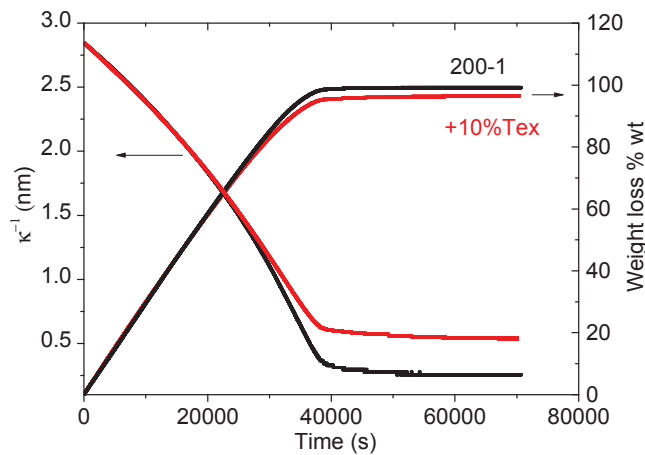


Figure S3: Debye length decrease during drying and weight loss (in percent of initial weight of water plus Tex) versus time for latex 200-1 and 200-1+10%Tex. Drying conditions: 23±2°C, 75±2%RH, still air. Initial film thickness: 770 μm

C.1.6.3 Time-lapse videos of 200-1 and 200-1+10%Tex latex drying:

The drying conditions are 75±2% RH and 23±2°C in still air. The initial film thickness is 770 μm. The latex drying was recorded every 80s with a time-lapse camera. The time-lapse videos show 25 frames per seconds. So the videos show dryings accelerated 2000 times.

C.1.6.4 Horizontal drying fronts: comparison with RR model

Here we summarize the main features of the Routh and Russel models.^{7,8} A semi-infinite film is considered extending in the direction of $x > 0$, with $x = 0$ corresponding to the film's edge. The film is divided into a wet gel domain, which extends from $x = 0$ up to $x = x_f$, the position of the particle front, and a fluid domain, for $x > x_f$. Vertical inhomogeneities in the particle volume fraction are neglected. Using the Navier-Stokes equation and the lubrication approximation, equations for particle and fluid conservation can be derived in the fluid and wet gel domains (see Table S1).

	Gel domain	Fluid domain
Particle conservation	$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} = 0$	$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \phi \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} = 0$
Fluid conservation	$1 + \frac{\partial \bar{h}(1-\phi)}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_x(1-\phi)}{\partial \bar{x}} = 0$	$1 + \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} = 0$
Fluid velocity	$u_x = -\frac{k_p(\phi)}{\mu} \frac{dp}{dx}$	$\bar{u}_x = \bar{h}^2 \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x}^3}$

Table S1: Equations for particle and fluid conservation derived in the fluid and wet gel domains.

In these equations, the film height is scaled on the initial height: H_0 , time is scaled on a characteristic time: $\frac{H_0}{\dot{E}}$, and horizontal distances are scaled on the capillary length:

$L = H_0 \left(\frac{\gamma}{3\eta_0 \dot{E}}\right)^{1/4}$, where γ is the surface tension at the air/water interface and η_0 the low shear viscosity of the dispersion. The expression for the capillary length is obtained by balancing the flow due to surface tension with that caused by evaporation. The fluid velocity is calculated using a different expression in the gel and fluid domains (see Table S1). In the gel domain, the velocity is given by the Darcy law, where $k_p(\phi) = \frac{2R_0^2(1-\phi)^2}{75\phi^2}$ is the gel permeability, R_0 the particle radius, μ the solvent viscosity and p the solvent pressure. In the fluid domain, the expression used reflects the fact that the flow originates from the Laplace pressure at the film surface.

When considering the case of totally non-deformable particles, the film height in the gel is independent of time and the volume fraction is equal to ϕ_{max} (close packed network). Combining the gel domain equations thus leads to the equation for the pressure:

$\frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left(\bar{h} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{x}} \right) = \frac{1}{(1-\phi_{max})}$, where the pressure is scaled on a characteristic pressure:

$P = \frac{\mu L^2 \dot{E}}{k_p(\phi_{max}) H_0}$. Integrating this equation allows to calculate the pressure and fluid velocity in the gel. The film height, volume fraction and dispersion velocity in the fluid domain can then be calculated by integrating the equations from the fluid domain using the condition that, near the particle front, the velocity of the dispersion must be equal to the velocity of water in the wet gel multiplied by $(1 - \phi_{max})$. From the particle volume fraction and dispersion velocity, a particle balance allows to calculate the advancement of the particle front. As the wet gel domain grows in size, the pressure differential across it, $\Delta \bar{p}$, increases until it reaches the maximum achievable capillary pressure due to the curvature of the water / air interface $\Delta \bar{p} = \frac{p_{max}}{P}$, with: $p_{max} = \frac{10\gamma}{R_0}$.¹¹ Then, the pressure becomes insufficient to bring water up to the edge and air enters in the film, i.e., a drying front appears. The advancement of the drying front can be calculated by using the velocity of the solvent at that position.

In the case of deformable particles, the volume fraction in the gel is given by:

$\phi = \frac{\phi_{max}}{1-\epsilon}$, where ϵ is the strain (assumed to be in the vertical direction). Combining the gel domain equations leads to a new equation for the pressure:

$\left(\frac{2R_0^2}{75\mu\phi_{max}^2}\right) \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left(h_{\phi=\phi_{max}} (1 - \phi_{max} - \epsilon)^3 \frac{dp}{dx} \right) = \dot{E} - h_{\phi=\phi_{max}} \frac{\partial \epsilon}{\partial \bar{t}}$ where $h_{\phi=\phi_{max}}$ designates the height at the time of close packing. The pressure in the gel translates into a stress applied at the film surface: $p = -\sigma_t$ which is assumed to compress the particle network according to: $\bar{\sigma}_t = -\bar{\lambda} \epsilon \frac{d\epsilon}{d\bar{t}}$, where $\bar{\sigma}_t = \frac{28\sigma_t R_0}{3\nu\phi_{max}\gamma}$ with ν the number of nearest neighbors in the particle

network. This stress-strain equation can be derived from the Routh and Russel compaction equation for a particle network,^{12,13} assuming compaction by capillary deformation only (no wet sintering). Combining the equation for the pressure with the stress-strain equation allows to calculate both the pressure, film height and volume fraction. Finally, when the volume fraction in the gel reaches one, it is assumed that an optical clarity front appears.

C.1.6.5 References

- (1) Belaroui, F. ; Distribution d'espèces de faibles masses moléculaires, hydrosolubles et tensio-actives dans les films de latex acrylique, Université de Haute Alsace de Mulhouse, **2002**.
- (2) Lee, D.I.; Walker, L.C.; Kan, C.S.; The thermal behaviors of latexes: wet latex glass transition temperatures. *Macromol. Symp.* **1997**, 118, 267-273.
- (3) Snuparek, J.; Kadrnka, B.; Prokupek, L.; Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particles alkali-swelleability and film formation. *Double Liaison, Physique, Chimie & Economie des peintures & adhésifs* **2005**, 545, 42-45.
- (4) Okubo, M.; Inoue, M.; Suzuki, T.; Kouda, M.; Effect of hydrophilicity of polymer particles on their glass transition temperatures in the emulsion state. *Colloid. Polym. Sci.* **2004**, 282, 1150-1154.
- (5) Tsavalas, J.G.; Sundberg, D.C.; Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers. *Langmuir* **2010**, 26(10), 6960-6966.
- (6) Sullivan, D.A.; Water and Solvent Evaporation from Latex and Latex Paint Films. *J. Paint Tech.* **1975**, 47 (610.60).
- (7) Winnik, M.A.; Feng, J.R.; Latex Blends : An Approach to Zero VOC Coatings. *J. Coat. Technol.* **1996**, 68(852), 39-50.
- (8) Geurts, J.M.; Lammers, M.; German, A.L.; The effect of bimodality of the particle size distribution on film formation of latices. *Colloids Surf., A* **1996**, 108(2-3), 295-303.
- (9) Routh, A.F.; Russel, W.B.; Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AIChE J.* **1998**, 44, 2088-2098.
- (10) Routh, A.F.; Russel, W.B.; Tang, J.; El-Aasser, M.S.; Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts. *J. Coat. Technol.* **2001**, 73(916).
- (11) Brown, G.L.; Formation of films from polymer dispersions. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1956**, 22, 423-464.
- (12) Routh, A.F.; Russel, W.B.; Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AIChE J.* **1998**, 44, 2088-2098.
- (13) Routh, A.F.; Russel, W.B.; Tang, J.; El-Aasser, M.S.; Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts. *J. Coat. Technol.* **2001**, 73(916).



C.2 Influence des autres additifs de formulation

Ce chapitre rassemble l'ensemble des résultats sur l'influence des autres additifs : l'agent épaississant NaPAA, le co-solvant EtOH, l'agent de réticulation XL702 et les pigments Tioxyde R-TC90, sur le séchage des formulations. Chaque additif est étudié séparément dans le latex 200-1 avec 10% de Texanol (et avec NaPAA pour les pigments). Pour chaque additif, les formulations sont tout d'abord caractérisées au niveau de la taille des particules, du pH, de la viscosité... puis l'étude du séchage se fait par gravimétrie et traitement d'images. Des images de microscopie AFM et MEB, réalisées sur les films de latex secs, complètent les résultats et les discussions.

C.2.1 Influence de l'agent épaississant NaPAA

Le poly(acide acrylique) de sodium ou NaPAA est une molécule hydrophile utilisée comme agent épaississant et agent dispersant dans de nombreux domaines. C'est un polyélectrolyte qui a la faculté d'absorber et de retenir un volume d'eau plusieurs fois supérieur à son propre volume. Son efficacité en tant qu'agent épaississant est directement liée au rapport de concentration entre ses groupements carboxyliques dissociés (carboxylate) et non dissociés. Son efficacité dépend donc du pH de l'émulsion et elle est maximale lorsque le pH est proche de 7. Dans notre étude le NaPAA est ajouté au latex 200-1+10%Texanol à raison de 0.5, 1% et 1.5% en masse par rapport à l'extrait sec du latex.

C.2.1.1 Caractéristiques des systèmes avec NaPAA

Les formulations avec NaPAA ont été caractérisées vis-à-vis du pourcentage de NaPAA dans l'eau, de l'extrait sec de la formulation, de la taille et distribution en taille des particules et du pH de la dispersion. Ces caractéristiques sont résumées dans le Tableau C.2-1 suivant :

Formulation	200-1 +10%Tex	+0.5% NaPAA	+1% NaPAA	+1.5% NaPAA
Extrait sec ±0.5%	25.2%	25.4%	25.7%	25.9%
% NaPAA dans l'eau	0%	0.2%	0.4%	0.6%
Taille des particules	Pas de changement notable de taille moyenne (200 nm) et distribution de taille de particules			
pH de l'émulsion	10.0	9.8	9.0	8.5

Tableau C.2-1 : Caractéristiques des formulations avec NaPAA

Les variations d'extrait sec induites par l'ajout de NaPAA sont négligeables. Les concentrations de NaPAA dans l'eau sont respectivement 0.2, 0.4 et 0.6 % en masse. Le NaPAA ne modifie pas la taille et la distribution en taille des particules, il a tendance par contre à baisser la valeur du pH lors de son ajout en solution. Après formulation, le pH a donc été ajusté à 10.0 (+/-0.5) à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium. Cette baisse de pH se comprend aisément car l'ionisation des groupements carboxyliques à pH basique libère des ions H_3O^+ en solution ce qui tend à faire diminuer le pH du système. Le NaPAA ne modifie pas la structure des particules du latex car il est parfaitement soluble dans la phase aqueuse. Il va plutôt influencer la rhéologie du latex.

L'évolution de la viscosité des formulations avec NaPAA en fonction du cisaillement est donnée par la Figure C.2-1. Sur le graphique, les flèches indiquent le sens d'évolution de la contrainte qui croît puis décroît après un court palier. Le fait que les valeurs de viscosité soit différentes entre chaque sens témoigne d'un caractère thixotrope des mélanges (voir annexe D.3). La viscosité de l'eau égale à 1 mPa.s est indiquée par une ligne pointillée. Les équations de Mooney ou Krieger-Dougherty (voir paragraphe A.1.2.7.a) révèlent que la viscosité des dispersions est proportionnelle à la viscosité de la phase continue. Ainsi, toute modification de la viscosité de la phase continue aura des répercussions sur la viscosité de l'émulsion.

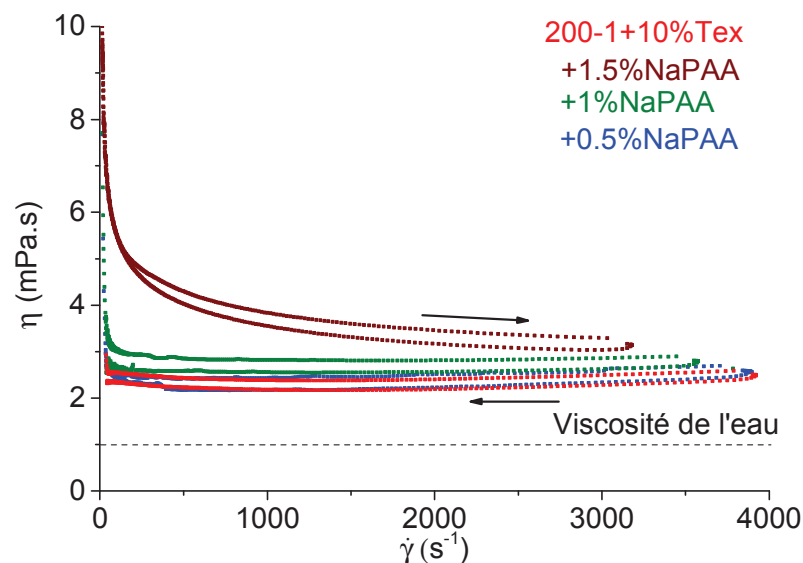


Figure C.2-1 : Evolution de la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour les formulations 200-1+10%Tex avec NaPAA. Le balayage en contrainte se fait par rampe croissante (0.1 à 10N en 300s) suivie d'un palier (10N pendant 120s) puis d'une rampe décroissante (10N à 0.1N en 300s) en configuration cône plan.

Sur la Figure C.2-1, on observe tout d'abord peu de différence entre le latex 200-1+10%Tex sans NaPAA et 0.5%NaPAA. La valeur du pH, loin de l'optimum égal à 7.0 et la concentration peu élevée en NaPAA expliquent cette faible différence. Dans un deuxième temps, à des concentrations plus élevées en NaPAA, la viscosité augmente distinctement mais de manière non linéaire par rapport à la quantité en NaPAA dans la phase aqueuse (0.2% pour la courbe bleue, 0.4% pour la courbe rouge et 0.6% pour la courbe verte). Le NaPAA viscosifie le mélange par créations de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. A des concentrations élevées, le NaPAA a aussi la possibilité d'interagir électrostatiquement avec les particules de latex. Ces interactions sont répulsives (mêmes groupements électronégatifs entre les particules et le NaPAA), ceci a pour conséquence de laisser moins d'espace aux particules du latex (fraction volumique apparente plus élevée) et cela va dans le sens d'une élévation de viscosité (effet électrovisqueux secondaire[1, 2]). La variation de viscosité d'une solution en fonction de la concentration en polyélectrolyte est complexe [3, 4]. La viscosité dépend entre autres de la concentration en polyélectrolyte, de la longueur et de la conformation de ses chaînes ainsi que du nombre de groupements dissociés. Ce nombre dépend lui-même du pH et de force ionique de la solution. De Gennes [5], distingue uniquement trois domaines de concentration, le domaine dilué, semi dilué et concentré alors que d'autres auteurs en distinguent cinq [3]. En présence de particules de latex chargées, les changements de viscosité sont encore plus complexes. Le NaPAA donne un caractère rhéofluidifiant au mélange, comme nous le montre la diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement. Les chaînes de NaPAA solubles dans l'eau sont disposées aléatoirement dans la phase aqueuse mais, sous cisaillement, elles s'orientent, glissent les unes par rapport aux autres et la viscosité diminue.

C.2.1.2 Etude des cinétiques de séchage globales

La caractérisation des systèmes montre que le NaPAA augmente nettement la viscosité pour des concentrations supérieures à 0.5% par rapport à l'extrait sec du latex. Avant d'étudier le séchage des formulations avec NaPAA, une étude a été faite sur les cinétiques d'évaporation de l'eau pure viscosifiée par 0.2%, 0.4% et 0.6% de NaPAA à pH 10.0. L'évolution de la perte de masse, rapportée à la quantité d'eau initiale, est donnée par la Figure C.2-2. Les temps de séchage sont indiqués par des flèches en pointillé et montrent un ralentissement du séchage en présence de NaPAA. Ce ralentissement est d'autant plus prononcé que la quantité de NaPAA est grande. Les pertes d'eau finales, les temps de séchage et les vitesses d'évaporation exprimées en m/s (calculées à l'aide des données de la Figure C.2-2, de la surface initiale de séchage (13cm²) et de la masse volumique de l'eau) sont exprimées dans le Tableau C.2-2.

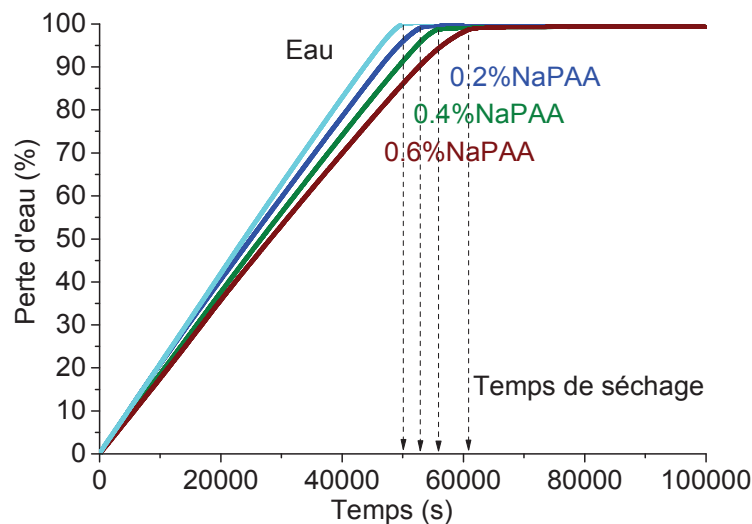


Figure C.2-2 : Cinétique de séchage des mélanges NaPAA (0.2%, 0.4% et 0.6%) dans l'eau à pH 10, 75%HR et 23°C

Le ralentissement du séchage avec NaPAA peut s'expliquer de deux manières différentes. A pH 10.0, les groupements carboxyliques du NaPAA sont complètement dissociés ($[COO^-] = 10^5 [COOH]$), la concentration en sel est faible (force ionique $FI=0.054$ mol/L), les chaînes de polyélectrolyte sont donc plutôt étirées, rigides [4] et une quantité non négligeable de molécules d'eau est liée au NaPAA par des liaisons hydrogènes (liaisons de faibles intensités). Ces molécules d'eau liées s'évaporent plus lentement que les molécules d'eau libre et la vitesse globale d'évaporation diminue comme cela est indiqué dans le Tableau C.2-2. Une autre explication au ralentissement du séchage concerne la présence de solutés (ici le NaPAA) dans la phase aqueuse. Les solutés modifient le potentiel chimique de l'eau pure et par conséquent sa pression de vapeur saturante et sa vitesse d'évaporation [6]. Routh et Russel [7] ont montré que les particules du latex en tant que soluté n'ont pas d'influence sur la pression de vapeur saturante de l'eau. En général l'effet des solutés reste faible [6].

Globalement la vitesse globale d'évaporation de l'eau varie peu (voir Tableau C.2-2) et on fait l'hypothèse que cette variation est surtout due aux molécules d'eau liées au NaPAA et que la diminution du potentiel chimique de l'eau influence peu l'évaporation.

En fin de séchage, le léger décalage des courbes selon l'axe Y témoigne de la présence d'eau résiduelle dans le film. Des molécules d'eau vont rester liées au NaPAA. Dans le Tableau C.2-2, on s'aperçoit que les quantités d'eau non évaporée correspondent aux concentrations initiales de NaPAA. Le NaPAA piège donc une fois son poids en eau à la fin du séchage.

	Eau	+0.2% NaPAA	+0.4% NaPAA	+0.6% NaPAA
Temps de séchage (s) ±2%	50 000	52 920	55 890	60 855
Vitesse d'évaporation de l'eau (m/s)	$1.54 \cdot 10^{-8}$	$1.45 \cdot 10^{-8}$	$1.37 \cdot 10^{-8}$	$1.26 \cdot 10^{-8}$
Perte d'eau finale (%)	100%	99.8%	99.6%	99.4%
Fraction d'eau piégée	0%	0.2%	0.4%	0.6%

Tableau C.2-2 : Caractéristiques des cinétiques de séchage des mélanges NaPAA +eau à 75%HR et 23°C

La Figure C.2-3 illustre la perte de masse des formulations avec NaPAA en cours de séchage à 75%HT et 23°C. Cette perte de masse est exprimée par rapport à la quantité initiale d'eau et de Texanol, elle représente donc la fraction des composants volatiles s'étant évaporée. De la perte de masse finale, on déduit la fraction de composants volatiles non évaporés. Les temps de séchage sont indiqués par des flèches en pointillé sur la Figure C.2-3. Ces temps correspondent aux temps pour lesquels la courbe de perte de masse atteint un plateau (indiqué par un trait horizontal en pointillé). La fraction de composants volatiles non évaporés et les temps de séchage sont indiqués dans le Tableau C.2-3. Comme nous montrons dans le chapitre C.4, le Texanol s'évapore sur des temps très longs et nous considérons qu'il ne s'évapore pas pendant les mesures de gravimétrie. En enlevant sa contribution à la fraction de composants volatiles non évaporés (contribution de 3.3%) on obtient les fractions d'eau non évaporées, qui sont respectivement 1.2%, 2.5% et 16.4%.

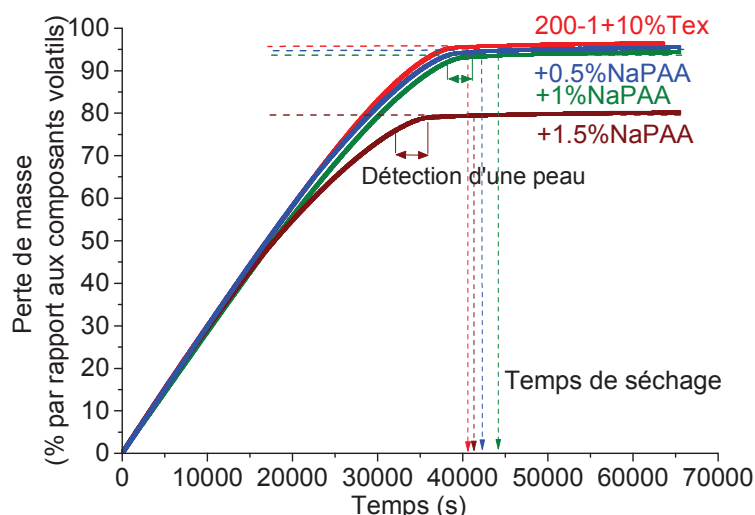


Figure C.2-3 : Pertes de masse, exprimées en pourcentage par rapport aux composants volatiles (eau +Texanol) des formulations avec NaPAA au cours du séchage à 75%HR et 23°C

Les courbes de la Figure C.2-3 peuvent se décomposer en trois parties, une partie linéaire correspondant à l'évaporation de l'eau pure, une partie de « falling rate » et un plateau « apparent ». On parle de plateau « apparent » car l'eau piégée en fin de séchage va continuer à s'évaporer, mais sur plusieurs mois. La fraction du temps de séchage, représentée par « le « falling rate », est estimée à $\pm 2\%$ et indiquée dans le Tableau C.2-3. L'augmentation de cette fraction et des temps de séchage témoigne d'un ralentissement du séchage global par ajout de NaPAA et ce, jusqu'à une concentration de 1% par rapport à l'extrait sec du latex. Au-delà de 1%, la tendance s'inverse et le séchage est plus rapide. L'inversion de tendance s'explique par la fraction d'eau non évaporée qui augmente nettement pour 1.5%NaPAA jusqu'à atteindre 16,4% : le système sèche plus rapidement puisque moins d'eau s'évapore.

	200-1 +10%Tex	+0.5% NaPAA	+1% NaPAA	+1.5% NaPAA
Temps de séchage (s) $\pm 2\%$	40 615	42 391	44 181	41 284
% « Falling rate »	31%	41%	59%	62%
% volatils non évaporés	3.5%	4.5%	5.8%	19.7%
% d'eau non évaporée	0.2%	1.2%	2.5%	16.4%

Tableau C.2-3 : Temps de séchage, fraction de courbe correspondant au « falling rate », fraction de composants volatils et fraction d'eau non évaporée en fin de séchage pour les formulations avec NaPAA.

Une remarque importante concerne la vitesse d'évaporation de l'eau pure calculée à partir des courbes des Figure C.2-2 et Figure C.2-3. Alors que, seul dans l'eau, le NaPAA contribue au ralentissement de la vitesse d'évaporation de l'eau, en présence du latex, ce ralentissement est beaucoup moins marqué (les courbes ont quasiment la même pente initiale). Nous avons essayé de comprendre ce phénomène, en s'intéressant au comportement du polyélectrolyte NaPAA dans des milieux de différentes forces ioniques. Dans un milieu de faible force ionique, comme l'eau, les chaînes de NaPAA sont plutôt étirées et rigides [4]. Dans le latex, la force ionique est plus élevée, les charges sont mieux écrantées et les chaînes

de NaPAA sont moins étirées et plus souples [4]. Elles auront tendance à se replier sur elles-mêmes et formeront à priori moins de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau avoisinantes. On peut alors raisonnablement faire l'hypothèse que la vitesse d'évaporation de l'eau en sera moins impactée. Cette interprétation reste tout de même sujette à discussion.

En comparant les fractions d'eau non évaporées (voir Tableau C.2-3) aux fractions d'eau piégées par le NaPAA seul dans l'eau (voir Tableau C.2-2), on observe des différences significatives. Avec le latex, la quantité d'eau piégée est bien supérieure. Ces différents résultats vont s'expliquer au travers des modifications apportées par le NaPAA au séchage vertical et horizontal du film de latex 200-1+10%Tex.

C.2.1.3 *Concernant le séchage vertical*

Pour connaître la distribution des particules verticalement en cours de séchage, nous allons nous intéresser à la longueur de Debye des particules. Cette longueur de Debye est modifiée lors de l'ajout de charges en solution donc lors de l'ajout du NaPAA. La longueur de Debye κ^{-1} s'exprime en fonction de la force ionique du système FI, la perméabilité diélectrique du solvant ϵ_d , la constante de Boltzmann k_B , la température T, la charge élémentaire e et le nombre d'Avogadro N_A :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_d k_B T}{2 N_A e^2 FI}}$$

Avec $FI = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$ où C_i représente la concentration de l'ion i (exprimé ici en mol/m³) loin de la charge écranté et z_i son nombre de charge.

La longueur de Debye est calculée pour chaque formulation avec NaPAA. Pendant le séchage, l'eau s'évapore, les ions en solution se concentrent et la longueur de Debye diminue. L'évolution de κ^{-1} au cours du séchage est calculée en connaissant la quantité d'eau évaporée, cette évolution est présentée dans la Figure C.2-4. Les longueurs de Debye avant séchage sont respectivement égales à 2.84, 1.44, 1.14 et 0.97 nm ; à la fin du séchage, elles sont égales à 0.54, 0.41 et 0.19 et 0.19 nm. Comme le 1.5% de NaPAA évapore moins d'eau, les ions sont moins concentrés et la valeur de κ^{-1} après séchage est supérieure à celle de 0.5% et 1% de NaPAA.

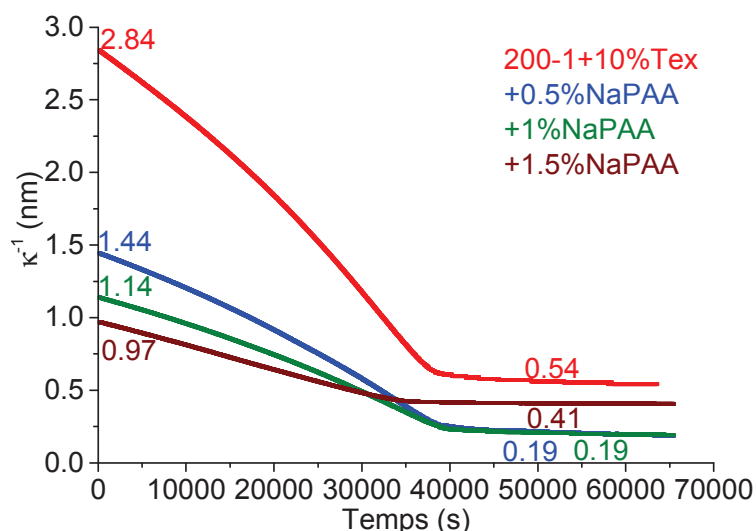


Figure C.2-4 : Evolution de la longueur de Debye κ^{-1} , calculée pour les formulations avec NaPAA, en cours de séchage.

La simulation du séchage vertical, établie dans notre équipe par Gromer et al. [8], basée sur le modèle de séchage vertical de Routh et Zimmerman [9], permet de prédire la distribution de particules chargées pendant le séchage vertical, connaissant le nombre de Peclet et la longueur de Debye (voir Figure C.2-5). Elle permet aussi de prédire la distribution de particules non chargées mais déformables. Pour utiliser cette simulation, nous faisons l'hypothèse d'un séchage purement vertical. Nos particules sont chargées et considérées indéformables tant qu'elles ne sont pas en contact. Nous avons montré dans le chapitre C.1 que, sans NaPAA, nous ne formions pas de peau. Une peau se forme tardivement dans le séchage seulement pour 33% de Texanol.

Avec NaPAA, la longueur de Debye diminue, ce qui se traduit par des profils de distribution non homogène qui sont plus accentués et qui perdurent plus longtemps dans le séchage (voir Figure C.2-5). Il est toutefois important de souligner que le modèle de séchage vertical de la simulation ne s'applique pas très bien au cas avec NaPAA. En effet, les chaînes de NaPAA peuvent se replier les unes sur les autres quand la force ionique du système augmente (concentration d'ions en solution par évaporation d'eau). Elles peuvent alors s'apparenter à des amas de polymères chargés qui se comportent comme des particules de latex de tailles différentes. La présence de ces chaînes augmente ainsi la fraction volumique apparente de la dispersion et sa viscosité par la même occasion. Nous observons une nette augmentation de viscosité pour le 1.5% de NaPAA (voir Figure C.2-1) et nous pouvons raisonnablement faire cette hypothèse dans ce cas. Une diminution de $\kappa_{initial}^{-1}$ de 2.84 jusqu'à 0.97 avec l'ajout de NaPAA, une augmentation de fraction volumique apparente et de viscosité indiquent des répulsions électrostatiques entre particules plus faibles et un Peclet plus élevé. Le système peut ainsi former une peau plus facilement et plus tôt dans le séchage.

Par analogie au test effectué avec une aiguille sur les films avec Texanol, nous avons pu repérer visuellement la formation de peau pour 1% et 1.5% de NaPAA (voir doubles flèches de la Figure C.2-3). Cette peau se forme d'abord au niveau du front de particules et progresse vers le centre de la zone liquide. L'extrémité gauche des doubles flèches de la

Figure C.2-3 correspond au temps pour lequel la peau est détectée tandis que l'extrémité droite correspond au temps pour lequel la peau recouvre la quasi-totalité de la zone liquide. Ces temps sont déterminés avec une précision médiocre au vu de la technique utilisée.

Le NaPAA, en diminuant κ^{-1} , favorise ainsi l'accumulation des particules à la surface et la formation d'une peau. Cette peau contribue au ralentissement de la vitesse d'évaporation de l'eau, car les molécules d'eau doivent diffuser à travers une matrice polymère à tendance hydrophobe. Cependant ce phénomène intervient tard dans le séchage et ne suffit pas à expliquer le ralentissement global de l'évaporation. Il faut donc s'intéresser au séchage horizontal. En fin de séchage, le piégeage d'eau est attribué à la formation de cette peau. Le système se « ferme » et retient plus d'eau par la présence de nombreux groupements hydrophiles.

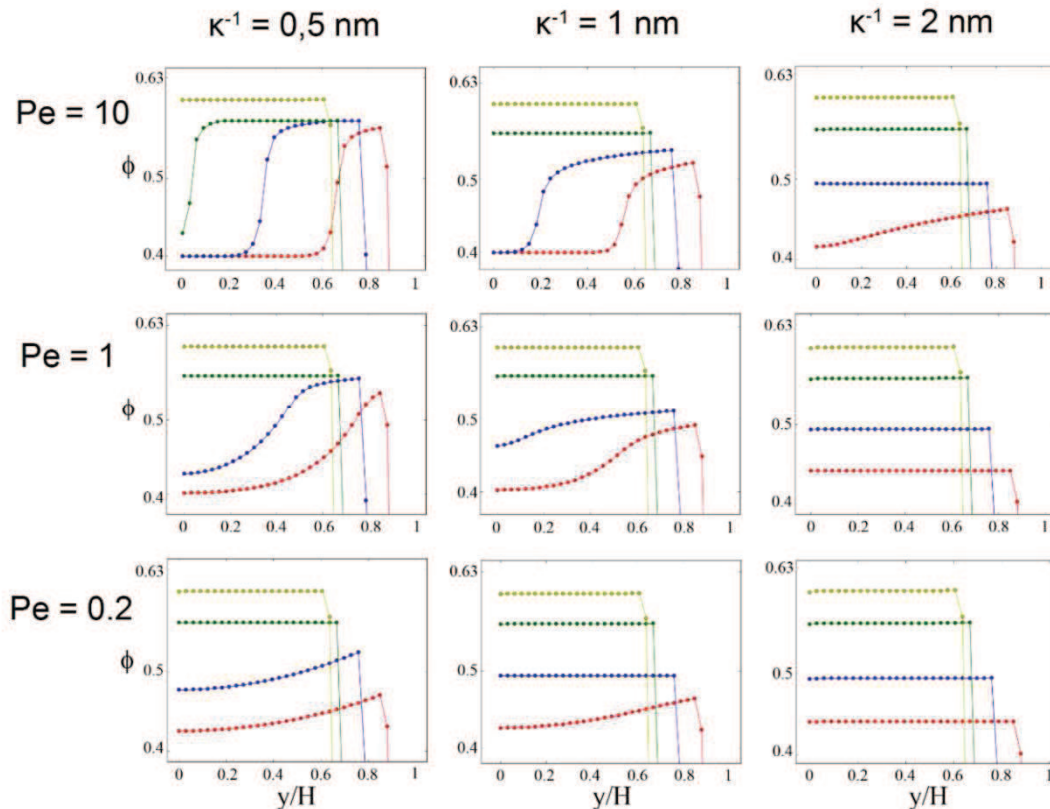


Figure C.2-5 : Particle distributions during the first drying stage, assuming electrostatically repulsive but nondeformable particles. Particle volume fraction as a function of depth, for different times: red 0.26; blue 0.53; green 0.8; yellow 0.93; different Peclet numbers: $Pe = 0.2, 1$ and 10 , and different Debye lengths: $\kappa^{-1} = 0.5, 1$ and 2 nm. Time is normalized by the final time, which corresponds here to close packing being reached in the whole film. Latex particle initial volume fraction, $\phi_{init} = 0.4$ [8].

C.2.1.4 Concernant le séchage horizontal

Les vitesses des fronts de séchage sont données par les courbes, (a) pour le front des particules et (b) pour le front de transparence, de la Figure C.2-6. Ces courbes montrent un ralentissement global des vitesses de front jusqu'à 1% de NaPAA. Ce ralentissement, contrairement au Texanol, ne s'explique pas par la déformabilité des particules. Les particules se déforment de la même manière puisque la quantité de Texanol est la même entre chaque

formulation. On voit d'ailleurs sur la Figure C.2-7 que la taille de la zone gel est quasiment identique pour chaque formulation. Ce n'est pas la porosité de cette zone qui va ralentir la convection des particules mais plutôt la viscosité de la dispersion et les répulsions électrostatiques entre les différents groupements chargés. Le ralentissement de la vitesse de convection avec NaPAA est quantitativement mesuré et discuté dans le chapitre C.3. Le floutage du front des particules, observé sur la Figure C.2-7 et accentué avec le NaPAA, sera lui aussi discuté dans ce chapitre C.3. Il est très probable que l'accélération des fronts avec 1.5%NaPAA soit directement due au fait que moins d'eau s'évapore dans ce système.

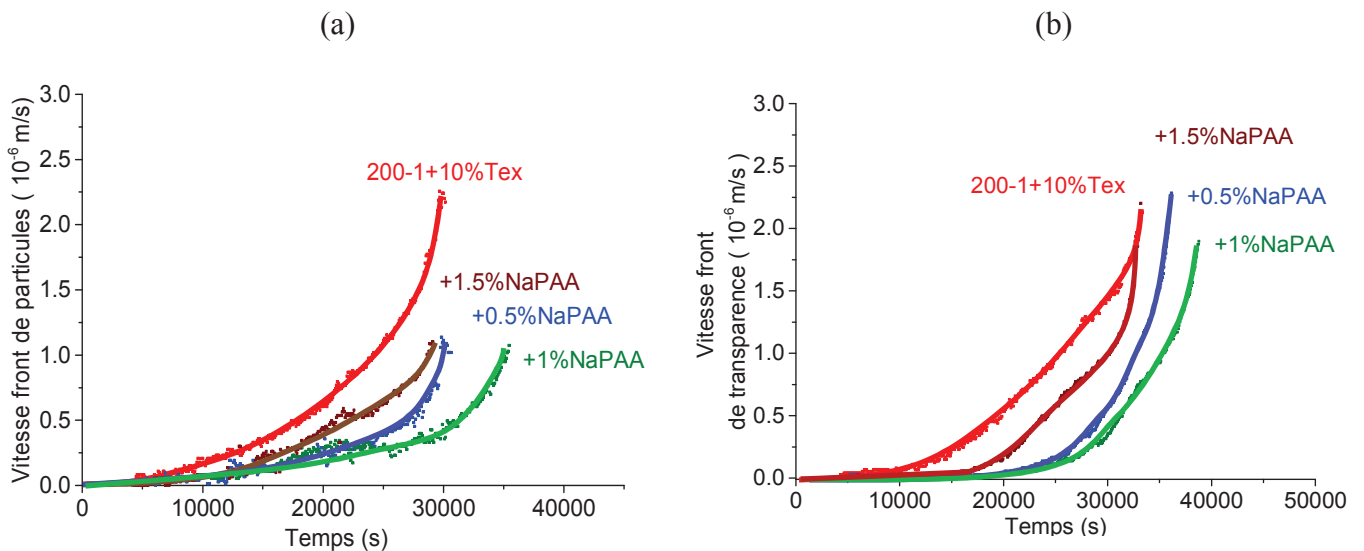


Figure C.2-6 : Vitesses des fronts latéraux des formulations avec NaPAA lors du séchage à 75%HR et 23°C

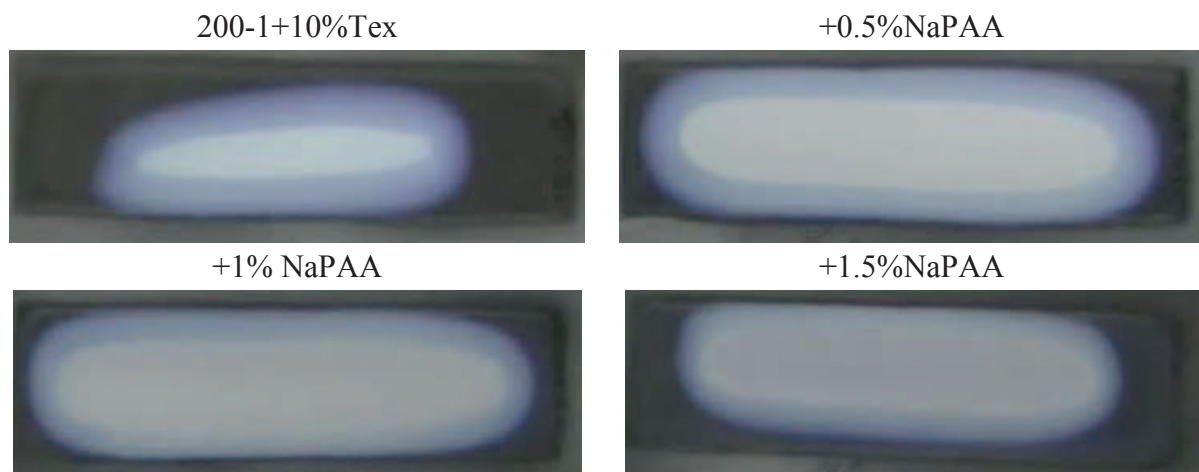


Figure C.2-7 : Image des formulations en cours de séchage à 75%HR-23°C à t=30000s

C.2.1.5 *Conclusion sur l'influence du NaPAA*

Le NaPAA est un polyélectrolyte chargé à pH 10.0. Ajouté au latex, il modifie la longueur de Debye des particules ainsi que la viscosité de la dispersion. Cette modification privilégie la formation d'une peau pendant le séchage vertical. En augmentant la viscosité de la dispersion, il ralentit la vitesse de convection des particules. Le séchage est ainsi globalement ralenti. Dépassée une concentration de 1.5% par rapport à l'extrait sec du latex, le système piège une quantité non négligeable d'eau. Le temps de séchage est plus court mais les propriétés mécaniques des films secs sont lourdement impactées (voir chapitre C.4).

C.2.2 Influence du co-solvant, l'éthanol

Le co-solvant étudié est l'éthanol. Le rôle du co-solvant est à priori très complexe. Il forme un azéotrope avec l'eau, il peut jouer le rôle de co-tension actif, former des assemblages moléculaires complexes sous forme de canaux avec l'eau et créer un liquide structuré. Il est plus volatil que l'eau avec une pression de vapeur saturante égale à 7.0 kPa contre 2.9 kPa pour l'eau à 23°C.

C.2.2.1 Caractéristiques des formulations avec éthanol

L'éthanol est ajouté à raison de 5%, 10% et 25% en masse par rapport à l'extrait sec du latex 200-1+10%Tex. Les systèmes sont caractérisés par rapport aux équivalents d'éthanol dans l'eau, la taille des particules et le pH des formulations. Ces caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

	2001+10%Tex	+5%EtOH	+10%EtOH	+25%EtOH
Extrait sec ±0.5%	25.2%	24.8%	24.5%	23.7%
Equivalent %EtOH dans l'eau	0%	2%	4%	9%
Taille des particules	Pas de changement notable de taille moyenne (200 nm) et distribution de taille de particules			
pH	10.0	10.3	10.1	10.0

Tableau C.2-4 : Caractéristiques des formulations avec EtOH

L'extrait sec des formulations diminue légèrement avec l'éthanol. Ce dernier ne modifie pas le pH des formulations. On n'observe pas de changement de taille moyenne, ni de distribution de taille de particules.

C.2.2.2 Rôle de l'éthanol sur le séchage d'un mélange binaire eau/éthanol

Une étude préliminaire a été faite sur les cinétiques d'évaporation de l'eau pure avec 0%, 2% et 4% et 9% en masse d'éthanol. L'évolution de la perte de masse, en cours de séchage, des mélanges eau+EtOH est donnée par la Figure C.2-8. Les temps de séchage sont indiqués par des flèches en pointillé. Des mesures d'angle de contact sur polytétrafluoroéthylène PTFE ont été réalisées à l'aide d'un digidrop (GBX modèle ASE) et sont présentées dans le Tableau C.2-5.

Les courbes de perte de masse montrent une augmentation de la vitesse d'évaporation (pente plus élevée) et une diminution des temps de séchage avec l'éthanol. En augmentant la concentration en EtOH, les courbes présentent un changement de pente pour $t \sim 5000$ s. Deux régimes de séchage apparaissent, le premier de 0 à ~ 5000 s et le second de 5000 s, jusqu'à la fin du séchage. Cette transition de régime est facilement visible pour 9% d'EtOH dans l'eau, elle est d'ailleurs indiquée en trait pointillé sur la Figure C.2-8.

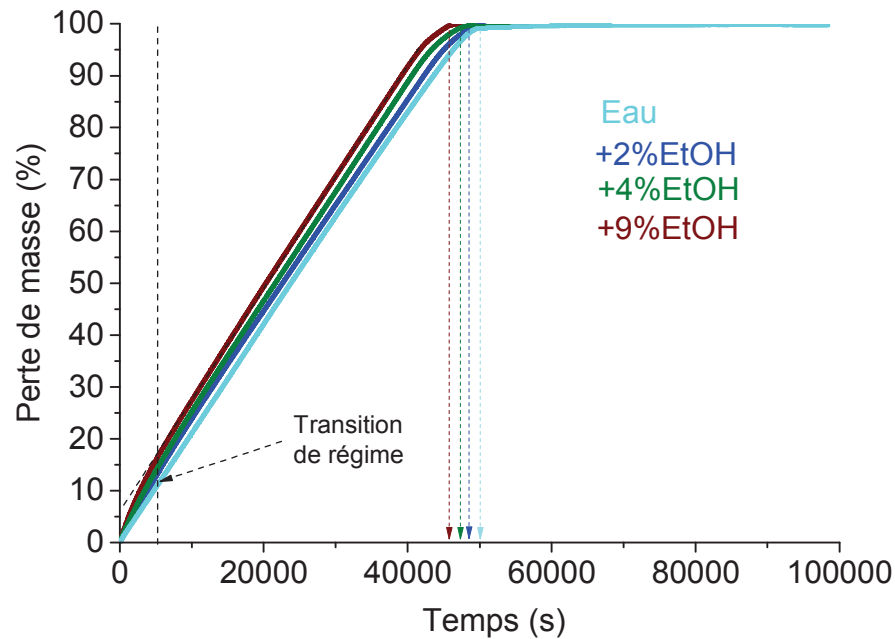


Figure C.2-8 : Cinétique de séchage de mélange eau/éthanol à 75%HR et 23°C. La perte de masse est exprimée en pourcentage massique par rapport au poids initial.

L'éthanol permet d'accélérer le séchage du mélange. Le phénomène d'évaporation de l'eau peut se comprendre en termes de pressions partielles. Une force motrice à l'évaporation de l'eau est la diffusion de la vapeur d'eau de la surface du liquide vers l'atmosphère. Cette force motrice est ainsi liée à la différence entre la pression de vapeur d'eau immédiatement au-dessus du liquide : la pression de vapeur saturante notée ici P_{sat}^* et la pression de vapeur d'eau loin du liquide notée $P_{v,e}^\infty$. On a indiqué dans la partie bibliographique A.2.3.1 que la vitesse d'évaporation de l'eau est directement proportionnelle à cette force motrice, que l'on notera VPWF pour « vapeur pressure driving force ».

O'Hare et Spedding [10], dans une étude sur l'évaporation de mélange binaire eau/éthanol, montrent que la vitesse d'évaporation de ce mélange peut elle aussi se comprendre en terme de pression partielle : pour l'eau la force motrice à l'évaporation s'exprime par :

$$VPDF_w = VPW - P_{v,e}^\infty$$

Avec VPW la pression partielle de vapeur saturante de l'eau dans le mélange.

pour l'éthanol la force motrice à l'évaporation s'exprime par :

$$VPDF_e = VPE - 0$$

Avec VPE la pression partielle de vapeur saturante de l'éthanol dans le mélange.

La force motrice à l'évaporation totale du mélange s'exprime alors par :

$$VPDF_t = VPW + VPE - P_{v,e}^\infty$$

O'Hare et Spedding [10] montrent qu'avec une augmentation du pourcentage d'éthanol dans l'eau, la vitesse de séchage du mélange augmente, ainsi que celle du composant éthanol seul. En effet, après avoir calculé les pressions partielles de vapeur saturante des deux composants du mélange, ils ont observé qu'en augmentant la proportion d'éthanol dans l'eau, la pression partielle de vapeur d'eau (VPW) reste relativement constante. Elle le reste aussi au cours du séchage malgré le fait que la quantité d'éthanol

diminue. Par contre, en augmentant la quantité d'éthanol dans le mélange, la pression partielle de vapeur d'éthanol (VPE) augmente. Cette augmentation résulte en une force motrice $VPDF_t$ plus grande et une vitesse d'évaporation plus élevée.

Sefiane et al. [11], dans une étude sur l'évaporation de gouttes de mélanges eau-éthanol, ont étudié l'influence de l'éthanol sur l'angle de contact de la goutte sur son support. Ils montrent que lors de l'évaporation de l'eau pure ou de l'éthanol pur, la vitesse d'évaporation et le profil de la goutte ont une évolution monotone. Par contre lorsque la goutte est composée d'un mélange binaire eau-éthanol, trois étapes de séchage sont identifiées. Lors de la première étape de séchage, l'éthanol diffuse jusqu'à la surface du liquide, il régit alors la tension de surface et l'angle de contact de la goutte, tandis que, vers la fin du séchage, c'est le composant le moins volatile, l'eau, qui s'évapore et qui régit le séchage. La deuxième étape est seulement une étape de transition où le volume de la goutte reste sensiblement le même mais l'angle de contact change au profit du composant le moins volatile. L'évolution de l'angle de contact, du diamètre de la goutte et de son volume, sont représentés de façon simplifiée par la figure suivante :

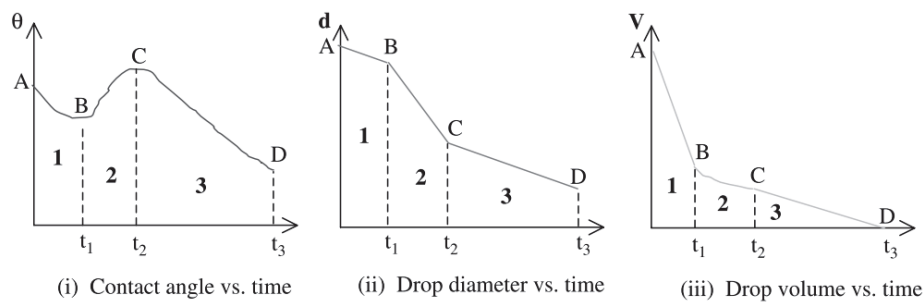


Figure C.2-9 : Simplified properties vs time graphs for evaporating of ethanol-water mixtures [11].

	<i>EtOH</i>	<i>Eau</i>	<i>+2%EtOH</i>	<i>+4%EtOH</i>	<i>+9%EtOH</i>
<i>Angle de contact sur du PTFE $\pm 3^\circ$</i>	31°	90°	88°	85°	74°

Tableau C.2-5: Mesure d'angle de contact des mélanges eau-éthanol déposés sur du PTFE.

Dans leurs expériences, Sefiane et al. [11] précisent que pour une faible concentration d'éthanol dans l'eau, les caractéristiques d'évaporation de la goutte sont proches de celles de l'eau. Cela corrobore les observations faites sur les angles de contact des mélanges eau-éthanol. A faible concentration d'éthanol, l'angle de contact reste proche de celui de l'eau (voir Tableau C.2-5). Lorsque la concentration en Texanol augmente, l'angle de contact diminue faiblement. A partir de 9% d'éthanol dans l'eau, la diminution est plus nette. La même observation est faite sur les cinétiques de séchage des mélanges eau-éthanol (Figure C.2-8) : les évolutions de perte de masse sont de moins en moins monotones. Deux régimes de séchage se dessinent et la transition est bien visible pour 9% d'éthanol dans l'eau. Dans le premier régime, d'après Safiane et al. [11] l'éthanol s'évaporerait majoritairement alors que dans le deuxième régime ce serait plutôt l'eau.

C.2.2.3 Cinétique de séchage des formulations 200-1+10%Tex avec éthanol

Les pertes de masse des formulations avec éthanol au cours du séchage à 75%HR et 23°C sont données par la Figure C.2-10. Ces pertes de masse sont exprimées en pourcentage massique par rapport à la fraction initiale de composants volatiles (eau, Texanol et éthanol). Les temps de séchage indiqués par des flèches en pointillé sur la Figure C.2-10, la fraction de courbe correspondant au « falling rate », la fraction de composants volatiles non évaporés en fin de séchage, sont résumés dans le Tableau C.2-6.

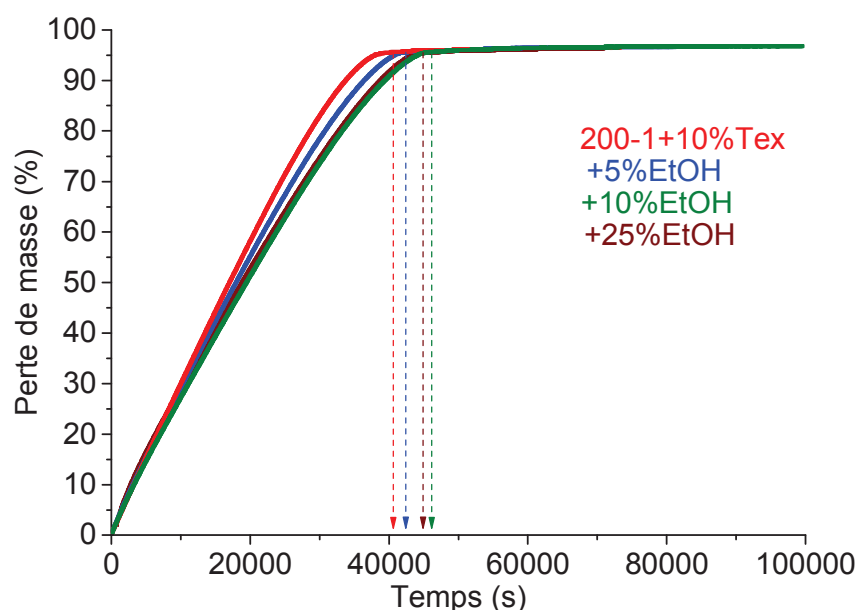


Figure C.2-10 : Pertes de masse, exprimées en pourcentage par rapport aux composants volatiles (eau +Texanol+EtOH) des formulations avec EtOH au cours du séchage à 75%HR et 23°C.

	200-1+10%Tex	+5%EtOH	+10%EtOH	+25%EtOH
Temps de séchage $\pm 2\%$	40 615 s	42 469 s	46 119 s	44 960 s
%« falling rate » $\pm 5\%$	31%	60%	80%	75%
% volatiles non évaporés	3.5%	3.3%	3.2%	4.0%

Tableau C.2-6 : Temps de séchage, fraction de courbe correspondant au « falling rate », fraction de composants volatiles non évaporés en fin de séchage pour les formulations avec éthanol.

Les courbes de perte de masse de la Figure C.2-10, les temps de séchage et le % « falling rate » du Tableau C.2-6 indiquent un ralentissement du séchage avec l'éthanol. Ce ralentissement est très surprenant au vu de l'influence de l'éthanol sur la cinétique de séchage de l'eau pure. Le pourcentage de composés volatiles non évaporés est proche de la valeur de 3.3%, correspondant à l'équivalent de Texanol dans l'eau. Comme nous l'avons déjà indiqué dans le paragraphe C.2.1.2, nous considérons que le Texanol ne s'évapore pas pendant les mesures de gravimétrie et les fractions d'eau et d'éthanol évaporés sont donc comparables. Les extraits secs des formulations sont certes plus faibles avec l'éthanol mais ces différences n'expliquent pas le ralentissement du séchage ni surtout l'augmentation du %« falling rate ».

Pour 25% d'EtOH, la tendance s'inverse, comme l'indique le temps de séchage plus court et le %falling rate plus petit qu'avec 10% d'EtOH.

Plusieurs articles scientifiques montrent que des particules de latex peuvent être gonflées par l'ajout d'un solvant soluble dans l'eau. Et que ce gonflement améliore la diffusion d'un agent de coalescence à cœur de la particule [12-14]. L'éthanol rentre dans cette catégorie. Popli et al. [14] montrent que selon les systèmes, les solvants solubles dans l'eau se partitionnent différemment dans la phase aqueuse et la phase organique. Etonnement, ils observent que l'éthanol s'absorbe facilement dans des particules de polystyrène, mais plus difficilement dans des particules de polyacrylique. Ils en concluent que les interactions solvant-eau, polymère-solvant et eau-polymère doivent être considérées dans leur ensemble pour mieux comprendre les partitions observées. L'étude de Popli et al [14] a été faite sur un latex terpolymère (méthacrylate de butyle/acrylate de butyle/acide méthacrylique). La composition de l'écorce n'est malheureusement pas précisée et les proportions entre éthanol-eau / éthanol-polymère et polymère-eau sont relativement différentes de celles utilisées dans nos formulations. Dans le latex 200-1, l'écorce des particules est riche en acide acrylique et propice à l'absorption d'éthanol. En effet, l'éthanol est un bon solvant de l'homopolymère poly(acide acrylique). Malgré le fait que l'on n'observe pas de changement de taille de particules en diffusion dynamique de la lumière, on maintient l'hypothèse de gonflement des particules car les changements de tailles peuvent être trop faibles pour être détectés par la technique. Par ailleurs, la mesure de taille de particule se fait sur des échantillons dilués, les proportions d'éthanol dans l'eau et dans le polymère sont susceptibles de changer et le système mesuré n'est plus représentatif des formulations.

Ce gonflement permet une meilleure diffusion du Texanol à cœur de la particule et une meilleure efficacité de ce dernier. Les particules gonflées et mieux plastifiées par le Texanol favoriseront la formation d'une peau lors du séchage vertical et diminueront la vitesse du front des particules en réduisant la porosité de la zone gel. Au-delà de 10% d'EtOH, le système sèche plus vite, ce qui laisse penser que la fraction d'éthanol dans l'eau, non absorbée par les particules, est suffisante pour influencer significativement la vitesse d'évaporation de l'eau. Les résultats mécaniques du chapitre C.4 sur les films secs soutiennent aussi l'hypothèse d'une meilleure plastification par le Texanol.

C.2.2.4 Conclusion sur l'influence de l'éthanol

L'éthanol permet d'accélérer la vitesse d'évaporation de l'eau pure mais, en présence de particules de latex, il ralentit le séchage global. Il aurait tendance à s'absorber dans l'écorce hydrophile, riche en acide acrylique. Ce faisant il gonflerait les particules de latex et améliorerait la diffusion du Texanol à cœur des particules. Si les particules sont gonflées et mieux plastifiées, le séchage vertical et horizontal est ralenti. Dépassée une certaine concentration, la fraction d'éthanol dans l'eau est a priori assez grande pour influencer significativement la vitesse d'évaporation de l'eau et accélérer le séchage global.

C.2.3 Influence de l'agent de réticulation XL702 et des pigments Tioxyde R-TC90

Les agents de réticulation sont très utilisés dans les latex de faible Tg pour améliorer les propriétés finales des films secs. Dans la littérature on distingue le séchage dit physique par évaporation du solvant et le séchage dit chimique. Le séchage chimique correspond à une évaporation de solvant suivie par des réactions de réticulation, par oxydation avec l'air par exemple. Pour rappel, dans tout ce travail de thèse, le terme de séchage ne désigne que le séchage physique.

Les pigments sont utilisés pour donner sa couleur au film sec. Dans l'étude qui suit, les concentrations pigmentaires dans le latex sont comparables aux concentrations des pigments seuls dans les peintures routières ainsi que des pigments + charges. C'est-à-dire que les pigments sont utilisés ici à la fois comme pigments et comme charges.

L'agent de réticulation et les pigments sélectionnés sont un polycarbodiimide XL702 pour la réticulation et du Tioxyde R-TC90 (94% de TiO_2) pour les pigments. Ces deux additifs sont étudiés séparément dans le latex 200-1+10%Tex à des concentrations de 1%, 2% et 3% de XL702 et 55%, 100% et 300% de Tioxyde par rapport à l'extrait sec du latex. La réaction de réticulation des latex par le polycarbodiimide a déjà été présentée dans le paragraphe B.2.3.2. Les concentrations en XL702 ont été choisies afin d'avoir un excès de polycarbodiimide par rapport au nombre de groupements carboxyliques accessibles des particules. Le nombre de groupements carboxyliques et carbodiimides fonctionnels reste faible afin de favoriser l'interdiffusion des chaînes de polymère avant la réticulation.

C.2.3.1 Caractéristiques des formulations

Comme cela avait été indiqué dans le paragraphe B.2.4 du chapitre B.2, les formulations avec XL702 et Tioxyde sont légèrement différentes des formulations avec Texanol, NaPAA et EtOH. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau C.2-7 et le Tableau C.2-8.

Latex	200-1 +10%Tex	+1% XL702	+2% XL702	+3% XL702
pH initial du 200-1		4.0		
pH de la formulation		11.0		
Extrait sec $\pm 0.5\%$	25.2%	25.2%	25.3%	25.4%
Taille des particules	Pas de changement notable de taille moyenne et distribution de taille de particules			
Tg film sec ($\pm 1^\circ C$)	20°C	25°C	30°C	29°C

Tableau C.2-7 : Caractéristiques des formulations avec XL702 et mesure des Tg des films après séchage.

Le Tableau C.2-7 renseigne sur la valeur du pH initial du latex 200-1 qui a été modifié pour l'étude du réticulant. Le pH, les extraits secs, la taille des particules et la Tg des films secs mesurés après séchage, complètent les caractéristiques des formulations.

Pour faciliter les réactions de réticulation, le pH initial du latex après dialyse et reconcentration est ajusté à 4.0, puis à 11.0 avec des solutions d'ammoniaque pour éviter l'hydrolyse immédiate du polycarbodiimide dans l'eau. L'ammoniaque est une base très volatile, sa pression de vapeur saturante à 20°C, pour une concentration de 20% dans l'eau, est de 48 kPa. Par comparaison, celle de l'eau est égale à 2.4 kPa dans les mêmes conditions de pression atmosphérique et température. Pendant le séchage, l'ammoniaque va tout d'abord s'évaporer, entraînant une chute du pH. Cette chute favorise la réaction de réticulation qui est optimale à pH 4.0. Dans le Tableau C.2-7, l'augmentation des Tg des films secs indique clairement que les réactions de réticulation ont eu lieu. Les faibles différences entre les extraits secs sont négligeables et aucune modification de taille de particules n'est observée.

Dans les formulations avec Tioxide, 0.5% de NaPAA est ajouté au latex pour aider à la dispersion des pigments et à leur stabilisation. Le latex de référence 200-1+10%Tex est lui aussi modifié par l'ajout de NaPAA. Le pH est réajusté à 10.0 si nécessaire après ajout de NaPAA. Le latex est au préalable dilué pour avoir le même extrait sec final. Ce qui signifie que la concentration pigmentaire volumique CPV augmente entre chaque formulation. Le Tableau C.2-8 présente les valeurs d'extraits secs et CPV des formulations avec Tioxide R-TC90. Les concentrations massiques de NaPAA exprimées dans l'eau (%NaPAA/eau) et par rapport aux pigments (%NaPAA / pigments) sont données en pourcentage dans le Tableau C.2-8. La distribution en taille de particules apparaît dans la Figure C.2-11.

Latex	200-1 +10%Tex	+55% Tioxide	+100% Tioxide	+300% Tioxide
Extrait sec ±0.5%	22.4%	23%	23%	22%
CPV	/	14%	23%	47%
%NaPAA / eau	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
%NaPAA / pigments	/	14%	10%	7%
Taille des particules	(voir Figure C.2-11)			

Tableau C.2-8 : Caractéristiques des formulations avec Tioxide R-TC90. CPV désigne la concentration pigmentaire volumique exprimée en %.

La CPV est définie comme le rapport du volume de matières pulvérulentes (pigments, charges...) à celui des composants ou matières non volatiles. Dans nos formulations, c'est le rapport du volume des pigments sur celui occupé par le polymère et les pigments. En prenant une masse volumique de 1.18g/cm³ pour le polymère acrylique et sachant la masse volumique des pigments égale à 4.05g/cm³, les CPV sont calculées et indiquées dans le Tableau C.2-8. La concentration pigmentaire volumique critique CPVC correspond à un empilement compact des particules de pigments, pour lequel il y a juste assez de polymères pour enrober les pigments. La mesure d'absorption d'huile du pigment donnée dans le Tableau B.2-2 permet de déterminer approximativement la CPVC par l'équation suivante :

$$CPVC = \frac{100\%}{1 + \frac{\rho_{pigment}}{\rho_{huile\ de\ lin}} \cdot \frac{p \cdot d'H}{100}}$$

dans laquelle p.d'H est la prise d'huile ou absorption d'huile, $\rho_{pigment}$ et $\rho_{huile\ de\ lin}$ sont les densités du pigment et de l'huile de lin. La prise d'huile est définie dans la norme NF T 30 022 comme le nombre de millilitres d'huile de lin utilisés pour 100g de pigments afin d'obtenir une pâte ferme et lisse qui se laisse étendre sans craquelure ni formation de grumeaux. Pour nos systèmes, la CPVC calculée est égale à 58.8%. De ce fait, les CPV du Tableau C.2-8 sont inférieures à la CPVC et la quantité de liant est suffisante pour enrober tous les pigments. L'augmentation de CPV se voit visuellement par la maticité du film sec. A faible CPV le film est brillant, il devient complètement mat pour une CPV de 47%.

Dans le Tableau C.2-8, la concentration du NaPAA dans l'eau est maintenue constante entre chaque formulation. Les distributions de taille de particules de la Figure C.2-11 montrent un léger décalage du diamètre moyen des particules vers les plus grandes tailles en présence de Tioxyde. Ce décalage traduit le fait que la mesure est réalisée à la fois sur les particules de latex et les particules de Tioxyde. En augmentant la concentration de Tioxyde et en maintenant l'extrait sec constant, le nombre de particules de latex diminue au profit du nombre de particules de Tioxyde et la valeur moyenne de la distribution se décale de plus en plus vers la taille moyenne des particules de Tioxyde. La valeur moyenne passe de ~200 nm pour le 200-1+10%Tex à ~400nm pour 300%Tioxyde. Ces deux valeurs sont trop proches pour faire apparaître une double distribution de taille de particules. La concentration en NaPAA dans la phase aqueuse et l'extrait sec sont maintenus constants. Même si les équations de Mooney et Krieger Dougherty, ne prédisent pas de variation de viscosité de la dispersion (paragraphe A.1.2.7.a.), cette dernière est tout de même susceptible de changer. En effet la taille moyenne des particules augmente (paramètre non pris en compte dans les équations de Mooney et Krieger Dougherty) et l'adsorption des molécules de NaPAA sur les pigments diminue la concentration de NaPAA dans la phase aqueuse.

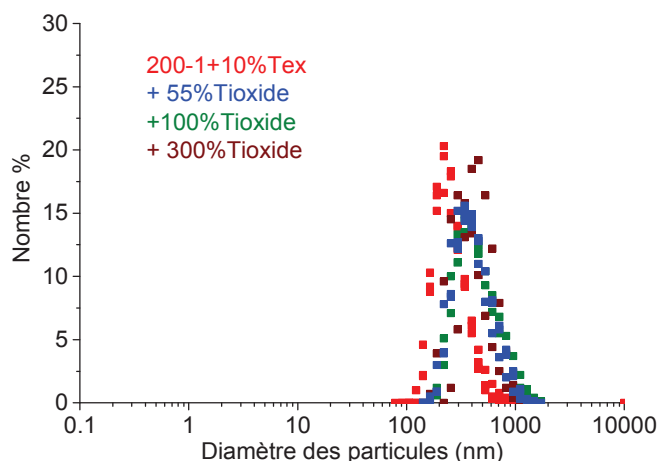


Figure C.2-11 : Distribution en taille de particules mesurée par diffusion dynamique de la lumière pour les formulations avec Tioxyde R-TC90.

Le rapport de concentration de NaPAA sur celui des pigments change entre chaque formulation. Il reste néanmoins supérieur à 7%, ce qui assure une bonne dispersion et une bonne stabilité des formulations sur au moins 12 heures (voir étude de la dispersion du Tioxyde par NaPAA paragraphe B.2.2).

Pour vérifier que les pigments, possédant une densité plus élevée que les particules de latex, ne sédimentent pas pendant le séchage, la mesure du nombre de sédimentation N_s permet de comparer l'importance de la sédimentation devant la vitesse d'évaporation de l'eau. N_s est établi comme le rapport de la vitesse de sédimentation de Stokes U_0 sur la vitesse d'évaporation de l'eau \dot{E} [15]:

$$N_s = \frac{U_0}{\dot{E}}$$

U_0 est la vitesse de sédimentation de particules sphériques de rayon R de densité ρ_p dans une solution diluée d'un liquide de densité ρ_l et de viscosité μ_l sous l'accélération gravitationnelle g :

$$U_0 = \frac{2R^2 g (\rho_p - \rho_l)}{9\mu_l}$$

Connaissant $\rho_p = 4.1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_l = 1 \text{ g/cm}^3$, $H_0 = 770 \text{ }\mu\text{m}$, et en prenant $R = 200 \text{ nm}$ et $\dot{E} = 1.54 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$ la vitesse de sédimentation U_0 est relativement faible pour une viscosité d'environ 8 mPa.s . Cette valeur correspond à la viscosité à cisaillement nulle d'une formulation de latex avec un équivalent de 0.4% de NaPAA dans la phase aqueuse (voir Figure C.2-1). On fait l'hypothèse que la quantité de NaPAA adsorbée par les pigments est faible devant sa concentration dans l'eau. Avec ces hypothèses N_s reste faible ($N_s = 2$), ce qui indique que nos particules sédimentent peu au début du séchage. Il faut garder à l'esprit que la vitesse de séchage globale diminue et la viscosité de la dispersion augmente pendant le séchage. N_s est donc susceptible de varier.

Des images MEB sont réalisées sur le film sec dans l'épaisseur. Ces images sont présentées dans la Figure C.2-12 et ne révèlent pas de différence d'homogénéité dans le film proche de la surface et proche du support. Dans ces images, la zone grise est associée aux particules de latex qui se sont déformées et qui forment un film continu, tandis que les formes sphériques plus claires sont associées aux particules de Tioxyde.

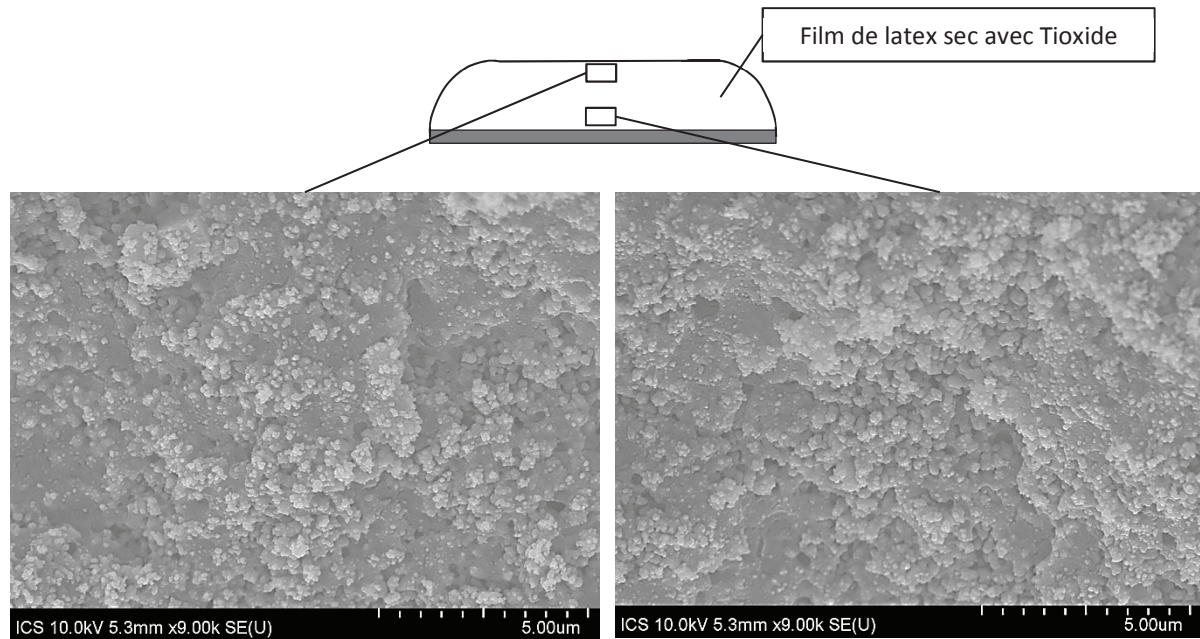


Figure C.2-12 : Images MEB du film sec avec 300%Tiocide réalisées à différentes profondeurs dans le film sec.

C.2.3.2 Cinétiques globales d'évaporation des formulations avec réticulant et pigments.

Les pertes de masse des formulations avec réticulant XL072 et pigments Tioxide R-TC90 au cours du séchage à 75%HR et 23°C sont données par les courbes (a) et (b) de la Figure C.2-13. Ces pertes de masse sont exprimées en pourcentage massique par rapport à la fraction initiale de composants volatiles (eau et Texanol). Les temps de séchage indiqués par des flèches en pointillé sur la Figure C.2-13 (b), la fraction de courbe correspondant au « falling rate », la fraction de composants volatiles non évaporés en fin de séchage sont résumés dans le Tableau C.2-9. Le Texanol ne s'évapore pas pendant les mesures de gravimétrie, en enlevant sa contribution aux composés volatiles non évaporés en fin de séchage, le pourcentage d'eau non évaporée est calculé et indiqué dans le Tableau C.2-9.

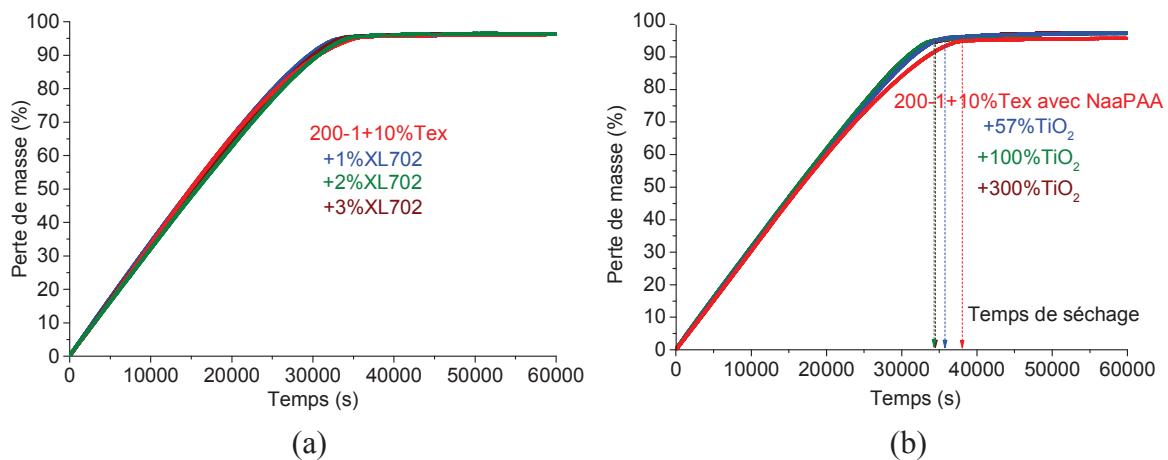


Figure C.2-13 : Pertes de masse, exprimées en pourcentage par rapport aux composants volatiles (eau +Texanol) des formulations avec XL702 (a) et TioxideR-TC90 (b) au cours du séchage à 75%HR et 23°C

Formulations avec NaPAA	200-1 +10%Tex	+57%Tiocide	+100%Tiocide	+300%Tiocide
Temps de séchage±2%	38 123 s	35 739 s	34 381 s	34 450 s
% « falling rate »	39%	24%	19%	19%
%volatils évaporés	94.6%%	96.2%	96.3%	96.1%
%eau non évaporée	2.1%	0.5%	0.4%	0.6%

Tableau C.2-9 : Temps de séchage, fraction de courbe correspondant au « falling rate », fraction de composants volatils non évaporés et fraction d'eau non évaporée en fin de séchage pour les formulations avec Tiocide R-TC90.

La cinétique globale d'évaporation, inchangée dans la courbe (a) Figure C.2-13 indique que le séchage n'est pas influencé par le réticulant. On aurait pu s'attendre à un comportement similaire au NaPAA, mais une différence importante est le fait que le polycarbodiimide n'est pas chargé.

Buss et al.[16] ont étudié l'effet d'un polymère non chargé et soluble dans la phase aqueuse sur la distribution de particules de latex dans un film sec. Ils ont montré que le principal effet du polymère était d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse, ce qui ralentissait le mouvement des particules. Ils ont ensuite observé qu'en début de séchage, le polymère n'avait quasiment aucun effet sur la vitesse d'évaporation et que ce dernier était distribué uniformément dans l'épaisseur du film. Ce n'est que vers la fin du séchage qu'ils ont observé que la concentration en polymère augmentait par évaporation de l'eau. Cette augmentation permettait de limiter la ségrégation / sédimentation de particules bi-modales par une montée de la viscosité. Ils ont remarqué par contre que la vitesse de séchage était peu influencée par cette montée de viscosité.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la vitesse d'évaporation de l'eau ne dépend pas réellement de la viscosité mais plutôt de la quantité d'eau liée par liaisons hydrogènes aux espèces hydrophiles. Elle peut dépendre de la concentration en soluté, mais cet effet est faible. Le XL702 ne possède pas de groupements ionisés. Il peut certes créer des liaisons hydrogènes à l'aide du doublet non liant présent sur les atomes d'azote, mais globalement il en créera moins que le NaPAA qui possède des groupements électronégatifs plus nombreux et plus forts. L'influence du XL702 sur l'évaporation de l'eau est a fortiori plus faible et la similarité des cinétiques de séchage de la Figure C.2-13 (a) tend à montrer qu'elle est négligeable.

Tel que l'ont déjà observé Ding et al. [17], les cinétiques de séchage sont plus rapides avec des pigments. En réalité, elles montrent une accélération de la vitesse d'évaporation de l'eau en fin de séchage (voir pente des courbes de la Figure C.2-13 (b)). Les fractions de composants volatils non évaporés ne présentent guère de différences et le % « falling rate » diminue légèrement (voir Tableau C.2-9). Les causes de ces observations sont une modification dans le séchage vertical et horizontal. Nous avons hélas peu d'informations sur le séchage vertical car le modèle établi par Routh et Zimmerman [9] n'est pas utilisable dans ce cas. Pour le séchage horizontal, le film étant devenu opaque, nous n'avons plus accès aux

déplacements des fronts horizontaux de séchage. C'est dans ce cas particulier que les mesures de vitesse de speckle du chapitre C.3 sont utilisées pour identifier le passage des fronts de séchage sous un spot laser. En analysant les courbes de vitesse de speckle en fonction du temps de séchage, nous montrerons que le déplacement et la vitesse du front des particules sont accélérés avec le Tioxyde. La raison principale qui sera aussi évoquée dans le paragraphe C.3.3.3.d porte sur une taille et porosité plus élevée dans la zone gel qui évapore alors plus d'eau. Les images de la Figure C.2-12 soutiennent cette idée car l'aspect du film dans son épaisseur est plutôt chaotique. La présence des particules de pigments favorise l'apparition de pores et empêche la matrice de polymères d'être totalement continue bien que l'on soit à inférieure à la CPVC.

C.2.3.3 Conclusion sur l'influence du réticulant XL702 et des pigments Tioxyde R-TC90

Le réticulant XL702 n'apporte quasiment aucune modification au système. Il ne modifie pas non plus le séchage global mais modifiera considérablement les propriétés mécaniques des films secs (voir chapitre C.4). Les pigments, de leur côté, ont plus d'influence sur le système, ils modifient légèrement les distributions de tailles de particules. En s'étant assuré que le polymère enrobe tous les pigments ($CPV < CPVC$) et que ces derniers ne sédimentent quasiment pas pendant le séchage, nous avons pu montrer une accélération du séchage global. Cette accélération est principalement attribuée à une augmentation de taille et de porosité de la zone gel, qui entraîne une accélération du séchage horizontal.

C.2.4 Conclusion sur l'influence des autres additifs de formulation

Dans l'ensemble, nous manquons de données pour tirer des conclusions définitives sur l'influence de l'agent épaississant NaPAA, du co-solvant éthanol, de l'agent de réticulation et des pigments Tioxide R-TC90.

Le NaPAA viscosifie la dispersion et ralentit le séchage global de la dispersion. Les raisons évoquées reposent sur une modification du séchage vertical et horizontal. Le NaPAA est un polyélectrolyte qui, a priori, ne s'adsorbe pas à la surface des particules de latex. La conformation de ses chaînes dans un milieu aqueux dépend de la force ionique de ce dernier. Dans le latex, qui possède une force ionique élevée, les chaînes de NaPAA se comporteraient comme des particules chargées, elles augmenteraient la fraction volumique apparente et la viscosité de la dispersion. La force ionique élevée du système, une fraction volumique apparente en particules et une viscosité plus grande vont dans le sens d'une formation de peau pendant le séchage vertical. Cette peau a été détectée vers la fin du séchage pour des concentrations de 1% et 1.5% de NaPAA. La quantité d'eau piégée après séchage est d'ailleurs importante pour 1.5% de NaPAA. Le séchage horizontal est ralenti par modification de la vitesse de convection des particules (voir chapitre C.3). Cette modification serait liée à la viscosité de la dispersion.

L'éthanol accélère la vitesse d'évaporation de l'eau pure mais ralentit le séchage global de la dispersion. Des recherches bibliographiques laissent à penser que l'éthanol s'absorberait dans l'écorce des particules, riches en acide acrylique. Se faisant, les particules gonflées permettraient une meilleure diffusion du Texanol à cœur. L'influence de l'éthanol sur le séchage de systèmes colloïdaux serait ainsi intimement liée à celle du Texanol. Dépassée une certaine concentration, la partition de l'éthanol dans l'eau serait suffisante pour accélérer le séchage.

L'agent de réticulation est un polycarbodiimide, c'est un polymère non chargé, qui ne modifie pas le séchage global de la dispersion. Il aurait la possibilité de s'adsorber sur les particules mais, n'observant aucune modification du système, ni dans ses grandeurs caractéristiques, ni dans son séchage, cette hypothèse est rejetée.

Les pigments Tioxide R-TC90 colorent le film et permettent d'accélérer le séchage. Après s'être assuré qu'il y avait assez de liant pour englober les particules, c'est-à-dire que la matrice de polymères percole, et que les pigments ne sédimentent quasiment pas pendant le séchage, nous observons une accélération du séchage global. Cette accélération est liée à une vitesse de déplacement du front des particules plus grande (voir chapitre C.3) et résulterait d'une porosité accrue de la zone gel. Cette porosité témoignerait d'une interaction pigments-polymères non optimale.

C.2.5 Références

1. Conway, B.E., Dobry-Duclaux, A., *Viscosity of suspensions of electrically charged particles and solutions of polymeric electrolytes*. Rheology: Theory and Application, ed. F Eirich (Academic Press New York). 1960. p. 96.
2. Chorein, B., *Rhéologie I : notions de base et applications aux émulsions et dispersions*. Les Latex Synthétiques, ed. Lavoisier. 2006. p. 83-102.
3. Wolf, C., *Viscosité des solutions de polyélectrolytes*. Journal de Physique Colloques, 1978. **39 (C2)**: p. C2-169-C2-174.
4. Visakh, P.M., B., O., Guillermo, A.P., *Polyelectrolytes, Thermodynamics and Rheology*. Engineering Materials. 2014: Springer.
5. De Gennes, P.G., Pincus, P., Velasco, R., Brochard, F., *Remarks on polyelectrolyte conformation*. Journal Physique Lettres, 1976. **37**: p. 1461-1476.
6. Routh, A.F., *Drying of thin colloidal films*. Reports on Progress in Physics, 2013. **76**.
7. Routh, A.F., Russel, W.B., *Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films*. AIChE J., 1998. **44**: p. 2088-2098.
8. Gromer, A., Nassar, M., Thalmann, F., Hébraud, P., Holl, Y., *Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying*. Langmuir, 2015. **31**: p. 10983-10994.
9. Routh, A.F., Zimmerman, W.B., *Distribution of particle during solvent evaporation from films*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**: p. 2961-2968.
10. O'Hare, K.D., Spedding, P.L., *Evaporation of a binary liquid mixture*. The Chemical Engineering Journal, 1992. **48**: p. 1-9.
11. Sefiane, K., Tadrist, L., Douglas, M., *Experimental study of evaporating water-ethanol mixture sessile drop : influence of concentration*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. **46**: p. 4527-4534.
12. Dillon, R.E., Bradford, E.B., Andrews, R.D.J., *Plasticizing a Synthetic Latex*. Industrial and engineering chemistry, 1953. **45(4)**.
13. Bindschaedler, C., Gurny, R., Doelker, E., N.A., p., *Thermodynamics of Swelling of Polymer Latex Particles by a water-soluble solvent I. Theoretical Considerations*. Journal of Colloid and Interface Science, 1985. **108(1)**.
14. Popli, R., Luccas, M.H., Tsaur, S.L., *Swelling of Latex Particles by Water-Soluble Solvents. I. Experimental Results*. Langmuir, 1991. **7**: p. 69-72.
15. Cardinal, C.M., Jung, Y.D., Ahn, K.H., Francis, L.F., *Drying Regime Maps for Particulate Coatings*. AIChE J., 2010. **56(11)**: p. 2769-2780.
16. Buss, F., Roberts, C., Crawford, K.S., Peters, K., Francis, L.F., *Effect of soluble polymer binder on particle distribution in a drying particulate coating*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **359**: p. 112-120.
17. Ding, T.H., Daniels, E.S., El-Aasser, M.S., Klein, A., *Film formation from pigmented latex systems: Drying kinetics and bulk morphologies of ground calcium carbonate/functionalized poly(n-butyl methacrylate-co-n-butyl acrylate) blend films*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100(3)**: p. 2267-2277.



C.3 Mesure de la vitesse de convection horizontale des particules

Le séchage horizontal fait intervenir un flux d'eau de la zone fluide vers la zone gel au bord du film. Ce flux d'eau transporte des particules qui viennent s'agréger à la zone gel, faisant progresser le front gel/liquide. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la vitesse de convection des particules que nous avons mesurée à l'aide une technique basée sur la diffusion multiple de la lumière. Les résultats de ce chapitre auraient pu être intégrés aux deux chapitres précédents, mais, faisant l'objet d'une publication, nous avons décidé de les laisser dans leur ensemble. Après quelques rappels sur la diffusion multiple de la lumière et les techniques de mesure « Diffusive Wave Spectroscopy » (DWS) et « MultiSpeckle Diffusing Wave Spectroscopy » (MSDWS), la technique appelée « Adaptive Speckle Imaging Interferometry » (ASII), développée par Brunet et al. [1] est présentée. A l'aide de cette technique, nous montrerons comment nous avons pu mesurer la vitesse de convection dans les latex modèles. Nous discuterons de l'influence des additifs sur cette vitesse de convection. Enfin, nous montrerons comment nous avons pu identifier les fronts de séchage d'échantillons opaques.

C.3.1 Rappels sur la diffusion multiple de la lumière et les techniques de mesures « Diffusive Wave Spectroscopy » (DWS) et « MultiSpeckle Diffusing Wave Spectroscopy » (MSDWS).

La diffusion multiple de la lumière permet de mesurer la dynamique de suspensions colloïdales turbides pendant leur séchage. D'autre part, les techniques de diffusion multiple dites multispeckle sont les seules méthodes permettant d'observer des dynamiques non stationnaires. La technique MSDWS étudie l'évolution de la figure d'interférence créée par diffusion multiple, elle permet d'observer des dynamiques sur une très grande gamme temporelle. Les mesures de MSDWS sont interprétées grâce à la théorie DWS qui est une mesure monospeckle.

C.3.1.1 Diffusion multiple de la lumière dans les colloïdes.

Lorsqu'un latex est concentré, il apparaît plus opaque que lorsqu'elle est diluée. La turbidité croît avec la concentration de particules en suspension. L'origine microscopique de ce phénomène est la diffusion de la lumière par les particules de la suspension.

Lorsque l'épaisseur de l'échantillon de latex est suffisante, la plupart des photons pénétrant dans la suspension est diffusée un grand nombre de fois avant de s'échapper de l'échantillon. Ce phénomène de diffusion multiple est très complexe au niveau microscopique. En effet, à chaque collision, les photons sont diffusés selon un certain angle θ avec une probabilité $P(\theta)$ et leur trajet est ainsi aléatoire. On parle de marche aléatoire et le pas de cette marche n'est pas la distance moyenne entre deux diffusions l mais la longueur de persistance de l'information angulaire sur un trajet de diffusion multiple, l^* [2]. Autrement dit, c'est la distance moyenne sur laquelle le trajet d'un photon est rendu aléatoire (voir Figure C.3-1).

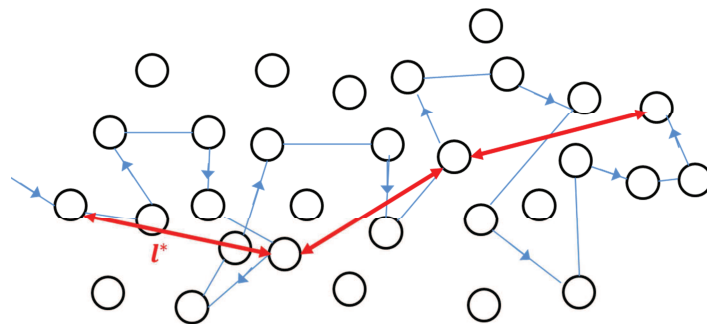


Figure C.3-1 : Schéma d'un chemin de diffusion et de la marche aléatoire de pas l^* équivalente.

La distance l^* est définie par l'équation ci-dessous [2], les crochets indiquent une moyenne sur $P(\theta)$.

$$l^* = \frac{l}{\langle 1 - \cos\theta \rangle} \quad (1)$$

Les distances l et l^* peuvent être déterminées expérimentalement, en mesurant le facteur de transmission T d'une onde lumineuse plane (par exemple un laser) à travers un

échantillon d'épaisseur L . Ce facteur correspond au rapport de l'intensité lumineuse totale transmise I par l'échantillon sur l'intensité totale incidente I_0 . Si $L \leq l$, alors $T \approx \exp(-L/l)$ et la lumière transmise ne subit quasiment pas d'événements de diffusion [2]. Si $L \gg l^*$ alors $T \approx l^*/L$ et la lumière transmise subit de nombreux événements de diffusion selon une marche aléatoire de pas l^* [2]. En général plusieurs événements de diffusion sont nécessaires pour rendre aléatoire le trajet d'un photon, impliquant que $l \leq l^*$. La lumière transmise subit donc $\approx (L/l^*)^2$ marches aléatoires avec (l^*/l) événements de diffusion par pas. Dans une expérience typique de transmission, la lumière est diffusée en moyenne $n \approx (L/l^*)^2(l^*/l)$ fois avant de ressortir de l'échantillon [2]. Lorsque $L \gg l^*$, on considère que le système est dans les conditions de diffusion multiple de la lumière. La valeur communément admise est $(L/l^*) \geq 5$ [3].

Lorsque $L \gg l^*$, le facteur de transmission prend la forme [4]:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1 + z_e}{(L/l^* + 2z_e)} \quad (2)$$

Où z_e est un nombre adimensionné, c'est le rapport entre une longueur d'extrapolation et l^* , il est en général égal à 2/3.

C.3.1.2 Les techniques de mesure DWS et MSDWS.

Lorsqu'une dispersion colloïdale est éclairée par un faisceau laser, les diffuseurs de la dispersion deviennent des sources cohérentes de lumière. L'interférence de ces sources forme des figures d'interférence à l'extérieur de l'échantillon. Ces figures sont appelées images de speckle (voir Figure C.3-2).

Dans les figures de speckle, on observe des zones sombres et claires. Dans les zones claires, les interférences sont constructives et dans les zones sombres, elles sont destructives. Pour un échantillon éclairé par un faisceau laser de quelques millimètres de diamètre et une lumière diffusée à quelques dizaines de centimètres de l'échantillon, les zones claires d'intensité élevée ont une taille caractéristique de quelques dizaines de microns et leur disposition sur la figure d'interférence est complètement aléatoire.

Lorsque les diffuseurs de l'échantillon sont mobiles, la figure d'interférence évolue dans le temps. Les techniques de DWS et MSDWS permettent de mesurer cette évolution afin d'en déduire la dynamique des diffuseurs de l'échantillon.

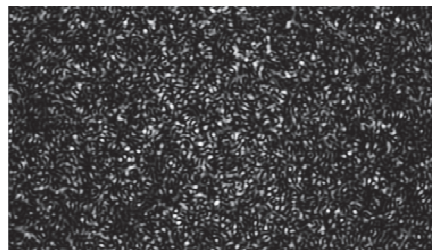


Figure C.3-2 : Image de speckle.

C.3.1.2.a Technique de DWS :

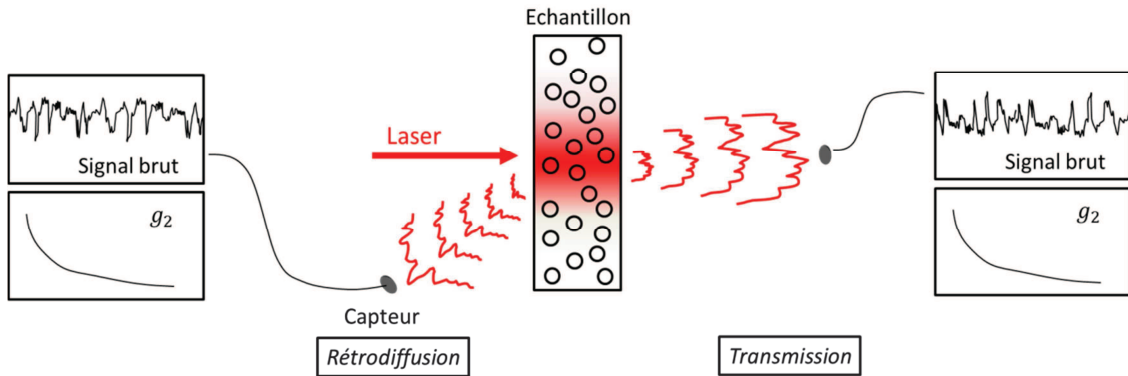


Figure C.3-3 : La technique de Diffusion Wave Spectroscopy.

La technique de Diffusing Wave Spectroscopy fut la première à permettre de tirer des informations sur les fluctuations temporelles de la figure d'interférence. Elle repose sur la mesure de l'évolution de l'intensité $I_M(t)$ en un point de la figure d'interférence. En pratique, un laser éclaire l'échantillon, et la lumière réfléchiée (rétrodiffusion) ou diffusée (transmission) est récupérée par un capteur optique (voir Figure C.3-3). L'intensité lumineuse mesurée sur le capteur $I_M(t)$ est le résultat des interférences de toutes les ondes lumineuses venant des différents chemins optiques de l'échantillon. Pour cette mesure « monospeckle », l'évolution temporelle de l'interférence se fait par la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité mesurée g_2 :

$$g_{2_t}(\tau) = \frac{\langle I_M(t)I_M(t + \tau) \rangle_{t \in [0, T_{exp}]}}{\langle I_M(t) \rangle_{t \in [0, T_{exp}]}^2} \quad (3)$$

où T_{exp} est la durée d'enregistrement de la grandeur $I_M(t)$. L'évolution des fonctions g_2 , illustrée par la Figure C.3-4, permet d'observer un changement dans la valeur du temps de décorrélation τ_c . Pour ce temps, les diffuseurs dans l'échantillon se sont déplacés de telle sorte qu'il n'existe plus aucun lien avec l'état du système au temps τ_0 . Lorsque ce temps est court, la dynamique des diffuseurs est rapide alors qu'elle est lente dans le cas inverse. Sur la figure, on observe ainsi un ralentissement de la dynamique des diffuseurs en cours de séchage.

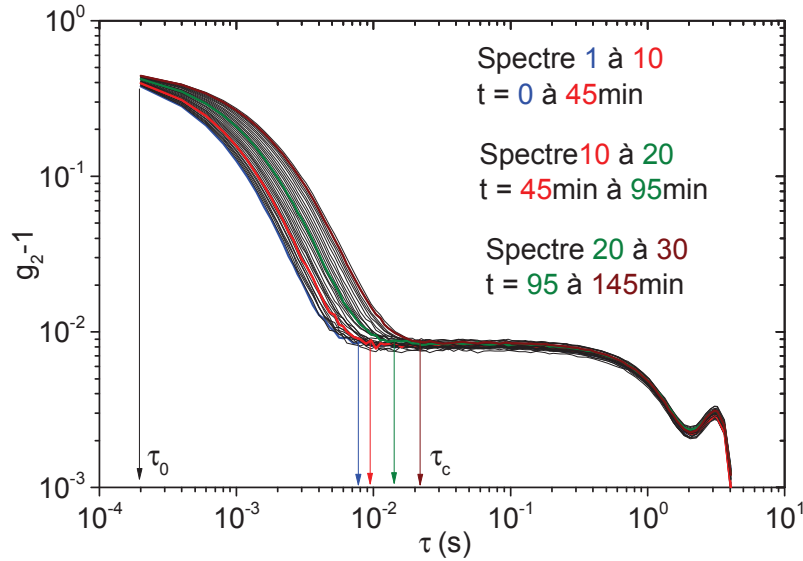


Figure C.3-4 : Fonctions d'auto-corrélation g_2-1 en transmission sur un latex 200-1 en cours de séchage. Chaque spectre correspond à la fonction calculée sur un intervalle de temps de 5min.

Pour des particules qui n'interagissent pas entre elles, des relations directes entre g_2 et le déplacement quadratique moyen Δr^2 des particules sont établies par Weitz et Pine [2]. Pour des mesures en transmission et en rétrodiffusion ces relations s'écrivent comme suit :

$$g_2(\tau) = 1 + e^{-\frac{L}{l^*} \langle \Delta r^2(\tau) \rangle k_0^2} \quad (\text{transmission}) \quad (4)$$

$$g_2(\tau) = 1 + e^{-2\left(z_0 + \frac{2}{3}\right) \sqrt{k_0^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle}} \quad (\text{rétrodiffusion}) \quad (5)$$

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle (r(\tau) - \langle r(\tau) \rangle)^2 \rangle \quad (6)$$

Avec $r(\tau)$ la distance de la particule à sa position de départ à l'instant τ

$$k_0 = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \quad (\text{avec } n \text{ indice de réfraction de l'eau, } \lambda_0 \text{ longueur d'onde du laser})$$

z_0 est en général égal à 1

$\langle \dots \rangle$ représente une moyenne d'ensemble

Il est ainsi possible de calculer le déplacement quadratique moyen des particules à partir des fonctions d'autocorrélation g_2 .

La technique de DWS est particulièrement bien adaptée pour mesurer des dynamiques de diffuseurs rapides. Dans l'étude des mouvements browniens, elle permet de mesurer l'agitation moyenne des particules sur des durées de quelques nanosecondes à quelques millisecondes, avec une précision du déplacement moyen pouvant aller jusqu'à l'Angström [5].

C.3.1.2.b Technique MSDWS

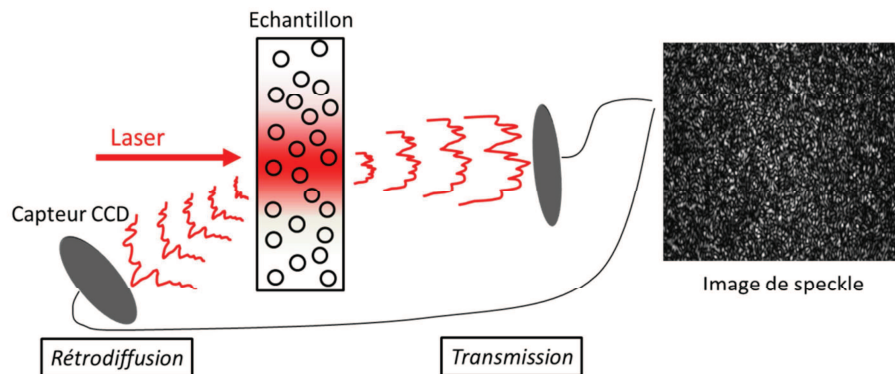


Figure C.3-5 : La technique de MultiSpeckle Diffusing Wave Spectroscopy.

Dans la technique MultiSpeckle Diffusing Wave Spectroscopy (voir Figure C.3-5), un capteur CCD est utilisé pour enregistrer les fluctuations de l'intensité diffusée à différents angles. Chaque pixel de l'image enregistrée par le capteur CCD peut être considéré comme un capteur indépendant. Dans ce cas, la fonction de corrélation de l'intensité n'est plus calculée par une moyenne temporelle des fluctuations d'un speckle, mais par une moyenne d'ensemble sur les speckles d'une image :

$$g_{2t}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle_p_{t \in [0, T_{exp}]} }{\langle I(t) \rangle_p^2_{t \in [0, T_{exp}]}} \quad (7)$$

où $\langle \dots \rangle_p$ est une moyenne sur les pixels de l'image de speckle. g_2 est maintenant paramétré par l'instant t auquel l'image de référence est prise.

La technique MSDWS est particulièrement bien adaptée pour mesurer des dynamiques lentes de diffuseurs. Elle permet d'enregistrer des images de speckle de manière adaptative et de suivre la dynamique des particules de latex pendant leur séchage. La technique ASII « Adaptive Speckle Imaging Interferometry » fait appel à ce type de caméra. Le principe de la technique est présenté dans le paragraphe suivant.

C.3.2 Partie expérimentale.

C.3.2.1 Principe de la technique ASII.

La technique ASII est commercialisée par l'entreprise Formulation sous le nom d'Horus[®]. La Figure C.3-6 illustre son montage : un laser illumine la surface d'un échantillon et la lumière rétrodiffusée est collectée par une caméra sous forme d'images de speckle. La fréquence d'acquisition de la caméra permet d'acquérir des images sur des temps allant de 0.1 à 10⁵ secondes, correspondant à des dynamiques plutôt lentes de diffuseurs.

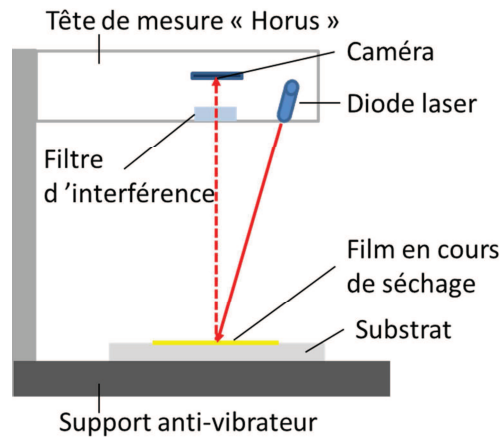


Figure C.3-6 : La Technique A.S.I.I

Dans leurs publications, Brunel et al. [1] et Brun et al. [3] expliquent le fonctionnement de la technique où l'évolution temporelle des figures d'interférences est mesurée par une fonction d_2 correspondant à la différence d'intensité des pixels entre images de speckle moyennée sur l'ensemble des pixels. L'intensité I d'un pixel varie entre 0 (noir) et 255 (blanc).

$$d_2(\tau) = \sqrt{n \langle (I(t + \tau) - I(t))^2 \rangle_p} \quad (8)$$

Avec n le nombre de pixels des images de speckle, et $\langle \dots \rangle_p$ une moyenne sur les pixels

Cette fonction est liée à la fonction d'autocorrélation classique g_2 calculée en DWS par :

$$d_2 = [2n (\langle I^2 \rangle_p - g_2 \langle I \rangle_p^2)]^{1/2} \quad (9)$$

Avec $\langle I \rangle_p$ l'intensité moyenne de l'image de speckle

Expérimentalement, il a été montré que la fonction d_2 pouvait aussi s'écrire de la manière suivante :

$$d_2(\tau) = d_2^0 + (d_{2max} - d_2^0)[1 - \exp(-\tau/\tau_c)] \quad (10)$$

Avec d_2^0 , la valeur de d_2 pour la première paire d'images, et τ_c le temps de décorrélation de la fonction d_2 . La distance maximale d_{2max} correspond au calcul de la fonction d_2 entre la première image enregistrée et cette dernière ayant pivotée d'un angle. On considère dans ce cas que les deux images sont complètement décorréliées.

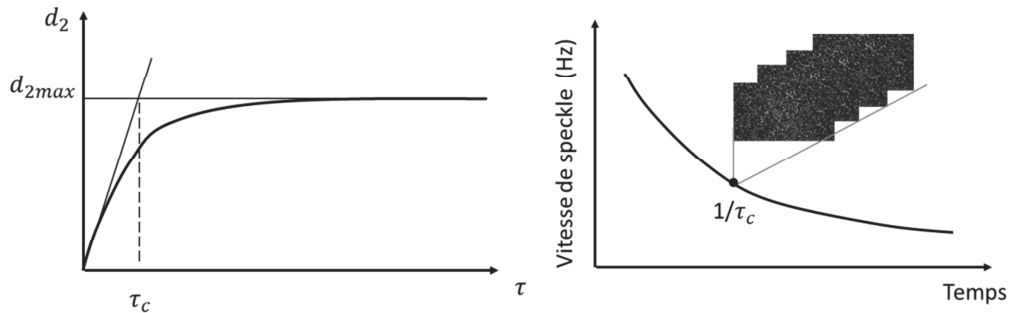


Figure C.3-7 : Illustration des courbes d_2 et vitesse de speckle

La caméra fait l'acquisition des premières images de speckle pour avoir les premiers points de d_2 . L'extrapolation du fit linéaire de ces premiers points jusqu'à d_{2max} nous donne τ_c (voir Figure C.3-7 courbe de gauche). La prochaine séquence d'acquisition d'images se fait alors sur un temps égal à $\tau_c/4$ et, à l'aide d'un algorithme adaptatif, la fréquence d'acquisition des images est adaptée à la valeur de $\tau_c/4$. Cela permet d'éviter de stocker trop de données à la fois. La vitesse de speckle, telle qu'elle est définie par Brunel et al. [1] est la variation de l'inverse de τ_c en fonction du temps d'enregistrement de l'appareil (voir Figure C.3-7 courbe de droite). C'est la donnée enregistrée et restituée par le logiciel fourni avec l'appareil.

C.3.2.2 Reproductibilité et interprétation des courbes.

La technique ASII a été couplée aux études de séchage, telles qu'elles sont décrites dans la partie B.3 de ce manuscrit. Les échantillons analysés sont ceux précédemment étudiés dans les chapitres C.1 et C.2. Ils sont comparés deux à deux grâce aux deux têtes de mesure Horus[®] placées au-dessus des balances. Ces têtes sont placées à une distance de 15cm des échantillons pour avoir le maximum de contraste dans les images de speckle. Les deux lasers sont focalisés sur les surfaces de séchage pour que la zone éclairée soit la plus petite possible.

C.3.2.2.a Reproductibilité.

La reproductibilité de la mesure est illustrée par la Figure C.3-8 pour l'étude du séchage de deux films de latex 200-1. Dans cette étude, on observe une zone de l'échantillon à une distance d'environ 1cm du bord des films. Sur la figure, les axes en Y de l'échelle logarithme sont décalés afin de mieux comparer les courbes. Tel Brun et al. [3], on remarque une très bonne reproductibilité pour le début des courbes ainsi que pour les changements de pente. Le léger décalage en X est dans la marge des 2% d'erreur de la mesure du temps de séchage. La reproductibilité est légèrement moins bonne pour les temps longs mais nous verrons dans la suite que pour ces temps-là, nous n'interpréterons pas la valeur absolue de la vitesse de speckle.

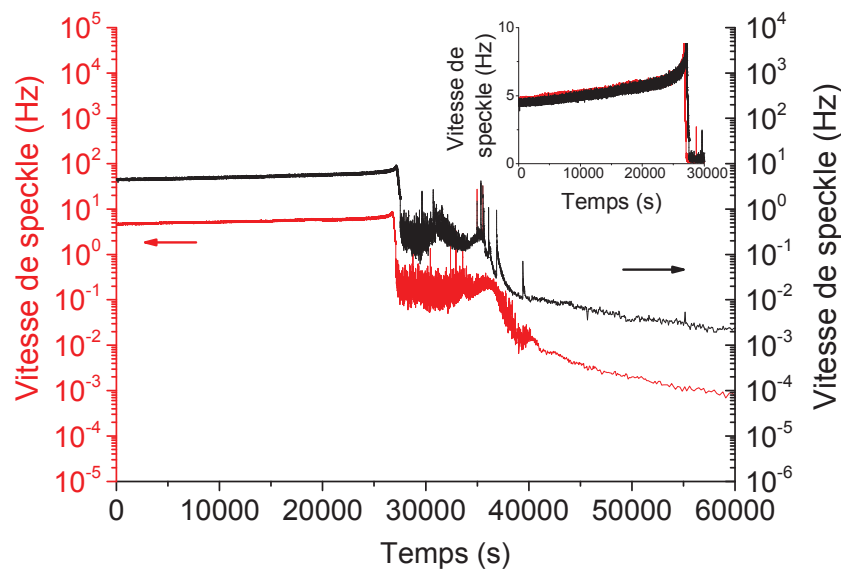


Figure C.3-8 : Reproductibilité de la mesure ASII sur le séchage de deux films de latex 200-1. Les courbes noire et rouge correspondent chacune à une des têtes de mesure Horus®.

C.3.2.2.b Interprétation des courbes de vitesse de speckle.

Nous aimerions interpréter la vitesse de speckle en termes de mobilité des particules, pour cela nous avons listé les paramètres susceptibles d'influencer cette vitesse. Dans ces paramètres il y a bien sûr la mobilité des diffuseurs (particules de latex), mais aussi la turbidité (intensité transmise et rétrodiffusée) et la concentration de la dispersion (valeur de l^*), l'épaisseur du film et le bruit de fond créé par les instruments de mesure.

Dans les expériences de Brun et al [3, 6], Giraud et al.[7], les échantillons étudiés par ASII sont tous pigmentés et très opaques, ce qui n'est pas notre cas. Pour des particules déformables, les latex sans pigment deviennent transparents en cours de séchage. Leur turbidité diminue jusqu'à devenir presque nulle. Ce phénomène doit donc en principe affecter l'intensité de la lumière rétrodiffusée et la vitesse de speckle. Cependant, pendant le séchage, la variation de turbidité est beaucoup plus lente (plusieurs heures) que la mobilité des diffuseurs (quelques dixième de secondes). D'autre part, dans la fonction d_2 la valeur de l'intensité reçue est en préfacteur de la fonction g_2 . Cette dernière n'influence donc pas le temps caractéristique de g_2 c'est à dire τ_c .

La concentration de la dispersion, ainsi que son épaisseur, changent en cours de séchage. Le rapport de L/l^* va ainsi être modifié pendant la mesure. Il va progressivement diminuer car l^* augmente avec la concentration des particules tandis que L diminue par évaporation de l'eau. Lorsque la concentration augmente suffisamment pour entrer dans un régime où la turbidité tend à être nulle (déformation des particules), ce rapport devient inférieur à 1.

La variation d'intensité de la lumière rétrodiffusée par une lame de verre, seule et posée sur du papier Canson noir, lui-même posé sur une balance, existe, elle a été mesurée par

ASII. Les valeurs des vitesses de speckle correspondantes ($\sim 10^{-2}$ à 10^{-4}) restent négligeables devant celles des échantillons.

Ainsi la variation de turbidité et le bruit de fond n'influencent pas la vitesse de speckle des échantillons de latex. La concentration et l'épaisseur de la dispersion vont impacter le rapport L/l^* . La valeur de ce rapport est particulièrement importante. En effet, la valeur absolue de la vitesse de speckle dépend de la mobilité des diffuseurs lorsque le nombre d'évènements de diffusion est suffisamment grand pour être dans les conditions de diffusion multiple de la lumière. Ces conditions sont remplies pour $L/l^* \geq 5$. Dans ce cas l'épaisseur sondée de l'échantillon est de $5l^*$.

Pour pouvoir interpréter les courbes de vitesse de speckle en termes de mobilité des diffuseurs il faut tout d'abord s'assurer que nous sommes dans les conditions de diffusion multiple de la lumière.

C.3.2.3 Mesure du rapport L/l^* par DWS.

Deux montages classiques de DWS ont été réalisés pour mesurer la distance l^* des latex 200-1 et 200-1 + 10%Texanol, ainsi que l'évolution du rapport de L/l^* en cours de séchage. Ces montages sont réalisés à température et humidité ambiante ($T=23^\circ\text{C}$ / $\sim 45\%HR$). L'hypothèse est faite que l'humidité relative modifie la cinétique des phénomènes mais pas leur nature. Les conclusions des études en DWS seront donc applicables aux résultats d'ASII.

Dans le premier montage, les latex sont introduits dans des cuves en quartz fermées. Ces cuves sont placées sur le trajet d'un laser et la lumière transmise et rétrodiffusée est récupérée sur deux capteurs optiques comme le montre la Figure C.3-3. L'intensité reçue est mesurée pendant 5min et les fonctions g_2 en transmission et rétrodiffusion sont calculées. La mesure est répétée deux fois au minimum.

Les équations (4) et (5) permettent de calculer le déplacement quadratique moyen en transmission et en rétrodiffusion. Quel que soit le mode de mesure, ce déplacement n'évolue pas dans le temps car l'échantillon n'est pas en train de sécher. L'équation de g_2 en transmission dépend du rapport L/l^* , ce qui n'est pas le cas en rétrodiffusion. En ajustant les courbes g_2 obtenues pour chacun des modes, de manière à ce que les déplacements quadratiques moyens coïncident, il est ainsi possible de connaître la valeur de L/l^* . L'épaisseur L est celle de la cuve et les longueurs l^* calculées sont les suivantes :

$$l^*_{200-1} = 60 \mu m$$
$$l^*_{200-1+10\%Tex} = 30 \mu m$$

Dans le second montage de DWS, la mesure est réalisée en transmission sur les films de latex en cours de séchage. L'intensité transmise est mesurée sur des intervalles de temps de 5min jusqu'à ce que les fronts de séchage passent sous le spot du laser. Les fonctions g_2 sont calculées pour chaque intervalle de mesure (voir Figure C.3-4). L'intensité enregistrée par le capteur permet de calculer le rapport L/l^* en cours de séchage (voir Figure C.3-9). Ce calcul

est rendu possible par l'équation (2) pour laquelle I_0 est déterminée à t_0 par la connaissance des I^* des latex et la hauteur initiale des films ($770\mu\text{m}$).

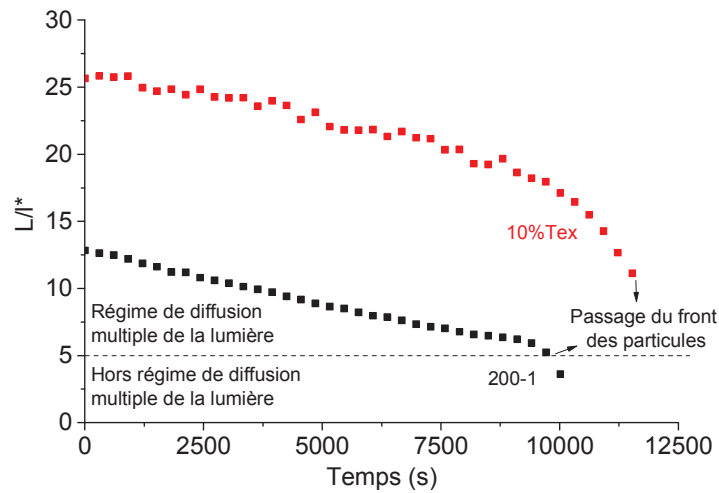


Figure C.3-9 : Evolution du rapport de L/I^* en cours de séchage pour les latex 200-1 sans et avec 10%Texanol

Sur la Figure C.3-9 le rapport de L/I^* est supérieur à 5 jusqu'au passage du front de particules sous le spot laser. Après le front, l'échantillon n'est plus assez turbide, le signal devient incohérent et les points ne sont pas représentés. La valeur absolue de la vitesse de speckle pourra ainsi être interprétée en terme de mobilité des diffuseurs dans la zone liquide des latex. Une fois le front de particules passé sous le laser, le régime de diffusion multiple de la lumière n'est plus vérifié.

C.3.2.4 Déplacement quadratique moyen et coefficient de diffusion.

Le calcul des fonctions g_2 par DWS en transmission permet d'avoir accès à l'évolution du déplacement quadratique moyen des particules en cours de séchage (voir Figure C.3-10).

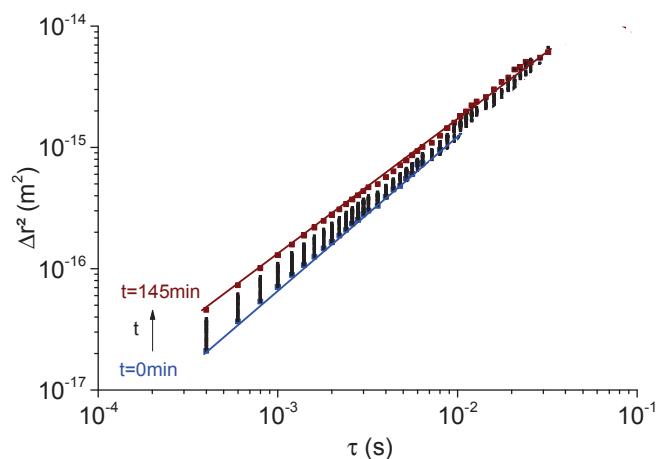


Figure C.3-10 : Les courbes $\Delta r^2(\tau)$ calculées pour le latex 200-1, en cours de séchage de $t=0$ à 145min.

Lorsque le mouvement des particules est brownien, le déplacement quadratique moyen est relié au coefficient d'autodiffusion ou coefficient de diffusion individuelle des particules D par l'équation suivante [2, 8, 9]:

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6D\tau \quad (11)$$

Sur la Figure C.3-10, on observe une partie linéaire de pente 1 pour des τ inférieurs à 10^{-2} s. Cette partie linéaire correspond au mouvement brownien observable à des temps très courts [8]. Le coefficient de diffusion est alors calculé par régression linéaire : $D = 10^b/6$ avec b l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire.

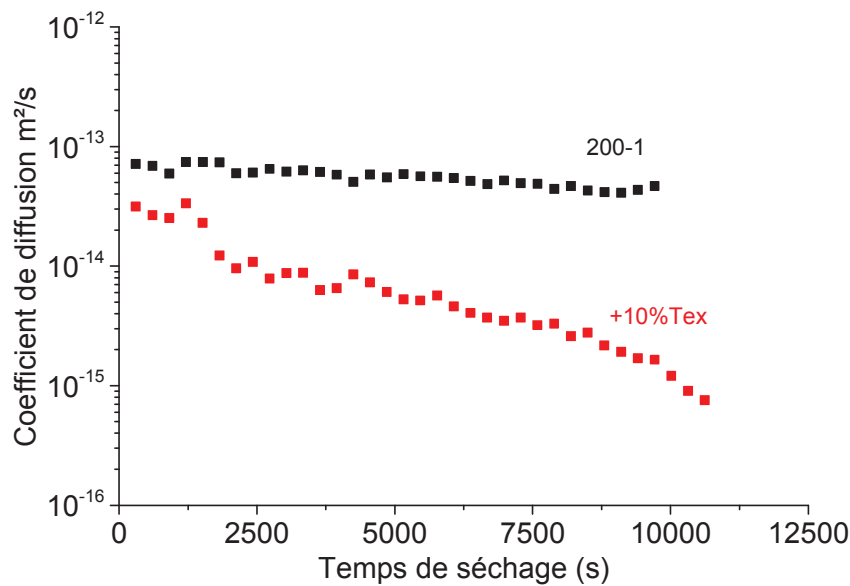


Figure C.3-11 : Evolution du coefficient de diffusion en cours de séchage pour les latex 200-1 sans et avec 10%Texanol.

Les mesures des coefficients de diffusion nous montrent que ces derniers diminuent à l'approche du front de particules. Cette diminution est faible pour le latex seul alors qu'elle est bien plus importante avec Texanol :

$$D_{200-1} = 7 \cdot 10^{-14} \text{ à } 4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{200-1+10\%Tex} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ à } 8 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

D_{200-1} est plus petit que le D_0 de Stokes-Einstein :

$$D_{0 \ 200-1} = kT/6\pi\mu R = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad (12)$$

Avec k constante de Boltzmann, T température (293 K), R rayon des particules ; μ viscosité de l'eau (prise égale à 1mPa.s).

Dans une hypothèse de milieu effectif, chaque particule diffuse dans un milieu continu homogène de viscosité égale à la viscosité de la dispersion [9]. Nous avons calculé, à l'instant initiale, avec l'équation de Mooney (voir l'équation de Mooney paragraphe A.1.2.7.a), la

viscosité de la dispersion $\eta_{disp} = 3 \text{ mPa.s}$. Cela conduit à un coefficient de diffusion individuel D égal à $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Nous obtenons un coefficient de diffusion 10 fois plus faible. Cela peut être dû à un ralentissement de la diffusion par les interactions électrostatiques. En concentrant le milieu par évaporation d'eau, l'extrait sec augmente ainsi que la viscosité de la dispersion (voir les équations de Mooney et Krieger Dougherty paragraphe A.1.2.7.a) ce qui entraîne la diminution du coefficient de diffusion [9].

C.3.3 Résultats et discussion.

C.3.3.1 Identification des fronts de séchage.

Les premiers résultats intéressants sont l'identification des fronts de séchage sur les courbes de vitesse de speckle (voir Figure C.3-12 et Figure C.3-13). Chaque passage de front correspond à un changement de régime dans la vitesse de speckle. Giraud et al. [7] avaient évoqué le fait que chaque régime observé était intimement lié à une étape de filmification des latex (concentration, déformation et coalescence des particules). Ici, l'étude réalisée sur un latex de particules rigides (200-1) et un latex avec des particules molles (200-1+10%Texanol) permet de préciser les choses.

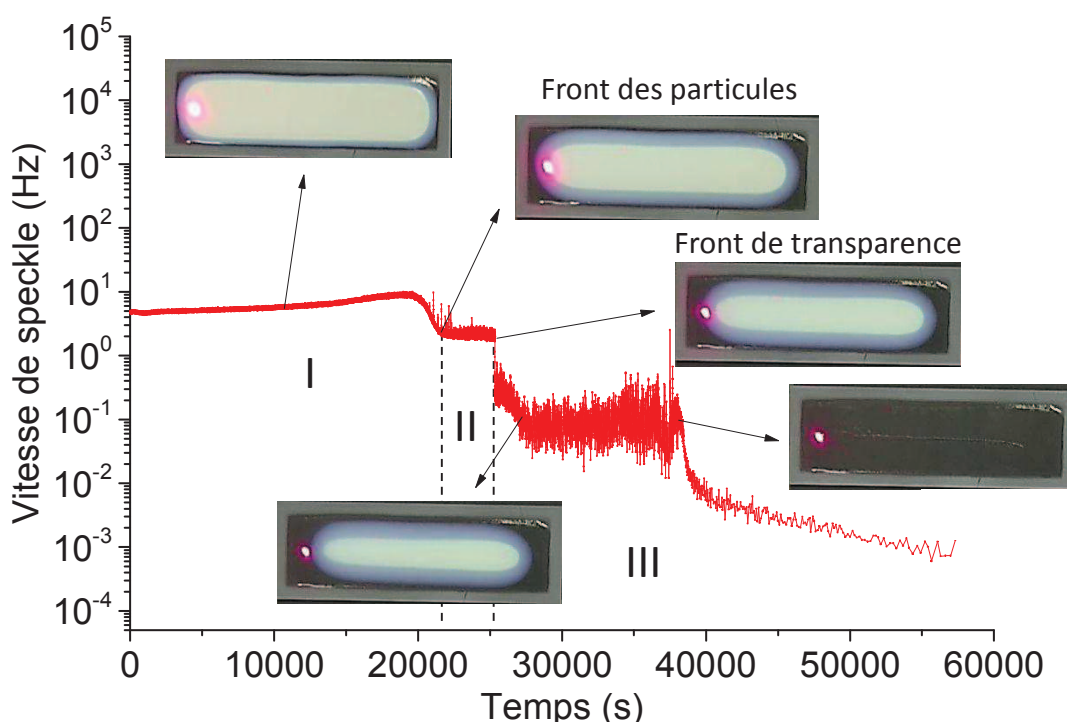


Figure C.3-12 : Identification des fronts de séchage sur la courbe de vitesse de speckle pour le latex 200-1+10%Texanol en cours de séchage (75%HR et 23°C).

Les trois régimes observés pour le latex avec Texanol (voir I, II et III Figure C.3-12) correspondent aux trois zones identifiées dans le séchage horizontal et délimitées par le front de particules et le front de transparence : une zone humide où les particules se concentrent, une zone gel où elles s'empilent et se déforment et une dernière zone où elles se déforment et coalescent suffisamment pour rendre le film transparent. Dans un sens, cela corrobore les observations de Giraud et al [7]. La différence importante concerne la présence de pigments. Les études de Giraud et al. [7] sont faites sur des latex pigmentés et les conditions de diffusion multiple de la lumière sont vérifiées pendant tout le séchage. Ils attribuent alors le changement de régime à une différence de mobilité des particules. Dans notre cas, les deux latex étudiés ne sont pas pigmentés et les conditions de diffusion multiple de la lumière ne sont plus vérifiées après le passage du front de particules. Les changements de régime peuvent être, certes, dus aux différences de mobilité des diffuseurs mais aussi aux changements de turbidité des films. Après le passage du front de transparence, la disparition des fluctuations à

$t \sim 40000$ s pourrait s'expliquer par la disparition de l'eau résiduelle dans le film et correspondre au front de séchage.

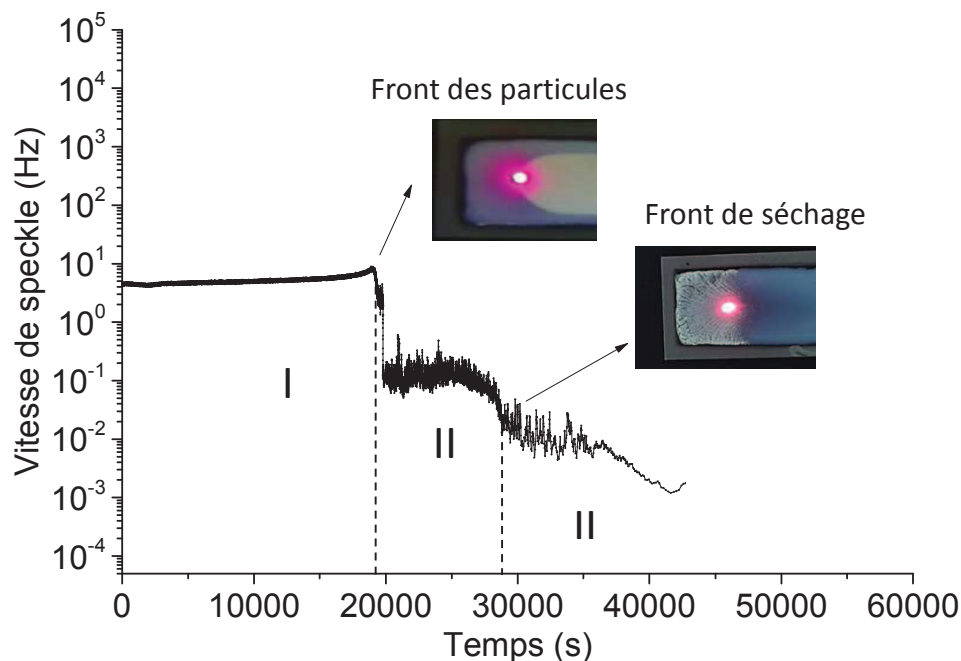


Figure C.3-13 : Identification des fronts de séchage sur la courbe de vitesse de speckle pour le latex 200-1 en cours de séchage (75%HR et 23°C).

Pour le latex de particules rigides (voir Figure C.3-13), les trois régimes identifiés correspondent aux zones, humide, gel et sèche, délimitées par le front de particules et le front de séchage. Comme précédemment, les changements de régime peuvent être attribués à la mobilité des particules mais aussi aux changements de turbidité.

Pour connaître la position des fronts de latex non pigmentés, la technique ASII n'est pas particulièrement intéressante puisque nous avons l'information visuellement. Mais elle le devient lorsque les latex sont pigmentés car l'information visuelle n'existe plus. Il est tout de même important de préciser que connaître le temps de passage du front de particules permet de connaître le temps du sec au toucher des films de latex. En effet, après le passage de ce front, les zones gel et transparente sont sèches au touché. C'est le temps de séchage industriellement intéressant dans les marquages routiers. « L'open time » ou temps de recouvrance peut lui aussi être déterminé par la technique ASII, il correspond au temps pour lequel le système reste liquide c'est-à-dire avant le passage du front de particules.

C.3.3.2 Calcul de la vitesse de convection horizontale des particules.

On note f la vitesse de speckle mesurée par ASII, $f = 1/\tau_c$ où τ_c est le temps de décorrélation de la fonction d'autocorrélation de l'intensité g_2 et de la fonction inter-images d_2 .

Wu et al. [10] ont montré que la mesure de DWS est sensible au mouvement de convection des particules de latex dans un écoulement de Poiseuille. Cette sensibilité est

visible sur une échelle de temps plus grande que celle du mouvement brownien. Elle résulte d'un gradient de vitesse non nulle dans l'écoulement. Pour un écoulement de Couette-plan, le profil des vitesses est linéaire et le déplacement quadratique moyen s'écrit comme le produit des carrés du temps et de la différence de vitesse sur une épaisseur de l'ordre de l^* .

Dans l'étude du séchage des latex, on suppose que le déplacement quadratique moyen s'écrit comme la somme d'un terme purement diffusif dépendant du mouvement brownien des particules $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{Brownien}$ et d'un terme convectif lié au mouvement de convection verticale et horizontale des particules $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{convectif}$:

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{Brownien} + \langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{convectif} \quad (13)$$

Le mouvement brownien des particules est facilement observable en DWS pour $\tau = 10^{-4}$ à 10^{-2} secondes correspondant à la partie linéaire de $\Delta r^2(t)$ (voir Figure C.3-10). Les courbes de vitesses de speckle sont interprétées en termes de mobilité des particules jusqu'au passage du front de particules (régime I des Figure C.3-12 Figure C.3-13). Sur ces parties de courbes, les vitesses de speckle varient de 1 à 10Hz, ce qui correspond à des temps de $\tau = 10^{-1}$ à 10^0 secondes. Le mouvement brownien est toujours présent mais on suppose que son amplitude est négligeable devant celle du mouvement issu de la convection des particules, facilement observable sur cette gamme de temps. Cette hypothèse vient de l'effet de cage créé par les particules environnantes qui limitent la diffusion. En effet, la distance moyenne entre deux particules de latex de rayon 100nm pour une fraction volumique de 0.26 est égale à ~250nm. Les particules ne peuvent pas diffuser plus que la longueur de leur diamètre. Et cette longueur va diminuer lorsque la fraction volumique va augmenter pendant le séchage.

Pour $\tau = 10^{-1}$ à 10^0 secondes le déplacement quadratique moyen s'écrit alors :

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{convectif} = v^2 \tau^2 \quad (14)$$

En notant v la vitesse de convection. Nous considérons ici que la convection engendre un cisaillement sur une épaisseur de l'ordre de l^* .

Le séchage de latex fait intervenir deux mouvements de convection, la convection verticale engendrée par l'évaporation de l'eau, et la convection horizontale des particules faisant avancer le front de particules.

Le mouvement de convection verticale due à l'évaporation de l'eau est facilement observable lorsque : $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{convectif\ vertical} \geq \langle \Delta r^2(\tau) \rangle_{Brownien}$ c'est-à-dire lorsque : $\dot{E}^2 \tau^2 \geq 6D\tau$ avec $D \approx 5 \cdot 10^{-14} m^2/s$ le coefficient de diffusion préalablement calculé et $\dot{E} = 1.54 \cdot 10^{-8} m/s$ la vitesse d'évaporation de l'eau à 75%HR et 23°C. Ce qui mène à $\tau \geq 1200$ secondes. Les courbes de vitesse de speckle sont interprétées pour $\tau = 10^{-1}$ à 10^0 secondes, où seule la convection horizontale est susceptible d'intervenir, puisque la convection verticale prend de l'importance pour des temps beaucoup plus longs.

En supposant $z_0=1$ La fonction d'autocorrélation g_2 (voir équation (5)) s'écrit :

$$g_2(t) = 1 + e^{-\frac{10}{3}k_0vt} \quad (15)$$

Avec v la vitesse de convection horizontale des particules.

Il vient donc que $1/\tau_c = \frac{10}{3}k_0v$ et :

$$v = \frac{3f}{10k_0} \quad (16)$$

Avec $k_0 = \frac{2\pi n}{\lambda_0} = \frac{2\pi \cdot 1.33}{650 \cdot 10^{-9}} = 1.28 \cdot 10^7 m^{-1}$

Au niveau du front de particule, pour le 200-1 (Figure C.3-13), on mesure :

$$v = 2 \cdot 10^{-7} m/s.$$

Par ailleurs, le modèle de Routh et Russel [11] permet de relier la vitesse du front de particules à la vitesse de convection des particules, en faisant l'approximation que les particules convectées ont la même vitesse que le fluide v , avec l'équation suivante :

$$v(t) = v_{front\ de\ particules}(t) \left(\frac{0.64 - \Phi(t)}{\Phi(t)} \right) \quad (17)$$

Avec $v_{front\ de\ particule}$ la vitesse du front de particules

$\Phi(t)$ la fraction volumique du latex dans la zone liquide

Dans le chapitre C.1, on montre que le latex 200-1 sèche selon un modèle libre d'évaporation de l'eau, $\Phi(t)$ s'exprime alors comme : $\Phi(t) = \Phi_0 / (1 - t \dot{E} / H_0)$, où Φ_0 est la fraction volumique initiale du latex égale à 0.26, $\dot{E} = 1.54 \cdot 10^{-8} m/s$ est la vitesse d'évaporation de l'eau à 75%HR et 23°C, et $H_0 = 770 \mu m$ est l'épaisseur initiale du film. Dans la Figure C.3-13, le passage du front de particules sous le spot laser se fait à $t \sim 19000$ s et donc à $\Phi \sim 0.4$. On mesure la vitesse du front des particules correspondante $v_{front\ de\ particule} = 1.34 \cdot 10^{-6} m/s$, à partir de laquelle on déduit $v = 7 \cdot 10^{-7} m/s$

Les deux vitesses de convections mesurées sont relativement proches, et c'est un accord satisfaisant pour valider la démarche de calcul de la vitesse de convection avec la technique ASII. Dans la suite de l'étude, seule la vitesse de speckle sera représentée dans les graphiques, mais on gardera à l'esprit qu'elle est directement proportionnelle à la vitesse de convection des particules.

Une considération géométrique importante est à souligner. La vitesse de front dans la direction longitudinale est plus élevée que celle dans la direction latérale. Lorsque le spot du laser est au bord gauche de l'échantillon et que le séchage est peu avancé (front faiblement courbé) on suppose que seule la contribution du front de particules dans la direction longitudinale à gauche de l'échantillon est prise en compte.

C.3.3.3 Etude de la vitesse de convection du latex 200-1 seul, et en présence de Texanol, de NaPAA et de pigments Tioxyde R-TC90.

C.3.3.3.a Concernant le latex 200-1.

Une première étude sur la vitesse de convection des particules a consisté à placer le spot laser à différentes distances du bord du film. La Figure C.3-14 donne la variation de la vitesse de speckle du 200-1 en fonction du temps de séchage, lorsque le spot laser est placé à une distance de 9, 15 et 18 mm du bord. Ces distances sont données du centre du spot laser au bord du film. Des photos des films en cours de séchage indiquent la taille de la zone gel lorsque le front de particules passe sous le spot laser.

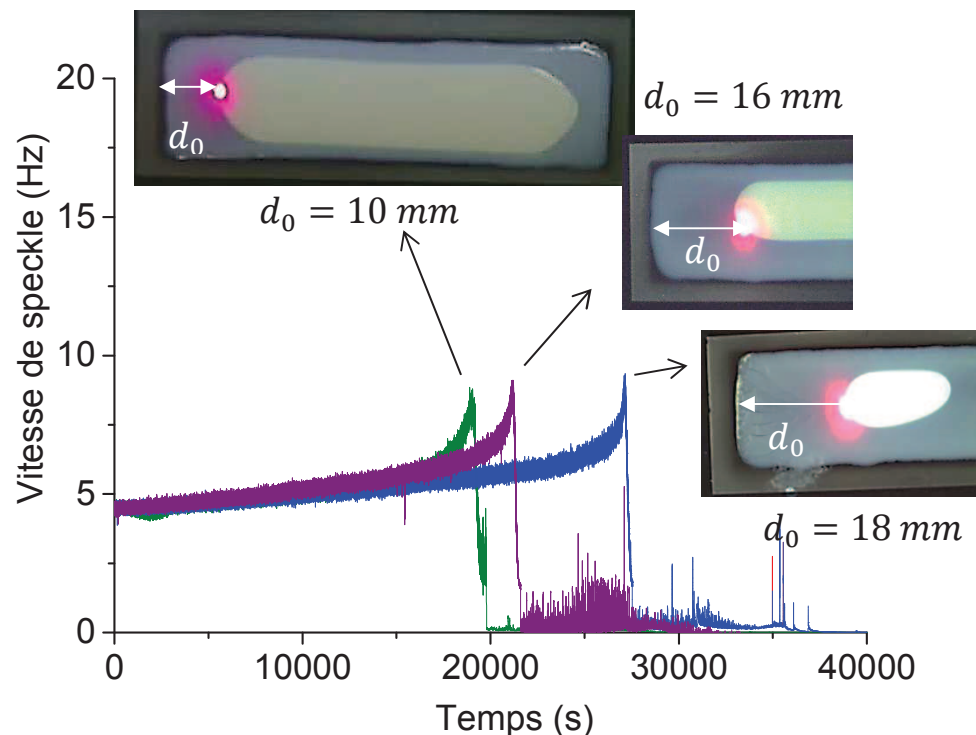


Figure C.3-14 : Variation de la vitesse de speckle du latex 200-1 pour trois distances initiales différentes entre le bord du film et le spot laser : $d_0 = 9$ mm, 15 mm et 18 mm

Sur la Figure C.3-14, la valeur absolue de la vitesse de speckle est proportionnelle à la vitesse de convection des particules jusqu'au passage du front de particules, indiqué par des flèches noires. Après le passage des fronts, la valeur de la vitesse de speckle ne sera pas interprétée. Le spot laser est immobile et le front de particules se déplace au cours du temps. La distance entre le spot laser et le front diminue au cours du temps. Connaissant la vitesse de déplacement du front de particules, on trace la vitesse de speckle en fonction de la distance au front (voir Figure C.3-15). Dans la Figure C.3-15 les distances d_0 sont indiquées par des flèches en pointillé, la distance 0 correspond au passage du front de particules au centre du spot laser. La cadre gris indique le rayon du spot laser. La diminution de la vitesse de speckle dans ce cadre est dû au fait que le spot laser chevauche le front de particules. La moitié du spot est déjà dans la zone gel et les informations collectées par l'appareil ne sont plus seulement celles de la zone liquide.

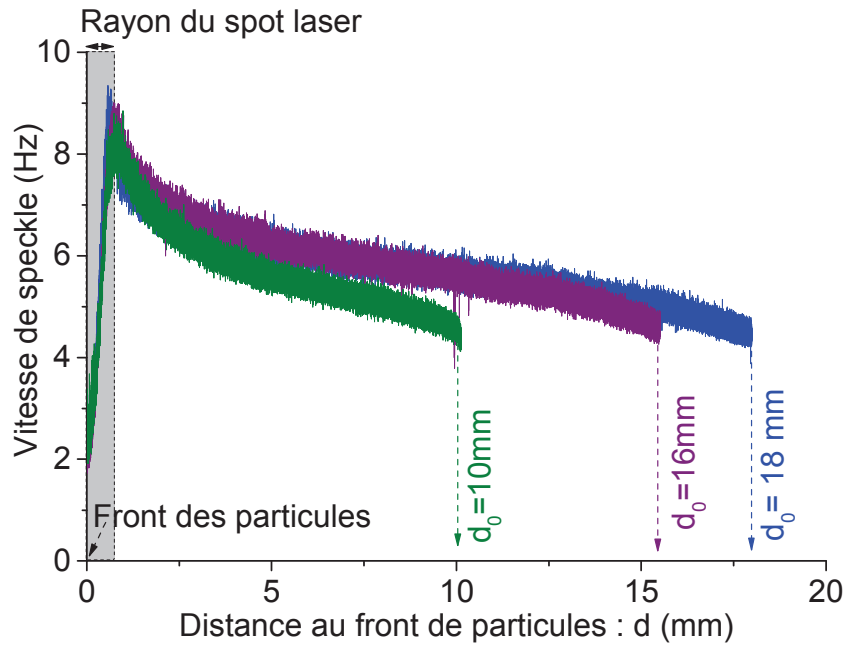


Figure C.3-15 : Vitesses de speckle du 200-1 en fonction de la distance du spot laser au front de particules d pour des distances $d_0 = 9$ mm 15 mm et 18 mm.

La première observation faite sur la Figure C.3-15 est une augmentation de la vitesse de speckle à l’approche du front de particules. Pour comprendre cette observation il faut s’appuyer sur les connaissances que nous avons du processus de séchage horizontal. Comme nous l’avons décrit dans la partie bibliographie paragraphe A.2.3.4, la création d’un courant d’eau et de particules du centre vers le bord du film résulte de considérations géométriques et d’une évaporation de l’eau dans la zone gel. On parle alors de pompage par la zone gel. Devant le front de séchage, la vitesse de convection est liée à l’évaporation qui a lieu sur toute l’épaisseur de la zone gel. Si l’épaisseur de la zone gel augmente, la vitesse de convection augmente aussi. Ce qui est le cas dans la Figure C.3-15 : en effet quand d diminue, l’épaisseur de la zone gel augmente. Lorsqu’on s’éloigne du front dans la zone liquide, la vitesse de convection diminue, car la viscosité freine le fluide. Dans leurs modèles, Routh et Russel [11, 12] montrent qu’en réalité deux effets s’opposent, la tension de surface qui tire le fluide vers le bord où il a été pompé par la zone gel et la viscosité qui s’oppose à ce mouvement (frottement avec le substrat). Le rapport des deux effets est contenu dans la longueur capillaire. C’est donc elle qui définit la portée de la vitesse de convection. La longueur capillaire L , est définie par Routh et Russel par :

$$L = H \left(\frac{\gamma}{3\eta\dot{E}} \right)^{1/4}$$

Avec H la hauteur du film, γ la tension de surface de l’eau, η_0 la viscosité de la dispersion à faible cisaillement et \dot{E} la vitesse d’évaporation.

Dans leur modèle, Routh et Russel utilise une valeur de 1 Pa.s pour la viscosité de la dispersion à faible cisaillement. Avec cette valeur L est calculée, pour le latex 200-1, égale à 2.7 cm, en prenant $H = 770 \mu\text{m}$, $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ et $\dot{E} = 1.54 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$. Par conséquent, les distances d de la Figure C.3-15 sont toutes inférieures à la longueur capillaire. Ce qui

explique pourquoi, même loin du front, on est capable de mesurer une vitesse de speckle et donc une vitesse de convection.

La seconde observation faite de la Figure C.3-15 est une augmentation de la vitesse de speckle avec la valeur de d_0 . Lorsque d_0 passe de 10 mm à 16 mm, la valeur de la vitesse de speckle augmente distinctement pour une même distance au front. Entre $d_0 = 16$ mm et 18 mm, ces différences sont beaucoup plus faibles. Ce résultat peut s'expliquer par la variation de taille de la zone gel. En effet, pour une même distance d , la taille de la zone gel varie entre chaque échantillon. Par exemple, pour une distance $d = 10$ mm, la courbe verte correspond au cas où il n'y a pas encore de zone gel ($d = d_0$). Pour la courbe bleue en revanche, le front de particules a avancé d'une distance $d_0 - d = 8$ mm et la zone de gel a une épaisseur ~ 8 mm. Entre les courbes bleue et violette, la vitesse de speckle varie peu car les valeurs de d_0 sont proche. Par ailleurs, pour la courbe bleue, le front de séchage apparaît lorsque le front de particules passe sous le spot laser (voir image du film correspondant dans la Figure C.3-14). Le film commence à se fissurer et la taille de la zone de gel diminue.

C.3.3.3.b Mesures de la vitesse de convection des particules pour les formulations avec Texanol.

De même que pour le latex 200-1, on peut tracer la variation de la vitesse de speckle en fonction de la distance d du spot laser au front de particules. Les distances initiales d_0 sont approximativement égales à 10 mm et la Figure C.3-16 (a) donne la variation de la vitesse de speckle en fonction du rapport d/d_0 . Pendant le séchage, l'épaisseur de la zone gel est mesurée par traitement d'image. On peut alors tracer son évolution en fonction de d/d_0 , et la comparer à l'évolution de la vitesse de speckle. L'évolution de cette épaisseur est donnée dans la Figure C.3-16 (b).

Comme précédemment, le rayon du spot laser est indiqué sur la Figure C.3-16 (a) par des flèches horizontales. Ce rayon est de plus en plus grand lorsque la concentration en Texanol augmente. La variation de taille reflète la turbidité du milieu. Le spot du laser est plus étendu lorsque le milieu est plus turbide. La turbidité de la dispersion augmente donc avec la concentration en Texanol. Cette augmentation résulterait d'un faible gonflement des particules engendré par le Texanol et/ou alors d'une concentration en particules plus élevée en surface car le phénomène d'accumulation de particules à la surface est favorisé en présence de Texanol (voir chapitre C.1).

(a)

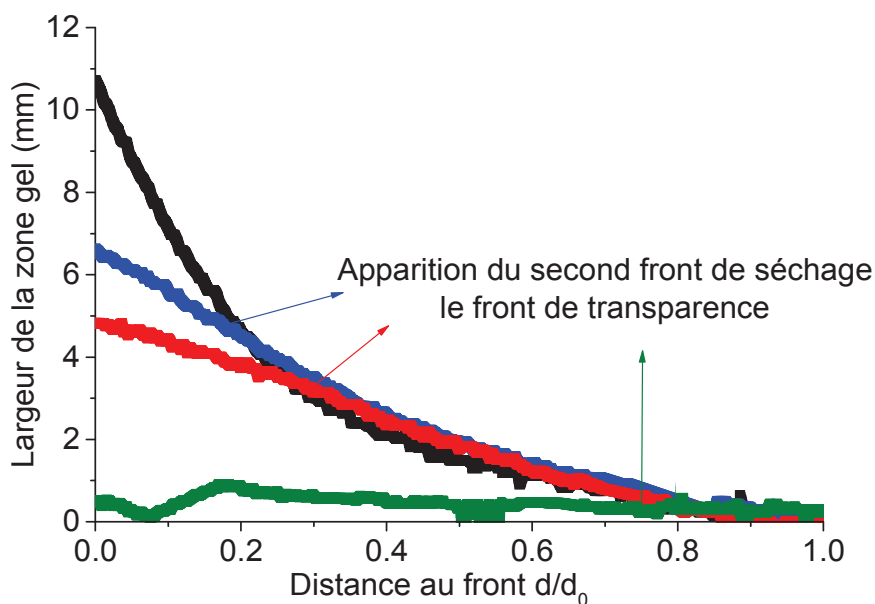
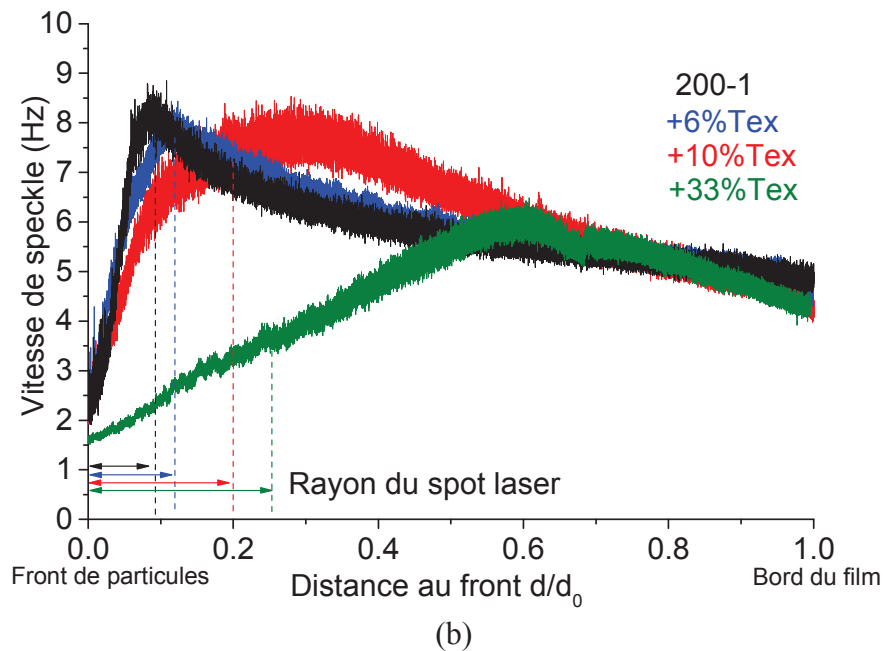


Figure C.3-16 : Vitesse de speckle en fonction de d/d_0 pour les formulations avec Texanol et épaisseur de la zone gel correspondante.

La Figure C.3-15 et la Figure C.3-16 montrent une augmentation de la vitesse de speckle quand d diminue. La tendance s'inverse lorsque d devient plus petit que le rayon du spot laser. Cette inversion est attribuée au chevauchement du front de séchage par le spot laser. En présence de Texanol la diminution de la vitesse de speckle n'est plus attribuée à cet effet car elle intervient de plus en plus loin du front, hors de la zone correspondant au spot laser. Cette diminution est particulièrement visible pour le 33%Texanol. On montre ainsi l'existence d'une zone intermédiaire qui s'agrandit avec le Texanol et où la vitesse de speckle diminue devant le front de particules. L'existence de cette zone intermédiaire est discutée plus loin dans cette partie.

Dans la Figure C.3-16 (a), nous observons qu'au début du séchage, lorsque le spot laser est loin du front de particules ($d/d_0 \geq 0.6 - 0.7$), la vitesse de speckle augmente lentement et qu'il n'y a pas de différences significatives entre les échantillons. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur de la zone gel est approximativement la même dans les trois échantillons jusqu'à $d/d_0 \sim 0.75$ (voir Figure C.3-16 (b)). La valeur de 0.75, déterminée sur la Figure C.3-16 (b), est estimée à plus ou moins 0.05 car l'apparition du front de transparence du 33% de Texanol est délicate à repérer par traitement d'image (front beaucoup moins net).

Dans la Figure C.3-16 (a), on observe que les vitesses de speckle continuent d'augmenter jusqu'à atteindre un maximum lorsque le front de particules se rapproche du spot laser ($d/d_0 \leq 0.6$). Ce maximum est atteint pour des distances d/d_0 de plus en plus grandes quand la concentration en Texanol augmente. De plus, la valeur du maximum diminue légèrement avec 6 et 10% de Texanol et de manière beaucoup plus marquée avec 33% de Texanol. Ces résultats peuvent s'expliquer par les variations de l'épaisseur de la zone gel.

Pour $d/d_0 \leq 0.7$, l'épaisseur de la zone gel n'évolue pas de la même façon dans les quatre échantillons. De manière générale, lorsque le front de particules se rapproche du spot laser (diminution de d/d_0), l'épaisseur augmente (voir Figure C.3-16 (b)). Pour le 200-1, l'épaisseur atteint ~ 11 mm, ce qui correspond à la distance entre le bord du film (position du front de séchage à l'instant initial) et le spot laser. En revanche, en présence de Texanol, l'épaisseur est plus faible car un second front de séchage apparaît (indiqué par des flèches en trait plein), le front de transparence. Lorsque la concentration en Texanol augmente, ce second front apparaît pour des distances du front de particules au spot laser d/d_0 plus grandes. Autrement dit le second front apparaît pour des épaisseurs de zone de gel de plus en plus petites. En présence de Texanol, les particules se déforment aisément et la porosité de la zone gel est plus faible. Ainsi, l'eau a plus de mal à se frayer un chemin dans le lit de particules et la pression capillaire dans la zone gel atteint plus rapidement la pression capillaire maximale (voir chapitre bibliographie paragraphe A.2.3.4).

D'après les remarques précédentes on comprend que la vitesse de speckle maximale du 33% de Texanol est plus basse que les autres, étant donné que l'épaisseur de la zone de gel correspondante est plus faible. Par contre, pour $d/d_0 = 0.1$, la différence d'épaisseurs de la zone gel entre le 200-1 et le 6% de Texanol ne conduit pas à une différence significative des maximums de vitesses de speckle. Par ailleurs, l'évolution de la vitesse de speckle n'est pas exactement la même pour le 10% de Texanol, le 200-1 et le 6% de Texanol bien que les épaisseurs de zone gel sont équivalentes jusqu'à l'apparition du front de transparence. Néanmoins, ces écarts entre les évolutions des vitesses de speckle et les épaisseurs de zone gel restent faibles. Il faut garder à l'esprit que le traitement d'image ne permet pas une mesure exacte de l'épaisseur de la zone gel, d'autre part l'existence de craquelures dans cette zone pour le 200-1 et le 6% de Texanol peut modifier l'évaporation.

Pour comprendre l'existence d'une zone intermédiaire où la vitesse de convection diminue, il faut s'intéresser à la compétition entre mouvement de diffusion collectif et mouvement de convection des particules devant le front de particules. Pour discuter plus

facilement de cette compétition nous faisons une analogie avec le séchage vertical et utilisons la notion de nombre de Peclet. Dans cette analogie, le nombre de Peclet s'exprime par :

$$Pe = \frac{\text{convection}}{\text{diffusion}} = Lv/D_{coop}$$

Avec L la longueur du système, v la vitesse de convection et D_{coop} le coefficient de diffusion collectif des particules défini par Batchelor [13] (voir les articles de König et al. [14] et Bowen et Mongruel [15] pour son expression). On utilise ici un coefficient de diffusion collectif car, en se basant sur le modèle de séchage horizontal de Routh et Russel [11], la diffusion individuelle des particules est négligée. Lorsque la convection est largement dominante devant la diffusion, c'est-à-dire Pe élevé, les particules s'accumulent à l'interface zone liquide/zone gel et cette accumulation fait progresser le front de particule et la zone gel (voir Figure C.3-17 (a)). Le gradient de concentration en particules devant le front est alors très élevé comme cela est illustré dans la Figure C.3-17 (a).

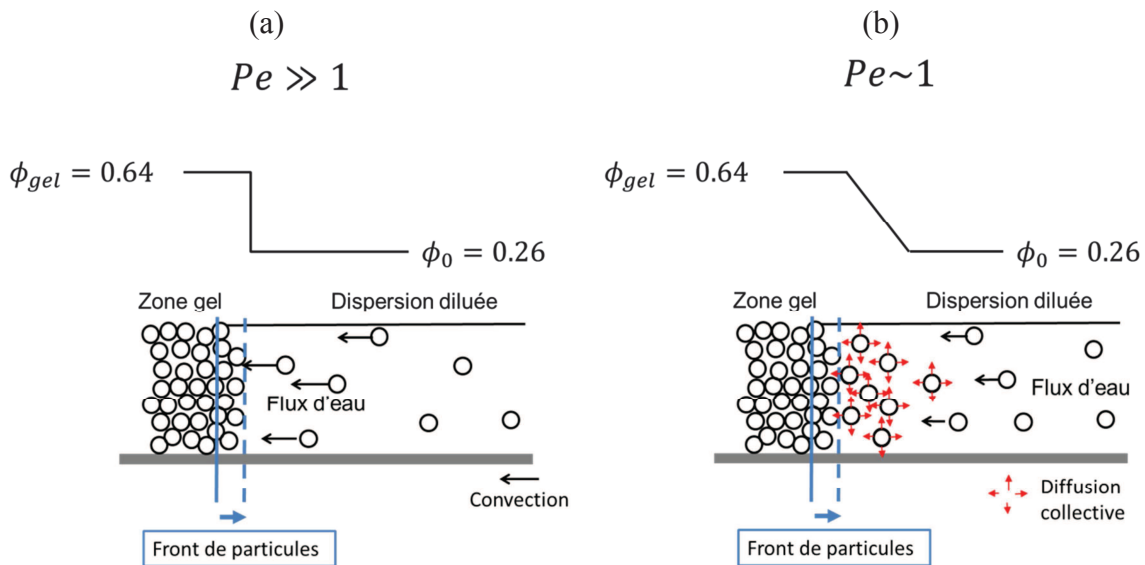


Figure C.3-17 : Gradient de concentration horizontal devant le front de particules en fonction du nombre de Peclet horizontal.

Le Texanol diminue la vitesse de convection des particules et donc le nombre de Peclet horizontal. Dans ce cas, la diffusion commence à prendre l'ascendant sur la convection et à redistribuer les particules dans la zone liquide. Le gradient de concentration en particules diminue, comme cela est illustré dans la Figure C.3-17 (b). Sans Texanol, ce gradient est élevée car la diffusion est négligeable, avec Texanol ce gradient est plus faible. On observe sur les images une atténuation de netteté du front de particules (voir Figure C.3-18) qui est compatible avec cette interprétation.

Dans la Figure C.3-18, les images des films de latex 200-1 et 33% de Texanol en cours de séchage, sont passées en niveau de gris (même histogramme). Le profil d'intensité des pixels est tracé dans la direction horizontale au niveau du front de particules (voir les traits horizontaux rouge et bleu sur les images). L'atténuation de netteté du front, bien visible sur le 33% de Texanol, s'observe par le passage d'un niveau de gris de 140 à un niveau de 230

(blanc = 255) sur une plage de pixel beaucoup plus large que pour le 200-1. Les largeurs des plages de pixel sont indiquées par des flèches, elles sont une bonne indication de la netteté du front. Ce gradient de concentration a déjà été observé par Goehring et al [16] à l'aide d'un microscope. Au niveau du front de séchage, ils ont distingué visuellement une zone de transition de transparence et de couleur différentes entre la zone liquide et la zone gel.

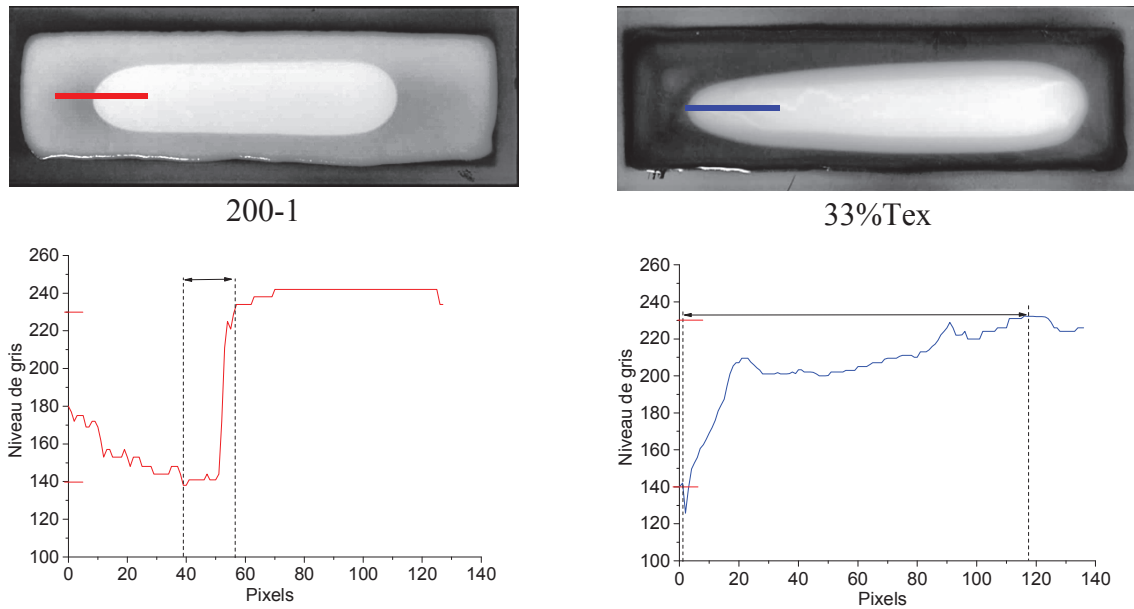


Figure C.3-18 : Photos passées en niveau de gris du 200-1 et 33% de Texanol en cours de séchage à 75%HR et 23°C et profils d'intensité des pixels selon une droite horizontale indiquée sur les photos

C.3.3.3.c Mesure de la vitesse de convection des particules pour les formulations avec NaPAA.

Pour les formulations avec NaPAA nous avons procédé de la même manière que dans le paragraphe précédent. La Figure C.3-19 donne la variation de la vitesse de speckle en fonction du rapport d/d_0 pour une distance initiale entre le spot et le bord du film $d_0 \sim 10 \text{ mm}$. Le rayon du spot laser est indiqué sur la figure par des flèches horizontales. Sa taille varie peu d'une formulation à l'autre.

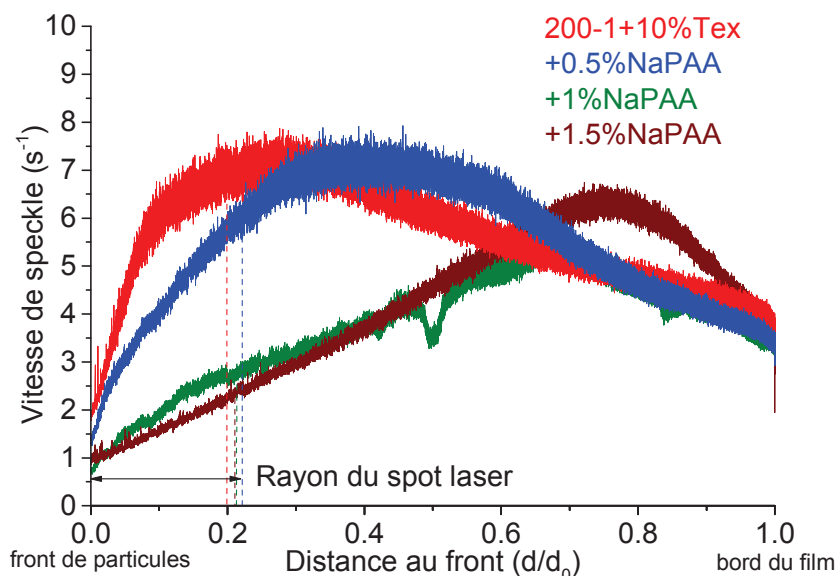


Figure C.3-19 : Vitesse de speckle en fonction de d/d_0 pour les formulations avec NaPAA

Comme avec le Texanol, nous observons une diminution de la vitesse de speckle maximale lors de l'ajout de NaPAA, ainsi qu'une zone intermédiaire où cette vitesse diminue devant le front de particules. Avec NaPAA, la diminution de la vitesse de convection n'est pas liée à la porosité de la zone gel. En effet, la concentration en Texanol est identique entre chaque formulation et les particules se déforment a priori de la même manière. La diminution de la vitesse de convection est difficile à appréhender, elle s'expliquerait par la légère augmentation de viscosité de la phase aqueuse engendrée par les chaînes de NaPAA. Cette augmentation est faible car la force ionique du latex est plutôt élevée et les chaînes du NaPAA viscosifient moins la phase aqueuse qu'elles le feraient dans un milieu de force ionique plus faible. Les interactions électrostatiques entre les différents groupements chargés peuvent aussi ralentir la vitesse de convection des particules vers le front. Comme avec le Texanol, cela contribuerait à diminuer le nombre de Peclet horizontal. Nous avons déjà évoqué le fait que la présence des chaînes de NaPAA pouvait avoir pour conséquence une augmentation de la fraction volumique apparente du latex (voir chapitre C.2 paragraphe C.2.1.3). Une fraction volumique apparente plus élevée va dans le sens d'une élévation du coefficient de diffusion collectif [14] et donc d'une diminution du nombre de Peclet. Proche du front de particules, la diffusion va ainsi redistribuer les particules et un gradient de concentration de moins en moins abrupt se dessine devant le front. Des images des films avec NaPAA en cours de séchage sont données dans la Figure C.2-7 du chapitre C.2 : on peut y apercevoir une atténuation de la netteté du front de particules. Cette atténuation est attribuée à des gradients de concentration plus faibles.

Au-delà de 1%NaPAA, la vitesse de convection maximale augmente de nouveau. Cette augmentation pourrait être liée au fait qu'avec 1.5%NaPAA une quantité non négligeable d'eau reste piégée dans le film et que de l'eau continue à s'évaporer lentement du film « sec ».

C.3.3.3.d Vitesses de speckle des formulations avec pigments Tioxyde.

La dernière étude réalisée avec l'instrument Horus est l'analyse de l'évolution de la vitesse de speckle d'échantillons rendus opaques par la présence de pigments. La Figure C.3-20 donne la variation de la vitesse de speckle en fonction du temps de séchage pour les formulations avec du Tioxyde R-TC90.

Avec le Tioxyde, ne connaissant pas la vitesse de déplacement des fronts de séchage, les informations tirées des essais avec l'instrument Horus sont limitées. La technique trouve par contre toute son utilité dans l'identification des fronts de séchage. Cette identification est impossible par caméra car les échantillons sont opaques. Dans la Figure C.3-20, le passage du front de particules est indiqué par des flèches en pointillé tandis que le passage du front de transparence est indiqué par des flèches en trait plein.

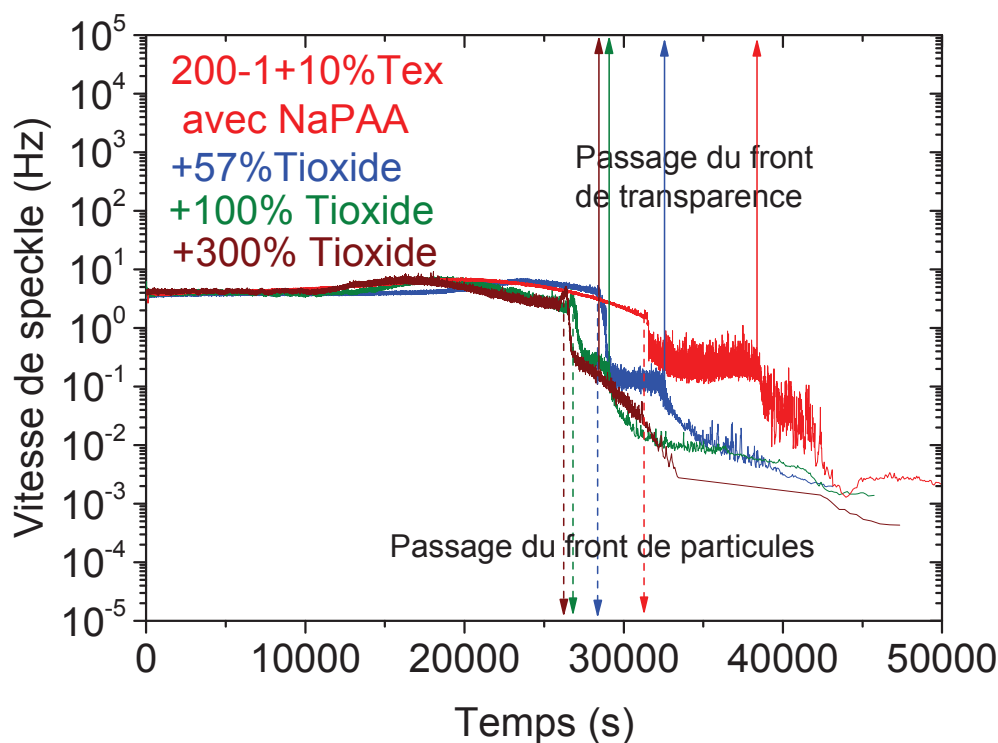


Figure C.3-20 : Vitesses de speckle en fonction du temps de séchage des formulations avec Tioxyde R-TC90.

La Figure C.3-20 indique que le temps de passage du front de particules sous le spot laser diminue avec la concentration en Tioxyde. Les distances entre le spot et le bord du film étant comparables (~ 10 mm), nous pouvons conclure que la vitesse de déplacement du front de particules est augmentée en présence de Tioxyde. Les paliers observés à des vitesses de speckle $\sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ sont attribués à la zone gel. Il faut garder à l'esprit que les courbes sont ici représentées en fonction du temps et que la taille de ce palier n'est pas une représentation directe de l'épaisseur de la zone gel. La taille des paliers diminue très probablement car les fronts passent plus vite sous le spot laser.

L'accélération du front de particules est attribuée à une différence de porosité de la zone gel. En effet, la vitesse de déplacement du front de séchage est liée à la vitesse de convection des particules, ainsi qu'à la fraction volumique de la zone liquide. La présence de pigments augmenterait la porosité de la zone gel, ce qui aurait pour conséquence une accélération de la vitesse de convection des particules et des pigments. A priori, la convection des particules de latex est différente de celles des pigments mais nous manquons d'information à ce niveau-là.

C.3.4 Conclusion

L'utilisation de deux techniques complémentaires de diffusion multiple de la lumière dites monospeckle et multispeckle nous a permis d'observer indirectement la dynamique des particules de latex au cours du séchage :

Dans un premier temps, en utilisant la technique de monospeckle, nous avons vérifié que les conditions de diffusion multiple de la lumière sont remplies dans la zone liquide du latex. Dans cette zone, les coefficients de diffusion des particules en cours de séchage ont pu être mesurés. Dans un second temps, nous avons montré que la technique du multispeckle permettait la mesure de la vitesse de convection horizontale des particules au cours du séchage. Cette technique nous a également permis d'identifier les fronts de séchage d'échantillons translucides ainsi que d'échantillons opaques.

Sur des études réalisées sur le latex seul et le latex avec Texanol et NaPAA, on montre que la vitesse de convection varie en fonction de la taille de la zone gel, de la distance au front et de la présence d'additifs. Alors que le Texanol ralentit la convection en changeant la porosité de la zone gel, le NaPAA la ralentit en jouant plutôt sur la viscosité de la phase liquide. Les variations de vitesses de convection ont mis en évidence une zone intermédiaire où la vitesse de convection ralentit devant le front. L'existence de cette zone a été interprétée et discutée en introduisant la notion d'un nombre de Peclet horizontal exprimant le rapport entre convection et diffusion.

C.3.5 Références

1. Brunel, L., Brun, A., Snabre, P., Cipelletti, L., *Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for the analysis of microstructure dynamics, drying processes and coating formation*. Optics Express, 2007. **15**(23): p. 15250-15259.
2. Weitz, D.A., Pine, D.J., *Diffusive Wave Spectroscopy*. Dynamic Light Scattering : the methods and some applications, ed. Oxford University Press. 1993. p. 652-720.
3. Brun, A., Dihang, H., Brunel, L., *Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 2008. **61**: p. 181-191.
4. Durian, D.J., *Influence of boundary reflection and refraction on diffusive photon transport*. The American Physical Society, 1994. **50**(2).
5. Sarcia, R., *Suspensions colloïdales concentrées sous contrainte-Instrumentation multispeckle, théorie et expériences-Réalisation d'un microscope confocal rapide*, Université Paris VI, 2007.
6. Brun, A., Brunel, L., Snabre, P., *Adaptive speckle imaging interferometry (ASII) : New technology for advanced drying analysis of coatings*. Surface Coatings International Part B : Coatings Transactions, 2006. **89**(B3): p. 193-268.
7. Giraud, I., Dantras, E., Brun, A., Dihang, H., Brunel, L., Bernes, A., Meunier, G., Lacabanne, C., *Film formation analysis by diffusive wave spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**(4): p. 515-519.
8. Mason, T.G., Weitz, D.A., *Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids*. Physical Review Letter, 1995. **74**(7): p. 1250-1253.
9. Cohen, E.G.D., Verberg, R., Schepper, I.M., *Viscosity and diffusion in hard-sphere-like colloidal suspensions*. Physica A, 1998. **251**: p. 251-265.
10. Wu, X.-L., Pine, D.J., Chaikin, P.M., Huang, J.S., Weitz, D.A., *Diffusing wave spectroscopy in a shear flow*. Optical Society of America B, 1990. **7**: p. 15-20.
11. Routh, A.F., Russel, W.B., *Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films*. AIChE J., 1998. **44**: p. 2088-2098.
12. Routh, A.F., Russel, W.B., Tang, J., El-Aasser, M.S., *Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts*. Journal of Coatings Technology, 2001. **73**(916).
13. Batchelor, G.K., *Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction*. Journal Fluid Mechanic, 1975. **74**(1): p. 1-29.
14. König, A.M., Weerakkody, T.G., Keddie, J.L., Johannsmann, D., *Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Film : Dependence on Added Salt*. Langmuir, 2008. **27**: p. 7580-7589.
15. Bowen, W.R., Mongruel, A., *Calculation of the collective diffusion coefficient of electrostatically stabilised colloidal particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **138**: p. 161-172.
16. Goehring, L., Clegg, W.J., Routh, A.F., *Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion*. Langmuir, 2010. **26**(12): p. 9269-9275.



C.4 . Résultats mécaniques

Ce chapitre présente l'ensemble des résultats des tests mécaniques effectués sur les films avec additifs. Il donne lieu à un projet de publication dans une revue scientifique. La première partie du chapitre concerne l'influence de la plastification du latex par l'humidité relative, l'agent de coalescence et le co-solvant sur les propriétés mécaniques de frottement d'une sphère sur couches minces. La deuxième partie du chapitre concerne l'influence de l'agent épaississant, du réticulant et des charges sur ces mêmes propriétés. Les résultats de l'étude des propriétés viscoélastiques des films, effectuée avec un rhéomètre piézoélectrique et une machine de traction, viennent compléter les discussions.

C.4.1 Influence de la plastification du latex

Dans le chapitre C.1 nous avons pu montrer que le pourcentage d'acide acrylique dans le liant joue un rôle mineur sur les mécanismes de séchage. Il augmente par contre la quantité de segments hydrophiles dans le film, ce qui diminue sa résistance à l'eau. Nous allons voir dans le paragraphe C.4.1.1 comment l'acide acrylique dans le film 200-1 rend ce dernier sensible à l'humidité relative par hydroplastification du polymère. Cette sensibilité sera caractérisée par la modification des propriétés de frottement entre un indenteur sphérique en verre et le film.

Nous montrerons dans le paragraphe C.4.1.2, que les modifications des propriétés de frottement du film 200-1 par hydroplastification restent négligeables devant celles engendrées par la plastification par le Texanol. Nous verrons ensuite comment ces propriétés évoluent dans le temps.

Enfin dans le paragraphe C.4.1.3 nous montrerons que le co-solvant, l'Ethanol, modifie, lui aussi, les propriétés mécaniques de frottement du film 200-1 avec le Texanol car il améliore l'efficacité de ce dernier.

C.4.1.1 Hydroplastification du film 200-1 par l'humidité relative

L'ajout d'acide acrylique dans les liants acryliques se fait généralement pour améliorer la stabilité du latex, donner des groupements réactifs en vue de réticulations et faciliter l'adhésion sur substrat.

Klein et al. [1] ont montré qu'une augmentation d'acide acrylique de 1% à 4% dans le liant d'un latex acrylique (copolymère BuA/MMA/AA) de faible Tg améliore ses propriétés au frottement. L'acide acrylique augmente la rigidité du film, les pressions de contact ainsi que les interactions polaires avec les indenteurs. Ils ont montré que leurs films de latex acryliques présentaient deux types des structures différentes : une première, avec une phase continue d'acide acrylique (percolation de l'écorce des particules, riche en acide acrylique) (voir Figure C.4-1, schéma de gauche), et une deuxième, avec une phase dispersée d'acide acrylique dans la matrice formée par le cœur souple des particules (voir Figure C.4-1, schéma de droite). Seul l'un de leurs systèmes présentait la deuxième structure. Dans ce système, l'acide acrylique était en faible quantité et le pH du latex était acide. Dans les autres cas, la première structure fut la seule observée. Comme cela a déjà été précisé dans la partie bibliographique A.3, la percolation d'une phase hydrophile rend le système plus sensible à l'eau.

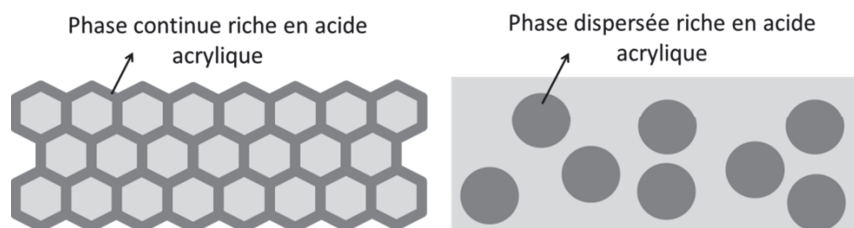


Figure C.4-1 : Les deux types de structures observées par Klein et al. sur des latex acryliques possédant différentes quantités d'acide acrylique.

Le latex 200-1 est identique au latex étudié par Klein et al. [1], si l'on excepte la taille des particules qui est deux fois plus élevée. La quantité d'acide acrylique est faible, de 1%, et le pH du latex est élevé, égal à 10.0. D'après Klein et al. [1], la structure de notre film présente donc une percolation de l'écorce des particules, riche en acide acrylique et sensible à l'eau. Notre film serait ainsi sujet à une fragilisation par l'humidité environnante. Nous allons voir si c'est le cas et en quelles proportions.

L'influence de l'humidité relative a été testée en frottement sur des films 200-1 thermopressés et conditionnés à différentes humidités relatives : 10%, 20%, 45%, 60%, 75%. Le latex 200-1, en séchant, ne forme pas un film continu et l'utilisation d'une presse chauffante permet d'obtenir une surface plane et homogène (voir Figure C.4-2).

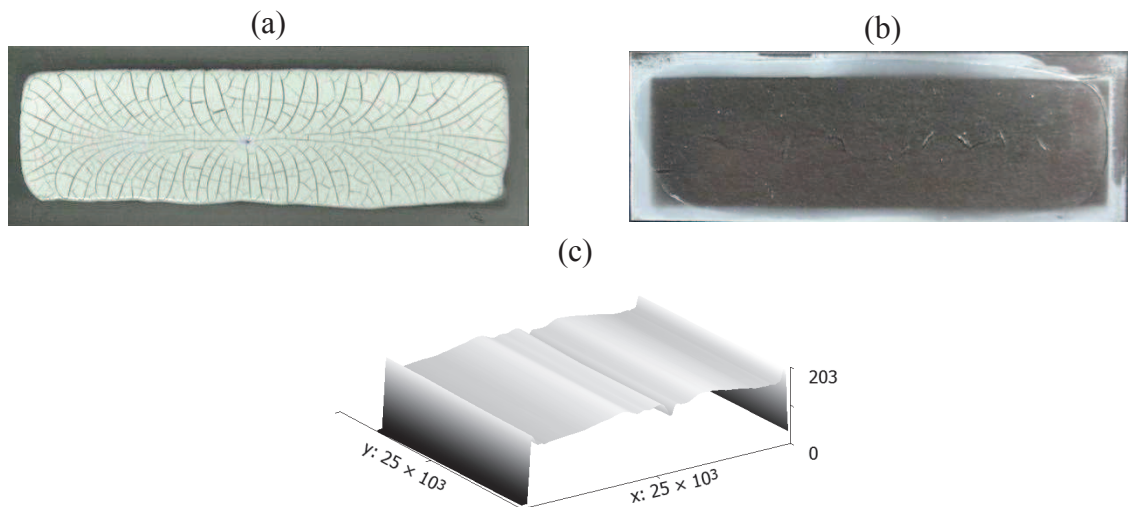


Figure C.4-2 : Images des films 200-1 secs (a) et thermopressés à 100°C / 1 bar (b). Le profil du film thermopressé en μm est donné par l'image (c)

Les mesures de frottement se sont faites aux humidités de conditionnement des films. La Figure C.4-3 représente les résultats bruts de la variation du coefficient de frottement apparent μ_{app} en fonction de la force normale appliquée F_N . Des images du contact entre l'indenteur ($R = 500 \mu\text{m}$) et la surface du film illustrent ces variations.

Les premières observations de la Figure C.4-3 montrent une augmentation du coefficient de frottement apparent avec la force normale et une variation avec l'humidité relative. Cette variation reflète bien la sensibilité du film 200-1 aux conditions climatiques et plus particulièrement à la présence de molécules d'eau dans l'atmosphère susceptibles d'être absorbées par le film.

L'augmentation de μ_{app} avec F_N est un comportement classique des matériaux polymères. Deux changements de pente sont observés sur la Figure C.4-3 : le premier, marqué d'un trait vert, correspond à la transition élastique/élastoplastique, le deuxième, marqué d'un trait rouge, correspond à la transition élastoplastique/plastique. La première transition sera nommée T_1 et la deuxième T_2 .

Avant le trait vert, le contact est purement élastique au sens de la réversibilité mais on n'exclut pas une légère dissipation d'énergie. La composante d'adhésion intervient majoritairement sur la valeur du coefficient de frottement apparent. L'angle de retour est proche de 90° comme cela est montré sur la Figure C.4-3 (a). Aucun sillon n'est laissé après

le passage de l'indenteur et le film n'est pas endommagé. Entre le trait vert et le trait rouge, le contact est élastoplastique, une composante de déformation plastique apparaît dans l'expression du coefficient de frottement :

$$\mu_{app} = \mu_{adhésion} + \mu_{déformation}$$

Cette composante de déformation englobe les effets de la viscosité du matériau (écoulement viscoélastique/viscoplastique de la matière autour de l'indenteur). L'angle de retour ω diminue, comme l'indique les images (b) et (c) de la Figure C.4-3. Un sillon commence à se former après le passage de l'indenteur et le film est endommagé. Après le trait rouge, le contact est complètement plastique. L'augmentation du coefficient de frottement apparent est liée à la montée de la composante de déformation. L'angle de retour est proche de zéro (voir Figure C.4-3 (d) et (e)). Le sillon laissé après le passage de l'indenteur a la largeur du contact et l'endommagement du film est maximal.

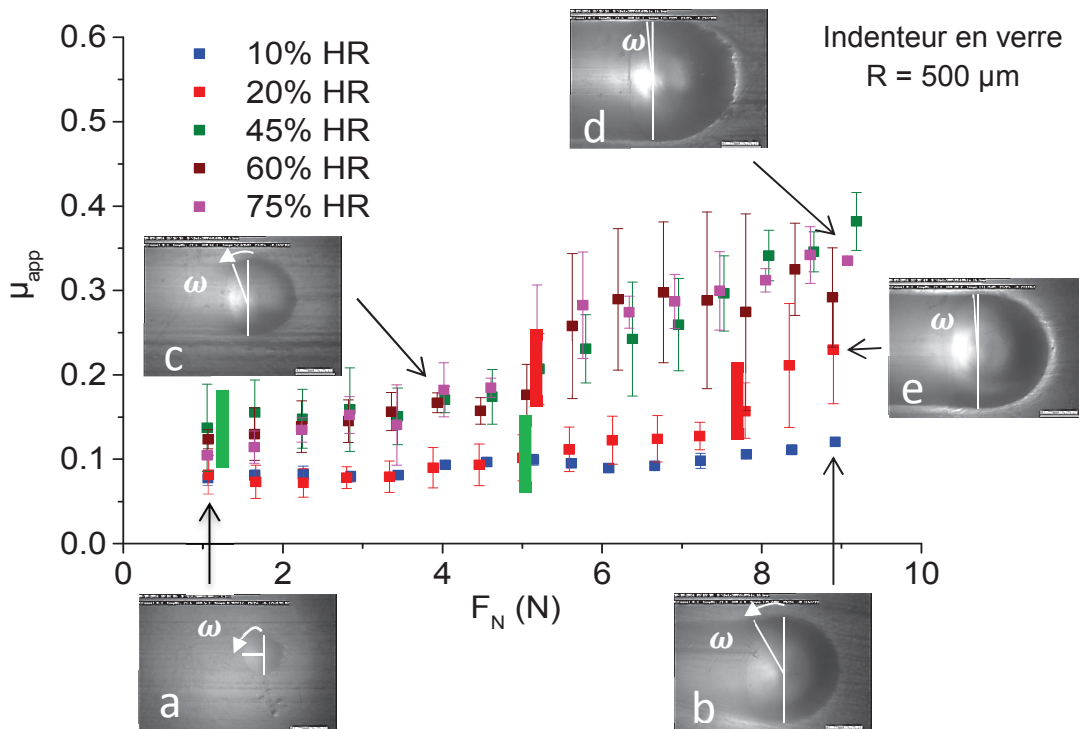


Figure C.4-3 : Variation du coefficient de frottement apparent en fonction de la force normale pour différentes humidités de conditionnement du film 200-1.

Sur la Figure C.4-3, on peut observer deux groupes de courbes, les courbes de faibles humidités relatives (10% HR et 20% HR) et les courbes de fortes humidités relatives (45%HR, 60% HR et 75% HR). Les limites entre les régimes élastique, élastoplastique et plastique sont sensiblement les mêmes pour les courbes du même groupe, à l'exception près du 10%HR et 20%HR. A partir de 8 N le contact devient plastique pour 20% HR alors qu'il reste élastoplastique pour 10% HR. Le second groupe ne présente pas de transition T_1 car le contact est directement de type élastoplastique pour les fortes humidités.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre sur les méthodes de mesure B.4 nos essais sont influencés par le confinement. Pour étudier plus finement les transitions T_1 et T_2 , il

faut donc s'intéresser au frottement apparent (μ_{app}) et à la pression moyenne de contact (p_m) en fonction du confinement des films (h/e). Les graphiques (a), (b) et (c) de la Figure C.4-4 représentent respectivement, le frottement apparent en fonction de la pression moyenne, le frottement apparent en fonction du confinement et la pression moyenne en fonction du confinement pour les faibles humidités relatives (10% HR et 20% HR). Les graphiques (d), (e) et (f), analogues aux graphiques (a), (b) et (c), représentent ces mêmes données pour les fortes humidités relatives (45% HR, 60% HR et 75% HR).

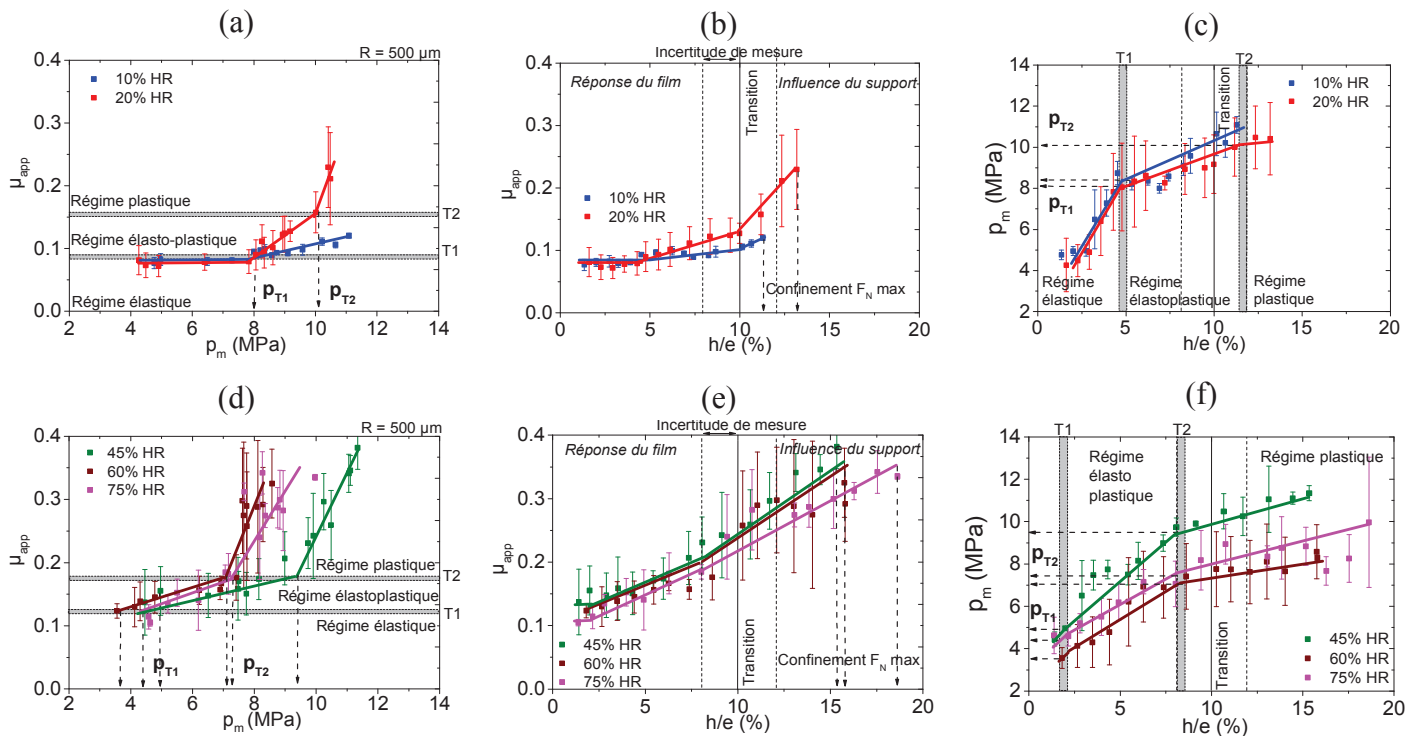


Figure C.4-4 : Influence de l'humidité sur les propriétés de frottement du film 200-1. (a), (b) et (c) représentent le frottement apparent en fonction de la pression moyenne, le frottement apparent et la pression moyenne en fonction du confinement à faibles humidités. (d), (e) et (f) représentent les mêmes résultats à fortes humidités.

Les graphiques (b) et (e) nous indiquent que le frottement apparent augmente avec l'humidité et qu'une transition (changement de pente) existe à $\sim 10\%$ de confinement (incertitude de mesure $\pm 2\%$). Cette transition, déjà évoquée dans le chapitre sur les méthodes de mesure paragraphe B.4.2.3, est une transition en confinement au-delà de laquelle la valeur du frottement apparent est influencée par la présence de la lame de verre rigide : de 0 à 8% de confinement, la valeur de μ_{app} correspond à la réponse du film seul, dépassé 12% de confinement cette réponse est influencée par la présence du support. Pour toutes les humidités relatives, T_2 se situe dans cette transition (voir graphiques (c) et (f)). Le système rentre donc en plasticité par l'influence directe du support rigide. Après T_2 , μ_{app} continue d'augmenter malgré le fait que le support, plus rigide que le film, influence les mesures. Cette augmentation est liée à un phénomène de «sink-in/pile-up» [2], illustré par la Figure C.4-5. Ce phénomène intervient ici car les films sont rigides et les champs de déformations sont très localisés et restreints entre l'indenteur et le support. La taille du bourrelet formé devant le film

varie en fonction de l'enfoncement de l'indenteur dans le film, c'est-à-dire en fonction du confinement [2]. Cette variation de taille va plus ou moins entraver le mouvement de l'indenteur et affecter la valeur de μ_{app} .

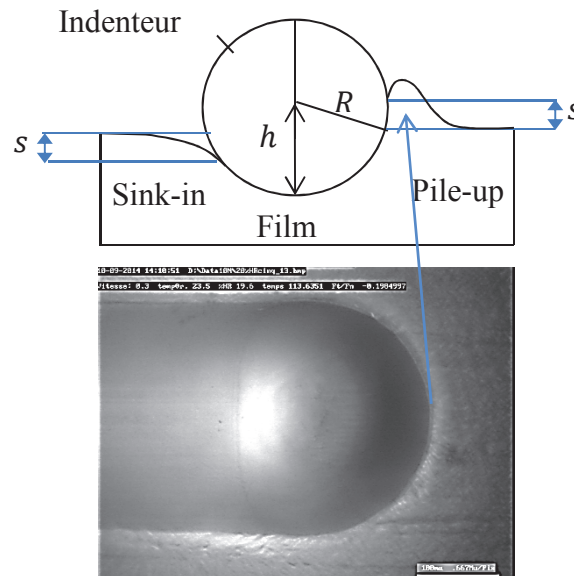


Figure C.4-5 : Illustration du phénomène de « sink-in » et « pile-up » sur une image de contact entre l'indenteur en verre $R = 500 \mu\text{m}$ et le film 200-1 à 45%HR. Sur le schéma du dessus, s est la hauteur du bourrelet formé devant l'indenteur.

Les pressions moyennes correspondant à la première transition élastique/élastoplastique, P_{T1} , et à la deuxième transition élastoplastique/ plastique, P_{T2} , sont estimées à partir des graphiques (a), (c), (d) et (f). Le confinement atteint pour la force normale maximale de l'essai ($F_{N_{max}} = 9 \text{ N}$) est indiqué sur les courbes (b) et (e). Les estimations des valeurs de P_{T1} et P_{T2} et du confinement atteint pour F_N maximale sont données dans le Tableau C.4-1.

Humidité relative	10%HR	20%HR	45%HR	60%HR	75%HR
$(h/e)_{F_N \text{ Max}} (+/-0.1\%)$	11.3%	13.2%	15.3%	15.8%	18.6%
$P_{T1} (+/-0.1\text{MPa})$	8.2	8.0	4.9	3.6	4.2
$P_{T2} (+/-0.1 \text{ MPa})$	>11.0	10.1	9.5	7.1	7.3

Tableau C.4-1 : Influence de l'humidité sur les estimations des limites P_{T1} et P_{T2} du film 200-1 et sur son confinement pour une force normale maximale de 9N.

D'après le tableau Tableau C.4-1., l'augmentation d'humidité relative diminue les limites P_{T1} et P_{T2} et augmente le confinement des films 200-1. Les films sont de plus en plus souples et rentrent plus facilement en plasticité.

Tant que l'humidité relative ne dépasse pas 10%, le frottement reste élastique ou élastoplastique et le film subit peu ou pas de dommages aux frottements. Une transition nette de comportement apparaît entre 20% HR et 45% HR. Au-delà de 45%HR, le régime purement élastique n'est quasiment plus observé. L'explication la plus probable est que le film se charge progressivement en eau jusqu'à 45%HR, et qu'au-delà de 45%HR il se sature en eau.

La charge en eau s'explique par la présence des groupements carboxyliques dans le polymère. Ces groupements sont capables de capter les molécules d'eau et de les lier par liaisons hydrogène au squelette du polymère. C'est le phénomène d'hydroplastification du polymère par ses groupements carboxyliques étudié par Snuparek et al. [3] ainsi que Tsavalas et Sundberg [4]. L'augmentation de la concentration en eau au-delà de 45%HR s'observe par le déplacement de la limite T_1 , correspondant au seuil du régime purement élastique, vers un confinement plus faible. Au-delà de 60% HR, la diminution du frottement apparent à pression moyenne constante et l'augmentation de la pression moyenne à confinement constant suggèrent qu'il y a une légère désorption d'eau du polymère pour 75%HR (voir graphique (d) et (f) de la Figure C.4-4). Le polymère saturé en eau désorberait de l'eau à sa surface ce qui provoquerait un léger effet lubrifiant au frottement.

L'influence de l'humidité sur le polymère se fait donc ressentir de manière marquée à partir de 45% HR. D'une manière générale, l'eau plastifie le film sec via la présence de ses groupements hydrophiles, ce qui diminue sa T_g . Le film est plus souple (augmentation du confinement) à température ambiante et plus facilement dommageable au frottement (augmentation de μ_{app} et diminution de p_{T1} et p_{T2}). L'hydroplastification s'accroît avec l'humidité relative. Elle en général à éviter dans le domaine des peintures routières car cela peut avoir des conséquences néfastes comme l'arrachage du film de peinture.

C.4.1.2 Plastification par le Texanol et vieillissement des films

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, l'humidité a tendance à diminuer la résistance des films au frottement. Dorénavant, elle sera fixée à 75% HR, pour se placer dans les mêmes conditions que les études portant sur le séchage. L'agent de coalescence joue un rôle important dans le séchage du latex 200-1. Entre autre, il plastifie le polymère et entraîne une diminution de sa T_g et de sa viscosité à cisaillement nul (voir chapitre C.1). Les propriétés de frottement du film vont être impactées par cette plastification, de la même manière qu'avec l'humidité relative, et nous allons voir en quelles proportions.

La différence fondamentale entre un plastifiant et un agent de coalescence, est que ce dernier ne reste pas dans le matériau, il a vocation à s'évaporer. La cinétique d'évaporation du Texanol est suivie par l'évolution des propriétés mécaniques du film 200-1+10%Tex au cours de son vieillissement à 75%HR et 23°C sur une plage de temps de 1 à 100 jours.

C.4.1.2.a Influence du Texanol sur les propriétés de frottement

Le Texanol, en modifiant la T_g du polymère, va induire un changement dans les limites des régimes élastique et plastique discutées dans le paragraphe précédent. Les variations de l'angle de retour ω d'un film 200-1 sans Texanol et avec 10%Texanol sont indiquées dans la Figure C.4-6. L'angle de retour caractérise le niveau de plasticité du contact. Deux régimes sont observés pour le 200-1, un régime élastique ($\omega = 90^\circ$) et un régime élastoplastique ($\omega < 90^\circ$). Pour le film avec Texanol, l'angle de retour ω est proche de 5° , Gauthier et al [5] ont montré que l'angle de retour de polymères à caractère très visqueux en plasticité n'était jamais totalement nul ($\omega \neq 0^\circ$). Le contact est donc plastique et ce sera d'ailleurs toujours le cas en présence de Texanol. Ce régime correspond en réalité à une déformation viscoélastique car le sillon laissé après le passage de l'indenteur disparaît

partiellement quelques heures après l'essai. Dans la suite de l'étude, nous discuterons des résultats à l'échelle de temps caractéristique de l'expérience et parlerons de déformation plastique. La transition du régime élastique au régime élastoplastique, observée pour le latex 200-1, est floue, comparée à l'étude précédente. Une des raisons possibles repose sur le fait qu'une augmentation de taille de l'indenteur engendre de plus faibles incréments en déformation, ce qui rend le passage d'un régime élastique à un régime élastoplastique moins net.

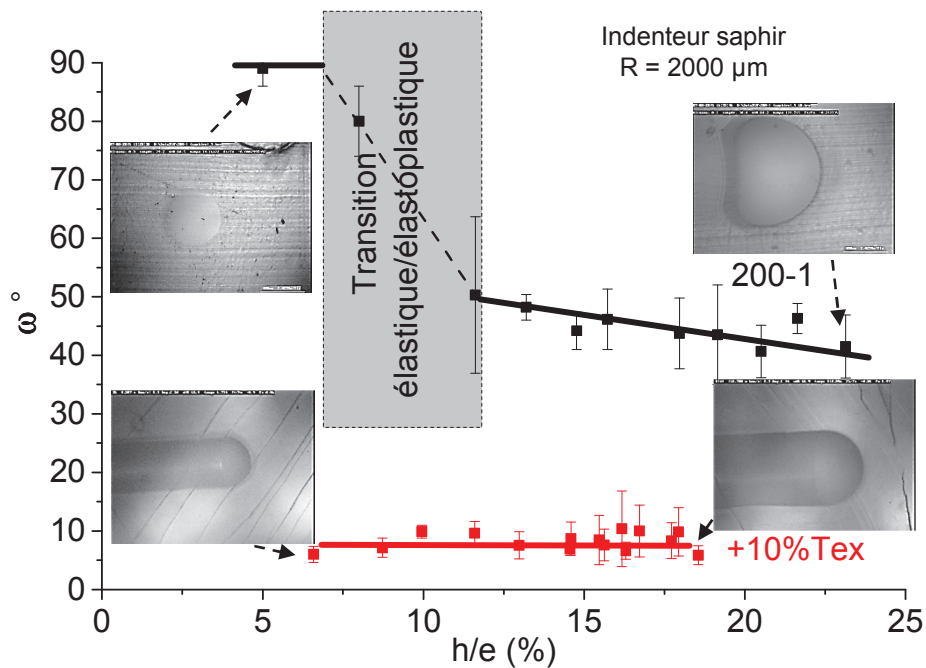


Figure C.4-6 : Angle de retour ω pour les films 200-1, sans Texanol et avec 10%Texanol, âgés d'un jour à 75%HR.

Un ajout de 10% de Texanol dans le latex suffit à rendre le film facilement dommageable au frottement par déformation plastique. La Figure C.4-7 montre l'évolution du frottement apparent en fonction du confinement pour trois concentrations en Texanol : 6%, 8% et 10%. Le film formulé avec 33% ne supporte pas l'essai et se trouve complètement arraché lors du passage de l'indenteur.

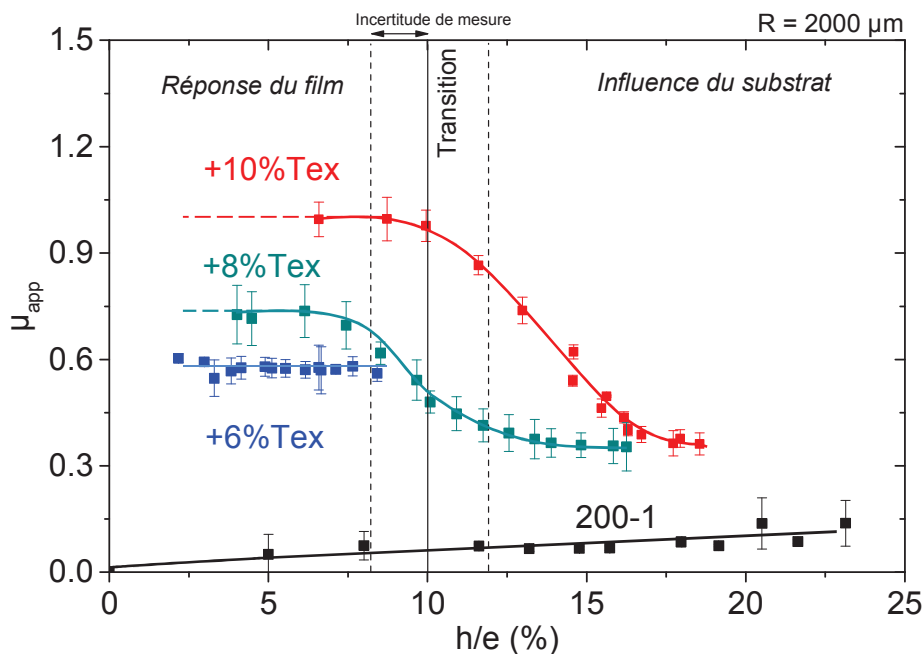


Figure C.4-7 : Le frottement apparent pour les films 200-1 avec Texanol, âgés d'un jour à 75%HR, possédant différentes concentrations en Texanol.

Sur la Figure C.4-7 le frottement apparent diminue lorsque le confinement augmente et cette diminution est d'autant plus marquée que le pourcentage de Texanol est important. Ce comportement pourrait traduire un effet de lubrification au passage de l'indenteur. De la même manière que le fait l'eau à 75% HR, le Texanol désorberait des couches de latex et lubrifierait le contact indenteur/film. Mais l'hypothèse la plus vraisemblable, déjà évoquée dans le paragraphe C.4.1.1, est l'existence d'une transition en confinement au-delà de laquelle le frottement apparent est influencé par la présence du support rigide. Cette transition s'observe à ~10% de confinement (incertitude de mesure de +/- 2%) dans la Figure C.4-7. Elle est plus marquée en présence de Texanol, qu'elle ne l'était pour le 200-1 dans l'étude de l'humidité, car le film est maintenant bien plus souple. Le champ des contraintes est moins localisé et beaucoup plus vaste et le phénomène de « pile-up » n'intervient pas. La diminution de μ_{app} après la transition est donc directement liée à la présence du support rigide.

De 0 à 8% de confinement, le frottement apparent augmente avec le pourcentage de Texanol. Pour ce niveau de confinement, le support n'influence quasiment pas les mesures et l'augmentation de μ_{app} est donc directement liée aux changements des propriétés viscoélastiques des films.

Les graphiques (a), (b) et (c) de la Figure C.4-8 donnent l'évolution en température des modules de conservation G' et de perte G'' ainsi que la phase φ des films avec Texanol, mesurés en cisaillement sur le rhéomètre piézoélectrique. Les principaux changements engendrés par l'ajout de Texanol, sont un décalage vers les basses températures des courbes φ , G' et G'' , une diminution des valeurs de G' et une augmentation, pour des températures $T < 20^\circ\text{C}$, de celles de G'' . Ces changements indiquent respectivement, une diminution de la T_g (les T_g sont indiquées sur le graphique (b) de la Figure C.4-8), une perte de rigidité et une augmentation de la viscosité des films avec le pourcentage de Texanol. Les vitesses de

déformation des essais de frottement (de 0.4 à 0.8 s⁻¹) et des essais de cisaillement (0.4 s⁻¹ dans la Figure C.4-8) sont comparables. Ainsi, les valeurs des modules à 20°C de la Figure C.4-8 sont identiques à celles des films testés en frottement. L'augmentation de μ_{app} avec le pourcentage de Texanol s'explique donc par la montée de la composante de déformation du frottement apparent. En effet, l'augmentation de G'' entre les films 6%Tex et 10%Tex indique qu'ils sont plus visqueux, et la faible diminution de G' indique qu'ils sont moins rigides.

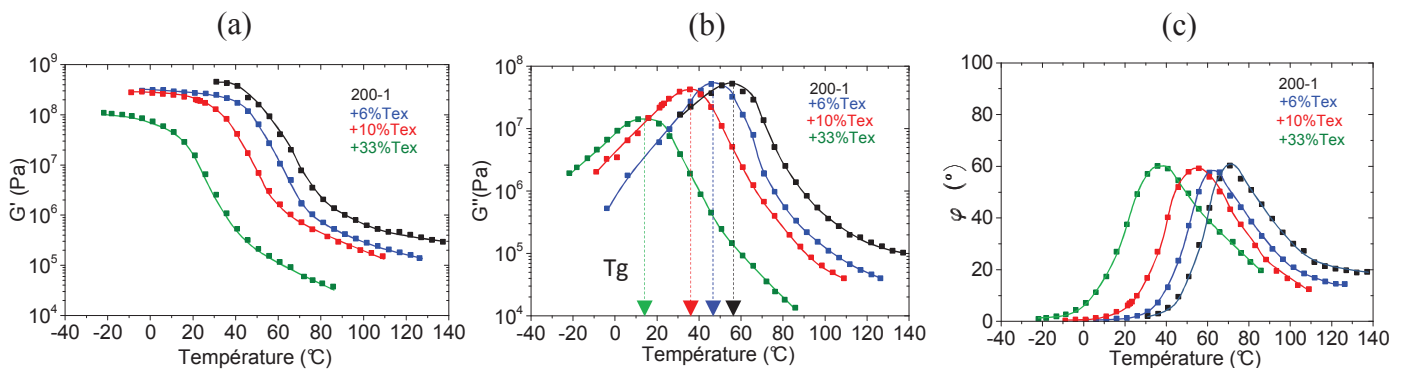


Figure C.4-8 : Propriétés viscoélastiques des films avec Texanol mesurées avec le rhéomètre piézoélectrique. (a) et (b) représentent les modules de conservation et de perte pour une fréquence de sollicitation de 40 Hz et (c) représente la phase associée.

Dépassé 12% de confinement, sur la Figure C.4-7, l'influence du support se voit par la diminution de μ_{app} . Cette diminution est davantage prononcée pour 10% de Texanol qu'elle ne l'est pour 8% de Texanol. Comme les épaisseurs « frottées » des films sont identiques, cette différence peut s'interpréter en termes de raideurs. La valeur de μ_{app} est d'autant plus grande que le film est souple. La différence de rigidité entre les films avec 6% et 8% de Texanol s'observe par la valeur du confinement maximale atteinte pendant l'essai. Cette valeur passe de ~16% à ~8% lorsque la concentration en Texanol diminue de 8% à 6%.

On a ainsi pu montrer que l'ajout de Texanol dans un film rend celui-ci assez souple pour que le support influence sa réponse à une sollicitation en frottement. Cette influence reste néanmoins négligeable sur les portions supérieures du film ($h/e \leq 8\%$), pour lesquelles le frottement apparent augmente avec le pourcentage de Texanol. Cette augmentation est due aux modifications des propriétés viscoélastiques des films causées par le Texanol. Les films sont davantage souples et visqueux, ils rentrent plus facilement en plasticité. On remarque que l'augmentation du frottement apparent par hydroplastification est négligeable devant celle causée par l'ajout de Texanol.

C.4.1.2.b Vieillessement des films avec Texanol

Les graphiques (a) et (b) de la Figure C.4-9 donnent l'évolution du frottement apparent d'un film 200-1+10%Texanol âgé d'un, trois, vingt-deux et cents jours, ainsi que l'évolution de son module de Young et de son seuil d'élasticité mesurés en traction. Le comportement du frottement apparent indique que la concentration en Texanol dans le film s'atténue avec l'âge. En effet, la valeur de μ_{app} diminue et ce sur toute la gamme de confinement. Cette diminution est liée à l'augmentation du module de Young E des films et à l'augmentation du seuil de

d'élasticité σ_y (voir Figure C.4-9 graphique (b)). Les valeurs de E et σ_y sont indiquées dans le Tableau C.4-2, elles montrent qu'après 100 jours le module double et le seuil d'élasticité triple. Le régime de plasticité du matériau est ainsi atteint pour des contraintes trois fois plus élevées après 100 jours. Le matériau est donc plus rigide, moins visqueux et la composante de déformation du frottement apparent diminue.

On remarque une partie linéaire sur le graphique (b) de la Figure C.4-9, cette linéarité correspond au régime élastique et permet le calcul du module de Young. Cette élasticité n'est pas visible dans les essais de frottement car les déformations des films sont en moyenne de l'ordre de ε_y (déformation au seuil d'élasticité). Pour un film massif ces déformations auraient été, sans aucun doute, plus faibles et de types élastiques.

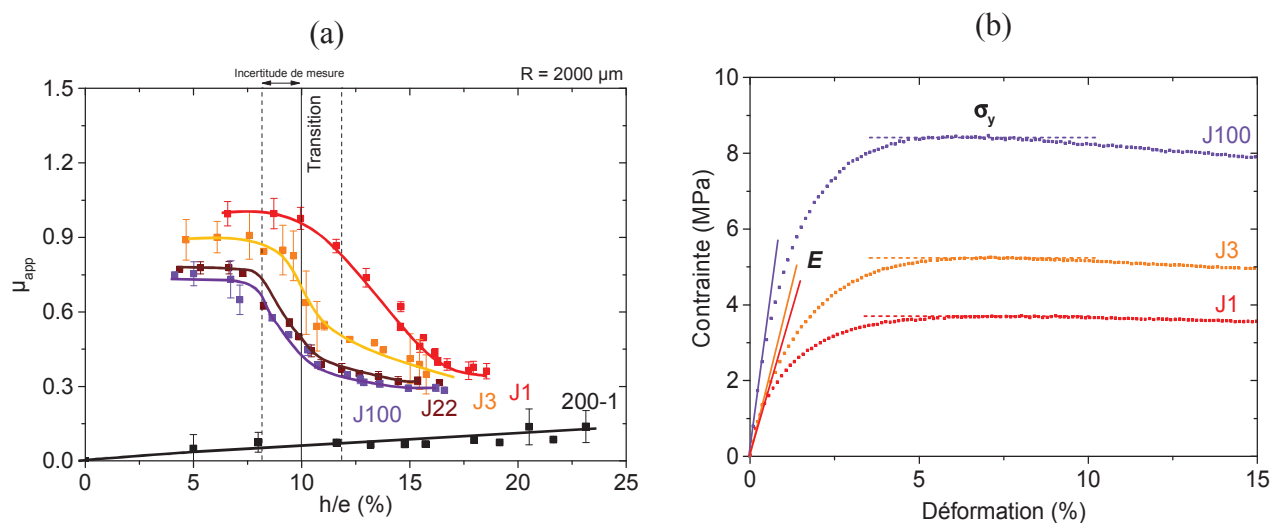


Figure C.4-9 : Evolution des propriétés mécaniques du film 200-1+10%Texanol en cours de vieillissement à 75%HR. (a) représente le frottement apparent des films âgés d'un jour (J1), trois jours (J3) vingt-deux jours (J22) et cent jours (J100) à 75%HR. (b) représente les courbes de traction des films J1, J3 et J100.

10%Tex	J1	J3	J100
E (10⁸ Pa) (+/-0.3)	2.2	3.4	6.3
σ_y (10⁶ Pa) (+/-0.1)	3.7	5.2	8.4

Tableau C.4-2 : Module de Young E et seuil d'élasticité σ_y des films 200-1+10%Texanol âgés d'un, trois et cent jours.

La Figure C.4-10 donne l'évolution de la T_g d'un film avec 10% de Texanol au cours de son vieillissement. Cette évolution est lente et témoigne d'une rigidification du film. Le Texanol est un agent de coalescence, c'est-à-dire qu'il plastifie le polymère en diminuant sa T_g mais qu'à terme il doit s'évaporer du film. Malgré une température d'ébullition élevée (254°C) et une faible pression de vapeur saturante (1.3 Pa à 20°C), l'évolution de la T_g du film prouve son évaporation. Cette évaporation est lente, en 100 jours, la T_g du film n'a gagné

que 7°C et se trouve encore loin de la valeur de 45°C du film sans Texanol. Même si l'évaporation a probablement été limitée par l'humidité relative élevée à laquelle les films ont vieilli, elle entraîne une nette amélioration des propriétés mécaniques du film par l'augmentation du module de Young et du seuil d'élasticité.

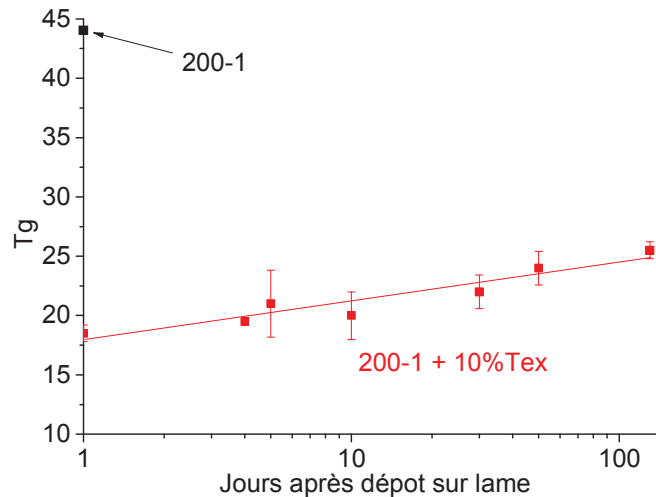


Figure C.4-10 : Evolution de la T_g du film 200-1+10%Texanol eu cours de vieillissement à 75%HR et 23°C

C.4.1.3 Influence du co-solvant ; l'éthanol

Comme nous l'avons montré dans le chapitre C.2, l'éthanol gonflerait les particules de latex et améliorerait la plastification du polymère par le Texanol. Cette hypothèse est validée par les essais de frottements réalisés sur les films formulés avec l'éthanol. L'évolution du frottement apparent avec le confinement est illustrée dans la Figure C.4-11. Dans cette figure, les données se situent au-delà de la transition pour laquelle l'influence du support devient visible. En effet, les essais ont été réalisés en changeant la taille de l'indenteur ($R = 500 \mu\text{m}$), car les différences n'étaient pas observables pour l'indenteur $R = 2000 \mu\text{m}$. La principale observation issue de la Figure C.4-11 est la légère augmentation de μ_{app} avec la quantité d'éthanol.

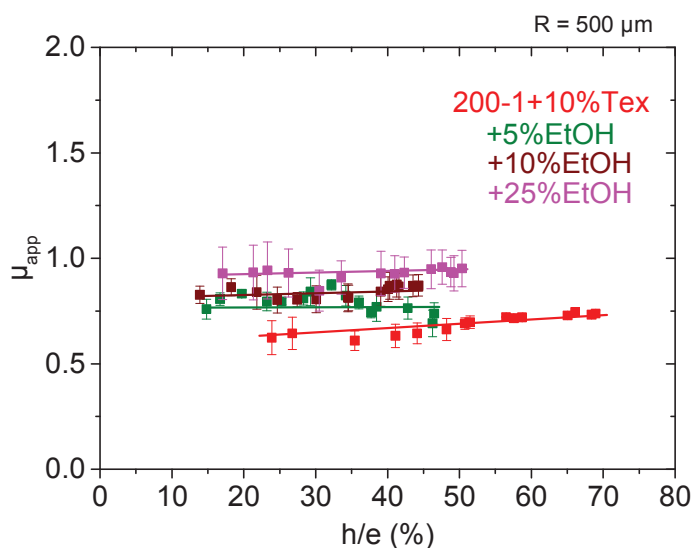


Figure C.4-11 : Le frottement apparent pour les films 200-1+10%Texanol, possédant différentes concentrations en éthanol, âgés d'un mois à 75%HR.

Le Tableau C.4-3 nous indique que les T_g des films n'ont pas varié avec l'ajout d'éthanol (changements trop faibles pour être mesurables par DSC). L'augmentation de μ_{app} est à priori engendrée par l'augmentation de viscosité du film, grâce à une meilleure plastification du polymère par le Texanol.

Agés de 30 jours	200-1+ 10%Tex	+5% EtOH	+10% EtOH	+25%Et OH
T_g ($\pm 1^\circ\text{C}$)	23°C	24°C	23°C	24°C

Tableau C.4-3 : Les T_g des films 200-1+10%Texanol formulé avec le co-solvant, l'éthanol, âgés d'un mois

C.4.1.4 Synthèse

Nous avons montré que la plastification du polymère, que ce soit par l'eau ou le Texanol, modifie les propriétés au frottement des films. Ces modifications se traduisent par une augmentation du frottement apparent. Cette augmentation est causée par la montée progressive de la composante de déformation par modification des propriétés viscoélastiques du polymère.

Par ajout de Texanol, la rigidité et la viscosité du film sont suffisamment modifiées pour que la présence du support influence la réponse du film à une sollicitation en frottement. Cette influence reste néanmoins négligeable sur les portions supérieures du film. La cinétique lente d'évaporation du Texanol a été mise en évidence par l'amélioration progressive des propriétés mécaniques des films secs.

L'influence de l'hydroplastification sur le frottement apparent reste négligeable devant celle du Texanol. Par contre, les déformations sont viscoélastiques (recouvrance partielle) avec Texanol alors qu'elles sont plastiques sans Texanol (déformation permanente). L'ajout d'éthanol entraîne une légère augmentation du frottement apparent car il permet une meilleure plastification du polymère par le Texanol.

C.4.2 Influence de l'agent épaississant, réticulant et des pigments sur les propriétés mécaniques de frottement des latex.

La plastification du latex, par l'eau et le Texanol, diminue les propriétés mécaniques des films secs. Nous allons montrer dans cette partie que l'ajout d'additifs, tels que des pigments Tioxide[®] R-TC90, un agent de réticulation polycarbodiimide XL702 et un épaississant NaPAA améliorent la résistance au frottement des films plastifiés. Nous mettrons en évidence le rôle particulier du NaPAA qui diminue le frottement apparent tout en causant une forte baisse des propriétés mécaniques des films.

Ces additifs sont ajoutés séparément au latex 200-1 déjà plastifié par 10% de Texanol. Seules les formulations avec pigments voient l'ajout supplémentaire du NaPAA dans le latex plastifié, car l'épaississant est essentiel à la bonne dispersion du Tioxide. Les comparaisons effectuées se font sur des films du même âge.

C.4.2.1 Profils et surface des films

Il n'y a pas de différences visuelles entre les films secs de latex 200-1 avec Texanol et éthanol. Les images des films secs, des profils et des surfaces du Tableau C.4-4, montrent que ce n'est plus le cas lors d'ajouts de NaPAA, de Tioxide et de XL702

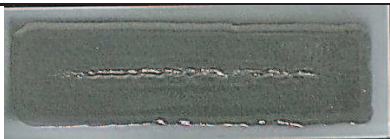
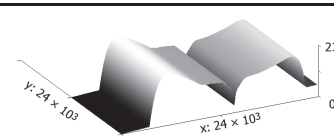
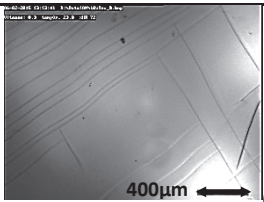
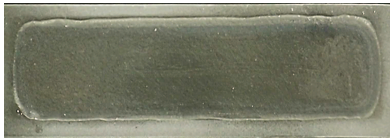
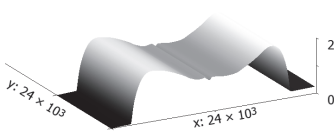
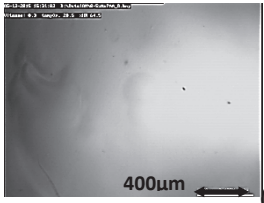

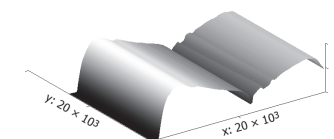
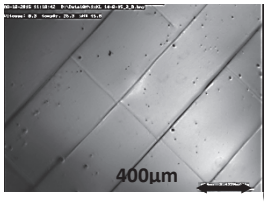
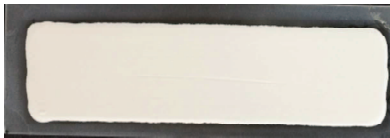
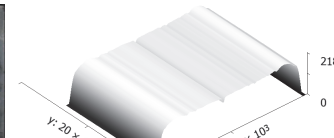
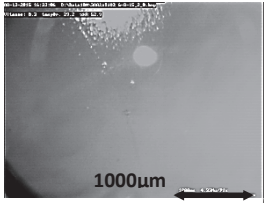
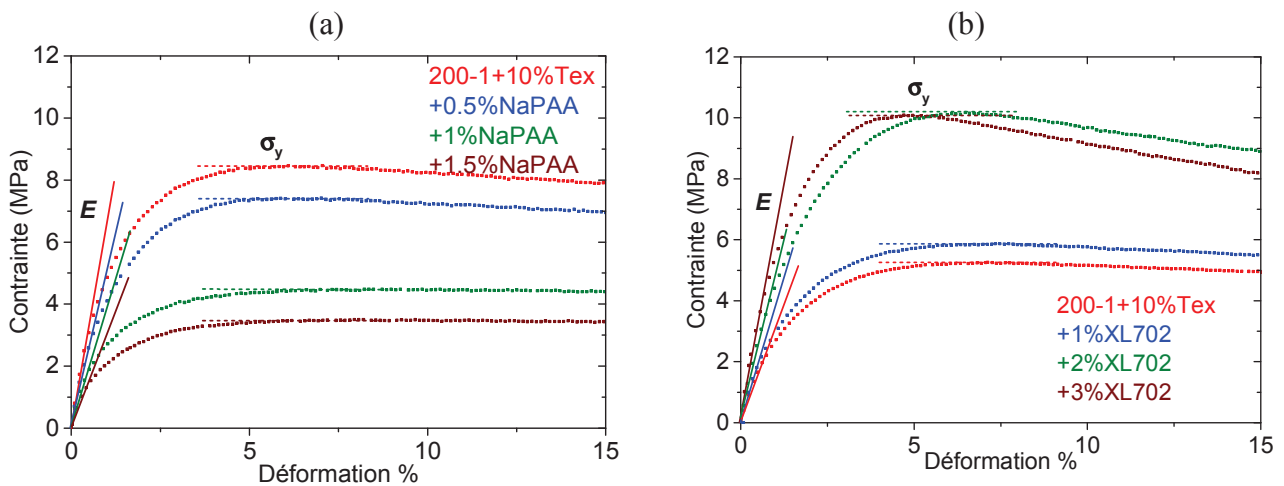
Films	Photo du film sec	Profil du film sec (μm)	Image de la surface du film par MVS
200-1+10% Tex (avec ou sans EtOH)			 (1)
200-1+10% Tex +1.5% NaPAA			 (2)
200-1+10% Tex +3% XL702			 (3)
200-1+10% Tex +NaPAA +300% Tioxides			 (4)

Tableau C.4-4 : Différences visuelles et profils des films 200-1+10%Texanol avec épaississant NaPAA, réticulant XL702 et pigments Tioxide

Tout d'abord l'aspect visuel des films est modifié. Outre le fait que le film devient opaque et blanc après l'ajout de pigments, on peut observer que des craquelures invisibles à

l'œil nu sont présentes à la surface des films. Elles sont plus ou moins visibles en fonction de l'additif ajouté (voir images 1, 2, 3, 4 du Tableau C.4-4). Ce phénomène de craquelure est connu dans la littérature [6]. Pendant le séchage, des contraintes apparaissent dans le film qui va devoir craquer pour pouvoir les relaxer lorsque sa composante élastique n'est pas suffisante pour emmagasiner l'énergie totale de déformation. Dans leur livre, Keddie et Routh [6] soulignent qu'il est désormais largement admis que la pression capillaire est la force motrice des craquelures mais que le mécanisme exact est encore sujet à discussions.

L'ajout de NaPAA dans le latex (Tableau C.4-4 images 2 et 4) permet d'éviter la formation des légères craquelures visibles avec le Texanol (Tableau C.4-4 image 1). Boulogne et al.[7] et Giorgiutti-Dauphiné et Pauchard [8] ont montré que la formation d'un réseau de craquelures est évitée en ajoutant un polymère s'adsorbant à la surface de particules rigides. Ce faisant, dépassée une certaine limite, le module de conservation du film est suffisamment élevé pour stocker l'énergie totale de déformation. Dans notre cas, le NaPAA ne s'adsorbe pas à la surface des particules et les tests de traction, résumés dans la courbe (a) de la Figure C.4-12 nous indiquent une diminution du module de Young E et du seuil d'élasticité σ_y : le film entre en plasticité pour de plus faibles contraintes. Les valeurs de E et σ_y sont indiquées dans le Tableau C.4-5. Pour 1.5% de NaPAA, ces valeurs ont diminué de plus de leur moitié par rapport au latex sans NaPAA. La composante élastique est clairement insuffisante pour stocker toute l'énergie de déformation. En effet, elle l'était déjà pour le latex seul (voir le film craquelé de la Figure C.4-2) et n'a fait que diminuer par ajout de Texanol (diminution de G' -voir Figure C.4-8) puis de NaPAA (diminution de E). Il faut plutôt s'intéresser à la composante visqueuse du film qui, par opposition, n'aurait fait qu'augmenter. Cette composante permet de relaxer les contraintes par dissipation de l'énergie de déformation, et l'ajout de NaPAA l'augmenterait suffisamment pour éviter toute craquelure du film.



**Figure C.4-12 : Courbes de traction pour les latex avec
(a) épaississant NaPAA, âgés d'un mois,
(b) réticulant XL702, âgés de trois jours.**

Latex	10% Tex	+0.5% NaPAA	+1% NaPAA	+1.5% NaPAA
Tg (+/- 1°C)	23°C	24°C	24°C	24°C
E (10 ⁸ Pa) (+/-0.3)	6.8	4.7	3.1	2.6
σ_y (10 ⁶ Pa) (+/-0.1)	8.4	7.4	4.4	3.5

Tableau C.4-5 : Tg, module de Young E et seuil d'élasticité σ_y des films avec épaississant NaPAA, âgés d'un mois.

Latex	10%Tex	+1% XL702	+2% XL702	+3% XL702
T _g (+/- 1°C)	20°C	25°C	30°C	29°C
E (10 ⁸ Pa) (+/-0.3)	3.4	4.0	4.8	6.0
σ _y (10 ⁶ Pa) (+/-0.1)	5.2	5.8	10.2	10.0

Tableau C.4-6 : T_g, module de Young E et seuil d'élasticité σ_y des films avec réticulant XP702, âgés de trois jours.

En comparant les images 3 et 1 du Tableau C.4-4 on s'aperçoit que les craquelures sont plus prononcées avec le réticulant XL702, qu'elles ne le sont avec le Texanol. Elles sont dorénavant visibles à l'œil nu (voir la photo du film correspondant). Les tests de traction, résumés dans la courbe (b) de la Figure C.4-12 témoignent d'une augmentation du module de Young *E* et du seuil d'élasticité σ_y avec le réticulant. Les valeurs de *E* et σ_y sont indiquées dans Tableau C.4-6. Malgré le fait que ces valeurs doublent pour 3%XL702, par rapport au latex sans réticulant, la montée de la composante élastique n'est pas suffisante pour stocker l'énergie de déformation et éviter les craquelures. Si l'on raisonne de la même manière qu'avec le NaPAA, cela voudrait dire que la composante visqueuse du film aurait diminué avec l'ajout du réticulant.

Deuxièmement, **l'encrage du film au substrat** est différent. Avec Texanol, on voit la formation d'une fissure centrale sur le film sec. On associe cette fissure à un démouillage de la lame de verre pendant le séchage. Ce démouillage est beaucoup moins prononcé, voire inexistant, en présence de NaPAA. Cela se comprend facilement car l'augmentation du nombre de groupements carboxyliques dans le polymère ainsi que l'augmentation de viscosité permet un meilleur mouillage de la lame de verre hydrophile.

C.4.2.2 Le frottement apparent

Le frottement apparent des films avec épaississant, réticulant et pigments est respectivement donné par la Figure C.4-13 et la Figure C.4-14 (courbes a et b). Sur les images des contacts entre l'indenteur et le film de la Figure C.4-13, l'angle de retour ω est proche de zéro (plasticité totale). La valeur de cet angle ne change pas pour les essais discutés dans cette partie. Cela nous indique que les déformations subies par les films sont totalement plastiques. En réalité, après plusieurs heures de repos, le sillon laissé par le passage de l'indenteur se recouvre partiellement dans le temps, ce qui témoigne du caractère viscoélastique des films. Comme précédemment, les résultats seront discutés à l'échelle de temps caractéristique des expériences et les déformations subies par les films sont considérées comme purement plastiques.

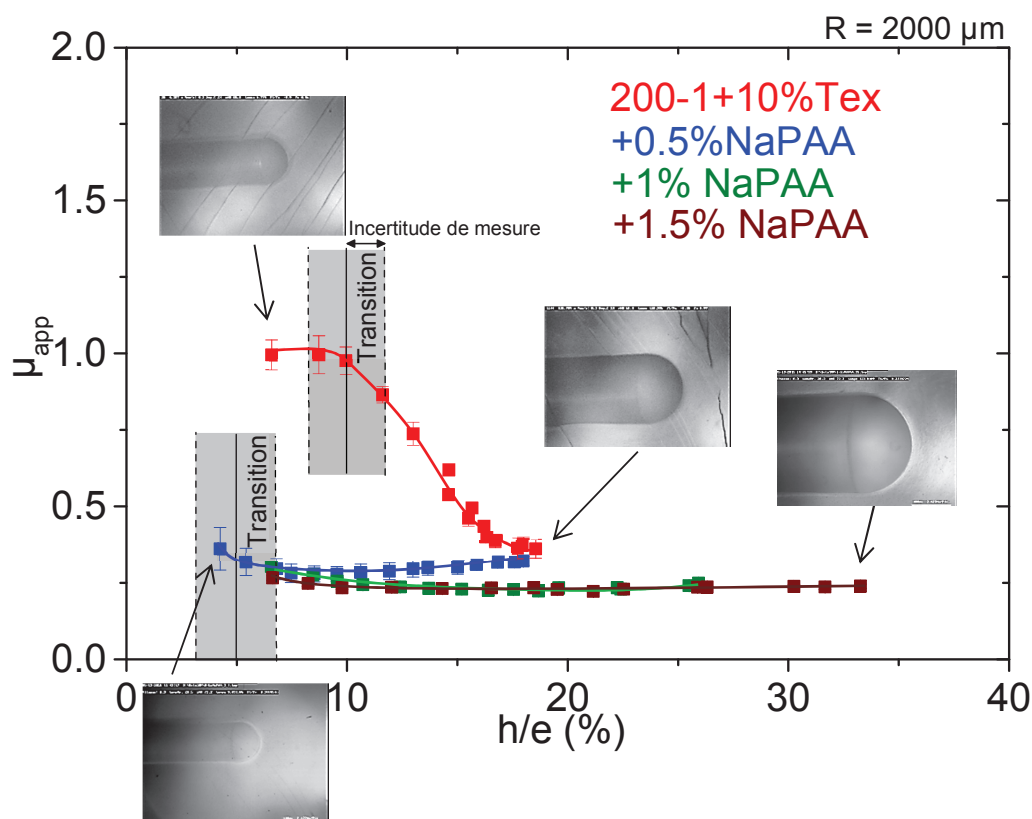


Figure C.4-13 : Le frottement apparent pour les films 200-1+10%Texanol, avec épaississant NaPAA, âgés d'un jour à 75%HR.

L'évolution du frottement apparent dans la Figure C.4-13 est surprenante. Alors que la transition pour laquelle le support influence les résultats était visible à ~10% de confinement pour le film 200-1+10%Texanol, elle semble se décaler vers les 5% de confinement pour les films avec NaPAA. En effet, on observe l'amorce d'une transition à 5% de confinement. Ce décalage de transition rend impossible la comparaison entre les films avec NaPAA et le film sans NaPAA lorsque le confinement est supérieur à 5%.

Les différences s'observent plutôt sur les essais de traction par la diminution du module de Young et du seuil d'élasticité. Les mesures de traction sur des échantillons plus jeunes sont délicates car le film « s'écoule » très légèrement entre les mors. Comme nous l'avons suggéré dans le paragraphe précédent, la composante visqueuse prend l'ascendant sur la composante élastique du film. On fait ainsi l'hypothèse que la diminution du seuil d'élasticité est suffisante pour caractériser le film de « liquide à seuil ». Le décalage de transition, observé sur la Figure C.4-13, s'expliquerait alors par l'écoulement du film autour de l'indenteur. Dans ce cas, l'influence du support rigide s'observe à de plus faibles confinements. Le Tableau C.4-5 nous indique que les Tg des films ne varient pas entre les formulations. La vitesse de chauffe des échantillons en DSC modulée (2°C/min) est probablement trop faible pour faire apparaître des différences significatives dans les relaxations des chaînes de polymère lorsque la température augmente.

On a pu montrer dans le chapitre C.2 que l'ajout de NaPAA permet de piéger une quantité non négligeable d'eau dans le film en augmentant le nombre de groupements carboxyliques dans le film sec. Cette eau plastifie le polymère et diminue la densité de ses chaînes par unité de volume. Cette perte de densité affecte directement le module de Young.

La perte de rigidité en présence de NaPAA s'observe par l'augmentation du confinement maximal des films dans la Figure C.4-13. Si la densité des chaînes est assez faible, celles-ci peuvent glisser les unes par rapport aux autres lors de sollicitations, telles que le frottement. Ce qui engendre la montée de la composante visqueuse du polymère.

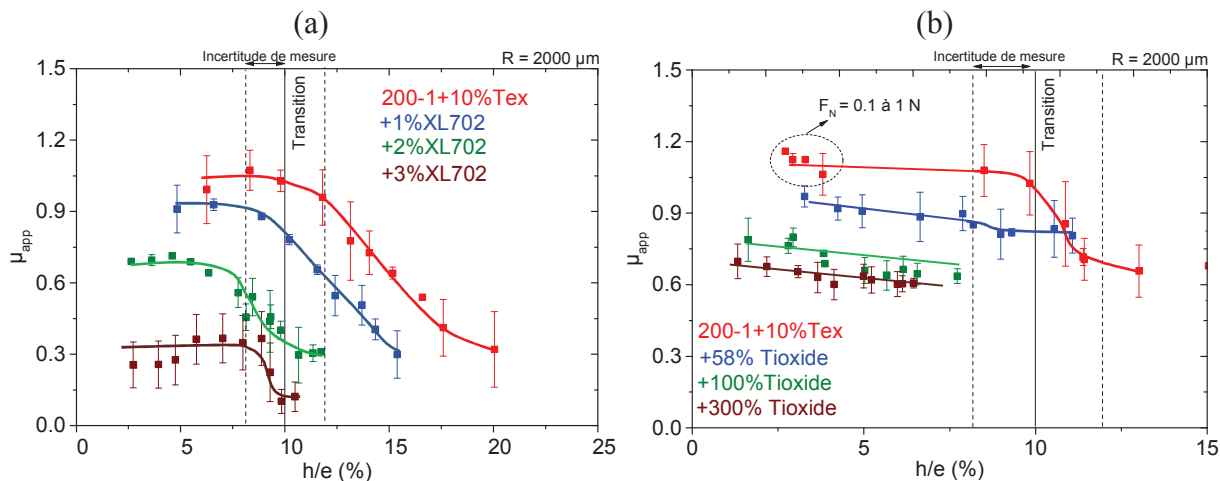


Figure C.4-14 : Le frottement apparent pour les films 200-1+10%Texanol, avec :
(a) réticulant XL702, âgés d'un jour à 75%HR
(b) NaPAA et Tioxide, âgés d'un jour à 75%HR

Sans trop de surprise, les courbes a et b de la Figure C.4-14 montrent une nette amélioration des propriétés mécaniques de frottements des films avec réticulant et pigments. Cette amélioration se traduit par une diminution du coefficient de frottement apparent μ_{app} et du confinement maximal atteint. La transition pour laquelle la présence du substrat se fait sentir est la même pour chaque série d'échantillon. Elle se situe aux alentours de $\sim 10\%$ de confinement.

L'ajout de réticulant entraîne l'augmentation de la T_g des films et du module de Young (voir Tableau C.4-6). Ce qui traduit la montée de la composante élastique du film. Cette montée se comprend aisément par la densification du réseau de chaînes enchevêtrées (ajout d'un second polymère) et par la création de liaisons covalentes au sein de ce réseau (réactions de réticulation). Les chaînes de polymères ne relaxent plus aussi librement qu'auparavant et la composante visqueuse du polymère diminue. La montée de la composante élastique est à priori insuffisante pour passer dans un régime de déformation élastique mais la diminution de la composante visqueuse permet de limiter le frottement apparent (diminution de sa composante de déformation).

De la même manière, en ajoutant des pigments dans le film, le frottement apparent et le confinement maximal diminue. Ces changements s'expliquent par la présence de particules rigides indéformables dans le film (augmentation de la composante élastique et diminution de la composante visqueuse). L'amélioration des propriétés mécaniques des films par l'ajout de charges est déjà bien connue en littérature. Klein [9] a montré que l'incorporation de nanoparticules d'oxyde métallique dans la matrice d'un film par polymérisation en émulsion de Pickering améliorerait nettement la résistance au frottement. Nous montrons ici que c'est aussi le cas lors d'une post addition dans un latex déjà synthétisé.

C.4.2.3 Synthèse

Nous avons montré dans cette partie que l'ajout d'épaississant NaPAA, de réticulant XL702 et de pigments Tioxyde modifient l'aspect visuel et esthétique des films. Les pigments changent la couleur et l'opacité du film, la présence de NaPAA permet d'éviter la formation d'un réseau de craquelures en surface, alors que le réticulant aurait plutôt tendance à le rendre plus visible. Le NaPAA permet aussi un meilleur mouillage de la lame de verre par le latex.

La résistance des films au frottement est améliorée par l'ajout d'un réticulant et de pigments. Ces deux additifs entraînent une diminution de μ_{app} et du confinement par la montée de la composante élastique et la diminution de la composante visqueuse du film. Avec l'épaississant NaPAA, la diminution de μ_{app} et l'augmentation du confinement sont expliquées par la montée de la composante visqueuse du film qui prend l'ascendant sur la composante élastique. La faible valeur de μ_{app} est directement liée à la présence du support rigide. On fait l'hypothèse que le film devient assez souple pour être qualifié de liquide à seuil. Bien que le frottement apparent soit plus faible, il est important de souligner que les propriétés mécaniques du film sont largement diminuées par ajout de NaPAA (piégeage d'eau dans le film).

C.4.3 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre, que les films sont sensibles à l'humidité. La présence de groupements hydrophiles dans le latex permet l'hydroplastification du polymère par l'humidité relative. La plastification du polymère, que ce soit par l'humidité relative, l'agent de coalescence ou qu'elle soit améliorée par un co-solvant, détériore les propriétés mécaniques au frottement des films. Cette détérioration s'explique par l'évolution des propriétés viscoélastiques des films. L'effet de l'humidité relative reste tout de même négligeable devant celui du Texanol.

Un comportement remarquable a été mis en évidence. Le comportement des films seuls et avec additifs qui montre l'existence nette d'une transition en confinement après laquelle la présence du support rigide se fait largement ressentir. Cette transition s'observe par la diminution du frottement apparent avec le confinement, elle est peu visible sur le film seul car celui-ci est plus rigide et un phénomène de « pile-up » intervient.

L'aspect visuel et esthétique des films est modifié par l'ajout d'épaississant, de réticulant et des pigments. Le réseau de craquelures à la surface des films est plus ou moins visible en fonction de l'additif ajouté. La résistance au frottement des films augmente nettement pour ces trois additifs. Alors que le réticulant et les pigments rigidifient le film plastifié, l'épaississant entraînerait plutôt son écoulement.

C.4.4 Références

1. Klein, G., Le-Houérou, V., Muller, R., Gauthier, C., Holl, Y., *Friction properties of acrylic-carboxylated latex films-1: Effects of acrylic concentration and pH*. Tribology International, 2012. **53**: p. 142-149.
2. Motaher Hossain, M., Minkwitz, R., Charoensirisomboon, P., Sue, H.-J., *Quantitative modeling of scratch-induced deformation in amorphous polymers*. Polymer, 2014. **55**: p. 6152-6166.
3. Snuparek, J., Kadrnka, B., Prokupek, L., *Effect of styrene and methyl methacrylate comonomers in ethyl acrylate/methacrylic acid latex on particles alkali-swellability and film formation*. Double Liaison, Physique, Chimie & Economie des peintures & adhésifs, 2005. **545**(1166-4398): p. 42-45.
4. Tsavalas, J.G., Sundberg, D.C., *Hydroplasticization of Polymers: Model Predictions and Application to Emulsion Polymers*. Langmuir, 2010. **26**(10): p. 6960-6966.
5. Gauthier, C., Lafaye, S., Schirrer, R., *Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface : experiments and analysis*. Tribology International, 2001. **34**(7): p. 469.
6. Keddie, J.L., Routh, A.F., *Drying of latex film*. Fundamentals of Latex Film Formation, ed. Springer. 2010. p. 95-117.
7. Boulogne, F., Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., *Surface patterns in drying films of silica colloidal dispersion*. Soft Matter, 2015. **11**: p. 102-108.
8. Giorgiutti-Dauphiné, F., Pauchard, L., *Striped patterns induced by delamination of drying colloidal films*. Soft Matter, 2015. **11**: p. 1397.
9. Klein, G., *Propriétés tribologiques de films issus de latex acryliques nanocomposites*, Université de Strasbourg, 2011.

Conclusion

L'objectif principal de cette thèse était d'identifier les paramètres clés pouvant jouer sur la vitesse de séchage d'une peinture aqueuse et de comprendre comment ces paramètres influençaient les propriétés rhéologiques, les mécanismes de séchage du latex formulé et les propriétés mécaniques des films de polymères secs, ceci dans le but d'apporter une meilleure compréhension au séchage de latex formulés ainsi qu'une aide à la formulation.

Une étude bibliographique poussée a permis, dans un premier temps, d'identifier les paramètres clés pouvant jouer sur la vitesse de séchage d'une peinture aqueuse. Ces paramètres sont le latex (nature du polymère, taille et distribution en taille des particules, fraction volumique), les mécanismes de déstabilisation du latex (addition de sels, modification du pH), les additifs de formulation (agent de coalescence, co-solvant, agent de réticulation, agent dispersant, agent épaississant, pigments et charges), la forme du dépôt (épaisseur du film) et les paramètres extérieurs (température, humidité relative et flux d'air).

Dans ce travail de thèse, les études ont porté sur le latex et les additifs de formulation. Il fallait pour cela disposer d'abord de latex de structure bien définie. Des latex « modèles » ont été synthétisés par polymérisation radicalaire en émulsion. Les principales caractéristiques de ces latex sont basées sur celles de latex commerciaux utilisés par la SAR, préalablement étudiés et caractérisés. Les latex modèles sont des latex « cœur-écorce » de poly(méthacrylate de méthyle, acrylate de butyle et acide acrylique) de Tg 45°C. Ils diffèrent par la nature de leur écorce plus ou moins hydrophile (1 à 2% d'acide acrylique) et par la taille de leurs particules (30nm, 100nm et 200nm). Les latex, après polymérisation, ont été dialysés afin d'être purifiés, leur fraction volumique a été ajustée à ~26% sur évaporateur rotatif. Le pH des latex est lui aussi ajusté à 10.0 par des solutions d'hydroxyde de sodium.

Il a fallu par la suite choisir des additifs de formulation, en s'appuyant sur les formulations existantes de la SAR ainsi que sur des recherches bibliographiques. Les additifs choisis sont pour l'agent de coalescence, le 2,2,4-Triméthyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate, (Texanol®), pour le co-solvant, l'éthanol absolu, pour l'agent dispersant et épaississant, une solution aqueuse de poly(acide acrylique) de sodium. Un polycarbodiimide commercial, le XL702, est utilisé comme agent de réticulation et le dioxyde de titane R-TC90, en tant que pigment et charge.

En formulant petit à petit les latex synthétisés à l'aide des additifs choisis, les paramètres clés identifiés en bibliographie ont pu être étudiés. Deux grands axes d'étude ont été suivis : l'étude des mécanismes de séchage et l'étude des propriétés mécaniques des films secs.

La formation des films de latex se fait traditionnellement en trois étapes, concentration des particules par évaporation de l'eau, déformation des particules puis coalescence de ces dernières par interdiffusion des chaînes de polymère. La réalité est plus complexe car il existe des fronts de séchage horizontaux, des bords du film vers le centre, et verticaux, de l'interface

avec l'air vers le support. Deux modèles théoriques ont été élaborés par Routh et Russel [1, 2] et Routh et Zimmerman [3] sur la propagation de ces fronts. Les mécanismes de séchage des latex formulés ont été étudiés en comparant les données expérimentales aux modèles théoriques. Pour faire cette comparaison, les propriétés viscoélastiques du polymère du latex étaient nécessaires pour prédire selon quel mode les particules se déformaient. Ces propriétés ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre piézoélectrique en analyse mécanique dynamique.

Un montage expérimental original a été mis en place afin d'étudier le séchage des films de latex. Dans une enceinte avec atmosphère contrôlée, deux balances enregistraient au cours du temps l'évolution du poids de deux films de latex déposés sur lame de verre. Simultanément, deux caméras placées dans l'enceinte permettaient de suivre les déplacements horizontaux des fronts de séchage des échantillons. L'utilisation d'une technique innovante basée sur le principe de diffusion multiple de la lumière, appelée « Adaptive Speckle Interferometry Imaging » A.S.I.I nous a permis, toujours en simultané, de calculer la vitesse de convection des particules devant les fronts de séchage. Cette technique a permis, entre autre, d'identifier les fronts de séchage sur des échantillons opaques et de mesurer les temps de recouvrement ou de sec au touché des films. Enfin, l'utilisation d'un microscope électronique à balayage, possédant une cellule de cryogénie, a permis d'observer le degré de déformation des particules après séchage.

On a ainsi pu montrer que les latex modèles séchaient selon un modèle libre d'évaporation de l'eau, c'est-à-dire que le temps de séchage est directement lié à la quantité d'eau présente dans le film et donc à la fraction volumique du latex. L'augmentation d'acide acrylique dans l'écorce des particules favorise l'hydroplastification de ces dernières. Par hydroplastification de l'eau reste sous forme liée dans le film sec, mais cela n'a pas de conséquence sur le séchage global du latex. Le changement de taille de particules modifie les propriétés visuelles du film en changeant le degré de déformation des particules, néanmoins, ce changement n'est pas suffisant pour modifier les cinétiques de séchage. Les particules dans le film peuvent se compacter de manière différente lorsque des distributions bi-modales sont utilisées. En choisissant un rapport de taille de particules bien précis, le temps de séchage peut diminuer de manière significative.

L'agent de coalescence a pour rôle de plastifier temporairement le polymère du latex. On a pu montrer que le Texanol modifie les propriétés viscoélastiques du polymère et, par-delà les modes de déformation des particules. Ces constatations sont appuyées par des images de microscopie électronique à balayage. Par contre, une inhomogénéité de plastification, au détriment du cœur de la particule, est révélée par DSC. Les mesures de gravimétrie à haute humidité montrent que l'évaporation du Texanol est beaucoup plus lente que celle de l'eau.

Les modèles prédisent la formation d'une peau en surface du latex plastifié lors du séchage. A forte concentration en Texanol, celle-ci se forme, mais tardivement dans le séchage, ce qui impacte peu la vitesse d'évaporation de l'eau. Les différences les plus marquantes se situent au niveau du séchage horizontal. Le Texanol occasionne un ralentissement de la propagation du front des particules. La présence de ce front est directement liée à deux temps industriellement intéressants : le temps de recouvrance et le

temps de sec au touché. Le ralentissement des fronts horizontaux a été discuté en fonction de l'action du Texanol sur le degré de déformation des particules et à l'aide des prédictions des modèles théoriques. Les mesures des vitesses de convection des particules devant le front, elles aussi modifiées de manière très particulières par le Texanol, appuient les discussions

Le rôle du co-solvant semble directement lié à celui de l'agent de coalescence. En effet, l'éthanol peut s'adsorber à la surface des particules au niveau de l'écorce hydrophile. Sa présence gonflerait les particules et améliorerait la diffusion du Texanol à cœur de la particule.

L'agent épaississant modifie la viscosité du latex formulé et ralentit le séchage global. Le NaPAA est un polyélectrolyte qui, en modifiant la force ionique de la dispersion et sa viscosité, privilégie la formation d'une peau pendant le séchage vertical et freine le mouvement de convection des particules vers les fronts. Dépassée une certaine quantité de NaPAA, le temps de séchage global est écourté car une quantité non négligeable de molécules d'eau est piégée dans le film.

L'agent de réticulation va essentiellement jouer sur les propriétés mécaniques du film. Concernant les pigments, lorsque leur proportion par rapport au polymère augmente, le temps de séchage diminue. Cette observation a été discutée vis-à-vis de l'influence des pigments sur la porosité et la taille de la zone gel dont l'augmentation entraîne une accélération du séchage horizontal.

Les propriétés mécaniques des films de latex formulés secs ont été étudiées par tribologie. Ces tests ont été réalisés sur les films de latex conservés à haute humidité. Le dispositif expérimental utilisé est un dispositif de micro-rayure/frottement « MicroVisioScratch » permettant d'observer la surface de contact entre l'indenteur et le film de latex, pendant l'essai à température et humidité contrôlées. Le paramètre étudié est le coefficient de frottement apparent qui est fonction du confinement de notre film de latex à vitesse de frottement constante. Une augmentation des coefficients de frottement avec l'humidité relative témoigne de la sensibilité des systèmes colloïdaux aux conditions climatiques. Cette sensibilité est marquée à partir de 45%HR. Elle reste néanmoins négligeable devant l'effet du Texanol.

En modifiant les propriétés viscoélastiques du polymère, le Texanol rend le film souple et plus sensible au frottement. Pendant l'essai, la déformation subie par le film est de type plastique et l'endommagement est maximal. Mais la viscoélasticité du polymère permet un recouvrement des sillons de frottement avec le temps. Un comportement remarquable a été mis en évidence par l'existence nette d'une transition en confinement après laquelle la présence du support rigide se fait largement ressentir. Pendant le vieillissement du film, la diminution du coefficient de frottement apparent montre une évaporation progressive du Texanol. Cette évaporation est très lente, elle justifie donc l'utilisation d'autres additifs tels que des agents de réticulation, des pigments et des charges, pour améliorer rapidement les propriétés mécaniques des films après séchage. L'étude du co-solvant, nous montre que l'influence de ce dernier est comparable à celle du Texanol.

Les ajouts d'épaississant NaPAA, de réticulant XL702 et de pigments Tioxyde, modifient l'aspect visuel des films (la couleur et l'opacité), le réseau de craquelure en surface,

et le mouillage du substrat. La présence de NaPAA, de manière surprenante, permet la diminution du coefficient de frottement apparent. Cette diminution résulterait d'un changement structural du polymère dû au piégeage de molécules d'eau (de densification des chaînes par unité de volume). L'agent de réticulation et la présence de pigment améliorent sensiblement les propriétés mécaniques du film de latex.

La synthèse de l'ensemble des résultats conduit à une connaissance plus fine du rôle de certains paramètres clés dans la formulation de peintures aqueuses, avec l'objectif d'améliorer leur vitesse de séchage. Cependant, il faut retenir que la formulation est un ensemble de compromis. Un séchage rapide se fera généralement au détriment des propriétés mécaniques des films secs.

Perspectives

Dans l'ensemble, au vu de la complexité des phénomènes de séchage et des interactions entre additifs, le nombre de paramètres à étudier reste encore très important.

Concernant le séchage des dispersions, il nous manque des informations sur l'évolution de la fraction volumique dans le film. Un latex fluorescent a été synthétisé, et la microscopie confocale à fluorescence permettrait de suivre, au moins verticalement, la distribution des particules pendant le séchage. Il suffirait d'adapter la technique de manière à ce que les conditions environnementales soient contrôlées et de s'assurer que la turbidité du film ne soit pas trop élevée pour permettre des mesures. Une autre technique envisageable est une technique de microtomographie à rayon X. Actuellement, une ligne de microtomographie X est en cours d'installation sur le synchrotron SOLEIL. Quelques expériences préliminaires avaient été réalisées sur le latex 200-1 au synchrotron ESRF. Des résultats très encourageants ont montré la faisabilité de la technique. En augmentant le contraste, par dissolution dans la phase aqueuse d'hydroxyde de césium, on souhaitait observer au cours du temps (résolution inférieure à la seconde) la distribution de particules en tout point du film de latex. De nombreux problèmes se sont posés, comme l'échauffement de l'échantillon sous rayonnement, le contraste encore trop faible entre le polymère et la phase aqueuse, le fait que l'échantillon doive demeurer immobile,.... Ces problèmes ne sont pas insurmontables et la technique promet de nombreux résultats très intéressants. Des mesures de profils en eau par imagerie IRM tels que l'on fait Carter et al. [4] et Simon et al. [5] sont aussi envisageables dans le cadre d'une collaboration avec J.Keddie.

Des études plus poussées au niveau des cinétiques de diffusion de l'agent de coalescence et du co-solvant dans le polymère, du comportement du polyélectrolyte NaPAA en solution, des différences de mobilité entre pigments et particules de polymère, sont souhaitables. Ces études pourraient être réalisées par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) pour les cinétiques de diffusion, par rhéologie pour le NaPAA, par cryo-MEB pour les pigments et les particules de polymères. Le champ d'étude de l'influence des additifs est encore large et beaucoup de questions restent ouvertes.

Concernant les études mécaniques, l'utilisation d'une technique de SIMS permettrait d'avoir accès aux gradients de concentration d'additifs ou d'eau dans les films secs. On pense ici surtout à l'évaporation du Texanol lors du vieillissement des films. Les propriétés viscoélastiques pourraient être évaluées pour chaque formulation, à l'aide du rhéomètre piezoélectrique. En effet, les résultats obtenus pour les formulations avec Texanol sont excellents. Le seul problème est le non contrôle des conditions environnementales pendant l'essai. On peut, dans ce cas, envisager de faire de la nanoindentation dynamique, grâce à l'appareil disponible à l'Institut Charles Sadron et pour lequel le contrôle de l'humidité et de la température a été récemment rendu possible. Des études de JKR dynamique permettraient de quantifier les modifications de l'adhésion du film sec sur du verre ou d'autres matériaux, ces modifications étant liées aux additifs et à leur migration. Enfin, une nouvelle technique de turbidimétrie, en cours de développement à l'Institut Charles Sadron, permettrait de suivre les

modifications d'opacité des films secs en cours de vieillissement (par exemple, modification par l'évaporation de Texanol dans des films pigmentés).

Références :

1. Routh, A.F., Russel, W.B., *Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films*. AIChE J., 1998. **44**: p. 2088-2098.
2. Routh, A.F., Russel, W.B., Tang, J., El-Aasser, M.S., *Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts*. Journal of Coatings Technology, 2001. **73**(916).
3. Routh, A.F., Zimmerman, W.B., *Distribution of particle during solvent evaporation from films*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**: p. 2961-2968.
4. Carter, F.T., Kowalczyk, R.M., Millichamp, I., Chainey, M., Keddie, J.L., *Correlating Particle Deformation with Water Concentration Profiles during Latex Film Formation: Reasons That Softer Latex Film Take Longer to Dry*. Langmuir, 2014. **30**: p. 9672-9681.
5. Simon, F., Kunkel, S., Oehler, H., Lellinger, D., Spahn, P., Alig, I., *Investigation of deformation mechanisms during latex film formation by combination of unilateral NMR and near infrared measurements*. Progress in Organic Coating, 2010. **70**: p. 230-239.

D Annexes

Ces annexes détaillent la synthèse des latex modèles, ainsi que la synthèse et l'étude préliminaire d'un latex fluorescent. Ce latex a été synthétisé pour suivre, par microscopie confocale à fluorescence, l'évolution de la fraction volumique en polymères en cours de séchage. Malheureusement, plusieurs soucis ont été rencontrés sur le montage expérimental et, sur l'échelle de temps de cette thèse, aucun résultat n'a été obtenu avec ce latex. On a jugé pourtant bon de mentionner la synthèse d'un tel latex pour de futures études. Une annexe est dédiée à l'étude de la thixotropie des latex formulés. Cette étude figure en annexe car elle n'est pas directement liée au sujet de thèse, et les différences observées sont mal comprises. Une liste des abréviations principalement utilisées figure également dans cette partie.

D.1 Synthèses des latex 100, 200 et 30 nm

Les modes opératoire des synthèses des latex acryliques homogènes 100 nm et 30 nm sont identiques à ceux d'Arnold [1]. Pour ajuster la taille de particules des latex à 200nm, une technique d'ensemencement par le latex 100nm a été mise au point.

D.1.1 Mode opératoire pour la synthèse de latex acrylique homogène 100 nm

L'origine des réactifs et leur proportions utilisés pour la synthèse de latex acrylique homogène BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) et (33,8%/63,7%/2,5%) de diamètre égal à 100 nm sont indiqués dans le Tableau D.1-1.

Réactifs	Masse (g)	
Réacteur d'addition		
	1%AA	2,5%AA
Eau	456	456
Sodium dodécyl sulfate (SDS) <i>(A.C.S Reagent, Sigma Aldrich, purity >99%)</i>	5	5
Acrylate de butyl (BuA) <i>(Sigma-Aldrich, purity ≥99%)</i>	79.4	80.6
Méthacrylate de méthyl (MMA) <i>(Merk)</i>	157	152.2
Acide acrylique (AA) <i>(Merk)</i>	2.42	5.98
Réacteur principal		
Eau	100	
SDS	0,5	
Persulfate de sodium * <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	0,9	
Pré-émulsion *	35	
Pousse seringue		
Persulfate de sodium <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	2,33	
Eau	50	

*Réactifs ajoutés quand la température du réacteur principal atteint 75°C

**Tableau D.1-1 : Proportions des différents réactifs utilisés pour la synthèse de latex acrylique homogène 100nm
BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) et (33,8%/63,7%/2,5%)**

La pré-émulsion est agitée pendant au moins 30 minutes avant le début de la réaction à 400tr/min dans le réacteur d'addition. En cours de réaction, la vitesse d'agitation est diminuée à 250tr/min car de la mousse se forme à la surface de la pré-émulsion.

Le milieu réactionnel, dans le réacteur principal, est chauffé à 75°C sous flux d'azote et agité à une vitesse de 250 tr/min.

En début de synthèse, 0,9g de persulfate de sodium et 35g de pré-émulsion prélevée dans le réacteur d'addition, sont introduits dans le réacteur principal. Un pic endothermique suivi d'un pic exothermique sont observés. Quand la température du milieu revient à une valeur stable, la pré-émulsion est ajoutée à partir du réacteur d'addition grâce à une pompe à membrane GALA 1000. Le débit de la pompe est ajusté à 100 mL/h pour une durée d'ajout d'environ 6h30 (volume S=60% à une fréquence de 16%). Simultanément la solution de persulfate de sodium est ajoutée à un débit de 4,3 mL/h, réglé à partir du pousse-seringue.

Une demi-heure avant la fin de l'ajout, la température est augmentée à 79°C, puis 15 minutes plus tard à 82°C. Le traitement thermique à 82°C dure au moins une heure.

D.1.2 Mode opératoire pour la synthèse de latex acrylique homogène 200 nm

La synthèse de latex acrylique homogène 200nm BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) et (33,8%/63,7%/2,5%) se fait en deux étapes.

1^{ère} étape : synthèse d'un latex 100nm comme décrit dans le paragraphe D.1.1.

2^{ème} étape : synthèse en prenant le latex 100nm comme ensemencement. Les proportions en réactifs pour cette seconde synthèse sont données dans le Tableau D.1-2

Réactifs	Masse (g)	
Réacteur d'addition		
	1%AA	2,5%AA
Eau	228	228
Sodium dodécyl sulfate (SDS) <i>(A.C.S Reagent, Sigma Aldrich, purity >99%)</i>	2,5	2,5
Acrylate de butyl (BuA) <i>(Sigma-Aldrich, purity ≥99%)</i>	39,7	40,3
Méthacrylate de méthyl (MMA) <i>(Merk)</i>	78,5	76,1
Acide acrylique (AA) <i>(Merk)</i>	1,21	2,99
Réacteur principal		
Latex 100nm	1/8 en masse de la totalité du latex 100nm synthétisé	
Pousse seringue		
Persulfate de sodium <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	2,33	
Eau	50	

Tableau D.1-2 : Proportions des différents réactifs utilisés pour la synthèse de latex acrylique homogène 200 nm BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) et (33,8%/63,7%/2,5%) à partir de latex 100nm

La pré-émulsion est agitée pendant au moins 30 minutes avant le début de la réaction à 400tr/min dans le réacteur d'addition. En cours de réaction, la vitesse d'agitation est diminuée à 250tr/min car de la mousse se forme à la surface de la pré-émulsion.

Le milieu réactionnel, dans le réacteur principal, est chauffé à 75°C sous flux d'azote et agité à une vitesse de 250 tr/min.

Quand la température du milieu atteint 75°C, la pré-émulsion est ajoutée à partir du réacteur d'addition grâce à une pompe à membrane. Le débit de la pompe est réglé à 100 mL/h (durée d'ajout d'environ 3h30). La pompe à membrane GALa 1000 est réglée pour un volume S=60% à une fréquence de 16%. Simultanément la solution de persulfate de sodium est ajoutée à un débit de 4,3mL/h, réglé à partir du pousse-seringue.

Une demi-heure avant la fin de l'ajout, la température est augmentée à 79°C, puis 15 minutes plus tard à 82°C. Le traitement thermique à 82°C dure au moins une heure.

Après cette synthèse la taille des particules est d'environ 200nm

D.1.3 Mode opératoire pour la synthèse de latex acrylique homogène 30 nm

L'origine des réactifs et leur proportions utilisés pour la synthèse de latex acrylique homogène BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) de diamètre égal à 30 nm sont indiqués dans le Tableau D.1-3.

Réactifs	Masse (g)
Réacteur d'addition	
Acrylate de butyl (BuA) <i>(Sigma-Aldrich, purity ≥99%)</i>	66,9
Méthacrylate de méthyl (MMA) <i>(Merk)</i>	132,0
Acide acrylique (AA) <i>(Merk)</i>	2,0
Réacteur principal	
Eau	300
Abex 2005 (30%ES)	40,9
Persulfate de sodium * 2%aq* <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	10mL
Pousse seringue	
Persulfate de sodium 2%aq* <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	50mL

*Réactifs ajoutés quand la température du réacteur atteint 80°C.

Tableau D.1-3 : Proportions des différents réactifs utilisés pour la synthèse de latex acrylique homogène 30 nm BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%)

La température et l'agitation du milieu réactionnel, dans le réacteur principal, sont maintenues lors de la synthèse à respectivement 82°C et 300 tr/min. Le montage est mis sous argon.

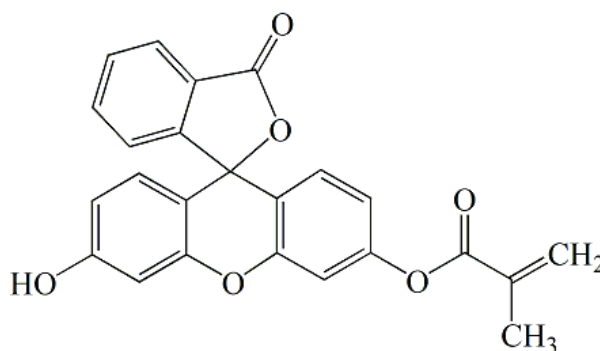
Le mélange de monomères est ajouté à partir du réacteur d'addition à l'aide d'une pompe à membrane GALa 1000 dont le débit est réglé à 66.6 mL/h de sorte que tout le mélange soit ajouté au bout de 3 heures (volume S=60% à une fréquence de 12%).

Simultanément, la solution de persulfate de sodium est ajoutée à un débit de 15,9 mL/h, réglé à partir du pousse seringue.

Quand tout le mélange de monomère a été ajouté, un traitement thermique est effectué à 90°C pendant au moins 1h.

D.2 Latex fluorescent

Un latex fluorescent a été synthétisé sur le même modèle que le latex 100-1 en remplaçant une partie du monomère méthacrylate de méthyl par un monomère fluorescent de fluorescéine-*o*-méthacrylate (voir Figure D.2-1). Ce monomère est ajouté dans le réacteur d'addition de la synthèse, à raison d'une concentration de 0.1 $\mu\text{mol/L}$ par rapport au volume total de latex en fin de synthèse. Ce monomère possède un maximum d'absorption à la longueur d'onde de $\lambda=490$ nm et sa longueur d'onde de réémission est de $\lambda=512$ nm. Le protocole de polymérisation de ce latex fluorescent est présenté plus bas.



*Figure D.2-1 : Fluorescéine-*o*-méthacrylate*

D.2.1 Synthèse du latex fluorescent et dialyse

Les proportions en réactifs utilisés pour la synthèse du latex fluorescent BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) de taille de particules égale à 100 nm sont données dans le Tableau D2-1.

La pré-émulsion est agitée pendant au moins 30 minutes avant le début de la réaction à 400tr/min dans le réacteur d'addition. En cours de réaction, la vitesse d'agitation est diminuée à 250tr/min car de la mousse se forme à la surface de la pré-émulsion.

Le milieu réactionnel, dans le réacteur principal, est chauffé à 75°C sous flux d'azote et agité à une vitesse de 250 tr/min.

En début de synthèse, 0,9g de persulfate de sodium et 35g de pré-émulsion prélevée dans le réacteur d'addition, sont introduits dans le réacteur principal. Un pic endothermique, suivi d'un pic exothermique sont observés. Quand la température du milieu revient à une valeur stable, la pré-émulsion est ajoutée à partir du réacteur d'addition grâce à une pompe à membrane. Le débit de la pompe est réglé à 100mL/h (durée d'ajout d'environ 6h30). La pompe à membrane GALA 1000 est réglée pour un volume S=60% à une fréquence de 16%. Simultanément la solution de persulfate de sodium est ajoutée à un débit de 4,3mL/h, réglé à partir du pousse-seringue.

Une demi-heure avant la fin de l'ajout, la température est augmentée à 79°C, puis 15 minutes plus tard à 82°C. Le traitement thermique à 82°C dure au moins une heure.

Réactifs	Masse (g)
Réacteur d'addition	
	1%AA
Eau	456
Sodium dodécyl sulfate (SDS) <i>(A.C.S Reagent, Sigma Aldrich, purity >99%)</i>	5
Acrylate de butyl (BuA) <i>(Sigma-Aldrich, purity ≥99%)</i>	79.4
Méthacrylate de méthyl (MMA) <i>(Merk)</i>	157
Acide acrylique (AA) <i>(Merk)</i>	2.42
Solution de fluorescéine o méthacrylate à 3.42×10^{-5} g/mL dans du méthyl méthacrylate	1mL
Réacteur principal	
Eau	100
Sodium dodécyl sulfate (SDS) <i>(A.C.S Reagent, Sigma Aldrich, purity >99%)</i>	0,5
Persulfate de sodium 2%aq* <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	0,9
Pré-émulsion *	35
Pousse seringue	
Persulfate de sodium 2%aq* <i>(reagent grade, Sigma Aldrich, purity ≥98%)</i>	2,33
Eau	50

*Réactifs ajoutés quand la température du réacteur principal atteint 75°C

Tableau D.2-1 : Proportions des différents réactifs utilisés pour la synthèse du latex acrylique homogène 100 nm BuA/MMA/AA (33,3%/65,7%/1%) fluorescent.

La fluorescéine o méthacrylate est a priori insoluble dans l'eau à pH acide mais le devient à pH basique. Afin de s'assurer de son absence dans l'eau, la dialyse du latex s'est effectuée à pH 10.0 et l'eau de dialyse est analysée par fluorimétrie, à la longueur d'onde d'excitation de $\lambda=490\text{nm}$. L'appareil utilisé est un fluorimètre Horiba-Jobin-Yvon avec des cuves en quartz. La présence d'un pic d'émission à $\lambda=512\text{nm}$ en début de dialyse nous a permis de savoir que l'ensemble des monomères fluorescents ne se trouvait pas dans les particules de polymère (sous forme polymérisé ou non). La dialyse a donc été poursuivie jusqu'à ne plus observer ce pic d'émission à $\lambda=512\text{nm}$.

D.2.2 Etalonnage de détection en z sur le microscope confocal

Le microscope confocal à fluorescence (CLSM scanhead Nikon C1) est utilisé avec un laser de longueur d'onde 488 nm et une longueur d'onde de détection réglée à 512 nm. Les images sont acquises par logiciel EZ-C1 (Nikon, version 3.5). Une étude sur l'intensité de détection du signal de fluorescence en z a été effectuée sur le latex 100-1. Ce dernier a été placé entre deux

lames de verre afin d'éviter tout phénomène d'évaporation et l'épaisseur entre les lames a été ajustée respectivement à 100 et 200 μm à l'aide de ruban de Teflon.

Des images (x et y inférieur au millimètre) ont été prises à des intervalles de 2 μm le long de l'axe z (distance entre les deux lames de verre)

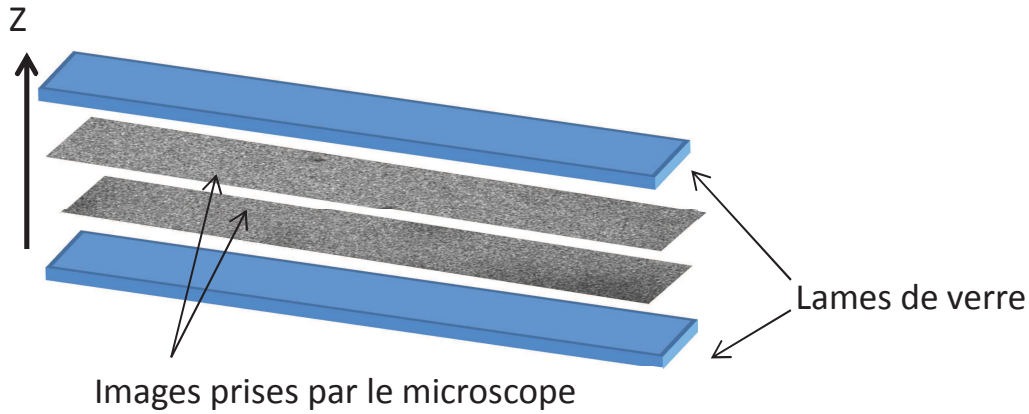


Figure D.2-2 : Illustration des images enregistrées le long de l'axe z pour le latex entre deux lames de verre.

Le traitement de ces images via le logiciel ImageJ a permis de compter le nombre de détections de signal fluorescent par image et d'établir deux profils de détection en fonction de l'épaisseur du film. La Figure D.2-3 illustre ces deux profils et montre une perte d'intensité du signal, dépassée une épaisseur de 130 μm .

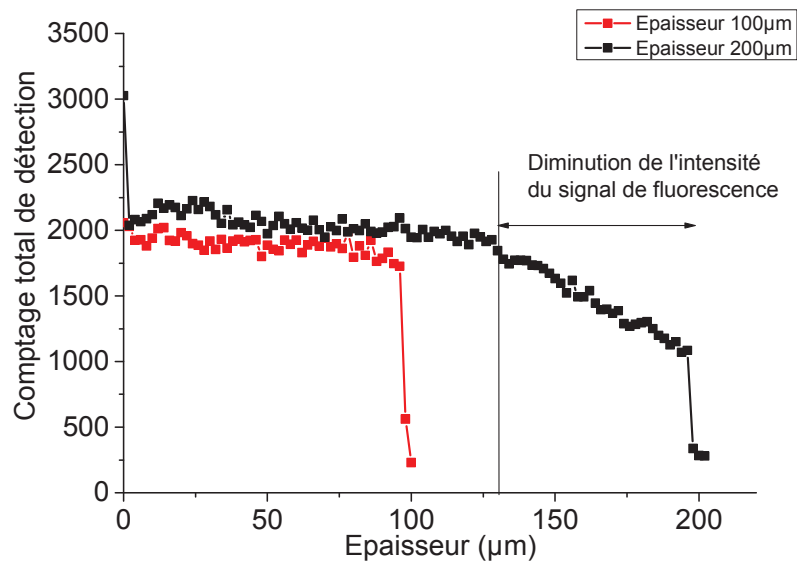


Figure D.2-3 : Profils de détection de signal fluorescent en fonction de l'épaisseur du film

D.2.3 Conclusion

L'utilisation de ce latex aurait permis de suivre, à l'aide d'un microscope confocal à fluorescence, le profil de concentration en z des particules de latex en cours de séchage. Plusieurs soucis se sont posés au niveau de la technique d'analyse : la perte d'intensité du signal de

fluorescence, dépassée une épaisseur de $130\mu\text{m}$, la géométrie de contact non comparable à celle des expériences de séchage, le non-contrôle des conditions environnementales (température et humidité relative). En adaptant correctement la concentration de monomère fluorescent, la taille des particules, l'épaisseur du film déposé, en contrôlant les conditions de séchage par construction d'une enceinte il aurait été possible de pallier ces soucis. Sur l'échelle de temps de cette thèse, aucun résultat n'a été obtenu avec ce latex mais il est bon de mentionner sa synthèse pour de futures études.

D.3 Etudes sur la thixotropie des latex formulés

La thixotropie est une propriété physique que l'on retrouve à l'état naturel dans les sables mouvants, les tourbes... On la retrouve aussi dans certaines peintures, gels et autres fluides qui ont la particularité d'avoir des propriétés d'écoulement qui varient avec le temps. La thixotropie s'illustre facilement avec l'utilisation de peintures pour les plafonds. La peinture doit être fluide pour pouvoir être appliquée à l'aide d'un pinceau, d'une brosse ou d'un pistolet mais, une fois posée, sa viscosité doit augmenter rapidement pour éviter toute coulure pendant son séchage. Gérer la remontée de viscosité d'une peinture consiste à optimiser sa thixotropie.

On dit d'un fluide qu'il est thixotrope si, sous contrainte ou vitesse de cisaillement constante, sa viscosité varie au cours du temps. Ce phénomène s'explique par une évolution de la structure du fluide sous cisaillement. On parle de structuration et déstructuration du fluide. Laissez au repos, le fluide se restructure et sa viscosité augmente. Alors que, sous forte contrainte, le fluide peut se déstructurer, s'écouler et sa viscosité baisse avec la progression de la déstructuration.

La thixotropie dans les latex est un phénomène bien connu mais complexe et mal expliqué [2]. Le comportement complexe des latex thixotropes peut être compris à l'échelle de la microstructure de la dispersion. C'est souvent le résultat de faibles attractions entre particules. Ces attractions résultent en la formation de floccs de particules. Ces interactions sont, cependant, assez faibles pour être cassées par les contraintes mécaniques induites lors de l'écoulement.

La thixotropie est couramment mesurée de deux manières différentes. La première méthode consiste à imposer des paliers de contraintes (ou vitesse de cisaillement) et à suivre l'évolution de viscosité. La thixotropie est alors caractérisée par le temps nécessaire à la remontée de la viscosité, comme cela est illustré sur la figure suivante :

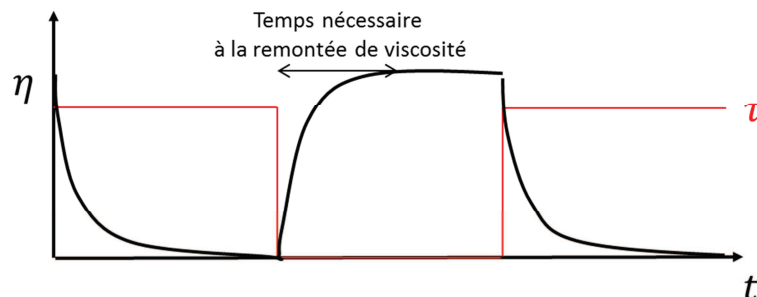


Figure D.3-1 : Première méthode de mesure de la thixotropie

La deuxième méthode consiste à appliquer deux rampes de contraintes (ou vitesse de cisaillement), l'une croissante et l'autre décroissante, en respectant un palier entre les deux. Pendant le palier, la contrainte est maintenue constante, la structure du matériau évolue et les

courbes correspondant à la montée et à la descente de la contrainte se décalent. En traçant la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte, les courbes font apparaître un cycle d'hystérésis (voir Figure D.3-2) et la mesure de l'aire de ce cycle caractérise la thixotropie. On comprend aisément que la mesure de thixotropie, quelle que soit la méthode, dépend des conditions de mesure et qu'elle n'a de sens que si on les précise.

L'étude de la viscosité et de la thixotropie des latex s'est faite sur rhéomètre Haak Mars III en configuration cône plan et contrainte imposée avec une rampe croissante (0.1 Pa à 10 Pa en 300s), suivie d'un palier (10Pa pendant 120s) et d'une rampe décroissante (10 Pa à 0.1 Pa en 300s). Cette méthode a été préférée à la méthode de la Figure D.3-1 car elle est plus rapide et les latex sont moins sujets à l'évaporation. Toutefois, le cône et le plan sont, quand même, placés dans une petite enceinte fermée pendant la mesure, pour limiter l'évaporation. Les mesures de thixotropie des latex modèles et de formulations avec NaPAA sont respectivement présentées dans les graphiques (a) et (b) de la Figure D.3-2.

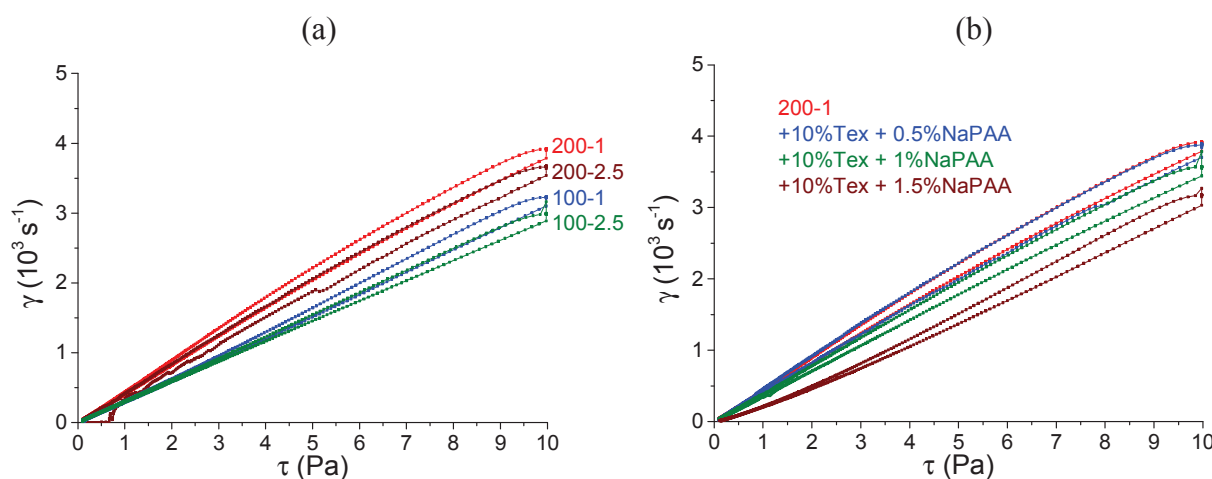


Figure D.3-2 : Mesures de thixotropie à 25°C en rampes de contraintes ($\tau = 0.1$ à 10 Pa en 300s avec un palier de 120s à 10 Pa) pour les latex modèles (a) et les formulations avec NaPAA (b)

Les aires des cycles d'hystérésis sont calculées et indiquées dans le Tableau D.3-1.

	200-1	200-2.5	100-1	100-2.5
Aire du cycle d'hysteresis (Pa.s)	645.6	633	345.3	280.2
	200-1+10%Tex	+0.5%NaPAA	+1%NaPAA	+1.5%NaPAA
	/	1674	810.1	446.7

Tableau D.3-1: Mesure des aires des cycles d'hysteresis de la Figure D.3-2

Les mesures de thixotropie n'ont pas été faites sur les latex avec Texanol car ces derniers se déstabilisent facilement sous forte contrainte. L'ajout de NaPAA permet de mieux stabiliser les particules par répulsion électrostatique, car ces dernières ne se déstabilisent pas pendant la mesure. On remarque donc des différences de thixotropie. Ces différences sont une diminution de la thixotropie avec la taille des particules de latex et le pourcentage d'acide acrylique dans leur

écorce (voir première ligne du Tableau D.3-1). Avec Texanol et NaPAA la thixotropie est plus grande mais elle diminue de nouveau en augmentant la concentration en NaPAA. Ces différences sont à l'heure actuelle encore incomprises.

D.4 Liste des abréviations

BuA : Buthyl acrylate

MMA : méthylméthacrylate

MA : méthyl acrylate

AA : acide acrylique

TMFF : Température minimale de formation de film

Tg : température de transition vitreuse

CPV : concentration pigmentaire volumique

CPVC : concentration pigmentaire volumique critique

CCC : concentration critique de coagulation

DLS : Dynamic Light Scattering-diffusion dynamique de la lumière

SDS : sodium dodecyl sulfate

Tex : Texanol

NaPAA : poly(acide acrylique) de sodium

Tioxide : Tioxide R-TC90

XL702 : polycardodiimide XL702 Picassian

EtOH : éthanol

MVS : MicroVisioScratch

DWS : Diffusing Wave Spectroscopy

MSDWS : Multi-Speckle Diffusive Wave Spectroscopy

Références :

1. Arnold, C., *Formation de films minces polymères à partir de nanocolloïdes composites*, Université de Strasbourg, 2009.
2. Mewis, J., Wagner, N.J., *Thixotropy*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009. **147-148**: p. 214-227.

Mécanismes de formation et relations structure/propriétés de films minces à matrice polymère issus de colloïdes aqueux à séchage rapide

Les formulations des peintures à l'eau sont basées sur l'utilisation de suspensions colloïdales de particules de polymère dans l'eau (latex) et d'additifs dont principalement des pigments et des charges. La formation d'un film mince à matrice polymère par séchage d'un système colloïdal aqueux donne lieu à des phénomènes interdépendants d'une extrême complexité. Dans le cadre d'applications spécifiques, tels que le marquage routier, le séchage d'un latex formulé nécessite une minimisation des temps de séchage sans apport excessif d'énergie. Néanmoins, une fois sec, le film doit être aussi peu poreux que possible et avoir la meilleure tenue mécanique possible. L'objectif principal de cette thèse était d'identifier les paramètres clés pouvant jouer sur la vitesse de séchage d'une peinture aqueuse et de comprendre comment ces paramètres influencent les propriétés rhéologiques, les mécanismes de séchage du latex formulé et les propriétés mécaniques des films de polymères secs. Ceci dans le but d'apporter une meilleure compréhension au séchage de latex formulés ainsi qu'une aide à la formulation.

Après identification des paramètres clés, des latex ont été synthétisés et formulés avec des additifs judicieusement choisis. L'influence des paramètres clés : nature du polymère, taille et distribution en taille des particules, ajout d'un agent de coalescence, d'un co-solvant, d'un agent dispersant et épaississant, de pigments et d'un agent de réticulation, a été étudiée au niveau du séchage des formulations et au niveau des propriétés mécaniques des films secs. Les études sur le séchage ont porté sur le séchage global, les mécanismes de déformation des particules et les mécanismes de séchage horizontal et vertical présent dans les latex. La vitesse de convection horizontale des particules a été mesurée par diffusion multiple de la lumière. Des comparaisons avec des modèles théoriques ont été effectuées. Les propriétés des films secs ont été comparées par analyse dynamique mécanique et par tribologie.

Aqueous paints are made of colloidal suspensions of polymer in water (latex) and additives (mainly pigments and fillers). Latex film formation consists of complex and interdependent phenomena. In case of specific applications, such as road marking, formulated latex must dry fast without excessive supply of energy. However, once dry, the film must be as less porous as possible, with good mechanical properties. The aim of this thesis was to identify the drying key parameters and to understand their influence on the rheology, the drying mechanisms of formulated latex and the mechanical properties of the dried films. The final goal was to have a better understanding of formulated latex drying in order to improve the formulations.

After identification of the drying key parameters, latexes have been synthesized and formulated with specific additives. The influence of the following drying key parameters: nature of polymer, size and size distribution of particles, addition of coalescing aid, co-solvent, dispersing and thickening agent, pigments and cross linker, was studied regarding the formulation drying and the dried films mechanical properties. The drying studies focused on the global drying rate of the formulations, the particles deformation mechanisms and the horizontal and vertical drying mechanisms observed in latexes. The particles horizontal convection rate has been measured with multiple light scattering. Comparisons have been made with theoretical models. Dried films mechanical properties have been compared with dynamic mechanical analysis and tribology.

Mots clés/Keywords : Latex, formulation, séchage/drying, rhéologie/rheology, frottement/friction