



HAL
open science

Maîtrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage, vers des matériaux structurés à effet lotus

Benjamin Vuilleme

► **To cite this version:**

Benjamin Vuilleme. Maîtrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage, vers des matériaux structurés à effet lotus. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI097 . tel-01689492

HAL Id: tel-01689492

<https://theses.hal.science/tel-01689492v1>

Submitted on 22 Jan 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **MEP, mécanique des fluides énergétique, procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Benjamin VUILLEMEY

Thèse dirigée par **Yahya RHARBI** et
codirigée par **Komla AKO**

préparée au sein du **Laboratoire Rhéologie et Procédés**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Maîtrise de la dynamique de la ligne triple au cours du séchage, vers des matériaux structurés à effet lotus

Thèse soutenue publiquement le « **12 décembre 2016** »,
devant le jury composé de :

Mr Hugues BODIGUEL

Professeur des universités, Université Grenoble Alpes, Président du jury

Mr Mokhtar ADDA-BEDIA

Directeur de recherche, ENS Lyon, Rapporteur

Mr Komla AKO

Maître de conférence, Université Grenoble Alpes, Co-encadrant

Mr Patrice BACCHIN

Professeur des universités, Université Paul Sabatier, Rapporteur

Mr Fabien CHAUVET

Maître de conférence, Université Paul Sabatier, Examineur

Mr Yahya RHARBI

Chargé de recherche, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse



RESUME

Le séchage d'une solution chargée en particules est la solution la plus simple pour couvrir uniformément la surface d'un matériau. Le choix de la solution et ses propriétés physico-chimiques dictent alors le comportement du film obtenu. Le matériau peut ainsi être rendu hydrophobe en appliquant des silanes ou polymères fluorés. Un moyen d'améliorer encore cette hydrophobie est de modeler la surface pour incorporer une certaine rugosité dans le revêtement. Cette stratégie est adoptée par plusieurs végétaux, dont le plus célèbre est le lotus.

L'évaporation de suspensions apparaît comme la méthode la plus simple pour parvenir à la structuration de la surface des matériaux. L'exemple le plus éloquent est celui de la goutte de café, où les particules viennent préférentiellement s'agglomérer sur son périmètre, portées par les différents flux résultant du mécanisme de séchage. Cependant, ce procédé d'auto-assemblage des particules sur la ligne triple air-liquide-substrat au cours du séchage, est difficile à appréhender. Ce constat est lié à la synergie entre la rhéologie des suspensions, leur physico-chimie et les aspects de tension inter faciale, qui s'opère au cours du procédé d'évaporation.

Le travail proposé ici vise à comprendre et à maîtriser le déplacement de la ligne triple pour accroître le potentiel de cette méthode d'élaboration de revêtements. Nous proposons une méthode qui permet d'agir sur cette ligne triple. A la sortie de notre dispositif, le liquide est soumis à une évaporation libre, si bien que la ligne de contact adopte un mouvement périodique, apparenté à une respiration. Ce phénomène, peut être contrôlé en amplitude et en fréquence. Par la combinaison de paramètres mécaniques propres au procédé et d'autres intrinsèques au fluide, l'expérimentateur est capable de gouverner ce mouvement, ainsi que le profil du ménisque formé.

La connaissance des moyens d'actions sur la respiration de la ligne triple est ensuite utilisée pour produire des surfaces périodiques. Ces dernières sont issues du séchage de latex de polymère. Le comportement cyclique de la ligne triple, combiné avec un déplacement contrôlé du substrat, permet de créer des zones préférentielles de dépôt. Les surfaces obtenues présentent un réseau de lignes successives, dont la longueur d'onde se rapporte aux paramètres du procédé.

ABSTRACT

Solvent evaporation appears as an easy way to deposit a periodic film on any surface. Its resulting structure is directly linked to the particles contained on the suspension and its behavior with its solid and liquid environment during drying step. The coffee ring effect is the most eloquent example, which is characterized by a preferential agglomeration of the particle in the drop periphery. Such process is difficult to assess: handling the air-liquid-substrate interface movement is a basic need to increase the technical power of that coating method.

To investigate the contact line motion during drying, we focus on the meniscus, which comes from a liquid flow between a sealed container and a substrate. Observations of liquid flowing out such disposal show a cyclic movement. Such phenomenon can be compared to a breathing of the contact line. The present work is firstly dedicated to the characterization of that periodic movement. These learnings are then applied to polymer latexes to produce periodic films.

Our characterization method is based on meniscus observation and force balance recording. The observed breathing can be tuned in frequency and amplitude, by acting both on physical properties of the solvents, and geometrical settings of the device. Surface tension play a key role in the movement, by acting on the meniscus shape. Geometrical settings appears to affect the evaporation process. On a global scale, the rate is constant but the disposal gap is directly linked to the cycle frequency.

Eventually, our disposal is used to coat smooth surface with polymer latexes. The self-organization of particles during the drying process is tried to be controlled by the periodic motion of the contact line. The roughness of the obtained textured coating is expected to be tuned by a combined choice of disposal settings and specific solutions properties.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	12
I SECTION 1 : BIBLIOGRAPHIE	16
I.1 MOUILLABILITE ET EFFET LOTUS	20
I.1.1 EFFET LOTUS	20
I.1.2 TECHNOLOGIES USUELLES DE SYNTHESE	23
I.2 STRUCTURATION DES SURFACES ET EVAPORATION	25
I.2.1 « MENISCUS LITHOGRAPHY »	25
I.2.2 SECHAGE DE SOLUTION COLOÏDALES	26
I.3 AUTO-ASSEMBLAGE PAR SECHAGE	27
I.3.1 SECHAGE ET STRUCTURATION.....	27
I.3.2 PARAMETRES INFLUENÇANT LES DEPOTS	32
I.4 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE SECHAGE	36
I.4.1 SUBSTRAT IMMERGE DANS UNE SOLUTION	36
I.4.2 MOUVEMENT DU SUBSTRAT	39
I.4.3 GEOMETRIE CONFINEE	41
I.5 LATEX DE POLYMERES	43
I.5.1 EVAPORATION	43
I.5.2 FRONT DE SECHAGE	45
I.6 REFERENCES	47
II SECTION II : MATERIAUX ET METHODES	50
II.1 DISPOSITIF DE DEPOT	54
II.1.1 MONTAGE	54
II.1.2 PARAMETRES ETUDIES ET CARACTERISATION ASSOCIEE	56
II.2 VITESSES D’EVAPORATION – TAUX DE SECHAGE	61
II.2.1 VITESSE D’EVAPORATION	61
II.2.2 METHODE DE MESURE	61
II.3 SOLUTIONS ET SUSPENSIONS	63
II.3.1 LIQUIDES NON CHARGES EN PARTICULES	63
II.3.2 LATEX DE POLYMERES	65
II.4 ANALYSE DES FILMS	72
II.5 REFERENCES	73

III SECTION III : RESULTATS.....	75
III.1 DEVELOPPEMENT DU DISPOSITIF	79
III.1.1 OBSERVATION SUR LE MENISQUE	79
III.1.2 MESURE DE LA MASSE.....	84
III.1.3 RUPTURE DE L'INTERFACE.....	86
III.1.4 SIMULTANEITE.....	90
III.1.5 CONTROLE DE L'INVAGINATION	92
III.2 VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	94
III.3 CONTROLE DU MOUVEMENT	98
III.3.1 EFFET DE LA GEOMETRIE.....	98
III.3.2 EFFET DE LA TENSION DE SURFACE.....	101
III.3.3 EFFETS DE LA VOLATILITE DE LA SOLUTION.	103
III.3.4 RATIO ENTRE LES PHASES DU MOUVEMENT : AVANCEE, RECU.....	105
III.3.5 MOUVEMENT DU SUBSTRAT	107
III.3.6 PARTICULES	109
III.4 ASPECTS PHYSIQUES	111
III.4.1 SCHEMA PHYSIQUE DU SYSTEME	111
III.4.2 VALIDATION DU MODELE	112
III.5 FILMS STRUCTUREES	117
III.5.1 PARAMETRES ET OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES.....	117
III.5.2 IMPACT DE L'OUVERTURE SUR LA PERIODICITE.....	118
III.5.3 EFFET DE LA CONCENTRATION SUR LE RESEAU SECONDAIRE	119
III.5.4 MOUVEMENT DE LA LIGNE TRIPLE ET PERIODICITE DES FILMS	120
CONCLUSION.....	127
LISTE DES FIGURES.....	131
ANNEXES.....	135
III.6 COMMUNICATION DES RESULTATS.....	137
LISTE DES COMMUNICATIONS.....	137
III.7 PROTOCOLE DE NETTOYAGE DES SUBSTRATS.....	142
III.8 PROGRAMME DE TRAITEMENT D'IMAGE.....	145

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Généralités

La technologie des revêtements de surface a vu son développement poussé par des motivations qui sont le reflet de l'évolution humaine. Peinture et revêtement sont apparus avec les premiers hommes. Les revêtements sont aujourd'hui plus complexes, ils permettent d'apporter une fonction particulière à la surface et sont essentiels à la protection des matériaux.

La finalité des revêtements fut d'abord artistique. L'idée était de transmettre les récits de chasse et de rendre compte de la faune avec laquelle les premiers hommes partageaient leur milieu naturel. De très mauvaise qualité, ces peintures fruit de travaux empiriques étaient constituées d'oxydes métalliques et de liants, blanc d'œuf ou graisses animales. La technologie s'est ensuite vue améliorée par les Egyptiens et les romains. En plus du développement de gammes de couleurs, ils ont produit les premiers vernis de protection. Ces derniers étaient utilisés tant pour la protection des peintures et fresques elles-mêmes, que pour protéger les matériaux.

Les révolutions industrielles ont ensuite vu l'aspect protectif prendre une part plus importante dans la finalité des revêtements. Produit en masse pour la construction et l'automobile, l'acier nécessita le développement de revêtements anti corrosion. Plus tard c'est la substitution des composants naturels : liants, solvants et pigments qui occupèrent les chercheurs et les industriels.

Les revêtements sont aujourd'hui omniprésents sur les matériaux, leurs fonctions sont autant protectives qu'artistiques. La fonctionnalisation des surfaces est un des enjeux des industriels qui produisent des revêtements. L'une des applications potentielles est l'hydrophobie. La surface d'un matériau peut ainsi être adaptée, à l'image des feuilles de lotus sur lesquelles glissent les gouttes entraînant avec elles les impuretés. Ces feuilles sont ainsi autonettoyantes, le rendement de la photosynthèse en est d'autant amélioré.

Objectifs

Plusieurs techniques permettent de produire des surfaces hydrophobes et super hydrophobes. Les plus élémentaires consistent à revêtir les matériaux par des couches uniformes de polymères. Par ordre de performance, ce sont d'abord des silanes qui sont appliqués puis des polymères fluorés. Les couches uniformes atteignent rapidement leurs limites et augmenter encore l'hydrophobie des matériaux nécessite l'introduction de rugosité et d'irrégularité dans le revêtement.

La mise en forme la plus explicite est celle du tapis de fakir. Les crêtes et vallées empêchent les gouttes de se fixer sur la surface. Plusieurs technologies sont aujourd'hui disponibles pour produire de tels réseaux : tissus de nano fibres, micro gravure de substrats de silicium.

Si leur efficacité n'est pas à prouver, ces technologies sont relativement lourdes à mettre en œuvre. Le développement d'alternatives moins énergivores et moins complexes trouve alors son sens.

L'évaporation de suspensions apparaît comme la méthode la plus simple pour parvenir à la structuration de la surface des matériaux. L'exemple le plus éloquent est celui de la goutte de café, où les particules viennent préférentiellement s'agglomérer sur son périmètre, portées par les différents flux résultant du mécanisme de séchage. Depuis une vingtaine d'années, la littérature s'est vue étoffée de nombreux travaux qui ont permis de comprendre les différents mécanismes d'agglomération qui s'opèrent lors du séchage.

Produire des réseaux structurés et réguliers par le séchage de solutions est un sujet récurrent dans les équipes de recherche dédiées à la technologie des revêtements. Les technologies proposées à ce jour sont relativement élémentaires. Les réseaux obtenus sont moins à mettre en relation avec les phénomènes physiques qu'avec la technologie mis en jeu : manipulation du niveau de liquide, déplacement pas à pas du substrat, géométrie confinée pour le séchage. Les actions de l'opérateur sont essentielles à la production des réseaux produits.

Au cours du séchage, un front de séchage se forme à l'interface entre le substrat, le liquide et l'air. Ce front, ou ligne triple, se déplace jusqu'à la disparition totale du liquide. Accroître le potentiel de cette méthode d'élaboration de revêtements nécessite une meilleure connaissance du déplacement de la ligne triple. Le travail proposé ici vise à comprendre et à maîtriser le déplacement de cette dernière.

Nous proposons une méthode qui permet d'agir sur la ligne triple. Cette méthode s'appuie sur le développement d'un dispositif expérimental. Il permet d'imposer une géométrie particulière à l'interface qui est créée entre le substrat et la solution lors du séchage. La modification des paramètres physico-chimiques des solutions est un second levier de contrôle. La combinaison de la géométrie et de la physico chimie est envisagée comme un moyen de contrôler ce mouvement.

La connaissance des moyens d'actions sur le mouvement de la ligne triple est ensuite utilisée pour produire des surfaces périodiques. Elles sont issues du séchage de latex de polymère. Le comportement cyclique de la ligne triple, est vu comme un moyen de contrôler la périodicité des réseaux déposés.

Plan d'étude

Le lecteur trouvera trois grandes sections dans ce document. La première section est une étude bibliographique qui reprend les principaux concepts de l'hydrophobie et du séchage de solutions contenant des particules. La seconde partie reprend la construction du dispositif expérimental et les moyens de caractérisations retenus pour cette étude. Enfin la dernière partie présente les résultats obtenus au sujet du contrôle du front de séchage. Elle est

accompagnée d'une ouverture qui présente le potentiel de l'outil développé pour la production de revêtements issu du séchage de latex de polymères.

La bibliographie présente d'abord les éléments clés pour définir l'hydrophobie, ainsi que les différentes stratégies qui ont été adoptés par la faune et la flore pour se protéger de l'eau. Une sélection des solutions artificielles qui ont été proposé par les chercheurs jusqu'à ce jour est ensuite proposée. Une seconde partie est consacrée aux revêtements structurés et à leurs moyens d'obtention. L'accent est mis à la fois sur le contenu des solutions et sur les moyens technologiques mis en jeu par les chercheurs pour produire les revêtements.

La matière et les moyens utilisés pour cette étude sont présentés dans la seconde section. Le lecteur trouva ici une description du montage expérimental mis au point. Les choix techniques faits pour la caractérisation du mouvement du front de séchage sont également regroupés dans cette partie. Une partie est dédiée aux films de polymères. Les latex de polymères sélectionnés sont inventoriés avec leurs principales propriétés physico-chimiques. Une dernière section est consacrée aux films produits.

Les résultats sont présentés selon cinq axes. Le premier reprend le cheminement et les travaux exploratoires qui ont conduit à la mise au point du dispositif expérimental. La validation du dispositif s'appuie sur la comparaison de plusieurs méthodes pour mesurer le mouvement de la ligne triple. Elle est proposée dans la seconde partie. La troisième partie est consacrée au contrôle du mouvement et à l'effet de différents paramètres sur ce dernier. La physico-chimie des solutions et la géométrie du dispositif sont les principaux. Les aspects physiques du système mis au point sont présentés à travers un schéma. Il est proposé dans la quatrième partie. La dernière partie est une ouverture sur l'utilisation de latex dans le dispositif. Une analyse de quelques films est proposée.

I Section 1 : BIBLIOGRAPHIE

I SECTION 1 : BIBLIOGRAPHIE	16
I.1 MOUILLABILITE ET EFFET LOTUS	20
I.1.1 EFFET LOTUS	20
I.1.1.1 Principe	20
I.1.1.2 Super hydrophobie observée dans la faune et la flore	22
I.1.2 TECHNOLOGIES USUELLES DE SYNTHÈSE	23
I.2 STRUCTURATION DES SURFACES ET EVAPORATION	25
I.2.1 « MENISCUS LITHOGRAPHY »	25
I.2.2 SECHAGE DE SOLUTION COLLOÏDALES	26
I.3 AUTO-ASSEMBLAGE PAR SECHAGE	27
I.3.1 SECHAGE ET STRUCTURATION	27
I.3.1.1 Gouttes sessiles et couronnes	27
I.3.1.2 Dépôts périodiques	28
I.3.1.3 Ascension capillaire	29
I.3.1.4 Optimisation des dépôts réalisés par ascension capillaire	31
I.3.2 PARAMETRES INFLUENÇANT LES DEPOTS	32
I.3.2.1 Particules	32
I.3.2.2 Paramètres physico chimiques	34
I.3.2.3 Paramètres propres aux procédés	35
I.4 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE SECHAGE	36
I.4.1 SUBSTRAT IMMERGE DANS UNE SOLUTION	36
I.4.2 MOUVEMENT DU SUBSTRAT	39
I.4.3 GEOMETRIE CONFINEE	41
I.5 LATEX DE POLYMERES	43
I.5.1 EVAPORATION	43
I.5.2 FRONT DE SECHAGE	45
I.6 REFERENCES	47

I.1 Mouillabilité et effet Lotus

I.1.1 Effet Lotus

I.1.1.1 Principe

Produire un revêtement à effet lotus équivaut à fonctionnaliser une surface de telle sorte qu'elle adopte un comportement super hydrophobe. Le terme « fonctionnalisation » est particulièrement bien adapté puisqu'il s'agit de combiner plusieurs approches : chimie de surface et facteur de structure, comme résumé dans la figure I-1.

Si l'on considère un matériau parfaitement hydrophile, sur lequel une goutte d'eau lorsqu'elle est déposée forme un angle de contact nul, une modification de sa chimie de surface permet d'augmenter son hydrophobie. Le dépôt d'un tapis moléculaire permet de réduire la tension interfaciale entre l'eau et le substrat. Cette interaction est régie par la relation d'Young [1], qui se traduit par l'équation suivante :

$$S = \gamma (\cos\theta_E - 1) \quad (\text{éq I.1})$$

Le coefficient d'étalement S est directement relié à l'angle de contact θ_E et la tension superficielle γ .

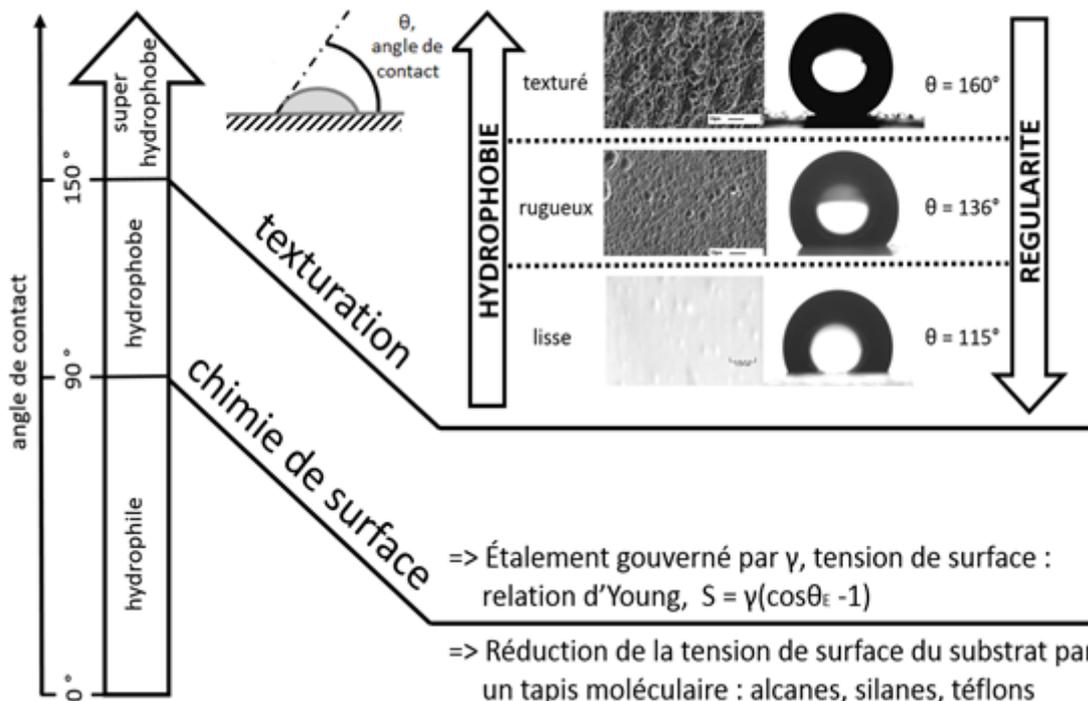


Figure I-1 : Schéma général relation entre hydrophobie et angle de contact, adapté de Shirtcliffe [2]

La réduction du coefficient d'étalement est possible en agissant sur la tension de surface qui régit l'interaction entre substrat et liquide. La solution la plus commode est de déposer un revêtement compact en surface du matériau, qui contiendra par ordre d'efficacité des

molécules avec des groupements carbonés, silanes ou fluorés. La modification de la chimie de surface n'a cependant qu'un impact limité : si elle permet de modifier l'affinité entre eau et substrat, elle ne permet pas d'atteindre des valeurs d'angle de contact supérieures à 120° [2],[3].

Pour augmenter le caractère hydrophobe d'un matériau, il est nécessaire d'apporter un supplément à la chimie de surface. C'est par la texturation du matériau que les revêtements super hydrophobes sont obtenus. Une surface super hydrophobe nécessite d'être à la fois hydrophobe et rugueuse à une échelle inférieure à la longueur capillaire pour l'eau.

La longueur capillaire, κ^{-1} , correspond à la longueur pour laquelle les forces capillaires et gravitationnelles sont égales. Au-delà de cette longueur la gravité devient une force significative pour les gouttes. Son expression est obtenue par égalité par la comparaison de la pression de Laplace, et de la pression hydrostatique [4] :

$$P_L = \frac{\gamma}{\kappa^{-1}} \text{ et } P_H = \rho g \kappa^{-1} \text{ conduisent à :}$$

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad (\text{éq I. 2})$$

Avec γ , la tension de surface, 72mN/m pour l'eau,

ρ , la masse volumique, 1000kg/m³

g , le champ de gravité terrestre, 9,81 m/s²

Pour l'eau cette longueur vaut 273µm. La rugosité devrait donc avoir un ordre de grandeur inférieur à cette valeur.

Lorsque l'angle de contact est suffisamment grand, la régularité de la surface et l'hydrophobie sont inversement proportionnelles. Ainsi, plus le matériau sera rugueux plus il adoptera un comportement hydrophobe. Si la surface est texturée de telle sorte à ce que les zones de contact avec le substrat soit les plus petites possibles, alors les gouttes ne peuvent pas adhérer à la surface, à l'image d'un fakir sur un tapis à clous [5]. Sur de telles surfaces, deux états sont possibles pour les gouttes : l'état de Wenzel, où le liquide épouse la surface du substrat et l'état fakir, où les gouttes repose sur l'air, figure I-2.



Figure I-2 : Comportement des gouttes sur les surfaces texturées : à gauche Wenzel, à droite fakir, d'après [3]

I.1.1.2 Super hydrophobie observée dans la faune et la flore

Différentes stratégies se retrouvent dans la faune et la flore. Côté flore les travaux de Barthlott [6], et son inventaire qui compte 200 espèces végétales super hydrophobes, sont plus qu'éloquents quant à la multitude des systèmes qui permettent aux végétaux d'adopter un comportement super hydrophobe.

Le lotus est le plus célèbre, le secret de son hydrophobie se trouve dans sa structure. Il s'agit d'un matériau composite, constitué de plusieurs couches de cristaux de cire dans une matrice de cutine [7]. Le taro adopte la même stratégie, Figure I-3 a) à c). Les feuilles de cannes à sucre et de riz adoptent une structure binaire : l'aspect de leur surface diffère selon l'échelle d'observation. Au niveau micrométrique la surface est lisse alors qu'à l'échelle nanométrique la surface présente des aspérités, dues à la forme tubulaire des cristaux de cire.

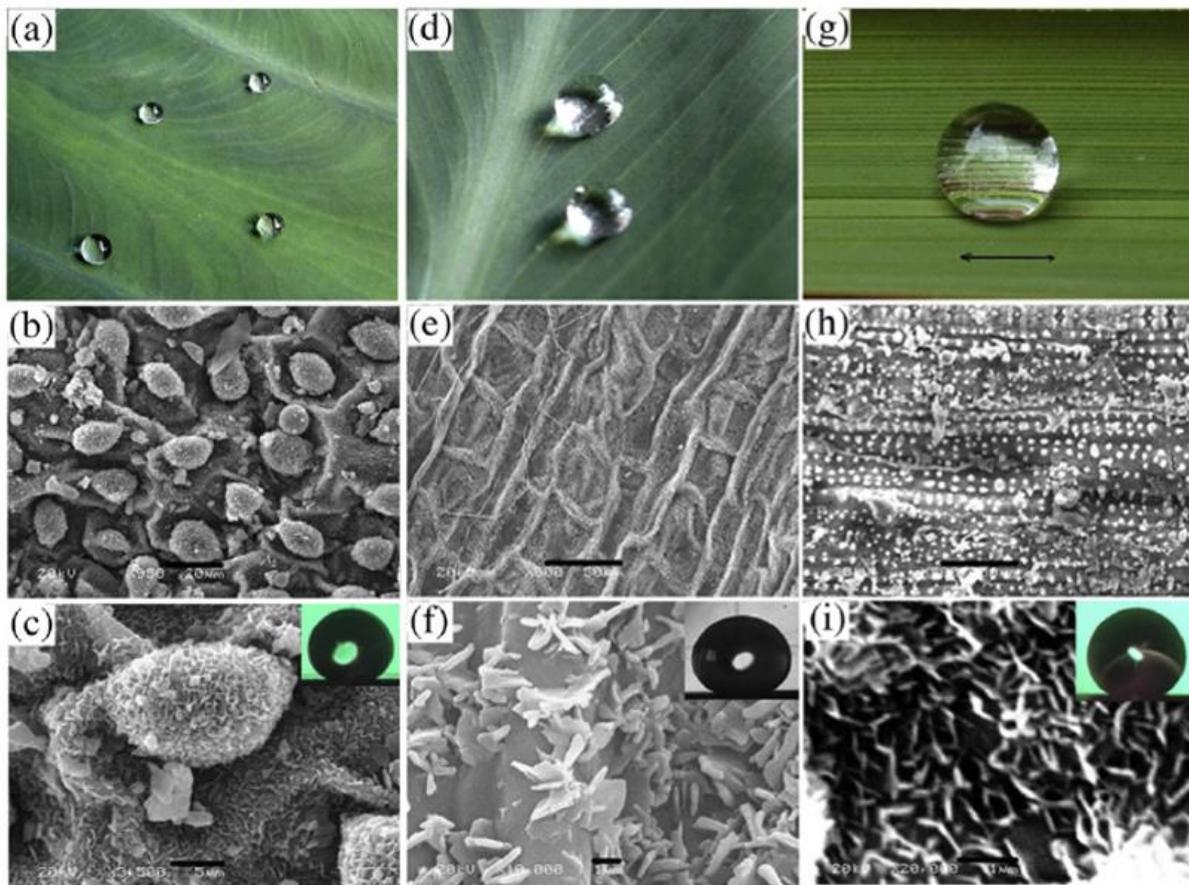


Figure I-3 : super hydrophobie observée dans les feuilles des végétaux, d'après [8] : a,b et c feuille de taro ; d,e et f feuille de canne ; g,h et i feuille de riz.

Côté faune de remarquables exemples sont observés chez les insectes, notamment sur leurs ailes [9]. On retrouve des structures semblables à des réseaux de piliers, qui rappellent la notion de tapis de fakir vu précédemment, Figure I-4 a). Des structures binaires sont aussi présentes Figure I-4 b), et des réseaux de soies hydrophiles I-4 c) et d).

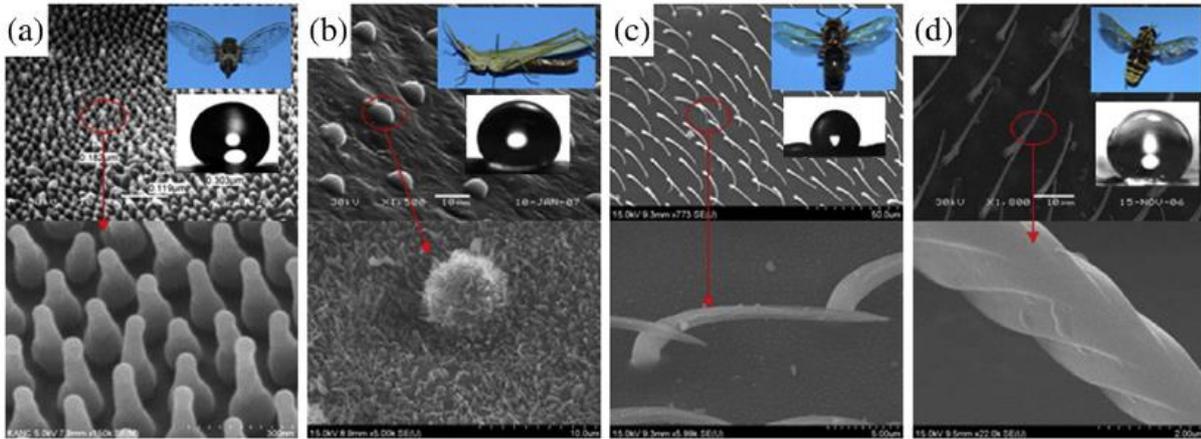


Figure I-4 : super hydrophobie observée chez les insectes, d'après [9], a) *Meimuna opalifera* (cigale) WCA=165°, b) *Acrida cinerea* (criquet) WCA=151°, c) *Vespa dybowskii* (frelon) WCA=126°, d) *Tabanus chrysurus* (mouche) WCA=156°

I.1.2 Technologies usuelles de synthèse

Le principe du tapis de fakir résume particulièrement bien l'effet Lotus, l'image qu'il véhicule permettant d'appréhender rapidement le phénomène. C'est ainsi qu'il se retrouve en filigrane de nombreux travaux qui visent à développer des réseaux de micro-piliers en surface pour empêcher l'adhésion des gouttes, Figure I-5. L'hydrophobie de ces surfaces est gouvernée par le rapport entre les dimensions et l'écart entre ces piliers [10].

De tels réseaux structurés sont produits par lithographie sur des substrats de silicium. Les technologies utilisées pour aboutir à ces dépôts particuliers sont multiples : gravure chimique, masques de polymères, corrosion électrochimique, gravure laser.

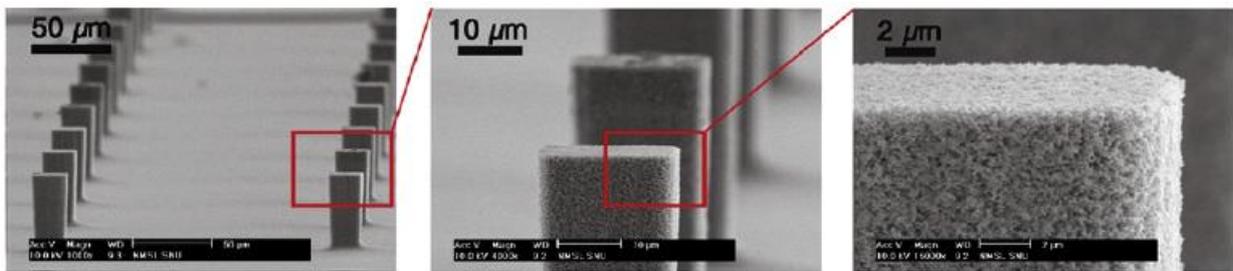


Figure I-5 : Réseau de piliers micrométriques de silicium produit par micro lithographie, d'après [10]

Ce n'est pas la seule technique qui permet de synthétiser des revêtements hydrophobes [7], [11]. On peut citer par exemple les textiles de nano fibres. Ces tissus sont constitués d'un assemblage fibres nanométriques produites par électrospinning. Les polymères mis en forme par électrospinning sont généralement choisis pour leur hydrophobie intrinsèque, la mise en forme en tissu permet ensuite d'améliorer ce caractère. C'est ainsi que sont utilisés des polymères fluorés ou des fibres d'acétate de cellulose [12], [13]. Pour accroître l'efficacité de ces fibres, une technique consiste à modifier leur surface soit par fonctionnalisation soit par décoration pour les rendre poreuses et rugueuses [14].

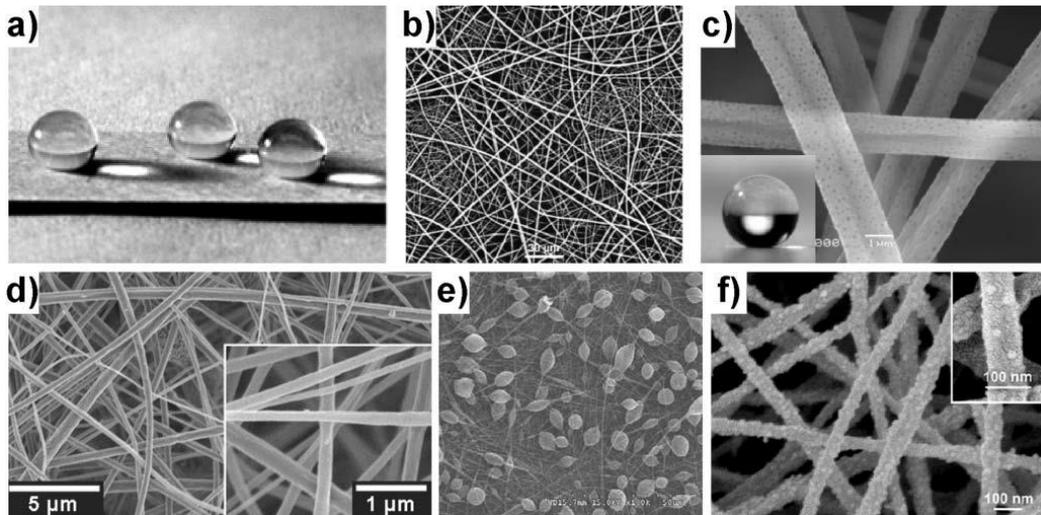


Figure I-6 : Surface super hydrophobes fibreuses, d'après [11] : a) et b) fibres produites par electrospinning, c) fibres fluorés, d) membrane de fibres d'acétate cellulosique, e) et f) assemblage de microbilles et fibres produites par electrospinning.

On retrouve ici la stratégie classiquement mise en œuvre pour accéder à la super hydrophobie : sélectionner un matériau hydrophobe, et le mettre en forme pour qu'il adopte une surface irrégulière, rugueuse. Dans le cas décrit ici, les polymères sont retenus. Ils sont mis en forme pour créer des tissus les plus fins possibles, Figure I-6.

La croissance cristalline est une autre technologie qui permet d'accéder à des revêtements hydrophobes. Ce sont dans ce cas les structures particulières que prennent les oxydes au cours de leur croissance qui sont à l'origine de l'hydrophobie. Celle-ci repose essentiellement sur le caractère irrégulier et rugueux des structures cristallines, Figure I-7. Plusieurs technologies de dépôts sont accessibles, dont le dépôt en phase vapeur [15] et l'oxydation thermique [16].

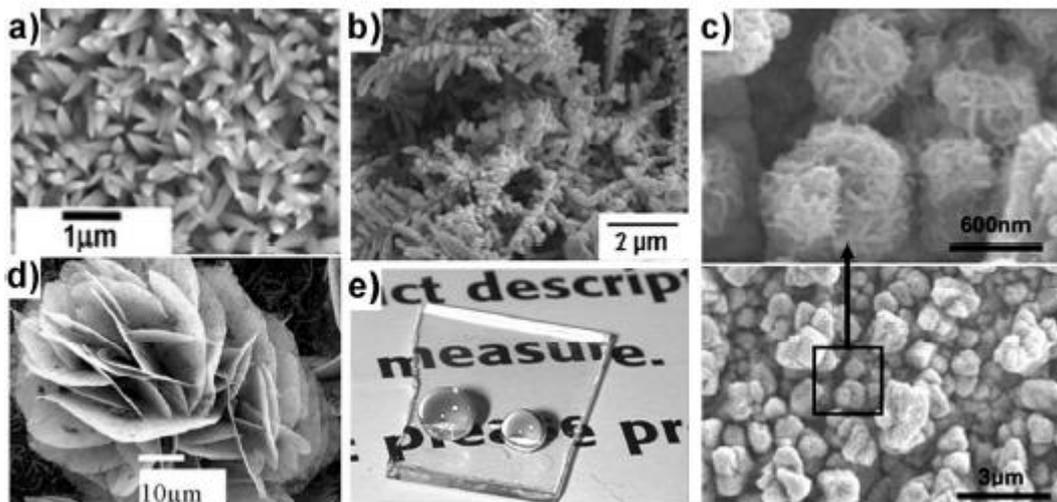


Figure I-7 : surfaces rugueuses produites par croissance cristalline, d'après [11] : a) hydroxyde de cobalt, b) agglomérat d'argent sur substrat silicium, c) sulfure de cuivre, d) oxyde d'étain, e) film transparent d'aluminium – silicium

I.2 Structuration des surfaces et évaporation

En plus des technologies évoquées dans la partie précédente, et qui aboutissent directement à des structures structurées et hydrophobes, d'autres procédés permettent de modifier la structure de surface des matériaux. Cette partie propose une liste et une description des techniques qui aboutissent à la texturation des surfaces via un intermédiaire liquide.

I.2.1 « Meniscus lithography »

Les travaux proposés par Kang et son équipe illustrent le pouvoir de déformation du ménisque et ses conséquences dans le remodelage de surfaces texturées [17]. En intercalant un liquide entre deux surfaces de matériaux, le ménisque à l'interface entre les deux surfaces est capable de remodeler la surface. Il s'agit plus d'un procédé de remodelage que de texturation, puisque les surfaces initiales sont déjà structurées : ce sont des réseaux de piliers obtenus par masquage lors de la polymérisation d'une résine époxy.

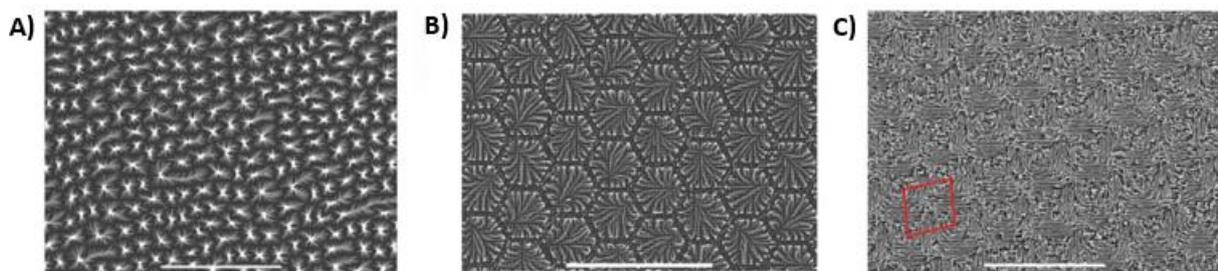


Figure I-8 : structures obtenues après remodelage, d'après [17] : A) évaporation sans masque, B) avec masque en nid d'abeille, C) liquide en sandwich entre deux couches surfaces identiques

Cette technique illustre néanmoins la capacité d'action du ménisque en tant que moteur dans la déformation des matériaux. Les structures obtenues présentent en outre une grande périodicité et sont pérennes, Figure I-8. Pendant le séchage, les contraintes capillaires sont susceptibles de déformer le matériau dans son domaine plastique. La déformation est donc irréversible, la structure se fige et le liquide s'évapore, Figure I-9. Les paramètres de la superposition des deux couches ont un impact sur les motifs terminaux.

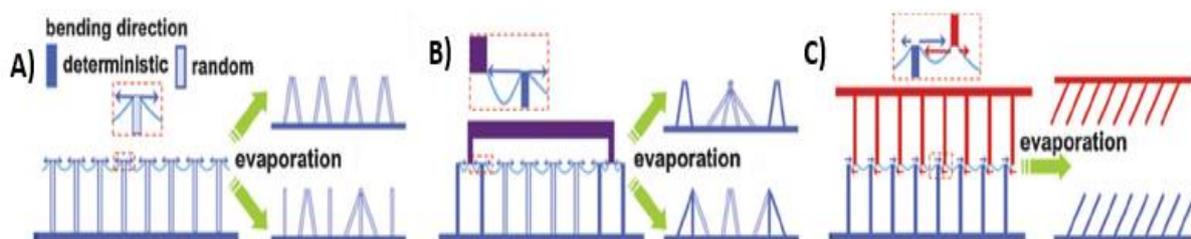


Figure I-9 : superposition, ménisque et déformations induites, d'après [17] : A) évaporation sans masque, B) avec masque en nid d'abeille, C) liquide en sandwich entre deux couches surfaces identiques

I.2.2 Séchage de solutions colloïdales

L'évaporation de suspensions, apparaît comme la méthode la plus simple pour parvenir à la structuration de la surface des matériaux. L'exemple le plus éloquent est celui de la goutte de café, Figure I-10. Les particules viennent préférentiellement s'agglomérer sur son périmètre, portées par les différents flux résultant du mécanisme de séchage [18]. La construction de réseaux est possible, via l'utilisation de procédés plus complexes que le séchage de gouttes [19], [20]. Ainsi des travaux ont rapporté la production de réseaux quadrillés par plusieurs immersions et séchages successifs, Figure I-10.

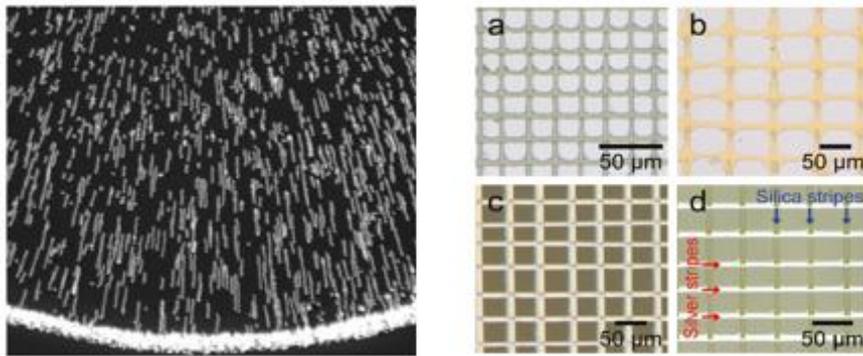


Figure I-10 : Gauche, agglomération des particules contenues dans une solution d'eau, superposition de clichés pour mettre en évidence le mouvement vers le bord, d'après [18], Droite, réseau quadrillé, obtenu par évaporation de solutions colloïdales, d'après [20].

Ce procédé d'auto-assemblage des particules sur la ligne triple air-liquide-substrat au cours du séchage, est difficile à appréhender. Ce constat est lié à la synergie entre la rhéologie des suspensions, leur physico-chimie et les aspects de tension inter faciale, qui s'opère au cours du procédé d'évaporation. L'angle au contact des trois phases gaz, liquide et substrat joue un rôle primordial dans ce procédé, et sa valeur sert d'arbitre pour l'assemblage des particules [21], Figure I-11. Au-delà de 20° , l'agglomération est aléatoire, aucun contrôle n'est possible. Si l'angle est inférieur à 20° , le mécanisme est gouverné par l'évaporation du solvant et les flux induits. Des structures particulières peuvent apparaître.

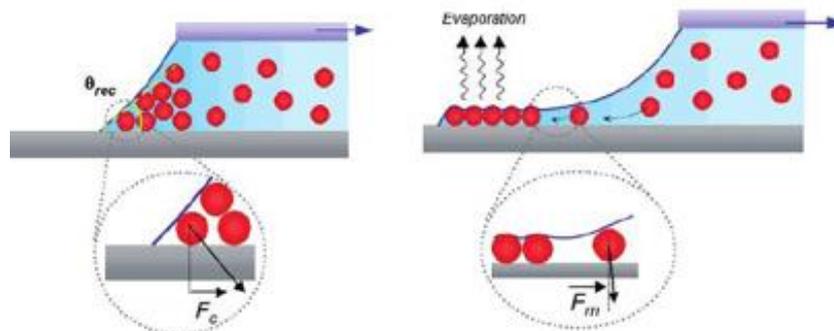


Figure I-11 : Angle de contact et mécanismes d'assemblage des particules, d'après [21], à gauche arrangement aléatoire, à droite assemblage convectif

La partie suivante est entièrement dédiée à l'auto assemblage des particules et aux différents paramètres qui peuvent intervenir dans le contrôle de ce procédé - partie I.3.

I.3 Auto-assemblage par séchage

I.3.1 Séchage et structuration

D'un point de vue chronologique, les études de structures obtenues par dépôts débutent par celles développées avec les gouttes sessiles de fluides complexes. Les travaux se sont ensuite orientés vers l'évaporation en géométries confinées pour obtenir des dépôts plus réguliers, la dernière évolution de ces géométries étant la cellule de Hele-Shaw. D'autres chercheurs se sont tournés vers les dépôts à grande échelle et le développement de méthodes de production en continu. Cet aspect sera développé dans la partie suivante.

I.3.1.1 Gouttes sessiles et couronnes

Les premiers travaux de dépôts étaient relativement exploratoires. L'élaboration de dépôts structurés par évaporation de gouttes a été tentée sur une large gamme de liquides et de substrats. Ainsi des dépôts résiduels en couronnes ont pu être obtenus pour diverses gouttes dont le diamètre variait de 1 mm à 15 cm, par Deegan et son équipe [22]. Ils ont pu démontrer que ces phénomènes de dépôts préférentiels en couronne sont indépendants des conditions expérimentales et que l'existence du phénomène n'est soumis qu'à deux conditions : l'accroche de la ligne de contact au substrat (gouvernée par la qualité de surface du substrat), et que l'évaporation se fasse par les extrémités de la goutte (réduction de la surface offerte).

Il apparaît ensuite que l'évaporation de gouttes sessiles peut mener à un assemblage des particules contenues de façon structurés, comme rapporté dans les travaux de Kunciky [23]. Des dépôts en couronnes de diamètre, épaisseur et forme définies peuvent être obtenus par optimisation de l'angle de contact, de la concentration ou encore de la solution électrolytique. Deux types majeurs de dépôts ont été observés. Des formes convexes ou concaves sont obtenues après évaporation suivant la fraction volumique de particules dans les solutions initiales. La baisse de concentration augmente la mobilité des particules, le dépôt est donc favorisé au voisinage de la ligne de contact ce qui induit une structure concave. L'angle de contact joue aussi un rôle important : les substrats hydrophiles conduisent à un dépôt en couronne alors que les substrats hydrophobes conduisent à un gradient de dépôt concave.

Bhardwaj et son équipe [24], ont orienté leurs travaux sur l'influence du pH sur les dépôts obtenus par l'évaporation de gouttes. Ils ont essayé de décrire en quoi le dépôt est relié à une compétition entre les flux liés à l'évaporation, le transport et les interactions électrostatiques. Le pH est un paramètre crucial puisqu'il gouverne les interactions électrostatiques. Les auteurs ont observés que pour un fort pH les structures obtenues sont en forme de couronnes. Pour un faible pH la structure n'est plus qu'un film. Pour des valeurs intermédiaires elles sont aléatoirement recouvertes, il s'agit du seuil entre interaction et répulsion liées aux forces électrostatiques et de Van der Waals. Un diagramme de phase,

basé sur la comparaison de l'origine de la vitesse d'évaporation, a ainsi été réalisé pour prédire les dépôts et les flux associés, Figure I-12.

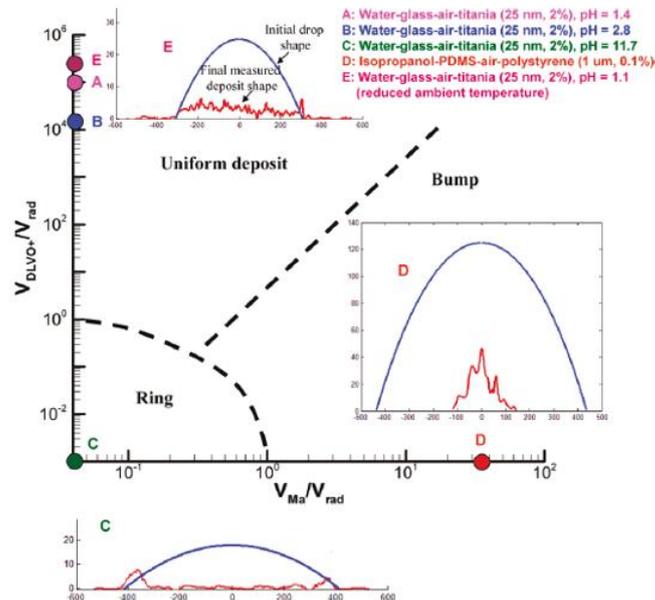


Figure I-12 : diagramme de phase, assemblage de nanoparticules contenues dans une goutte d'après Bhardwaj [24]. Le diagramme est construit à partir des vitesses caractéristiques : V_{RAD} , vitesse maximal d'évaporation, V_{DLVO} vitesse due aux forces d'attraction, V_{Ma} reliée au flux de Marangoni.

Une étude menée par Morales, concernant les effets des surfactants sur le dépôt obtenu depuis une goutte [25], montre que la présence de surfactant réduit la tension de surface de la goutte. Le surfactant joue sur la dynamique de la ligne de contact. Les trois régimes : glissement, accrochage et « stick-slip motion » ne sont observés que lorsqu'il y a présence de surfactant dans la solution initiale. Une réduction des coefficients de friction est également observée avec l'augmentation de surfactant dans la solution. Les auteurs ont également montré que la morphologie du dépôt est affectée par la concentration en surfactant : il passe d'un dépôt amorphe à un dépôt en forme de couronne, puis à un dépôt en cercles concentriques pour de haute concentration. Le surfactant semble être capable de contrôler les dépôts, mais ces changements sont en réalité dus à des modifications simultanées des propriétés physiques du fluide, dont la présence de surfactant est responsable. La décomposition de chacun de ces phénomènes est un travail complexe et qui reste à étudier.

I.3.1.2 Dépôts périodiques

L'étape suivante concerne les dépôts plus complexes que les structures en couronnes. L'évaporation de goutte en géométrie confinée conduit à des dépôts de rayures, comme présenté dans les travaux de Lin [26]. L'évaporation d'une goutte coincée entre deux cylindres, a conduit à la création d'un pont capillaire, Figure I-13. Ces conditions spéciales ont permis d'obtenir de remarquables cercles concentriques composés par une centaine de cercles de hauteur constante et régulièrement espacés. Cependant ces résultats n'ont pas pu être reproduits en n'utilisant qu'un seul cylindre, le phénomène requiert donc que l'évaporation se produise en géométrie confinée.

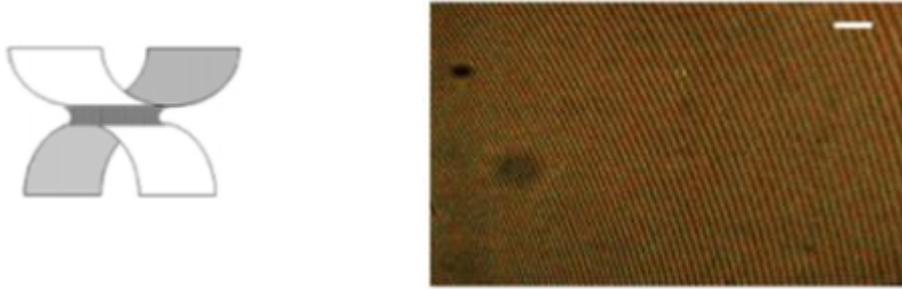


Figure I-13 :travaux de Z.Lin [26] : schéma des cylindres utilisés par Z.Lin (gauche), motifs concentriques obtenus (droite).

Ghosh et son équipe ont étudié le lent retrait d'une plaque verticale immergée dans une suspension de particules de polymères [27]. Ils ont observé après séchage une structure périodique composée de rayures issues de la ligne de contact et dont l'écart et la largeur dépendent de cette vitesse de retrait. Il apparaît une vitesse critique de dépôt pour le procédé. Sous le seuil critique, l'angle de contact dynamique entre solution et substrat est réduit à une valeur suffisamment basse, qu'un film peut être créé. Au-delà, un dépôt structuré est obtenu. Un mécanisme de dépôt est proposé. D'abord, un film de liquide est entraîné sous le ménisque. Les particules trop grosses pour entrer dans le film s'accumulent alors dans la région de transition entre le film et le ménisque. Le fluide s'évapore puis le film est entraîné une nouvelle fois et le processus se poursuit.

Watanabe et son équipe ont essayé d'isoler les paramètres qui jouent sur les dépôts de rayures [28]. Ils ont montré que la largeur des rayures est reliée à la concentration en particules, la tension de surface et la vitesse de retrait du substrat. L'espacement est dû au type de substrat utilisé ainsi qu'à ses paramètres de surface mais aussi à l'épaisseur du dépôt lui-même. Une forte relation est observée entre l'espacement et la largeur des lignes du dépôt. Les conditions d'évaporation n'ont aucun effet sur la structure (espacement et largeur) des dépôts, ce qui fait suggérer aux auteurs que ces paramètres peuvent être utilisés pour contrôler la vitesse du procédé de dépôt.

I.3.1.3 Ascension capillaire

Plusieurs travaux ont été conduits sur des cellules de Hele-Shaw, avec lesquels un pont capillaire est établi entre deux parois, Figure I-14. Ce procédé permet le contrôle de la vitesse d'évaporation et de quantifier ces effets. Il permet entre outre d'observer les effets de la vitesse d'évaporation et de la vitesse de déplacement de la ligne de contact séparément.

Avec ce système, Jing et son équipe ont étudié l'épaisseur des lignes déposées [29]. Ils ont montré que la hauteur du dépôt augmente avec la vitesse d'évaporation, et que l'épaisseur augmente elle, avec la concentration en particules. Ils ont en outre montré que pour des nombres de capillarité faible (ce qui correspond à une faible vitesse de retrait du substrat), l'épaisseur est indépendante du système étudié, et n'est que fonction de la concentration. Le nombre de capillarité est donné par :

$$Ca = \frac{\eta V_0}{\gamma} \quad (\text{éq I.3})$$

Dans lequel, η est la viscosité dynamique, γ la tension de surface et V_0 la vitesse de retrait du substrat.

Concernant le mécanisme d'agglomération et de séchage, trois régimes sont observés pour la création des films [29]. Ils sont gouvernés par la vitesse de la ligne de contact lors de son retrait. Par ordre de vitesse croissante sont observés : un régime dit d'évaporation, un régime de transition et le régime de Landau-Levich. La mobilité des particules lors de leur agglomération met en jeu plusieurs phénomènes physiques. Chacun de ses régimes se caractérise par la prédominance d'un phénomène sur les autres.

Le premier régime est dit d'évaporation, il correspond aux faibles vitesses de déplacement de la ligne triple. Le transport des particules vers le ménisque est lié à l'évaporation du solvant. C'est l'advection induite qui amène les particules à se regrouper dans la zone extrême du ménisque. En augmentant la vitesse, l'advection voit sa dominance s'équilibrer avec les forces visqueuses. Pour ces deux régimes l'épaisseur du film et la vitesse de déplacement du substrat sont liés. Pour des vitesses supérieures, l'épaisseur du film n'a plus de liens avec la vitesse de retrait de la ligne triple. C'est la vitesse d'entraînement du substrat qui gouverne l'épaisseur : jusqu'à un certain seuil, plus elle sera grande et plus le film sera épais. Il s'agit du régime de Landau-Levich.

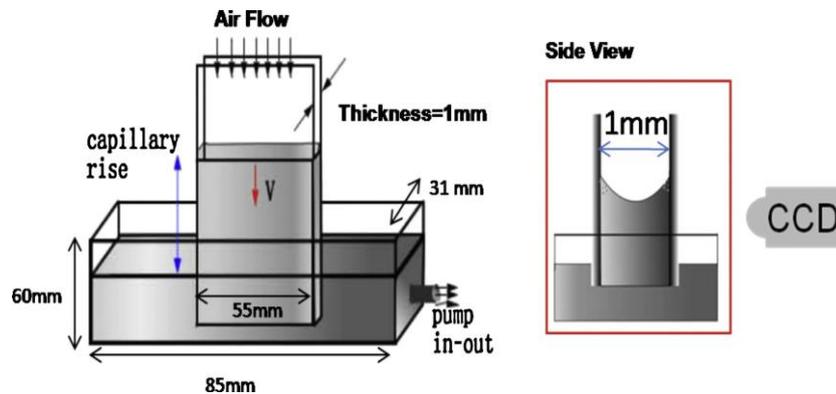


Figure I-14 : Hele-Shaw cell, source Ching Hsueh [19]

D'autres investigations ont été conduites sur les structures périodiques qui peuvent être obtenues via l'ascension capillaire. Le mouvement particulier de la ligne de contact par à-coups, dit « stick-slip motion », est responsable de la structuration du film en réseaux de lignes parallèles [30]. Il apparaît que la vitesse de la ligne triple lorsqu'elle se retire à un impact direct sur la morphologie du film obtenu après le séchage.

L'équipe de Bodiguel distingue trois comportements. Dans leur travail, ils augmentent la vitesse jusqu'à 1 mm/s. Pour les faibles vitesses, inférieures à 1 $\mu\text{m/s}$ la ligne aura tendance à subir des à-coups très marqués. Ce mouvement particulier se traduit par un réseau très régulier de lignes, toutes parallèles à la ligne de contact. Entre ses zones de dépôt la surface est libre de toute particule. Augmenter la vitesse conduit à des dépôts moins marqués. La ligne se déplace plus régulièrement, les à-coups ont moins d'amplitude. Ils se traduisent par

des lignes de dépôts moins hautes et une longueur d'onde plus réduite. Pour les fortes vitesses expérimentées par les auteurs, la ligne de contact se déplace régulièrement, les à-coups sont inexistantes. Le dépôt devient anisotrope et le film homogène.

Toujours selon les auteurs précédents, la variation de la force responsable de l'accrochage de la ligne de contact est observée, comme étant périodique pour les suspensions étudiées. Cependant aucune variation n'est observée dans le cas de l'eau pure, ce qui met en avant le rôle des interactions entre la ligne de dépôts et les particules dans ce déplacement caractéristique. L'influence de la vitesse de la ligne de dépôt sur le temps d'accroche semble pouvoir être utilisée pour contrôler l'espacement et les largeurs des lignes déposées.

I.3.1.4 Optimisation des dépôts réalisés par ascension capillaire

La thèse de Ching Hsueh, « Drying of Complex fluids near the contact line : experiments and numerics », présentée en 2012, est dédiée à l'étude des dépôts structurés produits par des suspensions colloïdales et des solutions de polymères évaporées dans une cellule de Hele-Shaw. Les résultats suivants sont extraits d'une des publications issues de sa thèse [19].

Les expériences conduites sur les suspensions colloïdales de silice et les solutions de polyacrylamides ont permis l'observation de dépôts structurés en rayures sur les surfaces, après le séchage. Ces structures dues au mouvement de la ligne de contact « stick-slip motion » sont parallèles à la ligne triple du front de séchage (air-solution-substrat).

Dans ce travail, l'effet du pH sur la qualité du dépôt est observé : les variations de pH ont des répercussions sur les interactions électrostatiques, affectant ensuite la morphologie du dépôt final. Pour des valeurs élevées de pH, les dépôts observés sont plus réguliers, symétriques et les lignes sont plus espacées. Le rapport entre vitesse de glissement (« slip ») et vitesse d'accrochage (« stick ») du déplacement de la ligne triple de séchage est lui aussi affecté : il décroît lorsque le pH augmente. Le rapport entre le retrait et l'accrochage a également été observé comme indépendant de la vitesse de mouvement du substrat.

L'essentiel de ces conclusions sont issues de l'analyse des suspensions colloïdales de Silice, puisque la solution de polymère a donné des dépôts plus délicats à observer. Les dépôts issus de polymères en conditions normales d'évaporation, étaient ainsi de plus petite taille et donc plus difficiles à caractériser. Des améliorations en termes de vitesse d'évaporation et d'optimisation de la concentration en particules sont nécessaires pour obtenir de meilleurs dépôts. Dans ce travail, des résultats prometteurs sont présentés : le pH pourrait permettre de gérer la forme de dépôts notamment. Cependant le procédé de dépôt est vraiment long (le faible nombre de capillarité met en jeu de très faibles vitesses).

I.3.2 Paramètres influençant les dépôts

I.3.2.1 Particules

De nombreuses particules peuvent être utilisées pour produire des surfaces structurées par dépôt. Les travaux exploratoires de Deegan et son équipe concernant le dépôt de gouttelettes [22] montrent que les phénomènes de dépôts préférentiels sont indépendants des conditions expérimentales. Il a également montré que les phénomènes de dépôts pouvait être prédits sans connaître l'exacte nature chimique du substrat, du solvant ou encore des particules, l'essentiel étant de considérer les phénomènes de transport de particules [18]. En effet, des dépôts en couronne ont été formés à la fois avec des petites gouttes de 1 mm de diamètre et avec d'autres plus grosses, allant jusqu'à 15 cm.

Les dépôts ont été réalisés sur une large variété de substrats (verre, métaux, Téflon, céramiques, silicium) et avec une grande palette de particules organiques ou minérales de diamètres différents. De nombreux solvants ont été utilisés pour disperser ces particules (acétone, méthanol, toluène, éthanol ou eau). Le phénomène de dépôt par évaporation semble être un procédé générique, comme confirmé par Bodiguel et son équipe qui ont étudiés le dépôt de solutions de particules de silice, polymère, nanotubes de carbone ou encore biomolécules avec une cellule de Hele-Shaw [30]. Classiquement, les études sont conduites sur deux types de particules : minérales ou organiques.

Les particules minérales les plus classiques sont les suspensions colloïdales de silices dispersées dans l'eau, des résultats satisfaisants ont été observés pour une grande variété de diamètres. Ainsi, des dépôts ont été obtenus avec une cellule de Hele-Shaw pour des particules allant de 2,6 à 76 nm de diamètre [30], des plaques de verre ont été immergées dans des suspensions contenant des particules de 123 nm de diamètre [28]. Plus récemment, Mino appliqua son procédé de dépôts auto-assemblés en deux étapes [20] sur des particules de silice d'un diamètre allant de 45 à 270 nm, mais aussi à des particules de très petites tailles (10 à 15 nm). Des nanoparticules d'argent ont également été étudiées pour produire un réseau bidimensionnel avec des particules de silice, dans un procédé en deux étapes [31]. Des recherches ont également été entreprises avec des particules de titane lors d'études de gouttes sessiles [24].

Concernant les particules organiques, d'intéressants résultats ont été obtenus avec des sphères de polystyrène ayant un diamètre de l'ordre du micromètre, dans le cadre de travaux de séchage de goutte sessiles. Des méthodes de dépôts par « dip coating » ont été étudiées par Ghosh [27] avec des particules de polystyrène fonctionnalisées (groupement amide). Morales et son équipe a lui étudié le séchage de gouttes contenant des sphères de polystyrène fonctionnalisées (par des groupements carboxylates) [25].

Les premières expériences d'évaporation en géométrie confinée ont été conduites sur des polymères conjugués : poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] [26].

D'autres expériences ont été conduites sur du polyacrylamide dissous dans de l'eau, mais les résultats en terme de qualité de dépôt, se sont avérés moins bons que ceux obtenus avec des particules de silice, à température ambiante [19] [29]. Ces résultats suggèrent de changer les conditions d'évaporations, en augmentant par exemple la température ou en modifiant l'humidité.

Des procédés de dépôts prometteurs ont été développés avec une solution de PPMA dissous dans du toluène. Le procédé de production continu développé par Park [32], ou encore l'évaporation en géométrie confinée de Kwon [33] permettant l'obtention de masques utilisables en photolithographie, sont les meilleurs exemples. Substituer l'eau par des solvants organiques comme l'éthanol ou le toluène semble être une solution prometteuse pour augmenter la vitesse des procédés en agissant sur le facteur vitesse d'évaporation du solvant, comme relaté par Sakamoto [34].

La forme des particules est également un facteur important. Il est recommandé d'utiliser des particules sphériques. Les travaux menés par Yunker [35] montrent que l'utilisation de particules ellipsoïdes conduit à des films parfaitement homogènes. La forme allongée de ces particules empêche leur mouvement. Les particules ne peuvent pas rejoindre le front de séchage et s'y accumuler à mesure que le liquide s'évapore. Elles forment ainsi un film de dépôt homogène. L'ajout de particules ellipsoïdes est ainsi vu comme une façon de limiter, voire d'inhiber la formation de couronne (ou « coffee stain effect »), sans modification des paramètres physico chimiques de la solution.

Un intéressant travail a été réalisé par Meijer et son équipe, qui ont réussi à produire des films continus ordonnés à partir de cubes de silice [36]. Cette étude est digne d'intérêt à plusieurs titres. D'abord la méthode de synthèse des particules est originale car les cubes d'environ 750 nm de côtés utilisés ici sont des composites. En effet, il s'agit de cubes d'hématite enrobée d'une couche de silice, voir figure I-15. Ensuite, le film qui est obtenu sur le substrat placé verticalement lors de l'évaporation de la solution, possède une structure ordonnée : les cubes se regroupent de façon hexagonale ou cubique, Figure I-19. Finalement l'orientation des cubes et leur structure est indépendante de la direction de croissance du film, elle dépend du voisinage proche de chaque cube.

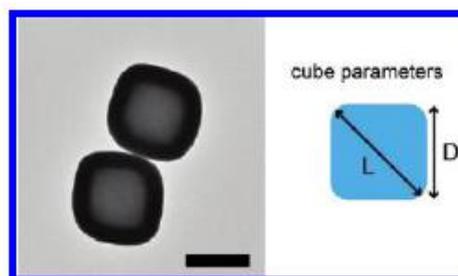


Figure I-15 : particules de silice (hématite enrobée) synthétisées par Meijer [25]

Une piste intéressante pourrait être d'utiliser des particules hybrides, comme celles synthétisées par Parvole et ses collaborateurs [37]. Ils ont en effet réussi à synthétiser par une polymérisation en émulsion, des particules anisotropiques composées d'un nodule de polymère (PMMA ou polystyrène) attaché à une particule de silice. Cette synthèse est rendue possible par la concentration des radicaux nécessaires à l'initiation de la polymérisation sur la surface des sphères de silice. Les combinaisons de particules obtenues, Figure I-16, ne sont pas de forme ellipsoïdale comme celles utilisées par Yunker [35], on peut donc s'attendre à un comportement différent de l'inhibition du procédé de dépôt dont les ellipses sont responsables.

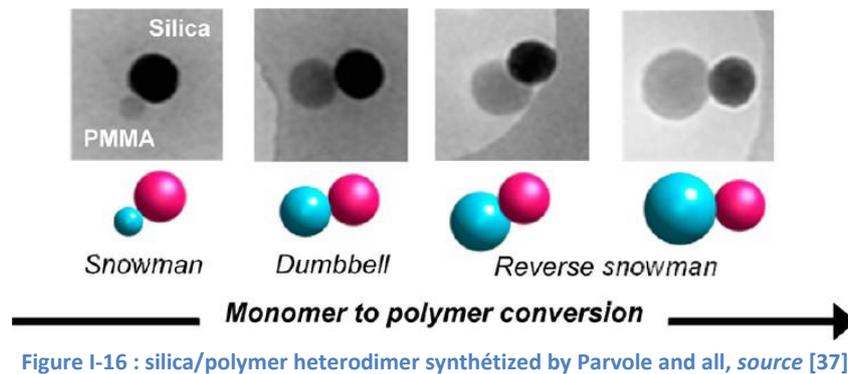


Figure I-16 : silica/polymer heterodimer synthétized by Parvole and all, source [37]

I.3.2.2 Paramètres physico chimiques

La concentration en particules est connue pour avoir un effet sur la forme des dépôts obtenus par évaporation de solutions : plus elle est forte, plus l'épaisseur et la largeur des dépôts seront grands. Toutefois, la concentration n'affecte pas l'espacement entre les motifs obtenus [28][29]. Kunciky et son équipe ont également observé une forte influence de la fraction volumique en particules sur les dépôts obtenus [23]. En étudiant des gouttes sessiles, ils ont montré que la forme du dépôt final, concave ou convexe peut être choisie en optimisant la fraction volumique de particules, puisque un excès de solvant implique un déplacement des particules plus aisé. La concentration apparaît aussi comme un paramètre critique pour les procédés de dépôts par évaporation développés dans la seconde partie. Ainsi, dans le montage proposé par Sakamoto [34], l'optimisation de la concentration et de l'intervalle de déplacement du substrat est indispensable pour envisager la création d'un dépôt.

Le pH est un autre paramètre clé puisqu'il gouverne les interactions entre particules. Concernant les dépôts issus de gouttes, le pH des solutions a une influence indéniable sur la forme finale. Bharwaj et son équipe ont observé qu'en augmentant le pH, le dépôt final change de forme, passant d'une couronne sans particules au centre, à un film dans lequel les particules sont arbitrairement réparties, et pour finir un film dont l'épaisseur est plus faible en périphérie [24]. Ces différences morphologiques s'expliquent par un seuil de pH, à partir duquel les forces considérées dans la théorie DLVO (électrostatiques et Van der Waals) s'inversent, d'attraction vers répulsion. Cette relation est aussi observée by Hsueh et son

équipe [19], lors d'évaporations réalisées en cellules de Hele-Shaw. Ils ont montré que les variations de pH impliquent un changement dans les interactions qui affectent la morphologie, conduisant à des dépôts de meilleure qualité, plus symétriques et dont l'écart entre les lignes augmente en même temps que le pH.

L'effet des surfactants sur les dépôts issus de l'évaporation de suspensions colloïdales a été investigué par Morales [25]. Comme pour les effets du pH, un changement de morphologie est observé. En présence d'une concentration croissante de surfactant, les dépôts obtenus passent de dépôts amorphes, à des couronnes, et finalement des cercles concentriques sont observés. L'augmentation de la quantité de surfactant joue sur les coefficients de frottement, les micelles ayant un rôle de lubrifiant entre les particules. La dynamique de la ligne de contact n'est soumise au régime caractéristique de glissement-accrochage (« stick-slip motion ») que si une quantité minimale de surfactant est présente en solution. L'addition de surfactant est ainsi susceptible de contrôler les motifs issus de l'évaporation des gouttes, mais cette méthode est limitée car elle induit des changements simultanés dans les propriétés de la solution.

I.3.2.3 Paramètres propres aux procédés

La vitesse d'évaporation n'est pas connue pour avoir un effet significatif sur la forme finale des dépôts. Watanabe et son équipe ont montré que multiplier par dix la vitesse d'évaporation n'affectait en rien l'espacement, ni l'épaisseur des dépôts obtenus [28]. Cependant, Jing a pu montrer qu'une augmentation de vitesse pouvait avoir comme conséquence d'augmenter la hauteur des lignes déposées [29].

Dans les systèmes plus complexes que la simple immersion de plaques dans un liquide ou l'évaporation de gouttes, les paramètres comme la vitesse de retrait du substrat ou encore la vitesse du front de séchage sont pertinents à observer.

Les effets produits par la vitesse de retrait du substrat ont été observés par Ghosh et son équipe, avec un système de dépôt vertical par dip-coating [27]. Ils ont montré qu'il existe une vitesse de transition pour le retrait du substrat. En dessous de cette vitesse, des lignes larges et bien espacées sont formées. La largeur et l'épaisseur de ces lignes se réduit en augmentant la vitesse. Dans ce régime, la force qui gouverne le comportement du ménisque est la gravité. Au régime de transition, la largeur des lignes déposées devient plus étroite et indépendante de la vitesse de retrait. Au-dessus de cette vitesse de transition, la dynamique de la ligne de contact est si faible qu'un film homogène est déposé.

La vitesse de déplacement de la ligne de contact présente trois régimes, pour lesquels le transport des particules est assuré par des formes différentes, comme indiqué par Jing [29]. Le premier régime apparaît à faible vitesse, ce régime est dit d'évaporation : le transport des particules dans le ménisque est dû à l'advection, la diffusion est de second ordre. Lorsque la

vitesse est plus importante, apparaît un régime de transition, caractérisé par un plateau. Augmenter encore la vitesse conduit au régime de Landau-Levich, dans lequel les phénomènes de transport sont dominés par les forces visqueuses. Ces trois régimes conduisent à des dépôts finaux différents. En augmentant la vitesse, ils passent de lignes parallèles, dues au mécanisme de déplacement de la ligne de contact, à des lignes plus petites pour finalement arriver à des films homogènes. Ces observations ont été faites par Bodiguel et son équipe [30], en variant la vitesse de la ligne de contact par le contrôle du niveau de liquide à l'aide d'une seringue, lors d'expériences d'évaporation en cellules de Hele-Shaw.

I.4 Dispositifs expérimentaux de séchage

Nombreux sont les travaux contemporains qui concernent les méthodes d'auto-assemblage de matériaux par convection. Développer des surfaces structurées réalisées sans masque, ouvre la porte à de nouvelles applications. Ainsi, le dépôt à grande échelle de particules pour obtenir des surfaces structurées apparaît possible, tout en s'affranchissant de l'étape préliminaire de modification de la surface du substrat (chimique ou topographique). Plusieurs procédés de dépôts expérimentaux ont été étudiés, les principales différences techniques concernent la position du substrat (immergé verticalement dans le liquide, ou simplement à plat sur un tapis roulant), ou le type de manipulations faites durant le procédé (retrait du substrat, contrôle du niveau de liquide, dépôt de gouttes). Ils seront rangés dans la suite de ce document par catégories.

I.4.1 Substrat immergé dans une solution

La technique la plus simple est celle proposée par Mino et son équipe [20]. Il s'agit de l'évaporation de suspensions colloïdales minérales sur une plaque de verre immergée verticalement. Une fois dans le bain de liquide, aucune intervention n'est faite sur le procédé jusqu'à la fin de l'évaporation. Dans ce travail, le substrat est immergé deux fois afin d'obtenir un réseau de lignes perpendiculaires entre elle, Figure I-17. Le procédé se déroule pendant 17 heures à 60°C, et permet de couvrir une plaque de 2 cm². Malgré l'importante durée du procédé de dépôt et l'impossibilité de contrôler l'espacement ou encore la largeur des motifs, les résultats en terme de qualité et régularité sont bons. Il peut en outre être utilisé avec une large gamme de tailles de particules, mais seulement les particules minérales ont été étudiées.

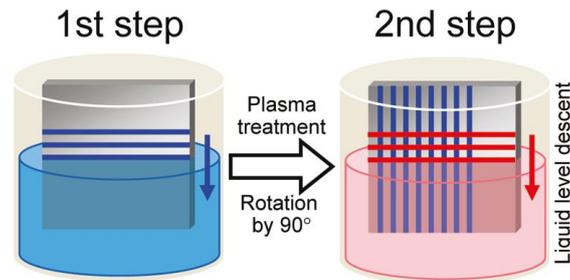


Figure I-17: two step convective self assembly, source Mino [20]

Les mêmes auteurs ont ensuite amélioré leur procédé en manipulant le niveau de liquide en cours de procédé, pour modifier le réseau de lignes déposées [31]. Cette technique permet de produire un réseau de lignes comprenant différentes périodes, qui ne peut pas être obtenu avec un auto-assemblage par convection conventionnel. Avec les méthodes d'évaporations classiques, la largeur, la hauteur et la période des lignes sont principalement gouvernées par les caractéristiques de la solution elle-même. La marge de manœuvre de l'opérateur est très réduite. La méthode de manipulation du liquide est basée sur une opération de pompage périodique de la suspension colloïdale, Figure I-18.

Des périodes d'aspiration et de pauses se succèdent, agissant ainsi sur la largeur et l'espacement, Figure I-18. Ce procédé est applicable à une large palette de substrats : hydrophobes à partiellement mouillés. Cependant comme pour les autres méthodes d'évaporation, l'opérateur n'a pas accès à la vitesse d'évaporation, qui est ici d'environ $0,3\mu\text{m/s}$ à 60°C et conduit à un procédé relativement long. Les auteurs suggèrent ainsi d'augmenter la température générale durant l'évaporation pour augmenter la vitesse de croissance du dépôt et ainsi améliorer globalement la vitesse du procédé.

D'un point de vue technologique les travaux réalisés par Meijer et son équipe sont assez semblables dans le sens où c'est la technique de l'immersion du substrat verticalement dans le liquide qui est utilisé [36]. Même si les motifs obtenus sont radicalement différents, puisque on ne parle plus de dépôts de lignes mais d'organisation de particules en structure cubique ou hexagonale.

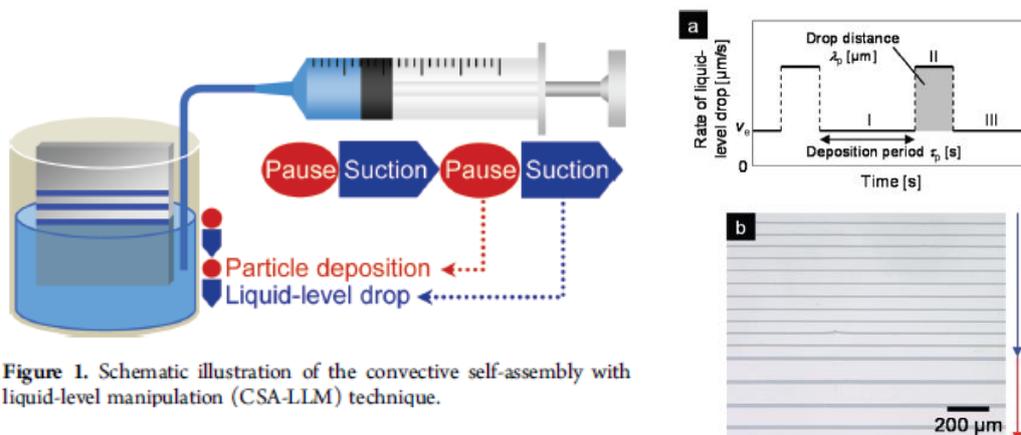


Figure I. Schematic illustration of the convective self-assembly with liquid-level manipulation (CSA-LLM) technique.

Figure I-18 : Travaux de Mino [31] : schéma du dispositif de manipulation du niveau de liquide (Gauche), motifs obtenus (Droite)

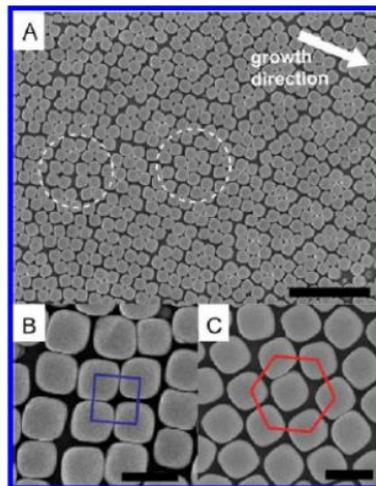


Figure I-19 : images MEB des assemblages de particules issues des travaux de Meijer [13]

Le procédé utilisé est assez original et les résultats particulièrement intéressants. D'abord le substrat n'est pas strictement immergé à la verticale, un angle de 30° est observé entre ce dernier et la surface de la solution. Bien que ce ne soit pas le sujet de l'étude, un phénomène d'ancrage glissement (« stick-slip motion ») de la ligne de contact conduit à un film de structure périodique dans la zone où le substrat et les parois du contenant de la solution se rapprochent. Cette observation vient confirmer le rôle du ménisque dans le mécanisme de dépôt par « stick-slip motion ». Concernant le procédé d'évaporation, deux variantes ont été utilisées, comme rapporté en Figure I-20.

Le premier système consiste à placer la solution contenant le substrat dans un four porté à $50 - 70^\circ\text{C}$ pendant 24h. Il est évident que la vitesse nécessaire à l'évaporation est plus rapide lorsque l'on augmente la température, mais les auteurs n'ont pas remarqué d'amélioration de l'homogénéité du film ni de sa qualité. La tendance étant plutôt au contraire. Il y a conflit entre les phénomènes de sédimentation des particules de silice et l'adhésion des particules sur le substrat. Plus on augmente la température et plus c'est la sédimentation qui l'emporte, l'évaporation n'a plus le temps de s'accomplir et d'assembler les particules convenablement sur le substrat.

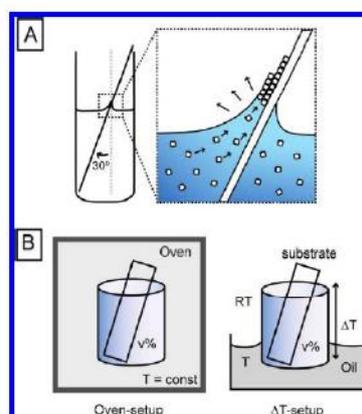


Figure I-20 : schéma du montage de dépôt par immersion verticale (B) et des procédés d'évaporation four et gradient de température sur bain de liquide chauffant (B), source Meijer [36]

Avec le second dispositif, la solution qui contient le substrat est placée sur un bain d'huile chauffé à 60°C. La solution étant initialement à température ambiante, un gradient de température d'environ 5°C sur la hauteur du substrat (2,5 cm) s'établit. Ce gradient permet de limiter le phénomène de sédimentation et conduit ainsi à des films de bien meilleure qualité.

I.4.2 Mouvement du substrat

Dans l'étude proposée par Sakamoto, le dépôt de particules au cours de l'évaporation et la structure qu'y est produite reposent sur le mouvement du substrat [34]. Les surfaces structurées en lignes sont fabriquées par une succession de dépôts puis déplacements contrôlés du substrat vers une nouvelle position, Figure I-21. Les particules de silices sont déposées par les flux convectifs lors des phases d'arrêt, puis le substrat bouge vers une autre position sélectionnée, à une vitesse constante de quelques mm/s.

Les résultats montrent que ce procédé dépend fortement de la combinaison entre la concentration en particule et la distance entre deux positions du substrat. Il apparaît ensuite que la largeur des lignes augmente avec la concentration en particules, et que cette même largeur augmente lorsque la distance entre deux positions du substrat diminue. Dans ce procédé la mouillabilité semble être un paramètre clé. En effet, comme présenté en figure I-21, quand l'angle de contact diminue, les forces prédominantes dans le ménisque changent de verticales à horizontales. Si l'angle de contact est trop grand, il ne peut pas y avoir de dépôt.

Les auteurs ont appliqué ce procédé à des substrats de verre et de PET hydrophobes, et avec de l'eau ou de l'éthanol comme solvant. L'emploi d'éthanol semble être une réelle amélioration, parce qu'il réduit la présence de défauts dans le dépôt final, dus à la faible tension de surface et à l'angle de contact. Et puisque l'évaporation de l'éthanol est plus rapide que celle de l'eau, la vitesse globale du procédé est améliorée.

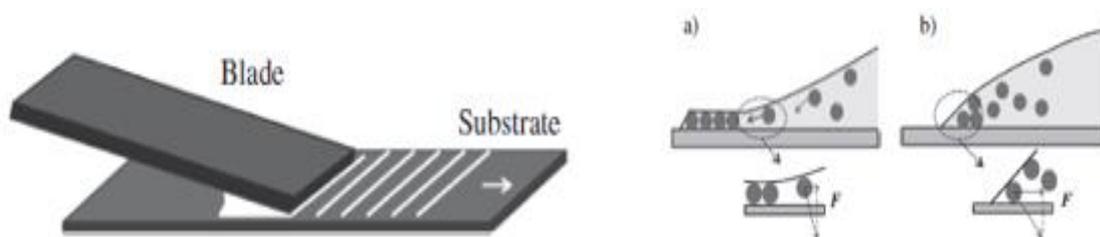
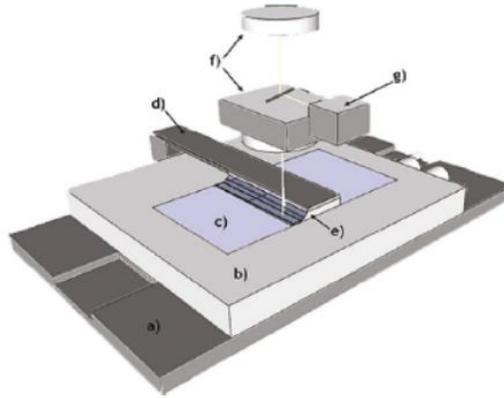


Figure I-21 : Travaux de Sakamoto [34], schéma du procédé blade-coating (Gauche), mécanisme d'auto assemblage convectif des particules, suivant l'angle de contact (Droite)

Le procédé proposé par Born et son équipe est des plus complet [38], puisque la hauteur de la racle peut être réglée, ainsi que le déplacement du substrat. Le dépôt est en outre suivi en temps réel par dispositif de microscopie interférentiel sur lequel est intégré le montage expérimental. Ce dispositif est présenté en Figure I-22. Cependant cette étude n'a pas conduit à la fabrication de dépôts structurés, l'objectif étant d'étudier les changements de géométrie

du ménisque en fonction des paramètres de vitesse de déplacement du substrat et de hauteur de l'ouverture, pour l'obtention de films uniformes. Il s'agit, à ma connaissance, du dispositif le plus évolué pour conduire des investigations sur les dépôts de film de particules, c'est surtout un procédé continu, le substrat ne marque pas de pause, comme c'est le cas pour les dispositifs précédemment cités.



Experimental setup. A linear stage with stepper motor (a) moves a temperature-controlled sample holder (b) on which the substrate (c) is clamped under a blade (d) which holds the suspension reservoir (e). The process is observed using a light microscope with CCD camera (f) under the illumination of a blue LED (g).

Figure I-22 : dispositif proposé par Born pour l'étude du ménisque pendant le dépôt par évaporation [38]

En termes d'évolution, le dispositif le plus développé est celui proposé par Malaquin et son équipe [21]. Pour étudier le déplacement des particules lors d'assemblages par convection ou par capillarité, les auteurs utilisent un dispositif très complet. Il permet d'observer in situ l'évolution de l'angle de contact via une caméra, et l'assemblage des particules donnant naissance au dépôt, grâce à un microscope. Le substrat est mis en mouvement par une table motorisée, sur laquelle est adapté un élément de Peltier qui permet de chauffer le substrat. Les auteurs accèdent ainsi à la température, qui est vue comme un paramètre permettant de contrôler le déroulement du procédé d'assemblage. Un schéma du dispositif est présenté plus bas, Figure I-23.

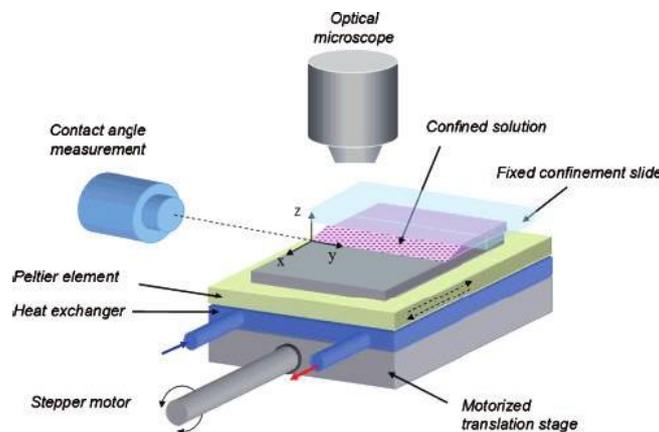
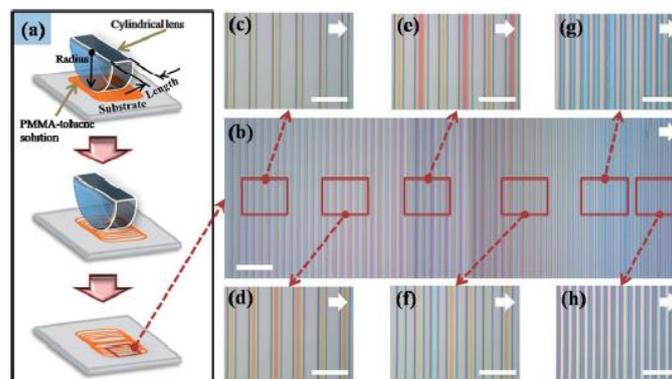


Figure I-23 : dispositif d'observation in situ d'angle de contact et assemblage des particules, proposé par Malaquin [21]

I.4.3 Géométrie confinée

Travaillant sur le concept d'évaporation en géométrie confinée, Kwon et son équipe [33], proposent une méthode pour obtenir des dépôts de ligne issus de suspensions polymères. Ces dépôts, traités ensuite par plasma pour améliorer la qualité de surface des bords, sont ensuite susceptibles d'être utilisés comme masque de photolithographie, pour l'industrie des capteurs optiques.

Ce procédé est basé sur l'évaporation d'une solution de polyméthacrylate de méthyle dissout dans du toluène. La solution est piégée entre le substrat et un cylindre, Figure I-24. Au cours de l'évaporation, la ligne de contact se déplace selon un mécanisme de « stick-slip motion », qui conduit à l'obtention d'un dépôt ordonné.



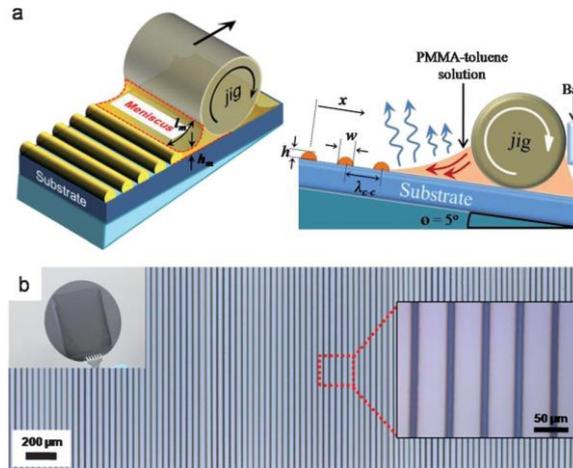
(a) Schematic diagram of the formation procedure of self-assembled PMMA for the stripe patterns and an optical microscopy image ((b)–(h)) of the patterns formed from the outermost to the innermost stripe patterns. The white arrows on the upper right in each image mark the direction of the motion of the solution front. The scale bars of (b) and ((c)–(h)) are 200 and 50 μm , respectively.

Figure I-24 : process of suspension in constrain geometry, source Kwon [33]

Du fait de cette géométrie spéciale, une courbe aplaniée, l'espacement entre les lignes n'est pas constant, il diminue plus l'on s'éloigne du centre du cylindre. L'épaisseur et la largeur des lignes déposées sont aussi affectées par la proximité avec le centre. Chacune diminue lorsque la ligne de contact se rapproche du centre.

Ce procédé n'est pas continu, puisqu'il nécessite d'insérer une goutte dans le dispositif, puis de retirer le cylindre à la fin. La vitesse est, comme pour les autres procédés, limitée par celle de l'évaporation naturelle.

Park et son équipe ont proposé une méthode de dépôt, permettant d'envisager une production à grande échelle de dépôts de lignes de particules polymères [32]. Ce procédé est basé sur la rotation d'un cylindre de 24 mm de diamètre, placé sur le substrat, lui-même incliné de 5 degré, comme décrit en Figure I-25.



La vitesse de rotation du rouleau affecte la forme du ménisque durant l'évaporation. Ainsi les auteurs montrent qu'en augmentant la vitesse de rotation la largeur et la hauteur des lignes déposées se réduit, de même que l'écart entre ces dernières est augmenté. La concentration en particules a aussi un effet sur le dépôt final puisque, son augmentation conduit à des lignes plus larges et plus espacées. Les auteurs ont réussi à créer des dépôts sur des plaques de verre mais aussi sur des substrats flexibles de PET. L'optimisation de la vitesse de rotation et de la concentration en particules permet de produire des dépôts sur une large surface, ce qui ouvre des perspectives dans l'élaboration de procédés de dépôts à plus grande échelle.

I.5 Latex de polymères

I.5.1 Evaporation

La formation de film à partir de solutions de latex est soumise à un mécanisme constitué de trois étapes majeures, comme rapporté par Keddie [39] et Routh [40]. D'abord l'évaporation de l'eau, qui conduit à une concentration de la solution et un rapprochement des particules, puis les particules entrent en contact et se déforment et enfin un phénomène de coalescence au cours duquel les macromolécules diffusent d'une particule à ses voisines, laissant apparaître un film homogène. Un dépôt en cours de séchage est donc divisé en 3 zones, la suspension, une zone limite et le film sec, Figure I-26. Au cours de ce processus, le front de séchage ainsi que l'angle de contact entre le liquide et le substrat sont susceptibles d'évoluer.

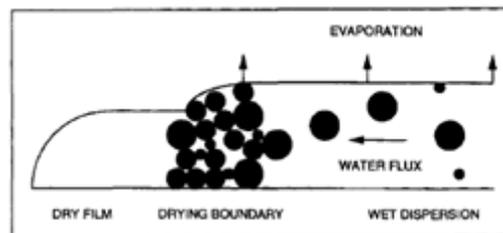


Figure I-26: Conceptual view of drying mechanism, d'après Routh [40]

La modification des propriétés physico-chimiques de la solution peut également avoir des répercussions sur la vitesse d'évaporation. Ainsi, Erkselius et son équipe, ont montré que l'ajout de sels dans le latex a pour effet direct de réduire la vitesse d'évaporation [41]. Il est montré au cours de cette étude que la concentration en sels permet de jouer sur les forces électrostatiques mises en jeu : une faible concentration amène une réduction des répulsions et la formation d'une peau en surface, avec pour conséquence directe la baisse de la vitesse d'évaporation. En augmentant la concentration, les répulsions augmentent, l'épaisseur de la peau de surface diminue jusqu'à disparaître et la vitesse d'évaporation diminue.

Concernant les grands principes, le séchage pour les fluides complexes est envisagé selon trois grands modes : normal à la surface du latex, latéral et induit par le ménisque, comme rapporté par Keddie [39].

Lorsque le séchage est normal à la surface du film, le front de séchage se déplace de la surface vers le substrat, créant un gradient de concentration. Croll dans ses travaux sur le séchage de latex, propose un procédé de séchage en deux étapes [42]. En mesurant la perte de masse durant le séchage de latex acryliques, il a montré qu'au cours d'une première étape, la vitesse d'évaporation était constante et égale à 85% de celle de l'eau pure. Cette vitesse plus faible serait expliquée par la réduction de surface d'eau offerte à l'évaporation, induite par la présence de particules. La seconde étape définie par Croll correspond à une chute de la vitesse d'évaporation, qui est attribuée au transfert de l'eau vers la surface d'évaporation, puisque celle-ci se réduit avec l'avancement du séchage.

Le second mode de séchage est latéral. Il se produit des bords vers le centre, à quelques exceptions près (épaisseur aux bords plus faible qu'au centre ou encore s'il y a présence de parois sur les bords). Ce mode de séchage repose essentiellement sur les propositions de Deegan et son équipe [22], il suggère notamment que l'évaporation débute aux extrémités puisque les molécules d'eau dans ces régions ont une probabilité moindre d'être recapturées par le liquide que celles du centre. On considère qu'elles ont toutes la même probabilité de quitter le liquide, Figure I-27.

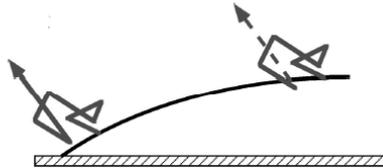


Figure I-27 : illustration de l'hypothèse de Deegan [9], les molécules d'eau ont plus facile de s'échapper sur les bords qu'au centre du dépôt

Considérant cette hypothèse, il apparaît alors qu'au voisinage de la ligne de contact, le flux d'évaporation est proportionnel au rayon de la goutte ainsi qu'à l'angle de contact liquide/substrat selon la relation :

$$J(r, t) \approx (R - r)^{-\lambda} \quad (\text{éq I. 4})$$

Dans laquelle, R est le rayon de la goutte, r la position de la molécule, et λ une fonction de l'angle de contact, θ qui est donnée par :

$$\lambda = \frac{\pi - 2\theta}{2\pi - 2\theta} \quad (\text{éq I. 5})$$

Le profil de ce flux d'évaporation est présenté en figure I-28.

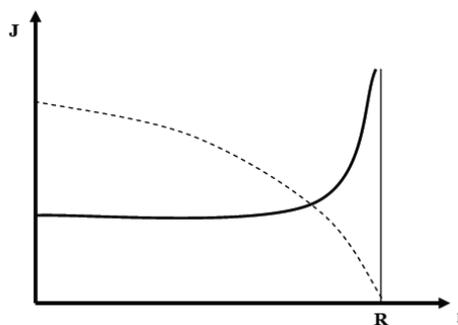


Figure I-28 : flux évaporatif (plein) et profil d'une goutte en fonction du rayon, adapté de Deegan [9]

La principale conséquence de ce mode de séchage sont les flux qui s'établissent du centre vers les bords (eau et particules) et qui peuvent conduire sous certaines conditions une accumulation aux extrémités à l'origine du « coffee ring effect ». Ces relations ont été mises en lumière par les travaux de Deegan [22].

Le troisième mode est le plus intéressant dans notre cas puisque c'est le ménisque qui est à l'origine de cette évaporation particulière qui conduit à l'obtention de surfaces ordonnées, ce mode est appelé « convective self assembly ».

Denkov a été le premier à proposer un mécanisme en deux étapes [43]. Il débute lorsque la hauteur de liquide devient plus faible que le diamètre des particules, les forces capillaires créent alors un réseau bidimensionnel, qui sont autant de point de nucléation pour la formation de cristaux colloïdaux. Dans un second temps, l'évaporation dans le réseau déposé par l'étape précédente conduit à l'établissement d'un flux convectif. Les particules libres de la solution se déplacent vers les particules précédemment déposés, Figure I-29. Le liquide de la solution, se déplace vers le centre, pour maintenir un niveau homogène et compenser les pertes dans les régions de dépôt. Ce transport est aussi responsable du rapprochement des particules qui formeront ensuite un réseau bidimensionnel plus étendu.

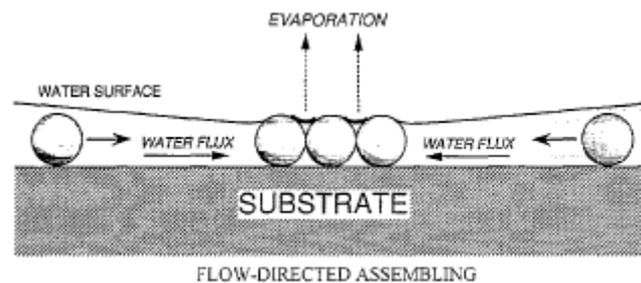


Figure I-29 : diagramme of particle assembly and ordering driven by water flow to regions of faster evaporation, d'après Denkov [43]

I.5.2 Front de séchage

Le front de séchage correspond en réalité à deux fronts distincts. Un front de compaction et un front de liquide. Comme montré par Routh [40], l'évaporation dans la zone où les particules s'empilent est directement responsable de l'établissement d'un flux de solvant entre les particules, qui conduit à l'établissement d'un front de compaction et au regroupement des particules dans cette zone. La vitesse de ce front de compaction est gouvernée par le front de liquide, qui est lui relié à la pression capillaire. Il se déplace des extrémités vers le centre, dans la majorité des cas. Routh et Russel dans leur étude indiquent que le mouvement de retrait du front de liquide augmente avec la viscosité de la dispersion, l'épaisseur initiale du film et la réduction de la taille des particules. Il est aussi prédit que le temps nécessaire au séchage des bords augmente avec la tension de surface, la viscosité et la taille des particules.

Dans des travaux plus récents, Goerhing et son équipe ont observé les trois zones présentes durant le séchage (zone de concentration, d'agrégation et film solide)[44]. Ces transitions sont mises en évidence par des changements de couleur, lors de l'observation du dépôt sous microscope optique. Ces variations correspondent à la réduction de longueur d'onde reliée à

la réduction de l'espace entre les particules, Figure I-30. On note dans ce cas la présence de deux fronts de séchage : un front d'agrégation et un front de fracture, qui n'ont pas le même comportement en terme de propagation, Figure I-30. Le front d'agrégation présente une allure lisse alors que le front de fracture, qui progresse par propagation de fissures présente un profil en escalier.

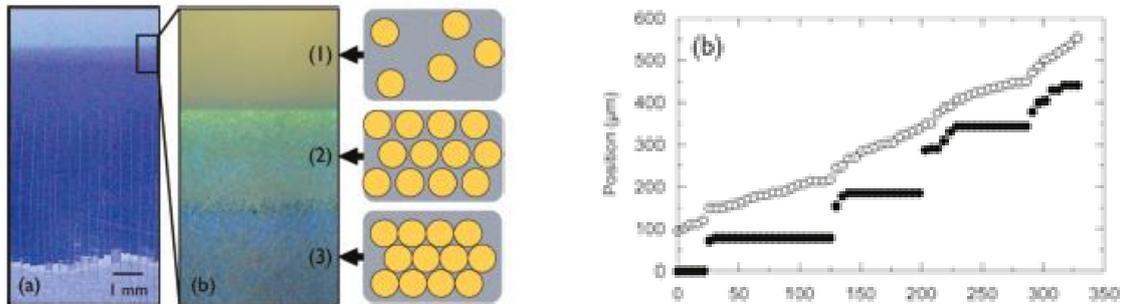


Figure I-30 : profil de séchage d'une suspension colloïdale (Gauche), allure de la propagation des fronts de séchage blanc = agrégation, noir = fracture, d'après Gohering [44]

L'angle de contact correspond à l'angle entre les interfaces liquide-vapeur et liquide-solide sur la ligne où les trois phases (liquide, solide et vapeur) sont en contact. Les travaux réalisés par Sikalo et son équipe sur la mesure de l'angle de contact lors de l'étalement de gouttes, ont montré que la dynamique de l'angle de contact n'est pas seulement une fonction de la vitesse de la ligne de contact, mais dépend aussi des flux au voisinage de cette dernière [45].

I.6 Références

- [1] T. Young, « An Essay on the Cohesion of Fluids », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, p. 65-87, janv. 1805.
- [2] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, et M. I. Newton, « An introduction to superhydrophobicity », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 161, n° 1-2, p. 124-138, déc. 2010.
- [3] D. Q. Mathilde Reyssat, « L'effet Lotus », *Pour Sci.*, n° 347, p. 34-40, sept. 2006.
- [4] P-G de Gennes, Françoise Brochart Wyart, et David Quéré, « Gouttes, bulles, perles et ondes », *Belin*, août 2005.
- [5] M. Reyssat, J. M. Yeomans, et D. Quéré, « Impalement of fakir drops », *EPL Europhys. Lett.*, vol. 81, n° 2, p. 26006, janv. 2008.
- [6] C. Neinhuis et W. Barthlott, « Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces », *Ann. Bot.*, n° 79, p. 667-677, janv. 1997.
- [7] Y. Y. Yan, N. Gao, et W. Barthlott, « Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, n° 2, p. 80-105, déc. 2011.
- [8] Z. Guo, W. Liu, et B.-L. Su, « Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 353, n° 2, p. 335-355, janv. 2011.
- [9] D. Byun, J. Hong, Saputra, J. H. Ko, Y. J. Lee, H. C. Park, B.-K. Byun, et J. R. Lukes, « Wetting Characteristics of Insect Wing Surfaces », *J. Bionic Eng.*, vol. 6, n° 1, p. 63-70, mars 2009.
- [10] Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi, et J. Lee, « Design of Surface Hierarchy for Extreme Hydrophobicity », *Langmuir*, vol. 25, n° 11, p. 6129-6136, juin 2009.
- [11] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, et M. I. Newton, « Progress in superhydrophobic surface development », *Soft Matter*, vol. 4, n° 2, p. 224-240, 2008.
- [12] S. Agarwal, S. Horst, et M. Bognitzki, « Electrospinning of Fluorinated Polymers: Formation of Superhydrophobic Surfaces », *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, n° 6, p. 592-601, juin 2006.
- [13] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K. K. Gleason, et G. C. Rutledge, « Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition », *Macromolecules*, vol. 38, n° 23, p. 9742-9748, nov. 2005.
- [14] M. Ma, M. Gupta, Z. Li, L. Zhai, K. K. Gleason, R. E. Cohen, M. F. Rubner, et G. C. Rutledge, « Decorated Electrospun Fibers Exhibiting Superhydrophobicity », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 2, p. 255-259, janv. 2007.
- [15] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, et H. Zhou, « Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 39, p. 13458-13459, oct. 2005.
- [16] A. Chen, X. Peng, K. Koczur, et B. Miller, « Super-hydrophobic tin oxide nanoflowers », *Chem. Commun.*, n° 17, p. 1964-1965, août 2004.
- [17] S. H. Kang, N. Wu, A. Grinthal, et J. Aizenberg, « Meniscus Lithography: Evaporation-Induced Self-Organization of Pillar Arrays into Moiré Patterns », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n° 17, p. 177802, oct. 2011.
- [18] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, vol. 389, n° 6653, p. 827-829, oct. 1997.
- [19] C. Hsueh, C. L. Moraila Martinez, F. Doumenc, M. A. Rodriguez-Valverde, et B. Guerrier, « Self-assembly in drying complex fluid at low capillary number », *Chem. Eng. Process.*, vol. 68, p. 64-68, juin 2013.
- [20] Y. Mino, S. Watanabe, et M. T. Miyahara, « Fabrication of Colloidal Grid Network by Two-Step Convective Self-Assembly », *Langmuir*, vol. 27, n° 9, p. 5290-5295, mai 2011.
- [21] L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, et H. Wolf, « Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly », *Langmuir*, vol. 23, n° 23, p. 11513-11521, nov. 2007.

- [22] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Contact line deposits in an evaporating drop », *Phys. Rev. E*, vol. 62, n° 1, p. 756-765, juill. 2000.
- [23] D. M. Kuncicky et O. D. Velev, « Surface-guided templating of particle assemblies inside drying sessile droplets », *Langmuir*, vol. 24, n° 4, p. 1371-1380, févr. 2008.
- [24] R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran, et D. Attinger, « Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram », *Langmuir*, vol. 26, n° 11, p. 7833-7842, juin 2010.
- [25] V. L. Morales, J.-Y. Parlange, M. Wu, F. J. Perez-Reche, W. Zhang, W. Sang, et T. S. Steenhuis, « Surfactant-Mediated Control of Colloid Pattern Assembly and Attachment Strength in Evaporating Droplets », *Langmuir*, vol. 29, n° 6, p. 1831-1840, févr. 2013.
- [26] Z. Q. Lin et S. Granick, « Patterns formed by droplet evaporation from a restricted geometry », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 9, p. 2816-2817, mars 2005.
- [27] M. Ghosh, F. Fan, et K. J. Stebe, « Spontaneous pattern formation by dip coating of colloidal suspensions on homogeneous surfaces », *Langmuir*, vol. 23, n° 4, p. 2180-2183, févr. 2007.
- [28] S. Watanabe, K. Inukai, S. Mizuta, et M. T. Miyahara, « Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly », *Langmuir*, vol. 25, n° 13, p. 7287-7295, juill. 2009.
- [29] G. Jing, H. Bodiguel, F. Doumenc, E. Sultan, et B. Guerrier, « Drying of Colloidal Suspensions and Polymer Solutions near the Contact Line: Deposit Thickness at Low Capillary Number », *Langmuir*, vol. 26, n° 4, p. 2288-2293, févr. 2010.
- [30] H. Bodiguel, F. Doumenc, et B. Guerrier, « Stick-Slip Patterning at Low Capillary Numbers for an Evaporating Colloidal Suspension », *Langmuir*, vol. 26, n° 13, p. 10758-10763, juill. 2010.
- [31] Y. Mino, S. Watanabe, et M. T. Miyahara, « Colloidal Stripe Pattern with Controlled Periodicity by Convective Self-Assembly with Liquid-Level Manipulation », *Acs Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 6, p. 3184-3190, juin 2012.
- [32] W. K. Park, T. Kim, H. Kim, Y. Kim, T. T. Tung, Z. Lin, A.-R. Jang, H. S. Shin, J. H. Han, D. H. Yoon, et W. S. Yang, « Large-scale patterning by the roll-based evaporation-induced self-assembly », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 43, p. 22844-22847, nov. 2012.
- [33] S. W. Kwon, D. H. Yoon, et W. S. Yang, « A simple route of ordered high quality mesoscale stripe polymer patterns », *Soft Matter*, vol. 7, n° 5, p. 1682-1685, 2011.
- [34] R. Sakamoto, Y. Hataguchi, R. Kimura, K. Tsuchiya, et Y. Mori, « Stripe and Network Formation of Particle Arrays Fabricated by Convective Self-assembly », *Chem. Lett.*, vol. 41, n° 10, p. 1207-1209, oct. 2012.
- [35] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, et A. G. Yodh, « Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions », *Nature*, vol. 476, n° 7360, p. 308-311, août 2011.
- [36] J.-M. Meijer, F. Hagemans, L. Rossi, D. V. Byelov, S. I. R. Castillo, A. Snigirev, I. Snigireva, A. P. Philipse, et A. V. Petukhov, « Self-Assembly of Colloidal Cubes via Vertical Deposition », *Langmuir*, vol. 28, n° 20, p. 7631-7638, mai 2012.
- [37] J. Parvole, I. Chaduc, K. Ako, O. Spalla, A. Thill, S. Ravaine, E. Duguet, M. Lansalot, et E. Bourgeat-Lami, « Efficient Synthesis of Snowman- and Dumbbell-like Silica/Polymer Anisotropic Heterodimers through Emulsion Polymerization Using a Surface-Anchored Cationic Initiator », *Macromolecules*, vol. 45, n° 17, p. 7009-7018, sept. 2012.
- [38] P. Born, S. Blum, A. Munoz, et T. Kraus, « Role of the Meniscus Shape in Large-Area Convective Particle Assembly », *Langmuir*, vol. 27, n° 14, p. 8621-8633, juill. 2011.
- [39] J. L. Keddie, « Film formation of latex », *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, vol. 21, n° 3, p. 101-170, déc. 1997.
- [40] A. F. Routh et W. B. Russel, « Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films », *Aiche J.*, vol. 44, n° 9, p. 2088-2098, sept. 1998.
- [41] S. Erkselius, L. Wadso, et O. J. Karlsson, « Drying rate variations of latex dispersions due to salt induced skin formation », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 317, n° 1, p. 83-95, janv. 2008.

- [42] S. Croll, « Drying of Latex Paint », *J. Coat. Technol.*, vol. 58, n° 734, p. 41-49, mars 1986.
- [43] N. Denkov, O. Velez, P. Kralchevsky, I. Ivanov, H. Yoshimura, et K. Nagayama, « 2-Dimensional Crystallization », *Nature*, vol. 361, n° 6407, p. 26-26, janv. 1993.
- [44] L. Goehring, W. J. Clegg, et A. F. Routh, « Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion », *Langmuir*, vol. 26, n° 12, p. 9269-9275, juin 2010.
- [45] S. Sikalo, C. Tropea, et E. N. Ganic, « Dynamic wetting angle of a spreading droplet », *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 29, n° 7, p. 795-802, août 2005.

II SECTION 2 : MATERIAUX ET METHODES

II SECTION II : MATERIAUX ET METHODES	50
II.1 DISPOSITIF DE DEPOT	54
II.1.1 MONTAGE	54
II.1.1.1 Descriptif du montage	54
II.1.1.2 Dispositif de séchage	55
II.1.1.3 Réservoir de liquide	55
II.1.1.4 Préparation des substrats	56
II.1.1.5 Conditions environnementales	56
II.1.2 PARAMETRES ETUDIES ET CARACTERISATION ASSOCIEE	56
II.1.2.1 Ménisque et traitement d'image	56
II.1.2.1.a Eléments extrait des clichés de ménisque	56
II.1.2.1.b Programme de traitement d'images	58
II.1.2.2 Masse mesurée et forces mises en jeu	59
II.2 VITESSES D'EVAPORATION – TAUX DE SECHAGE	61
II.2.1 VITESSE D'EVAPORATION	61
II.2.2 METHODE DE MESURE	61
II.3 SOLUTIONS ET SUSPENSIONS	63
II.3.1 LIQUIDES NON CHARGES EN PARTICULES	63
II.3.1.1 Elaboration des solutions	63
II.3.1.1.a Mesure de la tension de surface	63
II.3.1.1.b Ajout de tensioactif dans les solutions	64
II.3.1.2 Solutions sélectionnées	65
II.3.2 LATEX DE POLYMERES	65
II.3.2.1 Synthèse	66
II.3.2.1.a Polymérisation en émulsion	66
II.3.2.1.b Protocole type de polymérisation en émulsion	67
II.3.2.2 Caractérisation physico-chimique	68
II.3.2.2.a Taille de particules	68
II.3.2.2.b Température de transition vitreuse	69
II.3.2.2.c Lavage des solutions de latex	70
II.3.2.2.d Concentration	70
II.3.2.3 Latex sélectionnés	70
II.4 ANALYSE DES FILMS	72
II.5 REFERENCES	73

II.1 Dispositif de dépôt

II.1.1 Montage

II.1.1.1 Descriptif du montage

Le montage présenté dans cette partie a été créé pour étudier le comportement de la ligne triple au cours du séchage de solutions. Il est composé du dispositif de séchage et des éléments nécessaires à la caractérisation de son comportement. La caractérisation du comportement s'est faite selon deux axes : optique et mécanique. L'ensemble des éléments constitutifs est présenté dans le schéma suivant, Figure II-1. Le montage mis au point dans le laboratoire est proposé dans la photographie suivante, Figure II-2.

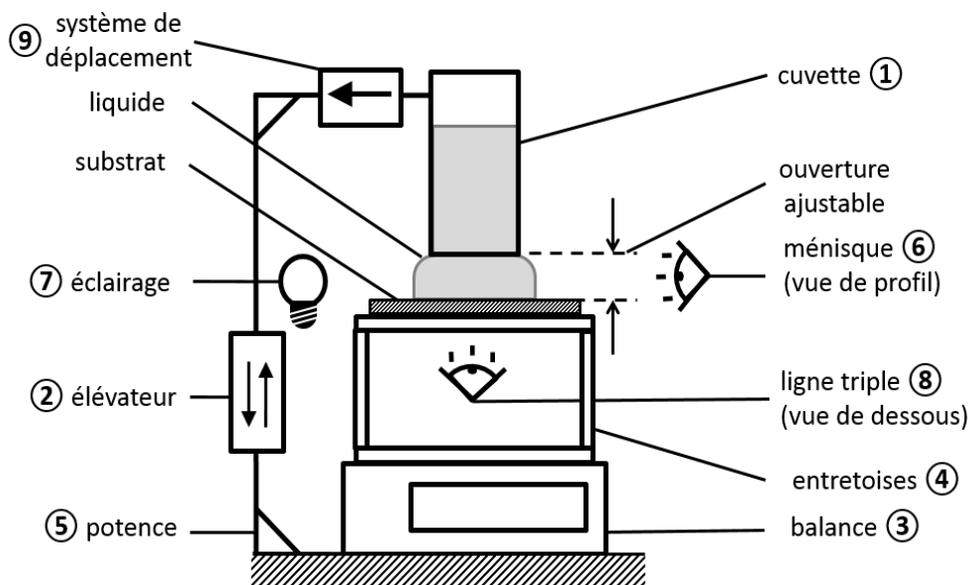


Figure II-1 : Schéma du montage expérimental



Figure II-2 : cliché du montage expérimental, dispositif et éléments de contrôle (à gauche) ; agrandissement sur la zone centrale (à droite)

II.1.1.2 Dispositif de séchage

Le dispositif de séchage élaboré, est constitué d'une cellule, Figure II-1①, qui contient le liquide étudié. Celle-ci est retournée de sorte que l'ouverture soit placée face au substrat. Elle est alors attachée à une potence qui est reliée à une vis micrométrique, Figure II-1②. Celle-ci permet le réglage de l'espacement entre les faces de la cuvette et le substrat. Un système d'entretoises permet de placer des éléments entre le substrat et la balance qui est utilisée pour quantifier l'évaporation du liquide, Figure II-1③.

Les cellules utilisées sont des cuvettes de spectrométrie de section carrée 12,5x12,5 mm et de volume max 4,5mL. Deux types ont été sélectionnés, des cuvettes en PMMA (Eppendorf) et des cuvettes en verre pour les solutions contenant des solvants incompatibles avec les premières, comme l'éthanol (Hellma Analytics). Les substrats utilisés sont de deux types : des lames de verre 76x26 mm (MGF-slides) et des lames en vinyle 76*25 (Rinzle plastic – Electron Microscopy Sciences). La vis micrométrique combinée au système d'élévation sont précis au dixième de millimètre près.

Un dispositif de déplacement est inclus dans le montage, Figure II-1⑨. C'est la cuvette qui est mise en mouvement pour faire déplacer le point triple air-liquide-substrat. Il s'agit d'une table (Newport UTM 50) contrôlée par un programme dédié édité sur LabVIEW. Ce système permet le déplacement de la table en continu, pas à pas ou par palier. La vitesse de déplacement est comprise entre 1 μ m/s et 10mm/s, la course maximale est de 50mm.

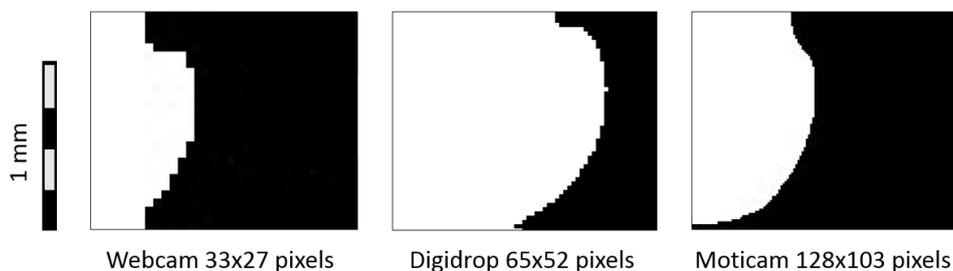


Figure II-3 : prise de vue issues des différentes caméras utilisées

II.1.1.3 Réservoir de liquide

Plusieurs cellules ont été utilisées dans cette étude. C'est la compatibilité des solvants et des matériaux constituant les cellules qui ont orienté nos choix. Trois matériaux ont été utilisés ici. Ainsi dans les expériences avec des solvants ou mélanges de solvants, c'est le polycarbonate ou le verre qui a été utilisé.

Pour les expériences conduites sur les latex, ce sont des cellules en PMMA qui ont été utilisées. Ces cuvettes ont été sélectionnées du fait de leur facilité d'usage. Lors des expériences de dépôt de film, il est apparu nécessaire de contrôler la localisation de la zone de germination et de croissance des bulles dans le dispositif, voir la partie dédiée à l'invagination en section 3.

Les cellules sont nettoyées à l'eau distillée puis séchées par air comprimé avant leur remplissage par les solutions étudiées.

II.1.1.4 Préparation des substrats

Les lames sont préparées avant utilisation par cinq minutes d'immersion dans un mélange ethanol:HCl (1 :1). L'objectif de ce nettoyage est de garantir un angle de contact avec l'eau minimal, de l'ordre de 12°. Celui-ci est plus faible pour les lames neuves, mais il est délicat de conserver un état de surface parfait. Les lames sont donc nettoyées, pour garantir une certaine homogénéité de l'hydrophobie, à défaut de pouvoir contrôler la pollution des lames neuves. La mise en place du protocole de nettoyage est présenté en annexe, il s'appuie sur la méthode utilisée par Sakamoto pour son procédé de dépôt [1] et sur la comparaison des procédés de nettoyage produite par Cras et son équipe [2].

II.1.1.5 Conditions environnementales

Les expériences de séchage sont réalisées dans les conditions environnementales du laboratoire à savoir une humidité moyenne de 40% et une température moyenne de 20°C. La température est maintenue constante par le système de climatisation de la salle de manipulation dans laquelle est installé le dispositif.

II.1.2 Paramètres étudiés et caractérisation associée

II.1.2.1 Ménisque et traitement d'image

II.1.2.1.a Éléments extraits des clichés de ménisque

Plusieurs paramètres sont calculés à partir des clichés du ménisque pris par la caméra. Un exemple de prise de vue est proposé en Figure II-4. A partir de cette illustration, un programme de traitement d'image spécialement édité via Matlab donne accès à une série de grandeurs. Dans cette partie sont détaillés les éléments pris en compte dans le calcul. Le détail du programme est présenté en annexe A.

La position du point triple correspond au point extrême de l'interface air-liquide-substrat. Ce point est facilement identifiable, il correspond au point frontière entre la zone blanche (air), et les deux zones noires, celle du liquide et la zone horizontale du substrat.

L'angle de contact, est calculé en considérant le point triple précédant et un autre point situé plus haut sur la frontière, Figure II-5. Un angle est alors calculé par la méthode des tangentes. La hauteur du triangle rectangle dépend du second point considéré. Une différence de 3 ou 4 pixels a été utilisée ici, garantissant un optimum entre précision du calcul et approximation de l'angle.

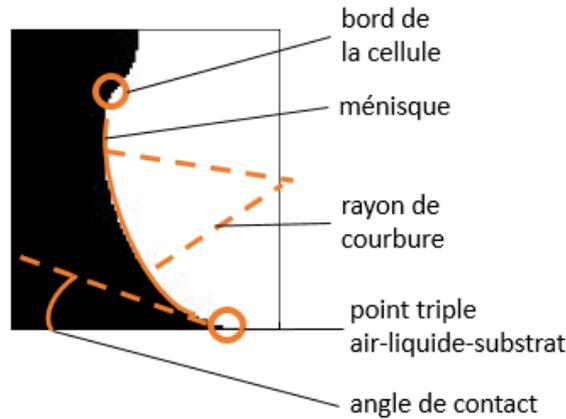


Figure II-4 : cliché acquis par les éléments de caractérisation et paramètres calculés

La longueur du ménisque est la longueur de l'interface entre le point triple et le bord de la cuvette. Le nombre de pixels de chaque ligne de l'image est compté. La différence entre une ligne et la suivante en partant du point triple jusqu'au bord de la cuvette est ensuite calculé. La somme de ces différences est ensuite faite, elle correspond à la longueur de la frontière entre la zone du liquide et la zone de l'air, Figure II-5.

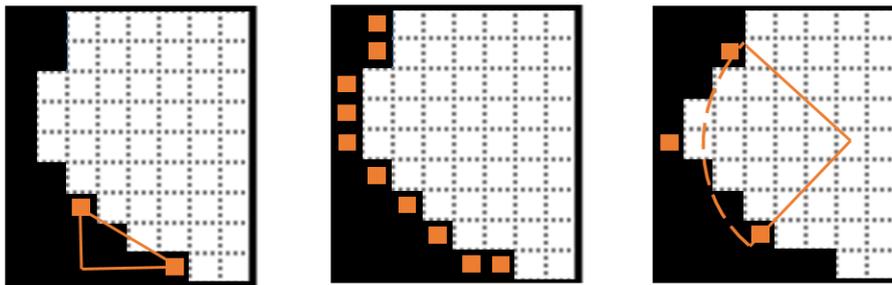


Figure II-5 : schéma des différents calculs, de gauche à droite : angle de contact, longueur du ménisque, rayon de courbure à mi-hauteur

Le rayon de courbure considéré ici est le rayon de courbure du ménisque à mi-hauteur. Le point central est calculé à partir de la hauteur entre le bord de la cuvette et le substrat. Le rayon de courbure calculé correspond au rayon du cercle qui passe par ces deux points et dont le centre se situe sur la même horizontale que le point central, Figure II-5.

Le calcul se fait via un calcul de dérivées premières puis secondes donnant la courbure. On assimile notre ménisque à une courbe de type $y=f(x)$, dont on connaît trois points : celui situé au centre du ménisque et deux autres à équidistance, Figure II-6. Deux dérivées premières sont calculées : les deux pentes entre les points extrêmes et le centre. Une dérivée seconde est alors calculée à partir de ces dernières. Le rayon de courbure est finalement calculé via l'équation :

$$R_c = \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{d^2y}{d^2x}} \quad (\text{éq II. 1})$$

Il est calculé en considérant le point central du ménisque, ainsi que deux points situés à égale distance de ce dernier. Cette distance est fixée à 25 pixels autour du point central. Cette valeur permet à la fois d'assurer un maximum de justesse : les résultats convergent à partir de cette valeur. Compte tenu de la résolution et de l'échelle, choisir 25 pixels permet de réaliser le calcul pour toutes les valeurs d'ouvertures étudiées dans ce travail. Quel que soit l'ouverture choisie et donc le ménisque correspondant, ces points situés autour du point central pourront être identifiés, rendant le calcul possible. Une valeur arbitrairement fixée a aussi l'avantage de la simplicité pour comparer les résultats.

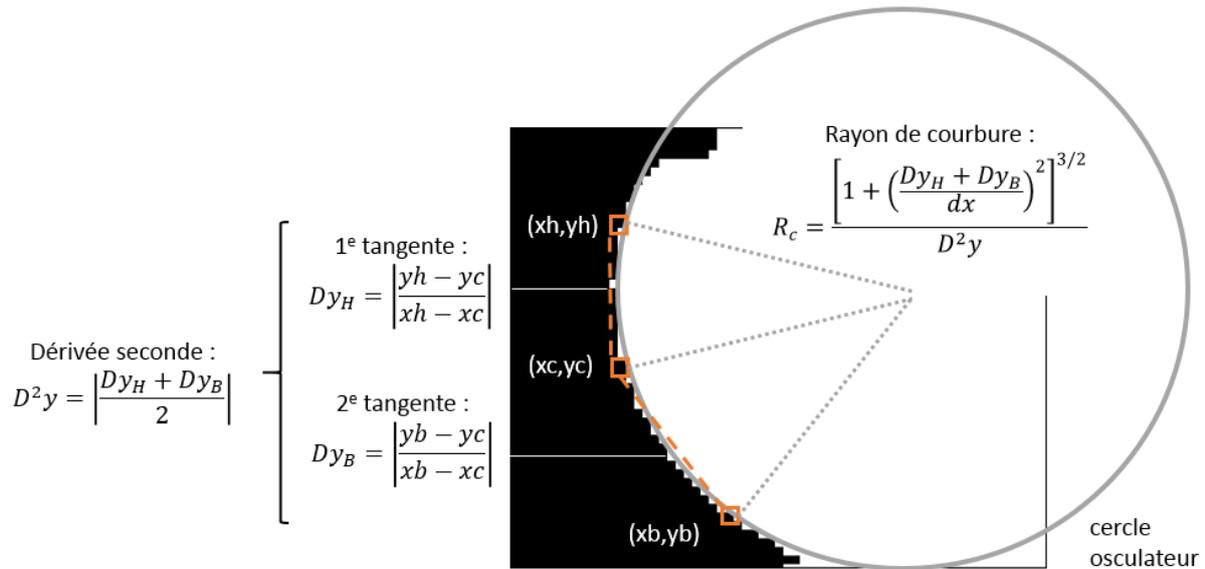


Figure II-6 : détail du calcul du rayon de courbure

Cinq calculs sont réalisés : le point exactement central, ses deux proches voisins supérieurs et ses deux proches voisins inférieurs. Le rayon de courbure correspond à la moyenne de ces valeurs.

II.1.2.1.b Programme de traitement d'images

Le programme de traitement des images a été développé via Matlab, avec pour objectif de calculer toutes les grandeurs mentionnées dans la partie précédente. Ce programme est composé de deux grands modules. Le premier consiste à scanner chaque image pour en sortir une matrice regroupant les coordonnées de la frontière du ménisque. A partir de cette frontière, les différents paramètres sont calculés. Le schéma de principe de ce programme est donné en figure II-7. Le détail des codes produits est proposé en Annexe 2.

Ce programme peut se décomposer en 5 étapes :

1. Les images sont converties en noir et blanc. L'utilisateur fixe le seuil de conversion qui est ensuite identique à toutes les images.

2. La première image de la série est scannée pour déterminer les grandeurs de référence, dont l'ordonnée du bord de la cuvette et l'abscisse du substrat.
3. L'utilisateur est invité via une interface à sélectionner le point triple et le coin inférieur de la cuvette, pour déterminer la zone du ménisque sur les images.
4. Toutes ces grandeurs, servent ensuite à réduire la taille des images en se limitant à une zone d'intérêt autour de ces valeurs.
5. L'image réduite est alors scannée pour sortir les coordonnées (x_i, y_i) du ménisque. Une matrice des frontières est construite pour cette image. La suivante est ouverte subit le même traitement, ces ordonnées viennent ensuite compléter la matrice des frontières. Une boucle est créée pour cette étape, de sorte à scanner l'ensemble des images.
6. La matrice des frontières est ensuite extraite et stockée. C'est matrice a autant de lignes qu'il y a de pixels entre le substrat et le coin supérieur de la cuvette. Elle a autant de colonnes qu'il y a eu d'images acquises pendant l'expérience.
7. Les calculs sont ensuite effectués sur cette matrice pour déterminer le rayon de courbure, la position du point triple, son angle de contact et la longueur du ménisque. Ces résultats sont stockés en vecteurs colonne, chaque vecteur correspond à une grandeur. La première colonne est celle du temps, dont l'incrément entre les valeurs correspond à la fréquence de l'acquisition des images.

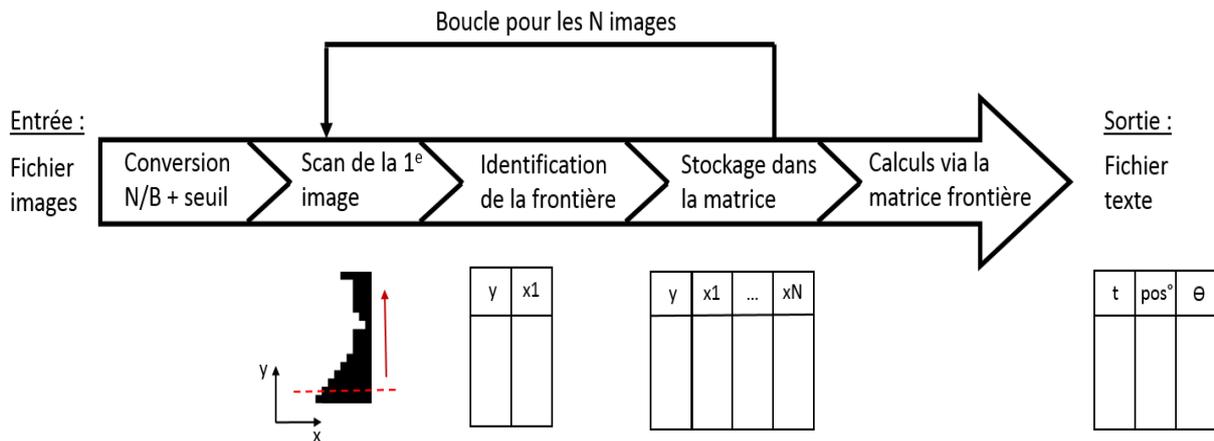


Figure II-7 : Schéma de principe du programme de traitement d'image

II.1.2.2 Masse mesurée et forces misent en jeu

La masse mesurée par la balance est reliée à une force par sa multiplication par l'accélération de la pesanteur. On accède ainsi à la force exercée par le fluide sur le substrat. Cette force est une résultante des différents phénomènes mécaniques et physiques mis en jeu par les

différents contacts entre le fluide et le dispositif, la gravité, et les différences de pression. Cette résultante est la somme de ses forces, Figure II-8.

Une pression de rappel s'établit entre la face supérieure de la cuvette et le ménisque supérieur du liquide. L'existence de cette force est due au retournement tête en bas de la cellule après son remplissage. Cette zone entièrement hermétique est soumise à la pression atmosphérique, elle retient le liquide dans son écoulement. Le poids du liquide lui permet de quitter la cuvette avant d'atteindre un équilibre au contact du substrat.

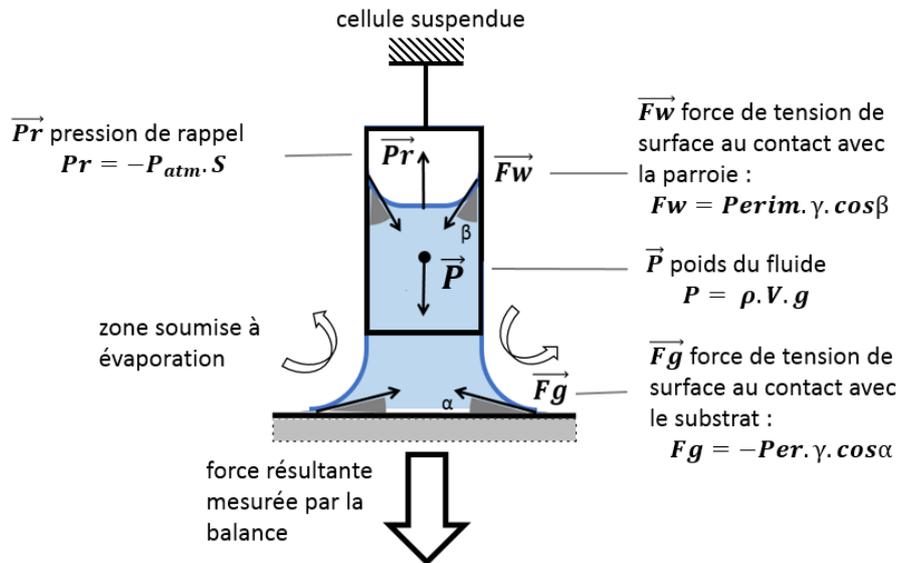


Figure II-8 : composition de la résultante des forces mesurée

Plusieurs forces de tension de surface sont mises en jeu. Dans la zone de contact entre le substrat et le liquide, une force dont l'expression dépend de l'angle de contact air-liquide-substrat précédemment cité et du périmètre de la ligne de contact qui caractérise cette zone triple. Quatre autres forces résultent du contact entre le liquide et les quatre faces internes de la cellule. Elles dépendent également d'un angle de contact entre le liquide et les parois de la cellule et du périmètre de ligne de contact entre l'atmosphère interne de la cellule, le liquide et les parois.

L'équilibre entre ces forces permet au liquide de rester stable. Cet équilibre est rompu par la modification de la zone d'interface qui est soumise à l'évaporation. La perte de liquide dans cette zone induit une réduction du périmètre de la zone de contact, et affecte les angles. Ce qui se répercute sur la valeur des forces et sur la résultante qui est mesurée.

II.2 Vitesses d'évaporation – taux de séchage

II.2.1 Vitesse d'évaporation

La vitesse d'évaporation d'une solution mono constituée est traditionnellement exprimée via un modèle de Cléments [3]. Il permet d'accéder au flux de matière évaporée J :

$$J = K_i \frac{M_i P_i}{RT} \quad (\text{éq II. 2})$$

avec R , la constante des gaz parfaits,

T , la température ambiante,

P_i , la pression de vapeur saturante de la solution,

M_i , la masse moléculaire de la solution,

K_i le coefficient de transfert de matière en phase liquide à gazeuse.

La vitesse d'évaporation est ensuite calculée en rapportant ce flux à la surface du liquide qui est en contact avec l'air. Le calcul de la vitesse est particulièrement complexe. Il repose sur de nombreuses hypothèses, parmi lesquelles un liquide bien inférieur à la température d'ébullition, une vapeur qui se comporte comme un gaz parfait, un flux d'air en surface laminaire. En outre, l'évaluation du coefficient de transfert est délicate et peu documentée. Elle dépend notamment de la vitesse du flux d'air convectif ou de la taille de la surface d'évaporation [4].

Dans le travail présenté ici, la vitesse d'évaporation est évaluée via la perte de masse de la solution et la surface offerte au fluide pour s'évaporer :

$$V_{\text{évap}} = \frac{M_p}{t \cdot S_{A/L}} \quad (\text{éq II. 2})$$

avec M_p la masse de liquide perdue au cours de l'expérience,

t , le temps de l'expérience,

$S_{A/L}$, la surface du contact entre le liquide et l'air.

II.2.2 Méthode de mesure

Dans ce travail deux vitesses d'évaporation sont distinguées : celle des solutions au travers du dispositif et celle des solutions en surface libre. La première est calculée en plaçant le dispositif dans son intégralité sur la balance, Figure II-9 A). La vitesse d'évaporation est déduite de l'acquisition temporelle de la perte de masse de la solution liquide. Le montage permet de suivre l'évolution de la vitesse d'évaporation avec l'ouverture offerte au liquide

pour s'écouler. Contrairement au dispositif expérimental présenté plus tôt, la cuvette, le substrat et le plateau de la balance sont solidaires.

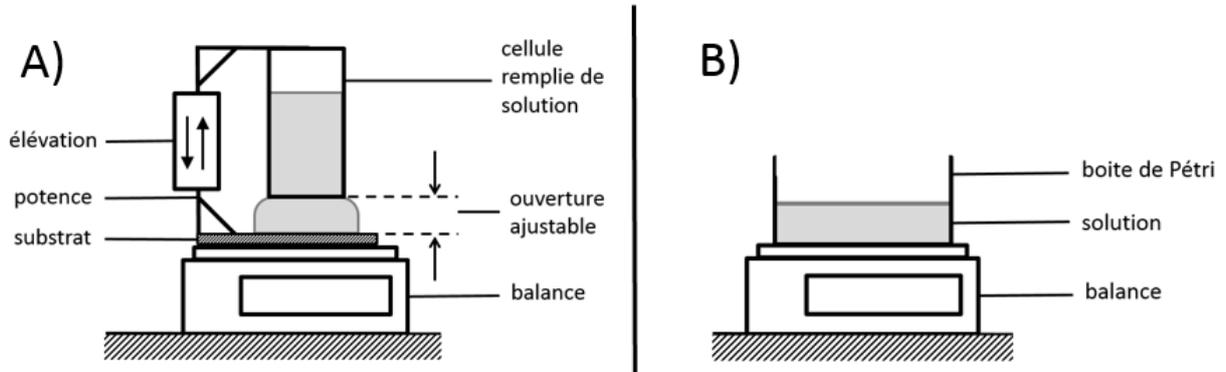


Figure II-9 : montages pour la mesure de la vitesse d'évaporation, A) similaire au dispositif expérimental, B) surface libre

La seconde vitesse d'évaporation est mesurée en plaçant une boîte de Pétri sur la balance, Figure II-9 B). Un système d'acquisition permet ensuite de suivre l'évolution temporelle de la perte de masse du liquide. La surface de la boîte de Pétri étant de $63,5 \text{ cm}^2$, on peut accéder à un taux de séchage homogène à une perte temporelle de masse par surface. Cette vitesse d'évaporation servira de référence.

II.3 Solutions et suspensions

II.3.1 Liquides non chargés en particules

Les solvants et solutions non chargées ont été utilisés à la fois pour mettre au point le dispositif expérimental et le tester. Dans un second temps ces solutions ont été utilisées pour extraire les effets de la tension de surface ou encore de la volatilité sur le comportement de la ligne triple au cours du séchage. Dans cette partie est décrite la technique utilisée pour mesurer la tension de surface, puis un tableau récapitulatif des solutions utilisées est proposé.

II.3.1.1 Elaboration des solutions

II.3.1.1.a Mesure de la tension de surface

La tension superficielle à l'interface air-liquide est un paramètre essentiel. Elle intervient aussi dans l'expression des forces qui lui sont liées. La connaissance de cette grandeur est essentielle dans le travail présenté ici, puisqu'il s'intéresse aux leviers capables d'agir sur la forme des ménisques qui assurent l'interface entre air, liquide et substrat.

Cette grandeur est mesurée par la technique de la goutte pendante [5]. Elle donne accès aux tensions superficielles de liquides à partir de la géométrie prise par les gouttes juste avant leur expulsion d'un tube capillaire.

Le calcul est basé sur la mesure des paramètres d'une goutte de liquide librement suspendue à l'extrémité d'un capillaire, comme schématisé en Figure II-10. Deux facteurs de formes sont introduits :

$$S = \frac{ds}{de} \quad (\text{éq II. 3})$$

Avec de le diamètre équatorial et ds le diamètre dans le plan horizontal situé à la distance de de la base. Ce premier facteur est calculé avec les valeurs au seuil de détachement de la goutte ;

$$H = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot de^2}{\eta} \Leftrightarrow \eta = \frac{(\rho_l - \rho_v)g \cdot de^2}{H} \quad (\text{éq II. 4})$$

Avec η la tension superficielle, $\Delta\rho$ la différence de masse volumique du liquide et du gaz, et g l'accélération de la pesanteur.

Les dimensions caractéristiques de la goutte sont déterminées à partir de photographies de la goutte, permettant ainsi d'accéder à la valeur recherchée. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter que d'infimes quantités de liquide. Elle est aussi particulièrement indiquée pour les mesures de tension de surface en présence d'agents de surface actifs.

Les mesures sont effectuées par l'appareil Digidrop GBX qui permet de prendre des clichés de la goutte pendante et d'effectuer les calculs via son logiciel de traitement. Le protocole de mesure est le suivant. On filme la croissance de la goutte jusqu'à son détachement avec une

vitesse d'acquisition de 25im/s. Seules les dix dernières images sont retenues pour effectuer le calcul. L'opération est répétée quatre fois. Une série de cliché est présenté en Figure II-11. Les données sont ensuite traitées via un tableur, un point de tension de surface mesurée correspondant à une moyenne d'environ 40 mesures.

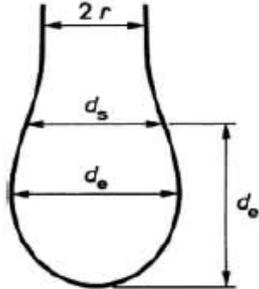


Figure II-10: profil d'une goutte pendante, d'après B. Le Neindre [5]

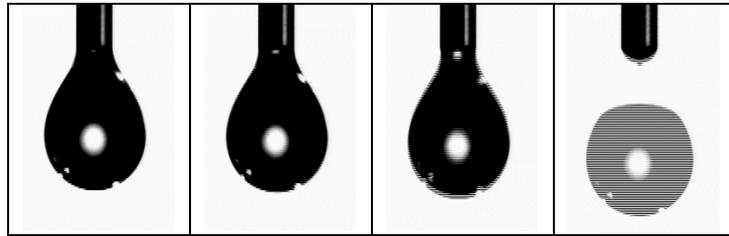


Figure II-11: clichés utilisés pour le calcul, 40ms entre chacun, le plus à droite correspond à l'éjection : non exploitable

II.3.1.1.b Ajout de tensioactif dans les solutions

Pour analyser les effets de la tension de surface, ce sont des solutions d'eau et de surfactant qui ont été produites. Un surfactant anionique le Sodium Dodécyle Sulfate, SDS (L3771 Sigma Aldrich). Plusieurs échantillons ont été produits pour couvrir une gamme allant de 10^{-5} à 10^{-1} mol/L, en dessous de la concentration micellaire critique, indiquée entre 7 et 10mmol/L par le fournisseur.

La concentration en surfactant est directement liée à la tension de surface, Figure II-12. Cette conclusion peut s'étendre aux mélanges de solvant, comme celui de l'eau et de l'éthanol, pour lequel la proportion est aussi liée à la tension de surface du mélange. Ces observations sont d'ailleurs rapportées dans la littérature [6].

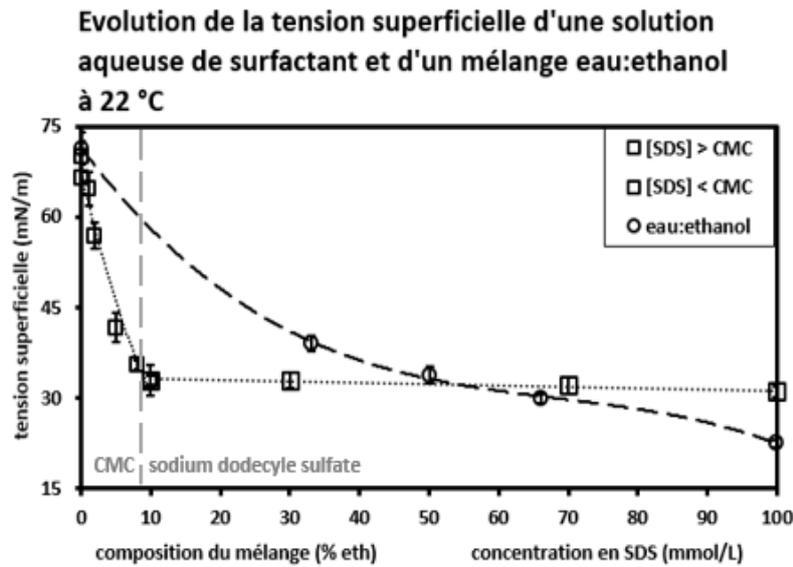


Figure II-12 : tension de surface en fonction de la concentration pour les solutions étudiées

II.3.1.2 Solutions sélectionnées

Plusieurs liquides ont été utilisés dans ce travail, ils peuvent être séparés en deux grandes catégories. Les propriétés de ces mélanges sont regroupées plus bas, Table 1. La première est celle des solvants : eau, éthanol, méthanol. Ils ont été utilisés pour analyser les effets de la tension de vapeur saturante sur les phénomènes étudiés.

Composition	Surfactant [SDS] mol/L	Surface tension (mN/m) 20°C	Viscosity (mPa.s) 20°C	Vapor pressure (kPa) 20°C	Density
eau	-	72,0	1	2,38	1
ethanol	-	23,2	1,2	5,95	0,789
methanol	-	22,6	0,55	12,3	0,792
eau:ethanol (1:1)	-	29,3	1,1	NC	0,894
eau + sds 10^{-4} M	10^{-4}	66,1	1	2,38	1
eau + sds $5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	41,6	1	2,38	1
eau + sds 10^{-2} M	10^{-2}	32,9	1	2,38	1
eau colorée	2,5 vol%	64,7	1	2,38	1

Table 1 : propriétés physiques des principales solutions non chargées étudiées

II.3.2 Latex de polymères

Le travail présenté dans ce document vise à produire des films via le séchage de solutions de colloïdes. Technologiquement c'est l'utilisation de solutions de latex de polymères qui a été retenue. La sélection des latex et la connaissance de leurs propriétés est donc essentielle, c'est l'objet de cette partie. Il sera d'abord décrit les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques puis un tableau récapitulatif des latex retenus sera présenté.

II.3.2.1 Synthèse

II.3.2.1.a Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est utilisée pour la synthèse de latex de polymères [7]. Le milieu réactionnel est constitué d'eau, de monomère de tensio-actif et d'amorceur. Le rôle du tensio-actif est de stabiliser les gouttelettes de monomère en suspension dans le solvant. La polymérisation se déroule dans les micelles, Figure II-13. A l'issue du procédé, les micelles ne contiennent plus de monomère liquide mais des particules de polymère.

La polymérisation se déroule en trois stades. Le premier correspond à la nucléation, la décomposition de l'amorceur permet de lancer la polymérisation. Vitesse et nombres sites de nucléation augmentent pendant cette phase. Au cours de la seconde phase, la polymérisation trouve son rythme de croisière. On assiste à la croissance des particules, due à la conversion du monomère dans les micelles. Ces dernières peuvent recevoir un supplément de monomère issu des gouttelettes réservoir qui n'ont pas reçu d'amorceur. A mesure que ces réservoirs s'épuisent, la vitesse de polymérisation chute, c'est la troisième phase. Une fois le monomère épuisé, la polymérisation prend fin.

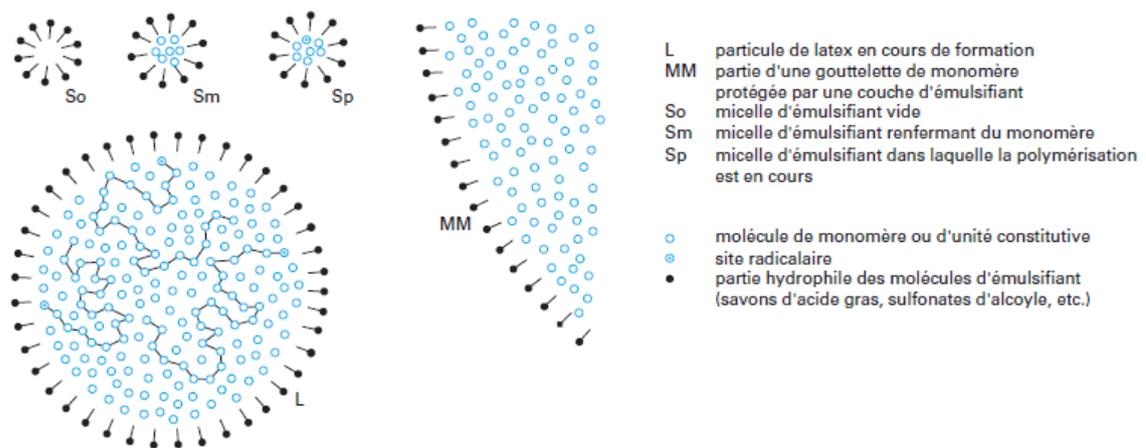


Figure II-13 : Schéma de principe de la polymérisation en émulsion, d'après Guyot [8]

La quantité de tensioactif introduite a un impact direct sur la quantité de micelles, donc sur le nombre de sites de polymérisation et in fine sur la taille des particules qui constituent l'émulsion [9]. Un exemple de relation entre quantité de surfactant et taille de particules issues de la polymérisation est proposé en Figure II-14.

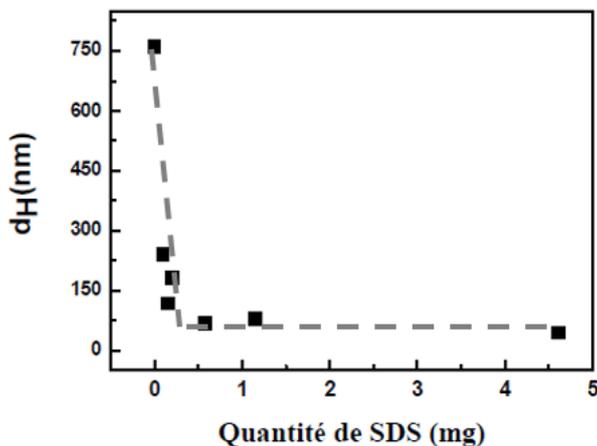


Figure II-14 : relation entre le diamètre hydrodynamique des particules synthétisés et la quantité de tensioactif introduits dans le milieu réactionnel, cas du polystyrène, d'après Mathlouthi [9]

II.3.2.1.b Protocole type de polymérisation en émulsion

A titre d'exemple est présenté ici un protocole expérimental utilisé pour la synthèse d'émulsions de polystyrène. La polymérisation est réalisée à l'aide d'un montage à reflux et d'un ballon tricol, Figure II-15.

Le mélange réactionnel est composé de 200ml d'eau distillée, chauffé à 74°C par un bain d'huile. L'eau est dégazée par un flux d'azote pendant 45 min. En parallèle est préparée une solution de tensioactif : 1 g de sodium dodecyle sulfate – SDS est dissous dans 50mL d'eau distillée. Une solution d'initiation est également préparée : 0,186g de persulfate de potassium - KPS sont dissout dans 1mL d'eau. La colonne réfrigérante est alors remplie d'eau avant l'introduction du monomère dans le milieu : 25g de styrène, prélevées avec une seringue. La polymérisation court ensuite pendant 4h. Le chauffage est stoppé, le dégazage d'azote maintenu pendant la nuit (environ 10h).

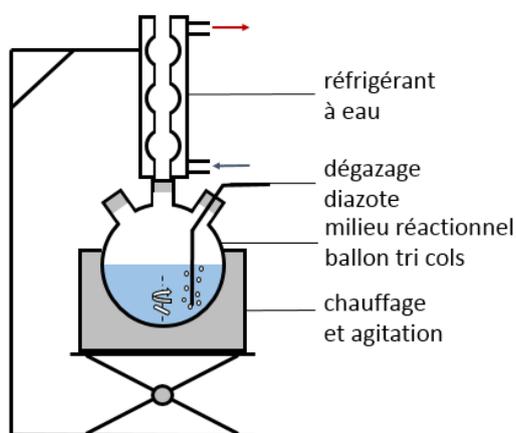


Figure II-15 : montage expérimental pour la polymérisation en émulsion

L'émulsion de styrène est alors récupérée et caractérisée. Ces conditions de synthèse donnent un extrait sec d'environ 10%, qui est reliée aux quantités de solvant et de monomère

introduits, et des particules d'environ 84 nm, dont la taille est reliée à la quantité de tensioactif présente dans la solution.

Pour la synthèse des émulsions de polybutyle méthacrylate – PBMA, le monomère est remplacé par du BMA dans les mêmes quantités. Celle de l'initiateur est réduite à 35 mg et celle de SDS à 320 mg, la température du bain reste à 80°C. Ces conditions donnent un latex de PBMA à 10% massique, contenant des particules d'environ 124nm.

D'autres émulsions ont été utilisées dans ce travail. La production d'émulsion à base d'autres polymères : polybutyle acrylate – PBA, polybutyle méthacrylate – PBMA, poly méthyl méthacrylate - PMMA est obtenue en changeant les monomères dans le protocole décrit plus haut.

II.3.2.2 Caractérisation physico-chimique

II.3.2.2.a Taille de particules

La taille des particules dans les solutions colloïdales est évaluée par diffusion dynamique de la lumière, DLS - Dynamic Light Scattering, à l'aide un appareil Malvern Zetasizer 5000. Cette technique permet de déterminer la distribution de la taille des particules dans une suspension [10]. La taille moyenne des particules est ensuite extrapolée à partir de cette valeur.

Cette mesure est basée sur l'analyse du faisceau diffusé qui est émis lors de l'éclairement de la suspension par un rayonnement laser. L'intensité de cette lumière diffusée dépend de paramètres qui sont propres au rayon incident (angle, intensité) et de ceux de la solution analysée (taille, forme, concentration, propriétés optiques). Les mesures par DLS sont possibles pour des solutions dont les particules ont une taille submicronique, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière. La mesure sur plusieurs angles d'incidence permet d'accéder à la distribution de la taille des particules en solution.

Les particules sont soumises à un mouvement aléatoire, dit Brownien. Ce mouvement résulte de l'agitation thermique qui cause des collisions entre particules et molécules de solvant. Ces déplacements impliquent une dépendance temporelle de l'intensité de lumière diffusée qui est mesurée. C'est le traitement de ces fluctuations qui permet d'accéder à l'information sur les particules, via le calcul d'une fonction d'intensité de corrélation, $g(q, \tau)$ qui est ensuite relié au coefficient de diffusion des particules.

La méthode la plus classiquement utilisée consiste à comparer le signal d'intensité lumineuse mesurée avec une fonction d'autocorrelation, il s'agit de la méthode dite cumulative [11],

$$g(q, \tau) = -\Gamma_c \tau + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 + \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \dots \quad (\text{éq II. 5})$$

où Γ_c est la première constante de décroissance, qui s'écrit : $\langle \Gamma_c \rangle = q_w^2 D_t$, avec q_w , le vecteur de diffusion, D_t , le coefficient de diffusion.

Les termes secondaires en τ^2 ou τ^3 , sont introduits selon s'il la polydispersion de la solution est importante ou très importante

Le coefficient de diffusion permet ensuite d'accéder à la taille des particules, via le rayon hydrodynamique R_h , qui est donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t} \quad (\text{éq II. 6})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité de la solution.

II.3.2.2.b Température de transition vitreuse

L'analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry – DSC) est une technique qui permet de connaître les températures de changement d'état physique des matériaux. Elle est notamment utilisée pour déterminer les températures de cristallisation ou de transition vitreuse pour les polymères [12], [13].

Le système est composé de deux enceintes identiques isolées de l'extérieur et d'un système de régulation de température, Figure II-16. Ce dernier permet d'imposer à l'échantillon une faible vitesse de balayage de sorte que la température dans l'enceinte puisse être considérée comme homogène. L'un des creusets est rempli de matériaux, l'autre est vide. La comparaison des flux de chaleur apportés (ou évacués) par ces deux creusets donne un thermogramme du flux de chaleur en fonction de la température qui permet d'isoler les températures de transitions, Figure II-16.

La température de transition vitreuse des polymères contenus dans les suspensions utilisées dans cette étude est déterminée par DSC, à l'aide d'un appareil TA Instruments Mettler Toledo 823. La mesure est faite en plaçant les résidus issus de la mesure de l'extrait sec dans la cellule du calorimètre.

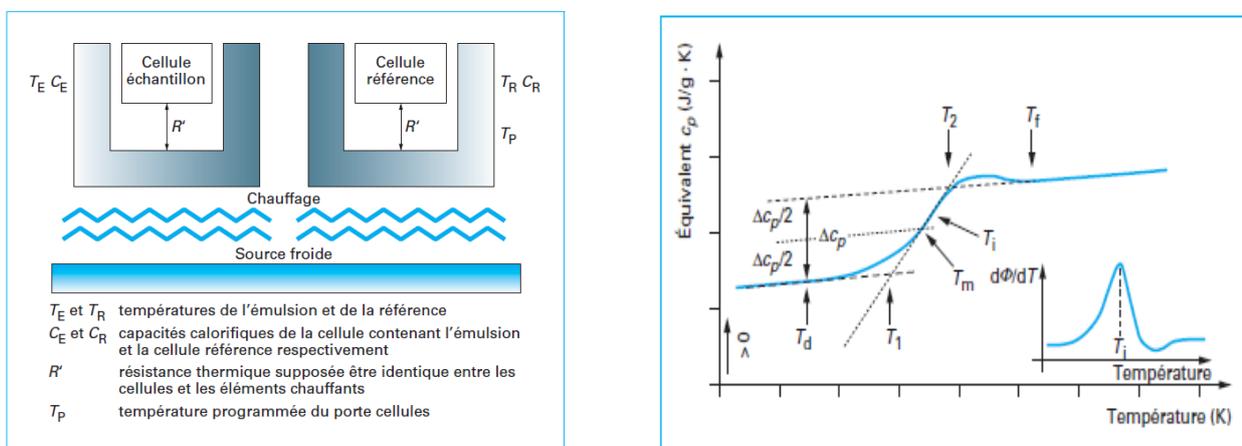


Figure II-16 : à gauche schéma de la tête de mesure d'un appareil DSC, d'après [12] ; à droite, schéma de la transition vitreuse d'un polymère, d'après [13]

II.3.2.2.c Lavage des solutions de latex

La polymérisation en émulsion des latex implique l'utilisation de surfactant : sodium dodecyl sulfate – SDS et d'un initiateur : persulfate de potassium – KPS. Chacune de ces espèces apporte des ions sulfates au milieu réactionnel qui restent en solution in fine. Ces ions sulfates viennent stabiliser les particules en surface. La présence de ces ions en surface est handicapante pour mesurer la charge surfacique des particules. Elle est aussi susceptible d'avoir un impact dans l'assemblage des particules lors du séchage. Ces ions sont donc retirés par lavage.

On utilise une résine échangeuse d'ion, un mélange susceptible de libérer à parts égales des cations H^+ et anions HO^- qui neutralisent les ions de la solution. La résine utilisée est fournie par Sigma Aldrich : Dowex Marathon MR-3.

Le lavage des solutions est réalisé par l'ajout d'une dizaine de pourcents en masse de résine dans les émulsions. La solution et la résine sont agitées pendant une vingtaine de minutes avant filtration pour éliminer les agglomérats de résine. On mesure ensuite la conductivité des solutions. Le lavage est considéré comme terminé lorsque la conductivité de la solution, mesurée après chaque étape, n'évolue plus significativement.

II.3.2.2.d Concentration

La concentration en particules est mesurée par calcul de l'extrait sec. Une coupelle est remplie de 5 mL de solution colloïdale, puis placée en étuve pour évaporer les solvants. La masse de la coupelle et de son contenu est évaluée avant et après évaporation pour déduire la concentration massique de la solution.

II.3.2.3 Latex sélectionnés

Les échantillons sélectionnés sont regroupés ci-dessous, Tableau 2. Il s'agit de latex de polybutyle méthacrylate – PBMA contenant des concentrations variables en particules de 124 nm, lavées par échange d'ion ou non. La transition vitreuse de ce polymère est de 28°C.

Nom	Composition	Concentration (% massique)	Surface tension (mN/m) 20°C	Viscosity (mPa.s) 20°C	Lavage
PbmaL_10	PBMA + eau	10,4	29,6	1	oui
PbmaL_1	PBMA + eau	1,04	32,8	1	oui
PbmaL_0,5	PBMA + eau	0,502	33,5	1	oui
PbmaL_0,1	PBMA + eau	0,104	34,1	1	oui
PbmaL_10	PBMA + eau	10,4	26,8	1	non
PbmaL_1	PBMA + eau	1,04	-	1,2	non
PbmaL_0,5	PBMA + eau	0,502	-	0,55	non
PbmaL_0,1	PBMA + eau	0,104	-	1,1	non

Table 2 : solutions de latex sélectionnées dans le cadre de l'étude

II.4 Analyse des films

Les films produits par le dispositif sont analysés par microscopie optique. L'objectif est de quantifier la périodicité dans les revêtements déposés. Deux types sont observés, Figure F. A grande échelle les films sont constitués de bourrelet qui correspond au retrait de la ligne triple par à-coup, ces zones de dépôt sont parallèles au front de séchage. A plus petite échelle, ces bourrelets sont constitués d'une série de craquelures, qui sont perpendiculaires au front de séchage.

L'analyse des films au microscope optique vise à quantifier cette périodicité et les éventuels impacts de la vitesse de déplacement du substrat, de l'ouverture et de la composition des solutions.

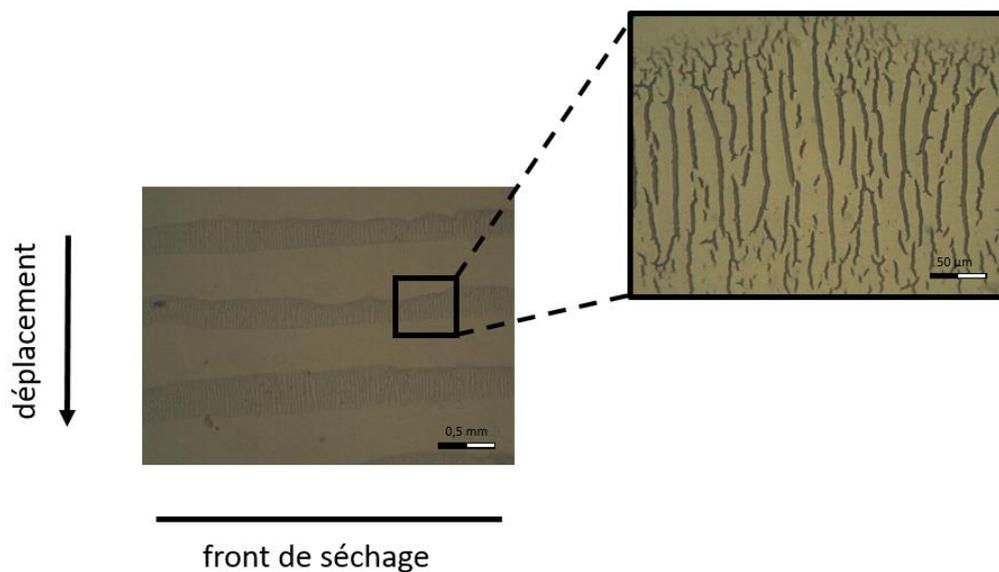


Figure II-17 : Images de microscopie optique sur les revêtements issus du séchage des latex au travers du dispositif. Mise en évidence du double réseau

II.5 Références

- [1] R. Sakamoto, Y. Hataguchi, R. Kimura, K. Tsuchiya, et Y. Mori, « Stripe and Network Formation of Particle Arrays Fabricated by Convective Self-assembly », *Chem. Lett.*, vol. 41, n° 10, p. 1207-1209, oct. 2012.
- [2] J. J. Cras, C. A. Rowe-Taitt, D. A. Nivens, et F. S. Ligler, « Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization », *Biosens. Bioelectron.*, vol. 14, n° 8-9, p. 683-688, déc. 1999.
- [3] W. Stiver et D. Mackay, « Evaporation Rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, n° 11, p. 834-840, 1984.
- [4] J. Triolet et B. Sallé, « Evaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail », *INRS - Aide Mém. Tech. ED 6058*, juin 2009.
- [5] B. Le Neindre, « Tensions superficielles et interfaciales », *Tech. Ing. - TI K475*, juin 1993.
- [6] G. Vazquez, E. Alvarez, et J. M. Navaza, « Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 .degree.C », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, n° 3, p. 611-614, mai 1995.
- [7] G. Odian, « Principles of Polymerization, 4th Edition - George Odian », *Wiley*, 1981.
- [8] A. Guyot, « Polymérisation », *Tech. Ing. - TI J5830*, juin 2000.
- [9] C. Mathlouthi, « Etude des propriétés thermodynamiques et dynamiques des polymères confinés en géométrie nanoparticules », *Thèse - Univ. Grenoble Alpes*, 2016.
- [10] R. Pecora, « Dynamic Light-Scattering from Polymers », *Makromol. Chem.-Macromol. Chem. Phys.*, p. 73-80, 1979.
- [11] S. R. Aragón et R. Pecora, « Theory of dynamic light scattering from polydisperse systems », *J. Chem. Phys.*, vol. 64, n° 6, p. 2395-2404, mars 1976.
- [12] Danielle Clause et C. Dalmazzone, « Utilisation de la DSC pour la caractérisation des émulsions », *Tech. Ing.*, n° TI P1275, 2008.
- [13] J. Grenet et B. Legendre, « Analyse calorimétrique différentielle à balayage », *Tech. Ing.*, n° TI P1205, déc. 2010.

III Section 3 : RESULTATS

III SECTION III : RESULTATS	75
III.1 DEVELOPPEMENT DU DISPOSITIF	79
III.1.1 OBSERVATION SUR LE MENISQUE	79
III.1.1.1 Observations statiques	79
III.1.1.2 Observations dynamiques	81
III.1.2 MESURE DE LA MASSE	84
III.1.3 RUPTURE DE L'INTERFACE	86
III.1.3.1 Respiration, rupture et ascension de bulles	86
III.1.3.2 Volume des bulles	88
III.1.3.3 Vitesse d'ascension et cinétique de rupture	89
III.1.3.4 Bilan de l'étude	89
III.1.4 SIMULTANEITE	90
III.1.5 CONTROLE DE L'INVAGINATION	92
III.2 VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	94
III.2.1.1 Vitesse d'évaporation	94
III.2.1.1.a Surface libre	94
III.2.1.1.b Evaporation à travers le dispositif de dépôt	95
III.2.1.2 Comparaison méthodes mesures	96
III.2.1.3 Universalité - changement substrat	97
III.3 CONTROLE DU MOUVEMENT	98
III.3.1 EFFET DE LA GEOMETRIE	98
III.3.2 EFFET DE LA TENSION DE SURFACE	101
III.3.3 EFFETS DE LA VOLATILITE DE LA SOLUTION.	103
III.3.4 RATIO ENTRE LES PHASES DU MOUVEMENT : AVANCEE, RECU	105
III.3.5 MOUVEMENT DU SUBSTRAT	107
III.3.6 PARTICULES	109
III.4 ASPECTS PHYSIQUES	111
III.4.1 SCHEMA PHYSIQUE DU SYSTEME	111
III.4.2 VALIDATION DU MODELE	112
III.4.2.1 Simplifications	112
III.4.2.2 Comparaison théorie expérience	113
III.4.2.2.a Expression de la résultante calculée	113
III.4.2.2.b Cas considéré	114
III.4.2.2.c Simulation de la résultante des forces à partir des mesures	115
III.4.2.2.d Comparaison des résultantes	116
III.5 FILMS STRUCTUREES	117
III.5.1 PARAMETRES ET OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES	117
III.5.2 IMPACT DE L'OUVERTURE SUR LA PERIODICITE	118
III.5.3 EFFET DE LA CONCENTRATION SUR LE RESEAU SECONDAIRE	119
III.5.4 MOUVEMENT DE LA LIGNE TRIPLE ET PERIODICITE DES FILMS	120

III.1 Développement du dispositif

Le travail de thèse présenté ici comporte deux grands axes : la mise au point d'un dispositif de séchage et la production de films structurés. La première partie fut sujette à de nombreux travaux de développement. Les principaux enseignements et choix technologiques sont présentés dans cette partie. Technologiquement, il a rapidement été décidé que les surfaces texturées seraient produites en agissant sur la forme du ménisque. Deux moyens étaient alors envisagés : modifier la physico-chimie des couples substrat-solution et agir sur la forme du ménisque via le dispositif expérimental. L'observation du phénomène de respiration a ensuite nécessité de sélectionner des paramètres d'intérêts. La mise au point des moyens de caractérisation constitue encore une large part des travaux présentés ici.

III.1.1 Observation sur le ménisque

L'observation du ménisque constitue le point de départ du développement du dispositif de séchage. Les travaux abordés dans cette partie seront présentés chronologiquement. Le lecteur pourra ainsi juger des verrous et des orientations prises dans le développement du dispositif.

III.1.1.1 Observations statiques

Le développement a débuté à partir d'une cellule carrée, avec une ouverture variable. Il s'agissait d'un cube ouvert sur une face, Figure III-1. Ce dernier était retourné sur le substrat, face ouverte en contact avec le substrat. Une ouverture fut percée pour permettre au liquide de s'écouler. Une lame de verre fut placée pour régler l'ouverture. Les premières observations furent faites en statique : l'objectif était de juger de la forme prise par le ménisque selon l'ouverture, Figure III-2.



Figure III-1 : éléments constitutifs du premier montage (droite), ménisque en sortie de dispositif (gauche)



Figure III-2 : Cliché réalisé par rétroéclairage, ouverture 320 μ m, 640 μ m, 1mm (gauche à droite)

Il est apparu que plus grande était l'ouverture et plus le liquide recouvrait le substrat, Figure III-3. En revanche, le remplissage initial du réservoir semblait difficile à appréhender. Dans la suite du travail il a été fixé, par rapport aux capacités des cellules utilisées dans les dispositifs.

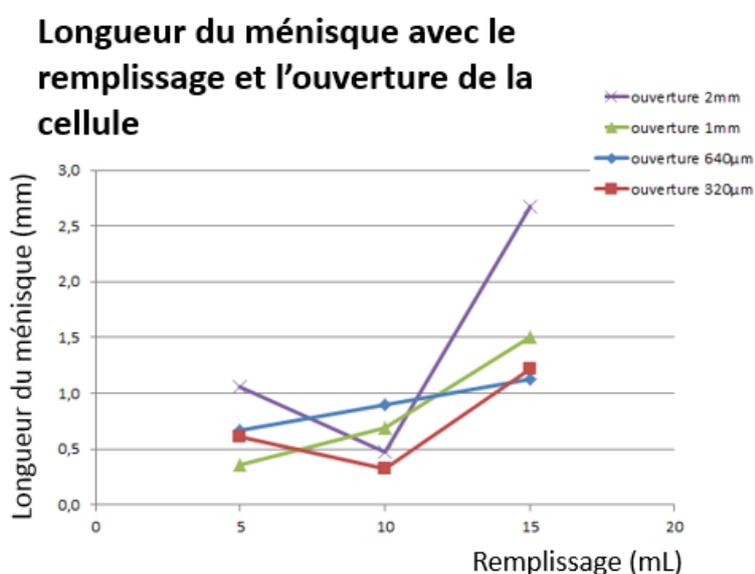


Figure III-3 : effet du remplissage et de l'ouverture sur les ménisques observés.

Des tests ont ensuite été conduits sur des solutions usuelles comme le lait ou encore l'éthanol. L'objectif étant de juger de la capacité du système en développement à fournir des informations indépendantes et reproductibles. Le changement de liquide permettait d'étudier l'impact des propriétés (volatilité, opacité, tension de surface) sur l'observation.

Il est rapidement apparu que l'observation en statique n'était pas pertinente pour notre étude. L'observation de ménisque d'éthanol n'était pas satisfaisante du fait de sa volatilité. L'évaporation réduisant la taille du ménisque avec le temps. En réalité cette observation a mis en avant la nécessité de recourir à une acquisition temporelle de la forme de ce ménisque. L'éthanol étant plus volatil que l'eau, il est évident que le même phénomène de réduction du ménisque se produira pour cette dernière mais avec une cinétique plus lente. Cinétique si lente qu'elle était imperceptible par les mesures réalisées ici.

Cette série de mesure permet de mettre au jour la respiration du ménisque dans le dispositif mis au point ici. La suite du développement fut consacrée à l'amélioration du dispositif et des moyens de caractérisation pour observer cette respiration.

III.1.1.2 Observations dynamiques

La nécessité de réaliser des observations dynamiques a conduit à plusieurs changements sur le dispositif. Il a ainsi été choisi de travailler avec une cuvette plus petite – 4 ml de contenance contre 20ml pour celle utilisée en premier lieu. Plus généralement c'est une amélioration complète du dispositif qui a été conduite, notamment pour le remplissage de la cuvette ou le système d'ouverture. Le détail du système est proposé dans la partie II-1-1, section matériaux.

Le système utilisé permettait d'observer le profil du ménisque et d'avoir une vue d'ensemble sur la géométrie de l'interface entre le liquide s'écoulant et le substrat par une vue de dessous, Figure III-4. Les images acquises ont par la suite été utilisées pour extraire le déplacement de la ligne triple en fonction du temps ainsi que d'autres variables via l'utilisation d'un programme de traitement d'image, voir partie II-1-2, section matériaux. Un exemple de traitement représentant les clichés du ménisque : profil et dessous, ainsi que le déplacement associé de la ligne triple est proposé en Figure III-5.

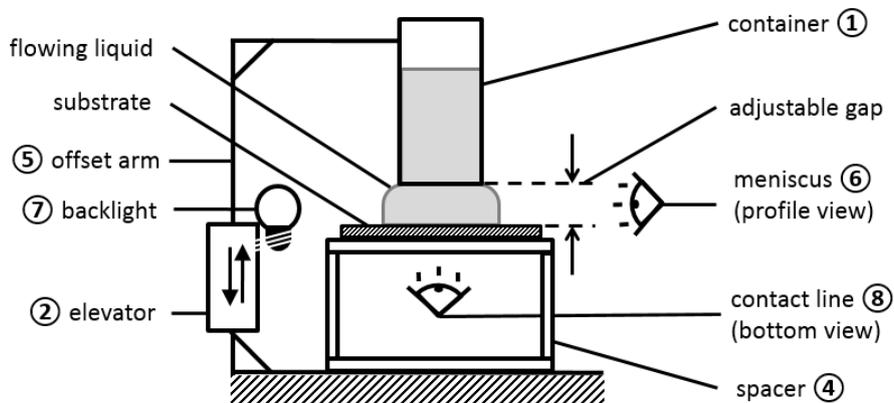


Figure III-4 : schéma du montage et des dispositifs d'acquisition d'images

Clichés de déformation du ménisque et position correspondante de la ligne de contact

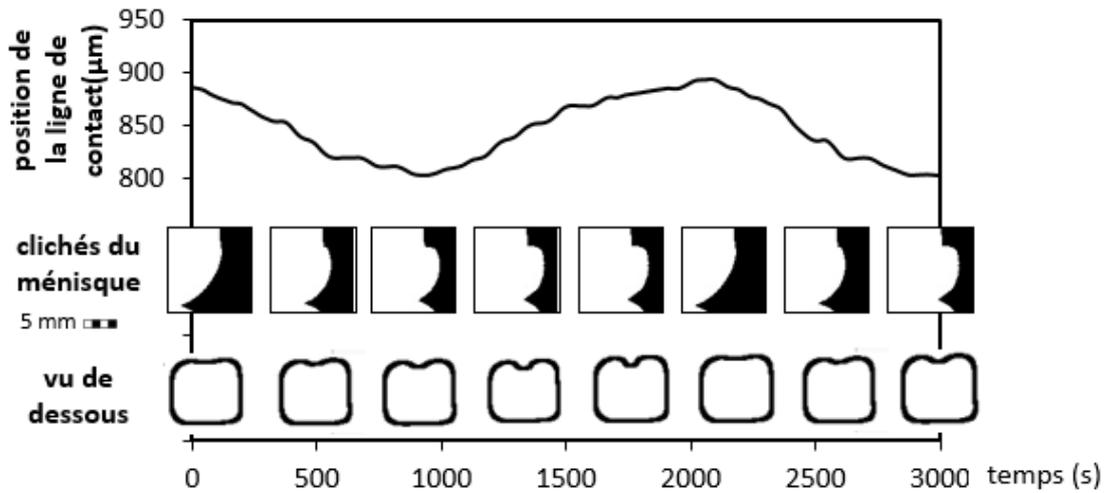


Figure III-5 : clichés du ménisque et de l'interface liquide-substrat, position de la ligne triple

Ces expériences ont permis de mettre au jour le phénomène de respiration de la ligne triple et la périodicité des cycles de retrait et d'avancée. Il apparaît que la ligne triple est capable de cycles successifs d'avancée et de retrait sur plus 3h, Figure III-6. Ces cycles font apparaître une certaine régularité, tant en fréquence qu'en amplitude.

Position du point triple au cours du séchage à travers le dispositif

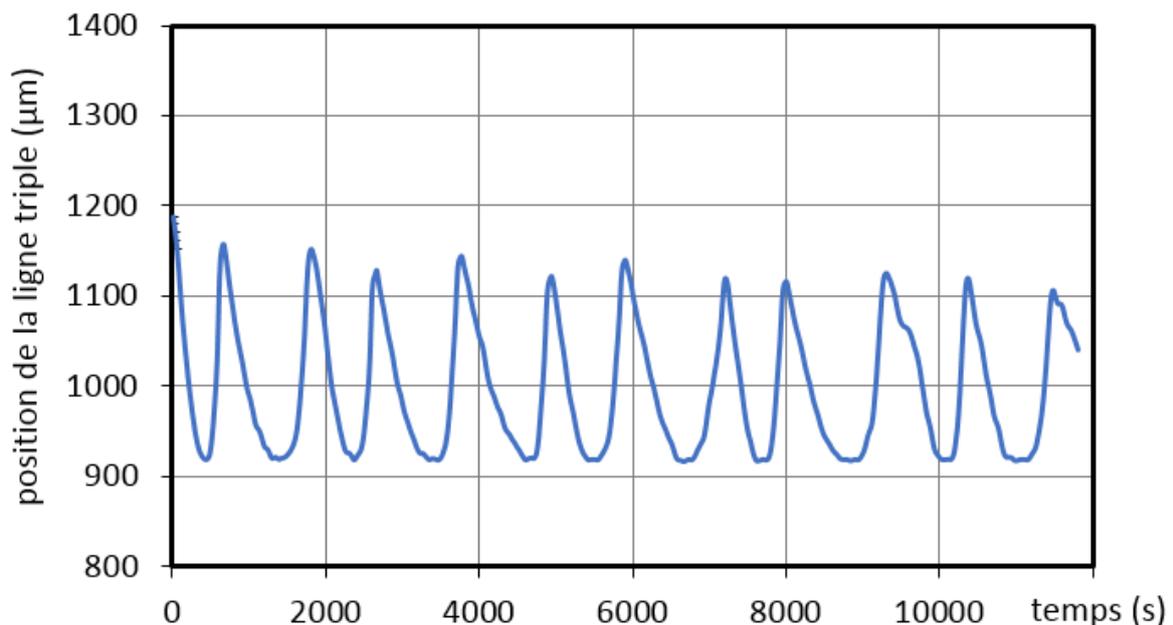


Figure III-6 : mouvement cyclique de la ligne triple, eau et surfactant 0,5mm d'ouverture

Au terme des expériences de séchage, il apparaît que le réservoir n'est pas complètement vide, laissant présager de la possibilité que les cycles continuent sur des temps plus longs encore. La technique d'acquisition d'images atteint ces limites ici. La position du point triple

est obtenue via le traitement d'images. Cette méthode requiert des moyens informatiques conséquents, notamment pour stocker les fichiers.

Le matériel utilisé au cours de ce travail n'a pas permis de gérer des données volumineuses. Une solution s'est présentée pour accéder à des séquences de mesures plus longues : diminuer la fréquence des acquisitions. Cette solution n'est pas totalement satisfaisante, puisqu'à partir d'un certain seuil il y a une perte notable d'informations. Dans le cadre de ce travail, la fréquence d'acquisition n'a pas été réduite au-delà de 0,05 images par seconde, soit une image toutes les 20 secondes.

Il s'est alors posé la question de trouver un second paramètre qui permettrait de juger de la périodicité du phénomène de respiration, et de mettre au point un système permettant de suivre ce paramètre sur de longues périodes.

III.1.2 Mesure de la masse

Les différentes observations faites sur le dispositif conduisent à penser que la masse adopte elle aussi un comportement cyclique. Il est évident que sur le long terme une perte de masse est observable. Le réservoir se vidant, une pesée au début et à la fin de l'expérience de séchage permet de juger des pertes de liquide par évaporation.

Au vu des résultats observés sur le ménisque, il semblait que le caractère cyclique de l'approvisionnement en liquide sur le substrat devait avoir une répercussion sur la masse mesurée en sortie. Du moins en ce qui concerne le poids : la masse du liquide présent sur la lame, n'est jamais la même. D'abord, parce que cette masse est soumise à l'évaporation, donc voit sa quantité de matière diminuée. Ensuite parce que l'approvisionnement n'est pas continu mais cyclique. Il est rythmé par la rupture de l'interface et l'insertion d'une bulle d'air dans le réservoir. Ces différents faits devaient être quantifiables par une pesée du substrat. Il a donc été choisi de s'intéresser à la perte de masse à l'échelle globale de l'expérience d'évaporation et à celle d'un cycle de respiration.

Le développement du dispositif de séchage a été nécessaire pour intégrer une balance sous le substrat, Figure II-7.

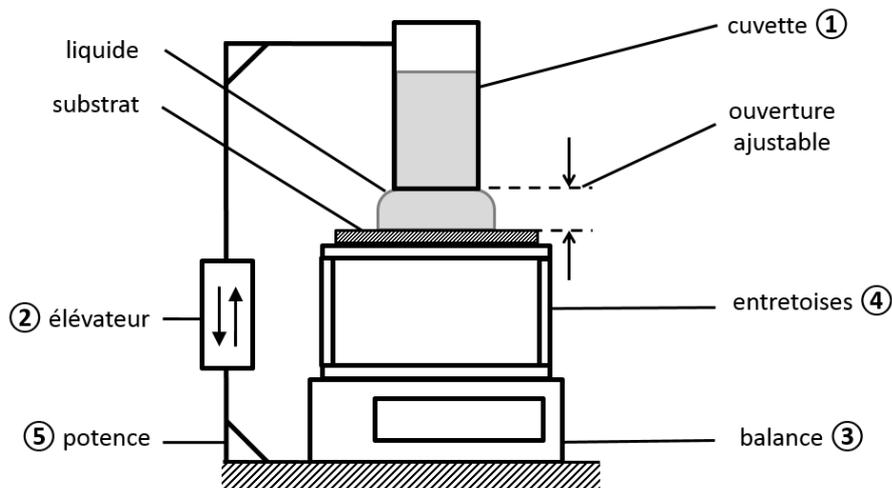


Figure III-7 : Adaptation du dispositif pour suivre les variations de poids sur le substrat

L'acquisition temporelle de la masse à travers ce dispositif est riche d'enseignement, figure III-8. Elle permet d'observer la périodicité mise au jour précédemment sur des temps quatre fois plus longs. La figure proposée en illustration représente la continuité des cycles de respiration sur une vingtaine d'heures. Le caractère périodique de la respiration de la ligne triple est conforté par cette observation, tant par la régularité de sa fréquence que par celle de son amplitude.

Il est intéressant de noter le décalage des extrema entre les pics voisins. Chaque cycle a un maxima local plus faible et un minima plus grand que son prédécesseur. Cette tendance à la décroissance correspond à la réduction de la quantité de matière liquide due à l'évaporation.

Cette tendance permet de retrouver le flux de matière évaporé ainsi que la quantité perdue à chaque cycle. L'exemple proposé permet de calculer une perte de 0,2mL sur les 20h d'expérience et finalement une perte d'environ 11 μ L/cycle.

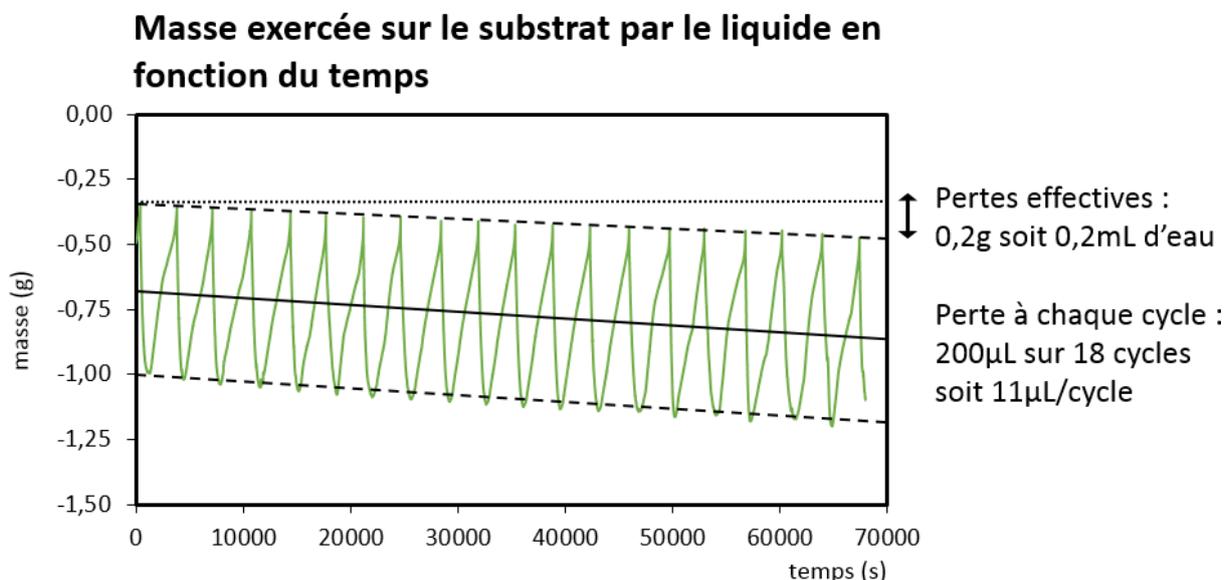


Figure III-8 : acquisition de la masse du liquide présent sur le substrat en fonction du temps, eau pure ouv. 0,75mm

Compte tenu des valeurs de la masse qui sont mesurées, il apparaît que ce n'est pas que le poids exercé par le liquide sur le substrat qui est mesuré. Il s'agit plutôt d'une résultante qui comporte plusieurs forces. Le poids du liquide est pondéré par d'autres forces : capillaires par exemple, du fait de la présence de parois, ou encore de tensions superficielles, de par le contact entre le liquide et le substrat. Ces aspects physiques seront détaillés dans la partie III-4. Il semble plus pertinent de travailler sur la résultante des forces plus que sur une masse dépendante du liquide considéré. Dans la suite des travaux, les résultats d'acquisition de masse seront représentés par la force en fonction du temps, la masse étant multipliée par l'accélération de la pesanteur, figure III-9.

Cette acquisition de masse ou de résultante de force semble particulièrement indiquée pour le suivi des expériences pour un temps très long. Les données sont peu bruitées, à l'image de celles présentées dans les deux figures de cette partie. Le procédé est relativement simple et les données acquises présentent un poids numérique qui permet une manipulation aisée.

L'observation de ces cycles met au jour la possibilité de contrôler la respiration de la ligne triple par la physico-chimie des suspensions et l'ouverture du dispositif. Ces deux aspects sont développés dans la partie III-3, contrôle du mouvement.

Résultante des forces exercée sur le substrat par le liquide en fonction du temps

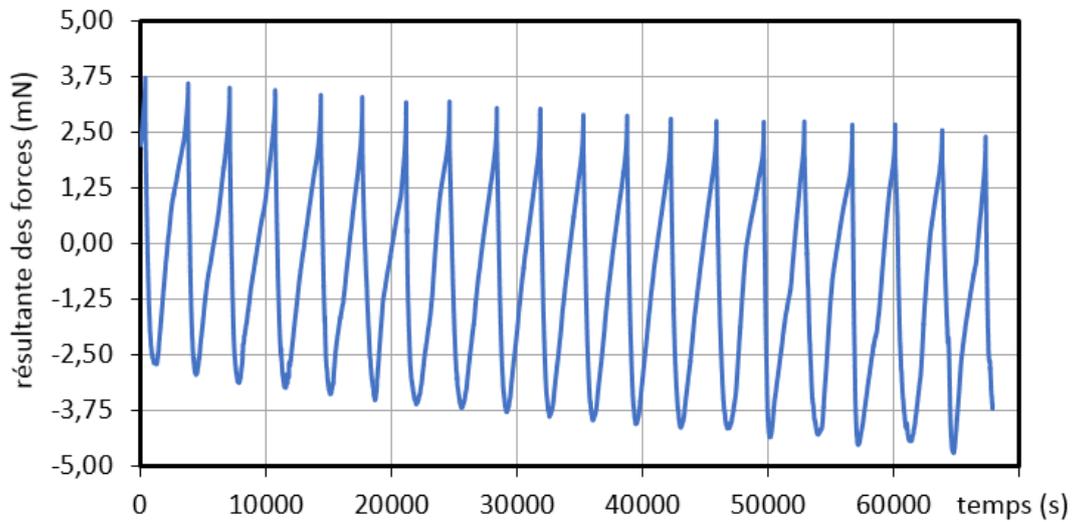


Figure III-9 : résultante des forces associée à la mesure présentée en Figure III-8

III.1.3 Rupture de l'interface

Lors de la construction du dispositif, il est rapidement apparu comme essentiel d'obtenir des informations sur la rupture de l'interface. Cette rupture fait partie intégrante du phénomène de respiration qui permet le mouvement périodique de la ligne triple.

III.1.3.1 Respiration, rupture et ascension de bulles

Cette respiration est constituée de quatre phases, Figure II-10 :

1. Le ménisque trouve sa position initiale qui correspond à l'équilibre entre les forces auxquelles le fluide est soumis dans la cellule et au contact avec le substrat.
2. Le fluide dans la zone de contact avec l'air s'évapore du fait des phénomènes de convection. La quantité de fluide dans cette zone diminue, le ménisque se creuse. Son point extrême, le point triple au contact air-liquide-substrat, se retire.
3. A partir d'un certain seuil de retrait et de creusement, le ménisque qui assure l'interface liquide entre la cuvette et le substrat se rompt. A ce moment une bulle d'air pénètre dans le dispositif.
4. Arrivée au sommet de la cuvette, cette bulle libère un volume équivalent de liquide, qui permet au fluide de retrouver son équilibre initial.

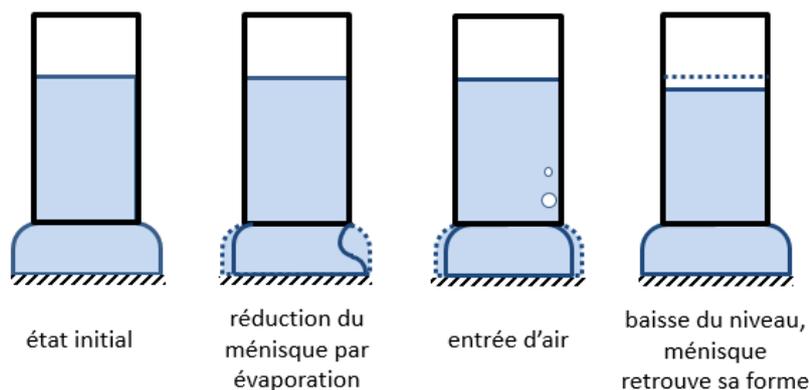


Figure III-10 : vision schématique de la rupture de l'interface responsable de la respiration

Pour avoir une idée plus précise de la croissance et de la remontée des bulles dans le dispositif une étude a été conduite. L'objectif était ici d'observer dans quelle mesure les phénomènes de croissance des bulles et ruptures de l'interface sont liés avec le retrait du ménisque et les mesures de résultantes des forces. Cette étude réside dans l'acquisition de séquences d'images pour caractériser l'ascension des bulles, Figure II-11.

Ce sont la vitesse d'ascension et le volume des bulles qui ont été observés en fonction des paramètres de la solution et de ceux du dispositif. Deux solutions de tension de surface différentes ont été utilisées dans cette étude : de l'eau pure – 72mN/m et une solution d'eau concentrée en surfactant à 10^{-3} mol/L de sodium dodecyle sulfate – 45 mN/m. Les propriétés de ces solutions sont donc identiques, à l'exception de la tension de surface.

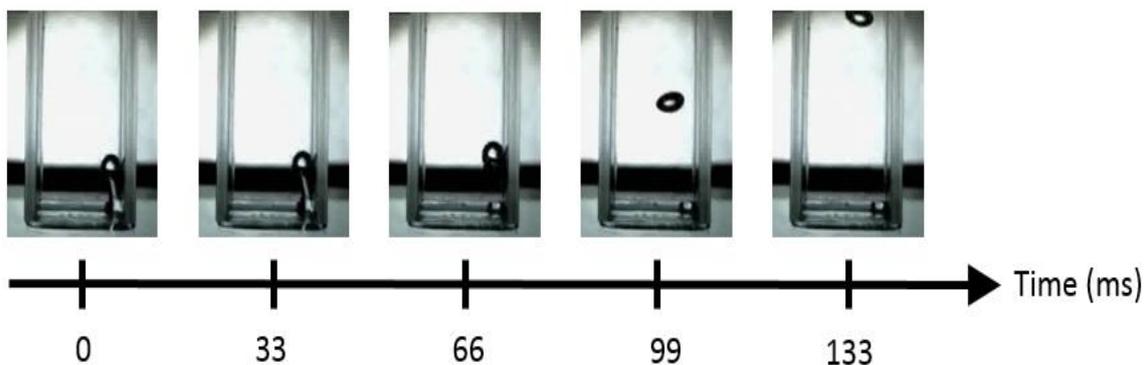


Figure III-11 : illustration de l'ascension des bulles dans le dispositif

La pénétration des bulles dans le dispositif est analysée via un système d'acquisition et de traitement des images. La fréquence d'acquisition est fixée à 30 im/s, la caméra est fixée de sorte que soient présents dans le champ d'observation le substrat et la majorité de la cellule. Les images acquises sont ensuite traitées via le logiciel Motic.

III.1.3.2 Volume des bulles

Le volume est extrapolé à partir des images acquises selon le procédé décrit précédemment. Ces images permettent de calculer le diamètre, ensuite utilisé pour calculer le volume.

Cette expérience permet de récolter des informations globales sur la taille des bulles, Figure III-12. Il apparaît d'abord que le volume d'air qui pénètre dans le dispositif à chaque respiration est compris entre 7 et 12 μL . C'est autant de liquide qui vient s'étaler sur le substrat lorsque la bulle d'air a rejoint le haut de la cuvette, et que l'équilibre des forces que subit le fluide est retrouvé. On retrouve une taille de bulle qui est assez proche de celle qui avait été estimée à 11 μL via l'acquisition de la masse, le comptage des cycles et l'évaluation de la tendance décroissante, voir partie III-1-2.

Il ne semble pas qu'il y ait d'impact de la tension de surface sur la taille des bulles puisque les points acquis pour les deux solutions sont confondus. Il apparaît que plus l'ouverture du dispositif est grande et plus les bulles sont importantes. Le volume est pratiquement doublé lorsque l'on passe de 0,75 à 1,25 mm d'ouverture. Il faut probablement voir dans ces résultats que plus l'ouverture est grande, plus la surface de la nappe liquide qui assure l'interface est grande. Elle est susceptible de subir des déformations plus grandes, la taille des bulles est augmentée.

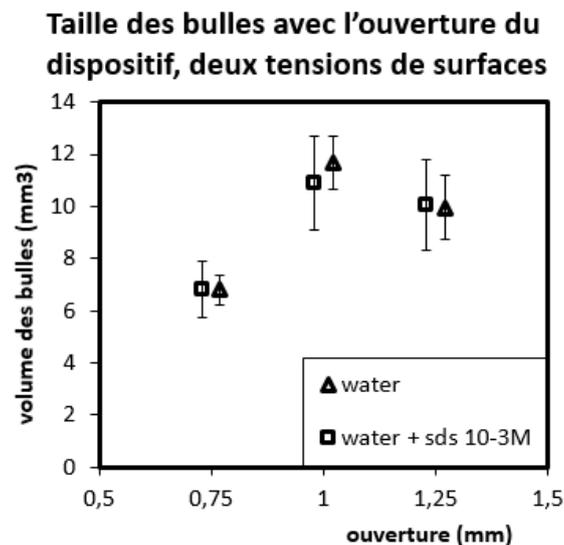


Figure III-12 : taille des bulles observées selon l'ouverture du dispositif, pour deux solutions aux tensions de surface différentes

Ces conclusions sont à confirmer, du fait de l'importance des erreurs de mesures, elles seront discutées dans le bilan présenté à la fin de cette partie. On retrouve néanmoins des tailles de bulles comparables à la taille estimée via les pertes de masse sur un cycle, dans la partie précédente. L'ordre de grandeur du volume des bulles est de la dizaine de microlitres.

III.1.3.3 Vitesse d'ascension et cinétique de rupture

Les images acquises sont ensuite utilisées pour évaluer la vitesse d'ascension des bulles dans le dispositif. A l'échelle des mouvements de respiration, le décrochage et l'ascension de la bulle sont quasiment instantanés : de la dizaine de minutes à la demi-heure pour un cycle de respiration, contre une à deux secondes pour l'ascension de la bulle une fois décrochée.

Comme précédemment les vitesses ont été calculées selon l'ouverture du dispositif, et pour deux tensions des surfaces différentes, Figure II-13. Les courbes obtenues ne permettent pas de conclure sur un éventuel impact, que ce soit de l'ouverture ou de la tension de surface. Malgré tout, on peut avancer une vitesse d'ascension des bulles dans le dispositif qui est comprise entre 60 et 80 mm/s. La faiblesse de ces résultats trouve elle aussi une explication dans le procédé utilisé pour la mesure.

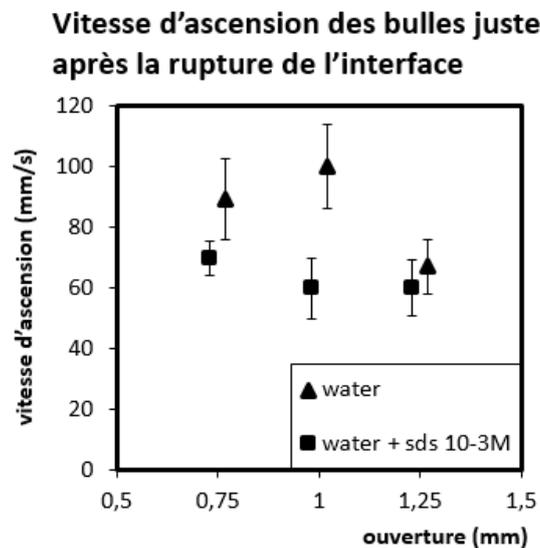


Figure III-13 : vitesse d'ascension des bulles après la rupture.

III.1.3.4 Bilan de l'étude

Cette étude tout à fait exploratoire, du fait des moyens mis à disposition pour sa réalisation ne permet pas de tirer d'enseignement quantitatif. Elle donne une indication et des tendances globales sur le volume des bulles ou encore la vitesse d'ascension, mais ne permet pas d'isoler les effets de l'ouverture ou de la tension de surface.

Ces résultats sont à relativiser du fait de la faiblesse des moyens mis en œuvre, parmi lesquels les moyens d'acquisition des images : résolution et vitesse des caméras inadaptées aux cinétiques observés. Le protocole de mesure est aussi susceptible d'être mis en cause. Pour le volume des bulles le calcul est basé sur une extrapolation du diamètre. Ce diamètre est source d'erreurs à plusieurs titres : il est calculé sur des images en 2D, et les bulles sont des ellipses. Nous n'avons aucune indication quant à un éventuel mouvement dans l'axe de la prise de vue, ce qui rend les calculs de distance délicats. Enfin les images sont de faible résolution, Figure II-14.

Pour ce qui est du calcul des vitesses, la fréquence d'acquisition de la caméra est insuffisante. Le nombre d'images est donc limité, ce qui engendre un calcul peu précis et peu fiable. Ainsi, accéder à une vitesse moyenne aurait limité les erreurs, mais devant le faible nombre d'images, c'est la vitesse instantanée qui a été choisie.

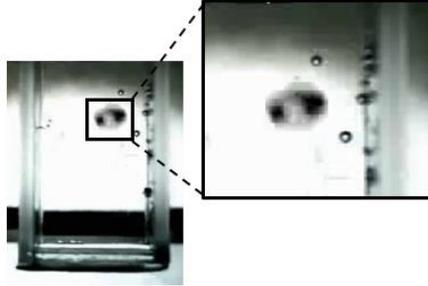


Figure III-14 : image type utilisée pour les calculs

III.1.4 Simultanéité

Les différents phénomènes présentés jusqu'ici : déformation du ménisque, modification de forces appliquées au liquide, rupture de l'interface, et ascension des bulles sont tous liés entre eux. Ils se déroulent selon une dynamique bien précise et constante au cours du séchage. Cette dynamique qui régit le mouvement de la ligne triple peut être assimilée à une respiration, de par son aspect cyclique et son étroit lien avec l'air. Cette respiration est rendue possible par l'évaporation du liquide lorsque quittant la cuvette il est au contact de l'air.

L'évaporation rend possible la modification du rapport des forces auquel est soumis le liquide ici. La respiration se poursuit tant que le liquide est présent dans le système en quantité suffisante. On peut ainsi considérer que le moteur de la respiration est l'évaporation et son carburant le liquide présent dans le système.

L'enchaînement des événements présentés plus tôt est donc strict. Il se produit à chaque cycle Figure III-15. L'observation des différentes grandeurs présentés dans la figure : fluctuation de masse Figure III-15 A), vue de dessous de la nappe, Figure III-15 B), ascension des bulles, Figure III-15 C) et profil du ménisque, permet de juger de la chronologie des événements et de leurs liens.

Ainsi les valeurs extrêmes du déplacement de la ligne triple et de la variation de masse sont en phase : lorsque le recouvrement du substrat est minimal, la masse mesurée l'est également. Ce moment du cycle correspond au retrait maximal de la ligne triple, lorsque la bulle d'air a atteint sa taille maximale. Elle est prête à rompre. La masse mesurée est minimale, la résultante des forces est au plus faible, la force capillaire atteint son maximum, elle entraîne le substrat vers le haut.

Une fois l'interface rompu, le liquide s'étale sur le substrat jusqu'à atteindre le point d'équilibre. Une fois atteint, le recouvrement du substrat est maximum, le ménisque est plus grand. Les forces capillaires sont au plus faible, du fait de la quantité de liquide présent sur le substrat la résultante des forces remonte. La germination de la bulle d'air pourra commencer avec le début de l'évaporation. Pour l'instant, aucune déformation n'est perceptible via la vue de dessous qui représente la nappe substrat liquide. Les déformations sont concentrées autour des défauts : arrêtes de la cuvette ou trous percé, voir partie suivante sur l'invagination.

A) Time dependance of mass balance fluctuation induced by liquid flow

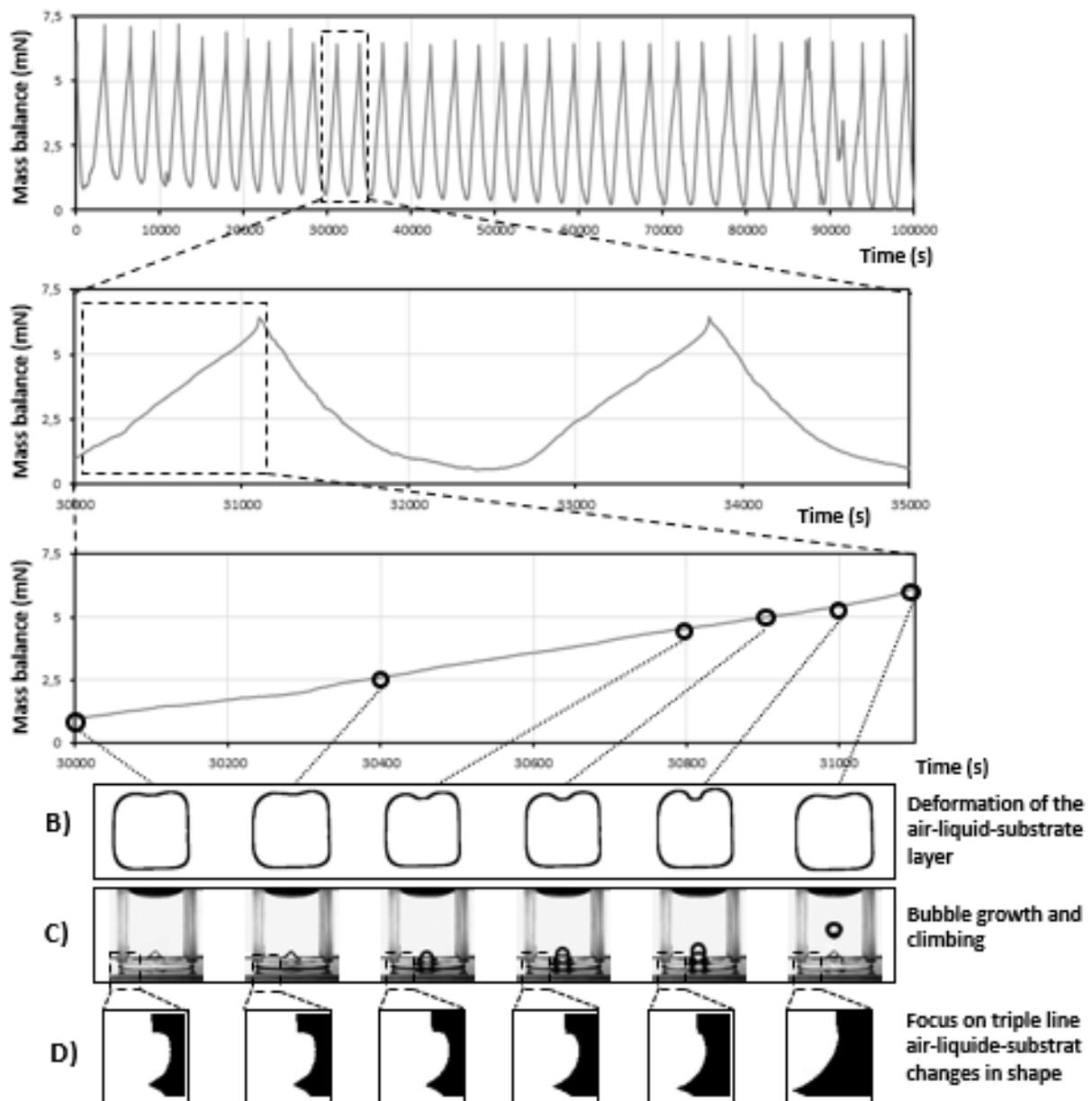


Figure III-15 : simultanéité des phénomènes caractérisant la respiration, résultante des forces A), vu de dessous contact nappe substrat, ascension des bulles C), profil du ménisque D).

III.1.5 Contrôle de l'invagination

Le contrôle de l'invagination est rapidement apparu comme essentiel pour assurer la fiabilité du dispositif mis au point. Ce dispositif a pour vocation de rendre possible le dépôt de film via le passage du substrat sous une cuvette remplie de liquide. Le ménisque formé à l'interface entre le fluide et le substrat permettra ensuite de texturer la surface. Au cours du procédé, le séchage de la solution conduit à un film dont l'épaisseur est variable sur le substrat : du fait de son entrainement et du mouvement du ménisque. Un schéma rappelle ce procédé, Figure III-16.

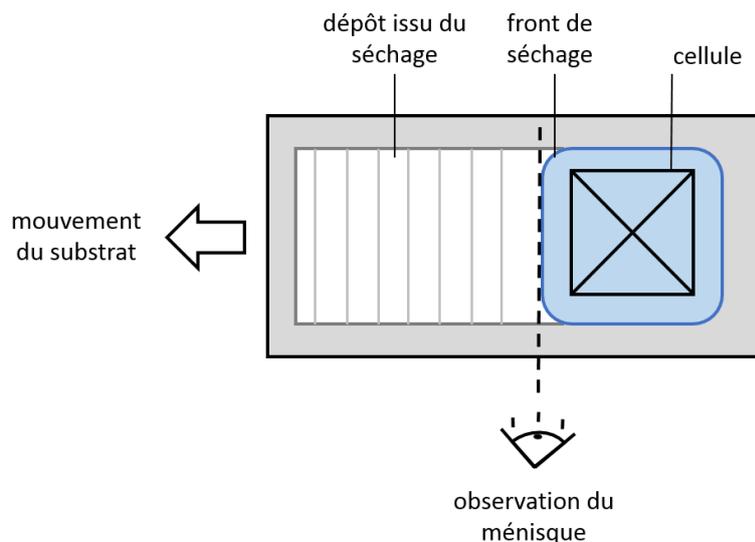


Figure III-16 : schéma du procédé, vue de dessus

Le mouvement du ménisque, qu'il avance ou se retire sur le substrat est rendu possible par la rupture de l'interface et l'ascension d'une bulle dans le dispositif. Ce phénomène est détaillé dans la partie précédente. Cette interface se rompt au voisinage des défauts. En utilisant une cuvette carrée, l'interface se rompt sur l'une de quatre arêtes, Figure III-17. Elle peut potentiellement perturber l'observation du ménisque.

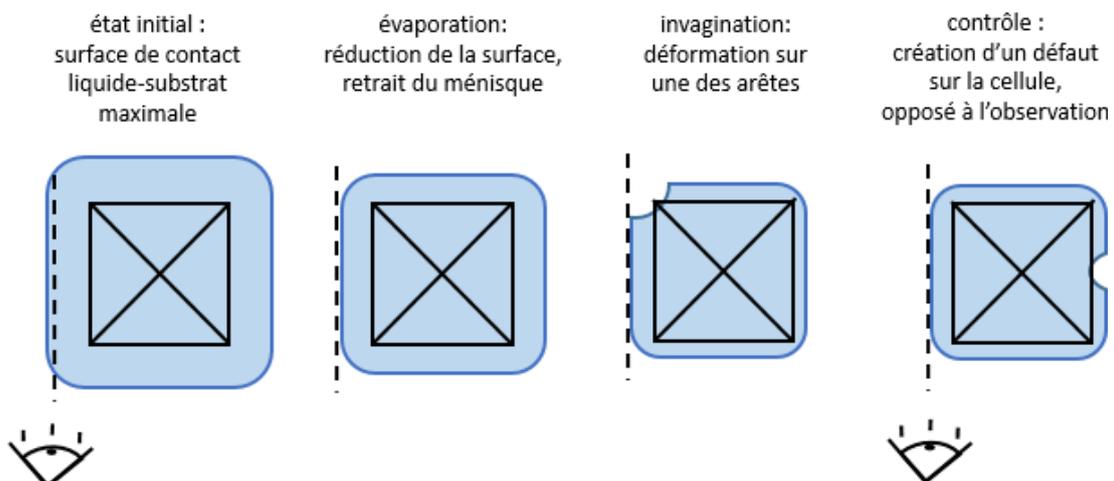


Figure III-17 : schéma de l'invagination et de son contrôle par la création d'un défaut sur la cuvette.

Il est nécessaire d'adapter la cuvette pour maîtriser la localisation où la bulle germe, croît et se décroche. La régularité des films obtenus en dépendra. Un défaut est donc créé au milieu du côté de la cuvette qui est parallèle au front de séchage et perpendiculaire au sens de déplacement. La présence de ce défaut permet d'homogénéiser le déplacement de la ligne triple sur les quatre côtés.

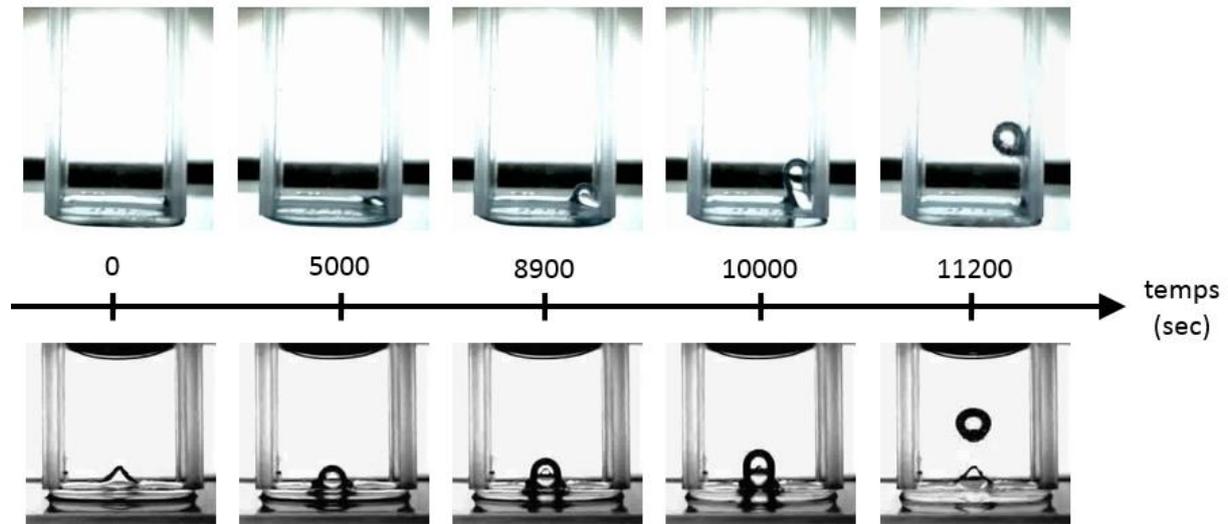


Figure III-18 : ascension des bulles dans la cellule, cellule simple (en haut), cellule avec déformation (en bas).

Il apparaît encore que la localisation de la déformation permet de limiter les mouvements latéraux de la bulle lors de son ascension, Figure III-18. Ce mouvement est une des sources d'erreurs évoquées précédemment, dans le bilan de la partie III-1-3. L'amplitude de mouvement peut être réduite par cette modification de la cuvette. C'est ce qui a pu être observé lors du développement du dispositif. Sans adaptation de la cuvette, l'utilisateur n'est pas en mesure de savoir si l'information sur le profil du ménisque est convenable.

III.2 Validation du dispositif expérimental

III.2.1.1 Vitesse d'évaporation

Les vitesses d'évaporation ont été mesurées en suivant les protocoles présentés précédemment. Deux types de vitesses ont été mesurées : celles des solutions en surface libre (boîte de Pétri) et celles des solutions à travers le dispositif. Elles sont mesurées par le rapport de la perte de masse liquide et de la surface de contact air-liquide, voir partie II-2, section matériaux.

III.2.1.1.a Surface libre

La vitesse de référence est celle mesurée sous surface libre, par le rapport entre cette vitesse et la surface d'évolution du liquide. La vitesse de référence a été mesurée pour chacune des solutions utilisées dans ce travail, Figure III-19. L'observation de la figure montre que l'on retrouve dans la courbe de gauche un phénomène physique bien connu : la relation entre volatilité et vitesse d'évaporation. Nos résultats sont en adéquation avec ces considérations.

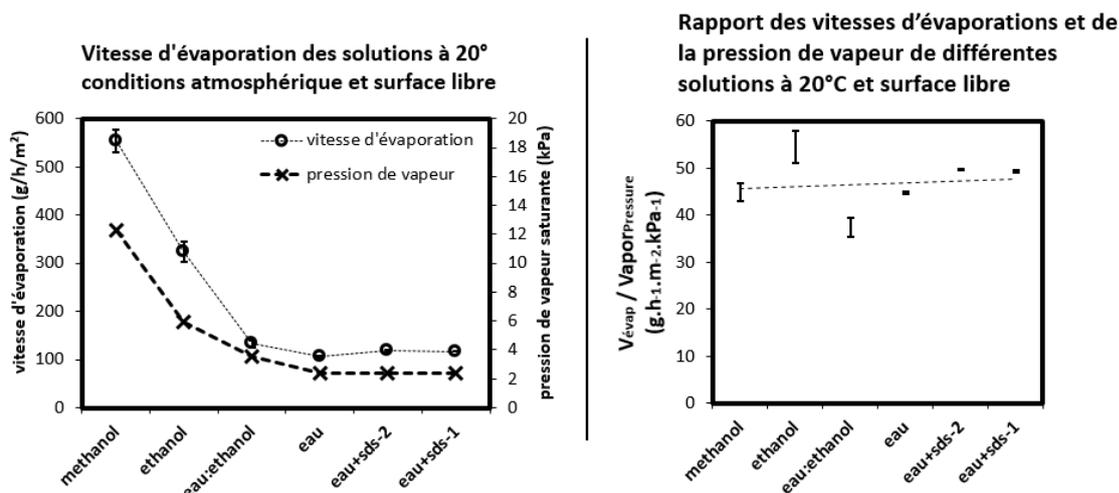


Figure III-19 : vitesse d'évaporation et pression de vapeur saturante des solutions étudiées (gauche), valeurs des rapports d'évaporation pour ces solutions (droite).

La courbe de droite présente les rapports d'évaporation, $R_{\text{évap}}$ selon les solutions. Ces rapports tournent tous autour de 45 g/h/m²/kPa. La valeur de ce rapport est sensiblement constante pour tous les liquides considérés ici, compte tenu des moyens de mesures utilisés. L'expression de ce rapport est donné par :

$$R_{\text{évap}} = \frac{\text{vitesse d'évaporation}}{\text{pression de vapeur saturante}} \quad (\text{éq III. 1})$$

Si l'on s'intéresse au cas plus particulier de l'eau et des mélanges de surfactant, on observe que la vitesse d'évaporation ne change pas, malgré l'ajout de SDS dans la solution. Cette vitesse est constante, de l'ordre de 100 g/h/m². Dans ces conditions d'évaporation, la tension de surface n'a aucune influence sur la vitesse d'évaporation. Ce résultat est relativement

logique, puisque dans cette géométrie (libre) la surface de liquide soumise à évaporation est toujours la même, celle de la boîte de Petri. Changer l'habilité du liquide à s'étaler, en diminuant sa tension de surface n'aura aucun impact. Tension de surface et vitesse d'évaporation ne sont pas liés.

III.2.1.1.b Evaporation à travers le dispositif de dépôt

La vitesse d'évaporation des solutions au travers du dispositif a été mesurée selon l'ouverture pour plusieurs solutions de concentrations en surfactant variables, Figure III-20. On peut tirer les mêmes conclusions au regard des vitesses d'évaporations que dans la partie précédente. A ouverture fixée, les vitesses d'évaporation sont sensiblement égales.

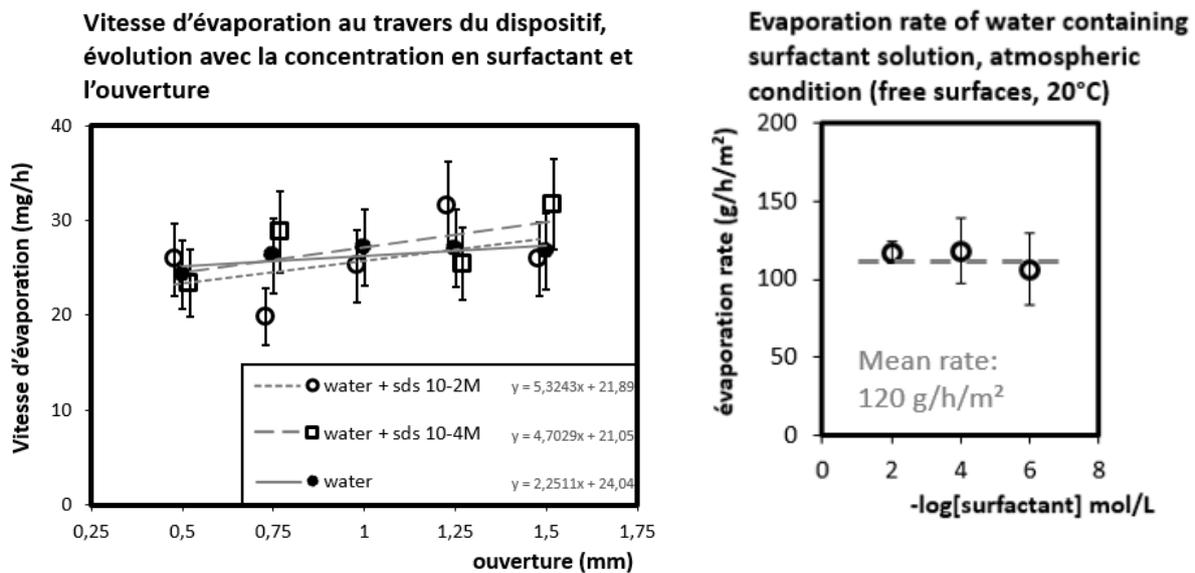


Figure III-20 : Vitesse d'évaporation des solutions au travers du dispositif, évolution avec l'ouverture et la tension de surface

Si l'on s'intéresse à l'influence de l'ouverture offerte au fluide, il semblerait que l'ouverture et la vitesse d'évaporation soit directement proportionnelles. Cela peut se comprendre en considérant que plus on ouvre le dispositif, plus le ménisque s'agrandit. Pour une même quantité de liquide quittant le dispositif, une ouverture plus grande augmentera la surface au contact air-liquide, l'évaporation sera donc plus rapide.

La tension de surface semble elle aussi jouer un rôle dans cette variation de vitesse, puisque ce phénomène est amplifié par l'augmentation des tensioactifs en solution. En augmentant la concentration en surfactant, la tension de surface diminue. L'élasticité du ménisque est augmentée, l'étalement du liquide sur le substrat est plus important. Par ces deux faits, la surface de contact air-liquide est plus importante, la vitesse augmente.

Au vu des résultats présentés ici, il apparaît que la vitesse d'évaporation globale ne change pas, et ce quel que soit la tension de surface de la solution. Néanmoins, la perte se fait par à coup et la fréquence est variable selon les solutions utilisées.

III.2.1.2 Comparaison méthodes mesures

La figure proposée plus bas illustre la comparaison des méthodes de calcul pour déterminer les fréquences, Figure III-21. La fréquence des oscillations du ménisque est évaluée par traitement des courbes de l'évolution temporelle de la résultante des forces et de la position du point triple. Ces deux grandeurs sont acquises via le dispositif décrit en section 1. Les fréquences, qu'elles soient mesurées par la pesée ou par le suivi du ménisque donnent des résultats relativement similaires. Cette similitude de résultat est plus visible pour les ouvertures extrêmes que pour celles centrales.

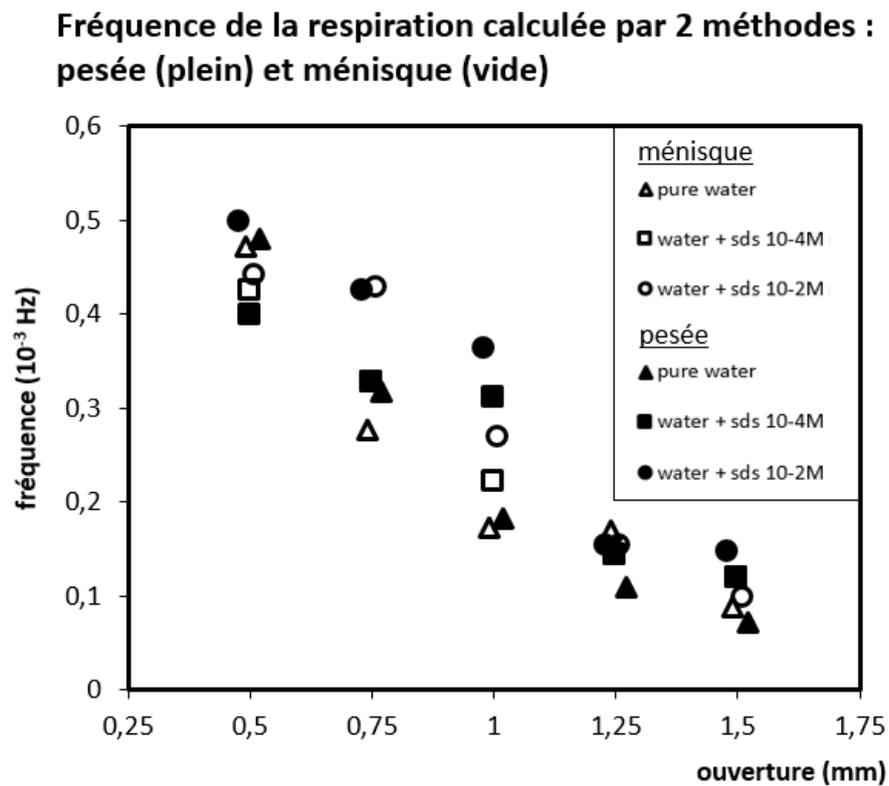


Figure III-21 : comparaison des fréquences calculées via l'utilisation de la pesée ou de l'imagerie du ménisque.

Ces résultats permettent de valider le dispositif de mesure et de suivi mis au point dans le cadre de ce travail. Ils traduisent encore la simultanéité des phénomènes mis en jeu, notamment entre la rupture de l'interface air-liquide-substrat et l'entrée des bulles dans le dispositif, présentés en partie 1 de cette section.

III.2.1.3 Universalité - changement substrat

La fréquence des oscillations du mouvement de respiration de la ligne triple a été évaluée pour différents couples solution-substrats, Figure III-22. La décroissance de la fréquence avec l'augmentation de l'ouverture est commune à tous les systèmes considérés dans cette analyse. Si l'on s'intéresse de plus près à ces résultats, on peut remarquer que ces courbes sont quasiment confondues pour les solutions analysées sur lames de verre : l'hydrophilie initiale est sensiblement la même pour ces couples ($20,4^\circ$ pour eau/verre contre $19,2^\circ$ pour eau+surfactant/verre). La situation est différente pour les analyses faites sur les lames de polymère : l'hydrophilie est moins marquée et la différence entre les deux couples est plus grande ($78,9^\circ$ pour eau/polymère contre $51,8^\circ$ pour eau+surfactant/polymère). Cette différence explique l'écart entre les courbes.

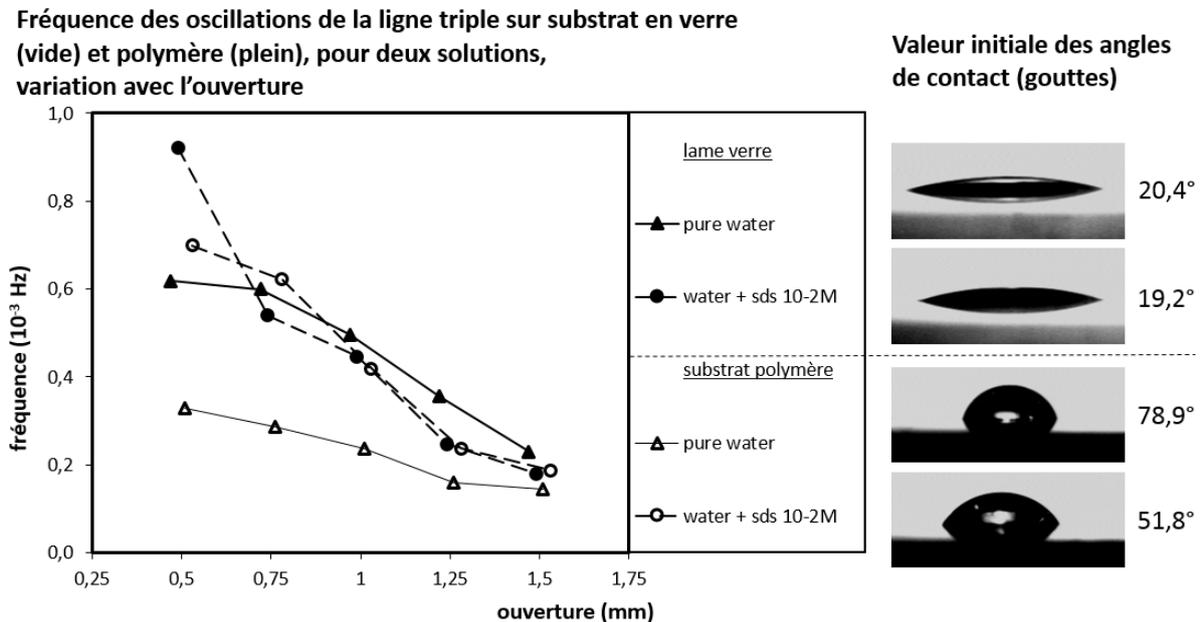


Figure III-22 : fréquences des oscillations pour différents couples de substrats et solutions, angles de contacts associés

La mise en parallèle des angles de contact formés par des gouttes déposées sur ces substrats permet de mettre en avant le caractère universel du procédé développé dans ce travail. Les résultats présentés ici montrent que les variations de fréquences sont à relier à l'ouverture plutôt qu'à l'hydrophobie initiale des couples : quelques soient les couples considérés, pour les grandes ouvertures, on retrouve une fréquence d'oscillation qui est sensiblement la même. Il existe un seuil à partir duquel l'étalement du liquide à la sortie du procédé est plus influencé par la géométrie, l'ouverture du dispositif, que par l'affinité entre la solution et le substrat. Cette observation permet de mettre en avant le caractère universel du procédé mis au point dans ce travail.

III.3 Contrôle du mouvement

Dans cette partie sont présentés les paramètres retenus pour modifier le mouvement de respiration de la ligne triple au cours du séchage des solutions dans le procédé d'enduction. Deux paramètres principaux ont été retenus. Le premier est la géométrie du procédé, par l'ouverture entre le réservoir et le substrat. Le second est la tension de surface des solutions, par l'ajustement de leur concentration en tensio-actif. Seront également évoqués dans cette partie l'impact de ces paramètres sur les phases du mouvement de la ligne de contact, dont le comportement selon qu'elle recouvre le substrat ou se retire est différent. Les observations faites sur les solutions chargées en particules seront développées en dernière partie.

III.3.1 Effet de la géométrie

Le premier paramètre étudié dans ce travail est lié au procédé. Il s'agit de l'ouverture du dispositif et donc de l'espace laissé au fluide pour s'écouler en dehors de la cuvette. Le principe du dispositif mis au point dans ce travail réside dans l'équilibre entre le poids du liquide et les forces qui le retiennent, plus de détail sur ces considérations mécaniques sont données en partie 4. Si l'on augmente l'espace entre le substrat et la cuvette, l'ensemble de ces forces tend à évoluer. Cette étude vise à quantifier cet impact sur les différentes grandeurs qui caractérisent le mouvement de respiration de la ligne triple.

Dans cette partie, l'impact de l'ouverture sur quatre paramètres du mouvement de respiration de la ligne triple a été mesuré. Trois paramètres sont issus de l'observation du ménisque : position de la ligne triple, rayon de courbure et longueur du ménisque. Le quatrième est la résultante des forces exercées par le fluide. Cette étude a été menée sur une solution d'eau pure. La variation temporelle de ces paramètres est présentée en Figure III-23.

L'observation de la ligne triple montre que la fréquence des oscillations tend à diminuer avec l'ouverture. Cette observation est commune à tous les paramètres considérés dans ce travail. On remarque en outre que l'amplitude entre les positions extrêmes d'avancement et de retrait de la ligne triple augmente avec l'ouverture. Ces deux observations se rejoignent : plus l'ouverture est importante, plus l'espace offert au liquide pour s'étaler sur le substrat est grand : l'amplitude augmente ; la quantité qui s'écoule est plus importante, l'évaporation est donc plus lente, la fréquence ralentie. Les autres paramètres donnent des informations un peu plus précises sur le phénomène observé.

On observe que la longueur du ménisque est quasiment constante tout au long de la séquence d'observation. Cette valeur est directement liée à l'ouverture : de l'ordre de + 1500 μm de ménisque par mm d'ouverture. C'est le seul paramètre qui n'est pas périodique. La tension de surface de l'eau pure, trop importante, ne permet pas au ménisque de se déformer. Son élasticité très limitée, ne permet d'observer des déformations que pour les

grandes ouvertures. Cet effet sera mis en avant dans la partie suivante, où la tension de surface des solutions est modifiée.

Le rayon de courbure évolue périodiquement, il caractérise la faculté qu'a le ménisque à se creuser au fur et à mesure que le liquide qui le compose s'évapore. Il apparaît aussi que plus l'ouverture est grande plus son rayon peut être grand. La résultante des forces observée montre elle aussi une variation en fréquence avec l'ouverture (diminution) et une augmentation de l'amplitude des variations.

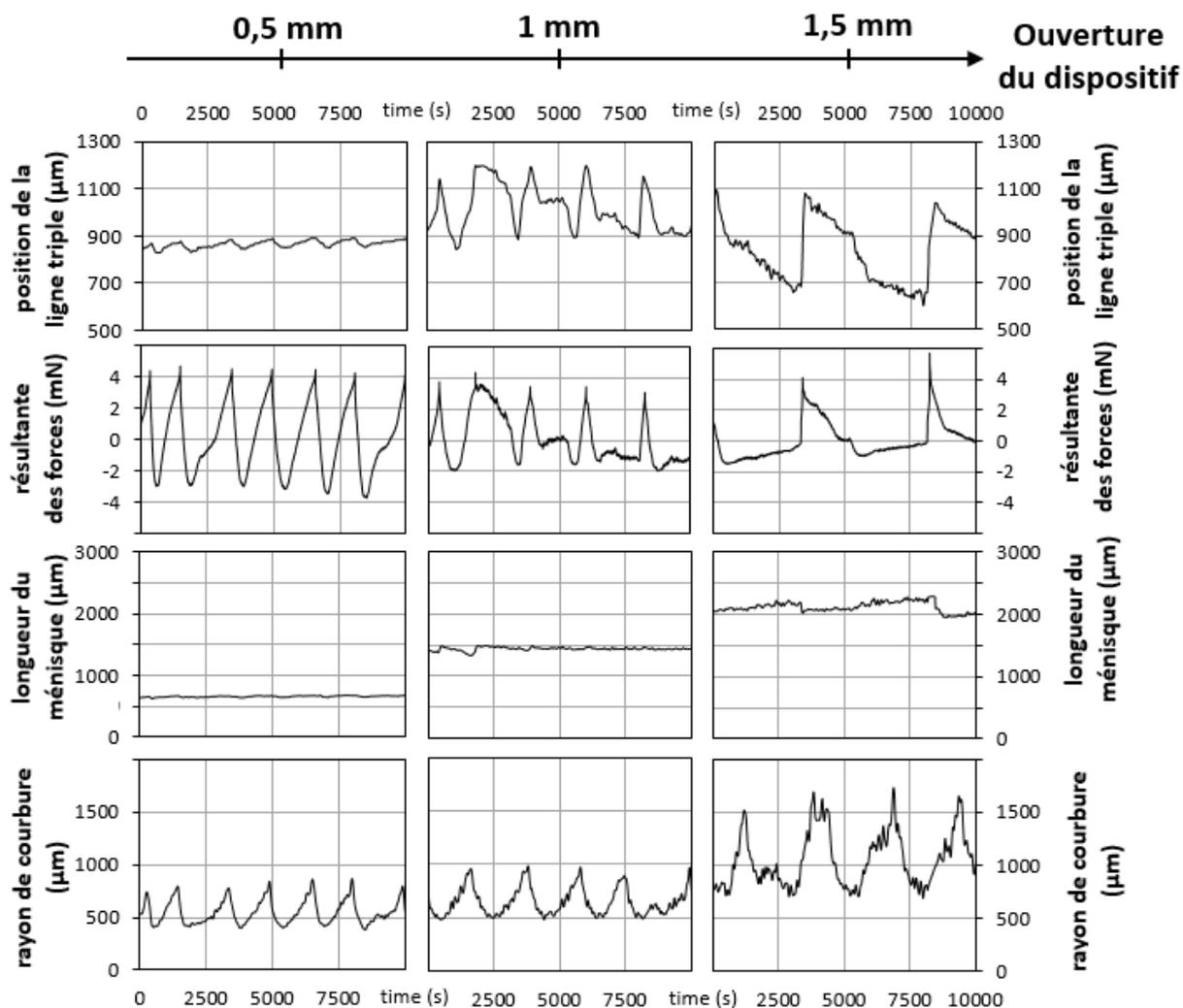


Figure III-23 : profil des différents paramètres mesurés (masse) et calculés par observation du ménisque (position de la ligne triple, courbure et longueur du ménisque) suivant l'ouverture du dispositif

Ces grandeurs sont ensuite utilisées pour calculer fréquences et amplitudes du mouvement de respiration, Figure III-24. Conformément aux observations faites plus tôt en observant les profils, la fréquence diminue avec l'ouverture. Elle est réduite par trois entre les ouvertures minimale et maximale. Le facteur de réduction est plus ou moins marqué selon la solution considérée, Figure III-24 A).

Les amplitudes de variation sont elles aussi affectées par l'ouverture. Plus l'ouverture est grande et plus la variation de la position de la ligne de contact est grande. La quantité de liquide en sortie du dispositif est plus grande, mais l'affinité entre liquide et la solution reste la même. L'angle au contact air-liquide-substrat est sensiblement le même. Pour respecter ces conditions, la position extrême de la ligne triple tend à s'éloigner. L'amplitude de la résultante des forces tend à diminuer lorsque l'on augmente l'ouverture, Figure III-24 B). Il faut ici considérer l'ensemble des forces.

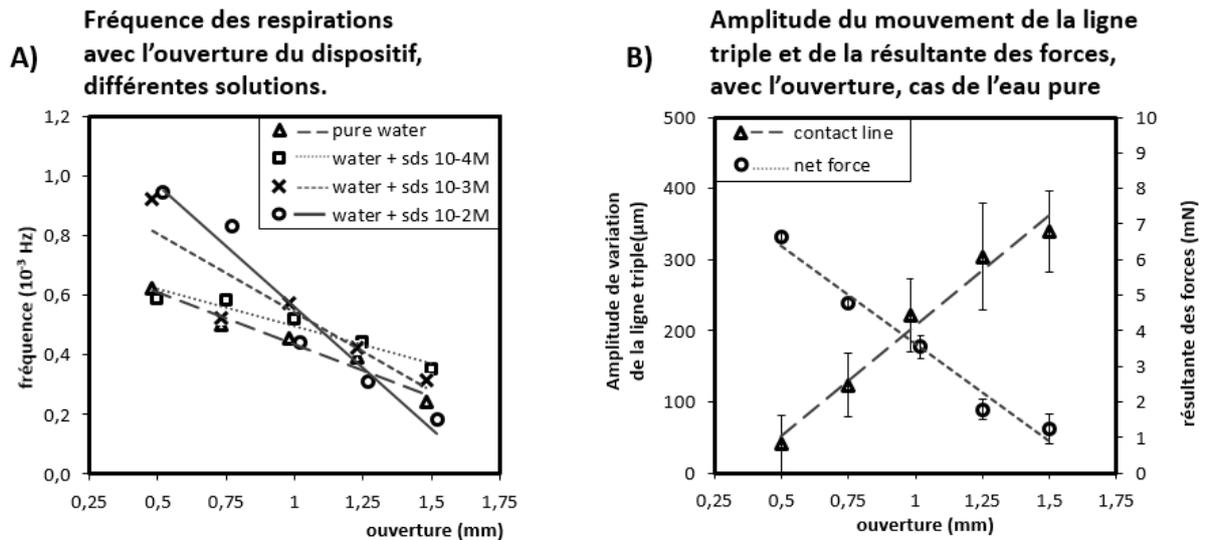


Figure III-24 : Effets de l'ouverture sur la fréquence de respiration A) et sur les amplitudes du mouvement de la ligne triple et de la résultante des forces B).

L'étude conduite ici avec des solutions aux tensions de surface différentes montre que cette dernière a un impact sur les pentes des courbes fréquences-ouverture, Figure III-24 A). Plus la tension de surface est petite et plus les pentes sont fortes. La conclusion quant à l'effet de la tension de surface est difficile à établir, son impact est traité dans la partie suivante.

III.3.2 Effet de la tension de surface

L'objectif de cette étude est d'isoler l'effet de la tension de surface des solutions sur les paramètres du mouvement. Pour se faire trois solutions d'eau contenant des surfactants ont été préparées. Le surfactant utilisé est le sodium dodecyle sulfate – SDS. Les concentrations, inférieures à la concentration micellaire critique, varient de 10^{-4} à 10^{-2} mol/L. Le lecteur est invité à consulter la partie II-3, Figure II-12 pour plus de détails. Ces solutions contenant du surfactant sont comparées à la solution d'eau pure qui sert de référence.

L'impact de la tension de surface sur quatre paramètres du mouvement de respiration de la ligne triple a été mesuré. Trois paramètres sont issus de l'observation du ménisque : position de la ligne triple, rayon de courbure et longueur du ménisque. Le quatrième est la résultante des forces exercées par le fluide. La variation temporelle de ces paramètres est présentée en Figure III-25. L'ouverture du dispositif est fixée à 0,5 mm dans le travail qui est présenté ici.

L'observation des profils de la ligne triple et celle de la résultante des forces ne montrent pas de variation significative de fréquence, comme ce pouvait être le cas dans la partie précédente. On peut remarquer un changement dans les amplitudes de variation : il semble que l'amplitude du mouvement de la ligne triple augmente lorsque la tension de surface diminue. Cette évolution n'est pas tout à fait linéaire et semble révéler un seuil. Pour la plus faible concentration étudiée, l'amplitude est bien plus grande que pour les deux autres. L'observation est inverse pour la résultante des forces, qui diminue avec la tension de surface de façon plus linéaire.

La longueur du ménisque évolue périodiquement au cours du temps. On remarque encore que cette période est plus marquée et plus visible sur les profils lorsque la tension de surface augmente. L'amplitude de la variation du rayon de courbure augmente avec la tension de surface. Ce résultat est tout à fait différent de celui proposé dans la partie précédente. A tension de surface constante, le rayon de courbure était constant au cours du temps, une timide périodicité pouvait être observée lorsque l'on augmentait l'ouverture. Ici en réduisant la tension de surface du liquide, il semble que l'élasticité s'accroît, lui permettant de se creuser d'avantage avant la rupture de l'interface.

Comme précédemment, le rayon de courbure, témoin de la faculté qu'a le ménisque de se creuser, évolue périodiquement. Il apparaît ici que la tension de surface n'a pas de réel impact sur le rayon de courbure. Une légère décroissance est observée pour la plus faible des trois tensions de surface analysées. Ce résultat n'est pas intuitif, compte tenu d'une amplitude de variation de la ligne triple plus grande pour cette solution, on s'attend à voir un étalement plus important, et donc un rayon de courbure qui s'agrandit.

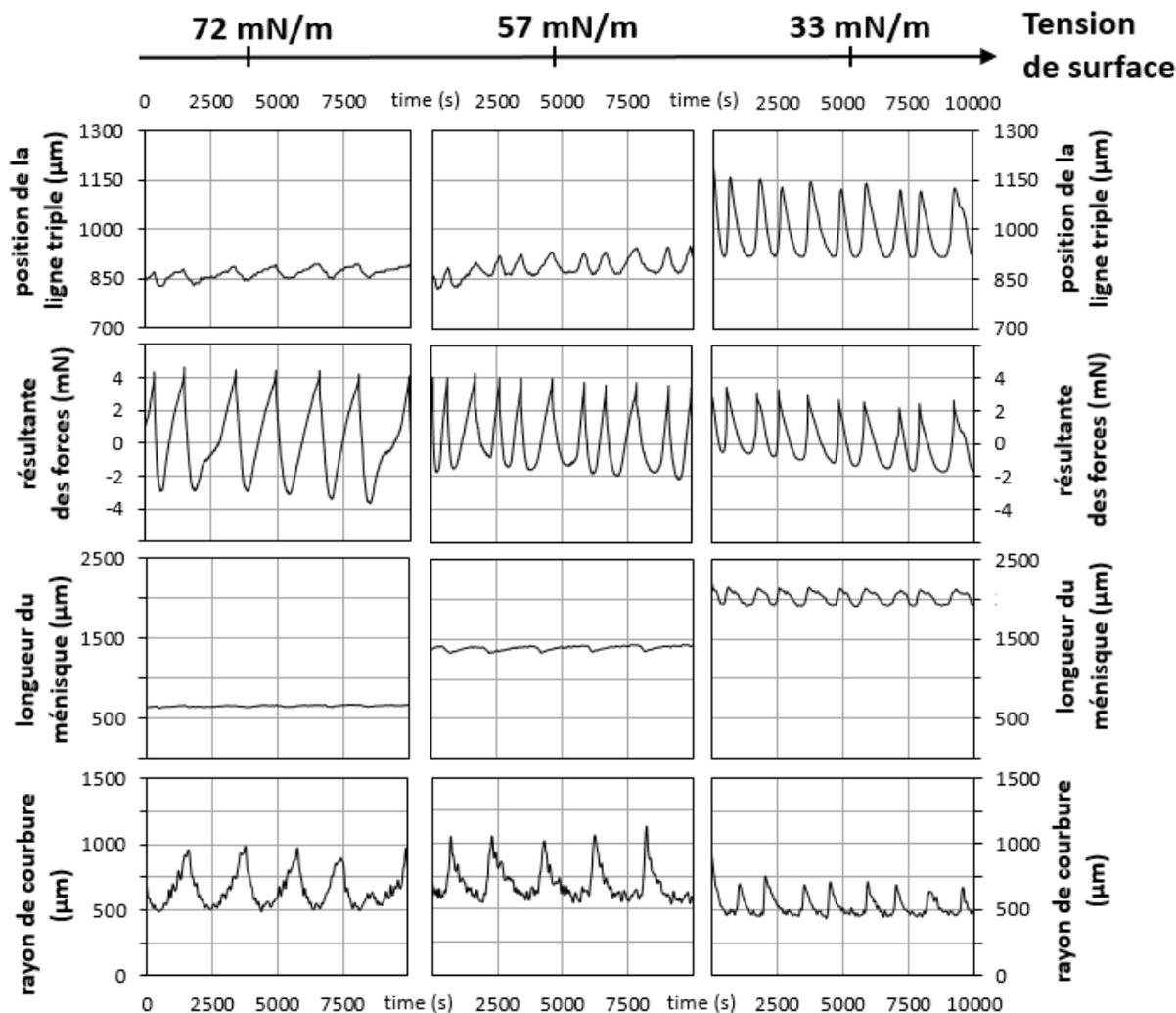


Figure III-25 : profil des différents paramètres mesurés (masse) et calculés par observation du ménisque (position de la ligne triple, courbure et longueur du ménisque) suivant la tension de surface des solutions de surfactant.

Les fréquences calculées à partir de ces profils et leurs amplitudes sont présentés plus en détails dans la Figure III-26. Le calcul des fréquences vient conforter les observations faites à la lecture des profils présentés précédemment, Figure III-25. Quelle que soit l'ouverture considérée, il apparaît qu'augmenter la tension de surface n'a pas de réel impact sur la fréquence des respirations, Figure III-26 A).

Les amplitudes évoluent de façon opposée lorsque l'on augmente la tension de surface des solutions. L'amplitude du mouvement de la ligne de contact tend à diminuer. Ce résultat est compréhensible en considérant la définition même de la tension de surface et de l'étalement des liquides sur les surfaces : plus la tension de surface est faible et plus les liquides ont tendance à s'étaler. C'est ce que l'on retrouve dans notre cas. La résultante des forces voit son amplitude augmenter au cours du temps. Il faut considérer ici les forces qui la composent : le poids reste le même mais les forces de contact (paroi, substrat, capillarité) évoluent.

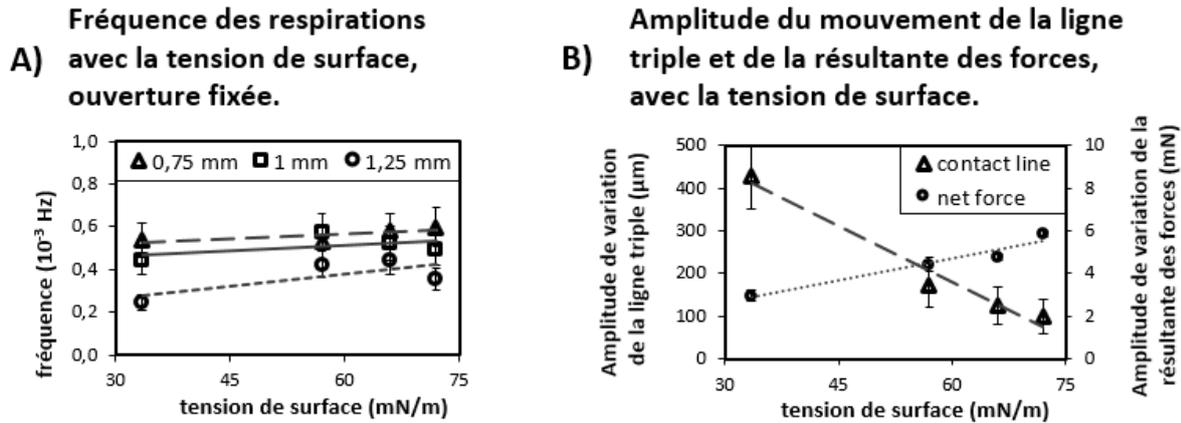


Figure III-26 : Effets de la tension de surface sur la fréquence de respiration A) et sur les amplitudes du mouvement de la ligne triple et de la résultante des forces B), à ouverture constante 0,75mm

III.3.3 Effets de la volatilité de la solution.

La volatilité étant un paramètre clé de l'évaporation d'une solution et de la rapidité du processus, une étude a été conduite pour mesurer son impact sur le mouvement de la ligne triple. Trois solutions dont les propriétés physiques ne diffèrent significativement que par leur pression de vapeur saturante ont été sélectionnées. Il s'agit de l'éthanol (5,95 kPa), du méthanol (12,3 kPa) et d'une solution d'eau concentrée en surfactant, à 10⁻² mol/L en Sodium Dodecyle Sulfate – SDS (2,38 kPa). Les autres propriétés physiques de ces solutions sont rassemblées dans le tableau 1, proposé en section 2.

La variation temporelle de la résultante des forces a été mesurée, selon le même procédé que dans les parties précédentes. Les courbes acquises pour un dispositif ouvert à 0,75mm sont proposés en Figure III-27. Ces profils donnent un aperçu de l'effet de la volatilité sur le phénomène de respiration de la ligne triple. La simple lecture de ces profils permet d'observer que la rapidité des respirations est augmentée par la volatilité. Il semblerait qu'il que l'amplitude de variation de la résultante des forces soit aussi affectée. L'amplitude pour la solution d'eau et de surfactant étant plus faible que celle des deux autres solutions.

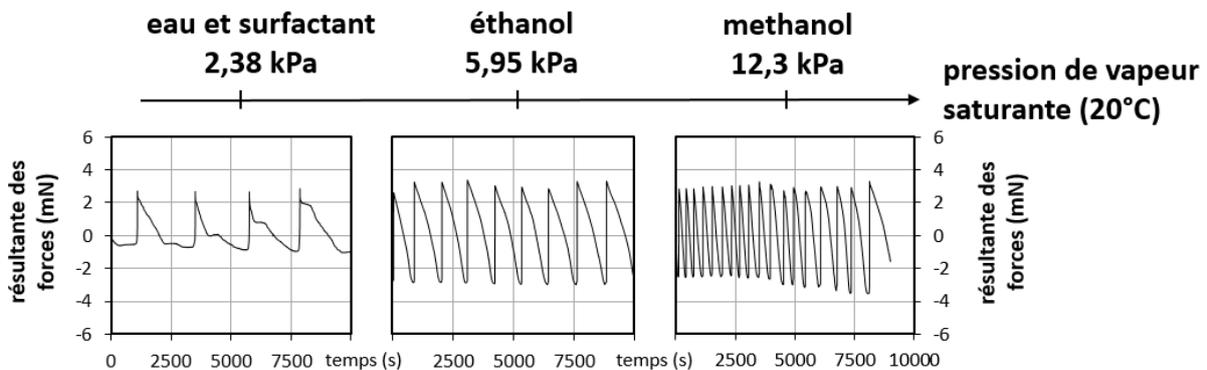


Figure III-27 : effets de la volatilité des solutions sur le profil des respirations du ménisque.

Les données collectées ici ont été complétées par les observations faites sur le profil du ménisque et utilisées pour calculer les paramètres du mouvement de respiration. Les variations de fréquence et d'amplitude (position du point triple et résultante des forces) sont rassemblées dans la Figure III-28.

Conformément aux courbes temporelles présentées plus tôt, la fréquence apparaît comme directement proportionnelle à la volatilité du substrat, Figure III-28 A). Elle est par exemple sept fois plus grande pour le méthanol que pour l'eau contenant du surfactant. On observe également que cette proportionnalité tend à diminuer lorsque l'ouverture est augmentée. En passant de 0,5 à 1,5mm, l'accroissement de la fréquence passe de sept à quatre fois, entre les 2 solutions extrêmes (eau et méthanol).

Les amplitudes de variation des paramètres observées se comportent différemment, Figure III-28 B). L'amplitude du mouvement de la ligne triple est observée comme indépendante de la volatilité. En fonction de la volatilité et à ouverture constante, la courbe d'amplitude est une droite horizontale. Cette observation est à relier à la tension superficielle des solutions. C'est elle qui est responsable de l'étalement du liquide sur le substrat. Pour les trois solutions considérées, eau à 10^{-2} mol/L de surfactant, éthanol, méthanol, elle est pratiquement semblable : respectivement 32,9, 23,2 et 22,6°.

Concernant l'amplitude de variation de la résultante des forces, elle est comme la fréquence, proportionnelle à la volatilité de la solution considérée. Elle est pratiquement multipliée par 1,5 entre l'eau et les deux autres solutions. Cette différence est difficile à expliquer, puisque les solutions ont été sélectionnées du fait de la similitude de leurs propriétés physiques.

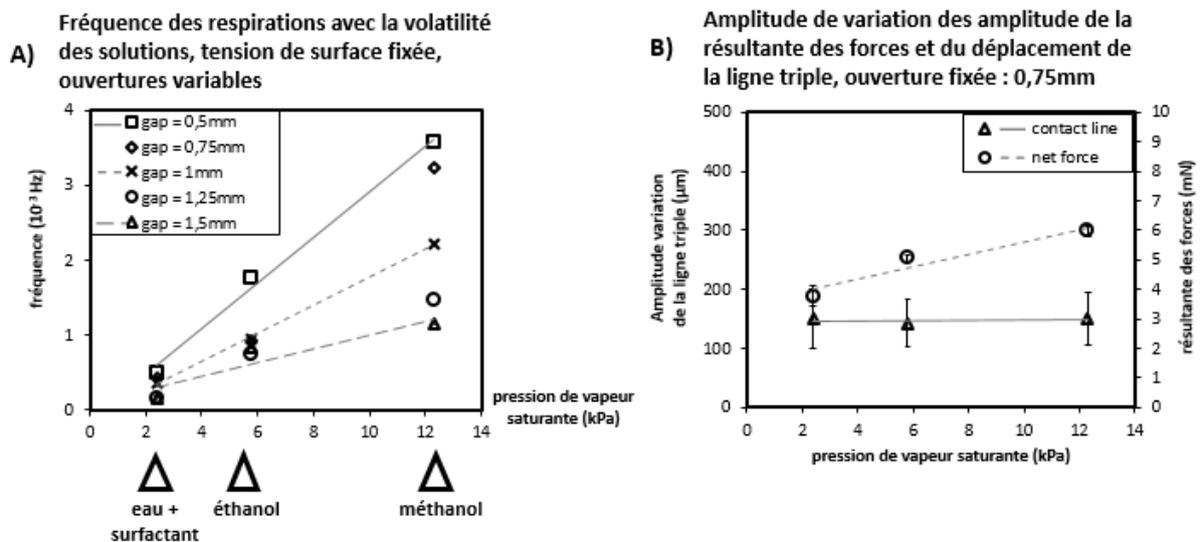


Figure III-28 : Effets de la volatilité sur la fréquence de respiration A) et sur les amplitudes du mouvement de la ligne triple et de la résultante des forces B).

La densité n'a pas été considérée en première approche, mais il s'avère qu'elle est différente entre l'eau et ses homologues, respectivement 1 contre 0,79, voir Tableau 1 en section 2. C'est peut-être dans ce constat qu'il faut trouver une explication. Une des forces qui constitue la

résultante mesurée est le poids, qui voit sa valeur varier selon le liquide considéré. Les autres forces qui interviennent dans cette résultante dépendent de considération de surfaces. Hors la tension de surface des solutions est très similaire. Ces forces ne varient donc pas dans notre cas. L'amplitude de cette résultante est donc modifiée.

Cette étude n'a pas d'intérêt direct dans le développement du procédé d'enducteur. Les latex qui sont utilisés dans ce travail sont synthétisés par polymérisation en émulsion, dans l'eau comme solvant. Il semble difficile de remplacer ce solvant par les solutions étudiées ici, même si la rapidité du procédé de séchage serait grandement améliorée.

III.3.4 Ratio entre les phases du mouvement : avancée, recul

Un comportement différent est observé entre les phases d'avancée et de retrait de la ligne triple. Dans cette étude, la phase d'avancée correspond au recouvrement du substrat. Ce recouvrement intervient juste après la rupture de l'interface : l'ascension d'une bulle dans la cuvette libère un volume correspondant de liquide. Ce liquide se répand ensuite sur le substrat. La phase de retrait correspond au retrait de la ligne triple une fois le maximum de recouvrement atteint. Le retrait est induit par l'évaporation du liquide dans la zone qui est au contact de l'air, celle qui forme le ménisque. Cette zone se réduit avec l'avancement du processus d'évaporation, la quantité de matière diminue, le ménisque se creuse et la ligne triple est susceptible de se retirer.

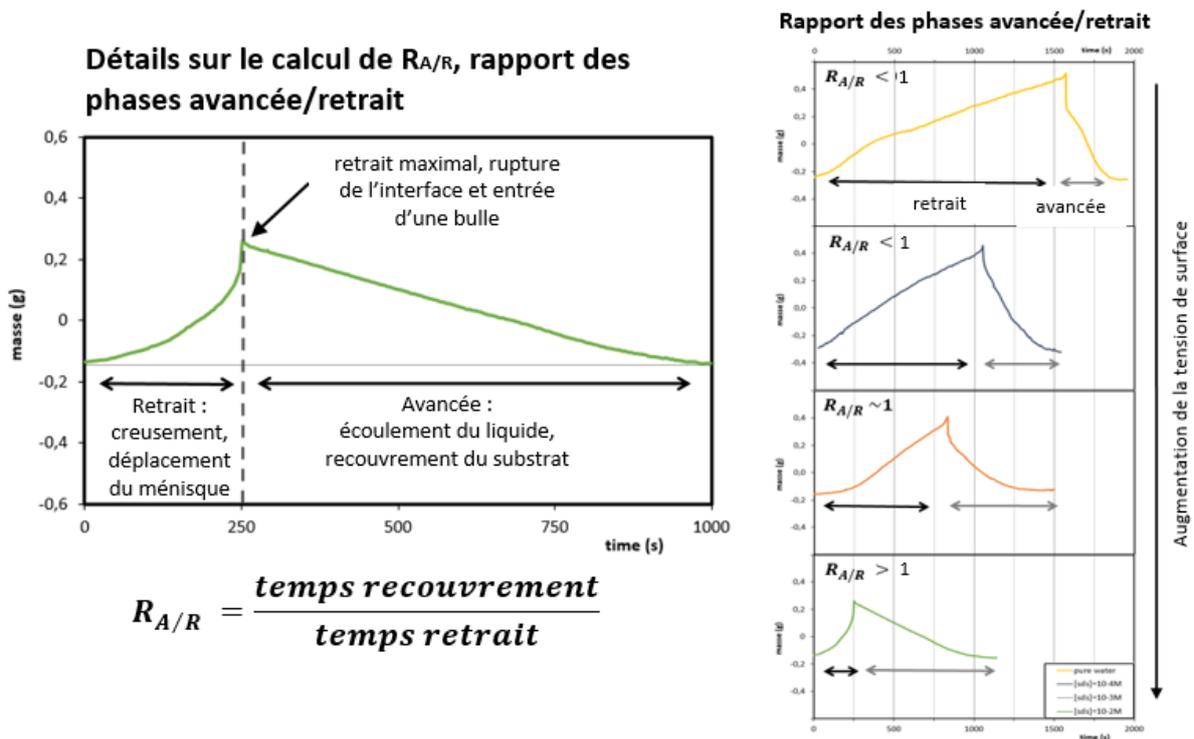


Figure III-29 : expression et détails sur le calcul du ratio avancée/retrait (gauche), effet de la tension de surface (droite)

Cette partie propose une étude de l'impact de la tension de surface sur ces phases du mouvement de la ligne triple. On utilise un ratio qui correspond au rapport du temps des phases de recouvrement du substrat et de retrait, $R_{A/R}$. Ce concept est présenté en Figure III-29.

Au-delà des résultats présentés plus haut, l'éventuel impact de la tension de surface et de l'ouverture du dispositif a été analysé. Les résultats sont présentés dans la Figure III-30. Les résultats obtenus sont assez singuliers.

Le tracé du ratio en fonction de l'ouverture donne des courbes en cloche : quelle que soit la tension de surface des solutions, un maxima est observé autour d'une ouverture de 1 mm. Ce maxima correspond à une différence maximale entre les deux phases du mouvement. A partir de ce seuil, la phase d'avancée prend le pas sur celle de retrait.

Ce seuil est à mettre à la fois en lien avec l'équilibre des forces auquel est soumis le fluide dans le tube et l'évaporation du liquide. L'équilibre des forces impacte la forme du ménisque, et plus l'ouverture est importante, plus la rupture sera brutale, le liquide se répandra plus loin sur le substrat. Le retrait se fait toujours à la même vitesse puisqu'il est conditionné par la vitesse d'évaporation qui ne change pas. L'étalement sur le substrat reste lui aussi similaire, puisque conditionné par la tension de surface.

Evolution du ratio entre les phases de recouvrement et de retrait avec l'ouverture et la tension de surface

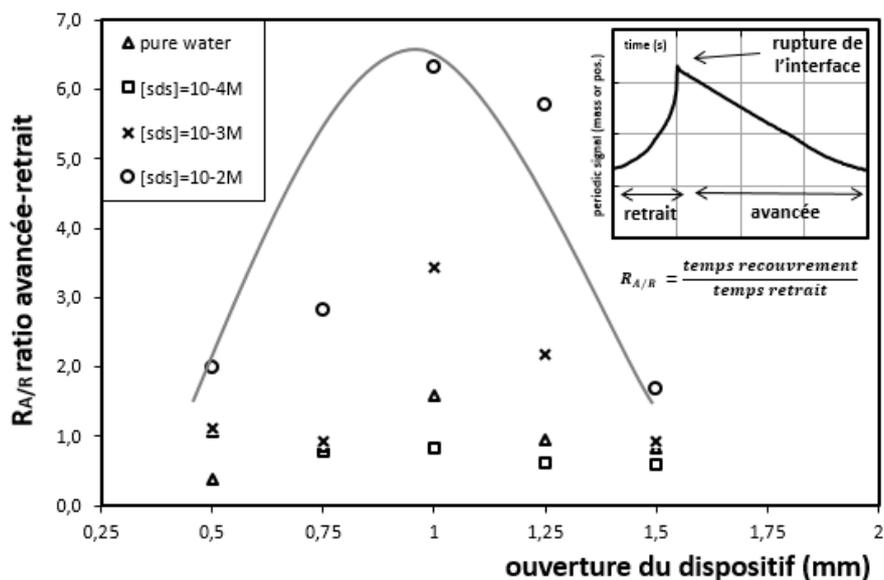


Figure III-30 : évolution du ratio avancée-retrait en fonction des solutions et de l'ouverture

La tension de surface des solutions conditionne l'évolution du ratio. Certaines solutions ne dépassent pratiquement pas la valeur de 1 pour le ratio de 1. C'est le cas pour les solutions qui possèdent une grande tension de surface : eau et faibles concentrations de surfactant. Pour ces dernières, le retrait est toujours plus rapide que l'étalement. Une explication peut

être trouvée avec la tension de surface : une forte valeur n'aura pas tendance à favoriser un étalement du liquide.

La tendance générale est qu'en diminuant la tension de surface, on observe une forte augmentation du ratio, toutes choses égales par ailleurs. Diminuer par deux la tension de surface : de 72 à 30, par exemple en ajoutant du surfactant à une solution d'eau pure jusqu'à obtenir 10-2mol/L, conduira à une avancée 7 fois plus rapide que le retrait.

III.3.5 Mouvement du substrat

Ce travail a pour objectif de rechercher d'éventuels effets du mouvement du substrat, et de sa vitesse sur la respiration de la ligne triple. Pour ce faire, plusieurs expériences ont été conduites dans les mêmes conditions que précédemment au regard de l'ouverture du dispositif. Cette fois le substrat est mobile, deux vitesses de mouvement (2 et 20 $\mu\text{m/s}$) sont comparées aux résultats obtenus lorsque le substrat est fixe. C'est une solution d'eau pure qui a été utilisée.

L'acquisition de la résultante des forces en fonction du temps permet de calculer les fréquences de respiration, Figure III-31 A). Le comportement de la fréquence vis-à-vis de l'ouverture est identique à celui observé dans les parties précédentes : les trois courbes obtenues sont parallèles et décroissantes. On peut remarquer un décalage entre la courbe à vitesse nulle et les deux autres qui sont regroupées. Déplacer le substrat a donc un impact direct sur le mouvement, il réduit sa fréquence.

La fréquence est presque deux fois plus importante lorsque le substrat est fixe que lorsque il est mobile. Le déplacement du substrat entraîne la ligne triple avec elle. L'étalement est donc plus important et le liquide n'a plus besoin de se retirer ni de creuser le ménisque pour s'évaporer. Le mouvement est donc perturbé par le déplacement. Les respirations se font moins fréquentes.

Si l'impact du déplacement est clairement visible ici, les mesures ne permettent pas de distinguer l'effet de la vitesse du déplacement. Les courbes à 2 μm et 20 $\mu\text{m/s}$ sont quasiment confondus. Ces deux vitesses sont vraisemblablement trop proches. Réaliser des expériences avec un retrait plus rapide pourrait donner de meilleures informations. On arriverait cependant dans les limites des possibilités technologiques de notre dispositif puisque la vitesse est ici limitée par la course sur la lame, qui ne fait que 76 mm de longueur. A titre d'exemple elle est parcourue en 4,5 h à 2 $\mu\text{m/s}$. Ce délai ne permet de compter qu'une dizaine de respirations de la ligne triple à vitesse nulle. A cette vitesse, la moitié des respirations peut être enregistrée. En augmentant la vitesse, l'expérience n'aura pas assez de temps pour laisser observer des respirations.

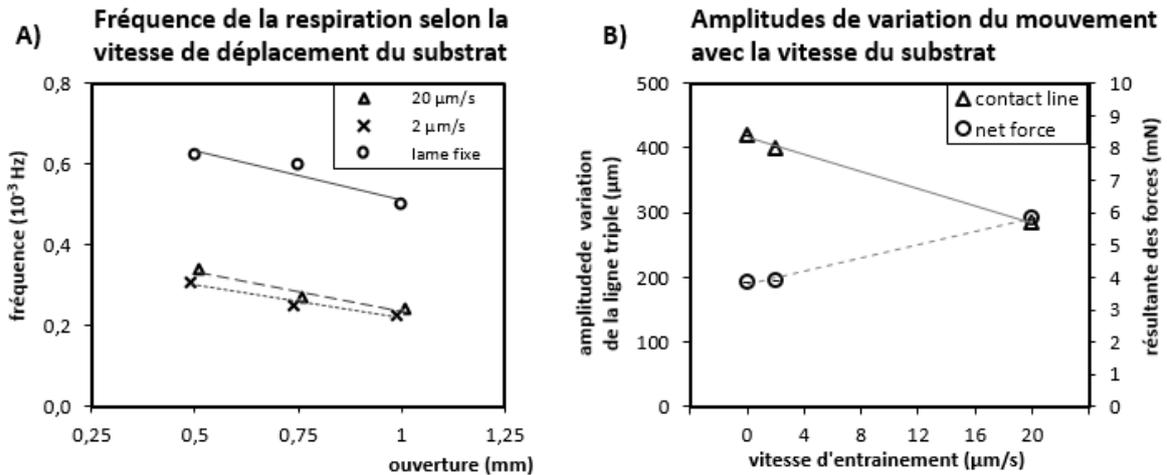


Figure III-31 : effet de la vitesse de déplacement sur la fréquence de respiration de la ligne triple A), et amplitudes de variation associée B)

Au regard des amplitudes de variation, on observe que l'augmentation de la vitesse d'entraînement a un impact différent sur la force et la ligne triple, figure III-31 B). Plus la vitesse est grande et plus la ligne triple voit sa variation diminuer. On peut imaginer que l'entraînement du substrat induit la création d'un film très mince sur le substrat. Ce dernier s'étirant, et la quantité de matière liquide restant la même au cours des cycles, le ménisque voit son amplitude réduite du fait de la matière perdue dans ce film. Les résultats présentés montrent également une relation entre la résultante des forces mesurée et la vitesse.

III.3.6 Particules

Cette étude vise à analyser les éventuels impacts de la charge des solutions sur le mouvement de respiration de la ligne triple. Le procédé est le même que celui décrit dans les parties précédentes. Les informations acquises par les différents moyens de caractérisation : observation du ménisque et suivi des pertes de masse, sont collectées puis analysées. Les conditions opératoires sont les mêmes, les expériences sont faites pour différentes ouvertures du dispositif.

Quatre solutions ont été analysées, dont trois latex de Poly(butyle méthacrylate) – Pbma, contenant 1, 2 et 10 % massique de polymères. La quatrième est une solution d'eau concentrée en surfactant, le Sodium Dodecyle Sulfate – SDS à 10^{-2} mol/L. Ces quatre liquides ont une tension de surface voisine, de l'ordre de 30 mN/m, qui permet de fixer ce paramètre pour l'expérience.

La vitesse de déplacement est fixée à 2 $\mu\text{m/s}$. Il apparaît indispensable de fixer une vitesse d'entraînement du substrat, malgré la réduction de la fréquence de respiration qui l'accompagne. Les particules présentes dans la solution vont s'agglomérer sur le substrat, créer un film. Le risque majeur est que l'ouverture ne soit bouchée après plusieurs cycles de respiration. Plus vraisemblablement elle sera réduite, et ce quel que soit la concentration. Choix est fait de déplacer le substrat à la plus petite vitesse possible du dispositif à savoir 2 $\mu\text{m/s}$. Ce déplacement permet en outre de pouvoir analyser les films obtenus, voir partie III.5 – films texturés.

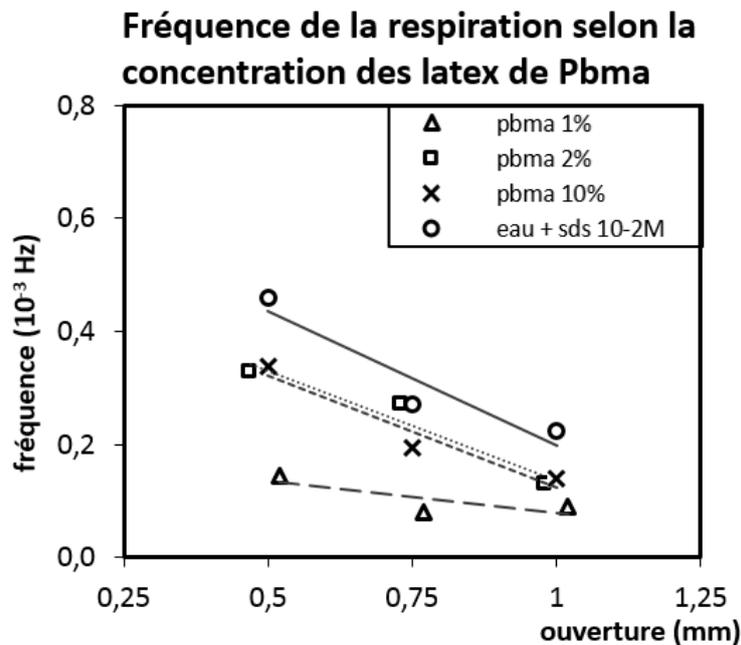


Figure III-32 : effet de la concentration en particules sur la fréquence, tension de surface similaire, lame mobile 2 $\mu\text{m/s}$,

L'acquisition de la résultante des forces en fonction du temps permet de calculer les fréquences de respiration, Figure III-32. Le comportement de la fréquence vis-à-vis de

L'ouverture est identique à celui observé dans les parties précédentes : les quatre courbes obtenues sont décroissantes et plus ou moins parallèles. On peut remarquer trois paquets de courbes : la plus haute, fréquences les plus grandes, est celle de la solution non chargée. Viennent ensuite les courbes pour 2 et 10% massique de Pbma et finalement pour la plus faible fréquence celle de du latex à 1%. L'effet de la concentration est facilement identifiable dans ce travail. L'ajout de particule réduit la fréquence des oscillations. Au vu des résultats présentés ici, il apparaît que plus la concentration est élevée, et moins cette réduction se fait sentir.

La similitude des résultats entre les latex concentrés (2 et 10%) et la solution non chargée est difficile à comprendre. Mais, si l'on considère uniquement les latex, on peut facilement imaginer au vu des résultats qu'il existe un seuil entre 1 et 2% à partir duquel la concentration n'a plus d'impact sur la fréquence. Ce seuil s'appuie sur le regroupement des courbes pour les 2 latex concentrés. Pour les concentrations plus faibles, la fréquence diminue.

A l'image de la discussion sur le mouvement du substrat, le même type d'explication peut être donné. L'entraînement du substrat induit un étalement du liquide contenu dans la zone du ménisque, la fréquence se réduit par rapport à une expérience conduite sur un substrat fixe. La présence des particules, réduit d'autant la quantité de liquide que leur nombre en solution est important. Plus le latex est concentré et plus vite les particules s'agglomèrent et la solution s'évapore. La fréquence de respiration en est d'autant affectée : elle augmente avec la concentration.

III.4 Aspects physiques

III.4.1 Schéma physique du système

Le mouvement de respiration de la ligne triple sur lequel s'appuie ce travail est rendu possible par l'évaporation du liquide à l'interface. La forme du ménisque est modifiée par la perte de la matière qui le compose. L'équilibre des forces est lui aussi modifié. L'évaporation est le moteur du mouvement périodique de retrait et avancée de la frontière extrême de la nappe. Une description complète de ce phénomène de rupture et les changements qui s'opèrent sur le fluide à ce moment est faite en partie III-1-3.

On s'intéresse ici à un cycle de respiration. Il débute lorsque le recouvrement est maximal, le liquide s'évapore : retrait et creusement du ménisque, l'interface se rompt et finalement le liquide se répand jusqu'à l'équilibre des forces. Cet équilibre résulte du dilemme que subit le liquide en sortie : il se répand sur le substrat mais est retenu par les forces qui s'exercent sur lui dans la cellule, capillarité avec les parois, pression de rappel avec l'air contenu dans la partie supérieure, tensions superficielles avec le substrat. Le liquide atteint un équilibre, qui est caractérisé par une nappe liquide qui assure l'interface entre la section carré de la cuvette et le substrat.

L'écriture des forces qui s'appliquent sur le substrat, ainsi que leur modélisation est nécessaire pour appréhender la résultante des forces qui est mesurée dans ce travail. La force expérimentalement mesurée étant cyclique, la question se pose de l'effet de l'évaporation sur les forces présentes dans la résultante.

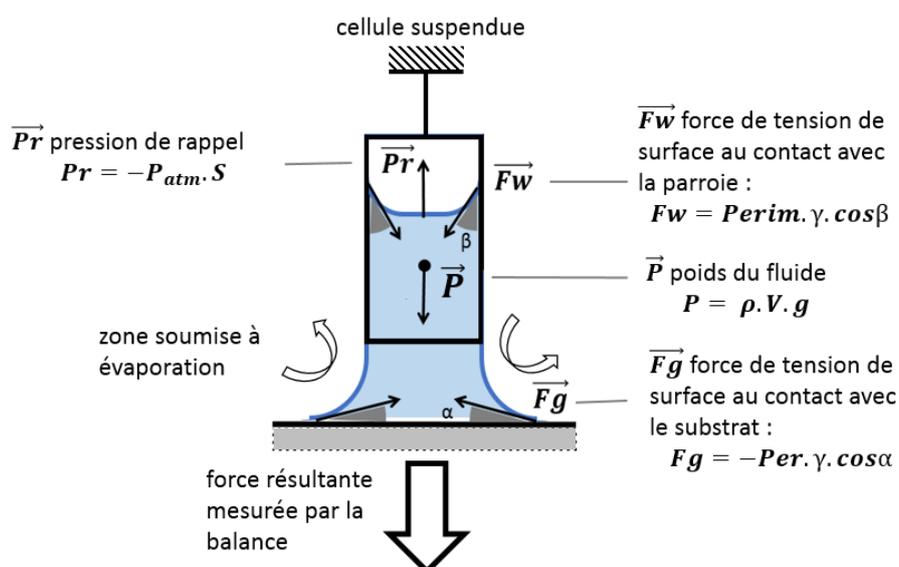


Figure III-33 : Schéma du problème physique

III.4.2 Validation du modèle

III.4.2.1 Simplifications

La simplification du modèle passe par l'écriture et l'évaluation sommaire des forces présentées dans le schéma présenté plus haut, Figure III-33. Les quatre forces sont évaluées.

Le poids du fluide : $P = \rho \cdot V \cdot g$, dépend intégralement des pertes en eau. Au cours du cycle on considère que 10 μ L s'évaporent. Cette quantité correspond à la quantité d'air qui entre dans le dispositif, voir partie III-1-3-2, à propos des tailles de bulles. La masse de ces pertes est très faible, de l'ordre de 0,01g. Son poids sera négligeable dans la variation des forces qui est mesurée, 5mN pour l'amplitude contre 0,01mN d'équivalent pour les pertes de liquide sur un cycle. On considérera le poids du fluide comme constant au cours du cycle d'évaporation.

La pression de rappel : $Pr = -P_{atm} \cdot S$, dépend de la pression atmosphérique, qui est considérée comme constante dans le cadre de ce travail, et de la surface au contact entre l'air contenu en haut de la cellule et le liquide. Cette surface dépend de l'angle β , au contact entre liquide et les parois interne de la cuvette, figure F. L'angle β est susceptible d'évoluer avec une déformation de ce ménisque interne (étirement, évaporation de liquide). On considère que ce n'est pas le cas ici, l'angle est considéré comme constant dans ce travail. La pression de rappel l'est donc également.

La force de tension de surface au contact avec la paroi : $Fw = P_{erim} \gamma \cdot \cos\beta$, dépend du périmètre interne de la cuvette qui est une constante, et de l'angle β . Comme précédemment, on considère que cet angle est constant, cette force de tension de surface est donc elle aussi constante.

La force de tension de surface au contact avec le substrat : $Fg = -P_{erim} \gamma \cdot \cos\alpha$, dépend plusieurs grandeurs, dont deux évoluent aux cours de la respiration. Le périmètre formé par le contact entre la nappe et le substrat évolue aux cours de la respiration, avec le retrait et l'avancée de la ligne triple, voir III-1-3. L'angle de contact α , évolue lui aussi avec le creusement du ménisque qui voit l'évaporation du liquide qui le compose. La présence du cosinus est cohérente avec le caractère périodique de la résultante des forces qui est mesurée.

Au-delà de la considération des forces, il apparaît qu'utiliser la symétrie du dispositif constitue un moyen simple de réduire la complexité du modèle. La cuvette de spectrométrie utilisée ici étant de section carrée, sa symétrie est évidente. Plusieurs questions se posent quant aux simplifications qui découlent de cette symétrie. C'est le cas pour le découpage et la gestion des zones sur les arrêtes.

Vu de dessus, l'écoulement du liquide hors de la cuvette se matérialise par une nappe caractérisant l'équilibre du liquide dans ce système. Cette nappe n'est pas carrée comme la

section de la cuvette : les quatre angles obtus laissent place à quatre courbes. Il se pose encore la question du découpage, on choisira de découper en quatre zones. Il est ici considéré que le comportement du liquide pour qu'il atteigne l'équilibre est identique pour chacune des zones, Figure III-34.

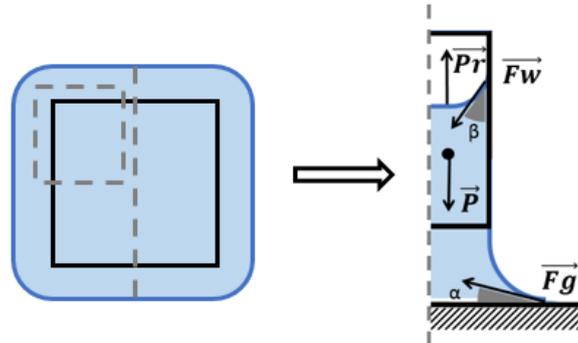


Figure III-34 : simplifications et symétrie

III.4.2.2 Comparaison théorie expérience

La validation du modèle proposé dans cette partie repose sur la comparaison de la résultante des forces mesurées expérimentalement, avec celle calculée via le modèle issu des parties précédentes. Deux séries de données ont été utilisées, elles sont issues des acquisitions temporelles de la résultante des forces et de la forme du ménisque, faites pour juger du contrôle de la respiration, voir partie III-3. Les efforts sont concentrés sur un cycle de respiration.

III.4.2.2.a Expression de la résultante calculée

Ce travail vise à comparer la résultante mesurée, avec celle calculée à partir du déplacement du ménisque. La résultante calculée est issue de simplifications opérées précédemment. Toutes les forces sont considérées constantes à l'exception de la force de tension de surface, Fg . La résultante des forces, Rf_c , s'exprime :

$$Rf_c = K + Fg = K + P_{erim}\gamma \cdot \cos\beta \quad (\text{éq III. 2})$$

avec K une constante qui regroupe les trois forces qui sont négligées : rappel Pr , poids P , forces de surfaces interne Fw ,

γ , la tension superficielle du fluide considéré, les valeurs des fluides considérées sont données dans la figure F.

β , l'angle de contact au point triple, sa valeur est variable de 15 à 75° suivant le fluide étudié et l'ouverture,

P_{erim} , le périmètre de la nappe au contact avec le substrat.

Les deux dernières grandeurs sont utilisées pour le calcul de la résultante. Les valeurs proviennent de l'acquisition temporelle de la forme du ménisque, qui permet d'extraire les angles de contact et la position extrême du point triple, voir partie matériaux II-1-2. Le périmètre est extrapolé à partir de la valeur du point extrême.

Deux méthodes de calcul sont proposées pour approcher le périmètre et sa forme caractéristique, figure III-35. Avec la première, la zone de contact de la nappe et du substrat est un carré. La position du point extrême permet de calculer la longueur des côtés puis le périmètre. La seconde consiste à considérer un cercle dont le rayon est calculé à partir de la position du point extrême. Le périmètre est alors calculé à partir de ce rayon.

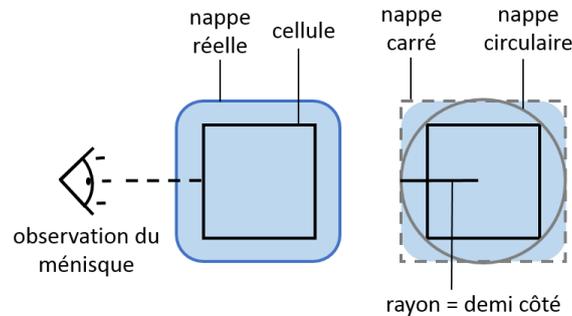


Figure III-35 : extrapolation du périmètre de contact nappe/substrat

III.4.2.2.b Cas considéré

Le cas présenté ici correspond à un cycle de respiration obtenu lors du séchage à travers le dispositif d'une solution d'eau pure. Les paramètres utilisés pour le calcul de Fg et de la résultante Rf_c sont les suivantes :

- La tension de surface, γ est celle de l'eau pure, soit 72mN/m.
- Les valeurs d'angles de contact mesurées sont comprises entre 31 et 45 °, le profil temporel est proposé en figure III-36.
- Le périmètre est considéré comme constant, à savoir 4 cm. Après calcul l'amplitude de variation et la valeur moyenne du périmètre montre que ce dernier est quasiment constant et qu'il n'y a pas de différence majeure que l'on considère un cercle ou un carré. Le détail de cette approche est donné plus bas.

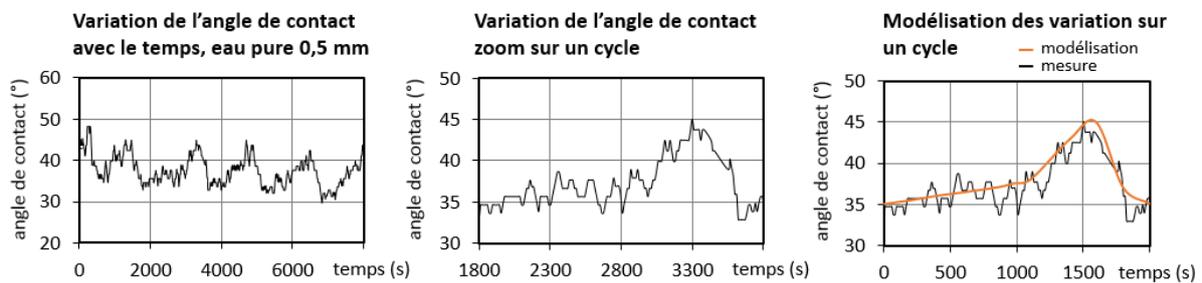


Figure III-36 : angles de contact

Après calcul du périmètre à partir de la position du point triple, il apparaît que sa contribution est très faible par rapport au cosinus qui apparaît dans l'expression de la force de surface Fg . Les deux périmètres ont été calculés, ils varient relativement peu. Ces amplitudes sont très réduites puisque dans le calcul du périmètre de la nappe, la partie évolutive ne représente qu'une très faible contribution au périmètre. Le périmètre circulaire

est de 0,5cm supérieur à celui de la section carré. Les variations en fonction du temps sur un cycle sont proposées plus bas, Figure III-37.

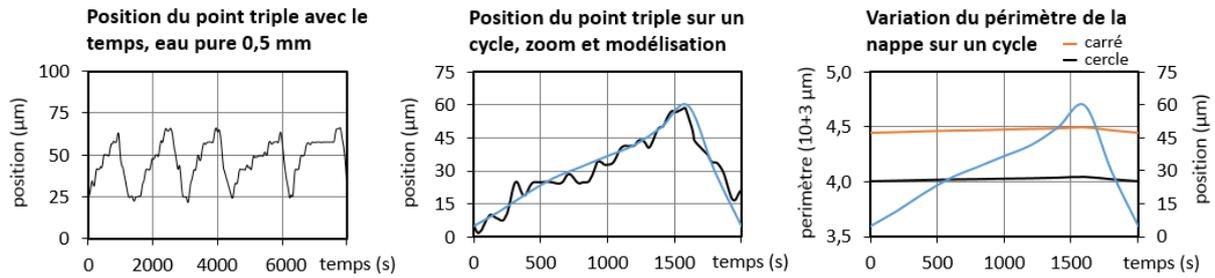


Figure III-37 : position du point triple et périmètre associé

Du fait des constantes qui interviennent dans l’expression de la résultante des forces, on ne s’intéresse dans la comparaison qui est proposée ici qu’à l’amplitude des variations.

III.4.2.2.c Simulation de la résultante des forces à partir des mesures

Il est proposé dans cette partie une comparaison entre la résultante des forces qui est mesurée Rf_m , avec la résultante calculé à partir de l’observation du ménisque Rf_c . Le calcul de cette dernière se fait via la compilation de la seule variable restant dans son expression : l’angle de contact, β et des différentes constantes qui interviennent dans son expression. L’expression retenue pour le calcul de la résultante des forces Rf_c , est la suivante :

$$Rf_c = K + P_{erim}\gamma \cdot \cos\beta \quad (\text{éq III. 3})$$

Le périmètre et la tension de surface sont regroupés dans une constante, seul le cosinus varie :

$$Rf_c = K_1 + K_2 \cdot \cos\beta \quad (\text{éq III. 4})$$

La résultante mesurée, Rf_m est issu de la campagne de mesure dont les résultats sont présentés dans la partie sur le contrôle du mouvement, III-3. L’étude est conduite sur une solution d’eau pure et une ouverture du dispositif de 0,5mm. Un cycle de respiration est retenu parmi ceux qui sont mesurés au cours de cette expérience, Figure III-38.

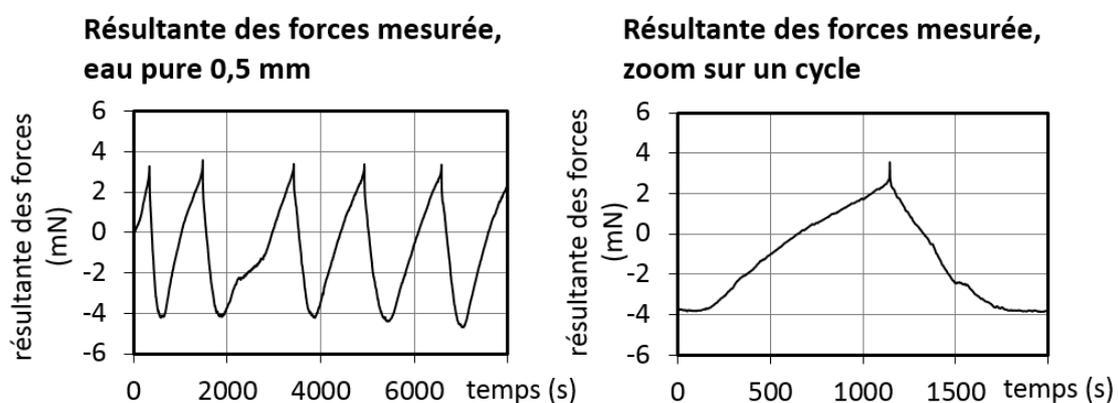


Figure III-38 : périodicité de la résultante des forces et cycle retenu pour l’étude

III.4.2.2.d Comparaison des résultantes

Le calcul de la résultante des forces via les valeurs d'angle de contact mesurée au cours de l'expérience donne une courbe périodique. Ce comportement est à relier à la présence du cosinus dans l'expression de Rf_c . La comparaison de la résultante mesurée et celle calculée avec les valeurs expérimentales, est proposée dans la figure III-39.

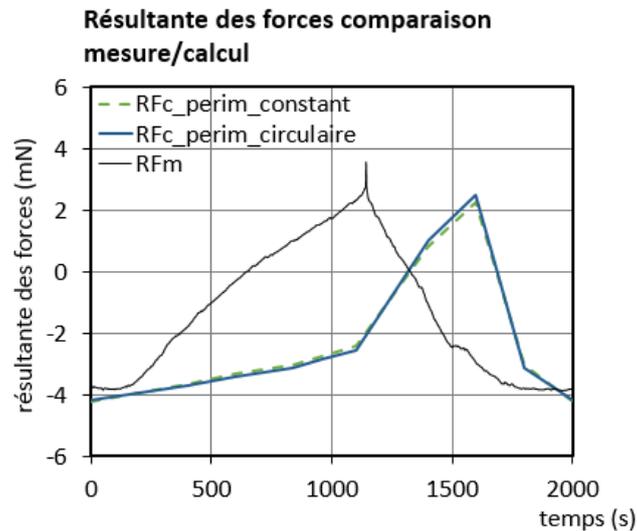


Figure III-39 : comparaison des résultante de forces mesure/calcul

Les amplitudes de variations sont relativement similaires entre les deux résultantes. Mais il apparait un décalage significatif sur les pics. Ils ne sont pas en phase. Ce décalage peut s'expliquer par la méthode de calcul de la résultante Rf_c . La seule variable qui intervient dans ce calcul est celle du cosinus de l'angle de contact. Cette résultante adopte donc le même comportement que celle de l'angle de contact quant à ces extrema locaux et son sens de variation. Pour le cycle de respiration sélectionné, la variation de l'angle de contact et celle de la résultante des forces ne sont pas en phase, Figure III-36 et III-37. Le décalage se retrouve donc dans le calcul.

Deux résultantes calculées sont présentés ici, elles correspondent aux deux modes de calcul du périmètre : circulaire ou carré. Les deux courbes sont quasiment confondues. Ce résultat vient conforter les approximations faites précédemment dans les simplifications.

En s'intéressant d'un peu plus près à l'expression de la résultante, la partie variable est affectée d'une constante dans laquelle on retrouve la tension de surface du fluide :

$$Rf_c = K_1 + K_2 \cdot \cos\beta \text{ avec } K_2 = P_{\text{erim}}\gamma \quad (\text{éq III.5})$$

La présence de la tension de surface dans cette expression explique la différence en amplitude dans les résultantes qui ont été mesurées précédemment, Figure III-25. Cette observation vient en complément de celles faites lors de l'étude du mouvement et des effets de la tension de surface, partie III-3-2. L'amplitude du mouvement est directement proportionnelle à la tension de surface de la solution.

III.5 Films structurés

Une série d'expériences a été réalisée pour produire des films à travers le dispositif mis au point dans ce travail de thèse. Le postulat était que la périodicité des respirations de la ligne triple devait permettre de produire des films texturés. Les enseignements issus de la mise au point du dispositif et de l'impact de la physico-chimie des solutions devait permettre de contrôler. C'était en tout cas l'ambition du travail qui alimente cette partie. Plusieurs séries de films ont donc été produites via le dispositif de séchage.

III.5.1 Paramètres et observations macroscopiques

La multitude des paramètres qui interviennent dans la respiration de la ligne triple et le facteur temporel de ce projet nous a conduits à limiter drastiquement les degrés de liberté de nos expériences. Ainsi la sélection de latex s'est limitée à 3 échantillons de polybutylmethacrylate – PBMA, concentrés à 1, 2 et 10% massiques. Les propriétés physiques de ces latex sont visibles dans la partie matériaux. Une autre restriction est celle faite sur la vitesse de déplacement, les films ont tous été produits à la vitesse de $2\mu\text{m/s}$. Il s'agit de la vitesse minimale du dispositif. En tout état de cause, il n'aurait pas été des plus pertinents d'augmenter cette vitesse, puisqu'il a été mis au jour que la vitesse de déplacement tendait à réduire la fréquence des respirations, partie II-3-5. Dernier paramètre, l'ouverture variable du dispositif a été conservé, du fait de son impact non négligeable sur les amplitudes de respiration, partie II-3-1.

Les films obtenus par séchage au travers du dispositif présentent un double réseau. Une série de lignes parallèles au front de séchage, ce réseau sera dit primaire. Il est lui-même constitué d'une multitude de craquelures perpendiculaires à ce front, ce réseau sera dit secondaire, Figure III-40.

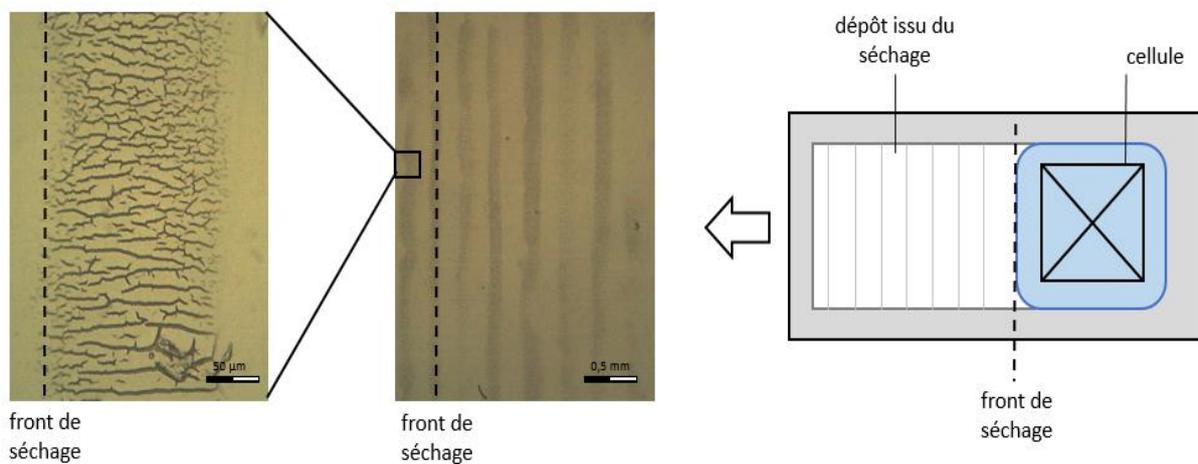


Figure III-40 : dépôt issu du séchage, schéma, réseau parallèle, réseau perpendiculaire (droite à gauche), exemple d'une solution à 1wt% de PBMA, ouverture 1mm

III.5.2 Impact de l'ouverture sur la périodicité

Une série de mesure a été faite pour évaluer l'éventuel impact de l'ouverture sur les différents réseaux observés. Les dépôts produits par séchage au travers du dispositif d'une solution de PBMA à 1% massique ont été analysés par microscopie optique, Figure III-41. Dans cette étude les deux réseaux ont été analysés, celui parallèle et celui à plus petite échelle.

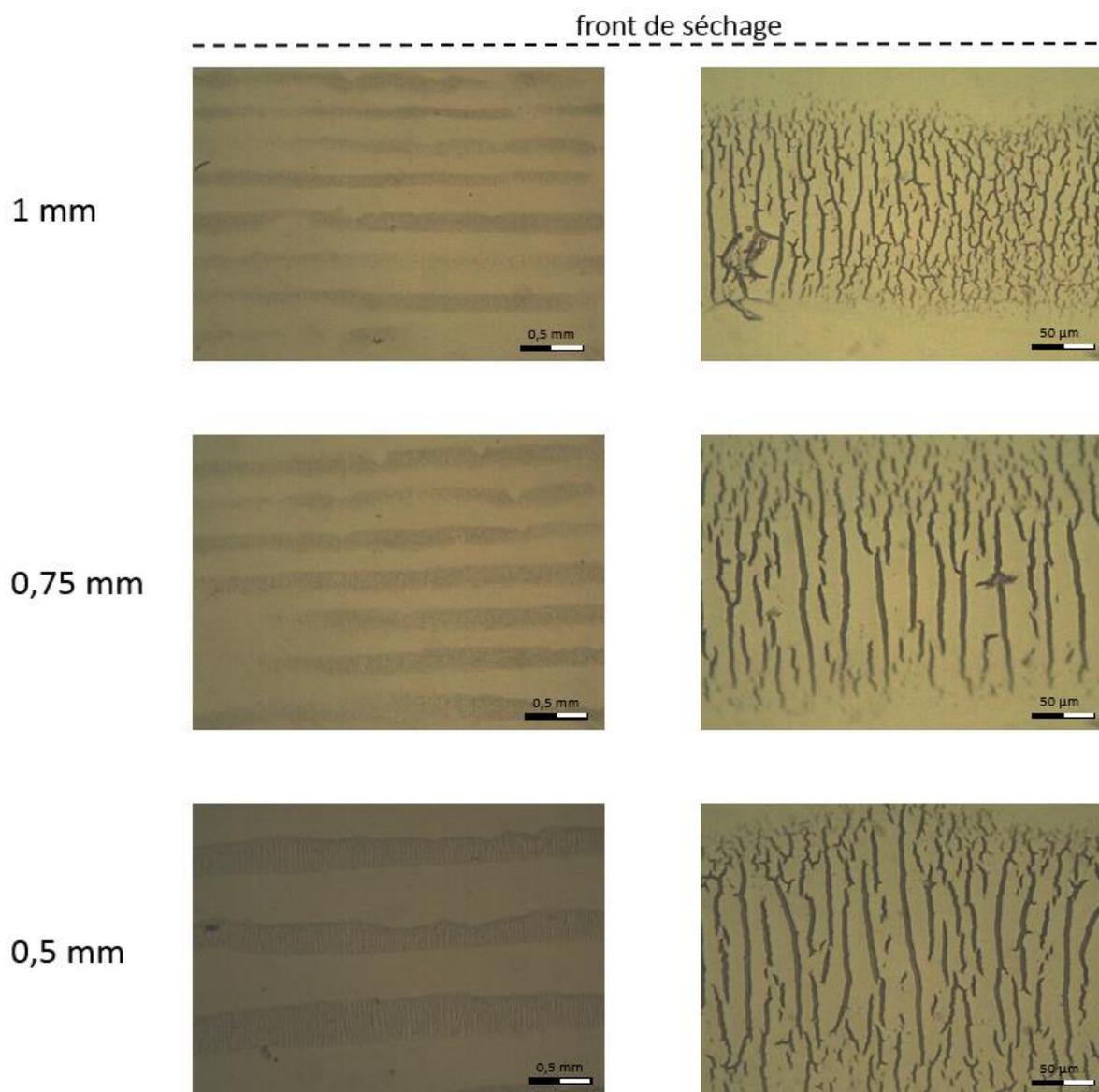


Figure III-41 : films périodiques produit à partir du séchage de latex de PBMA à 1%, gauche réseaux primaire, à droite zoom sur les craquelures

Par une analyse rapide des images proposées, il apparaît que l'ouverture du dispositif n'impacte que le premier réseau. Plus l'ouverture est grande et plus les lignes sont rapprochées. La taille des bourrelets varie, elle semble augmenter lorsque l'on réduit l'ouverture, Figure III-41. Concernant le second réseau, celui des craquelures perpendiculaires au front de séchage, l'influence de l'ouverture est plus délicat à déceler. A

propos des craquelures, il n'apparaît pas de dépendance entre la périodicité et la taille de l'ouverture.

III.5.3 Effet de la concentration sur le réseau secondaire

Les résultats proposés dans les parties précédentes montrent que le réseau primaire ne semble dépendre que des paramètres du procédé. Pour modifier la texturation de la surface des films, les efforts sont portés sur le réseau secondaire, celui des craquelures. Une campagne d'essai a été conduite pour évaluer l'impact de la concentration sur ce réseau de craquelures. Plusieurs clichés sont pris pour analyser ce réseau et rechercher à relier des différences de structure avec les paramètres des essais.

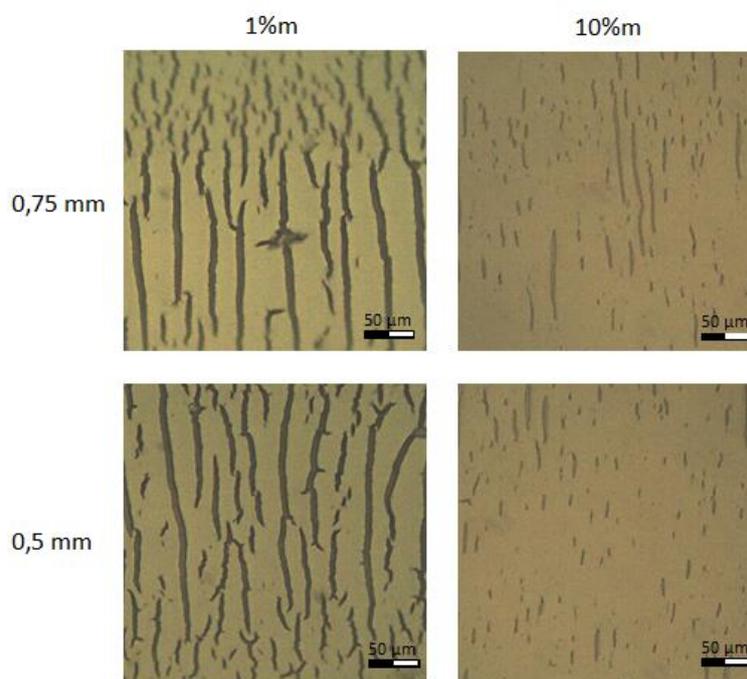


Figure III-42 : impact de l'ouverture sur le réseau secondaire

Les efforts sont d'abord portés sur les paramètres du dispositif. Plusieurs films sont réalisés pour différentes ouvertures, Figure III-42. Aucune différence ne peut être observée pour ces deux ouvertures. La comparaison n'est pas très poussée, mais il apparaît ainsi que ce réseau secondaire est indépendant des contraintes géométriques du procédé. L'intérêt est donc porté sur les aspects physico-chimiques et plus particulièrement sur la concentration en particules.

Plusieurs films sont produits à partir de concentrations différentes en particules. L'ouverture est fixée, trois concentrations sont retenues 1, 2 et 10% en masse. Les films obtenus sont regroupés pour comparaison, Figure III-43.

A faible concentration, il apparaît qu'augmenter la concentration de la solution aurait pour conséquence d'augmenter l'écartement des craquelures. Avec la concentration, le réseau de craquelure est également plus net, avec des craquelures plus rectilignes et plus franches. A

partir d'une concentration de 10% en masse les craquelures sont plus fines et plus difficiles à déceler. Il peut être imaginé que pour une concentration plus élevée elles se répartiront aléatoirement dans le film. Ces conclusions ne sont basées que sur trois concentrations, elles sont à conforter par des analyses plus poussés.

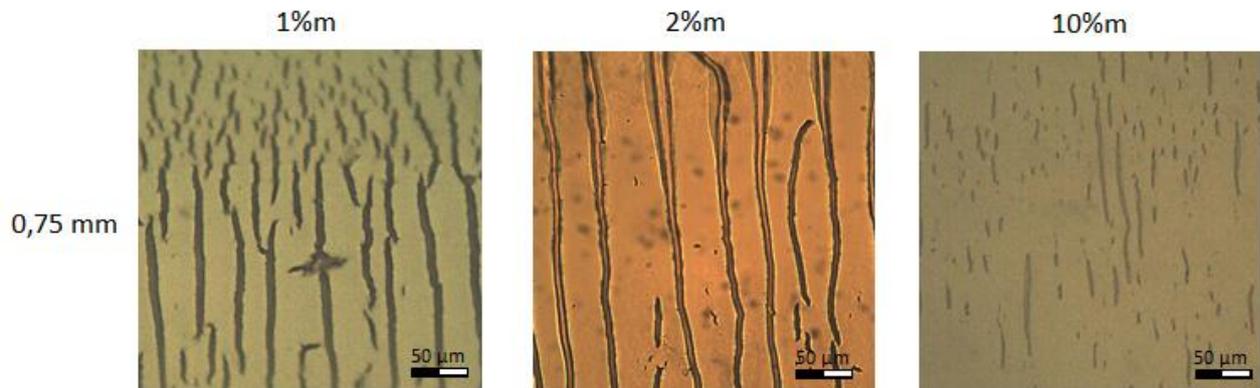


Figure III-43 : réseau secondaire selon la concentration en particules

III.5.4 Mouvement de la ligne triple et périodicité des films

Une large partie du travail de thèse proposé ici a été dédiée au développement du dispositif expérimental. Son évaluation, présenté dans les parties précédentes a mis au jour la possibilité de contrôler les mouvements de va et vient de la ligne triple sur le substrat. Lors du séchage d'une solution concentrée, les particules auront tendance à se regrouper et à s'agglomérer dans la zone du ménisque. Par le dispositif mis au point ici, l'utilisateur est en mesure de contrôler le déplacement de cette zone préférentielle de dépôt. Associé à la périodicité du mouvement de va vient de la ligne triple, il devient possible de créer des revêtements périodiques par ce procédé.

Les deux parties précédentes, ont montré que l'ouverture et la concentration ont chacun un impact sur le réseau déposé. Ces deux grandeurs avaient également un impact sur le mouvement de la ligne triple. Augmenter l'ouverture tendait à réduire la fréquence du mouvement, augmenter la concentration à augmenter la fréquence. Ces résultats montrent l'existence d'une relation entre le mouvement de la ligne triple et la structure des films.

Le lien entre le mouvement et le réseau déposé peut être recherché en rapprochant les données issues de l'acquisition du mouvement de la ligne triple avec la morphologie des films présentés dans la partie précédente.

On s'intéresse plus particulièrement à un des films obtenus, Figure III-44. Ce dernier est issu du séchage d'une solution de PBMA concentrée à 1%, le dispositif était ouvert de 0,5 mm. Le substrat est entraîné à 2 $\mu\text{m/s}$. La distance entre les bourrelets est en moyenne de 332 μm . Cette distance correspond, rapporté à la vitesse du substrat, à 160 s. Ce temps peut alors être

rapporté à la période des oscillations de la ligne triple qui a été mesurée dans la partie III-3.6. Il a ainsi été mesuré une fréquence de 0,145 mHz, soit une oscillation toutes les 6896 s.

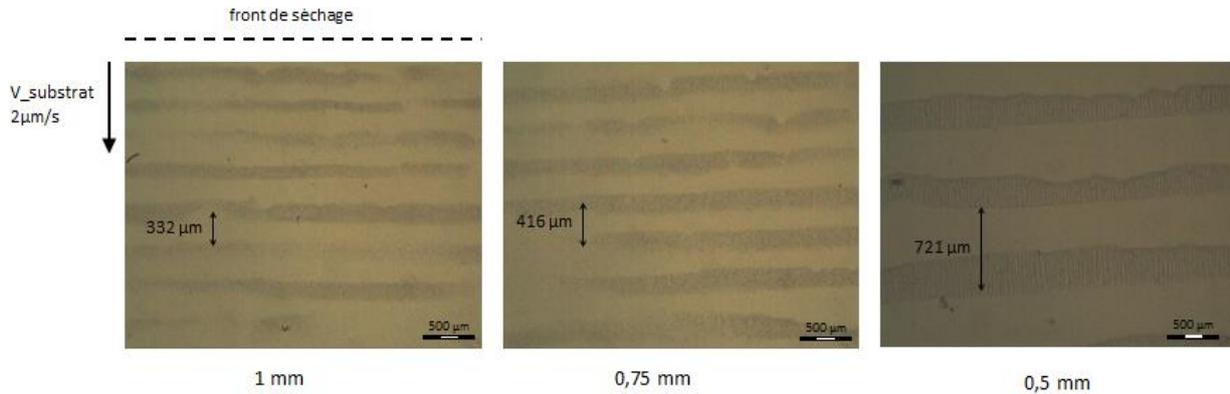


Figure III-44 : analyse d'un dépôt, latex de PBMA 1%, ouverture 0,5 mm

Le même type de raisonnement peut être utilisé pour analyser les films présentés en Figure III-44. Ils proviennent de la même solution mais avec des ouvertures différentes. Il est ainsi mesuré un écartement de 721 μm pour le film à 0,5 mm et de 416 μm pour le film de 0,75 mm. Les périodes associés à ces réseaux sont respectivement de 360 et 208 s. Ces périodes sont là encore éloignées de la fréquence du mouvement mesuré dans ces conditions.

Ces analyses montrent que les bourrelets ne correspondent pas à un cycle d'avancée-retrait de la ligne triple. Plusieurs lignes peuvent être déposées au cours d'un cycle de respiration. On aboutit à la même conclusion en comparant la vitesse d'entraînement du substrat et la longueur de la lame qui est revêtue lors des expérimentations conduites ici. La course de la lame sur le dispositif est d'environ 3,5 cm. La vitesse d'entraînement est de 2 μm/s. Il faut dans ces conditions un peu moins de 5 heures pour mener à terme le procédé. Pendant ce laps de temps, il ne se produit en réalité que peu de cycle de respiration : 5 pour la plus petite ouverture et 3 pour les plus grandes, voir partie III-3.6.

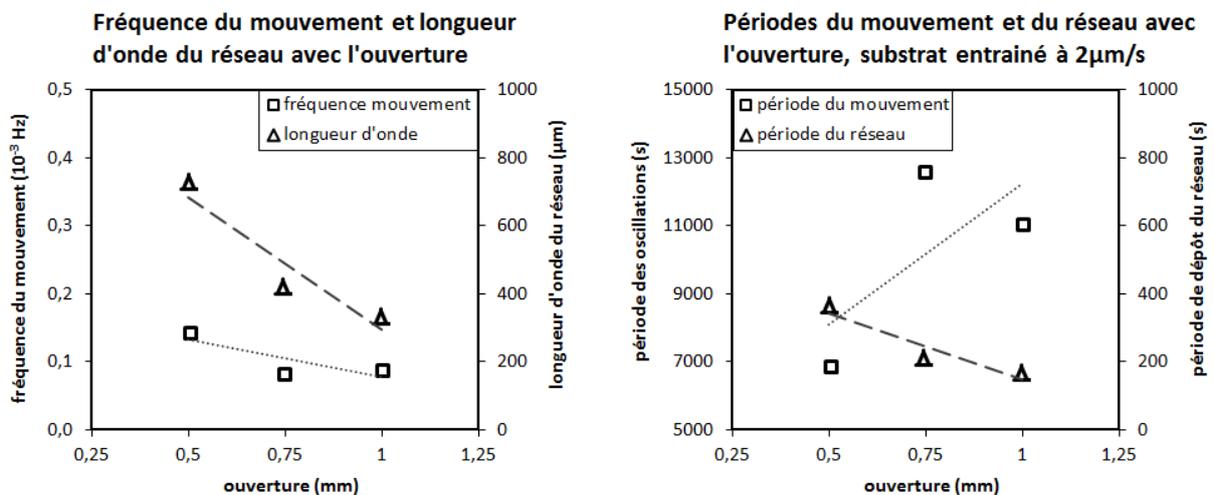


Figure III-45 : Longueur d'onde du réseau en fonction de l'ouverture (gauche), comparaison des périodes : dépôt du réseau et oscillations de la ligne triple (droite)

Néanmoins, un lien existe entre la fréquence du mouvement et la longueur d'onde du réseau. Figure III-45. Il apparaît que plus la ligne triple se déplace rapidement et plus le réseau est espacé. La comparaison des périodes présentée dans la seconde partie est obtenue à partir de la période du mouvement des oscillations et de celle du réseau. Cette dernière est calculée à partir de la longueur d'onde et de la vitesse d'entraînement du substrat. Cette figure donne une autre vision de la relation entre le mouvement de la ligne triple et le dépôt des bourrelets du réseau. Plus la fréquence du mouvement est rapide et moins il y'aura de lignes déposées par cycle.

La connaissance du mouvement de la ligne triple au cours du séchage, associée au calcul de la longueur d'onde du réseau déposé, permet d'esquisser la chronologie de formation du dépôt. Un exemple de cette association entre le signal du mouvement et le réseau obtenu par le séchage est proposé en Figure III-46. Il s'agit ici du réseau obtenu après le séchage d'une solution à 1% de PBMA, le dispositif est ouvert à 0,5 mm, la vitesse d'entraînement est de 2 $\mu\text{m/s}$. Dans cette figure sont regroupés l'acquisition temporelle du mouvement de la ligne triple (la position du point extrême) et le réseau finalement déposé.

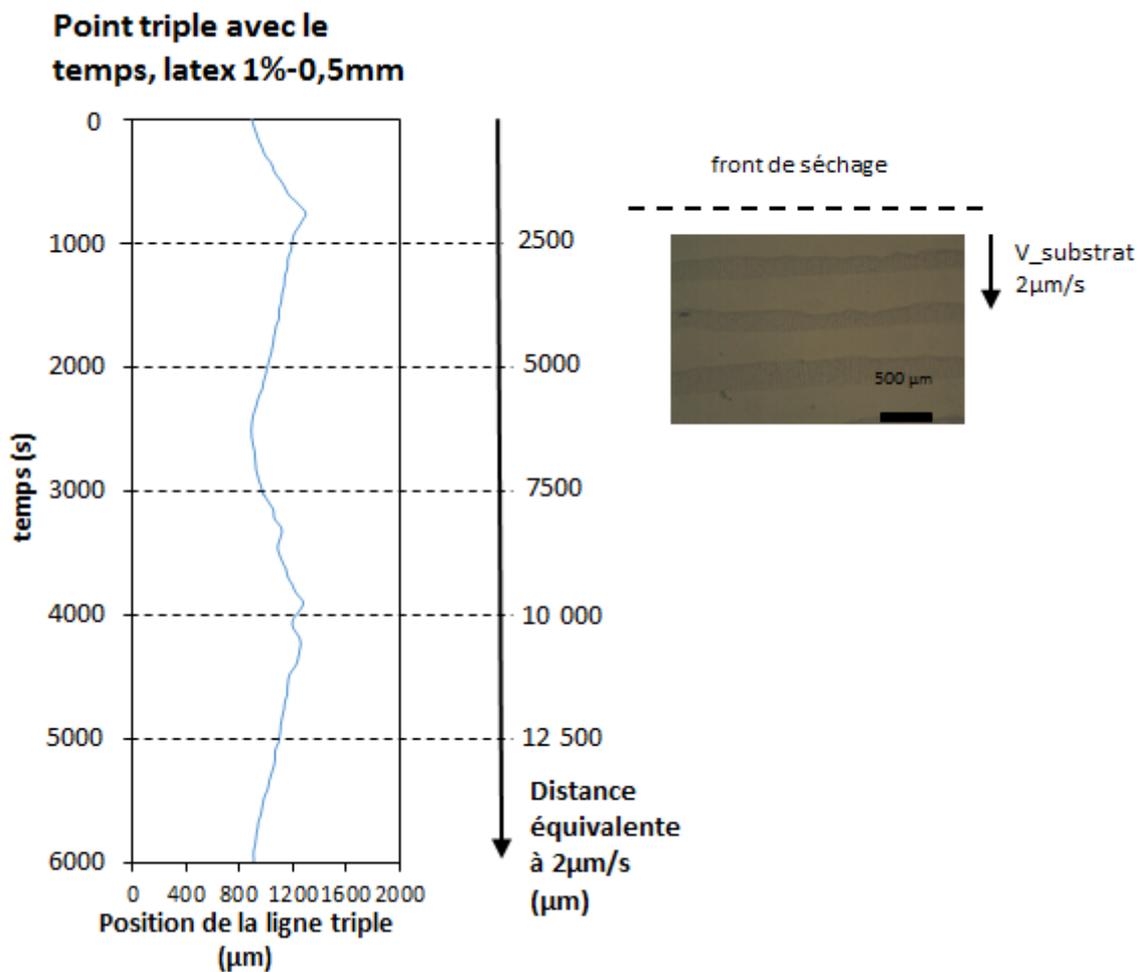


Figure III-46 : Lecture du dépôt avec la vitesse d'entraînement et le mouvement de la ligne triple acquis.

La figure met bien évidence le fait qu'une oscillation du ménisque donne lieu à plusieurs bourrelets déposés. Les observations précédentes permettent de construire un schéma global, regroupant la respiration de la ligne triple et le réseau, ainsi que leur respective évolution avec l'ouverture, Figure III-47.

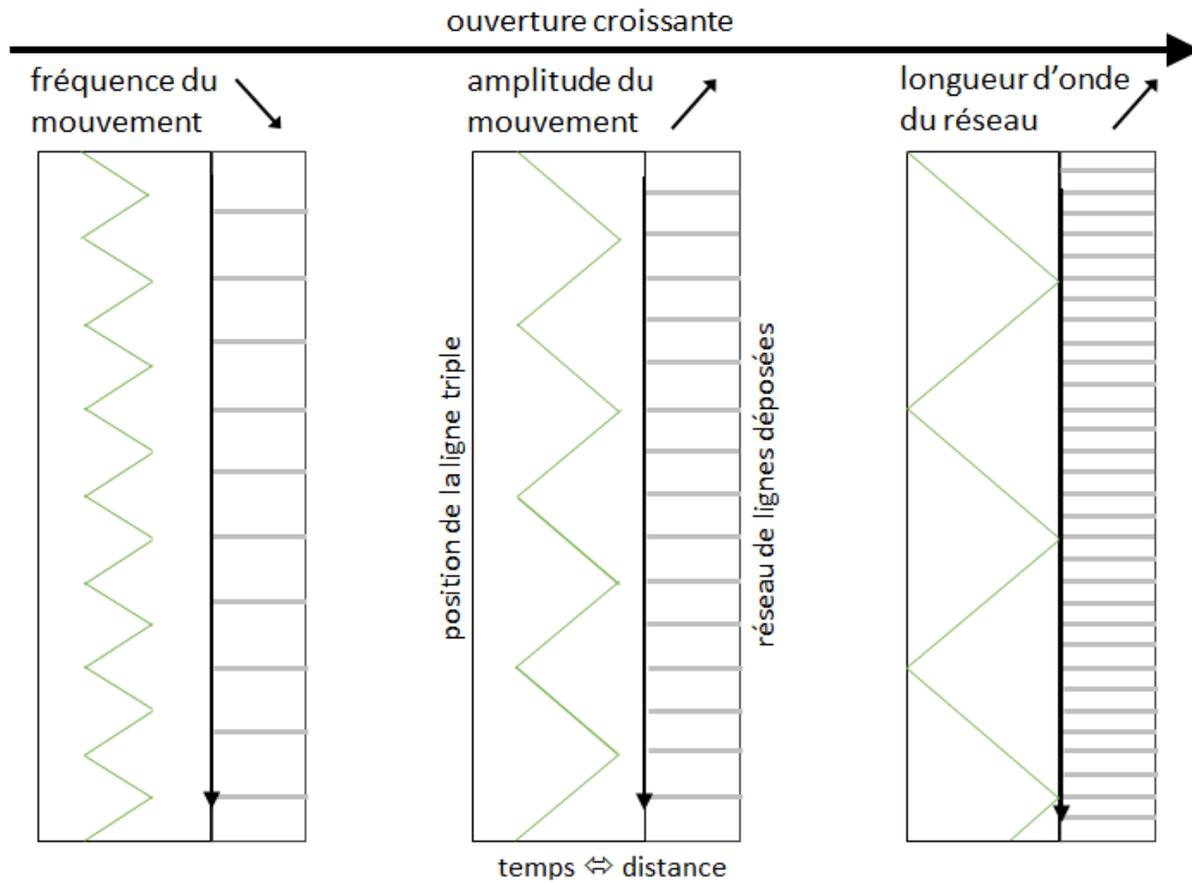


Figure III-47 : schéma global, relation entre mouvement de la ligne triple et réseau déposé, effets de l'ouverture.

CONCLUSION

CONCLUSION

CONCLUSION

Dispositif de dépôt

La construction du dispositif expérimental concentra une bonne partie des efforts fournis pendant la thèse. Il s'appuie sur le mouvement de va et vient de la ligne triple au cours du séchage. Ce mouvement résulte de la géométrie particulière du réservoir et du substrat, à l'image d'un abreuvoir à oiseaux. Le liquide est retenu dans le réservoir, il ne s'écoule que par à coup lorsque l'interface qu'il forme avec l'air et le substrat se rompt. L'évaporation à laquelle est sujet le liquide dans cette zone joue un rôle moteur dans ce mécanisme.

Ce montage permet de couvrir des surfaces de la taille de lames de microscope, et de suivre en continu le séchage des films. Plusieurs grandeurs peuvent être suivies, profil du ménisque formé, vue de la ligne triple par-dessous et suivi des pertes de masses au cours du séchage de la suspension contenue dans le réservoir.

Toute une série de solutions ont été utilisées pour valider ce dispositif, des solutions de solvants purs ou des solutions plus complexes. La mobilité du substrat a permis d'utiliser des solutions chargées en particules, à l'image des films de polymères présentés en dernière partie. Le dispositif a montré une certaine universalité, de par sa potentielle utilisation avec des substrats de type différents : lame de verre ou plastiques.

Contrôle du mouvement

Il apparaît que le mouvement cyclique d'avancée-retrait de la ligne triple – ou respiration – au cours du séchage via le dispositif, est susceptible d'être contrôlé. Deux paramètres principaux ont été isolés ici : la géométrie du dispositif et les propriétés physico-chimiques de la solution. Les effets sur le mouvement ont été mesurés en termes de fréquence de la respiration et d'amplitudes des phases extrêmes : avancée et retrait.

En ce qui concerne la géométrie, il apparaît que l'ouverture du dispositif, soit l'écart entre le substrat et les bords du réservoir, joue un rôle direct sur le mouvement. Ce mouvement peut être caractérisé en fréquence et en amplitude. La fréquence est directement proportionnelle à l'ouverture. Pour augmenter la fréquence l'opérateur pourra choisir de réduire la fenêtre d'ouverture. Sur les plages d'ouverture présentées dans ce travail, il pourra espérer réduire la fréquence jusqu'à trois fois. Les amplitudes de variations sont affectées de la même manière.

Adapter la physico-chimie de la suspension est un autre levier de contrôle sur le mouvement de respiration. Des expériences ont été conduites sur la volatilité des suspensions, mais le paramètre le plus intéressant est la tension de surface. Cette dernière, aisément adaptable en ajoutant des surfactants à la solution, a un effet direct sur le mouvement. Concentrer les solutions en surfactant permet d'augmenter la fréquence. Le potentiel de cette méthode est bien plus faible que dans le cas de l'ouverture. L'opérateur pourra espérer au maximum

modifier la fréquence d'un tiers de sa valeur initiale. L'effet des surfactants sur l'amplitude des mouvements est bien plus tranché. L'amplitude entre les positions de retrait et de recouvrement maximales peut être multipliée par quatre. L'interface est rendue plus élastique par la réduction de la tension de surface, et son étalement est facilité sur le substrat.

Potentiel vis à vis des latex

Plusieurs résultats sont à prendre en compte pour conclure sur le potentiel de notre dispositif pour la production de films et plus largement de films structurés. Il est important de revenir sur les résultats obtenus sur l'impact du déplacement du substrat et celui de la concentration en particule sur le mouvement de la ligne triple. Les films produits sont aussi riches d'enseignement quant à relation entre mouvement et périodicité du revêtement obtenu.

L'étude conduite sur la mobilité du substrat, laisse apparaître que la vitesse d'entraînement du substrat tend à inhiber la ligne triple dans son mouvement. Imposer une vitesse réduit par deux la fréquence du mouvement, par rapport au cas fixe. Une réduction de moitié de l'amplitude de variation est également observée. Par ces deux faits, les moyens d'action de notre dispositif pour contrôler le mouvement en sont d'autant réduits. Déplacer le substrat est essentiel si l'on souhaite revêtir une surface. Dans notre cas, ce déplacement s'accompagne d'une réduction des gammes de fréquences et d'amplitude que l'on peut imposer à ligne triple, par rapport au cas fixe.

A propos de la concentration en particules, il apparaît que concentrer les solutions tend à diminuer la fréquence et homogénéiser les résultats observés. En d'autres termes, plus les solutions sont concentrées et plus les effets des autres facteurs tendent à être réduits. Par exemple, augmenter l'ouverture n'a plus de réelle influence sur la fréquence du mouvement de la ligne triple au-delà d'un seuil de concentration. Le potentiel de notre dispositif est là aussi réduit.

Si les marges de manœuvres sont plus réduites, le potentiel de contrôle du mouvement par les surfactants ou par l'ouverture reste toujours présent. Ce contrôle en amplitude et en fréquence permet de produire des films dont la structure est directement reliée au mouvement cyclique de la ligne triple. Par le contrôle du mouvement, des zones préférentielles de dépôts sont créés. Après séchage, ces zones se retrouvent dans un réseau de lignes successives dont la longueur d'onde et la taille peuvent être rapportés aux paramètres du procédé et la chimie des solutions.

Perspectives

Les travaux rassemblés dans ce travail de thèse sont riches de plusieurs enseignements. Le principal est qu'avec la géométrie particulière qui sert de support à l'étude, l'évaporation peut être un moteur pour imposer un mouvement cyclique à la ligne triple lors du séchage de solution. L'ensemble des travaux présentés ici tournent autour de la caractérisation de ce

mouvement des moyens d'actions sur ce dernier. Si plusieurs ont été identifiés : la tension de surface des solutions, la géométrie, d'autres doivent exister. L'hygrométrie, la température sont autant de paramètres essentiels à prendre en compte lorsqu'il s'agit d'étudier le séchage de solutions. Dans ce travail, nous n'avons pas pu agir sur ces grandeurs.

Plusieurs leviers sont apparus pour contrôler le mouvement de la ligne triple. Prometteurs lors du développement du dispositif expérimental, leur potentiels se sont vu réduits lorsque les efforts se sont concentrés sur la production de films. Les plages de variation de fréquence et d'amplitude se sont vu réduites tant par l'ajout de particules que par le déplacement du substrat. Ces deux actions sont pourtant essentielles pour l'élaboration de films. Le travail sur les films s'est alors limité à un choix restreint de solutions et à de faibles vitesses de déplacement. Si ces deux paramètres apparaissent réellement comme limitant, le travail pourrait être poursuivi selon d'autres axes. La sélection d'autres particules ou de solvants plus volatils pourrait augmenter la cinétique de l'évaporation et permettrait des déplacements plus rapides du substrat.

Le travail sur les films n'est pas forcément très poussé ici. Il permet néanmoins d'esquisser un lien entre le mouvement cyclique de la ligne triple et la périodicité du revêtement obtenu. Si le potentiel du dispositif expérimental mis au point ici est conforté par ce travail, d'autres questions plus profondes sont soulevées. L'objectif de ce travail était la production de surfaces hydrophobes. Hydrophobie qui devait être apportée par la rugosité du film. De ce point de vue, la rugosité des films est certaine, mais en l'état actuel du travail, elle n'est pas suffisante pour modifier l'hydrophobie des matériaux. Trop espacé le réseau de ligne ne sera pas capable d'empêcher l'adhésion des gouttes d'eau au substrat. Si l'on reprend l'image clé du tapis de Fakir, les clous sont trop distants pour empêcher le marcheur de les éviter. Il faudrait que la période du réseau déposé soit plus faible que la taille des gouttes. Ce n'est pas le cas dans ce travail. Les efforts pourraient être concentrés sur plusieurs axes pour y parvenir : modifier le dispositif expérimental pour accéder à d'autres gammes d'amplitudes et de fréquence, ou encore sélectionner d'autres couples de particules et de solvant.

CONCLUSION

LISTE DES FIGURES

Section I : Bibliographie

Figure I-1 : Schéma général relation entre hydrophobie et angle de contact, adapté de Shirtcliffe [2]	20
Figure I-2 : Comportement des gouttes sur les surfaces texturées : à gauche Wenzel, à droite fakir, d'après [3]	21
Figure I-3 : super hydrophobie observée dans les feuilles des végétaux, d'après [8] : a,b et c feuille de taro ; d,e et f feuille de canne ; g,h et i feuille de riz	22
Figure I-4 : super hydrophobie observée chez les insectes, d'après [9], a) Meimuna opalifera (cigale) WCA=165°	23
Figure I-5 : Réseau de piliers micrométriques de silicium produit par micro lithographie, d'après [10]	23
Figure I-6 : Surface super hydrophobes fibreuses, d'après [11] : a) et b) fibres produites par elctrospinning, c) fibres fluorés, d) membrane de fibres d'acétate cellulosique, e) et f) assemblage de microbilles et fibres produites par electrospinning	24
Figure I-7 : surfaces rugueuses produites par croissance cristalline, d'après [11] : a) hydroxyde de cobalt, b) agglomérat d'argent sur substrat silicium, c) sulfure de cuivre, d) oxyde d'étain, e) film transparent d'aluminium – silicium	24
Figure I-8 : structures obtenus après remodelage, d'après [17] : A) évaporation sans masque, B) avec masque en nid d'abeille, C) liquide en sandwich entre deux couches surfaces identiques	25
Figure I-9 : superposition, ménisque et déformations induites, d'après [17] : A) évaporation sans masque, B) avec masque en nid d'abeille, C) liquide en sandwich entre deux couches surfaces identiques	25
Figure I-10 : Gauche, agglomération des particules contenues dans une solution d'eau, superposition de clichés pour	26
Figure I-11 : Angle de contact et mécanismes d'assemblage des particules, d'après [21]	26
Figure I-12 : diagramme de phase, assemblage de nanoparticules contenues dans une goutte d'après Bhardwaj [24]. Le diagramme est construits a à partir des vitesses caractéristiques : VRAD, vitesse maximal d'évaporation, VDLVO vitesse due au forces d'attraction, VMA reliée au flux de Marangoni.	28
Figure I-13 :travaux de Z.Lin [26] : schéma des cylindres utilisé par Z.Lin (gauche), motifs concentriques obtenus (droite)	29
Figure I-14 : Hele-Shaw cell, source Ching Hsueh [19]	30
Figure I-15 : particules de silice (hematite enrobée) synthétisées par Meijer [25]	33
Figure I-16 : silica/polymer heterodimer synthétized by Parvole and all, source [37]	34
Figure I-17: two step convective self assembly, source Mino [20]	37
Figure I-18 : Travaux de Mino [31] : schema du dispositif de manipulation du niveau de liquide (Gauche), motifs obtenus (Droite)	37
Figure I-19 : images MEB des assemblages de particules issu des travaux de Meijer [13]	38
Figure I-20 : schéma du montage de dépôt par immersion verticale (B) et des procédés d'évaporation four et gradient de température sur bain de liquide chauffant (B), source Meijer [36]	38
Figure I-21 : Travaux de Sakamoto [34], schéma du procédé blade-coating (Gauche), mécanisme d'auto assemblage convectif des particules, suivant l'angle de contact (Droite)	39

Figure I-22 : dispositif proposé par Born pour l'étude du ménisque pendant le dépôt par évaporation [38]	40
Figure I-23 : dispositif d'observation in situ d'angle de contact et assemblage des particules, proposé par Malaquin [21].....	40
Figure I-24 : process of suspension in constrain geometry, <i>source Kwon</i> [33].....	41
Figure I-25 : roll based convective self assembly process, <i>source Park</i> [32].....	42
Figure I-26: Conceptual view of drying mechanism, <i>d'après Routh</i> [40]	43
Figure I-27 : illustration de l'hypothèse de Deegan [9], les molécules d'eau ont plus facile de s'échapper sur les bords qu'au centre du dépôt.....	44
Figure I-28 : flux évaporatif (plein) et profil d'une goutte en fonction du rayon, adapté de Deegan [9]	44
Figure I-29 : diagramme of particle assembly and ordering driven by water flow to regions of faster evaporation, <i>d'après Denkov</i> [43].....	45
Figure I-30 : profil de séchage d'une suspension colloïdale (Gauche), allure de la propagation des fronts de séchage blanc = agrégation, noir = fracture, d'après Gohering [44]	46

Section II : Matériaux et méthodes

Figure II-1 : Schéma du montage expérimental	54
Figure II-2 : cliché du montage expérimental, dispositif et éléments de contrôle (à gauche) ; agrandissement sur la zone centrale (à droite).....	54
Figure II-3 : prise de vue issues des différentes caméras utilisées.....	55
Figure II-4 : cliché acquis par les éléments de caractérisation et paramètres calculés	57
Figure II-5 : schéma des différents calculs, de gauche à droite :	57
Figure II-6 : détail du calcul du rayon de courbure	58
Figure II-7 : Schéma de principe du programme de traitement d'image.....	59
Figure II-8 : composition de la résultante des forces mesurée	60
Figure II-9 : montages pour la mesure de la vitesse d'évaporation, A) similaire au dispositif expérimental, B) surface libre	62
Figure II-10: profil d'une goutte pendante, d'après B. Le Neindre [5]	64
Figure II-11: clichés utilisés pour le calcul, 40ms entre chacun, le plus à droite correspond à l'éjection : non exploitable.....	64
Figure II-12 : tension de surface en fonction de la concentration pour les solutions étudiées.....	65
Figure II-13 : Schéma de principe de la polymérisation en émulsion, d'après Guyot [8]	66
Figure II-14 : relation entre le diamètre hydrodynamique des particules synthétisés et la quantité de tensioactif introduits dans le milieu réactionnel, cas du polystyrène, d'après Mathlouthi [9].....	67
Figure II-15 : montage expérimental pour la polymérisation en émulsion.....	67
Figure II-16 : à gauche schéma de la tête de mesure d'un appareil DSC, d'après [12].....	69
Figure II-17 : Images de microscopie optique sur les revêtements issus du séchage des latex au travers du dispositif. Mise en évidence du double réseau.....	72

Section III : Résultats

Figure III-1 : éléments constitutif du premier montage (droite), ménisque en sortie de dispositif (gauche).....	79
Figure III-2 : Cliché réalisé par rétroéclairage, ouverture 320 μ m, 640 μ m, 1mm (gauche à droite)	80
Figure III-3 : effet du remplissage et de l'ouverture sur les ménisques observés.....	80
Figure III-4 : schéma du montage et des dispositifs d'acquisition d'images	81
Figure III-5 : clichés du ménisque et de l'interface liquide-substrat, position de la ligne triple	82
Figure III-6 : mouvement cyclique de la ligne triple, eau et surfactant 0,5mm d'ouverture	82
Figure III-7 : Adaptation du dispositif pour suivre les variations de poids sur le substrat	84
Figure III-8 : acquisition de la masse du liquide présent sur le substrat en fonction du temps, eau pure ouv. 0,75mm.....	85
Figure III-9 : résultante des forces associée à la mesure présentée en Figure III-8	86
Figure III-10 : vision schématique de la rupture de l'interface responsable de la respiration.....	87
Figure III-11 : illustration de l'ascension des bulles dans le dispositif.....	87
Figure III-12 : taille des bulles observées selon l'ouverture du dispositif, pour deux solutions aux tensions de surface différentes.....	88
Figure III-13 : vitesse d'ascension des bulles après la rupture.....	89
Figure III-14 : image type utilisée pour les calculs.....	90
Figure III-15 : simultanéité des phénomènes caractérisant la respiration, résultante des forces A), vu de dessous contact nappe substrat, ascension des bulles C), profil du ménisque D).....	91
Figure III-16 : schéma du procédé, vue de dessus.....	92
Figure III-17 : schéma de l'invagination et de son contrôle par la création d'un défaut sur la cuvette.	92
Figure III-18 : ascension des bulles dans la cellule, cellule simple (en haut), cellule avec déformation (en bas).....	93
Figure III-19 : vitesse d'évaporation et pression de vapeur saturante des solutions étudiées (gauche), valeurs des rapports d'évaporation pour ces solutions (droite).....	94
Figure III-20 : Vitesse d'évaporation des solutions au travers du dispositif, évolution avec l'ouverture et la tension de surface	95
Figure III-21 : comparaison des fréquences calculées via l'utilisation de la pesée ou de l'imagerie du ménisque.....	96
Figure III-22 : fréquences des oscillations pour différents couples de substrats et solutions, angles de contacts associés.....	97
Figure III-23 : profil des différents paramètres mesurés (masse) et calculés par observation du ménisque (position de la ligne triple, courbure et longueur du ménisque) suivant l'ouverture du dispositif	99
Figure III-24 : Effets de l'ouverture sur la fréquence de respiration A) et sur les amplitudes du mouvement de la ligne triple et de la résultante des forces B).....	100
Figure III-25 : profil des différents paramètres mesurés (masse) et calculés par observation du ménisque (position de la ligne triple, courbure et longueur du ménisque) suivant la tension de surface des solutions de surfactant.....	102
Figure III-26 : Effets de la tension de surface sur la fréquence de respiration A) et sur les amplitudes du mouvement de la ligne triple et de la résultante des forces B), à ouverture constante 0,75mm .	103
Figure III-27 : effets de la volatilité des solutions sur le profil des respirations du ménisque.....	103

Figure III-28 : Effets de la volatilité sur la fréquence de respiration A) et sur les amplitudes du mouvement de la ligne triple et de la résultante des forces B)	104
Figure III-29 : expression et détails sur le calcul du ratio avancée/retrait (gauche), effet de la tension de surface (droite)	105
Figure III-30 : évolution du ratio avancée-retrait en fonction des solutions et de l'ouverture	106
Figure III-31 : effet de la vitesse de déplacement sur la fréquence de respiration de la ligne triple A), et amplitudes de variation associée B)	108
Figure III-32 : effet de la concentration en particules sur la fréquence, tension de surface similaire, lame mobile 2 μ m/s,	109
Figure III-33 : Schéma du problème physique.....	111
Figure III-34 : simplifications et symétrie	113
Figure III-35 : extrapolation du périmètre de contact nappe/substrat.....	114
Figure III-36 : angles de contact	114
Figure III-37 : position du point triple et périmètre associé.....	115
Figure III-38 : périodicité de la résultante des forces et cycle retenu pour l'étude	115
Figure III-39 : comparaison des résultante de forces mesure/calcul	116
Figure III-40 : dépôt issu du séchage, schéma, réseau parallèle, réseau perpendiculaire (droite à gauche), exemple d'une solution à 1wt% de PBMA, ouverture 1mm	117
Figure III-41 : films périodiques produit à partir du séchage de latex de PBMA à 1%, gauche réseaux primaire, à droite zoom sur les craquelures	118
Figure III-42 : impact de l'ouverture sur le réseau secondaire	119
Figure III-43 : réseau secondaire selon la concentration en particules.....	120
Figure III-44 : analyse d'un dépôt, latex de PBMA 1%, ouverture 0,5 mm	121
Figure III-45 : Longueur d'onde du réseau en fonction de l'ouverture (gauche), comparaison des périodes : dépôt du réseau et oscillations de la ligne triple (droite)	121
Figure III-46 : Lecture du dépôt avec la vitesse d'entraînement et le mouvement de la ligne triple acquis.....	122
Figure III-47 : schéma global, relation entre mouvement de la ligne triple et réseau déposé, effets de l'ouverture.....	123

ANNEXE

ANNEXES **135**

IV.1	COMMUNICATION DES RESULTATS	137
IV.2	PROTOCOLE DE NETTOYAGE DES SUBSTRATS	142
IV.3	PROGRAMME DE TRAITEMENT D'IMAGE	145

IV.1 Communication des résultats

Liste des communications

1. Groupe Français de Rhéologie, Grenoble, 27-28 octobre 2014, poster :
Maitrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage « cyclic breathing of contact line »
2. Evaluation du laboratoire Rhéologie et Procédé par l'AERES, 10 décembre 2014, poster :
Maitrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage « cyclic breathing of contact line »
3. European Coating Symposium, Eindhoven, 10 septembre 2015, présentation orale :
Characterization of contact line motion during solvent evaporation, cyclic breathing of contact line

Maîtrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage : « cyclic breathing of contact line »



B. Vuillemeys, K. Ako et Y. Rharbi
 Laboratoire Rhéologie et Procédés, UMR 5520 – UJF – Grenoble INP – CNRS
 benjamin.vuillemeys@ujf-grenoble.fr



OBJECTIFS

Création d'un procédé de revêtement reposant sur la maîtrise de la ligne triple air-liquide-substrat au cours du séchage de solutions colloïdales.

- Utiliser le ménisque pour créer des zones préférentielles d'arrangement des particules et ainsi contrôler la texturation de surface.
- Adapter la longueur d'onde du revêtement à l'ordre de grandeur des gouttes, pour rendre le revêtement hydrophobe en empêchant l'adhésion des gouttes.

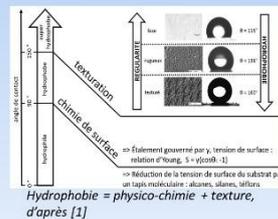
Première étape présentée dans cette étude :

- Mise en évidence et caractérisation du mouvement observé, à travers le suivi du profil du ménisque au cours de l'évaporation.
- Maîtriser la dynamique de la ligne triple : modulation en amplitude et fréquence.

CONTEXTE

Ce travail s'inscrit dans les recherches menées pour l'élaboration de matériaux à effet lotus, qui de par leur caractère superhydrophobe trouvent des applications pour l'auto-nettoyage ou la réduction des frottements.

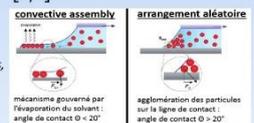
De telles surfaces sont obtenues par combinaison des aspects physico-chimiques de la surface et de sa texture.



Traditionnellement obtenues par des procédés lourds (lithographie sur substrat de silicium ou textiles de nanofibres), l'émergence de revêtements texturés obtenus par auto-arrangement des particules au cours du séchage apparaît comme une alternative solide [2,4].

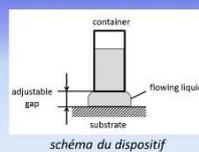
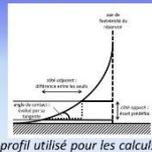
Nous envisageons de développer un procédé permettant le dépôt de revêtement texturé, basé sur la combinaison des phénomènes de confinement des particules dans la zone de ménisque : « meniscus lithography » [6,7] et d'attachement glissement de la ligne triple : « stick-slip motion » [8,9].

Principaux mécanismes d'assemblage des particules, d'après [5]



DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le dispositif est composé d'une cuve ouverte uniquement sur sa partie inférieure, air et liquide sont en compétition dans cette zone : par la pression interne, le liquide ne peut pas s'écouler hors de la cuve. L'air ne rentre dans le réservoir que lorsque la surface de l'interface se réduit puis rompt.



Paramètres expérimentaux :
 → volatilité et tension de surface des solvants
 → distance substrat/réservoir (gap)

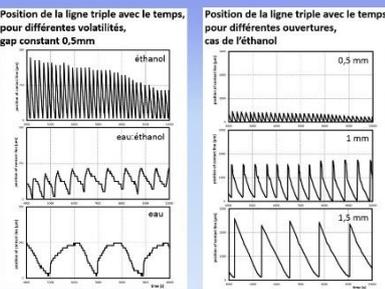
Sample	Composition	Viscosity (mPa.s) 20°C	Surface tension (mN/m) 20°C	Vapor pressure (kPa) 20°C
1	water	1	72	2,38
2	ethanol	1,2	23	5,35
3	water:ethanol (1:1)	1,1	28	NC

liste des solvants étudiés

RESULTATS

Mouvement oscillatoire

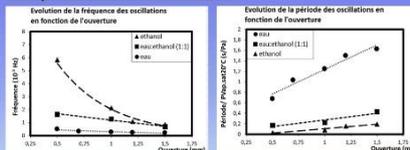
Observation d'un mouvement périodique de la ligne triple.
 Le comportement diffère selon la nature des solvants et l'ouverture du dispositif.



- Mouvement périodique quantifiable en fréquence et amplitude.
- Correspondance des extrema d'angle de contact et d'avancement de la ligne triple.

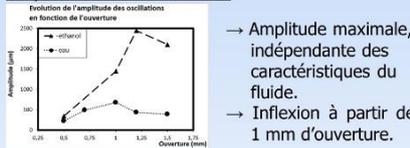
Caractérisation

Fréquence des oscillations



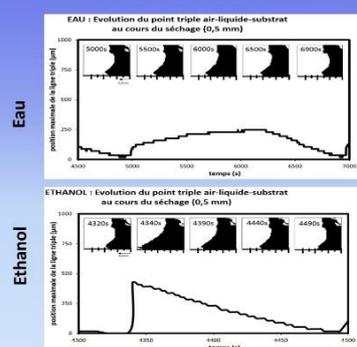
- Action combinée de deux sources :
 → Physico-chimie : oscillations plus rapides pour les composés volatiles,
 → Géométrique (hauteur réservoir/substrat) : réduction de la fréquence avec l'ouverture.

Amplitude des oscillations



- Amplitude maximale, indépendante des caractéristiques du fluide.
- Inflexion à partir de 1 mm d'ouverture.

Allure des cycles



- Différence de comportement entre les phases d'avancement et de retrait de la ligne triple :
 → symétrie pour l'eau,
 → dissymétrie pour l'éthanol avancée plus rapide que retrait,
 → intermédiaire pour le mélange eau:ethanol.

CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence le comportement oscillatoire pris par la ligne triple au cours du séchage à travers notre dispositif. Ce mouvement est caractérisé par :

- Sa fréquence qui est gouvernée à la fois par le procédé (hauteur du gap) et la nature du solvant (volatilité),
- Une dissymétrie des cycles, selon que le liquide avance sur le substrat ou se retire, à relier la tension de surface du liquide.

Des travaux complémentaires sont envisagés pour traiter séparément les propriétés du fluide et confirmer le mécanisme d'alimentation du ménisque, lorsque le substrat est mobile, avant d'appliquer le procédé aux suspensions colloïdales.

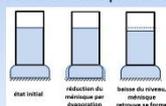


Schéma du phénomène gouvernant le mouvement du ménisque

Références

- [1] N. J. Shirtcliffe & all, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, vol. 161, n° 1-2, 2010
- [2] Y. Mino & all, *Langmuir*, vol. 27, n° 9, p. 5290, 2011
- [3] S. W. Kwon & all, *Soft Matter*, vol. 7, n° 5, p. 1682, 2011
- [4] W. K. Park & all, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 43, p. 22844, 2012
- [5] L. Malaquin & all, *Langmuir*, vol. 23, n° 23, p. 11513, 2007
- [6] S. H. Kang & all, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n° 17, p. 177802, 2011
- [7] P. Born & all, *Langmuir*, vol. 27, n° 14, p. 8621, 2011
- [8] C. Hsueh & all, *Chem. Eng. Process.*, vol. 68, p. 64, 2013
- [9] L. Goehring & all, *Langmuir*, vol. 26, n° 12, p. 269, 2010

49^e congrès du Groupe Français de Rhéologie Grenoble, 27-29 octobre 2014

Maîtrise de la dynamique de la ligne triple pendant le séchage : « cyclic breathing of contact line »

B. Vuillemeys, K. Ako et Y. Rharbi

Laboratoire Rhéologie et Procédés

Résumé

L'évaporation de suspensions, apparaît aujourd'hui comme la méthode la plus simple pour parvenir à la structuration de la surface des matériaux. Il est primordial de comprendre et de maîtriser le déplacement de la ligne triple pour accroître le potentiel de cette technique d'élaboration de revêtements. Cependant, ce procédé d'auto-assemblage des particules sur la ligne triple air-liquide-substrat au cours du séchage, est difficile à appréhender, du fait des synergies qui s'opèrent entre rhéologie, physico-chimie et tension aux interfaces.

Nous proposons une méthode qui permet d'agir sur cette ligne triple. A la sortie de notre dispositif, le liquide est soumis à une évaporation libre, si bien que la ligne de contact adopte un mouvement périodique, apparenté à une respiration. Ce phénomène, qualifié de « cyclic breathing », peut être contrôlé en amplitude et en fréquence. Par la combinaison de paramètres mécaniques propres au procédé et d'autres intrinsèque au fluide, l'expérimentateur est capable de gouverner ce mouvement, ainsi que le profil du ménisque formé.

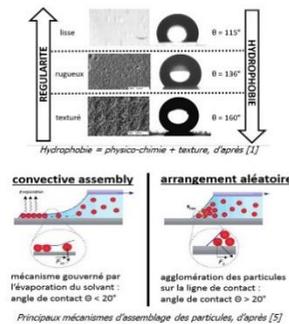
La combinaison de cette approche, avec un travail sur la composition des solutions colloïdales, est susceptible d'accroître le contrôle de la texturation des dépôts, obtenu par évaporation. Cette démarche trouve de potentielles applications pour l'élaboration de surfaces super-hydrophobes.

Contexte

Ce travail s'inscrit dans les recherches menées pour l'élaboration de matériaux à effet lotus, qui de par leur caractère superhydrophobe trouvent des applications pour l'auto-nettoyage ou la réduction des frottements. De telles surfaces sont obtenues par combinaison des aspects physico-chimiques de la surface et de sa texture.

Traditionnellement obtenues par des procédés lourds (lithographie sur substrat de silicium ou textiles de nanofibres), l'émergence de revêtements texturés obtenus par auto-arrangement des particules au cours du séchage apparaît comme une alternative solide [2,4].

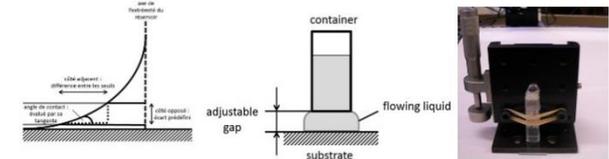
Nous envisageons de développer un procédé permettant le dépôt de revêtement texturé, basé sur la combinaison des phénomènes de confinement des particules dans la zone de ménisque : «meniscus lithography» [6,7] et d'attachement glissement de la ligne triple : «stick-slip motion» [8,9].



Dispositif expérimental

Le dispositif est composé d'une cuve ouverte uniquement sur sa partie inférieure, air et liquide sont en compétition dans cette zone : par la pression interne, le liquide ne peut pas s'écouler hors de la cuve.

L'air ne rentre dans le réservoir que lorsque la surface de l'interface se réduit puis rompt.



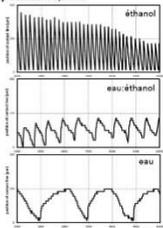
Paramètres expérimentaux :
 → volatilité des solvants
 → tension de surface du système
 → distance substrat/réservoir (gap)

Sample	Composition	Viscosity (mPa.s) 20°C	Surface tension (mN/m) 20°C	Vapor pressure (kPa) 20°C
1	water	1	72	2,38
2	ethanol	1,2	23	5,95
3	water:ethanol (1:1)	1,1	29	NC

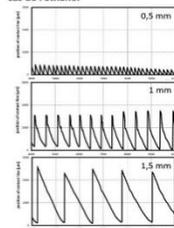
Observation des oscillations

Observation d'un mouvement périodique de la ligne triple, dont le comportement diffère selon la nature des solvants et l'ouverture du dispositif.

Position de la ligne triple avec le temps, pour différentes volatilités, gap constant 0,5mm



Position de la ligne triple avec le temps, pour différentes ouvertures, cas de l'éthanol



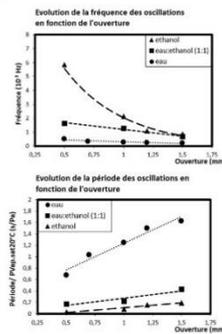
- Mouvement périodique quantifiable en fréquence et amplitude.
- Correspondance des extrema d'angle de contact et d'avancement de la ligne triple.

Conclusions

Cette étude a permis de mettre en évidence le comportement oscillatoire pris par la ligne triple au cours du séchage à travers notre dispositif. Ce mouvement est caractérisé par :

- Sa fréquence qui est gouvernée à la fois par le procédé (hauteur du gap) et la nature du solvant (volatilité),
 - Une dissymétrie des cycles, selon que le liquide avance sur le substrat ou se retire, à relier à la tension de surface du liquide.
- Des travaux complémentaires sont envisagés pour traiter séparément les propriétés du fluide et confirmer le mécanisme d'alimentation du ménisque, lorsque le substrat est mobile, avant d'appliquer le procédé aux suspensions colloïdales.

Caractérisation



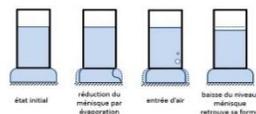
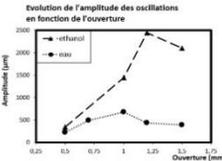
Fréquence :

Résulte de l'action combinée de deux sources.

1. Physico-chimie : oscillations plus rapides selon la volatilité du solvant.
2. Géométrique : la hauteur réservoir/substrat agit sur la fréquence

Amplitude :

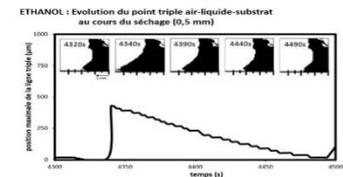
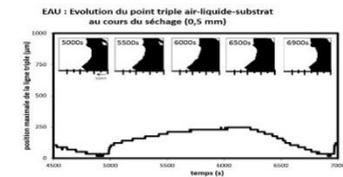
L'amplitude maximale, est indépendante des caractéristiques du fluide. Une inflexion est observée à partir de 1mm d'ouverture.



Hysteresis des cycles

Différence de comportement entre les phases d'avancement et de retrait de la ligne triple :

- symétrie pour l'eau,
- dissymétrie pour l'éthanol avancée plus rapide que retrait,
- intermédiaire pour le mélange eau:ethanol.



Références

- [1] N. J. Shirtcliffe & all, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, vol. 161, no 1-2, 2010
- [2] Y. Mino & all, *Langmuir*, vol. 27, n° 9, p. 5290, 2011
- [3] S. W. Kwon & all, *Soft Matter*, vol. 7, n° 5, p. 1682, 2011
- [4] W. K. Park & all, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 43, p. 22844, 2012
- [5] L. Malaquin & all, *Langmuir*, vol. 23, no. 23, p. 11513, 2007
- [6] S. H. Kang & all, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, n° 17, p. 177802, 2011
- [7] P. Born & all, *Langmuir*, vol. 27, n° 14, p. 8621, 2011
- [8] C. Hsueh & all, *Chem. Eng. Process.*, vol. 68, p. 64, 2013
- [9] L. Goehring & all, *Langmuir*, vol. 26, no 12, p. 269, 2010

Characterization of contact line motion during solvent evaporation, cycling breathing of triple line

Benjamin Vuillemey, Komla Ako, Yahya Rharbi

Laboratoire Rhéologie et Procédés, UMR 5520 – UJF – Grenoble INP – CNRS

*Corresponding author: benjamin.vuilleme*y@ujf-grenoble.fr

Keywords: structured coating, convective assembly, drying, meniscus

Solvent evaporation appears as an easy way to deposit a film on any surface. Its resulting structure is directly linked to the particles contained on the suspension and its behavior with its solid and liquid environment during drying step. The coffee ring effect is the most eloquent example, which is characterized by a preferential agglomeration of the particle in the drop periphery [1]. The deposition zone can be selected, leading to a lithography process governed by the meniscus shape [2] and the air-liquid-substrate layer. In presence of particles, that interface shows a stick slip motion [3]

Such process is difficult to assess: handling the air-liquid-substrate interface movement is a basic need to increase the technical power of that coating method. To investigate the contact line motion during drying, we focus on the meniscus, which comes from a liquid flow between a sealed container and a substrate (Figure 1). Observations of liquid flowing out such disposal show a cyclic phenomenon, which can be related to a contact line breathing.

The present work is firstly dedicated to the characterization of the periodic movement. Our method is based on two physical assets: the evaporation process causes changes in the meniscus shape, and the flowing mechanisms of the liquid leads to capillary pressure fluctuations. Meniscus shape is observed by image acquisition and processing techniques, allowing the access to extrema values of substrate overlap and contact angle (Figure 2). Visualization is also used to observe the bubble creation and the liquid volume decrease inside the container. Those information are of great interest regarding the evaporation process. Capillary pressure is investigated by continuous measurements of the net mass balance which is applied by the liquid on the substrate (Figure 4).

The observed breathing can be tuned in frequency and amplitude, by acting both on physical properties of the solvents, and geometrical settings of the device. The surface tension of the aqueous solution is modified by adding an anionic surfactant. Surface tension play a key role in the movement, if basically considered. By focusing on its specific behavior a hysteresis between the advancing and the receding contact angle is observed. That hysteresis is enhanced by the solvent surface tension decrease (Figure 4). Geometrical settings of the disposal appears to affect the evaporation process. On a global scale, the rate is constant whatever the gap with the substrate is. However, focusing on a breathing period, we observed that the wider the gap is open, the smaller the frequency is (Figure 3). Those facts are linked to the air-liquid-substrate layer elasticity, which is stressed by the increase of the gap and leads to changes in the incoming air bubble volume.

Further works will be dedicated to the selection of colloidal suspensions, and the study with our disposal of coated smooth surfaces. Indeed, the self-organization of particles during the drying process is expected to be controlled by the periodic motion of the contact line. The roughness of the

obtained textured coating will be tuned by a combined choice of disposal settings and specific solutions properties. Potential applications could be found to produce band gap materials for optics, or in surface treatment industry to obtain water repellent coatings.

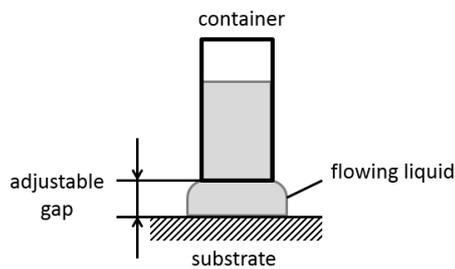


Figure 1 : Disposal scheme

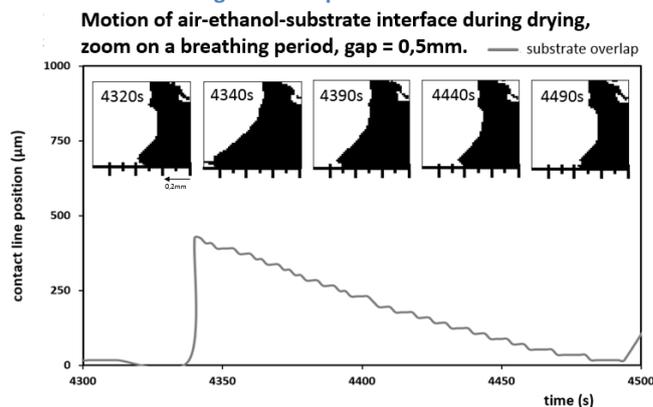


Figure 2 : Characterization of the contact line breathing, by the visualization method, focus on a period revealing the hysteresis between advancing and receding phases

Time dependence of contact line position, changes with gap variations

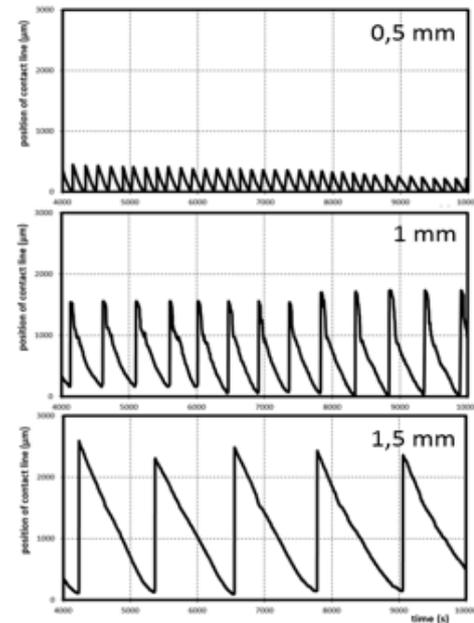


Figure 3 : Effects of the geometry disposal on the contact line motion

Time dependence of mass balance fluctuation induced by liquid flow

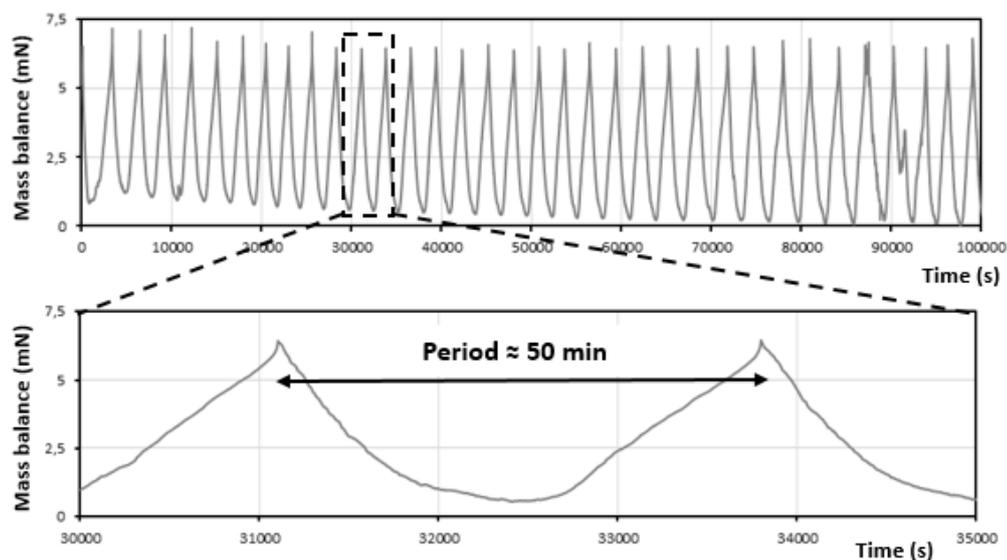


Figure 4 : Characterization of the contact line breathing, by mass method

References

1. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A Witten, *Nature* **389**, 827-829 (1997).
2. L. Malaquin, T. Kraus, H. Schmid, E. Delamarche, H. Wolf, *Langmuir* **23**, 11513-11521 (2007).
3. L. Goehring, W. Clegg, A. Routh, *Langmuir* **26**, 9269-9275 (2010).

IV.2 Protocole de nettoyage des substrats

Dans ce rapport est présentée la démarche qui a été utilisée pour la mise en place du procédé de nettoyage des lames qui seront utilisées dans les phases de mesures et de dépôt. Une rapide étude bibliographique conduite sur la préparation des substrats en verre destinés à recevoir un revêtement, a permis de sélectionner un procédé. Le nettoyage se fera par immersion dans un bain de solvant puis séchage. C'est cette technique qui est majoritairement utilisée dans la littérature, diverses solutions étant utilisées par les protagonistes.

Le recours à la solution piranha est assez classique dans le cas de surface en verre. Ainsi Hsueh [1] et Bodiguel [2] ont utilisé cette dernière pour la préparation de leur cellule de Hele-Shaw destinée à recevoir les dépôts périodiques issus de suspensions colloïdales. Cependant ce mélange est assez lourd à mettre en œuvre puisqu'il nécessite de porter à 80°C un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique, avec toutes les contraintes en termes de réactivité, mise en œuvre et stockage qui en résultent. D'autres auteurs ont tenté de substituer cette solution par un nettoyage selon le protocole RCA, qui consiste à chauffer une solution de peroxyde d'hydrogène, d'ammoniaque et d'eau à 80°C, dans des concentrations moindres que la solution piranha. S'il y a une amélioration notable de la qualité du nettoyage comparé à un rinçage élémentaire à l'éthanol comme montré par Sakamoto dans ses travaux [3], on retrouve toujours la contrainte du chauffage. Cras et ses collègues [4] ont réalisés une analyse qualitative de plusieurs solutions utilisables pour le nettoyage de lames de verre. Ils ont notamment comparé l'efficacité des rinçages RCA, piranha avec des mélanges de sel de potassium ou de sodium. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une solution de méthanol et d'acide chlorhydrique, pour laquelle un angle de contact de moins de 10° est reporté. Cette solution s'avère plus efficace que les traitements standards tout en s'affranchissant de leurs contraintes (chauffage, réactivité, stockage).

Le travail proposé ici a permis de sélectionner la combinaison la plus efficace, pour établir un procédé de nettoyage qui sera utilisé pour la préparation des lames lors des phases futures de création de films.

MATERIEL ET PROTOCOLE

a. Solutions et substrats

Trois solutions ont été utilisées dans cette étude : un bain d'eau distillé, un bain d'éthanol et bain constitué d'un mélange éthanol / acide chlorhydrique (1:1) concentré à 0,5 M. Les lames de microscope utilisées sont des lames standards 76 x 25 x ép. 1,1 mm (MGF slides). Elles sont immergées dans les bains pendant 30 minutes puis séchées par évaporation libre à l'air, ou essuyage avec un chiffon.

C'est le même échantillon composé de 8 lames, qui est utilisé pour toutes les mesures. Elles sont réalisées selon le protocole suivant :

1. Mesure de l'angle de contact pour les lames neuves
2. Bain d'eau distillée puis mesures
3. Bain de solution d'éthanol puis mesures
4. Bain de solution éthanol:HCl puis mesures

b. Mesure des angles de contact

Les angles de contact entre les gouttes et le substrat sont directement mesurés par le logiciel Digidrop, via les fonctions « contour » et « contour 90 ». L'appareil mesure la moyenne des angles aux extrémités du profil de la goutte, vu par rétroéclairage.

Environ sept gouttes sont déposées à l'aide d'une seringue sur chaque lame de microscope. C'est l'eau qui est utilisée et les gouttes font environ 25 μ L.

c. Traitement des données

Les données sont issues de chacun des protocoles décrits plus haut. Les mesures sont utilisées pour calculer moyennes et écarts types. Ce sont ces valeurs moyennes qui sont présentées en résultats. Pour chaque solution, 7 gouttes ont été déposées sur chaque lame et 8 lames ont été utilisées. Chaque point présenté correspond à une moyenne d'une quarantaine de points. Le cas échéant, les barres d'erreurs présentées correspondent aux écarts types.

RESULTATS

Les résultats des mesures d'angle de contact sont présentés dans la figure suivante, figure 5. On note que le plus faible angle de contact est mesuré pour les lames neuves 9,64°. L'analyse des lames qui ont subi un séjour dans les bains montre que la solution la plus efficace est le mélange d'éthanol et d'acide chlorhydrique. Cependant si l'angle de contact retrouve un niveau similaire à celui de la lame neuve, il reste un peu supérieur : 12,66°. Ce résultat montre bien que si un nettoyage doit avoir lieu, les solutions d'eau et d'éthanol pur sont à proscrire, au profit du mélange ethanol/HCl.

On s'est également intéressé à l'influence éventuelle d'un essuyage des lames à la sortie du bain. Les résultats sont présentés en figure 6. Il est important de signaler que les lames qui ont servi ici étaient déjà polluées, elles avaient servi pour d'autres analyses, et seules 2 lames ont été analysées, ce qui explique la forte différence d'angle de contact comparée à ceux mesurés précédemment. On remarque ici que les lames qui présentent le plus faible angle de contact sont celles qui ont été essuyées avec un chiffon imbibé de solvant avant la mesure. La différence est significative, comparé aux lames qui ont séché à l'air : respectivement 22,08 contre 28,97.

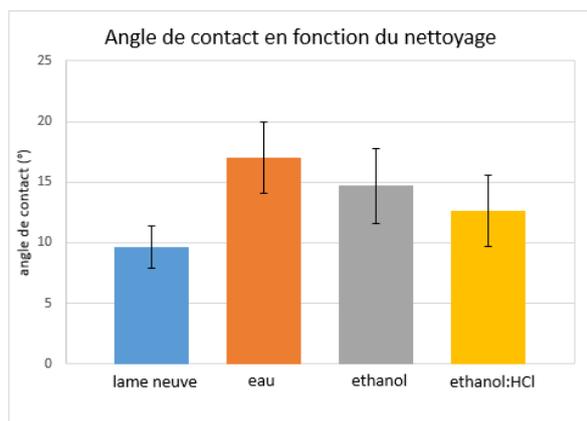


Figure 5 : effet de la solution de nettoyage sur l'angle de contact

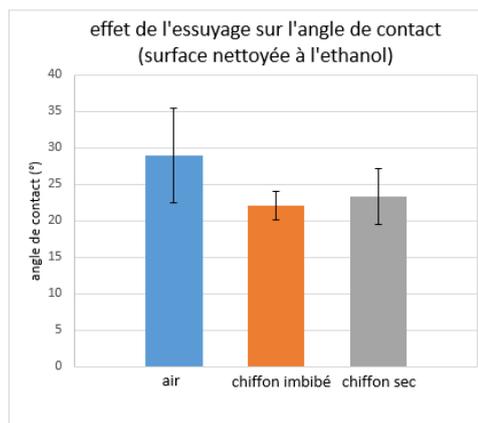


Figure 6 : effet de l'essuyage sur l'angle de contact

SELECTION

Au vu des résultats proposés ici, c'est donc le séjour dans la solution ethanol:HCl qui sera privilégié pour les opérations de nettoyage. Il est vrai que l'hydrophilie est meilleure pour les lames neuves, mais comme il est délicat de conserver un état de surface parfait, les lames utilisées pour les dépôts seront donc préalablement nettoyées avec cette solution. Cette opération permettra d'homogénéiser les lames entre elles, à défaut de pouvoir contrôler la pollution des lames neuves. Concernant le séchage, un séchage avec un gaz neutre sera privilégié (diazote par exemple), et si non disponible, les lames seront séchées par passage d'un chiffon imbibé de la solution sélectionnée.

REFERENCES

- [1] C. Hsueh, C. L. Moraila Martinez, F. Doumenc, M. A. Rodriguez-Valverde, and B. Guerrier, "Self-assembly in drying complex fluid at low capillary number," *Chem. Eng. Process.*, vol. 68, pp. 64–68, Jun. 2013.
- [2] H. Bodiguel, F. Doumenc, and B. Guerrier, "Stick-Slip Patterning at Low Capillary Numbers for an Evaporating Colloidal Suspension," *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 10758–10763, Jul. 2010.
- [3] R. Sakamoto, Y. Hataguchi, R. Kimura, K. Tsuchiya, and Y. Mori, "Stripe and Network Formation of Particle Arrays Fabricated by Convective Self-assembly," *Chem. Lett.*, vol. 41, no. 10, pp. 1207–1209, Oct. 2012.
- [4] J. J. Cras, C. A. Rowe-Taitt, D. A. Nivens, and F. S. Ligler, "Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 14, no. 8–9, pp. 683–688, Dec. 1999.

IV.3 Programme de traitement d'image

Dans cette annexe est présenté le détail du code Matlab utilisé pour le traitement des images. Le code édité sur Matlab est composé de plusieurs fonctions et d'un script. Ils sont reproduits dans la suite avec les commentaires associés au développement.

CORPS DU PROGRAMME

```
% dernière edition 18/01/2016
% lissage des données pour toutes les courbes
% Pt => soustraction de la reference verticale 70 !
% fonctions appelées :
% curve_2pts_v1; points_selection_v1; longueur_arc_v1; angles_v1;
% ref_verticale_v1
% 2 interface utilisateur :
%   => selection du dossier
%   => choix du fichier de sauvegarde
%   => selection des points remarquables
% détail du programme :
% 0. selection du dossier (interface utilisateur)
% 1. selection manuelle des points sur l'image 1
% 2. calcul des références pour prétraitement des images avant calcul
% 3. extraction de la frontière
% 4. calculs sur la frontière (angles plus. hauteur, courbure 2pts, longueur d'arc, point triple)
% 5. export des résultats :
%   => matrice frontière (M)
%   => fichier de résultat .csv en colonnes (t; pos°; angles 3,4,5,6;
%   longueur d'arc; courbure)

%DECLARATIONS
clc;
clear all;
format compact;
ech=8.19672 ; % echelle 1pix = ? m
%seuil=0.15;
seuil=0.035; %seuil de conversion des images en binaire N/B
b_G=150; % recadrage : suppression lignes à gauche
b_D=300; % recadrage : suppression lignes à droite

% 0. INITIATIONS
% 0.1 APPEL DES FICHIERS
folder = uigetdir('C:\Users\Benjamin
Vuilleme\Documents\MATLAB\traitement_image_janv2016\lame_polym_eau_sds-2','Select a
directory');
list = dir(folder);
im_files=[]; %vecteur colonne contenant les noms de fichier
for i=3:(size(list,1)) % les 2e fichiers sont inutiles dans la liste => de 3 à N_list
im_files= [im_files ; list(i).name];
end
Nim=size(im_files,1); %nb fichiers dans le dossier
```

```
% 0.2 NOM DU FICHER DE SAUVEGARDE
prompt3 = 'ENTRER LE NOM DU FICHER : ';
name=input(prompt3,'s');
filename_M=['C:\Users\Benjamin
Vuillemey\Documents\MATLAB\results_juin2016\M_',name,'_',date,'.csv'];
filename_R=['C:\Users\Benjamin
Vuillemey\Documents\MATLAB\results_juin2016\R_',name,'_',date,'.csv'];
filename_Rs=['C:\Users\Benjamin
Vuillemey\Documents\MATLAB\results_juin2016\Rs_',name,'_',date,'.csv'];

% 1. SELECTION DES POINTS D'INTERETS SUR L'IMAGE 1 ET CALCULS DE LIMITES
% 1.1 OUVERTURE DE L'IMAGE 1
% generation du nom de fichier image 1
X1=imread([folder '\ im_files(1,:)']);
Y1=im2bw(X1, seuil); %image NB 0=N, 1=B
% inversion puis nettoyage des trous : ajout 1 col + 1 lig noire (N=0)
% inversion puis nettoyage des trous : ajout 1 col + 1 lig noire (N=0)
Z1=imfill(imcomplement([zeros(1,size(Y1,2)+1); zeros(size(Y1,1),1) Y1])); % 1=N, 0=B
%1.2 SELECTION DES POINTS BASE ET COIN SUPERIEUR MENISQUE
Y_select=points_selection_v1(Z1);

tic
% vecteur ligne : L1 => substrat, L2 => menisque limite sup
% 1.3 CALCULS DES COORDONNEES REMARQUABLES
b_inf=Y_select(1); % decoupage de tout ce qui est au dessous
b_sup=Y_select(2); % decoupage de tout ce qui est au dessus
H=b_inf-b_sup; % taille du menisque
mH=round(H/2);
% mH=b_inf-round(H/2) ;% coordonnée en Y du point à mi-hauteur du menisque
% reference verticale
% 1.2 SCAN DES 10 PREMIERES LIGNES 1=B 0=N
RV=[];
for n=2:10
    rv=ref_verticale_v1(n,Z1);
    RV=[RV rv];
end
rV=round(mean(RV));

% 1.4 CALCUL DES INDEX COMMUNS
% reduction de l'image sur la zone d'interet
Z1r=Z1(b_sup:b_inf,(rV-b_G):(rV+b_D));
Nlig=size(Z1r,1);
Ncol=size(Z1r,2)+1; % indice +1 ?

% 2. EXTRACTION DE LA FRONTIERE
M=[]; %matrice des frontières
for N=1:Nim
% 2.1 OUVERTURE DES IMAGES PUIS DECOUPAGE SELON REFERENCES IMAGE 1
% ouverture de l'image 1 puis 2 puis Nim
X=imread([folder '\ im_files(N,:)']); % ouverture de l'image a l'adresse specifiée
Y=im2bw(X(b_sup:b_inf,(rV-b_G):(rV+b_D)), seuil); % conversion matrice binaire + reduction
Z=imfill(imcomplement([zeros(1,size(Y,1))' Y])); % inversion + remplissage
```

% 2.2 SCAN DES IMAGES

```
Xf=[]; % declaration : cordonnée de la frontière en x => matrice vide
% rupture de boucle pour éviter les doublons => frontière la plus à gauche considérée
for i=1:Nlig
    if Z(i,:)==ones(1,Ncol), Xf=[Xf ; 1];% ligne de N(=1) => valeur de gauche
    else
        for j=1:(Ncol-1)
            if Z(i,j)~=Z(i,j+1) % j+1=> Ncol-1
                Xf=[Xf ; j];
                break
            end
        end
    end
end
```

% 2.3. STOCKAGE COORDONNEES DE LA FRONTIERE

```
% construction de la matrice globale : col 1 = im 1 ... col Nim = im Nim
M=[M Xf]; %écriture im 1 puis im 2...
end % fin de boucle d'extraction de la frontière
```

% 3. CALCULS

```
% 3.1 POSITION DU POINT TRIPLE % => remplacer par M(b_inf,:).
```

```
Pt=M(end,:)-70; % point triple = position de la ligne de base
```

```
Pt_1=M(end-1,:)-70; % point triple = ligne base +1
```

```
Pt_2=M(end-2,:)-70; % point triple = ligne base +2
```

% 3.2 ANGLES

```
% dernière ligne avec hauteur 2,3,4,5,6 pixels
```

```
% R_ang0=angles_v1(M,0,2,3,4,5,6);
```

```
R_ang1=angles_v1(M,1,2,3,4,5,6);% decallage calcul 1
```

```
% R_ang2=angles_v1(M,2,2,3,4,5,6);% decallage calcul 2
```

% 3.3 LONGUEUR D'ARC PAR FONCTION

```
L=longueur_arc_v1(M);
```

% 3.4 RAYON DE COURBURE 2 PTS, MOYENNE 5 PTS AUTOUR DE MI HAUTEUR

```
R_2pts_all=[];
```

```
y_mH=size(M,1)-mH;% coordonnée y du point à mi hauteur sur la frontière
```

```
for nn=(y_mH-2):(y_mH+2)
```

```
    R_2pts=curve_2pts_v1(nn,20,M);% pas de calcul à 25
```

```
    R_2pts_all=[R_2pts_all; R_2pts];
```

```
    R_2pts_m=mean(R_2pts_all);
```

```
end
```

% 3.4 FORMAT DE SORTIE : TABLEAU C1=t C2=Pt C3=TETA2...

```
T=(1:12:(12*size(M,2)))'; % C1 = temps
```

```
% résultats limités à decalage calcul 1 et angle hypothénuse = 4 (TETA4)
```

```
%R=[T ech*Pt_1' R_ang1(3,:) ech*L' ech*R_2pts_m'];
```

```
% lissage des courbes :
```

```
R_smooth=[T ech*smooth(Pt_1,15,'rloess') smooth(R_ang1(3,:)) ech*smooth(L,15,'rloess')]
```

```
ech*smooth(R_2pts_m,15,'rloess')];
```

```
% R=[T ech*Pt_1' R_ang0' ech*Pt_1' R_ang1' ech*Pt_2' R_ang2' ech*L' ech*R_2pts_m'];
```

% 4. EXPORT DES RESULTATS

```
csvwrite([filename_M],M); % ecriture de M
%csvwrite([filename_R],R); % ecriture de R
csvwrite([filename_Rs],R_smooth);
fprintf('calcul terminé pour : %s\ntemps de calcul : %d sec\n',name,round(toc))
```

FONCTIONS APPELEES

a. Sélection des points

Fonction utilitaire permettant à l'utilisateur de sélectionner la zone d'intérêt pour les calculs, à savoir le point triple (contact air liquide substrat) et le bord de la cuvette.

```
function Y_coord=points_selection_v1(Z1)

figure
imshow(Z1)
title('ZOOMER ET RECHERCHER LA POSITION (1) DU POINT TRIPLE (2) DU COIN SUPERIEUR DU MENISQUE')
% zommer à convenance puis
% etape 2
prompt1 = 'ENTRER LA COORDONNEE EN Y DU POINT TRIPLE : ';
yB=input(prompt1);
% etape 3
prompt2 = 'ENTRER LA COORDONNEE EN Y DU COIN SUPERIEUR DU MENISQUE : ';
yH=input(prompt2);
%stockage
Y_coord=[yB yH];
end
```

b. Calcul de la reference vertical

Cette fonction permet de calculer automatique l'abscisse du bord de la cuvette, qui est ensuite comme référence. Cette coordonnée sert de référence pour la mesure du point triple. Elle est aussi utilisée pour redécouper les images et améliorer la vitesse de calcul.

```
function rv=ref_verticale_v1(n,Z)

rv=0;
for j=1:(size(Z,2)) %pour j de de la colonne 1 à Ncol
    if Z(n,j)==1, rv=rv+1; else rv=rv; end
end
rv;
```

c. Angles de contact

Cette fonction vise à calculer la valeur des angles de contact via les valeurs contenues dans la matrice qui regroupe les valeurs de la frontière du ménisque. L'angle est calculé par la méthode des tangentes et un triangle rectangle fictif.

```
% fonction calculant : la position du point triple et les angles de contact
% entrées : matrice frontière, decalage de la base, hauteurs de calculs
% sortie de Nlig => gain temps ~ 7s sur les 1000im
```

```
function R=angles_v3(M,d,h1,h2,h3,h4,h5)
Nlig=size(M,1);
% calcul par boucle :
TETA2=[]; TETA3=[]; TETA4=[]; TETA5=[]; TETA6=[];
```

```

for im=1:size(M,2) % de 1 à Nb images = Nb col de Mr
% début à la dernière ligne % remplacer par Nbcou
teta2=180/3.1415*atan(2/(M(Nlig,im)-M(Nlig-2+d,im))); %angle h=2pix
teta3=180/3.1415*atan(3/(M(Nlig,im)-M(Nlig-3+d,im))); %angle h=3pix
teta4=180/3.1415*atan(4/(M(Nlig,im)-M(Nlig-4+d,im))); %angle h=4pix
teta5=180/3.1415*atan(4/(M(Nlig,im)-M(Nlig-5+d,im))); %angle h=5pix
teta6=180/3.1415*atan(6/(M(Nlig,im)-M(Nlig-6+d,im))); %angle h=6pix
TETA2=[TETA2 teta2]; %1ere valeur du vecteur = 1 image
TETA3=[TETA3 teta3];
TETA4=[TETA4 teta4];
TETA5=[TETA5 teta5];
TETA6=[TETA6 teta6];
end
R=[TETA2; TETA3; TETA4; TETA5; TETA6];

```

d. Rayon de courbure

Cette fonction permet de calculer le rayon de courbure à mi-hauteur du ménisque. Il s'appuie sur le calcul des dérivées première et seconde, ainsi que sur la sélection de trois points : la mi-hauteur du ménisque, qui sera le centre du cercle dont on calcule le rayon ici ; le point de contact ménisque-substrat et celui du contact bord de cuvette ménisque. Le rayon de courbure correspond au rayon du cercle qui passe par ces deux points et dont le centre se situe sur l'horizontale du premier point sélectionné à mi-hauteur.

```

function R_2pts=curve_2pts_v1(mH,p,M)
% DECLARATIONS
R=[];
P_MH=[];
P_MHSUP=[];
P_MHINF=[];
DY_INF=[];
DY_SUP=[];

% EXTRACTION DES POINTS REMARQUABLES
% sans boucles à partir de M :
P_MH=M(size(M,1)-mH,:);
P_MHINF=M(size(M,1)-mH+p,:);
P_MHSUP=M(size(M,1)-mH-p,:);

% CALCUL DES DERIVEES
% 2 dérivées première
DY_INF=abs(P_MH-P_MHINF)/p; % vecteur des pentes entre P_mHinf et P_mH
DY_SUP=abs(P_MHSUP-P_MH)/p;
DY_m_2pts=(DY_INF(1,:)+DY_SUP(1,:))/2; %dérivée première
% 1 dérivée seconde (pente de la pente)
D2Y_m_2pts=(DY_INF(1,:)-DY_SUP(1,:))/p; %dérivée seconde

% RAYON DE COURBURE
R_2pts=(1+DY_m_2pts.^2).^1.5./D2Y_m_2pts;
end

```

```
% moyenne de 7 points au voisinage de mH
% R_2pts_all=[];
% for nn=(mH-3):(mH+3)
% R_2pts=curve_2pts_v1(nn,M);
% R_2pts_all=[R_2pts_all; R_2pts];
% R_2Pts_m=mean(R_2Pts_all);
% end
```

e. Longueur du ménisque

Cette fonction permet de calculer la longueur du ménisque, frontière entre le liquide et l'air. Il s'appuie sur une double somme. Un pixel est attribué en y, puis autant de pixels qu'il y a d'espace entre le point considéré et celui d'ordonnée supérieure.

```
function L=longueur_arc_v1(M)

%---- pour toutes images ----%
% 1 pixel par point en y :
LY=size(M,1)*ones(size(M,2),1);% même longueur en y sur toutes les images
% delta en x entre les points à y et y+1 :
LX=0;
for i=1:(size(M,1)-1) % pour l'image 1 = colonne 1 de Mr
    lx=abs(M(i,:)-M(i+1,:));
    LX=LX+lx; %vecteur colonne C1=>im1; C2=>im2...
end
%somme : vecteur regroupe les sommes membre à membre
L=LX+LY;
```