



HAL
open science

Séchage de films de solutions polymères : effets d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation

Apolline Faidherbe

► **To cite this version:**

Apolline Faidherbe. Séchage de films de solutions polymères : effets d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation. Matière Molle [cond-mat.soft]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT: . tel-04837157

HAL Id: tel-04837157

<https://theses.hal.science/tel-04837157v1>

Submitted on 13 Dec 2024

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 DE DOCTORAT SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité

Physique de la matière molle

École doctorale de physique et chimie des matériaux

réalisée au laboratoire

Surface du Verre et Interfaces, UMR 125 CNRS – Saint-Gobain

présentée par

Apolline Faidherbe

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Sujet de la thèse

**Séchage de films de solutions polymères : effets
d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation**

Composition du jury :

M. Pascal HÉBRAUD	Directeur de recherche CNRS, IPCMS, Strasbourg	Rapporteur
M. Jean-Baptiste SALMON	Directeur de recherche CNRS, LOF, Bordeaux	Rapporteur
M ^{me} Frédérique GIORGIUTTI - DAUPHINÉ	Maître de conférences, FAST, Orsay	Examinatrice
M. Frédéric RESTAGNO	Directeur de recherche CNRS, LPS, Orsay	Examineur
M ^{me} Laurence TALINI	Directrice de recherche CNRS, SVI, Aubervilliers	Directrice
M. François LEQUEUX	Directeur de recherche CNRS, SIMM, Paris	Co-directeur
M. Maxence WILMET	Ingénieur R&D, SGR Paris, Aubervilliers	Invité
M. Jérémie TEISSEIRE	Ingénieur R&D, SGR Paris, Aubervilliers	Invité

Introduction

Les procédés de dépôt par voie liquide représentent un ensemble de techniques permettant la mise en forme d'un film de composition organique, inorganique ou hybride d'intérêt (couche continue ou colloïde) dans le but de fonctionnaliser une surface. Dans la grande majorité des cas, la dernière étape consiste à retirer le solvant ayant permis la mise en forme du revêtement par évaporation, c'est l'étape de séchage. L'usage de ce type de procédés est répandu dans l'industrie car ils permettent de fonctionnaliser rapidement de grandes surfaces. Chez Saint-Gobain, on les retrouve dans la fabrication de produits aussi divers que le verre laqué ou les plaques de plâtre, comme illustré sur la figure 1, tirée de la thèse de Clément Robert [1].

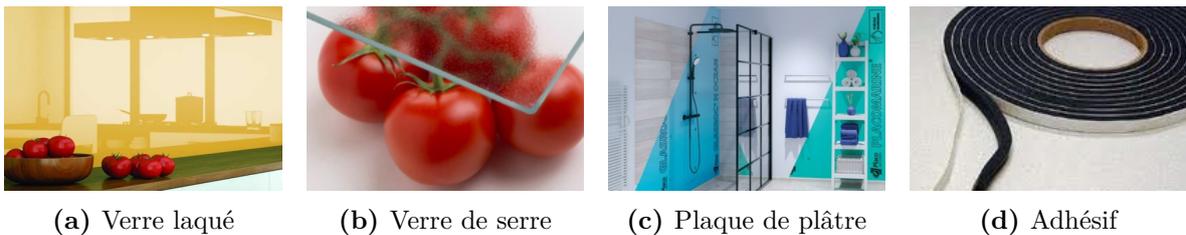


Figure 1 Exemples d'applications du revêtement par voie liquide. (a) Verre SG PLANILAQUE® avec une couche de peinture décorative. (b) Verre de serre texturé SG ALBARINO® avec une couche d'antireflet. (c) Plaque de plâtre PLACO® : le plâtre est déposé par voie liquide sur la couche papier. (d) Le dépôt par voie liquide permet également de produire adhésifs et abrasifs.

Lors du séchage, de nombreux mécanismes peuvent entraîner une déformation de l'interface liquide et compliquer l'obtention d'un dépôt sec parfaitement uniforme en épaisseur, ce qui peut poser problème pour certaines applications. Plusieurs thèses ont été ou sont actuellement menées entre le laboratoire Surface du Verre et Interfaces et le groupe Revêtements Fonctionnels par Voie Liquide de Saint-Gobain Recherche Paris afin de mieux comprendre ces mécanismes. Les thèses de Quentin Magdelaine [2] et de Clément Robert [1] ont notamment permis d'éclaircir le rôle des effets Marangoni dans la déstabilisation de films minces de mélanges de deux liquides ou de solutions aqueuses de tensioactifs, pouvant aller jusqu'au démouillage.

Dans cette thèse ainsi que dans celle de Gabrielle Di Mauro (démarrée en octobre 2022), on s'intéresse au séchage de films de solutions polymères. La différence majeure avec les deux systèmes étudiés précédemment, c'est que la présence de polymère conduit à l'obtention d'un dépôt solide à la fin du séchage. On peut alors étudier l'influence des conditions de séchage sur la forme du dépôt sec obtenu.

Cette couche sèche peut avoir une épaisseur irrégulière dans le cas où des écarts de vitesse d'évaporation entre plusieurs endroits du film se mettent en place lors du séchage. Ces écarts

de vitesse d'évaporation entraînent une déformation de l'interface liquide/air, qui entraîne à son tour des écoulements à l'intérieur du film. Ce sont ces écoulements qui transportent le soluté et conduisent à des variations d'épaisseur de la couche sèche. On retrouve notamment ce phénomène au niveau des bords du film car la vitesse d'évaporation y est souvent plus importante qu'au centre. La couche sèche présente alors des surépaisseurs au niveau des bords, ce qui peut conduire les industriels à couper et jeter une partie de l'échantillon qu'ils ont voulu fonctionnaliser.

Dans cette thèse, on cherche à mieux comprendre les effets des hétérogénéités de flux d'évaporation sur le séchage de films de solutions polymères. Bien qu'étudié par le passé ce lien n'a pas été établi quantitativement dans la littérature, notamment car il est difficile de quantifier les hétérogénéités de flux d'évaporation qui peuvent se mettre en place spontanément lors du séchage d'un film, au niveau des bords par exemple. Ici, nous allons créer des gradients de flux d'évaporation de façon contrôlée pour pouvoir étudier quantitativement leurs effets.

Ce doctorat a été réalisé au laboratoire Surface du verre et Interfaces à Saint-Gobain Recherche Paris. Il a été financé par Saint-Gobain, entreprise de l'industrie verrière, dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche.

Structure du manuscrit

La question principale à laquelle nous tentons de répondre dans ce manuscrit est la suivante : quels sont les effets d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation sur le séchage de films de solutions polymères ? On s'intéresse ici à des films suffisamment minces pour que la concentration en polymère reste homogène selon l'épaisseur au cours du séchage.

Dans le premier chapitre, nous présentons un état de l'art relatif à cette question. Nous abordons dans un premier temps le séchage de liquide purs, puis nous évoquons l'impact de l'ajout d'un soluté dans la phase liquide sur le séchage. Nous décrivons en particulier le séchage de suspensions colloïdales, qui a été davantage étudié que le séchage de solutions polymères.

Dans le second chapitre, nous décrivons les propriétés physiques des solutions polymères que nous avons utilisées. Nous présentons ensuite les techniques de dépôt et de mesures d'épaisseurs que nous avons employées. Enfin, nous présentons les deux dispositifs expérimentaux que nous avons développés afin de sécher des films de solutions polymères en présence d'hétérogénéités contrôlées de la vitesse d'évaporation. Dans le premier dispositif, nous utilisons un masque d'évaporation placé très près de la surface pour diminuer la vitesse d'évaporation dans une zone donnée. Dans le second dispositif, le film est séché en présence d'un flux d'air laminaire. L'air est de plus en plus concentré en vapeur à mesure qu'il passe au-dessus du liquide, et c'est pourquoi la vitesse d'évaporation n'est pas homogène sur tout l'échantillon.

Dans le chapitre 3, nous développons une approche théorique permettant de prédire la forme du dépôt sec lorsque le film est séché en présence d'un masque d'évaporation. Nous obtenons un bon accord quantitatif entre nos prédictions et les résultats expérimentaux obtenus à l'aide du dispositif décrit au chapitre 2.

Dans le chapitre 4, nous nous intéressons au séchage d'un film de solution polymère en présence d'un flux d'air laminaire. Nous montrons que si la longueur du film est suffisamment grande, un régime stationnaire se met en place lors du séchage. Nous prédisons la vitesse de séchage ainsi que la température du film en régime stationnaire. Ces prédictions sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux. Nous développons ensuite une seconde approche théorique, inspirée de celle du chapitre 3, pour quantifier la quantité de polymère transportée par les écoulements qui se mettent en place dans la phase liquide lors du séchage du film en régime

stationnaire. Cette deuxième approche permet de mieux comprendre la forme des dépôts secs obtenus après séchage en présence d'un flux d'air laminaire.

Bonne lecture !

Sommaire

Introduction	i
Notations	vii
1 Etat de l'art	1
1.1 Séchage de liquides purs	2
1.1.1 Généralités sur l'évaporation	2
1.1.2 Évaporation limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air	3
1.1.3 Évaporation en régime convectif	6
1.1.4 Effets thermiques	8
1.2 Séchage de fluides complexes	10
1.2.1 Variations d'activité de la phase liquide	10
1.2.2 Transferts verticaux lors du séchage de films de fluides complexes	12
1.2.3 Séchage de gouttes sessiles de fluides complexes	16
1.2.4 Transferts horizontaux lors du séchage de films de fluides complexes	17
2 Matériel et méthodes	29
2.1 Solutions polymères	30
2.1.1 Choix des polymères	30
2.1.2 Viscosité	31
2.1.3 Tension de surface	32
2.1.4 Mesures gravimétriques de vitesses d'évaporation	34
2.1.5 Coefficient de diffusion mutuelle dans une solution polymère	37
2.2 Etalement des films et mesures d'épaisseur de profils secs	38
2.3 Séchage d'un film en présence d'un masque d'évaporation	39
2.3.1 Dispositif expérimental et séchage des films	40
2.3.2 Mesures de l'épaisseur des profils secs	40
2.4 Séchage d'un film en présence d'un flux d'air laminaire	42
2.4.1 Design et fabrication de la soufflerie	42
2.4.2 Séchage d'un film et suivi du séchage par des mesures thermiques	45
2.4.3 Calibration thermique du système	47
2.4.4 Mesure du profil d'épaisseur du dépôt sec	51
3 Séchage d'un film de solution polymère sous un masque d'évaporation	53
3.1 Approche qualitative	55
3.2 Approche théorique	56
3.2.1 Hypothèses du modèle	56
3.2.2 Mise en équations	58

3.2.3	Linéarisation, identification des échelles caractéristiques et adimensionnement	59
3.2.4	Solutions analytiques	63
3.2.5	Hauteur équivalente en polymère	64
3.3	Résultats et discussion	68
3.3.1	Discussion sur la validité des hypothèses	68
3.3.2	Amplitude et largeur des hétérogénéités d'épaisseur du profil sec	71
4	Séchage d'un film mince de solution polymère en présence d'un flux d'air laminaire	75
4.1	Prédiction des variations de température et de la vitesse du front de séchage . . .	77
4.1.1	Description du système	77
4.1.2	Profil d'écoulement de l'air	78
4.1.3	Détermination de la forme de la couche limite	79
4.1.4	Calcul de la vitesse d'évaporation	80
4.1.5	Calcul des variations de température dans le film	81
4.1.6	Calcul numérique de la hauteur du film et de sa température au cours du temps	82
4.1.7	Comparaison aux résultats expérimentaux	85
4.2	Déplacement du polymère lors du séchage en présence d'un flux d'air	88
4.2.1	Premières observations	88
4.2.2	Estimation du déplacement de polymère lors du passage du front de séchage en régime stationnaire	89
4.2.3	Comparaison aux profils d'épaisseurs mesurés sur des films secs	95
	Conclusion générale	99
	Annexes	101
A	Séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation : renormalisation complète du problème	103
B	Complément sur les effets Marangoni	105
B.1	Hypothèses du modèle	105
B.2	Mise en équation	106
B.3	Résultats des simulations numériques	108
C	Bilan de matière sur la couche limite	111
C.1	Résolution analytique locale de l'équation de diffusion dans le cas unidimensionnel	111
C.2	Résolution approchée de l'équation de diffusion dans le cas unidimensionnel . . .	113
C.3	Généralisation en présence d'un flux d'air convectif	114
	Liste des références	115

Notations

Ce glossaire précise la majorité des notations utilisées dans ce manuscrit. Celui-ci contient deux tableaux : un pour l'alphabet grec et un pour l'alphabet latin.

Alphabet grec

α	Chapitre 3 : paramètre permettant de décrire l'état de référence pris pour la linéarisation. Chapitre 4 : coefficient de proportionnalité entre la puissance injectée et la variation maximale de température en régime stationnaire
α_c	Chapitre 1 : angle de contact d'une goutte sessile à l'équilibre.
β	Préfacteur de l'aire de la déformation $A = 2\beta x^* h_0$ due à la présence du masque d'évaporation
Γ	Variation relative de la tension de surface en fonction de la fraction volumique en polymère
γ	Tension de surface
γ_0	Tension de surface du solvant pur
δ	perturbation de hauteur due à une hétérogénéité de la vitesse d'évaporation
δ_D	Distribution de Dirac
δ_m	perturbation de hauteur due à une marche d'évaporation infinitésimale
η	Viscosité
η_0	Viscosité initiale du film, avant séchage
Θ	Fonction de Heaviside
θ	Température
θ_{amb}	Température ambiante
$\tilde{\theta}$	Variation de température par rapport à la température ambiante : $\tilde{\theta} = \theta - \theta_{amb}$
$\tilde{\theta}^\infty$	Variation de température par rapport à la température ambiante, en régime stationnaire
$\tilde{\theta}_{fil}$	Variation de température due à la présence d'un fil chauffant
θ_{ref}	Variation de température de référence lors du séchage d'un film dans la soufflerie.
λ	Epaisseur de la couche limite de diffusion de la vapeur dans l'air
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i
ν	Exposant de la loi d'évolution de la viscosité de la solution en fonction de la concentration en polymère
ν_{air}	Viscosité cinématique de l'air

ξ_c	Abscisse adimensionnée par x_c^* : $\xi_c = x/x_c^*$
ξ_g	Abscisse adimensionnée par x_g^* : $\xi_g = x/x_g^*$
ξ_θ	Longueur caractéristique de décroissance de la température (pour la calibration)
ρ	Densité du film liquide
σ	Fraction en polymère par unité de surface, aussi appelée hauteur équivalente en polymère
σ_0	Fraction en polymère par unité de surface à l'instant initial
τ	Temps effectif adimensionné prenant en compte le ralentissement des écoulements dans la phase liquide
τ_{evap}	Temps caractéristique d'évaporation
φ	Fraction volumique en polymère
φ_0	Fraction volumique en polymère au début du séchage
φ_{end}	Fraction volumique en polymère à la fin du séchage
φ_g	Fraction volumique en polymère à la transition vitreuse
φ_∞	Fraction volumique en polymère loin du masque
χ	Paramètre de Flory
χ_S	Fonction permettant de calculer la relaxation sous l'effet de la capillarité d'une marche imposée à un film liquide, à un instant donné

Alphabet latin

A	Aire du creux de hauteur équivalente en polymère du à la présence du masque d'évaporation.
a	Paramètre d'asymétrie (pour la calibration thermique)
a_i^L	Activité de l'espèce chimique i en phase liquide
c	Concentration en vapeur dans l'air
c_0	Concentration en vapeur de l'air entrant dans la soufflerie
c_{sat}	Concentration en vapeur correspondant à la saturation de l'air en vapeur
c_{surf}	Concentration en vapeur à la surface du liquide
c_∞	Concentration en vapeur loin de l'interface liquide/air
D_v	Coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air
D_p	Coefficient de diffusion mutuelle d'un couple polymère/solvant donné
D^{th}	Coefficient de diffusion de la chaleur
d	Hauteur du conduit principal dans la soufflerie
\dot{E}	Vitesse d'évaporation adimensionnée : $\dot{E} = \dot{e}\tau_{evap}/h_0$
\dot{e}	Vitesse d'évaporation
\dot{e}_∞	Vitesse d'évaporation loin du bord et/ou loin du masque
\dot{e}_{app}	Vitesse d'évaporation approximative du solvant dans la soufflerie
f	Chapitre 1 : fonction permettant de décrire la forme de la vitesse d'évaporation d'une goutte sessile.
Gr	Nombre de Grashof
g	Accélération de la pesanteur ou fonction permettant de décrire la forme de la vitesse d'évaporation d'une goutte sessile (dans le chapitre 1 uniquement)
H	Chapitre 3 : Nombre adimensionné permettant de comparer les effets de la capillarité et de la gravité. Chapitre 4 : épaisseur adimensionnée du film liquide : $H = h/h_0$
h	Épaisseur du film liquide

h_0	Epaisseur initiale du film liquide
h_f	Epaisseur finale du film liquide
\bar{h}_f	Epaisseur finale moyenne du film liquide
h_∞	Epaisseur du film liquide loin du masque
h^{CO}	Epaisseur initiale critique de transition entre un régime dominé par la capillarité et un régime dominé par la gravité
j	Flux d'évaporation
L	Longueur du film liquide
L_v	Chaleur latente de vaporisation
l_c	Longueur capillaire
M	Masse molaire
m	Masse
n_j	Nombre de moles du composé j
p	Pression dans le film liquide
p_a	Pression de l'air dans le conduit
p_v	Pression partielle en vapeur dans l'air
p_{sat}	Pression de vapeur saturante
Pe	Nombre de Péclet
Q	Débit d'air
R	Constante des gaz parfaits
Re	Nombre de Reynolds
RH	Humidité relative
R_c	Rayon de contact d'une goutte
r	Coordonnée cylindrique (chapitre 1) ou demi-largeur du masque d'évaporation (chapitres 2 et 3)
Sc	Nombre de Schmidt
Sh	Nombre de Sherwood
S_d	Facteur de ralentissement des écoulements dans le liquide
T_g	Température de transition vitreuse
t	Temps
U	Chapitre 1 : énergie interne. Chapitre 4 : vitesse moyenne de l'air pour laquelle $x_d^* = x_g^*$
u	Vitesse de l'air
\bar{u}	Vitesse moyenne de l'air
V	Volume
V_c	Vitesse capillaire
V_g	Vitesse gravitaire, dite aussi vitesse de ruissellement
v	Vitesse du liquide
\bar{v}_x	Vitesse du fluide selon x , moyennée selon z sur la hauteur du film
W	Largeur de la soufflerie
w	Largeur de la bosse due au déplacement horizontal du polymère
w_p	Fraction massique en polymère
X	Abscisse adimensionnée par x_d^* : $X = x/x_d^*$
x	Coordonnée cartésienne horizontale (abscisse)
x_f	Position du front de séchage
x^*	Dans le chapitre 3, distance caractéristique sur laquelle s'étendent les écoulements dans le film pour une hétérogénéité localisée de la vitesse d'évaporation. En pratique, $x^* = \max(x_c^*, x_g^*)$
x_c^*	Distance caractéristique sur laquelle s'étendent les écoulements dans le film pour une hétérogénéité localisée de la vitesse d'évaporation, en régime capillaire

x_d^*	Distance caractéristique sur laquelle s'étendent les hétérogénéités de la vitesse d'évaporation dans la soufflerie
x_g^*	Distance caractéristique sur laquelle s'étendent les écoulements dans le film pour une hétérogénéité localisée de la vitesse d'évaporation, en régime gravitaire.
y	Coordonnée cartésienne horizontale
z	Coordonnée cartésienne ou cylindrique verticale

Chapitre 1

Etat de l'art

Dans ce chapitre nous présentons un état de l'art permettant d'appréhender les questions relatives au séchage de films de fluides complexes. Dans un premier temps, nous nous attachons au cas plus simple du séchage de corps purs. Nous abordons l'origine physique de l'évaporation, puis décrivons le calcul de la vitesse d'évaporation dans le cas où celle-ci est limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air pour différentes géométries. Nous discutons ensuite des modifications induites par la présence d'un flux d'air convectif lors du séchage d'un film. Enfin, nous décrivons rapidement les effets thermiques dus au séchage.

Dans une seconde partie, nous discutons de l'effet sur le séchage de l'ajout d'un soluté ou de particules dans le liquide. Historiquement, le cas des suspensions colloïdales a été le plus étudié, mais dans cette thèse nous nous concentrons sur les solutions polymères. Nous expliquons comment la présence du soluté peut affecter la vitesse d'évaporation en modifiant l'activité du liquide. Nous discutons de l'apparition de gradients de concentration dans le film lors du séchage, ainsi que du transport du soluté du aux écoulements dans la phase liquide. Le cas du séchage de gouttes de suspensions colloïdales est bien décrit dans la littérature. Certaines questions restent cependant en suspens concernant l'effet d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation sur le séchage de films de solutions polymères.

Sommaire du chapitre

1.1	Séchage de liquides purs	2
1.1.1	Généralités sur l'évaporation	2
1.1.2	Évaporation limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air	3
1.1.3	Évaporation en régime convectif	6
1.1.4	Effets thermiques	8
1.2	Séchage de fluides complexes	10
1.2.1	Variations d'activité de la phase liquide	10
1.2.2	Transferts verticaux lors du séchage de films de fluides complexes	12
1.2.3	Séchage de gouttes sessiles de fluides complexes	16
1.2.4	Transferts horizontaux lors du séchage de films de fluides complexes	17

1.1 Séchage de liquides purs

1.1.1 Généralités sur l'évaporation

Pression de vapeur saturante, évaporation et ébullition d'un composé pur

Imaginons une enceinte fermée, à une température θ , contenant uniquement de l'eau liquide et de la vapeur d'eau. Au niveau de la surface, si l'on se place à l'échelle microscopique, des échanges de molécules d'eau ont lieu en permanence entre la phase liquide et la phase gazeuse à cause de l'agitation thermique. En effet, certaines molécules de la phase liquide situées à l'interface acquièrent suffisamment d'énergie pour s'en détacher. Dans le même temps, certaines molécules d'eau présentes dans la phase gazeuse entrent en contact avec la surface et se lient aux molécules d'eau de la phase liquide. Ces échanges sont schématisés sur la figure 1.1. Si le flux de molécules allant de la phase liquide à la phase gazeuse est plus important que celui allant de la phase gazeuse à la phase liquide, on parle d'évaporation à l'échelle macroscopique. Dans le cas contraire, on parle de condensation.

Lorsque ces deux flux de matière sont égaux, les volumes respectifs de la phase liquide et de la phase gazeuse n'évoluent pas. Le système est alors à l'équilibre thermodynamique : les pressions de la phase gazeuse et de la surface du liquide sont toutes deux égales à une pression dite de vapeur saturante, notée p_{sat} . Autrement dit, la pression de vapeur saturante d'un corps pur est définie comme la pression à laquelle la phase liquide et la phase gazeuse de ce corps pur sont à l'équilibre thermodynamique.

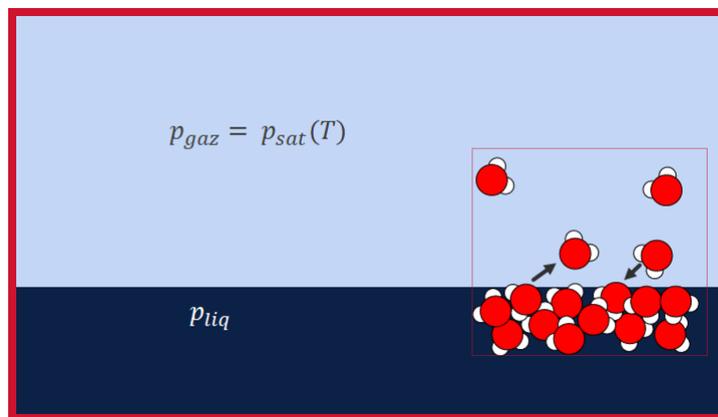


Figure 1.1 Schéma d'une enceinte fermée contenant de l'eau sous la forme d'une phase liquide (bleu foncé) et d'une phase gazeuse (bleu clair) à l'équilibre thermodynamique. Les échanges à l'échelle microscopiques sont schématisés dans la zone en pointillés.

Lorsque l'on augmente la température du système, les molécules d'eau se détachent plus facilement de la phase liquide et la pression de vapeur saturante augmente. Si on continue à augmenter la température, la pression de vapeur saturante continue à augmenter jusqu'à atteindre la pression à l'intérieur du liquide. A partir de ce moment, un changement d'état de la phase liquide vers la phase vapeur devient possible à l'intérieur du volume du liquide : c'est l'ébullition.

La notion de pression de vapeur saturante a été introduite pour la première fois en 1802 par John Dalton, qui a également introduit la notion de pression partielle permettant d'appréhender l'évaporation d'un liquide dans l'air [3].

Evaporation d'un liquide pur dans l'air et notion d'humidité relative

Imaginons maintenant qu'au lieu d'être uniquement composée de vapeur d'eau, la phase gazeuse de notre enceinte soit composée d'air. L'air qui se trouve dans l'enceinte est un mélange de gaz parmi lesquels on trouve principalement du dioxygène et du diazote, mais également (entre autres) un peu d'eau à l'état gazeux. La pression d'un mélange de gaz comme l'air est égale à la somme des pressions partielles de ses différents composants, c'est à dire à la somme des pressions qui seraient exercées par chacun des composants s'il était seul. L'eau liquide s'évapore si la pression partielle de l'eau dans l'air est inférieure à la pression de vapeur saturante. On note p_v la pression partielle en vapeur dans l'air.

Dans le cas de l'eau, on définit l'humidité relative RH comme le rapport entre la pression partielle de l'eau dans l'air et sa pression de vapeur saturante. On a alors $p_v = RH p_{sat}$.

Vitesse des échanges à l'échelle microscopique : couche de Knudsen

L'une des questions qui se pose maintenant est de savoir quel est le phénomène physique qui limite la vitesse d'évaporation d'un liquide pur. On considère une surface plane de liquide pur qui s'évapore dans l'air. Lorsque le liquide s'évapore, des molécules passent de la phase liquide à la phase vapeur au niveau de la surface, puis sont transportées loin de l'interface. La théorie de Hertz-Knudsen prédit qu'il existe un flux maximal d'évaporation j_{max} correspondant à la vitesse d'échange des molécules entre la phase liquide et la couche d'air si situant juste au-dessus de la surface, également appelée couche de Knudsen. La taille typique de la couche de Knudsen est de l'ordre de quelques libres parcours moyens des molécules dans l'air. La vitesse d'évaporation maximale est donnée par le nombre de molécules de la phase gazeuse qui rentrent en contact avec la surface par unité de temps. D'après la loi de Hertz-Knudsen, j_{max} vérifie :

$$j_{max} = \sqrt{\frac{M}{2\pi R\theta}} (p_{sat} - p_v) \quad (1.1)$$

Avec M la masse molaire du composé qui s'évapore, R la constante des gaz parfaits et θ la température. Dans le cas de l'eau s'évaporant à l'ambiante, p_{sat} vaut 2.3 kPa et donc j_{max} est de l'ordre de $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans la plupart des cas, l'étape qui limite la vitesse d'évaporation d'un corps pur dans l'air est la diffusion de la vapeur dans l'air, qui est beaucoup plus lente que les échanges au niveau de l'interface à l'échelle microscopique. En effet, le flux d'évaporation de l'eau à température ambiante est plutôt de l'ordre de $5 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ [4], ce qui est environ 20 000 fois plus petit que le flux maximal déterminé par la théorie de Hertz-Knudsen. On s'intéresse donc dans la suite à la diffusion de la vapeur dans l'air.

1.1.2 Évaporation limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air

Dans cette sous-partie on s'intéresse au cas où l'évaporation est limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air, qui se met en place lorsqu'il y a un gradient de concentration de vapeur dans l'air. La concentration c en vapeur dans l'air vérifie alors l'équation de diffusion :

$$D_v \Delta c = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1.2)$$

Avec D_v le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Il faut alors résoudre cette équation avec les bonnes conditions aux limites pour pouvoir calculer la vitesse d'évaporation.

Séchage diffusif unidimensionnel en régime stationnaire

Le cas le plus simple, la diffusion unidimensionnelle en régime stationnaire est schématisé sur la figure 1.2. On considère une interface liquide/air située en $z = 0$. L'évaporation est limitée par la diffusion de la vapeur à travers une couche limite d'épaisseur λ . En pratique, la valeur de λ est fixée par les conditions expérimentales. Dans une pièce à température et humidité ambiante, avec peu de courants d'airs, λ est de l'ordre de 5 mm [4].

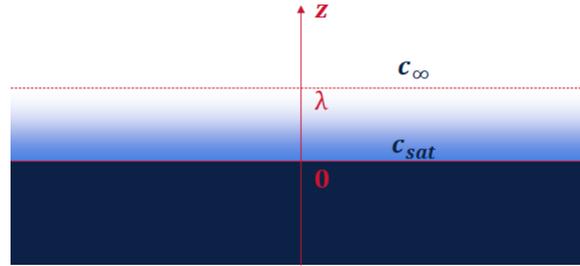


Figure 1.2 Schéma du transport par diffusion au-dessus d'une interface liquide/air

L'équation de diffusion peut être simplifiée en régime stationnaire :

$$D_v \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (1.3)$$

On cherche maintenant à intégrer cette équation deux fois par rapport à z . Pour cela, on utilise la concentration en vapeur dans l'air au niveau de la surface $c_{surf} = c(z = 0)$ et celle à l'infini, atteinte en $z = \lambda$: $c_\infty = c(z = \lambda)$. L'évaporation étant ici limitée par la diffusion de la vapeur dans l'air et non par la vitesse de transfert des molécules du liquide vers l'air, l'interface liquide/air est à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'un liquide pur, cela implique que la concentration en vapeur à la surface c_{surf} est égale à la concentration de vapeur saturante c_{sat} . On peut relier c_{sat} à la pression de vapeur saturante en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$p_{sat} = \frac{c_{sat} R \theta}{M} \quad (1.4)$$

Avec M la masse molaire du composé qui s'évapore, R la constante des gaz parfait et θ la température.

La deuxième condition aux limites est donnée par la concentration en vapeur loin de l'interface. On peut là aussi l'exprimer en fonction de la concentration de vapeur saturante $c_\infty = c_{sat} p_v / p_{sat}$, avec p_v la pression partielle en vapeur loin de l'interface. Dans le cas de l'eau, on peut utiliser l'humidité relative RH définie précédemment, ce qui donne $c_\infty = c_{sat} RH$.

En utilisant ces deux conditions aux limites, on peut déterminer le profil de concentration en vapeur dans l'air :

$$c(z) = c_{sat} + \frac{z}{\lambda} (c_\infty - c_{sat}) \quad (1.5)$$

Le flux de vapeur j à l'interface peut alors être calculé à partir de la loi de Fick de la façon suivante :

$$j = -D_v \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = D_v \frac{(c_{sat} - c_\infty)}{\lambda} \quad (1.6)$$

Le flux de vapeur s'exprime en kilogrammes par seconde et par mètre carré. On peut également utiliser la vitesse d'évaporation $\dot{e} = j/\rho$, avec ρ la densité du liquide. Plus précisément, \dot{e} est la

vitesse à laquelle l'interface se déplace sous l'effet de l'évaporation. Dans le cas de la diffusion unidimensionnelle en régime stationnaire, on peut exprimer \dot{e} de la façon suivante :

$$\dot{e} = \frac{D_v}{\rho\lambda} (c_{sat} - c_\infty) \quad (1.7)$$

Si la hauteur de liquide est finie, et notée $h(t)$, alors on a tout simplement dans ce cas $\dot{e} = -\partial_t h$.

Dans tous les cas, on peut donc réécrire la vitesse d'évaporation sous la forme suivante, qui est fréquemment rencontrée dans la littérature :

$$\dot{e} = \frac{D_v}{\rho\lambda} (c_{sat} - c_\infty) \quad (1.8)$$

La valeur de c_{sat} influence donc la vitesse d'évaporation. Cette valeur dépend non seulement de la température mais également de la nature chimique du composé qui s'évapore. Par exemple, dans le cas des alcanes, la cohésion du liquide est essentiellement assurée par les interactions de van der Waals alors que, dans le cas des alcools, les liaisons hydrogène, plus fortes, stabilisent davantage les molécules en phase liquide. Ainsi, l'éthanol a une pression de vapeur saturante de 6 kPa à 20°C (ce qui donne $c_{sat} = 0.1 \text{ kg.m}^{-3}$) alors que celle de l'éthane est de 380 kPa (soit $c_{sat} = 5 \text{ kg.m}^{-3}$).

Séchage de gouttes sessiles de liquide pur

On s'intéresse maintenant à des gouttes sessiles, c'est à dire en mouillage partiel sur le substrat considéré. On note α_c l'angle de contact de la goutte à l'équilibre. On s'intéresse à des gouttes dont le rayon est petit devant la longueur capillaire (elles ont donc une forme de calotte sphériques) et à leur séchage en régime diffusif. Ce problème est abordé de façon détaillée dans la revue de Erbil [5] ou dans le livre de Brutin [6]. On suppose dans cette section que tout le système goutte-substrat-air est isotherme.

En 1962, Mangel et Baer ont observé deux régimes d'évaporation pour des gouttes d'eau déposées sur un substrat hydrophobe [7]. Dans un premier temps, le rayon de contact R_c entre la goutte et le substrat reste constant et l'angle de contact diminue car la ligne de contact reste accrochée et la goutte reste sphérique. Dans un second temps, la ligne de contact se déplace : l'angle de contact reste constant et c'est le rayon de la goutte qui diminue. Picknett et Bexon ont nommé ces modes d'évaporation *Constant Contact Radius* (CCR) et *Constant Contact Angle* (CCA) [8]. Ils ont également calculé la variation de masse au cours du temps dans chacun de ces deux modes. Soolaman *et al.* ont montré que la transition entre ces deux modes d'évaporation a lieu lorsque α_c atteint la valeur de l'angle de contact de reculée [9,10].

Pour calculer le flux d'évaporation d'une goutte sessile, il faut résoudre l'équation de diffusion de la vapeur dans l'air 1.2. Une goutte en train de s'évaporer est représentée sur la figure 1.3. On note $h(r, t)$ la hauteur de la goutte à l'instant t et à la position r , l'origine du repère en coordonnées cylindriques étant le centre de la goutte, au-niveau du contact avec le substrat.

La concentration c en vapeur dans l'air est donc une fonction de r et de z . En régime stationnaire, il faut donc résoudre l'équation suivante en coordonnées cylindriques :

$$\Delta c = 0 \quad (1.9)$$

Les conditions aux limites sont mixtes : pour $r < R_c$ on impose une condition sur la concentration $c(r, z = h(r, t)) = c_{sat}$ alors que pour $r > R_c$ on impose une condition sur le flux de concentration $\partial_z c(r, z = 0) = 0$. Ce problème est résolu par analogie avec l'électrostatique, la concentration

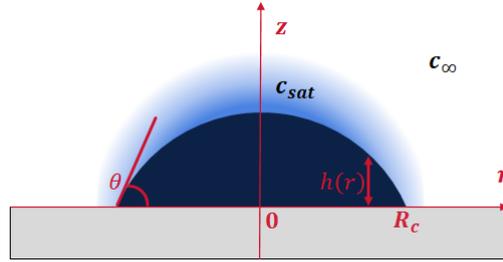


Figure 1.3 Schéma d'une goutte sessile en train de sécher.

étant l'analogie du potentiel et le flux celui du champ électrique [11]. On trouve alors :

$$\dot{e} = \frac{D_v (c_{sat} - c_{\infty})}{\rho R_c} f(r) g(\alpha_c) \quad (1.10)$$

Pour $\alpha_c = 90^\circ$, on a tout simplement $f(r) = 1$ et $g(\alpha_c) = 1$ [12]. Il existe une solution pour $\alpha_c = 0$ mais nous reviendrons dessus dans le cas des films au paragraphe suivant. Pour $0 < \alpha_c < 90^\circ$, Hu et Larson ont déterminé une expression approchée de $g(\alpha_c)$ à l'aide d'une simulation numérique basée sur une méthode d'éléments finis [13].

Pour ce qui est de déterminer $f(r)$, Deegan *et al.* proposent une forme approchée de la fonction en s'appuyant sur l'analogie avec l'électrostatique [14] :

$$f(r) = \left(1 - \left(\frac{r}{R_c} \right)^2 \right)^{-\frac{\pi - 2\alpha_c}{2\pi - 2\alpha_c}} \quad (1.11)$$

On remarque ici que, de façon analogue à un effet de pointe en électrostatique, la vitesse d'évaporation diverge pour $r = R_c$, c'est à dire au niveau des bords de la goutte puisque l'exposant de la relation 1.11 est inférieur à 0. Cet exposant étant également supérieur à -1 , cette divergence est intégrable.

Séchage d'un film de liquide pur

Dans le cas du séchage de films, on peut se référer aux solutions obtenues par Cooke [15] pour le séchage d'une goutte de rayon R_c et d'angle de contact $\alpha_c = 0$, c'est à dire pour un film en forme de disque. L'équation 1.10 reste valable, et dans ce cas on a $g(\alpha_c = 0) = 2/\pi$ et :

$$f(r) = \left(1 - \left(\frac{r}{R_c} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (1.12)$$

On constate effectivement que si on se place en $r \ll R_c$, c'est à dire au centre du film, on a $f(r) = 1$, soit un flux d'évaporation qui ne dépend pas de r . On retombe alors sur le cas du séchage unidimensionnel décrit plus haut et schématisé sur la figure 1.2. Au contraire, si r est très proche de R_c , on constate que le flux diverge en $1/\sqrt{R_c - r}$. On a donc une divergence intégrable du flux d'évaporation au niveau des bords d'un film, et une vitesse d'évaporation uniforme au centre.

1.1.3 Évaporation en régime convectif

Si l'on souhaite accélérer le séchage pour un liquide imposé, l'une des solutions est de chauffer l'air. Cela entraîne une augmentation de la pression de vapeur saturante, et donc une augmentation de la vitesse d'évaporation d'après les équations 1.4 et 1.8. Une autre technique régulièrement employée dans l'industrie consiste à souffler de l'air sec à l'interface. Cela fait intervenir un autre mécanisme que la diffusion : on parle de séchage convectif.

En effet, des écoulements d'air convectifs peuvent accélérer le séchage en transportant la vapeur loin de l'interface plus rapidement que si ce transport était purement diffusif. Ces écoulements peuvent se mettre en place de façon naturelle ou être imposés.

Convection forcée

En pratique, pour accélérer le séchage, on peut souffler de l'air sec au niveau de l'interface liquide/air. Dans ce cas, la forme de la couche limite de diffusion est affectée par l'écoulement d'air convectif, l'équation 1.8 reste valable mais λ dépend maintenant de la position, de la vitesse de l'air et de la géométrie du système, ce qui affecte *in fine* la vitesse d'évaporation. Dans ce cas, il est généralement nécessaire de calculer le profil de vitesse de l'air dans la couche limite pour résoudre entièrement le problème.

On considère un cas simple de séchage convectif. Un film liquide est étalé sur un substrat et placé dans un écoulement d'air uniforme de vitesse u_∞ (voir figure 1.4). La surface du liquide se trouve en $z = 0$. Le bord du film est confondu avec le bord du substrat et se situe en $x = 0$. Il se forme alors une couche limite hydrodynamique. On suppose ici que le flux d'air n'est pas assez puissant pour déplacer le fluide, la vitesse de l'air est donc nulle en $z = 0$. Nous discuterons de cette hypothèse au chapitre 4. Loin de la plaque, la vitesse est égale à u_∞ .

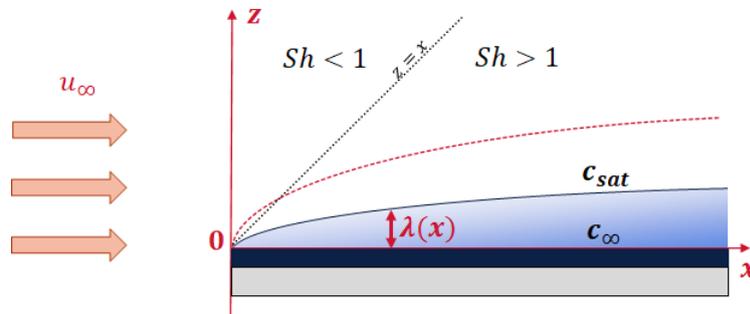


Figure 1.4 Schéma du séchage d'un film liquide (bleu foncé) étalé sur un substrat (gris) en présence d'un flux d'air uniforme à la vitesse u_∞ (symbolisé par les flèches oranges). La couche limite hydrodynamique et la couche limite de diffusion sont représentées respectivement en trait pointillé rouge et en trait plein bleu. Le nombre de Sherwood vaut 1 si $\lambda = x$, c'est à dire si la couche limite hydrodynamique (trait plein bleu) croise la droite $z = x$ (pointillés noirs).

On distingue dans ce problème trois nombres adimensionnés :

- Le nombre de Reynolds local $Re(x) = ux/\nu_{air}$, avec ν_{air} la viscosité cinématique de l'air. Ce nombre permet de savoir si l'écoulement d'air est laminaire ou turbulent.
- Le nombre de Schmidt $Sc = \nu_{air}/D_v$, avec D_v le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Il permet de comparer la diffusion de quantité de mouvement dans l'air à la diffusion de vapeur dans l'air.
- Le nombre de Sherwood, qui est ici défini localement par $Sh(x) = x/\lambda(x)$, où $\lambda(x)$ est l'épaisseur de la couche limite de diffusion au point x . Il permet de comparer l'efficacité du transport convectif de matière par rapport au transport diffusif. Si le flux d'air convectif

est nul, alors aux temps longs λ tend vers l'infini. Le séchage, piloté par la diffusion, est lent. Au contraire, si le flux d'air est très rapide, la couche limite de diffusion est "plaquée" contre le substrat et λ est petit devant x pour $0 < x < L$, où L est la longueur (finie) du film liquide. Dans ce cas, le séchage est beaucoup plus rapide que s'il était contrôlé par la diffusion, et le nombre de Sherwood est grand devant 1.

Dans le cas schématisé sur la figure 1.4, une approche par loi d'échelle permet de montrer que ces trois nombres adimensionnés sont reliés par la relation suivante :

$$\text{Sh}(x) \sim \text{Re}^{1/2}(x)\text{Sc}^{1/3} \quad (1.13)$$

Si on considère une plaque de longueur L environ égale à 10 cm sur laquelle se trouve un film d'eau en train de sécher à température ambiante, on peut évaluer le nombre Schmidt dans cette géométrie avec $D_v = 2.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $\mu = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et une vitesse de flux d'air de l'ordre de $0.1 \text{ m}.\text{s}^{-1}$. On trouve que $\text{Sh}(L)$ est de l'ordre de 20, ce qui signifie que sécher le film avec un flux d'air de vitesse uniforme $0.1 \text{ m}.\text{s}^{-1}$ est 20 fois plus efficace que de le laisser sécher en régime diffusif.

Convection naturelle

La convection naturelle se met en place si l'air chargé en vapeur a une densité différente de l'air ambiant. C'est ce que l'on observe par exemple dans le cas des panaches de fumée sortant des volcans ou des centrales nucléaires. Dans les deux cas, l'air qui s'échappe est principalement constitué de vapeur d'eau, et l'air riche en eau est plus léger que l'air pauvre en eau. L'air riche en vapeur monte donc jusqu'à l'altitude où sa densité est égale à celle de l'air ambiant. Si l'on revient à l'évaporation, cela signifie que les liquides qui 'allègent l'air' s'évaporent plus vite grâce à la convection naturelle que si leur évaporation était uniquement contrôlée par la diffusion [16, 17]. A l'inverse, les liquides qui "alourdissent l'air" comme le toluène s'évaporent plus lentement.

Pour estimer l'impact de la diffusion naturelle sur le séchage par rapport au cas où le séchage est uniquement limité par la diffusion de la vapeur dans l'air, on peut utiliser le nombre de Grashof :

$$\text{Gr} = \frac{|\rho_{sat} - \rho_\infty| g L_c^3}{\rho_\infty \nu^2} \quad (1.14)$$

Avec ρ_∞ la densité de l'air loin de l'interface, ρ_{sat} la densité de l'air saturé en solvant, L_c la longueur caractéristique du problème et g l'accélération de la pesanteur. Dollet *et al.* ont montré que dans le cas de l'évaporation de disques de liquide pur de rayon R_c (soit des films circulaires), la convection naturelle affecte le séchage de façon significative pour un nombre de Grashof supérieur à 20 [18]. Dans le cas de l'eau, cela correspond à un film circulaire de rayon supérieur à 1.4 cm.

Dans cette thèse, on s'intéresse à deux dispositifs expérimentaux. Dans le premier, on fait sécher du toluène, qui alourdit l'air. La géométrie du dispositif empêche l'air chargé en toluène d'être évacué par le bas (voir 2), on néglige donc la convection naturelle. Dans le second dispositif expérimental, on s'intéresse au séchage en présence d'un flux d'air horizontal, dans un tunnel de 5 mm d'épaisseur. La convection forcée selon la direction horizontale l'emporte alors largement sur la convection naturelle.

1.1.4 Effets thermiques

L'évaporation est un processus endothermique : détacher les molécules de l'interface liquide/air requiert de l'énergie. Cette énergie peut être quantifiée en utilisant la chaleur latente

de vaporisation L_v qui s'exprime en joules par kilogramme. Cela a pour effet de refroidir la surface du liquide. Des transferts de chaleur se mettent alors en place à l'intérieur du liquide, entre le liquide et l'air et entre le liquide et le substrat.

Erbil et Dogan ont étudié le séchage de gouttes pendantes de différents liquides ayant des volumes initiaux compris entre $5 \mu\text{L}$ et $10 \mu\text{L}$ [19]. Ils ont mesuré la masse des gouttes au cours du temps afin de déterminer le flux d'évaporation. Ils ont ensuite utilisé ces valeurs pour calculer la température de surface de la goutte en considérant uniquement les échanges de chaleur entre l'air et la surface. Ils prédisent alors une chute de température d'environ 4°C à la surface d'une goutte pendante d'eau.

Dans le cas des gouttes sessiles, la conductivité thermique du substrat entre en jeu. David *et al.* ont montré expérimentalement que les gouttes posées sur un substrat isolant thermiquement s'évaporent moins vite que celles posées sur un substrat qui conduit mieux la chaleur. Ils expliquent qualitativement cette différence de comportement [20]. Si la goutte est posée sur un substrat qui conduit très bien la chaleur, ce substrat se comporte comme un réservoir de chaleur. La chaleur perdue par la goutte au niveau de sa surface est rapidement compensée par un apport de chaleur venant du substrat. Par conséquent, la température de la goutte varie peu et on peut appliquer les descriptions faites pour le séchage isotherme de gouttes. On note ici que lorsqu'on suppose que le séchage d'une goutte est isotherme, on suppose de façon sous-jacente que le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans la goutte est faible par rapport à la durée du séchage. Cela est généralement vérifié dans le cas des petites gouttes. À l'inverse, si le substrat est parfaitement isolant thermiquement, la chaleur nécessaire à l'évaporation provient uniquement de la goutte, dont la température chute alors. Cela entraîne une diminution de la température de l'air au-niveau de l'interface, qui entraîne à son tour une diminution de la pression de vapeur saturante. Par conséquent, la vitesse d'évaporation diminue elle aussi.

Dans le cas d'un film d'épaisseur h , le temps caractéristique de diffusion de la chaleur à travers l'épaisseur n'est pas toujours négligeable par rapport au temps total d'évaporation, et ce en particulier pour les films relativement épais. La surface peut donc s'avérer plus froide que le reste du liquide. Hisatake *et al.* ont mesuré les variations de température de la surface d'une couche d'eau de 3 cm d'épaisseur placée dans un récipient, et qui s'évapore en présence d'un flux d'air de vitesse 1.5 m.s^{-1} . Ils constatent un écart de 4°C entre la température ambiante et la température de la surface du film [21]. Des gradients de température se mettent alors en place à l'intérieur du film, puisque les variations de température suivent l'équation de diffusion de la chaleur :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} - D^{th} \Delta \theta = 0 \quad (1.15)$$

Avec D^{th} le coefficient de diffusion de la chaleur. La condition limite à la surface est liée à la vitesse d'évaporation en ce point de la surface. Le flux de chaleur à la surface j^{th} , qui s'exprime en W/m^2 vaut $j^{th} = \rho L_v \dot{e}$.

Si l'épaisseur initiale h_0 du film est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$, on peut considérer que la température est uniforme selon l'épaisseur. En effet, pour un tel film, le temps caractéristique d'évaporation $\tau_{evap} = h_0/\dot{e}$ est de l'ordre de 5000 s pour de l'eau (avec $\dot{e} = 5 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ [4]) alors que le temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans la couche $\tau^{th} = h_0^2/D^{th}$ est de l'ordre de 70 ms (avec $D^{th} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). La valeur de la température du film au cours du temps va alors beaucoup dépendre des échanges thermiques avec le substrat et avec l'air. Nous en reparlerons dans le chapitre 2.

Si le film est plus épais, la diminution de température peut mener à des instabilités : des cellules de convection de Bénard-Marangoni peuvent se mettre en place à partir d'une certaine

épaisseur critique de liquide, qui dépend de la viscosité, des variations de tension de surface du liquide avec la température, de l'épaisseur du film et de la chaleur latente de vaporisation. [22–24].

Dans cette thèse, on ne s'intéresse pas à des liquides purs, mais à des solutions polymère. La tension de surface du liquide varie alors non seulement avec la température, mais également avec la fraction volumique en polymère. Ces variations solutales de la tension de surface peuvent également mener à la formation de cellules de convection, et les deux mécanismes entrent en compétition. Nous discuterons donc de la potentielle formation de cellules de convection dans nos films dans la section suivante, qui porte sur le séchage de fluides complexes.

1.2 Séchage de fluides complexes

On s'intéresse maintenant au séchage de fluides complexes. On s'intéresse plus particulièrement au cas de solutions contenant des polymères, évoquées précédemment, ainsi qu'au cas des suspensions colloïdales qui a été davantage étudié dans la littérature. Dans ces deux cas, la présence de solutés ou de particules dans la solution peut affecter la dynamique de séchage. Mais la différence principale - ou en tout cas celle qui nous intéresse le plus - avec le séchage d'un liquide pur, c'est que l'on se retrouve à la fin avec un dépôt solide. Les écoulements qui se mettent en place lors du séchage affectent la forme de ce dépôt.

On se propose dans cette section de faire le point sur l'état de l'art concernant le séchage de fluides complexes. Dans un premier temps, nous évoquerons les variations d'activité dans la phase liquide au cours du séchage. Ensuite, nous étudierons le cas du séchage unidirectionnel, que nous appelons également 'séchage vertical', ainsi que le cas du séchage de gouttes, qui a été historiquement le plus étudié dans la littérature. Enfin nous aborderons le cas du séchage dit 'horizontal' qui est généralement associé à l'idée de propagation de fronts de séchage depuis les bords. Les expressions 'séchage horizontal' et 'séchage vertical' sont empruntées à une revue de Routh datée de 2013 et portant sur le séchage de films de suspensions colloïdales. [25].

1.2.1 Variations d'activité de la phase liquide

Dans la section précédente, nous avons vu que si l'évaporation est limitée par la diffusion dans une couche limite et non pas par la vitesse des échanges entre les deux phases à l'échelle microscopique, alors les deux phases sont à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, si le liquide qui s'évapore est un corps pur, cela implique que la concentration en vapeur dans l'air au niveau de la surface c_{surf} est égale à la concentration de saturation c_{sat} . J'aimerais ici expliquer pourquoi cette égalité est valable dans le cas du corps pur mais pas pour l'évaporation de fluides complexes. Pour cela, il faut introduire la notion de potentiel chimique. Nous nous basons ici sur un ouvrage de Bertin, Faroux et Renault [26].

D'un point de vue thermodynamique, un système à l'équilibre peut être entièrement décrit par son énergie interne U qui est une fonction du volume V , de l'entropie S et du nombre de moles n_j de chacun des composés j présents dans le système. Le potentiel chimique μ_i de l'espèce i est défini par la relation suivante :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{i \neq j}} \quad (1.16)$$

Le potentiel chimique est la quantité d'énergie nécessaire pour faire varier la quantité de matière de l'espèce i d'une unité, toutes choses étant égales par ailleurs.

On considère maintenant une solution polymère qui s'évapore dans l'air (seul le solvant s'évapore). Il s'agit d'un mélange binaire. L'espèce 1 est le solvant et l'espèce 2 est le polymère.

Le potentiel chimique du composé 1 à l'état gazeux dans l'air, noté μ_1^G , peut être exprimé de la façon suivante :

$$\mu_{1,G} = \mu_{1,G}^0 + R\theta \ln\left(\frac{p_1}{p^0}\right) \quad (1.17)$$

Avec p_1 la pression partielle en vapeur du composé 1 dans l'air, et $\mu_{1,G}^0$ le potentiel chimique de référence qui est valeur de $\mu_{1,G}$ pour $p_1 = p^0 = 1$ atm. Pour une espèce donnée, le potentiel chimique de référence ne dépend que de la température.

Parallèlement, le potentiel chimique du composé 1 dans la phase liquide (du solvant donc) est noté $\mu_{1,L}$ et peut s'exprimer en fonction de l'activité du composé 1 en phase liquide, notée $a_{1,L}$ de la façon suivante :

$$\mu_{1,L} = \mu_{1,L}^0 + R\theta \ln(a_{1,L}) \quad (1.18)$$

Où $\mu_{1,L}^0$ est la valeur de $\mu_{1,L}$ dans le cas où le liquide est pur. On a donc $a_{1,L} = 1$ si 1 est le seul constituant de la phase liquide.

Lorsque les deux phases sont à l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de l'espèce 1 en phase liquide et en phase gazeuse sont égaux : $\mu_{1,G} = \mu_{1,L}$. On a donc :

$$\ln\left(\frac{p_1}{a_{1,L}}\right) = \frac{\mu_{1,L}^0 - \mu_{1,G}^0}{RT} \quad (1.19)$$

De plus, lorsque le liquide est pur ($a_{1,L} = 1$), on sait que $p_1 = p_{sat}$ d'après la définition de la pression de vapeur saturante. On en déduit donc que :

$$\ln(p_{sat}) = \frac{\mu_{1,L}^0 - \mu_{1,G}^0}{RT} \quad (1.20)$$

On réinjecte cette équation dans l'équation 1.19, et on trouve une relation très simple entre la pression partielle de la vapeur dans l'air et l'activité du solvant dans la phase liquide :

$$\frac{p_1}{p_{sat}} = a_{1,L} \quad (1.21)$$

On note ici que p_1 est la pression partielle en composé 1 là où le liquide est en équilibre avec la vapeur, c'est à dire au niveau de la surface. On a donc $p_1/p_{sat} = c_{surf}/c_{sat}$. Dans le cas d'un corps pur, on retrouve $c_{surf} = c_{sat}$ qui est la condition aux limites que nous avons utilisée à la partie précédente.

Dans le cas d'une solution polymère, l'activité du solvant dans la phase liquide est une fonction de la fraction volumique en polymère φ , donnée par la théorie de Flory-Huggins [27] :

$$a_1^L(\varphi) = (1 - \varphi)e^{\varphi + \chi\varphi^2} \quad (1.22)$$

Avec χ le paramètre de Flory. Dans le cas des solutions de polystyrène dans le toluène par exemple, χ vaut 0.4 [28]. On retrouve bien $a_1^L = 1$ pour le corps pur ($\varphi = 0$). L'équilibre des potentiels chimiques étant valable au niveau de la surface, il faut utiliser la fraction volumique en polymère au niveau de la surface φ_{surf} , car φ n'est pas nécessairement homogène dans le film (voir section suivante).

On peut donc réécrire en fonction de l'activité l'équation 1.7 qui permet de calculer la vitesse d'évaporation limitée par la diffusion à travers une couche d'épaisseur λ en régime stationnaire :

$$\dot{e} = \frac{D_v}{\rho\lambda} \left(c_{sat} a_1^L(\varphi_{surf}) - c_\infty \right) \quad (1.23)$$

Si on suppose que la fraction volumique dans le film est homogène, on a tout simplement $\varphi = \varphi_{surf}$, qui augmente à mesure que le solvant s'évapore. Cela entraîne une diminution de l'activité et donc une diminution de la vitesse d'évaporation. Dans le chapitre 2, nous verrons que ce modèle avec un φ homogène et une activité dépendante de la fraction volumique en polymère permet de décrire correctement l'évolution de la vitesse d'évaporation au cours du temps pour nos systèmes. Cela nous conduit à penser qu'il n'y a pas de gradient de fraction volumique en polymère qui apparaît dans nos films car ils sont suffisamment minces pour que le temps caractéristique de diffusion du polymère soit petit par rapport au temps caractéristique d'évaporation. Si des gradients de fraction volumique apparaissent néanmoins, une peau peut se former à la surface de l'échantillon et ralentir encore davantage l'évaporation. Dans la partie suivante, nous discutons de l'apparition d'un gradient de concentration vertical dans la couche liquide.

1.2.2 Transferts verticaux lors du séchage de films de fluides complexes

Gradient de concentration vertical et effet de peau

Lorsque l'on sèche un film de solution polymère, un gradient de concentration vertical peut apparaître au cours du séchage. Une couche plus concentrée en polymère peut alors se former à la surface, notamment si le coefficient de diffusion diminue fortement lorsque la fraction volumique en polymère augmente. L'activité du solvant à la surface chute lorsque la concentration en polymère augmente fortement, et cela induit un ralentissement de l'évaporation. C'est ce que l'on appelle l'effet de peau. Cet effet a été observé et décrit dès 1965 [29]. Cependant la formation d'une peau n'étant pas systématique, l'une des grandes questions abordées dans la littérature est de savoir quels sont les critères pour l'observer.

Routh et Zimmermann se sont intéressés à cette question. Ils se sont intéressés au cas de sphères dures en suspension dans un film d'épaisseur initiale h_0 et s'évaporant à la vitesse \dot{e} [30]. Ils supposent que la distribution des particules dans le film est initialement uniforme. Ils définissent un nombre de Péclet spécifique à l'évaporation, qui compare le temps caractéristique de diffusion sur l'épaisseur h au temps caractéristique d'évaporation :

$$Pe = \frac{h\dot{e}}{D_p} \quad (1.24)$$

Avec D_p le coefficient de diffusion des particules colloïdales. Si ces particules sont sphériques et initialement peu concentrées, on peut calculer D_p en utilisant la relation de Stokes-Einstein. Au cours du séchage, le niveau de la surface baisse (dans le référentiel du laboratoire) car le solvant s'évapore. Les particules qui se trouvent à la surface sont "poussées" vers le bas puisque contrairement au solvant, elles ne peuvent pas s'évaporer. Les cas $Pe \gg 1$ et $Pe \ll 1$ sont schématisés sur la figure 1.5.

Si $Pe \ll 1$, alors la diffusion est rapide par rapport à l'évaporation. Les particules 'poussées' vers le bas diffusent rapidement dans le reste du film. La distribution des particules reste uniforme pendant le séchage. Comme mentionné dans la partie précédente, la vitesse d'évaporation peut dans ce cas diminuer à la fin du séchage à cause de la variation d'activité du solvant dans la phase liquide.

Au contraire, si $Pe \gg 1$, les particules accumulées en surface n'ont pas le temps de diffuser à travers la couche et une peau se forme. Dans ce cas, les auteurs prédisent que le gradient de fraction volumique en particules $\partial_z \varphi$ est proportionnel à la racine du nombre de Péclet. Ekanayake et al ont plutôt trouvé expérimentalement $\partial_z \varphi \sim Pe^{0.8}$ [31]. Cet écart peut venir du fait que le modèle de Routh et Zimmerman ne tient pas compte du ralentissement de la vitesse

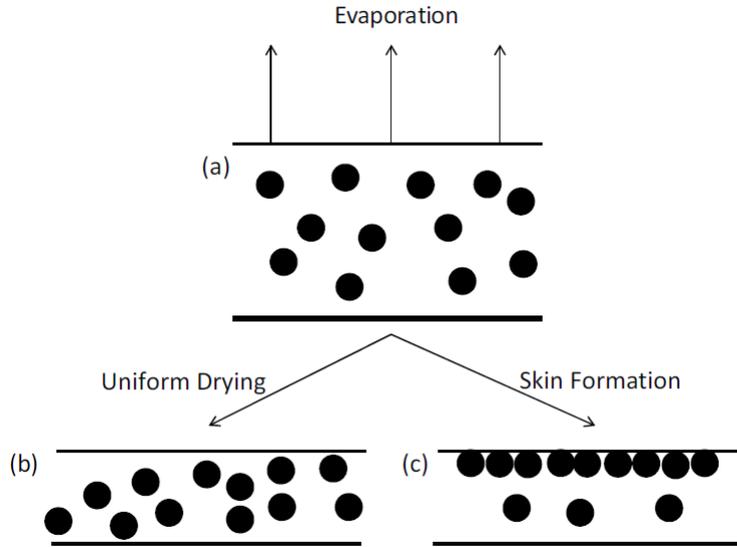


Figure 1.5 Schéma du séchage 'vertical' 1D d'un film de suspension colloïdale [25]. Les particules initialement distribuées de façon uniforme (a) peuvent le rester si le nombre de Péclet est faible (b) ou former une peau à la surface si le nombre de Péclet est élevé (c).

d'évaporation entraîné par la formation de la peau. Narita et al ont quant à eux montré que dans le cas de suspensions colloïdales initialement plus concentrées, le séchage peut se faire de façon uniforme même si le nombre de Péclet calculé avec l'équation 1.24 est supérieur à 1 [32]. Ils expliquent que dans le cas de solutions initialement plus concentrées (au-delà de la transition de jamming), le séchage est limité non pas par la diffusion de l'eau à travers la couche mais par le transport hydrodynamique de l'eau dans un "gel" formé par les particules en suspensions.

Dans le cas des solutions polymères, le coefficient de diffusion mutuelle D_p varie beaucoup avec la concentration (voir chapitre 2) et cela tend à compliquer les prédictions quant à l'apparition d'une peau à la surface. Okuzono *et al.* ont tenté d'établir un critère pour la formation de peau en fonction de l'épaisseur initiale et du nombre de Péclet [33]. Ils proposent un diagramme de formation de peau en fonction du nombre de Péclet et de la fraction volumique initiale φ_0 pour les solutions polymère. Ce diagramme est reproduit sur la figure 1.6. Leur critère de formation de peau est facile à employer, mais il se base sur un modèle très simplifié du coefficient de diffusion en fonction de la concentration. En effet, ils ne décrivent que l'augmentation de D_p avec la fraction volumique en polymère φ pour les valeurs de φ intermédiaires, mais pas la forte décroissance de D_p près de la transition vitreuse. A notre connaissance, la question reste assez ouverte et il n'y a pas de validation expérimentale d'un critère clairement défini. Cela peut être en partie du au fait qu'il n'est pas facile de déterminer expérimentalement si une peau se forme ou non.

Dans cette thèse, on s'intéresse à des films formés avec des solutions de polystyrène dans le toluène ou des solutions de maltodextrines dans l'eau. Dans nos expériences, le nombre de Péclet est compris entre 0.1 et 1 et les fractions volumiques initiales sont comprises entre 0.05 et 0.2. Bien que les conditions soient proches de celles définies par Okuzono *et al.* pour la formation d'une peau, nous n'avons observé aucune manifestation de la présence d'une telle peau. En particulier, et comme nous le verrons au chapitre 2, l'isotherme de sorption des solutions de polystyrène dans le toluène permet de rendre entièrement compte des variations mesurées de la vitesse d'évaporation. De même, les déformations de la surface sont décrites en considérant

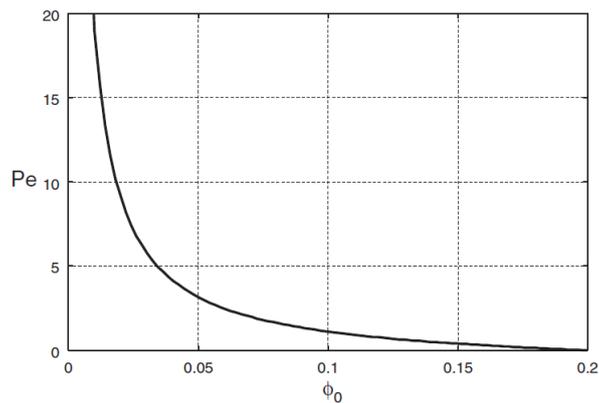


Figure 1.6 Diagramme de formation d'une peau pour les solutions polymères proposé par Okuzono *et al.*. Une peau se forme au cours du séchage si la composition initiale correspond à un point se trouvant à droite de la ligne [33].

une couche homogène. Pour ces raisons, nous avons considéré que le film reste homogène dans l'épaisseur, dans les conditions de séchage que nous avons considérées. Dans nos modèles, nous considérons donc à l'instar de Routh et Russel [34] que le nombre de Péclet selon la verticale est nul, et qu'il est infini dans la direction horizontale (ce que nous verrons à la section 1.2.4).

Stabilité du film

Si l'on revient au cas des solutions contenant seulement un solvant et un composé en solution, il se peut que la tension de surface du liquide varie avec la concentration. Cela peut être par exemple le cas pour des solutions de tensio-actifs ou pour des solutions polymères. Selon le solvant utilisé et le composé en solution, la tension de surface de la solution peut augmenter ou diminuer en fonction de la concentration, ce qui peut générer des écoulements Marangoni lorsqu'il y a des petites fluctuations de concentration à la surface. Si la tension de surface de la solution diminue lorsque la concentration en soluté augmente c'est à dire si $\partial\gamma/\partial\varphi$ est négatif, alors l'interface peut s'avérer instable. Ce cas est représenté sur la figure 1.7 issue de la thèse de Clément Robert [1]. Imaginons un film liquide contenant un solvant et un soluté, et dont la tension de surface diminue lorsque la concentration en soluté augmente. Comme illustré sur la figure 1.7 (a), une diminution locale de l'épaisseur du film lors de l'évaporation entraîne une légère augmentation de la concentration dans cette zone puisque le soluté est non-volatile. Par conséquent, la tension de surface au niveau du creux est plus faible (b). Ensuite, les écoulements se mettent en place des zones de plus faible tension de surface vers les zones de plus forte tension de surface, en l'occurrence des creux vers les bosses. Le film est dit instable car la moindre petite variation de hauteur est amplifiée par les effets Marangoni, ce qui conduit à terme à un démouillage du film.

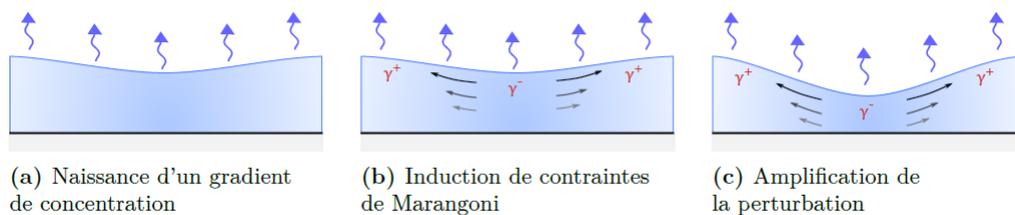


Figure 1.7 Mécanisme de déstabilisation d'un film mince par effet Marangoni [2].

Ce phénomène a été étudié dans le cadre de deux thèses menées en partie au laboratoire surface du Verre et Interfaces. Quentin Magdelaine [2] s'est intéressé au cas des mélanges de deux liquides miscibles dont un seul est volatil. Ensuite, Clément Robert a étudié cette instabilité dans le cas de solutions aqueuses de tensio-actifs. Ce dernier a plus particulièrement montré qu'il ne suffit pas que la tension de surface de la solution diminue quand la concentration en tensio-actif augmente pour former des films instables, il faut également prendre en compte la dynamique d'adsorption du tensio-actif à la surface et la viscosité de la solution. Les films étudiés dans ces deux thèses avaient des épaisseurs de $10\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$.

Dans le cas des solutions polymères, $\partial\gamma/\partial\varphi$ peut être positif ou négatif. En effet, pour les solutions polystyrène/toluène, nous avons mesuré $\partial\gamma/\partial\varphi \simeq 2\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ alors que nous avons mesuré $\partial\gamma/\partial\varphi \simeq -13\ \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ pour les solutions eau/maltodextrine. On s'attend donc à ce qu'il n'y ait pas d'instabilité de démouillage pour nos solutions de polystyrène dans le toluène, alors qu'il pourrait y en avoir pour les solutions de maltodextrine dans l'eau. Nous n'avons expérimentalement pas constaté d'instabilité de démouillage, même pour nos solutions aqueuses. Cela est probablement dû au fait que les polymères augmentent considérablement la viscosité des solutions, ce qui freine grandement la mise en place de cette instabilité pour les films ayant des épaisseurs de $10\ \mu\text{m}$ à $1\ \text{mm}$.

Formation de cellules de convection

Les films polystyrène/toluène peuvent néanmoins présenter une autre forme d'instabilité lors du séchage si leur épaisseur est de l'ordre du millimètre : des cellules de convection peuvent apparaître lors du séchage. Pour ces épaisseurs, des couplages peuvent se mettre en place entre un effet Marangoni solutal et des effets liés à la densité (instabilités de Rayleigh-Bénard) ou liés à un Marangoni thermique (instabilités de Bénard-Marangoni). Doumenc *et al.* ont déterminé théoriquement ces différents seuils d'instabilités et ont comparé leurs prédictions à des mesures expérimentales pour des solutions de PiB dans le toluène [35]. Le diagramme de stabilité obtenu est représenté sur la figure 1.8. Le seuil de stabilité pertinent pour savoir si la convection se met en place ou non est celui déterminé par un couplage entre l'effet Marangoni thermique et les variations de densité (RBM pour Rayleigh-Bénard-Marangoni).

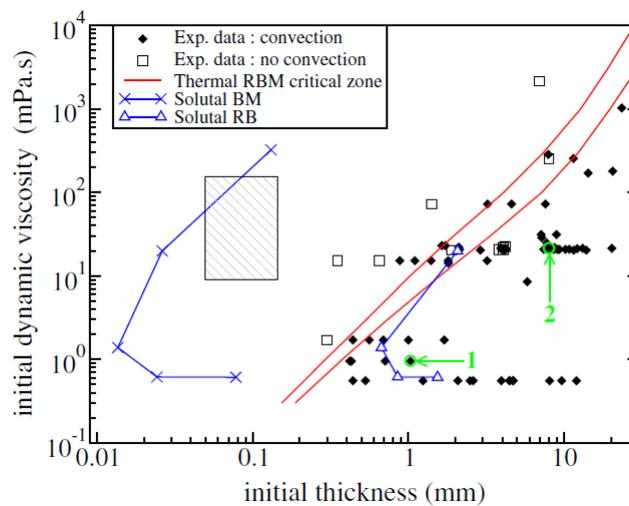


Figure 1.8 Diagramme de stabilité de films de solutions de PiB dans le toluène [35]. Les expériences menées au cours de cette thèse correspondent à des points se situant dans la zone du diagramme hachurée en gris.

Dans cette thèse, on s'intéresse à des solutions de polystyrène dans le toluène dont les propriétés sont proches de celles des solutions de PiB dans le toluène. On peut donc se référer au diagramme de stabilité ci-dessus pour savoir si la convection peut se mettre en place dans nos films. Les épaisseurs initiales sont comprises entre $47\ \mu\text{m}$ et $160\ \mu\text{m}$ et les viscosités initiales sont comprises entre $9\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ et $128\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, ce qui correspond à la zone hachurée en gris sur la figure 1.8. D'après ce diagramme, il y n'y a pas de convection dans nos systèmes.

Dans le chapitre 3, on utilise plutôt des solutions de maltodextrine dans l'eau. A ma connaissance, il n'y a pas de diagramme de stabilité pour la mise en place de cellules de convection au cours du séchage de films de ces solutions. Certains auteurs affirment néanmoins que la mise en place de cellules de convection lors du séchage impacte la forme du dépôt sec après séchage de solutions polymères [36] ou de suspensions colloïdales [37]. On pourra donc vérifier que des cellules de convection ne se sont pas mises en place en contrôlant la forme du dépôt sec.

Cependant même s'il n'y a pas de cellules de convection dans les films auxquels nous nous intéressons, il peut tout de même y avoir des transferts de matière selon la direction horizontale. Ces transferts de matière sont dus à des déformations de l'interface, eux-même engendrés par des variations de la vitesse d'évaporation en fonction de la position, et dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent. Ces variations spatiales de la vitesse d'évaporation peuvent provenir de la géométrie du problème de diffusion de la vapeur dans l'air par exemple, comme souligné dans la partie précédente. Et en effet, l'étude du transport horizontal de soluté à cause de variations spatiales de la vitesse d'évaporation a d'abord été étudiée dans le cas des gouttes.

1.2.3 Séchage de gouttes sessiles de fluides complexes

L'article fondateur des études de séchage de fluides complexes est celui publié en 1997 par Deegan *et al.* et qui décrit l'effet tache de café [14]. Si on dépose une goutte de café et qu'on la laisse sécher, on observe que la ligne de contact reste accrochée au substrat et que la goutte sèche en régime CCR (constant contact radius). Les auteurs montrent alors que le flux d'évaporation diverge au niveau de la ligne de contact comme expliqué au paragraphe 1.1.2. La goutte dont la ligne de contact est accrochée s'affaisse et cela génère un écoulement du centre vers le bord. Cet écoulement entraîne les particules de café vers la ligne de contact, et c'est pourquoi le dépôt sec présente une forme d'anneau comme on peut le voir sur la figure 1.9 tirée de cet article.

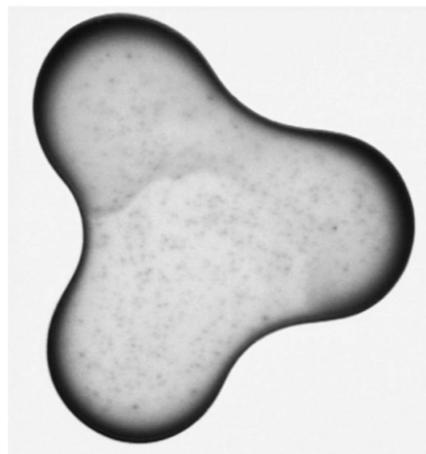


Figure 1.9 Photographie du dépôt obtenu après séchage d'une goutte de café [14].

Les différentes conditions pour observer l'effet tache de café ont été assez discutées dans la littérature. Boulogne *et al.* ont montré qu'il n'est pas nécessaire que le flux d'évaporation

diverge pour l'observer [38]. On l'observe même si le flux d'évaporation est uniforme sur toute la goutte, en raison de la géométrie de cette dernière. L'accrochage de la ligne de contact est par contre essentiel. L'accrochage de la ligne de contact dans le cas du séchage de gouttes de suspensions colloïdales est dû à la modification de l'angle de contact de reculée induite par la présence de particules piégées au niveau de la ligne de contact [39]. Des phénomènes similaires ont été observés dans le cas du séchage de gouttes de solutions polymères [40].

Diverses méthodes ont été développées pour modifier le dépôt laissé après évaporation de ce type de gouttes. On peut par exemple jouer sur les effets Marangoni qui peuvent contre-balancer l'écoulement capillaire vers les bords de la goutte [41,42]. On peut également choisir un substrat suffisamment hydrophobe pour empêcher l'accrochage de la ligne de contact [43]. De nombreuses autres techniques peuvent être employées pour jouer sur l'effet tâche de café et sont répertoriées dans une revue de Mampallil *et al.* publiée en 2018 [44].

En résumé, lorsque l'on sèche une goutte sessile de suspension colloïdale, le flux d'évaporation diverge au niveau du bord et la ligne de contact reste accrochée. Des écoulements se mettent en place du centre de la goutte vers le bord à cause de la tension de surface (la goutte cherche à garder une forme sphérique), et c'est cet écoulement qui entraîne les colloïdes vers le bord et permet d'expliquer l'effet tâche de café. D'après Boulogne *et al.*, dans le cas des gouttes, c'est bien la forme de la goutte et l'accrochage de la ligne de contact qui sont essentiels pour observer ce type d'écoulements. Le soluté peut être transporté vers les bords même si la vitesse d'évaporation est homogène sur toute la goutte. Dans le cas des films uniformes, il est au contraire nécessaire qu'il y ait des variations spatiales de la vitesse d'évaporation pour que des écoulements capables de transporter le soluté dans la direction horizontale se mettent en place. C'est l'objet de la prochaine partie.

1.2.4 Transferts horizontaux lors du séchage de films de fluides complexes

Des variations de vitesse d'évaporation lors du séchage d'un film peuvent se mettre en place spontanément au niveau des bords comme expliqué au paragraphe 1.1.2. Dans ce cas, comme la vitesse d'évaporation diverge au niveau de la ligne de contact, le film sèche plus vite à cet endroit qu'au centre. On distingue alors une zone sèche d'une zone où le film est encore humide. Cette zone sèche s'étend vers l'intérieur du film au cours du séchage, autrement dit la frontière entre les deux domaines se propage. On parle alors de front de séchage. La propagation de ce front de séchage est schématisée sur la figure 1.10 dans le cas des solutions polymères.

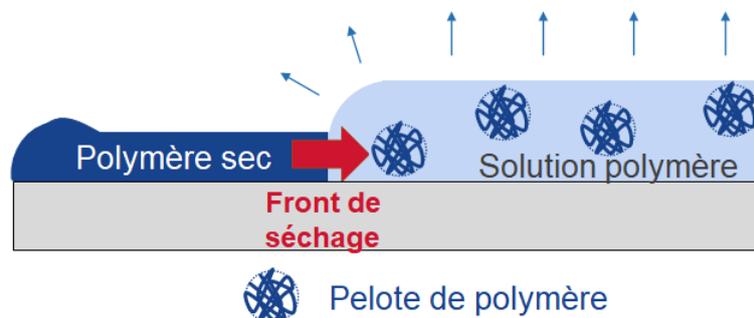


Figure 1.10 Schéma de la propagation d'un front de séchage dans le cas d'un film de solution polymère. Les flèches bleues représentent le flux d'évaporation.

Des hétérogénéités spatiales du flux d'évaporation peuvent aussi être imposées volontairement lors du séchage d'un film, et cela peut également entraîner des écoulements capables de transporter le soluté. Pour moduler localement la vitesse d'évaporation, on peut par exemple

utiliser un masque d'évaporation, c'est à dire approcher un solide ayant une forme donnée de la surface du film. Si le solide se trouve assez près de la surface, l'air situé entre le masque et le film est rapidement saturé en solvant, et la vitesse d'évaporation diminue dans la zone masquée. Cette technique permet de créer des zones où la vitesse d'évaporation est presque nulle, alors que dans les zones non masquées cette vitesse est non nulle.

On s'intéresse dans cette partie à ces deux configurations dans lesquelles les effets sont analogues.

Propagation de fronts de séchage à partir des bords

La propagation de fronts de séchage depuis les bords vers l'intérieur du film a été étudiée dans le cas des suspensions colloïdales. Lorsqu'on la fait sécher, une suspension colloïdale passe par plusieurs états successifs, schématisés sur la figure 1.11 tirée des *supplementary information* d'un article de Nassar *et al.* [45]. Au début, la suspension est diluée, les particules sont éloignées les unes des autres. Puis, lorsque la quantité de solvant diminue, les particules peuvent soit s'agréger si les interactions à courtes portée entre particules sont attractives, soit simplement se compacter. Dans les deux cas, un gel mouillé est formé à partir d'une certaine fraction volumique, dans lequel les particules ne peuvent plus bouger mais où il reste du solvant. Dans la dernière phase du séchage, le solvant continue à s'évaporer du gel mouillé, jusqu'à ce que le film soit sec. Les frontières entre ces différents domaines se déplacent perpendiculairement au substrat, on distingue un front de compaction entre la zone liquide et le gel mouillé, ainsi qu'un front d'eau - aussi appelé front de séchage - entre le gel sec et le gel mouillé.

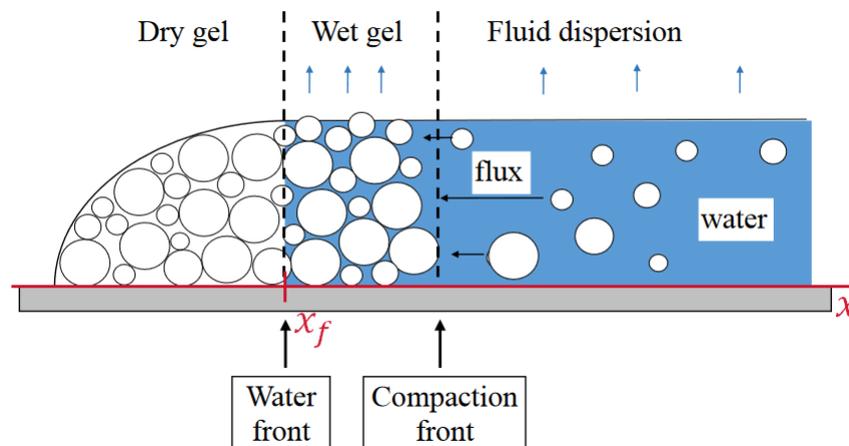


Figure 1.11 Schéma du séchage d'une suspension colloïdale [45].

La propagation de ces fronts a été documentée dès les années 1960 dans le cas des suspensions aqueuses de latex [46], puis en 1981 dans le cas d'émulsions de co-polymères [47]. Nous précisons ici que ces solutions sont des suspensions colloïdales et non des solutions polymères.

Routh et Russel ont proposé en 1998 un modèle permettant de décrire la propagation de ces fronts de séchage dans le cas de suspensions colloïdales [34]. Ce modèle a ensuite été complété par Nassar *et al.* en 2017 [45]. Nous nous basons ici sur ces deux articles pour présenter les éléments principaux du modèle.

On considère un film semi-infini dont le bord se trouve en $x = 0$ et qui s'étend vers les valeurs positives de x . On note $h(x, t)$ l'épaisseur du film en x à l'instant t . On suppose que le nombre de Péclet vertical est nul (concentration en soluté homogène dans l'épaisseur) et que le nombre

de Péclet horizontal est infini (diffusion du soluté négligeable selon l'axe x). On note $x_f(t)$ la position du front de compaction à l'instant t . Dans la zone où $x > x_f$, la suspension colloïdale est diluée. On considère que la viscosité est égale à la viscosité initiale η_0 et que les particules sont entraînées par le mouvement du fluide (particules et solvant se déplacent à la même vitesse). On peut donc décrire l'écoulement à partir de l'équation de Navier-Stokes. Au contraire, dans la zone où $x < x_f$, les particules sont compactées et ne peuvent plus bouger. Seul le liquide peut se déplacer. On décrit alors l'écoulement du liquide à partir de la loi de Darcy.

On s'intéresse dans un premier temps aux écoulements qui se mettent en place dans la zone où la suspension colloïdale est diluée. On suppose que l'épaisseur initiale du film h_0 est faible devant la dimension latérale du film (ce qui est évident si le film est semi-infini selon la direction x). Cela permet de simplifier l'équation de Navier-Stokes en utilisant l'approximation de lubrification. En intégrant cette équation avec les bonnes conditions aux limites (voir chapitre 3) on trouve une relation entre la pression dans le liquide, la viscosité η et la vitesse \bar{v}_x , qui est la vitesse du fluide selon l'axe x , moyennée sur la hauteur du film :

$$\bar{v}_x = \frac{1}{3\eta} h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1.25)$$

On peut également écrire l'équation de conservation du solvant dans la zone où la suspension colloïdale est diluée :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (h\bar{v}_x) = -\dot{e}(x, t) \quad (1.26)$$

On suppose donc ici que $\dot{e}(x, t) = \dot{e}_\infty$ en tout point $x > 0$ et à tout instant, avec \dot{e}_∞ , la valeur de la vitesse d'évaporation loin de la ligne de contact. Par convention, nous prenons $\dot{e} > 0$. En injectant l'équation 1.25 dans l'équation 1.26, on obtient l'équation des films minces avec un terme source lié à l'évaporation :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{3\eta} h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) = -\dot{e}_\infty \quad (1.27)$$

Plusieurs hypothèses sont utilisées pour simplifier cette équation. Les auteurs considèrent par exemple que la viscosité dans la phase diluée est constante et égale à la viscosité initiale η_0 . Pour ce qui est du terme de pression, Routh et Russel considèrent que seule la capillarité joue un rôle significatif. En supposant que le film est mince et que la tension de surface est constante et égale à la valeur γ , on écrit alors le terme de pression sous la forme $\partial_x p = \gamma \partial_{xxx}^3 h$. Dans les deux articles, les auteurs considèrent que la vitesse d'évaporation dans la zone $x > x_f$ est constante.

Les équations étant résolues numériquement, la question de l'adimensionnement se pose. On normalise l'épaisseur h par l'épaisseur initiale en définissant $H = h/h_0$. On adimensionne le temps t par rapport au temps caractéristique $\tau = h_0/\dot{e}_\infty$ qui est le temps nécessaire pour évaporer totalement un film d'épaisseur h_0 à la vitesse \dot{e}_∞ . Pour ce qui est de l'adimensionnement de x , la question de la longueur pertinente à choisir est moins évidente. Les auteurs définissent une longueur caractéristique selon x que nous notons x_c^* , et qui est la longueur pour laquelle l'écoulement du à la tension de surface est contre-balançé par celui du à l'évaporation :

$$x_c^* = h_0 \left(\frac{\gamma}{3\eta_0 \dot{e}_\infty} \right)^{1/4} \quad (1.28)$$

En posant $\xi_c = x/x_c^*$, et avec les hypothèses mentionnées ci-dessus, on peut écrire l'équation 1.27 de la façon suivante :

$$\frac{\partial H}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial \xi_c} \left(H^3 \frac{\partial^3 H}{\partial \xi_c^3} \right) = -1 \quad (1.29)$$

En résolvant cette équation, on trouve l'épaisseur du film en chaque point au cours du temps et on peut en déduire la vitesse de déplacement du fluide v_x dans la phase liquide. On peut alors calculer la quantité de particules déplacées par cet écoulement.

Pour suivre la quantité de particules en chaque point, on utilise comme grandeur la fraction volumique φ en particules. L'une des questions qui se pose quant au transport de particules lors du séchage, c'est l'importance relative de la diffusion par rapport à l'advection. Dans les deux articles, les auteurs supposent que la diffusion transverse est suffisamment rapide pour être négligée (nombre de Péclet vertical nul), autrement dit on considère que φ ne dépend pas de la coordonnée z selon l'axe vertical. Cela signifie que l'on considère qu'il n'y a pas de gradient vertical de concentration qui se forme au cours du séchage dans ce modèle car la diffusion est suffisamment efficace. Inversement, dans la direction x , Routh et Russel supposent que le transport par diffusion est négligeable par rapport à l'advection (nombre de Péclet horizontal infini). Dans ce cas, l'équation de conservation des particules s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{\partial(h\varphi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(h\varphi\bar{u}_x) = 0 \quad (1.30)$$

Dans chacun des deux articles, les auteurs intègrent numériquement les équations 1.29 et 1.30 (après avoir adimensionné cette dernière), ce qui permet de trouver $\varphi(x, t)$ dans la partie liquide, en supposant que la fraction volumique initiale est uniforme et vaut φ_0 . On peut ici noter les conditions initiales sur la hauteur utilisées dans chacun des deux articles. Dans celui de Routh et Russel, la condition initiale choisie est $h(x, t = 0) = h_0$ pour toutes les valeurs de x . Cela signifie que le profil initial est "carré" en $x = 0$. La pression capillaire est donc très importante à cet endroit, et des écoulements capillaires mènent rapidement à un profil ayant une forme plus arrondie à niveau du bord. Cette condition initiale étant peu physique, Nassar *et al.* font le choix d'imposer $h(x, t = 0) = h_0$ "sauf au niveau du bord que l'on suppose arrondi sur la longueur $0,5x_c^*$ ". Dans les deux cas, on se retrouve très rapidement avec un film plus mince au niveau des bords qu'au centre. La fraction volumique φ_m à laquelle les particules sont compactées est donc d'abord atteinte au niveau des bords.

Dans le gel mouillé, les équations qui régissent les écoulements sont différentes. Les particules ne bougent plus, la vitesse d'évaporation est réduite et l'écoulement du solvant est régi par la loi de Darcy. Pour trouver la vitesse de propagation du front de compaction, les auteurs réalisent un bilan de matière de part et d'autre de ce front positionné en $x_f(t)$. On note ici que la pression capillaire dans le gel mouillé est principalement fixée par le liquide qui se trouve aux interstices entre les particules compactées. Routh et Russel résolvent le problème et calculent le déplacement du front de compaction dans plusieurs cas. Soit ils considèrent que cette pression capillaire est infinie, soit ils lui attribuent une valeur finie qu'ils font varier. Si cette pression capillaire est infinie dans le gel mouillé, le gel tire toujours de l'eau de la zone diluée pour remplacer l'eau perdue par évaporation. Si on suppose que la pression capillaire dans le gel est finie, la quantité d'eau qui peut être "aspirée" par le gel pour compenser l'évaporation est finie. Le gel devient sec au niveau du bord, et un front d'eau se propage vers l'intérieur. Routh et Russel ont appelé "open time" le temps au bout duquel une zone sèche apparaît. Salamanca *et al.* ont tenté de valider expérimentalement le modèle de Routh et Russel en mesurant ce temps, mais cela n'a pas été très concluant [48].

Nassar *et al.* ont confronté les prédictions du modèle de Routh et Russel à leurs données expérimentales de position du front de compaction au cours du temps. Pour cela, ils font sécher un film de suspension de silice ayant une hauteur initiale de l'ordre de $700 \mu m$. Ils montrent que les prédictions de Routh et Russel (en bleu sur la figure 1.12) ne permettent pas de décrire quantitativement la position du front de compaction au cours du temps (points expérimentaux

en vert). On rappelle ici que dans leur modèle, Routh et Russel considèrent que la pression du liquide dans la zone diluée est uniquement due à la capillarité. Nassar *et al.* introduisent en plus un terme de pression hydrostatique dans leur modèle. Ils montrent qu'avec cet ajout ils parviennent à prédire quantitativement la position du front de compaction au cours du temps (courbe verte). De plus, ils montrent également et de façon numérique que l'ajout d'un terme de diffusion selon la direction horizontale dans l'équation 1.30 ne change pas significativement la propagation du front.

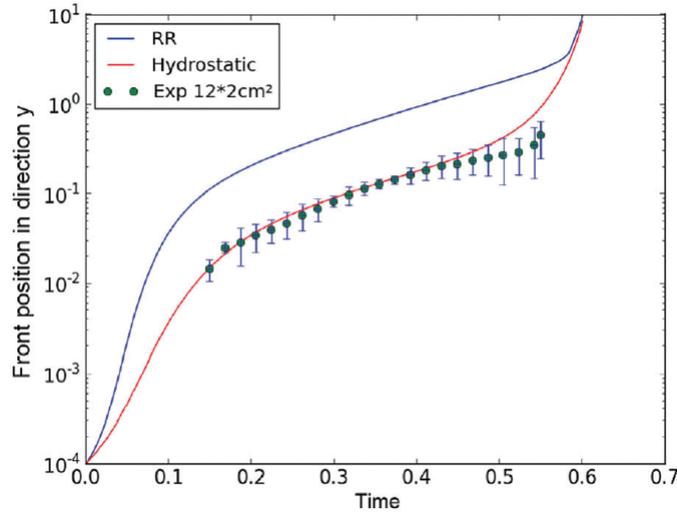


Figure 1.12 Position du front de compaction au cours du temps : prédiction théorique d'après le modèle de Routh et Russel (ligne bleue), en ajoutant un terme de pression hydrostatique (ligne rouge) et résultats expérimentaux obtenus lors du séchage d'une suspension de silice (points verts) [45].

Nassar *et al.* montrent donc qu'en ajoutant un terme de pression hydrostatique au modèle de Routh et Russel, ils parviennent à prédire quantitativement la position du front de compaction au cours du temps lors du séchage d'un film de suspension colloïdale. Notons que dans la littérature, l'influence de la gravité est généralement négligée. L'argument avancé est que la gravité ne doit pas jouer dans le cas d'un film d'épaisseur inférieure à la longueur capillaire. Nous verrons dans la suite de cette thèse que la gravité peut avoir un rôle important même dans cette situation.

Nassar *et al.* expliquent par ailleurs qu'il est difficile de mesurer la position du front d'eau, puisque dans le cas des suspensions colloïdales le passage de l'état gel mouillé à l'état de gel sec coïncide souvent avec l'apparition et la propagation de fractures et autres craquelures. Ces types de défaut apparaissant à la fin du séchage ne nous intéressent pas dans le cadre de cette thèse, car ils sont très spécifiques au cas des suspensions colloïdales. Pour plus d'informations sur le sujet, on peut consulter la revue de Routh datant de 2013 [25].

Ce modèle n'a, à notre connaissance, pas d'équivalent dans la littérature pour les solutions polymères, et l'on peut revenir ici sur les différences pouvant apparaître dans le comportement de ces deux types de système. Les équations 1.27 et 1.30 restent valables dans le cas des solutions polymères, et les mêmes conditions aux limites et conditions initiales peuvent être utilisées. Cependant, dans le cas des solutions polymères, la transition d'un état "mouillé" à un état "sec" se fait de façon continue, avec le passage par la transition vitreuse lors du séchage des solutions que nous utilisons dans la suite. Par conséquent, la définition d'une frontière entre différentes zones est bien plus floue dans le cas des solutions polymères que dans le cas des suspensions colloïdales. Dans le cas des solutions polymères, tout le film est régi par les équations 1.27 et 1.30, sauf que la

viscosité η varie sur plusieurs ordres de grandeurs en fonction de la fraction volumique $\varphi(x, t)$. Cela complique grandement la résolution du problème puisque les équations sont désormais couplées. A notre connaissance, il n'y a pas de modèle dans la littérature permettant de prédire la forme finale du dépôt obtenu au niveau des bords après séchage d'un film de solution polymère.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que le modèle de Nassar *et al* ne prend pas en compte de variations de la vitesse d'évaporation au niveau des bords. Compte tenu de la partie 1, on pourrait justement s'attendre à ce que des écarts de vitesse d'évaporation apparaissent entre le bord et le centre du film et affectent les écoulements. De tels écarts de vitesse d'évaporation peuvent également être imposés au centre du film en utilisant par exemple des masques d'évaporation. Nous nous intéressons à cette situation dans le paragraphe suivant.

Lithographie d'évaporation

Dans la fin de leur article de 1998, Routh et Russel s'intéressent à ce qu'ils appellent le "séchage non uniforme" : ils considèrent le cas d'un film de suspension colloïdale qui pourrait s'évaporer pour certaines valeurs de x mais pas pour d'autres (voir figure 1.13), et prédisent la forme finale du dépôt.

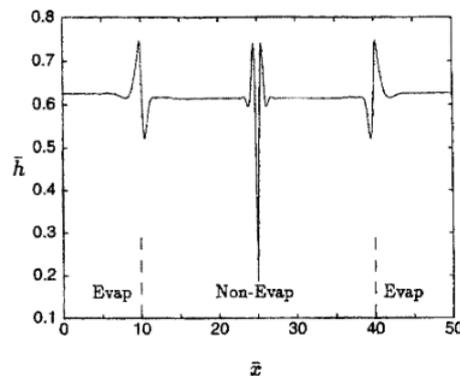


Figure 1.13 Profil théorique final d'un film de suspension colloïdale pouvant s'évaporer sur les bords mais pas au centre [34].

Routh et Russel tentent de valider expérimentalement leurs prédictions théoriques en laissant sécher une suspension de latex sous un couvercle périodiquement percé. Comme mentionné dans l'introduction de cette partie, cela permet de créer des zones où l'évaporation est presque nulle sous le couvercle, alors que sous les zones où le couvercle est percé le solvant peut s'évaporer plus rapidement. Le dépôt que Routh et Russel obtiennent expérimentalement est peu régulier, et l'accord entre expérience et théorie est peu convaincant.

Harris *et al.* reprennent néanmoins cette idée selon laquelle on peut moduler la forme du dépôt obtenu par séchage d'une suspension colloïdale en utilisant un masque périodique d'évaporation [49]. Ils laissent sécher une suspension aqueuse de silice sous un masque périodique, et observent qu'à la fin les particules de silice se sont déposées sous les trous du masque. La formation de ce type de dépôt est également observée par Parneix *et al.* (voir schéma figure 1.14) dans le cas où le masque est un simple cylindre [4].

Parneix *et al.* expliquent que le transport des particules de silice de la zone masquée vers la zone non masquée s'effectue en deux temps. Dans un premier temps, l'épaisseur du film diminue plus rapidement dans la zone masquée que dans la zone non-masquée à cause des écarts de vitesse d'évaporation. Cela entraîne la formation d'une bosse sous le masque. Cette bosse relaxe à cause de la capillarité, ce qui génère un écoulement du centre de la zone masquée vers l'extérieur. Dans

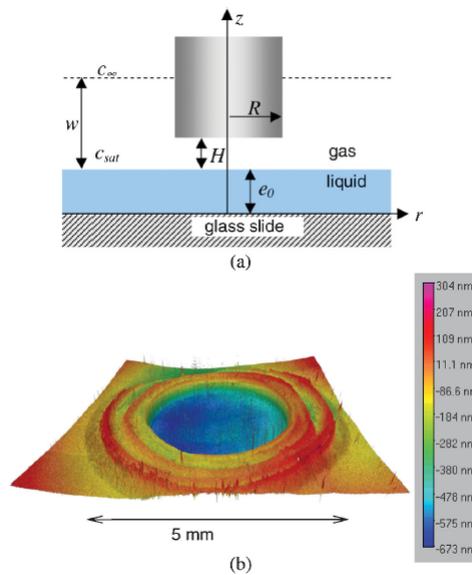


Figure 1.14 Séchage d'un film de solution aqueuse de silice sous un masque. Montage expérimental (a) et mesure de l'épaisseur du profil sec (b). On observe une dépression sous la position du masque [4].

un second temps, la fraction volumique de compaction est atteinte dans la zone non masquée, mais pas sous le masque. On se retrouve alors avec une goutte de suspension diluée sous le masque, entourée par un gel mouillé qui s'évapore dans la zone non masquée. Le gel mouillé aspire alors le solvant présent dans la zone diluée avec un mécanisme analogue schématisé sur la figure 1.11. Dans ces deux régimes, il existe un écoulement de la zone masquée vers la zone non masquée qui entraîne les particules de silice, ce qui permet d'expliquer la forme du dépôt final. Ces explications qualitatives sont corroborées par des mesures de l'écart de hauteur au cours du séchage entre la zone masquée et la zone non masquée.

A la suite de leur article datant de 2007 et que j'ai mentionné plus haut, Harris *et al.* ont mené d'autres études expérimentales pour étudier l'effet de différents paramètres sur la forme du dépôt obtenu par séchage d'une suspension colloïdale sous un masque d'évaporation. Ils ont par exemple montré que si on utilise une suspension de silice dans un solvant organique, on peut inverser le dépôt, c'est à dire que les particules de silice se retrouvent maintenant sous les parties masquées à la fin de l'évaporation. Ils attribuent cette inversion au changement de sens des effets Marangoni entre les deux systèmes.

Dans la lignée de cet article, de nombreuses techniques visant à moduler le dépôt obtenu lors du séchage d'un film de fluide complexe ont été développées. On les regroupe sous le terme de lithographie d'évaporation. Différents modèles, la plupart basés sur des résolutions numériques, ont été développés pour tenter de prédire la forme finale du dépôt sec, mais il s'avère difficile d'obtenir un accord quantitatif avec les expériences. La récente revue de Kolegov et Barash répertorie les différentes techniques expérimentales développées dans ce but, et propose un tableau comparatif des différents modèles existants dans la littérature. D'après Kolegov et Barash, seul le modèle de Wedershoven *et al.*, décrivant le système décrit à la figure 1.15, permet d'arriver à un bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux (voir figure 1.16).

Dans leur article de 2018, Wedershoven *et al.* s'intéressent au séchage d'une suspension colloïdale, dans le cas où un flux d'air est soufflé à certains endroits du film, perpendiculairement au film. Ils développent des simulations numériques permettant de calculer les écoulements d'air et

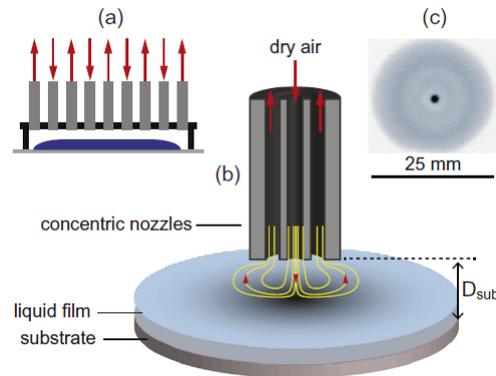


Figure 1.15 Séchage d'un film de suspension colloïdale en présence d'un flux d'air perpendiculaire au film [50]. Un ensemble de buses permet d'envoyer (a) de faire circuler l'air au-dessus du film. (b) Schéma du montage expérimental. (c) Image d'un film sec typique obtenue en transmission optique.

la concentration en vapeur dans l'air. Ils en déduisent la vitesse d'évaporation en chaque point, et l'utilisent comme condition limite pour résoudre numériquement l'équation de Navier-Stokes et l'équation d'advection-diffusion des particules dans la phase liquide avec les bonnes conditions aux limites.

Ce modèle permet de prédire le profil d'épaisseur du film sec pour différents débits d'air (voir figure 1.16 (a)) et de comparer les profils prédits aux résultats expérimentaux visibles sur la figure 1.16 (b). En comparant ces deux figures, on constate que les épaisseurs prédites sont du même ordre de grandeur que les épaisseurs mesurées, mais que le maximum d'épaisseur est légèrement décalé sur les courbes expérimentales alors qu'il est centré sur les courbes théoriques.

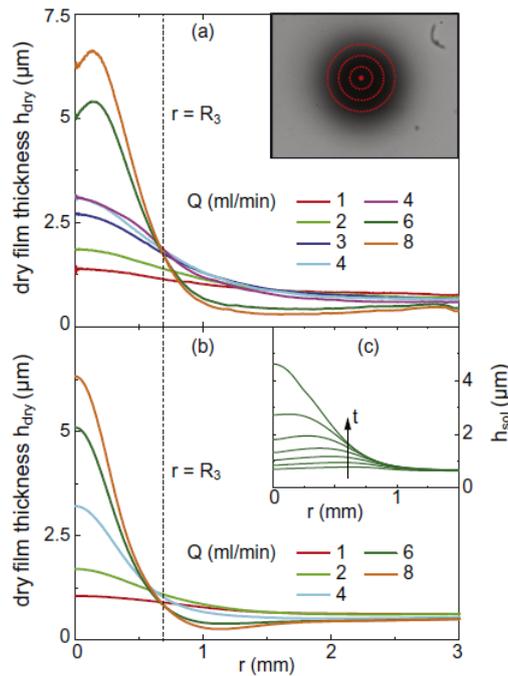


Figure 1.16 Profil d'épaisseur du film sec : prédiction (a) et résultats expérimentaux (b). (c) : évolution de l'épaisseur équivalente de soluté au cours du séchage.

Ce modèle est très complet, très peu d'hypothèses simplificatrices sont utilisées. Le terme inertiel de l'équation de Navier-Stokes est pris en compte dans l'écoulement du liquide là où le modèle de Routh et Russel développé plus haut les néglige en invoquant l'hypothèse de lubrification. Les effets de la gravité et de la capillarité sont eux aussi pris en compte dans cette équation, ainsi que la diffusion pour le calcul du transport du soluté. L'accord entre expérience et théorie est assez bon, mais l'importance relative des différents effets sur le profil final n'est pas discutée. Nous précisons ici que ce modèle ne tient par contre pas compte d'éventuels effets Marangoni.

Il n'y a donc dans la littérature aucune approche analytique du problème. Dans cette thèse, on se propose justement d'utiliser une approche analytique pour prédire le dépôt obtenu par séchage d'un film de solution polymère en présence d'une hétérogénéité du flux d'évaporation. Cette approche, détaillée dans le chapitre 3, permet à la fois de simplifier le problème et de distinguer les rôles joués par la capillarité et la gravité notamment. Le bon accord obtenu entre expériences et théorie suggère qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte tous les ingrédients du modèle de Wedershoven *et al* pour décrire quantitativement la forme du dépôt.

Séchage avec flux d'air

Lorsque l'on fabrique un miroir sur une ligne de production, on applique de la peinture sur du verre et on la laisse sécher. Dans ce type de procédé industriel, le séchage est bien souvent l'étape qui prend le plus de temps, et qui par conséquent freine la production. Accélérer le séchage de films de fluides complexes est un enjeu essentiel pour certaines applications industrielles. Pour cela, l'une des techniques les plus répandues consiste à souffler de l'air sec à la surface du film.

Différentes techniques expérimentales ont été développées pour suivre le séchage en temps réel dans cette configuration. Certaines de ces techniques permettent de mesurer la composition du film en un point au cours du temps en utilisant de la spectroscopie Raman [51] ou de la spectroscopie infra-rouge [52]. La spectroscopie Raman a également été utilisée par Roger et Crassous pour mesurer la composition d'une dispersion de microgels le long d'un capillaire au bout duquel la solution est séchée [53]. Ces deux techniques requièrent une calibration préalable, ainsi que l'intégration du dispositif de spectroscopie au tunnel de séchage dans lequel on souffle l'air sur l'échantillon. On peut noter ici que certaines mesures faisant intervenir des rayons X ont été développées pour étudier notamment la cristallisation se mettant en place au cours du séchage de solutions de polymères semi-cristallins [54]. Li *et al.* ont utilisé une technique de SAXS (Small Angle X-ray Scattering) pour des suspensions colloïdales, technique adaptée à des systèmes amorphes, mais sans flux d'air [55].

Pour suivre le séchage en présence d'un flux d'air, on peut aussi effectuer des mesures gravimétriques. Bornhorst *et al.* utilisent une micro-balance à quartz pour étudier le séchage de solutions polymères ayant des épaisseurs initiales allant de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres [56]. Cependant, ces mesures de masse permettent uniquement de mesurer la fraction volumique moyenne dans tout l'échantillon, et ne tiennent donc pas compte des variations locales du flux d'évaporation dues à la présence du flux d'air. La taille de l'échantillon n'est d'ailleurs pas précisée.

Enfin, la dernière option pour le suivi du séchage que nous souhaitons mentionner consiste à mesurer directement l'épaisseur du film en un point. Pour cela, si le film est transparent et déposé sur une surface réfléchissante, on peut utiliser une technique d'interférométrie optique [57]. On envoie un faisceau laser à la surface de l'échantillon qui est réfléchi en partie à l'interface liquide/air et en partie par le substrat. Les deux faisceaux réfléchis interfèrent, et la mesure et l'analyse des franges d'interférences permettent de calculer l'épaisseur du film à l'endroit où le faisceau est réfléchi. Dans un autre article, Schmidt-Hansberg *et al.* disposent plusieurs de ces

réflectomètres au-dessus du film afin de mesurer l'épaisseur en plusieurs points [58]. Ils constatent alors que plus on avance selon la direction du flux d'air, plus l'épaisseur diminue lentement car le solvant s'évapore moins vite. Qualitativement, l'air qui arrive au bord du film liquide en x_0 est sec, puis il se charge progressivement en solvant à mesure qu'il passe au-dessus du film liquide. C'est pourquoi la vitesse d'évaporation diminue à mesure que x augmente.

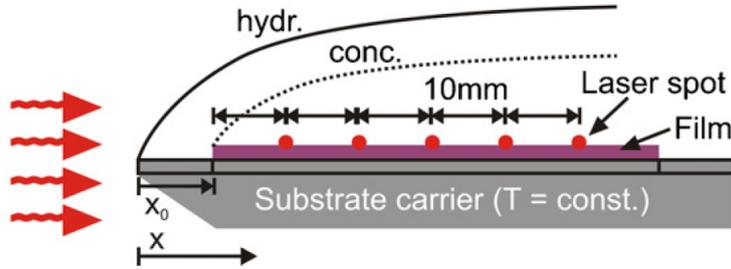


Figure 1.17 Schéma du séchage d'un film de solution polymère [58]. La position $x = 0$ correspond au bord de la plaque. Le bord du film mouillé se trouve en x_0 . La couche limite de diffusion de la quantité de mouvement (dite hydrodynamique) et la couche limite de diffusion de la vapeur (dite de concentration) sont représentées respectivement en trait plein et en pointillés. Les points rouges sont les endroits où l'épaisseur du film est mesurée par réflectométrie.

On rappelle ici que le séchage d'un film avec flux d'air peut être décrit à l'aide de 3 nombres adimensionnés comme précisé au paragraphe 1.1.3 : le nombre de Schmidt $Sc = \mu/D$, le nombre de Reynolds $Re(x) = ux/\mu$ et le nombre de Sherwood $Sh(x) = x/\lambda(x)$. Pour plus de détails sur la signification de ces différents nombres adimensionnés, on peut revenir au paragraphe 1.1.3.

Schmidt-Hansberg *et al.* tentent de développer un modèle qui permette de prédire quantitativement la vitesse d'évaporation en chaque point en fonction de la vitesse de l'air, en trouvant la relation qui relie ces trois nombres adimensionnés dans leur système. Ils considèrent une plaque déposée dans un écoulement d'air uniforme de vitesse u , dont le bord se trouve en $x = 0$. Un film liquide est déposé sur la plaque, son bord se trouve en $x = x_0$. Ameel *et al.* ont résolu théoriquement un problème thermique proche : une plaque dont le bord se trouve en $x = 0$ est placée dans un écoulement d'air uniforme, et cette plaque chauffe pour $x > x_0$. Schmidt-Hansberg *et al.* proposent donc de résoudre le problème du séchage d'un film qui les intéresse par analogie. Dans ce cas, la théorie prédit que les trois nombres sans dimensions sont reliés par l'équation suivante :

$$Sh(x) = 0.0332 \frac{Sc^{1/3} Re(x)^{1/2}}{\left[1 - (x_0/x)^{3/4}\right]^{1/3}} \quad (1.31)$$

Schmidt-Hansberg *et al.* comparent cette expression théorique avec les résultats obtenus à l'aide de leurs mesures de l'épaisseur en fonction de x (voir figure 1.18). Ils remarquent que les points expérimentaux ne sont pas tout à fait décrits par l'équation 1.31. Ils proposent d'utiliser une relation de même forme mais avec des exposants empiriques pour décrire l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds :

$$Sh(x) = 0.07919 \frac{Sc^{1/3} Re(x)^{0,7234}}{\left[1 - (x_0/x)^{3/4}\right]^{1/3}} \quad (1.32)$$

Cette expression sera réutilisée en 2019 par des chercheurs de la même équipe pour décrire

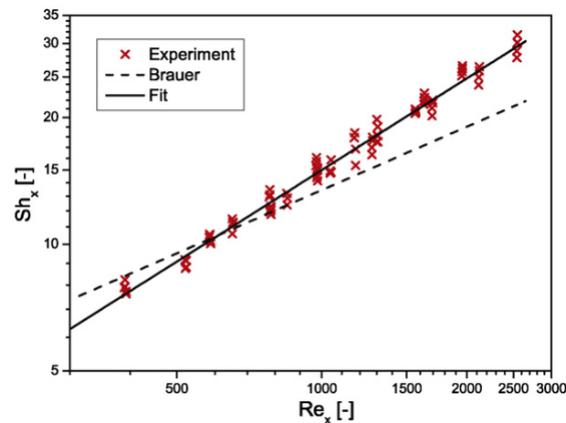


Figure 1.18 Evolution du nombre de Sherwood en fonction du nombre de Reynolds [58] : modèle théorique (pointillés), points expérimentaux (croix rouges) et ajustement des données expérimentales (trait plein).

de façon quantitative le séchage d'une suspension colloïdale de pervoskites [59]. Cependant, on peut s'interroger sur l'écart constaté entre les expériences et la théorie.

L'une des raisons qui pourrait expliquer cet écart est qu'il est difficile de développer un dispositif expérimental dans lequel le flux d'air est effectivement uniforme. Dans un article émanant toujours de cette même équipe et publié à la même époque que celui de Schmidt-Hansberg *et al.*, les auteurs simulent l'écoulement d'air autour de la plaque utilisée, avec la même géométrie que le système expérimental employé [60]. Ils montrent que le flux d'air n'est pas totalement uniforme car des recirculations d'air peuvent apparaître. Les auteurs soulignent l'importance de prêter un soin particulier à la géométrie pour le développement de nouveaux systèmes expérimentaux d'étude du séchage avec flux d'air.

Par ailleurs, l'effet de l'emploi d'un flux d'air au cours du séchage sur la forme finale du dépôt sec n'a, à ma connaissance, pas été étudié dans la littérature. Le séchage d'un film de solution polymère en présence d'un écoulement d'air est donc un sujet intéressant industriellement, mais dont la compréhension peut encore être améliorée.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'un corps pur à l'état liquide s'évapore dans l'air lorsque sa pression partielle dans la phase gazeuse est inférieure à sa pression de vapeur saturante. L'évaporation est généralement limitée par la vitesse à laquelle les molécules de vapeur sont transportées loin de l'interface. Ce transport peut être diffusif s'il y a des gradients de concentration de vapeur dans l'air, et le séchage peut être accéléré si des écoulements convectifs sont imposés ou se mettent en place naturellement. De plus, l'évaporation étant un processus endothermique, l'interface liquide refroidit au cours du séchage, et cela peut générer des écoulements.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés au séchage de suspensions colloïdales et de solutions polymères. Nous avons montré que la présence d'un soluté peut modifier la vitesse d'évaporation à cause des variations d'activité dans la phase liquide. L'évaporation peut également être ralentie par la formation d'une peau à la surface du liquide. La formation d'une peau est due à l'apparition de gradients verticaux de concentration en soluté dans le film au cours du séchage. Ces gradients apparaissent si le nombre de Péclet vertical est grand. Par ailleurs, des écoulements horizontaux peuvent se mettre en place lors du séchage d'un film ou d'une

goutte, notamment dans le cas où la vitesse d'évaporation n'est pas uniforme. Ces écoulements transportent le soluté, ce qui affecte la forme du dépôt final. Le cas du séchage de gouttes de suspensions colloïdales qui s'évaporent en régime diffusif a été très étudié dans la littérature. Cependant, certaines questions subsistent quant au séchage de films de solutions polymères.

On s'intéresse dans cette thèse au séchage de films de solutions polymères pour lesquels il n'y a ni instabilités ni gradient de composition vertical, mais dont la viscosité croît de plusieurs ordres de grandeurs au cours du temps. Dans ces systèmes, la présence d'hétérogénéités spatiales du flux d'évaporation induit une déformation de l'interface liquide/air, qui à son tour génère des écoulements capillaires ou gravitaires. Ces écoulements transportent le polymère, ce qui affecte la forme de la couche finale. Nous nous penchons sur deux cas dans lesquels il y a des hétérogénéités spatiales de la vitesse d'évaporation.

Dans un premier temps, nous imposons une hétérogénéité contrôlée de la vitesse d'évaporation en plaçant un masque juste au-dessus de l'interface liquide/air, et étudions le séchage du film en régime diffusif. La compétition entre la gravité et la capillarité dans ce système n'a pas été discutée dans la littérature. Seules des résolutions numériques ont été développées pour prédire la forme finale du dépôt dans des systèmes similaires. Nous développons au chapitre 3 une approche analytique du problème permettant de mieux comprendre la compétition entre les différents phénomènes physiques, tout en prédisant la forme finale du dépôt de façon quantitative.

Dans un second temps, nous nous intéressons au séchage d'un film en présence d'un flux d'air sec parallèle à la surface. Dans ce cas, l'air se charge en vapeur à mesure qu'il circule au-dessus de l'interface liquide, ce qui induit des variations spatiales du flux d'évaporation. Des techniques expérimentales ont été développées dans la littérature pour étudier ce type de système. Certaines de ces techniques sont limitées à une mesure en un point du film, et d'autres sont basées sur des méthodes optiques et ne fonctionnent que pour des films transparents. Nous avons développé une méthode de suivi du séchage en présence d'un flux d'air basée sur des mesures thermiques, qui est décrite au chapitre 3. Cette mesure s'adapte à tous les types de liquides, et permet de suivre le séchage dans toute une région du film. Par ailleurs, certaines questions relatives au séchage d'un film de solution polymère en présence d'un flux d'air persistent. Des modèles existent pour prédire la vitesse d'évaporation du film en un point à un instant donné, mais ne permettent pas d'obtenir un accord quantitatif avec les mesures expérimentales. L'une des raisons invoquées pour expliquer cet écart est la différence entre le profil de vitesse de l'air utilisé dans le calcul et le profil réel de l'écoulement d'air, qui est difficile à contrôler. Dans cette thèse, nous avons apporté un soin particulier au design du dispositif expérimental afin d'obtenir un écoulement le plus régulier possible, et développé un modèle permettant de calculer la vitesse d'évaporation dans notre système. Enfin, nous nous intéressons à l'impact de la présence du flux d'air sur la forme du dépôt sec, qui n'a pas été étudié dans la littérature.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre nous décrivons les méthodes expérimentales utilisées pour étudier le séchage de films de solutions polymère en présence d'hétérogénéités contrôlées du flux d'évaporation. Dans la première partie, nous décrivons les solutions polymères que nous avons utilisées ainsi que certaines de leurs propriétés physiques. Dans la seconde, nous décrivons la méthode employée pour déposer un film liquide. Enfin, nous présentons les deux dispositifs expérimentaux que nous avons mis au point pour étudier le séchage de ces films en présence d'hétérogénéités contrôlées de la vitesse d'évaporation, dans la troisième et la quatrième partie de ce chapitre. Dans un cas le film est séché en présence d'un masque d'évaporation, et dans l'autre il est séché en présence d'un flux d'air laminaire.

Sommaire du chapitre

2.1 Solutions polymères	30
2.1.1 Choix des polymères	30
2.1.2 Viscosité	31
2.1.3 Tension de surface	32
2.1.4 Mesures gravimétriques de vitesses d'évaporation	34
2.1.5 Coefficient de diffusion mutuelle dans une solution polymère	37
2.2 Etalement des films et mesures d'épaisseur de profils secs	38
2.3 Séchage d'un film en présence d'un masque d'évaporation	39
2.3.1 Dispositif expérimental et séchage des films	40
2.3.2 Mesures de l'épaisseur des profils secs	40
2.4 Séchage d'un film en présence d'un flux d'air laminaire	42
2.4.1 Design et fabrication de la soufflerie	42
2.4.2 Séchage d'un film et suivi du séchage par des mesures thermiques	45
2.4.3 Calibration thermique du système	47
2.4.4 Mesure du profil d'épaisseur du dépôt sec	51

2.1 Solutions polymères

Dans cette partie nous décrivons les solutions polymères choisies ainsi que certaines de leurs propriétés physiques. Nous nous intéressons à l'évolution de la viscosité et de la tension de surface de ces solutions en fonction de la fraction volumique en polymère, car ces grandeurs interviennent dans les écoulements qui se mettent en place à l'intérieur du film. Enfin, nous présentons les résultats de nos mesures de la vitesse moyenne d'évaporation, effectuées à l'aide de mesures de masse.

2.1.1 Choix des polymères

Dans nos expériences nous étudions le séchage de films de solutions polymères. Lors du séchage, la composition de la solution évolue puisque seul le solvant s'évapore. Dans nos expériences, nous avons souhaité utiliser des polymères qui sont amorphes, pour éviter des changements de forme éventuellement induits par cristallisation, et dont la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante, afin d'obtenir un dépôt sec solide. Nous souhaitons également éviter les éventuels problèmes de démixion dus aux variations de concentration en solvant lors du séchage. Il nous fallait donc choisir des systèmes pour lesquels le polymère et le solvant sont miscibles en toutes proportions, et pour lesquels la température de transition vitreuse du polymère pur est inférieure à la température ambiante. De cette façon, la solution passe d'un état liquide où elle peut s'écouler à un état vitreux de viscosité infinie lorsque la quantité de solvant diminue à cause du séchage. On appelle φ_g la fraction volumique en polymère au-delà de laquelle le polymère est vitreux.

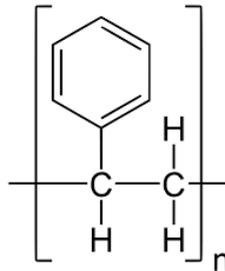


Figure 2.1 Formule chimique d'une molécule de polystyrène. La longueur de la chaîne dépend des paramètres de synthèse.

Dans les expériences de séchage d'un film en présence d'un masque d'évaporation, nous utilisons des solutions de polystyrène dans le toluène. Le polystyrène utilisé (Sigma-Aldrich) a une masse molaire M_w de $190\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La formule chimique du polystyrène est représentée sur la figure 2.1. D'après Rauch *et al.* [61], on peut calculer la température de transition vitreuse T_g d'une solution de polystyrène dans le toluène en utilisant l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_p}{T_g^P} + \frac{1 - w_p}{T_g^S} \quad (2.1)$$

Avec w_p la fraction massique en polymère, T_g^P la température de transition vitreuse du polymère pur et T_g^S la température de transition vitreuse du solvant pur. Dans cet article, les auteurs précisent que l'on peut prendre $T_g^S = 117\text{ K}$ pour le toluène pur et $T_g^P \simeq 363\text{ K}$ pour le polystyrène, sachant que cette valeur correspond à une masse molaire de polystyrène de $10\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et que la valeur précise de T_g^P dépend peu de la masse molaire. Nous utilisons l'équation 2.1 pour évaluer la fraction massique $w_{p,g}$ correspondant à une température de transition vitreuse égale

à la température ambiante ($T_g = 293$ K), et nous en déduisons φ_g en utilisant la densité du toluène ainsi que celle du polystyrène (respectivement 0.867 et 1.04). On trouve alors $\varphi_g = 0.86$ à température ambiante.

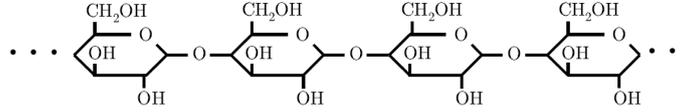


Figure 2.2 Formule chimique d'une molécule de maltodextrine. Ces molécules sont obtenues en hydrolysant des chaînes d'amidons. La longueur de la chaîne dépend du degré d'hydrolyse.

Dans les expériences de séchage d'un film en présence d'un flux d'air laminaire, nous utilisons des solutions de maltodextrine dans l'eau. Nous avons choisi un système aqueux car ces expériences ne pouvaient pas être réalisées sous sorbonne dans notre laboratoire. La formule chimique d'une molécule de maltodextrine est représentée sur la figure 2.2. Ce polymère est obtenu en hydrolysant de l'amidon. La masse molaire moyenne du polymère dépend du degré d'hydrolyse de l'amidon. Nous utilisons de la maltodextrine de masse molaire $M = 343000 \text{ g.mol}^{-1}$ (Glucidex 2, Roquette). Avaltroni *et al.* [62] ont montré que les valeurs expérimentales de température de transition vitreuses de solutions de maltodextrines dans l'eau sont bien décrites par le modèle de Couchman et Karasz basé sur l'entropie [63] :

$$T_g = \frac{(1 - w_p) \Delta C_p^S T_g^S + w_p \Delta C_p^P T_g^P}{(1 - w_p) \Delta C_p^S + w_p \Delta C_p^P} \quad (2.2)$$

Avec ΔC_p la variation de la capacité thermique massique d'un composé au cours de la transition vitreuse. Les valeurs données par Avaltroni *et al.* pour l'eau sont $\Delta C_p^S = 1.92 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $T_g^S = 134 \text{ K}$, et celles données pour la maltodextrine de masse molaire $M = 343000 \text{ g.mol}^{-1}$ sont $\Delta C_p^P = 0.4 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $T_g^P = 453 \text{ K}$. On peut alors calculer la fraction volumique de transition vitreuse à température ambiante de la même façon que pour le toluène. On trouve $\varphi_g = 0.76$.

Une fois les solutions choisies, il nous faut caractériser les propriétés susceptibles d'influencer les écoulements ainsi que le séchage : la viscosité, la tension de surface ainsi que la vitesse d'évaporation.

2.1.2 Viscosité

On s'intéresse ici à la viscosité des solutions polymère que nous utilisons dans nos expériences pour étudier les effets d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation sur le séchage de films. Ces hétérogénéités de vitesse d'évaporation déforment l'interface liquide/air, ce qui entraîne des écoulements à l'intérieur du film liquide. Pour bien comprendre ces écoulements, il est nécessaire de connaître l'évolution de la viscosité η de nos solutions en fonction de la fraction volumique φ en polymère.

L'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en polymère est représentée sur la figure 2.3 pour les solutions de polystyrène dans le toluène (a) et pour les solutions de maltodextrine dans l'eau (b). Les valeurs mesurées à l'aide d'un rhéomètre (Anton Paar MCR 92) sont représentées par des carrés verts.

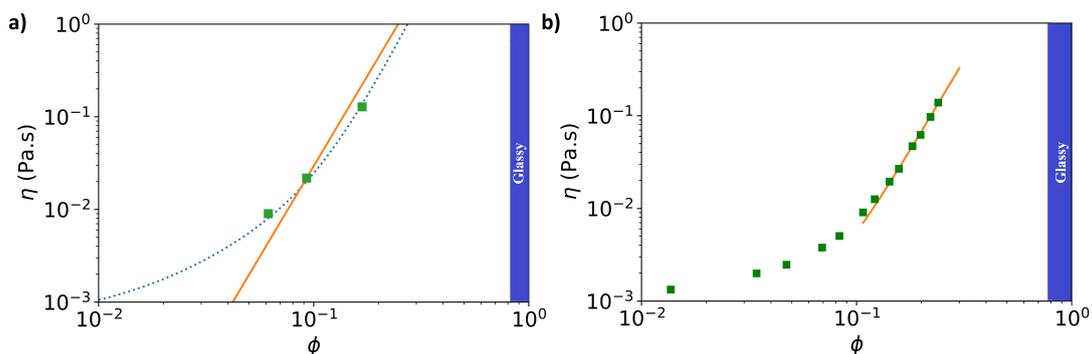


Figure 2.3 Viscosité de solutions du polystyrène utilisé dans le toluène (a) et de solutions de maltodextrine dans l'eau (b) en fonction de la fraction volumique φ en polymère. Les carrés verts représentent les points expérimentaux, la courbe en tirets bleus correspond à la loi empirique de Kulicke et Kniewske [64] et les courbes oranges représentent le modèle pour les polymères en bon solvant en régime semi-dilué et enchevêtré [65].

Dans le cas des solutions de polystyrène dans le toluène, l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique est bien décrite dans la littérature. Kulicke et Kniewske [64] ont établi une loi empirique à partir de mesures permettant de décrire la viscosité en fonction de la fraction volumique et de la masse molaire du polystyrène utilisé. La courbe correspondant à la fraction volumique que nous avons utilisée est représentée en tirets bleus sur la figure 2.3 (a). On constate que ce modèle décrit bien la viscosité de nos solutions pour trois fractions volumiques proches de celles utilisées dans nos expériences.

Les solutions utilisées dans le cas de nos expériences de séchage ont des fractions volumiques initiales en polymère comprises entre $\varphi_0 = 0.06$ et $\varphi_0 = 0.17$, et les solutions dont la viscosité est mesurée ici ont des fractions volumiques en polymère égales à 0.06, 0.09 et 0.17. Dans cette gamme de viscosité, il est également possible de décrire l'évolution de $\eta(\varphi)$ en utilisant le modèle correspondant aux solutions polymère en bon solvant en régime semi-dilué et enchevêtré présenté dans l'ouvrage de Colby et Rubinstein [65]. Dans ce cas, on a $\eta(\varphi) \sim \varphi^\nu$, avec $\nu = 3.9$. On prend donc $\eta(\varphi) = \eta_{ref}(\varphi/\varphi_{ref})^\nu$, avec une fraction volumique de référence $\varphi_{ref} = 0.09$, et $\eta_{ref} = 22$ mPa.s la valeur de viscosité mesurée pour cette fraction volumique. On voit sur le graphique que ce modèle suffit à décrire la viscosité aux fractions volumiques qui nous intéressent.

Je remarque ici que ces modèles ne tiennent pas compte de la divergence de la viscosité à l'approche de la fraction volumique de transition vitreuse. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 2.1.4.

Dans le cas des solutions de maltodextrine dans l'eau, le modèle correspondant aux solutions polymère en bon solvant en régime semi-dilué et enchevêtré est aussi représenté par la courbe orange. On voit que ce modèle permet de bien décrire la viscosité de nos solutions pour $\varphi > 0.11$ environ. Dans les expériences de séchage en présence d'un flux d'air laminaire, nous utilisons toujours la même fraction volumique initiale $\varphi_0 = 0.14$, ce qui correspond à une viscosité initiale η_0 de 19 mPa.s.

2.1.3 Tension de surface

La mesure de la tension de surface des solutions polymères en fonction de φ nous permettra par la suite de quantifier les écoulements capillaires qui se mettent en place dans le film liquide au cours du séchage. Nous pourrions également utiliser ces mesures pour évaluer l'importance

d'éventuels effets Marangoni solutaux.

Pour mesurer la tension de surface de nos solutions, nous avons utilisé un tensiomètre à bulle montante (Teclis). Nous avons privilégié un tensiomètre à bulle montante plutôt qu'à goutte pendante afin que les mesures ne soient pas affectées par l'évaporation de nos solvants (en particulier dans le cas du toluène, qui s'évapore plus vite que l'eau).

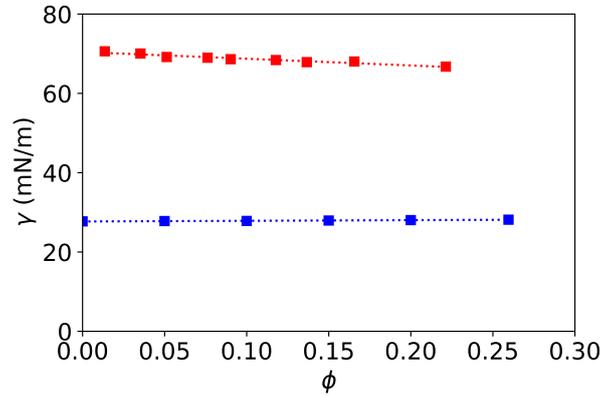


Figure 2.4 Tension de surface de solutions de polystyrène dans le toluène (bleu) et de solutions de maltodextrine dans l'eau (rouge) en fonction de la fraction volumique φ en polymère. Les carrés représentent les point expérimentaux, et les droites en pointillés sont des fonctions affines ajustées aux données.

Les résultats de nos mesures de tension de surface sont représentés par des carrés sur la figure 2.4. Dans le cas des solutions polystyrène/toluène (carrés bleus), nous trouvons que la tension de surface γ augmente légèrement avec la fraction volumique en polymère φ , ce qui est en accord avec la littérature [66]. Dans la gamme de valeurs de φ investiguée, cette augmentation est linéaire. On peut alors exprimer la tension de surface selon l'expression suivante :

$$(\gamma(\varphi) - \gamma_0) / \gamma_0 = \Gamma\varphi \quad (2.3)$$

Avec γ_0 la tension de surface du solvant pur et $\Gamma = 0.06$. Cette droite est représentée par des pointillés bleus sur le graphe. Puisque la variation de la tension de surface en fonction de φ est très faible, nous considérons dans notre analyse du chapitre 3 que la tension de surface des solutions polystyrène/toluène reste constante au cours du séchage, avec $\gamma = \gamma_0 = 27.9 \text{ mN.m}^{-1}$. Dans ce chapitre, nous discuterons également de l'éventuelle présence d'effets Marangoni.

Dans le cas des solutions eau/maltodextrines (carrés rouges), on observe une diminution de la tension de surface en fonction de la fraction volumique en polymère. Là encore, on observe que les points sont alignés dans le domaine de concentration où nous avons effectué les mesures, et on peut ajuster l'équation 2.3 à nos données. On trouve $\gamma_0 = 70 \text{ mN.m}^{-1}$, ce qui est assez proche de la valeur communément admise pour la tension de surface de l'eau à température ambiante, qui est de 72 mN.m^{-1} . La variation de tension de surface en fonction de φ est plus importante que dans le cas des solutions polystyrène/toluène, puisque pour les solutions eau/maltodextrines on trouve $\Gamma = -0.24$. Le risque d'observer des effets Marangoni avec ces solutions aqueuses est donc plus important que dans le cas des solutions polystyrène/toluène. Nous avons tout de même choisi de travailler avec ce système dans le cas du séchage en présence d'un flux d'air laminaire, notamment pour des raisons de toxicité car il n'était pas possible de réaliser cette expérience sous sorbonne. Dans le chapitre 4, nous utilisons la même composition initiale de la solution pour toutes nos expériences de séchage en présence d'un flux d'air laminaire : $\varphi_0 = 0.14$.

D'après l'équation 2.3 et les valeurs de γ_0 et Γ que nous avons obtenues, cela correspond à $\gamma(\varphi_0) = 68 \text{ mN.m}^{-1}$. C'est cette valeur que nous utilisons dans nos modèles.

On remarque ici que nous n'avons pas mesuré les tensions de surface de nos solutions pour des valeurs de φ supérieures à 0.25, alors que nous étudions le séchage dans son intégralité. Outre les difficultés expérimentales à mesurer des tensions de surface pour des liquides très visqueux, ces mesures ne sont pas utiles pour les modèles que nous développons dans cette thèse. En effet, nous considérons dans les chapitres 3 et 4 que les écoulements qui transportent le plus de polymère lors du séchage sont ceux qui se mettent en place lorsque la concentration en polymère est encore relativement faible. Une fois que le séchage est plus avancé et la concentration en polymère plus importante, les écoulements sont freinés par l'augmentation de la viscosité.

2.1.4 Mesures gravimétriques de vitesses d'évaporation

Pour étudier nos systèmes, il nous faut pouvoir estimer la vitesse d'évaporation du solvant ainsi que la fraction volumique en polymère à la fin du séchage (il peut rester du solvant piégé dans la couche). Pour cela, nous avons effectué des mesures de masse. Le principe de l'expérience est simple : on étale un film liquide sur une plaque de verre de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, puis on le pose sur une balance et on mesure la masse au cours du temps. On dispose des parois (carton plume) autour de l'échantillon, ainsi qu'un tissu alvéolé - une moustiquaire standard - au-dessus, afin de protéger l'échantillon des courants d'airs de la pièce. Cela permet d'étudier le séchage en régime diffusif et non convectif. On utilise un tissu alvéolé afin de réduire les courants d'air tout en permettant au solvant d'être évacué. Si on fermait la boîte, l'air autour de l'échantillon pourrait se concentrer en solvant au cours de l'évaporation, ce qui modifierait la vitesse d'évaporation.

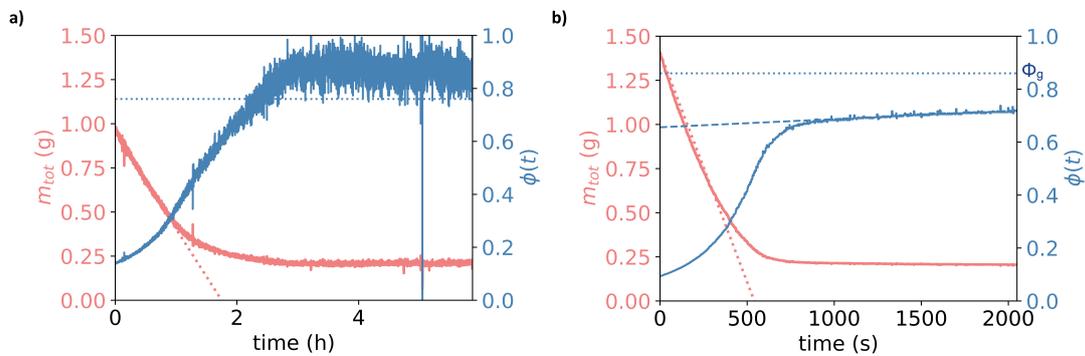


Figure 2.5 Evolution de la masse (rose) et de la fraction volumique (bleu) au cours du temps pour un film de solution polymère (solutions eau/maltodextrine sur la figure (a) et solutions polystyrène/toluène sur la figure (b)). Les courbes pleines représentent les données expérimentales. Les courbes en pointillés roses représentent l'évolution de la masse dans le cas où la vitesse d'évaporation serait constante et égale à la vitesse d'évaporation initiale. Les pointillés bleus indiquent la valeur théorique de φ_g . Sur la figure de droite, les tirets bleus représentent un ajustement de $\varphi(t)$ par une fonction affine à la fin du séchage.

Sur la figure 2.5, on peut voir les courbes de masse en fonction du temps en trait plein rose, pour un film de solution eau/maltodextrine (a) et pour un film de solution polystyrène/toluène (b). Au vu de la taille de la plaque, l'épaisseur moyenne des films au début du séchage est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$. On peut observer que les deux courbes ont des allures similaires, même si la solution de polystyrène dans le toluène sèche beaucoup plus vite que la solutions de maltodextrine

dans l'eau (en une dizaine de minutes pour la première contre quelques heures pour la seconde). Dans les deux cas, on observe une décroissance linéaire de la masse au cours du temps au début du séchage, puis le film sèche de moins en moins vite. Les droites qui correspondent à la décroissance linéaire du début sont représentées par des pointillés roses. Pour les solutions polystyrène/toluène, les vitesses d'évaporation que nous avons mesurées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Toussaint *et al.* [67]. On rappelle qu'en régime diffusif la vitesse d'évaporation vérifie l'équation suivante (qui est la même que l'équation 1.23 du chapitre 1) :

$$\dot{e} = \frac{D_v}{\rho\lambda} \left(c_{sat} a_1^L(\varphi_{surf}) - c_\infty \right) \quad (2.4)$$

Avec D_v le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air, λ l'épaisseur de la couche limite, ρ la densité du liquide, a_1^L l'activité du solvant dans la phase liquide, φ_{surf} la fraction volumique en polymère à la surface du liquide et c_∞ la concentration en vapeur loin de l'interface. Au début du séchage, les solutions sont suffisamment diluées pour que l'activité du solvant dans la phase liquide soit égale à 1, c'est pourquoi la vitesse d'évaporation est constante au début. Les paramètres permettant de calculer la vitesse d'évaporation sont rassemblés dans le tableau 2.1. Les valeurs de D_v proviennent de la littérature [68, 69]. Les valeurs de c_{sat} sont calculées à partir des valeurs de p_{sat} à 25°C trouvées dans la littérature [70, 71]. Lors des mesures, le taux d'humidité dans l'air était de 50%, donc pour la vapeur d'eau on a $c_\infty = 0.5c_{sat}$, alors que la concentration en toluène loin de l'interface est nulle.

Table 2.1 Paramètres de calcul de la vitesse d'évaporation

	Maltodextrine / Eau	Polystyrène / Toluène
D_v	$2.6 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8.1 \times 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
c_{sat}	$2.3 \times 10^{-1} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$1.4 \times 10^{-1} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
c_∞	$0.5c_{sat}$	0
λ	2 cm	4 mm
χ	0.5	0.4

Avec toutes ces données, on peut ajuster la courbe de $m(t)$ dans le régime linéaire pour trouver la valeur de λ . Dans le cas de la solution eau/maltodextrine, on trouve que λ vaut environ 2 cm, ce qui correspond à peu près à la distance entre le film et le tissu placé au-dessus. On s'attendrait à trouver la même valeur pour la solution polystyrène/toluène, mais on trouve $\lambda = 4$ mm dans ce cas. La différence entre les deux mesures est que, dans le cas du toluène, la balance est placée sous une sorbonne. Il est possible que malgré nos précautions, les importants flux d'air qui circulent sous la sorbonne influencent le séchage du film. Il aurait fallu refaire la mesure avec la solution aqueuse sous hotte pour vérifier cette hypothèse. En tout cas, le dispositif utilisé pour étudier le séchage sous un masque d'évaporation est placé sous la même sorbonne, donc la vitesse d'évaporation mesurée ici pour la solution polystyrène/toluène peut être utilisée dans le chapitre 3.

Les variations de la masse en fonction du temps peuvent aussi être utilisées pour évaluer la fraction volumique en polymère φ_{end} à la fin du séchage. Comme nous connaissons la fraction volumique initiale φ_0 dans les deux cas et que seul le solvant s'évapore, on peut calculer la fraction volumique moyenne au cours du temps. Il s'agit d'une moyenne sur toute la plaque, mais aussi dans l'épaisseur. Les courbes expérimentales de fraction volumique sont représentées en trait plein bleu sur la figure 2.5. Dans les deux cas, la fraction volumique de transition vitreuse φ_g , calculée au paragraphe 2.1.1, est indiquée par les pointillés bleus.

Dans le cas de la solution eau/maltodextrine, on voit que même si le signal est assez bruité, la fraction volumique en polymère n'évolue plus à la fin du séchage. On calcule la moyenne et

l'écart-type de la courbe pour $t > 4$ h, et on en déduit $\varphi_{end} = 0.85 \pm 0.05$. L'incertitude sur φ_{end} est utilisée pour calculer l'incertitude sur l'épaisseur initiale h_0 , puisque h_0 est évalué à partir de mesures d'épaisseur sur le dépôt sec. Nous reviendrons sur la détermination de h_0 aux paragraphes 2.3.2 et 2.4.4.

Dans le cas de la solution polystyrène/toluène, on voit que la fraction volumique en polymère continue à augmenter doucement aux temps longs ($t > 1000$ s). On approxime $\varphi(t)$ par une droite dans cette zone (tirets bleus). Les mesures d'épaisseur du film sec étant effectuées entre 30 minutes et trois heures après l'étalement du film, on en déduit que $\varphi_{end} = 0.86 \pm 0.14$.

Enfin, ces mesures de masses peuvent être utilisées pour montrer qu'il n'y a pas de gradient de concentration vertical dans nos systèmes, et donc pas de risque de formation d'une peau. Pour cela, on rappelle l'expression permettant de calculer l'activité du solvant dans la phase liquide en fonction du paramètre de Flory (même équation que la 1.22) :

$$a_1^L(\varphi) = (1 - \varphi)e^{\varphi + \chi\varphi^2} \quad (2.5)$$

Les valeurs du paramètre de Flory pour nos solutions sont indiquées dans le tableau 2.1. Ces valeurs sont issues de la littérature [72, 73].

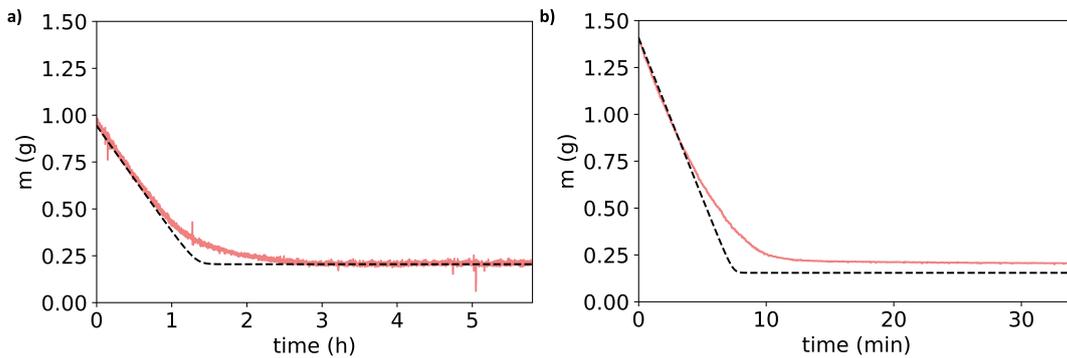


Figure 2.6 Evolution de la masse d'un film de solution polymère au cours du temps. Les courbes roses correspondent aux mesures et les tirets noirs correspondent aux courbes théoriques calculées à l'aide des équations 2.4 et 2.5.

Si on connaît la fraction volumique initiale ainsi que la masse initiale de l'échantillon, on peut calculer l'évolution de la fraction volumique en fonction du temps en utilisant les équations 2.4 et 2.5, en supposant que la fraction volumique à la surface est égale à la fraction volumique moyenne. Les courbes ainsi calculées avec les paramètres répertoriés dans le tableau sont tracées en tirets noirs sur la figure 2.6 et comparées aux mesures (courbes roses). On voit que ces courbes théoriques prédisent correctement l'évolution de la masse au cours du temps. Sachant que dans ce calcul, nous avons supposé implicitement que l'activité du solvant à la surface est égale à sa valeur dans le volume, nous pouvons en conclure qu'il n'y a pas de gradient de concentration sur l'épaisseur dans ces films. Il n'y a donc pas de possibilité de former une peau si la vitesse d'évaporation est proche de celle que nous avons mesurée, ce qui est le cas pour nos films séchés en présence d'un masque d'évaporation. Pour les films séchés en présence d'un flux d'air, il y a toujours un risque d'apparition d'un gradient de φ vertical car la vitesse d'évaporation de l'eau est environ dix fois plus grande que celle mesurée ici. Nous en discuterons au chapitre 4.

2.1.5 Coefficient de diffusion mutuelle dans une solution polymère

Pour vérifier qu'il n'y a pas d'apparition d'un gradient de concentration vertical, on peut également calculer le nombre de Péclet pour l'évaporation comme au chapitre 1 :

$$Pe = \frac{h_0 \dot{e}}{D_p} \quad (2.6)$$

Où D_p est le coefficient de diffusion mutuelle du polymère et du solvant. On s'intéresse ici à l'évolution de D_p en fonction de la fraction volumique en polymère dans les solutions utilisées.

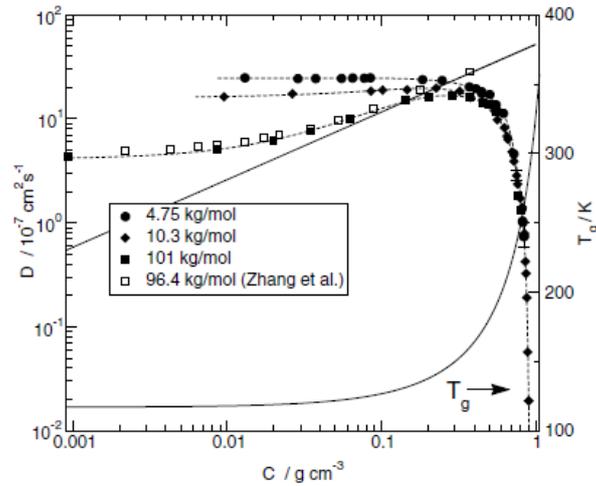


Figure 2.7 Evolution du coefficient de diffusion du polystyrène dans des solutions polystyrène/toluène, en fonction de la concentration massique en polymère [61]. Les différents symboles correspondent aux points expérimentaux pour des polystyrènes de différentes masses molaires.

Roch et Kohler [61] ont mesuré le coefficient de diffusion du polystyrène dans le toluène en fonction de la concentration massique en polymère, pour différentes masses molaires de polystyrène. Leurs résultats sont présentés sur la figure 2.7. Pour obtenir les résultats présentés au chapitre 3, nous avons utilisé des fractions volumiques initiales φ_0 comprises entre 0.06 et 0.16, ce qui correspond à des concentrations massiques en polymère comprises entre 0.05 g.cm^{-3} et 0.14 g.cm^{-3} . Sachant que nous avons utilisé du polystyrène de masse molaire $M = 192 \text{ kg.mol}^{-1}$, on estime que le coefficient de diffusion du polymère dans nos solutions est de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. On remarque sur le graphe que dans cette gamme de concentration le coefficient de diffusion dépend assez peu de la masse molaire du polymère.

Dupas *et al.* [74] ont quant à eux mesuré le coefficient de diffusion de la maltodextrine dans l'eau, pour une maltodextrine de masse molaire $M = 2500 \text{ g.mol}^{-1}$. La valeur de φ_0 utilisée pour calculer les résultats présentés dans le chapitre 4 est $\varphi_0 = 0.14$. D'après nos mesures de viscosité du paragraphe 2.1.2, le polymère se trouve alors en régime semi-dilué et enchevêtré. Dans ce régime, on s'attend à ce que le coefficient de diffusion dépende peu de la masse molaire du polymère [65]. Par conséquent, même si nous avons utilisé une maltodextrine de masse molaire $M = 343\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, nous pouvons utiliser la figure 2.8 pour estimer le coefficient de diffusion D_p . On trouve que comme pour les solutions de polystyrène dans le toluène, D_p est de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Nous pouvons donc maintenant calculer le nombre de Péclet associé à l'évaporation d'après l'équation 2.6. D'après les mesures de masse, la vitesse d'évaporation du toluène dans nos sys-

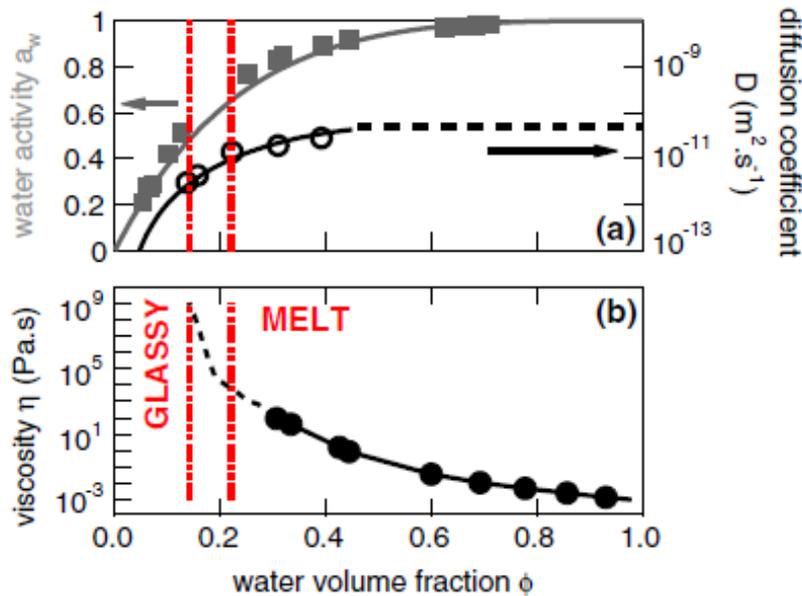


Figure 2.8 Evolution du coefficient de diffusion de la maltodextrine dans des solutions maltodextrine/eau, en fonction de la fraction volumique en polymère [74]. Ces mesures sont effectuées avec de la maltodextrine de masse molaire $M = 2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

tèmes est de l'ordre de $3 \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous l'expliquerons au chapitre 4, mais la vitesse d'évaporation de l'eau dans la soufflerie que nous avons développée pour étudier le séchage en présence d'un flux d'air laminaire est du même ordre de grandeur. Le nombre de Péclet est donc de l'ordre de 0.3 pour un film ayant une épaisseur initiale de l'ordre de $100 \mu\text{m}$. Si on s'en tient au critère de Okuzono *et al.* [33] discuté au chapitre 1, il ne devrait pas y avoir d'effet de peau dans nos systèmes. Cependant, comme je l'ai déjà fait remarquer au chapitre 1, ce critère n'a pas été vérifié expérimentalement.

Dans cette partie, nous avons décrit les solutions que nous utilisons pour étudier le séchage de films de solutions polymères, ainsi que les propriétés nécessaires à l'étude des écoulements qui se mettent en place lors du séchage : viscosité, tension de surface, vitesse d'évaporation et coefficient de diffusion. Entre l'étape de préparation de la solution et l'étape de séchage, il faut étaler le film. La technique utilisée pour étaler des films de solutions polymère est décrite dans la partie suivante.

2.2 Etalement des films et mesures d'épaisseur de profils secs

Dans cette partie, nous décrivons la méthode que nous avons employée pour étaler des films de solution polymère.

Pour étaler les films, nous utilisons des barres de Mayer de la marque BYK, qui sont des tiges filetées. La technique de dépôt que nous utilisons est représentée sur le schéma de la figure 2.9. Nous disposons d'un support en verre sur lequel on place trois plaques de verre préalablement lavées et séchées. Celle sur laquelle on souhaite déposer un film d'épaisseur initiale uniforme se trouve au milieu. Les épaisseurs des cales du support sont ajustées de telle sorte que la surface des trois plaques de verre se situe à la même hauteur que les bords du support. Sur la première plaque de verre, on dépose du liquide à l'aide d'une pipette pasteur. Ensuite, on tire la barre de Mayer en la maintenant en contact avec le support et les plaques de verre, de façon à la faire

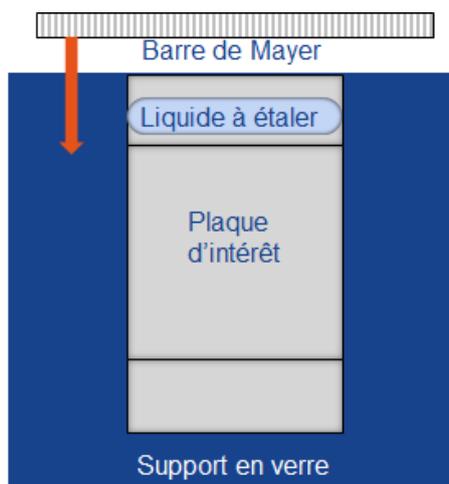


Figure 2.9 Schéma de la technique de dépôt utilisée pour étaler nos films.

passer au-dessus de la plaque où il y a du liquide, puis au-dessus des deux autres. On dépose ainsi du liquide sur les trois plaques. Le surplus de liquide se retrouve sur la troisième, et on obtient une épaisseur assez uniforme sur la plaque du centre.

Plus le filetage est resserré, moins il y a de liquide qui passe entre les sillons et plus l'épaisseur du film déposé est petite. Il y a une épaisseur de film indiquée sur chacune des tiges (allant de $25\ \mu\text{m}$ à $200\ \mu\text{m}$), mais l'épaisseur déposée dépend en pratique de la viscosité du liquide.

Avec cette technique, et en utilisant différentes tiges, nous sommes parvenus à déposer des films de solution polystyrène/toluène ayant des épaisseurs initiales comprises entre $47\ \mu\text{m}$ et $160\ \mu\text{m}$. Les solutions utilisées avaient des viscosités initiales allant de $9\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ à $128\ \text{mPa}\cdot\text{s}$. Pour ce qui est de la solution eau/maltodextrines, nous avons toujours utilisé la même viscosité initiale de $19\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, et nous avons obtenu des films ayant des épaisseurs initiales comprises entre $15\ \mu\text{m}$ et $130\ \mu\text{m}$. Je note ici que pour les films polystyrène/toluène, on peut aussi obtenir des épaisseurs plus petites que $47\ \mu\text{m}$, mais dans ce cas le film sèche très vite à atmosphère ambiante et nous n'avons pas le temps d'imposer des hétérogénéités de vitesse d'évaporation.

L'épaisseur initiale est simplement calculée à partir de l'épaisseur moyenne du dépôt sec \bar{h}_f et de la fraction volumique finale φ_{end} déterminée au paragraphe précédent :

$$h_0 = \frac{\varphi_0}{\varphi_{end}} \bar{h}_f \quad (2.7)$$

Je reviendrai plus en détail sur la mesure de \bar{h}_f aux paragraphes 2.3.2 et 2.4.4.

2.3 Séchage d'un film en présence d'un masque d'évaporation

Je présente dans cette partie le premier dispositif expérimental que nous avons développé pour étudier le séchage de films de solutions polymère. Le film est ici séché en présence d'un masque d'évaporation. Ce masque est placé très près de la surface de façon à saturer rapidement en solvant l'air compris entre la surface du liquide et le masque. Ainsi, on réduit la vitesse d'évaporation dans la zone masquée par rapport à la vitesse d'évaporation dans la zone non masquée. Je décris dans cette partie le montage expérimental ainsi que le protocole de mesure des dépôts secs. L'analyse théorique de ce système et les résultats expérimentaux sont exposés et discutés au chapitre 3.

2.3.1 Dispositif expérimental et séchage des films

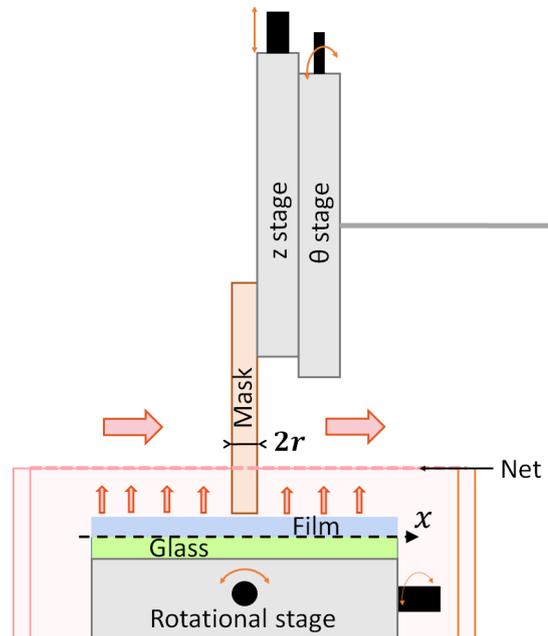


Figure 2.10 Schéma du montage expérimental. La plaque de verre sur laquelle le film liquide a été étalé est placée sur un substrat horizontal, dans une enceinte couverte d'un tissu alvéolé pour protéger l'échantillon des courants d'air. Le masque d'évaporation, qui a la forme d'un parallépipède, est placé 0.5 mm au-dessus de la surface du verre.

Pour étudier le séchage de films de solutions polymères en présence d'un masque d'évaporation, on utilise des solutions polystyrène/toluène dont les propriétés sont décrites dans la partie 2.1. Le film est étalé sur une plaque de verre de 10 cm × 10 cm en utilisant la méthode décrite dans la partie 2.2. Une fois le film étalé, la plaque de verre est placée sur une platine de rotation à deux axes, qui a été préalablement réglée de façon à ce que la surface de la plaque de verre soit bien horizontale (avec une précision de 0.05°). Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 2.11. Compte tenu de la toxicité du toluène, les expériences sont réalisées sous sorbonne. Les parois et le tissu alvéolé disposés respectivement autour et au-dessus de l'échantillon permettent de réduire les courants d'air autour du film sans bloquer l'évaporation. La distance entre la surface du film et le tissu est d'environ 2 cm.

Le masque est un parallépipède en PMMA, de largeur 4.5 mm selon l'axe x défini sur le schéma, et de longueur 100 mm dans la direction perpendiculaire au plan de la figure. Une fois la plaque de verre placée sur la platine de rotation, le masque est approché à 0.5 mm de la surface du verre en utilisant une platine de translation selon l'axe vertical. Pour que le masque puisse bloquer efficacement l'évaporation, il faut que cette distance soit plus petite que l'épaisseur de la couche limite de diffusion du solvant, que nous avons estimée à 4 mm au paragraphe 2.1.4. La platine de rotation θ permet de s'assurer que le masque est bien parallèle à la plaque de verre.

2.3.2 Mesures de l'épaisseur des profils secs

Une fois les films secs, nous mesurons leur épaisseur à l'aide d'un profilomètre à interférométrie optique de la marque Zygo. Cet appareil permet de mesurer les variations de hauteur sur une surface avec une précision de l'ordre du nanomètre. Il faut pour cela que la surface réfléchisse

en partie la lumière. Cet appareil fonctionne un peu comme un interféromètre de Michelson en lumière blanche. Un faisceau de lumière blanche est émis à l'intérieur du profilomètre, puis se divise en deux. Une partie est réfléchiée par un miroir situé dans l'objectif optique, et une autre est envoyée et réfléchiée à la surface de l'échantillon. Ces deux faisceaux interfèrent une fois revenus à l'intérieur de l'appareil. L'objectif est translaté selon l'axe z , et différentes franges défilent alors. Ces franges sont analysées par le logiciel pour calculer la hauteur en chaque point. Cet appareil permet de mesurer les variations de hauteur sur une surface de l'ordre de 1.7 cm^2 avec une précision de l'ordre du nanomètre. Un balayage en x et y peut être effectué pour scanner une surface plus grande. Avec cet appareil, on peut mesurer le profil d'épaisseur sur une plaque de $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ en cinq minutes environ.

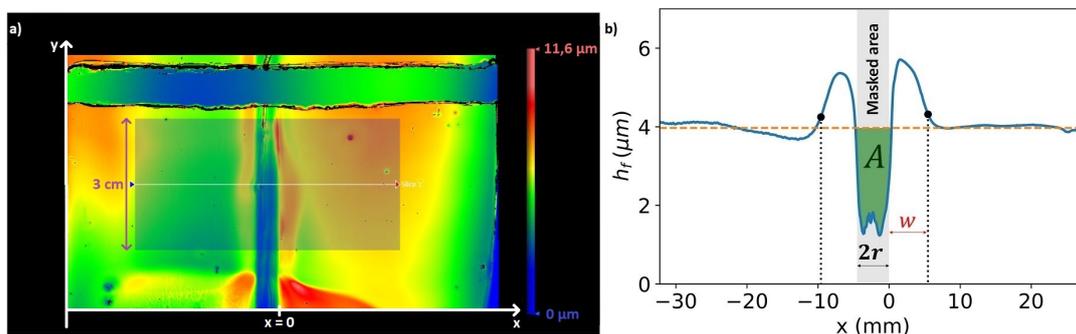


Figure 2.11 Mesure de la topographie d'une couche de polystyrène obtenue en laissant sécher un film de solution polystyrène/toluène sous un masque d'évaporation. (a) Profil 3D obtenu avec le profilomètre à interférométrie optique (données brutes). On voit au centre un creux parallèle à l'axe y dû à la présence du masque d'évaporation lors du séchage. On voit aussi, parallèle à l'axe x , la zone servant de référence où on a enlevé le polymère. (b) Profil 2D obtenu en moyennant dans la zone grisée et en soustrayant la référence.

Sur la figure 2.11 (a), on peut voir le résultat d'une mesure de topographie d'une couche de polystyrène obtenue en séchant un film de solution de polystyrène dans le toluène. Le polymère a été retiré le long d'une bande parallèle à l'axe x afin d'avoir une référence pour la hauteur de la plaque de verre. Le profil sec est obtenu en moyennant la hauteur selon y dans la zone grisée, et en soustrayant la hauteur de référence de la plaque de verre mesurée dans la zone où le polymère a été retiré. Sur la figure 2.11 (b), on peut voir un exemple de profil d'épaisseur sèche $h_f(x)$ obtenu avec cette méthode. La zone masquée est grisée sur le graphe de droite. Le profil est plat loin du masque, ce qui montre que les effets de bords sont négligeables dans la zone d'intérêt. Un creux de surface A est observé dans la zone qui était masquée lors du séchage. Ce creux est associé à deux bosses situées de chaque côté du masque. On définit arbitrairement la largeur de ces bosses, que l'on nomme w , comme étant la distance entre le bord du masque et le point le plus éloigné du masque pour lequel l'épaisseur est supérieure à $\bar{h}_f + (\max(h_f) - \bar{h}_f) / 5$, avec \bar{h}_f l'épaisseur moyenne du profil sec. Du fait de l'asymétrie des profils expérimentaux, la valeur de w est moyennée sur les deux côtés du masque. Cette asymétrie inattendue des profils expérimentaux peut être due à des écoulements d'air résiduels circulant autour de l'échantillon lors du séchage, au fait que le montage (support du masque) n'est pas totalement symétrique, ou au fait que le dépôt initial n'est pas parfaitement plat.

Deux critères ont été définis pour garder uniquement les mesures fiables de A et de w . Premièrement, nous avons vérifié que le profil est plat loin du masque. Pour cela, nous avons calculé l'écart type de $h_f(x)$ dans cette région et nous l'avons arbitrairement comparé à $\bar{h}_f/3$.

Deuxièmement, nous nous sommes assurés que la surface du creux A était à peu près égale à la surface des bosses. C'est le cas si l'intégrale de $h_f(x) - \bar{h}_f$ est inférieure à une valeur seuil que nous avons choisie comme étant égale à $w\bar{h}_f$. Environ 70% des profils que nous avons mesurés correspondent à ces critères, les autres ont été écartés de l'analyse.

L'épaisseur initiale est déterminée grâce à la mesure de l'épaisseur moyenne du dépôt sec \bar{h}_f et des fractions volumiques initiales et finales. Cette fois-ci, on moyenne sur toute la plaque pour calculer \bar{h}_f . On a alors simplement :

$$h_0 = \frac{\varphi_{end}}{\varphi_0} \bar{h}_f \quad (2.8)$$

Dans le chapitre 3, nous verrons comment il est possible de prédire quantitativement A et w en utilisant une approche analytique. Nous montrerons également l'importance de la prise en compte de la gravité pour prédire la forme du profil sec, et ce même pour des films ayant des épaisseurs initiales de l'ordre de $100 \mu m$.

2.4 Séchage d'un film en présence d'un flux d'air laminaire

Je présente dans cette partie le second dispositif expérimental que nous avons développé, ainsi que les méthodes et protocoles associés. Ce dispositif permet de sécher un film de solution polymère en présence d'un flux d'air laminaire. Pour cela, nous avons fabriqué une soufflerie dans laquelle on fait circuler de l'air qui affleure à la surface d'une plaque de verre. On peut déposer un film liquide sur cette plaque de verre pour le faire sécher. Le dispositif expérimental est décrit dans le premier paragraphe.

Nous réalisons deux types de mesures pour étudier le séchage de ces films : des mesures thermiques et des mesures d'épaisseur des profils secs. Pour ce qui est des mesures thermiques, on met à profit le fait que l'évaporation est un processus endothermique. Le film refroidit plus ou moins par endroits en fonction de la vitesse d'évaporation locale. La température du film est mesurée à l'aide d'une caméra thermique pendant le séchage. Pour pouvoir faire le lien entre la quantité de solvant évaporée et la température du film, nous réalisons une calibration thermique du système par effet Joule. Les méthodes de suivi du séchage par des mesures thermiques et de calibration par effet Joule sont présentées respectivement au deuxième et au troisième paragraphe de cette section.

Pour ce qui est des mesures d'épaisseur des films secs, nous utilisons le même appareil que dans la partie précédente, mais nous réalisons la référence de hauteur d'une manière légèrement différente. Nous décrivons le protocole de mesure dans le quatrième paragraphe de cette partie.

2.4.1 Design et fabrication de la soufflerie

Je décris ici le design de la soufflerie, qui doit respecter certaines contraintes pour pouvoir obtenir un flux d'air laminaire au-dessus de l'échantillon. J'explique également comment nous l'avons ensuite fabriquée.

Contraintes sur la géométrie et la vitesse de l'air

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.12. Il se compose d'une soufflerie dans laquelle on peut insérer une plaque de verre de $95mm \times 90mm$. La plaque de verre est placée sur un support lié à une platine de rotation (θ, φ) non représentée sur le schéma, de manière à garantir son horizontalité. On vient emboîter la soufflerie sur ce support. Une caméra thermique est placée au-dessus du montage pour observer le séchage. La paroi supérieure est pour cela réalisée avec un polymère transparent aux infra-rouges.

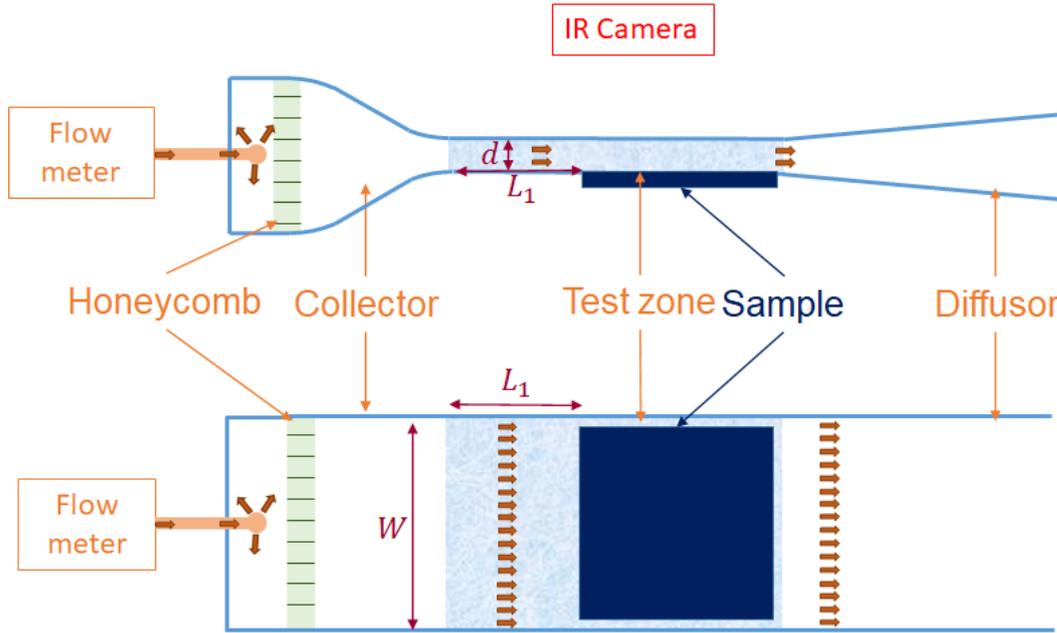


Figure 2.12 Schéma du dispositif expérimental permettant de sécher un film liquide en présence d'un flux d'air laminaire. Le schéma du haut est une vue de côté, celui du bas est une vue par dessus. Les petites flèches oranges représentent le flux d'air.

Le design de la soufflerie a été discuté avec Marc Fermigier, professeur émérite à l'ESPCI Paris et spécialiste de physique des fluides. La soufflerie se compose d'un collecteur en entrée, d'un conduit dans lequel l'écoulement est laminaire après une certaine longueur d'entrée L_e , et d'un diffuseur en sortie. Le collecteur et le diffuseur permettent de réduire la turbulence de l'air dans la partie centrale. Il faut pour cela que la hauteur du conduit d soit cinq fois plus petite que celle du collecteur. On place également un matériau nid d'abeille en entrée pour réduire la turbulence et répartir le flux de gaz dans la section de façon homogène.

L'air est délivré par une bouteille d'air reconstitué Zéro de la marque Air Products, ce qui nous permet d'avoir de l'air propre et sec (l'air de la bouteille ne contient que 3 ppm d'eau). L'air passe par un débitmètre de la marque SMC avant d'être injecté dans la soufflerie. On contrôle alors le débit d'air Q qui est envoyé à la surface de l'échantillon. La vitesse moyenne de l'air dans le conduit central est donc $\bar{u} = Q/(Wd)$, avec W la largeur du conduit. Nous avons choisi de prendre $d = 5 \text{ mm}$ et $W = 110 \text{ mm}$, nous reviendrons sur ce choix un peu plus loin. Avec cette géométrie et en utilisant notre débitmètre, nous pouvons imposer des valeurs de \bar{u} allant de 0.6 cm.s^{-1} à 15 cm.s^{-1} . Nous pouvons alors estimer le nombre de Reynolds de l'écoulement d'air :

$$\text{Re} = \frac{\bar{u}d\rho_{air}}{\eta_{air}} \quad (2.9)$$

Avec ρ_{air} la densité de l'air et η_{air} sa viscosité. D'après Guyon, Hulin et Petit [75], un écoulement de type Poiseuille entre deux plaques parallèles devient instable si le nombre de Reynolds dépasse la valeur critique $\text{Re}_c = 5900$. Dans notre géométrie, cela correspond à $\bar{u} > 1.2 \text{ m.s}^{-1}$. Cependant, même si nous respectons largement cette contrainte, des instabilités peuvent se développer si l'écoulement qui se situe en amont du conduit est turbulent. C'est pourquoi nous utilisons le collecteur et le nid d'abeille. On s'attend par ailleurs à ce que l'écoulement de type Poiseuille se soit bien mis en place dans le conduit après une certaine longueur d'entrée $L_e = 0.11d\text{Re}$

[76]. Avec notre valeur maximale de \bar{u} , cela correspond à $L_e = 2.8$ cm. Dans notre dispositif expérimental, l'échantillon est placé à une distance L_1 de l'entrée du conduit. En pratique, on prend $L_1 = 5$ cm $> L_e$ pour avoir un écoulement d'air de type Poiseuille au-dessus de l'échantillon. Par ailleurs, la présence d'arrêtes dans le conduit peut générer des turbulences. Le design est donc réalisé de telle sorte que la surface de la plaque de verre soit bien positionnée à la même hauteur que la paroi intérieure du conduit.

Nous vérifions ici que les vitesses d'air choisies permettent d'éviter deux effets qui sont indésirables dans notre étude : l'entraînement du liquide par le flux d'air, et la formation d'ondes à la surface. Pour ce qui est de l'entraînement du liquide par le flux d'air, il existe toujours mais on vérifie qu'il est négligeable. On note v_x la vitesse selon x du liquide entraîné par un champ de vitesse horizontale $u_x(z)$ dans l'air. Soient z la direction verticale et x la direction horizontale. La continuité de la contrainte à l'interface impose à cet endroit :

$$\eta_{air} \frac{\partial u_x}{\partial z} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (2.10)$$

Avec η la viscosité du liquide. On peut alors estimer v_x en ordre de grandeur :

$$v_x \sim \bar{u} \frac{\eta_{air} h_0}{\eta d} \quad (2.11)$$

Avec h_0 l'épaisseur initiale du film liquide. En prenant $h_0 = 100 \mu\text{m}$ et $\bar{u} = 15 \text{cm.s}^{-1}$, on trouve $v_x = 0.3 \mu\text{m.s}^{-1}$, ce qui est négligeable par rapport à la vitesse de l'air, mais aussi par rapport aux vitesses de front de séchage que nous mesurons dans le chapitre 4 et qui sont toutes supérieures à $2 \mu\text{m.s}^{-1}$.

Pour ce qui est de vérifier qu'il n'y a pas d'ondes à la surface du liquide dues à la présence du flux d'air, on se base là encore sur l'ouvrage de Guyon, Hulin et Petit [75]. On s'appuie en particulier sur leur analyse de l'instabilité de Kelvin-Helmholtz dans le cas où l'on prend en compte la densité des deux fluides et la tension interfaciale. Des ondes capillaires apparaissent à la surface du liquide si la vitesse de l'air dépasse une valeur critique u_c qui s'exprime de la façon suivante :

$$u_c = \left(\frac{4\gamma g}{\rho} \right)^{1/4} \quad (2.12)$$

Avec ρ la densité du liquide. Si on la prend égale à la densité de l'eau, on trouve $u_c = 23 \text{cm.s}^{-1}$. On a donc bien $\bar{u} < u_c$ pour toute la gamme de vitesses d'air que nous avons utilisée.

Il est compliqué de vérifier que le flux d'air est laminaire. En effet, l'addition de traceurs dans l'air et la visualisation de leurs trajectoires sont rendues difficiles par la faible hauteur du conduit (qui est de 5 mm). Cependant, nous avons pris bon nombre de précautions afin d'avoir un écoulement d'air laminaire, et le bon accord entre notre modèle théorique présenté au chapitre 4 et nos résultats expérimentaux nous conforte dans l'idée que l'écoulement d'air dans notre dispositif est bien laminaire.

Fabrication

Une fois la soufflerie conçue et dimensionnée de sorte à pouvoir sécher un film en présence d'un flux d'air laminaire, il reste à la fabriquer. La plupart des pièces sont en PMMA. Elles ont été dessinées sur l'ordinateur, fabriquées à la découpeuses laser et assemblées avec une colle cyanoacrylate de la marque Loctite. Le matériau nid d'abeille a également été réalisé de cette façon.

Quelques pièces cependant ne sont pas en PMMA. La partie supérieure du conduit central est faite avec un film polymère transparent aux Infra-rouges de la marque Edmund Optics. Les

parties incurvées du collecteur sont réalisées en collant un polymère thermorétractable sur les pièces latérales en PMMA, et en le chauffant afin qu'il prenne la bonne forme.

Enfin, le bout du tuyau issu du débitmètre se termine par un embout de pipette pasteur percé afin d'avoir un flux d'air qui parte dans toute les directions à l'entrée de la soufflerie. Si on laisse le tuyau tel quel, on a seulement un écoulement d'air dans la direction du tuyau : on voit à la caméra infra-rouge que les films sèchent prioritairement selon cette direction. Dans le prochain paragraphe, nous expliquons d'ailleurs la méthode que nous avons utilisée pour caractériser le séchage à l'aide de mesures thermiques.

2.4.2 Séchage d'un film et suivi du séchage par des mesures thermiques

Pour étudier le séchage de films de solution polymère, nous utilisons des solutions de maltodextrine dans l'eau. Le film liquide est étiré sur une plaque de verre en utilisant la technique décrite au paragraphe 2.2. Une fois le film étalé, la plaque est déplacée pour être posée sur un support relié à une platine de rotation (θ, φ) permettant d'assurer l'horizontalité de la plaque lors du séchage. La soufflerie est alors posée sur le support, et le flux d'air est envoyé à l'intérieur. Il s'écoule environ une minute entre le moment où le film a été étalé et le moment où le flux d'air laminaire commence à être soufflé à la surface de l'échantillon. Ce temps est négligeable devant le temps total de l'expérience, qui varie entre 30 minutes et 8 heures suivant l'épaisseur initiale du film et la vitesse moyenne de l'air. On commence à filmer le séchage à la caméra infra-rouge à partir du moment où on commence à envoyer de l'air dans la soufflerie. Ainsi, on peut étudier l'évolution des profils de température au cours du temps.

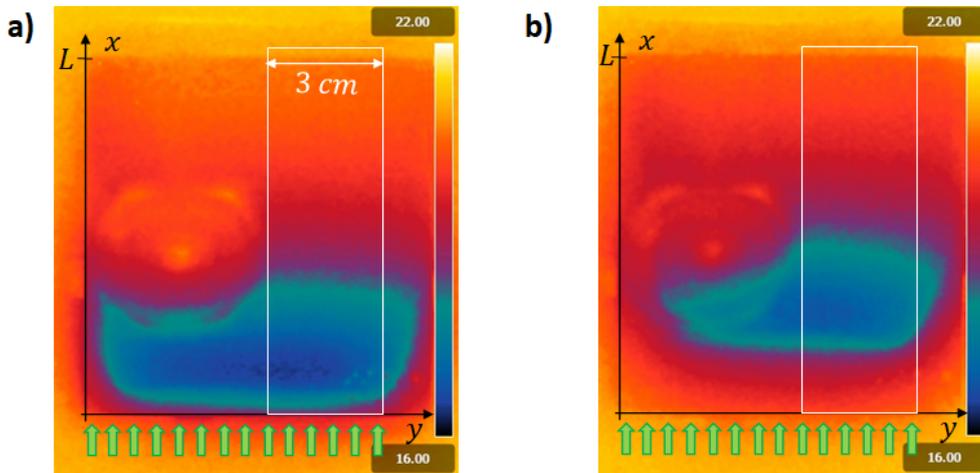


Figure 2.13 Image capturée à la caméra thermique d'un film de solution aqueuse de maltodextrine d'épaisseur initiale $h_0 = 114\mu\text{m}$ séchant sous un flux d'air laminaire de vitesse moyenne $\bar{u} = 3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, à $t = 15\text{ min}$ (a) et à $t = 45\text{ min}$ (b). Le rectangle blanc délimite la zone dans laquelle les profils sont moyennés. Les flèches vertes symbolisent le flux d'air.

Sur la figure 2.13, on peut voir des images réalisées à la caméra thermique d'un film de solution de maltodextrine dans l'eau séchant sous un flux d'air laminaire de vitesse moyenne $\bar{u} = 3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. On voit qu'une partie de la plaque est plus froide : cette zone est refroidie par l'évaporation. Sur la partie gauche de la plaque, le signal est perturbé par le reflet de la caméra infra-rouge. Le séchage est également un peu différent au niveau des bords latéraux. C'est pourquoi on étudie les profils de température dans la zone encadrée en blanc, qui mesure 30 mm de large et a la même longueur que la plaque de verre, soit $L = 95\text{ mm}$.

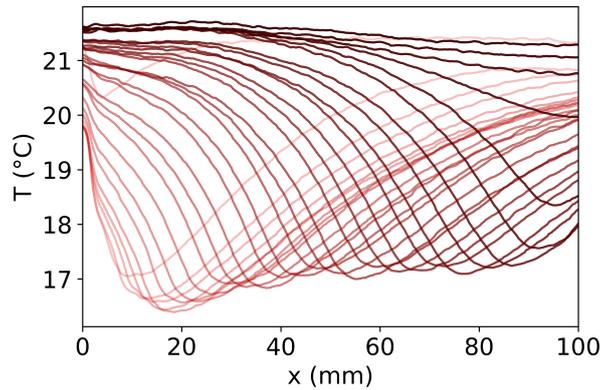


Figure 2.14 Mesures de la température du film pour $h_0 = 121 \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. Les différentes courbes sont tracées à 5 minutes d'intervalle, de la plus claire pour $t = 0$ à la plus foncée pour $t = 145 \text{ min}$. Le front de séchage se propage selon les valeurs croissantes de x .

Sur la figure 2.14, on peut voir les courbes de température en fonction de x à différents instants, mesurées lors du séchage d'un film d'épaisseur initiale $h_0 = 121 \mu\text{m}$ et en présence d'un flux d'air laminaire de vitesse moyenne $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. Deux courbes successives sont tracées à 5 minutes d'intervalle.

Les premières courbes sont celles pour lesquelles le minimum de température se situe dans la zone $x < 2 \text{ cm}$, c'est à dire du côté de l'entrée de la soufflerie. C'est logique car l'air qui arrive au-dessus du film liquide à cet endroit est très sec, et il se charge ensuite en vapeur à mesure qu'il circule au-dessus de l'échantillon. La vitesse d'évaporation est donc maximale dans la zone la plus proche de l'entrée de la soufflerie, et par conséquent la zone la plus froide se situe au début vers les petites valeurs de x . Ce cas correspond à celui de la figure 2.14 (a).

Ensuite, il arrive un moment où la partie du film proche de $x = 0$ est sèche alors que le reste du film ne l'est pas encore. L'air arrive donc sec jusqu'à une valeur de x un peu plus élevée, et ne commence à sécher le film que lorsqu'il arrive au-dessus de la zone encore humide : le minimum de température se déplace vers les plus grandes valeurs de x . C'est pour cette raison que la zone la plus froide sur la figure 2.14 ne se situe pas au même endroit à $t = 15 \text{ min}$ (a) et à $t = 45 \text{ min}$ (b). On repère la position du minimum de température x_{min} au cours du temps afin de pouvoir étudier la vitesse du séchage.

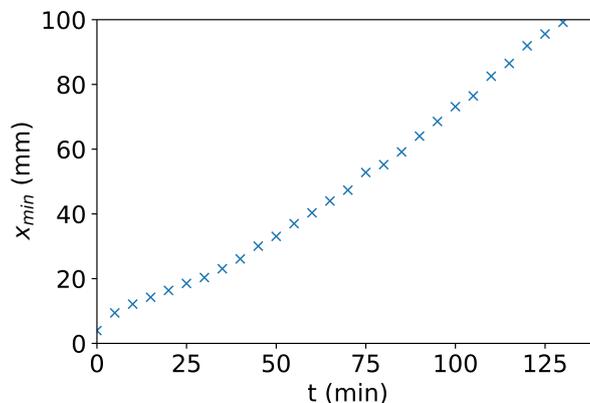


Figure 2.15 Position du minimum de température x_{min} au cours du temps pour $h_0 = 114 \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$.

Sur la figure 2.15, on peut voir l'évolution de la position du minimum de température x_{min} au cours du temps pour un film d'épaisseur initiale $h_0 = 114 \mu\text{m}$ et en présence d'un flux d'air laminaire de vitesse moyenne $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. On observe qu'après un régime transitoire, le profil de température se déplace à vitesse constante et est invariant par translation. Il y a donc un régime stationnaire. Dans ce cas, on s'attend à ce que la frontière entre la zone sèche et la zone encore humide se déplace à la même vitesse v_f que le minimum de température. Cette vitesse est la vitesse du front de séchage. Nous verrons au chapitre 4 que l'on s'attend effectivement à ce que le front de séchage se déplace à vitesse constante pendant une partie du séchage.

Nous voyons ici qu'il est possible d'exploiter la position de minimum de température au cours du temps afin d'obtenir des informations sur la cinétique de séchage des films. Cependant, les profils de température renferment davantage d'information. La question qui se pose maintenant est de savoir si on peut lier quantitativement la variation de température mesurée à la quantité de solvant évaporée le long de la plaque. Cela est assez facile si on suppose que le film liquide n'échange pas de chaleur avec l'air qui l'entoure, ni avec la plaque de verre qui se trouve dessous. En pratique, le film liquide échange de la chaleur avec l'air environnant et la plaque de verre sur laquelle il est posé. Il faut prendre en compte ces échanges de chaleur pour pouvoir lier quantitativement la variation de température à la vitesse d'évaporation. Pour cela, nous avons développé une méthode de calibration thermique du système que nous présentons au paragraphe suivant.

2.4.3 Calibration thermique du système

Je présente ici la méthode que nous avons utilisée pour calibrer thermiquement le système. L'idée est de mesurer la réponse thermique du système pour une quantité d'énergie donnée injectée le long d'un fil pour une valeur de x donnée.

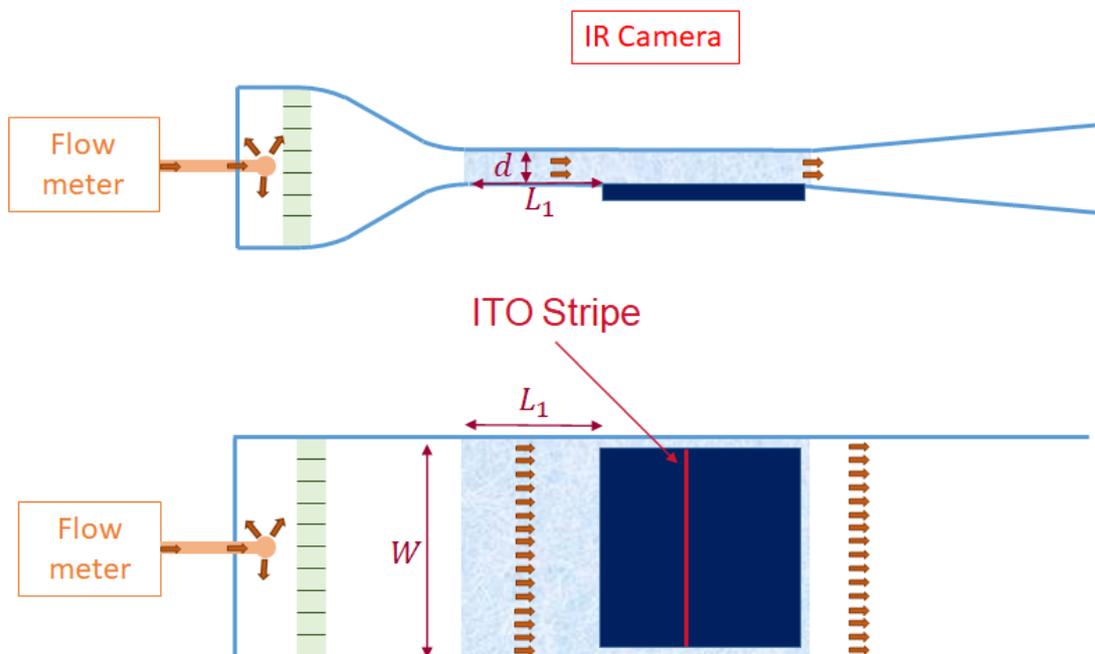


Figure 2.16 Schéma du montage utilisé pour réaliser la calibration thermique du système.

Le montage expérimental utilisé pour la calibration thermique du système est représenté sur la figure 2.16. Il s'agit du même dispositif expérimental que celui représenté sur la figure 2.12,

sauf qu'il n'y a pas de film liquide sur la plaque de verre mais une bande conductrice d'ITO (Indium Tin Oxide). Cette bande conductrice a été déposée par dépôt magnétron. Elle mesure 2 mm de large, s'étend sur toute la largeur de la plaque de verre et son épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètre. Elle est reliée à un générateur de tension réglable, et sa résistance R électrique est de $2.9\text{ k}\Omega$. L'avantage d'utiliser cette bande d'ITO par rapport à un fil de cuivre est que le dépôt magnétron assure un très bon contact entre la plaque de verre et le métal, alors qu'il n'est pas facile d'assurer un bon contact entre un fil de cuivre et la plaque de verre. Il y a toujours un peu d'air entre les deux par endroits, ce qui influence beaucoup les échanges thermiques.

Pour réaliser la calibration, on mesure la réponse thermique du système pour différentes vitesses moyennes d'air \bar{u} imposées dans la soufflerie et différentes tensions U_{ITO} imposées aux bornes de la bande d'ITO. On raisonne plutôt en termes de puissance injectée dans le système $P_{inj} = (U_{ITO})^2 / R$. Pour un jeu de paramètre donné, le flux d'air est imposé dans la soufflerie, puis on impose une tension constante à partir de l'instant $t = 0$. On mesure alors la température θ de la plaque de verre au cours du temps à l'aide de la caméra infra-rouge. Les profils sont moyennés sur 3 cm sur l'axe y dans la même zone que pour l'étude du séchage de films. On trace alors la variation de température $\tilde{\theta}$ par rapport à la température ambiante θ_{amb} : $\tilde{\theta} = \theta - \theta_{amb}$.

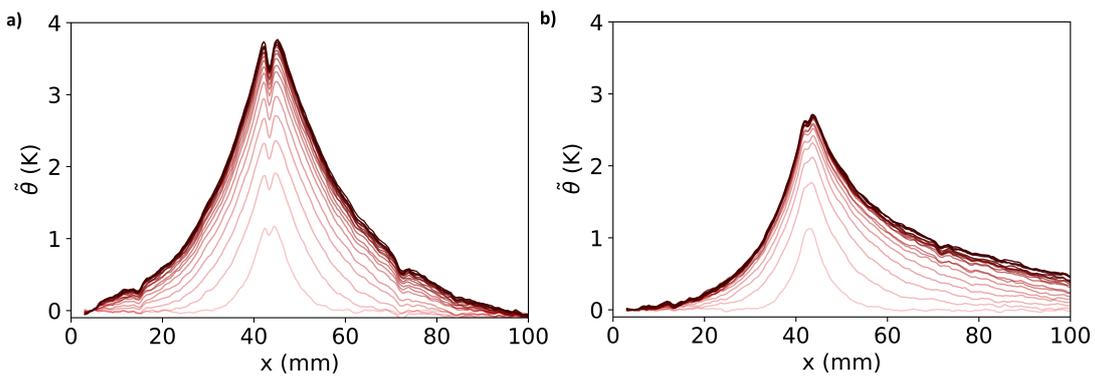


Figure 2.17 Variations de température mesurées le long de la plaque de verre à différents instants, pour une puissance injectée de 0.31 W dans la bande conductrice d'ITO située en $x = 42\text{ mm}$, pour un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 0.6\text{ cm.s}^{-1}$ (a) ou pour un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 15\text{ cm.s}^{-1}$ (b). Les courbes sont tracées à 1 minute d'intervalle, de la plus claire à $t = 0$ à la plus foncée $t = 20\text{ min}$.

Sur la figure 2.17, on peut voir les profils de variation de température $\tilde{\theta}$ en fonction de x à différents instants, pour une bande d'ITO placée en $x = 42\text{ mm}$ et dans laquelle on dissipe une puissance de 0.31 W par effet Joule. La courbe de gauche correspond à un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 0.6\text{ cm.s}^{-1}$ et celle de droite à un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 15\text{ cm.s}^{-1}$. Dans les deux cas, on voit que la température maximale croît au cours du temps puis se stabilise. Il en va de même pour la largeur de la courbe. Au bout d'un temps de l'ordre de quelques minutes, un régime stationnaire est atteint. On observe également que le maximum de température est plus élevé pour $\bar{u} = 0.6\text{ cm.s}^{-1}$ que pour $\bar{u} = 15\text{ cm.s}^{-1}$. Cela est dû au fait que plus la vitesse de l'air est importante, plus il y a de chaleur échangée entre la plaque de verre et l'air. La vitesse de l'air influence également la forme des courbes : ces dernières sont moins symétriques dans le cas où la vitesse de l'air est la plus élevée. On cherche à caractériser ces courbes afin de pouvoir les réemployer dans le chapitre 4. On commence par s'intéresser à l'évolution du maximum de température au cours du temps.

Sur la figure 2.18 (a), on peut voir l'évolution du maximum de la variation de température

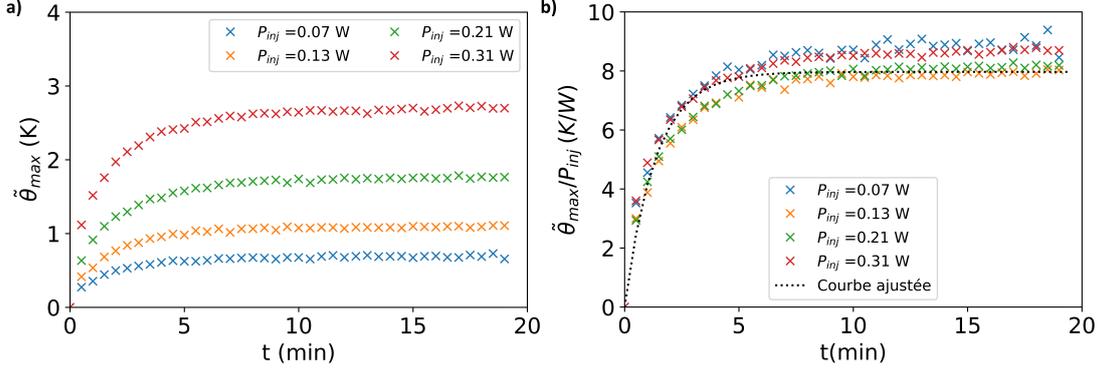


Figure 2.18 Evolution du maximum de la variation de température au cours du temps pour un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$ et pour différentes valeurs de la puissance injectée dans le système P_{inj} . Valeurs absolues (a) et normalisées par P_{inj} (b). La courbe en pointillés noirs sur la figure de droite est un ajustement de la moyenne des quatre courbes expérimentales en utilisant l'équation 2.13.

au cours du temps, pour différentes puissances injectées dans le système par effet Joule, pour une vitesse moyenne de l'air $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$. On constate effectivement que le maximum de température augmente au cours du temps et se stabilise au bout de quelques minutes. En divisant par P_{inj} , on constate que les différentes courbes se superposent (b). Cela signifie que la réponse en température du système est linéaire avec la puissance injectée. L'évolution du maximum de la température peut être décrite en utilisant la fonction suivante :

$$\frac{\tilde{\theta}_{max}}{P_{inj}}(t) = \alpha \left(1 - e^{-t/\tau_d}\right) \quad (2.13)$$

Avec α le coefficient de proportionnalité entre la puissance injectée et la variation maximale de température en régime stationnaire, et τ_d le temps caractéristique du régime transitoire. τ_d peut être assimilé à un temps caractéristique de diffusion de la chaleur dans le verre dans notre système. En ajustant cette fonction à la moyenne des quatre courbes de $\tilde{\theta}_{max}/P_{inj}$ que nous avons mesurées, on trouve $\alpha = 8.0 \text{ K.W}^{-1}$, et $\tau_d = 87 \text{ s}$. Les valeurs de τ_d ainsi estimées pour les différentes vitesses moyennes du flux d'air sont proches les unes des autres, et on remarque que ce temps est petit devant le temps total de l'expérience de séchage qui est compris entre 30 minutes et 8 heures. C'est pourquoi dans la suite, on s'intéresse uniquement aux profils de variation de température en régime stationnaire $\tilde{\theta}^\infty(x)$.

Sur la figure 2.19, on peut voir les profils de variation de température en régime stationnaire, divisés par la puissance injectée, et pour différentes valeurs de P_{inj} . Sur la figure (a), il s'agit des profils mesurés pour $\bar{u} = 0.6 \text{ cm.s}^{-1}$, et sur la figure (b) il s'agit de ceux mesurés pour $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$. On constate que dans les deux cas les courbes se superposent, ce qui prouve que ce n'est pas juste la variation maximale de température qui varie linéairement avec P_{inj} , mais bien l'intégralité de la réponse thermique du système.

On cherche maintenant à caractériser la forme de ces profils de variation de température en régime stationnaire. On constate sur la figure 2.19 que ces profils sont moins symétriques pour la vitesse moyenne d'air la plus élevée des deux. On cherche une fonction capable de rendre compte de la forme des profils pour différentes valeurs de la vitesse moyenne de l'écoulement d'air. Pour cela, on s'inspire de la fonction utilisée par Martin Maza-Cuello dans sa thèse [77], pour décrire la variation de température d'une plaque de verre chauffée par une bande conductrice, en régime stationnaire, et en l'absence de flux d'air :

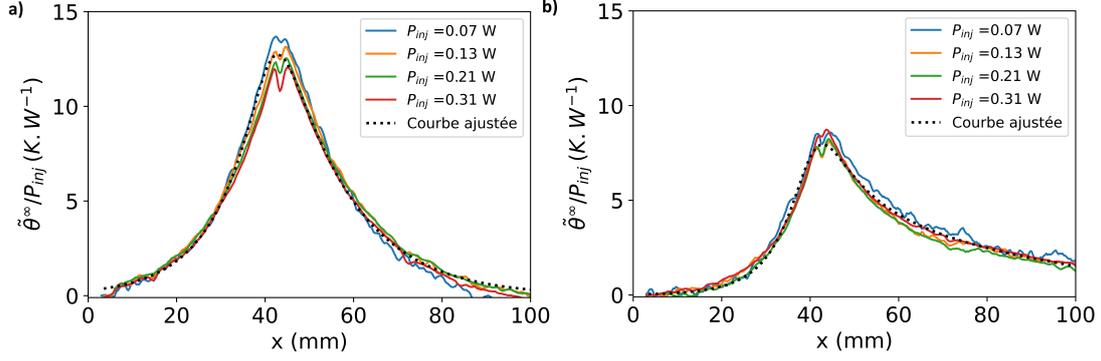


Figure 2.19 Profils de variation de la température en régime stationnaire pour différentes valeurs de la puissance injectée dans le système, pour un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 0.6 \text{ cm.s}^{-1}$ (a) ou $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$ (b). Les valeurs de température sont normalisées par P_{inj} . Les courbes en pointillés noirs sont des ajustement de la moyenne des quatre courbes expérimentales en utilisant l'équation 2.17.

$$\tilde{\theta}_{fil} = \alpha P_{inj} \left(\frac{2}{\exp\left(\frac{x-x_0}{\zeta}\right) + \exp\left(-\frac{x-x_0}{\zeta}\right)} \right)^{\zeta/\xi_\theta} \quad (2.14)$$

Avec x_0 la position de la bande conductrice, et ζ et ξ_θ deux longueurs. Pour comprendre la signification de ces longueurs, il faut regarder le comportement de cette fonction pour x proche de x_0 et quand x tend vers l'infini. Quand x tend vers l'infini, on a :

$$\tilde{\theta} \sim \alpha P_{inj} \exp\left(-\frac{x-x_0}{\xi_\theta}\right) \quad (2.15)$$

ce qui correspond à une décroissance exponentielle de longueur caractéristique ξ_θ . En pratique, ξ_θ est lié à l'épaisseur du verre et à sa conductivité thermique et au taux d'échange de chaleur entre le verre et l'air. Quand x tend vers x_0 , la fonction a une forme parabolique :

$$\theta \sim \alpha P_{inj} \left(1 - \frac{(x-x_0)^2}{2\xi_\theta\zeta} \right) \quad (2.16)$$

ζ caractérise donc le comportement près de zéro. En pratique, ζ est du même ordre de grandeur que la largeur de la bande conductrice.

Dans notre cas, la largeur de la bande est toujours la même, donc on s'attend à ce que la valeur de ζ soit la même pour toutes nos mesures. Par contre, θ_{max} dépend du flux d'air, du temps et de la puissance injectée dans le fil. De plus, nos courbes sont asymétriques. On modifie légèrement la fonction de Martin Maza-Cuello en y ajoutant un paramètre d'asymétrie a de façon à avoir deux longueurs de décroissance différentes en $+\infty$ et en $-\infty$, et de façon à garder un comportement parabolique lorsque x est proche de x_0 :

$$\tilde{\theta}_{fil} = \alpha P_{inj} \left(\frac{2}{\exp\left(a\frac{x-x_0}{\zeta}\right) + \exp\left(-\frac{x-x_0}{\zeta}\right) + (1-a)\frac{(x-x_0)}{\zeta}} \right)^{\zeta/\xi_\theta} \quad (2.17)$$

Nous utilisons cette fonction pour ajuster les profils de température expérimentaux. On fixe $\zeta = 4 \text{ mm}$ car cela permet de bien les décrire. Par contre, dans notre cas, les autres paramètres dépendent de la vitesse moyenne du flux d'air. Sur la figure 2.19, les courbes en pointillés noirs

correspondent à l'ajustement de cette équation sur la moyenne des quatre courbes de $\tilde{\theta}^\infty/P_{inj}$ mesurées expérimentalement pour quatre valeurs différentes de la puissance injectée dans le système. On constate que la fonction $\tilde{\theta}_{fil}$ permet de bien décrire les variations de température pour $\bar{u} = 0.6 \text{ cm.s}^{-1}$ et pour $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$, qui sont les valeurs extrémales de vitesse moyenne de l'air utilisées dans nos expériences de séchage.

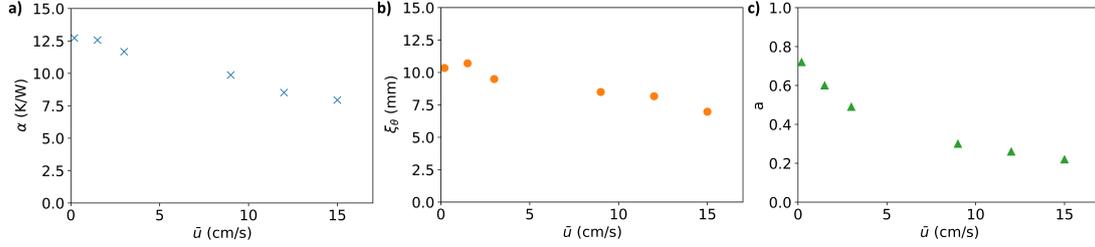


Figure 2.20 Evolution des paramètres de la fonction θ_{fil} définie à l'équation 2.17 en fonction de la vitesse moyenne du flux d'air.

Sur la figure 2.20, on peut voir l'évolution des différents paramètres de la fonction $\tilde{\theta}_{fil}$ en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement d'air. Le coefficient de proportionnalité α entre la variation maximale de température en régime stationnaire et la puissance dissipée dans la bande d'ITO par effet Joule diminue quand la vitesse moyenne de l'air augmente, car dans ce cas, l'air échange davantage de chaleur avec la plaque de verre (a). Pour la même raison, la longueur caractéristique ξ_θ de décroissance de la température tend à diminuer quand \bar{u} augmente (b). Le paramètre d'asymétrie a diminue également quand la vitesse moyenne de l'air augmente, ce qui traduit une augmentation de la dissymétrie des profils quand \bar{u} augmente. En effet, pour un profil parfaitement symétrique par rapport à x_0 , nous aurions $a = 1$, et plus la valeur de a s'éloigne de 1, moins la fonction $\tilde{\theta}_{fil}$ est symétrique.

L'ensemble de ces données permet de caractériser entièrement les variations de température de la plaque de verre en présence d'un écoulement d'air laminaire, pour une puissance P_{inj} injectée dans le système le long d'un fil placé en x_0 . La variation de température peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\tilde{\theta}_{fil}(x) = \alpha P_{inj} g(x - x_0, \xi_\theta, a) \quad (2.18)$$

Avec α , ξ_θ et a qui dépendent uniquement de la vitesse moyenne de l'écoulement d'air.

Ces courbes de calibration thermique sont utilisées au chapitre 4 pour prédire les variations de température du film liquide lors du séchage en présence d'un flux d'air laminaire. La clé est de faire le lien entre la puissance absorbée par l'évaporation et la vitesse d'évaporation \dot{e} , via la chaleur latente de vaporisation L_v . Pour une portion de film placée en $x_0 = x'$ et de largeur infinitésimale dx' , qui s'évapore à la vitesse $\dot{e}(x')$, la puissance injectée dans le système est :

$$P_{inj}(x') = -L_v \rho W \dot{e}(x') dx' \quad (2.19)$$

Cette puissance peut être utilisée pour calculer la variation de température due à la portion de film située en x' . Pour calculer la température du film, il reste simplement à sommer les contributions des différents endroits du film. C'est ce que nous ferons dans le chapitre 4.

2.4.4 Mesure du profil d'épaisseur du dépôt sec

La dernière méthode que je décris dans cette partie est la méthode utilisée pour tracer l'épaisseur finale des couches obtenues par séchage de films eau/maltodextrine en présence d'un flux d'air laminaire, et déterminer l'épaisseur initiale h_0 . Pour cela, on utilise le même profilomètre

à interférométrie optique que dans la partie 2.3.2, mais on procède un peu différemment pour déterminer h_0 . Sur la figure 2.21 (a), on peut voir le résultat d'une mesure de la topographie

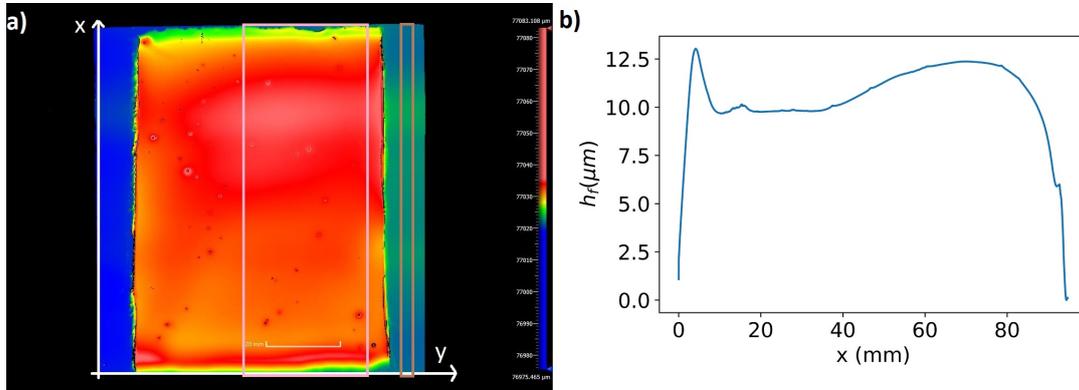


Figure 2.21 Mesure de la topographie d'une couche sèche obtenue en séchant un film eau/maltodextrine d'épaisseur initiale $h_0 = 69 \mu\text{m}$ avec un flux d'air de $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. (a) Résultat de la mesure effectuée avec le profilomètre à interférométrie optique. On moyenne le profil selon y dans la zone représentée par le rectangle rose, et on soustrait la référence obtenue en moyennant le profil dans la zone représentée par le rectangle marron. Le profil d'épaisseur obtenu est représenté sur la figure (b).

d'une couche sèche obtenue en séchant un film eau/maltodextrine d'épaisseur initiale $h_0 = 69 \mu\text{m}$ avec un flux d'air de $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. Le polymère a été retiré à l'aide d'un coton imbibé d'eau sur les deux bords latéraux. Cela permet d'avoir une référence de hauteur pour calculer l'épaisseur moyenne du dépôt sec sur la plaque \bar{h}_f . On utilise cette valeur pour déterminer l'épaisseur initiale à l'aide des fractions volumiques initiales et finales : $h_0 = \varphi_{end} h_f / \varphi_0$. Comme les couches sèches n'ont pas une épaisseur parfaitement régulière, on a une incertitude sur h_0 qui est de l'ordre de 1 à 2 μm . Dans le chapitre 4, on s'intéresse au profil d'épaisseur de la couche sèche selon x . Pour le déterminer expérimentalement, on moyenne le profil selon y dans la zone représentée par le rectangle rose, et on soustrait la référence obtenue en moyennant le profil dans la zone représentée par le rectangle marron. Le profil d'épaisseur ainsi obtenu est représenté sur la figure 2.21(b). On constate que ce profil sec présente une forme assez différente entre le bord qui a séché au début (vers $x = 0$) et celui qui a séché à la fin (vers $x = L$). Cela montre que la présence de l'écoulement d'air affecte la forme du dépôt sec. Nous étudierons au chapitre 4 l'effet de la vitesse moyenne et de l'épaisseur initiale sur la forme finale de la couche.

Conclusion

En résumé, dans ce chapitre, nous avons décrit les méthodes expérimentales que nous avons développées pour étudier le séchage d'un film de solution polymère en présence d'hétérogénéités de la vitesse d'évaporation.

Dans un premier temps, nous avons décrit les solutions polymères choisies ainsi que leurs propriétés physiques qui doivent être prises en compte pour l'étude du problème. Nous avons ensuite expliqué comment étaler des films avec ces solutions.

Enfin, nous avons présenté les deux dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour sécher ces films en présence d'hétérogénéités contrôlées de la vitesse d'évaporation.

Dans les deux prochains chapitre, nous étudions le séchage de films de solutions polymère dans chacune de ces deux géométries. Les modèles théoriques que nous avons développés sont présentés, et les résultats expérimentaux sont comparés à ces modèles.

Chapitre 3

Séchage d'un film de solution polymère sous un masque d'évaporation

Dans ce chapitre on s'intéresse au séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation. Le masque est placé très près de la surface du liquide, ce qui bloque localement l'évaporation. Dans la première partie, nous décrivons qualitativement les écoulements qui se mettent en place dans le film lors du séchage, et expliquent l'allure du dépôt sec. Le dépôt sec final présente un creux dans la zone masquée, ainsi que des bosses à la frontière avec la zone non masquée, dont la largeur peut être plus grande que l'épaisseur initiale du film.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous montrons comment, en linéarisant l'équation des films minces, nous obtenons des solutions analytiques pour les profils d'épaisseur au cours du séchage dans les cas limites où les écoulements sont induits uniquement par la capillarité ou par la gravité. Nous déterminons l'épaisseur initiale du film qui correspond à la transition entre ces deux régimes, et montrons qu'elle est inférieure à la longueur capillaire. Nous prédisions également la largeur et l'amplitude des hétérogénéités d'épaisseur du dépôt sec obtenu.

Cette approche théorique permet de prédire la largeur et l'amplitude des hétérogénéités d'épaisseur du dépôt sec. Dans la troisième partie, nous comparons ces prédictions aux résultats expérimentaux obtenus avec des solutions de polystyrène dans le toluène, grâce au montage décrit au chapitre 2. Nous obtenons un bon accord quantitatif entre nos résultats expérimentaux et nos prédictions théoriques dans le cas où la gravité domine. Nous montrons que le paramètre clé pour diminuer le relief d'un dépôt sec est l'épaisseur initiale du film liquide.

Les résultats de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication parue dans Langmuir [78].

Sommaire du chapitre

3.1	Approche qualitative	55
3.2	Approche théorique	56
3.2.1	Hypothèses du modèle	56
3.2.2	Mise en équations	58
3.2.3	Linéarisation, identification des échelles caractéristiques et adimensionnement	59
3.2.4	Solutions analytiques	63
3.2.5	Hauteur équivalente en polymère	64
3.3	Résultats et discussion	68
3.3.1	Discussion sur la validité des hypothèses	68
3.3.2	Amplitude et largeur des hétérogénéités d'épaisseur du profil sec	71

3.1 Approche qualitative

Dans cette partie, nous décrivons qualitativement le séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation ayant une forme de parallélépipède. Cette description est similaire à celle exposée par Parneix *et al.* dans le cas d'une suspension colloïdale séchée sous un masque d'évaporation cylindrique [4]. Nous montrons également l'allure du dépôt sec obtenu expérimentalement en séchant un film de solution de polystyrène dans le toluène.

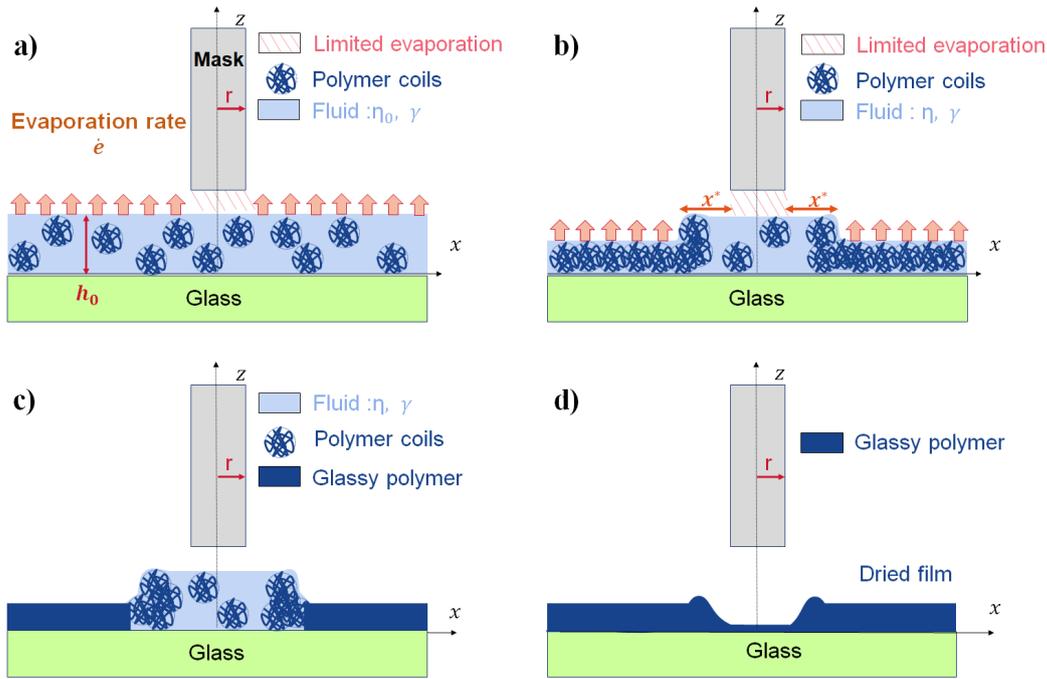


Figure 3.1 Représentation schématique des différentes étapes du séchage d'un film de solution polymère sous un masque d'évaporation. (a) A l'état initial, l'épaisseur et la concentration en polymère sont uniformes sur l'ensemble du film. La vitesse d'évaporation du solvant est la même partout, sauf sous le masque où elle est nulle. (b) La bosse qui s'est formée sous le masque s'écoule sous l'action de la capillarité et de la gravité. (c) Le soluté est transporté par les écoulements qui se sont mis en place dans le film. (d) Le film sec présente un creux sous le masque, ainsi que deux bosses au niveau des extrémités du masque.

Les différentes étapes du séchage sont représentées sur la figure 3.1. On considère un film de solution polymère dont l'épaisseur et la concentration sont initialement homogènes au début du séchage (a). On suppose que le film est suffisamment mince pour que la concentration en polymère reste homogène selon la verticale tout au long du séchage. Le solvant s'évapore avec une vitesse uniforme sur tout l'échantillon, sauf sous le masque d'évaporation où la vitesse d'évaporation est nulle. Il reste donc plus de liquide sous le masque qu'à l'extérieur, et la bosse qui en résulte s'écoule vers la zone non masquée en raison de la gravité et de la capillarité tandis que le solvant continue de s'évaporer (b). Cet écoulement transporte le polymère de la zone masquée vers la zone non-masquée, où il s'accumule à proximité de la frontière entre ces deux zones (c). A la fin du séchage, un creux s'est ainsi formé sous le masque d'évaporation, et ce creux est associé à des bosses situées près des bords du masque (d).

Sur la figure 3.2, on peut voir le profil de hauteur d'une couche de polystyrène obtenue en séchant un film de solution de polystyrène dans le toluène sous un masque d'évaporation. Pour

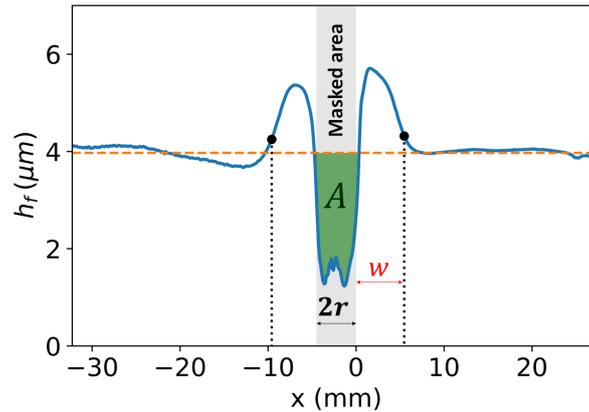


Figure 3.2 Profil d'épaisseur d'une couche obtenue en séchant un film de solution de polystyrène dans le toluène sous un masque d'évaporation de largeur $2r = 4.5$ mm. La fraction initiale en polymère de la solution est $\varphi_0 = 0.06$. A est la surface du creux causé par la présence du masque d'évaporation lors du séchage, et w est la largeur des bosses situées à la frontière entre la zone masquée et la zone non-masquée. Cette figure est identique à la figure 2.11 (b).

plus de précisions sur le dispositif expérimental et les méthodes employées, on peut se référer au chapitre 2. La zone qui était masquée lors du séchage est grisée sur le graphe. On constate effectivement que le profil sec présente un creux dans cette zone, ainsi que deux bosses au bord de cette zone. L'aire du creux est notée A , et la largeur des bosses est notée w . Dans la suite, nous développons une approche analytique qui permet entre autres de calculer les valeurs de A et w pour les profils secs en fonction des différents paramètres du problème. Ce sont les prédictions théoriques de ces deux grandeurs qui seront comparées aux résultats expérimentaux dans la troisième partie de ce chapitre.

3.2 Approche théorique

Dans cette partie, nous présentons le modèle théorique que nous avons développé pour étudier les écoulements qui se mettent en place lors du séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation. Nous commençons par détailler les hypothèses du modèle. Ensuite, nous procédons à une mise en équation qui nous permet d'obtenir l'équation des films minces avec un terme source qui dépend de la vitesse d'évaporation. En linéarisant cette équation, on trouve des solutions analytiques pour le profil d'épaisseur au cours du temps dans les cas où les écoulements dans le film sont pilotés soit par la gravité soit par la capillarité. Une fois que l'on connaît l'évolution du profil d'épaisseur au cours du temps, on peut évaluer la quantité de polymère en chaque point du film tout au long du séchage, et c'est cela qui permet de prédire la forme du dépôt sec qui sera comparée aux résultats expérimentaux dans la partie suivante.

3.2.1 Hypothèses du modèle

Le système auquel nous nous intéressons dans cette partie théorique est schématisé sur la figure 3.3. On considère un film liquide à deux dimensions, d'épaisseur initiale h_0 et de fraction volumique initiale en polymère φ_0 . Le film est supposé être infiniment long selon l'axe x . Pour des raisons de simplicité, on s'intéresse uniquement aux écoulements qui se mettent en place au niveau de l'un des bords du masque, situé en $x = 0$. Pour comparer les résultats ainsi obtenus

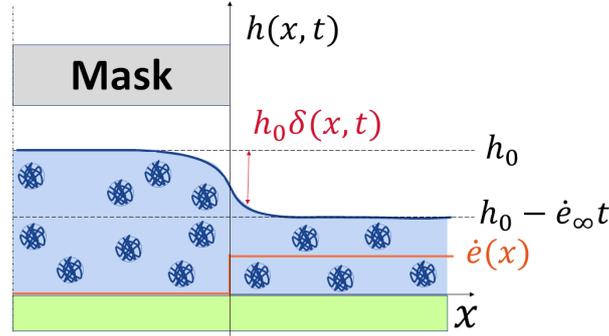


Figure 3.3 Représentation schématique du problème. Les variations d'épaisseur qui résultent de la présence du masque d'évaporation sont considérées comme des perturbations par rapport à un état de référence.

aux résultats expérimentaux, il faut sommer les contributions des deux bords du masque qui sont espacés d'une distance $2r$. L'épaisseur du film en x à l'instant t est notée $h(x, t)$. Les hypothèses utilisées dans notre modèle sont les suivantes :

- i On considère que l'épaisseur du film est petite par rapport à x^* qui est la distance caractéristique selon l'axe x sur laquelle les écoulements se mettent en place dans le film. L'épaisseur du film est également petite par rapport à la longueur du film et à la largeur du masque, c'est à dire par rapport aux dimensions horizontales du problème. On peut alors décrire les écoulements dans le film en utilisant l'équation de Navier-Stokes dans l'approximation de la lubrification.
- ii La vitesse d'évaporation \dot{e} est nulle sous le masque (pour $x < 0$), et sa valeur est constante et vaut \dot{e}_∞ dans toute la zone non masquée (pour $x > 0$). On peut donc l'écrire sous la forme $\dot{e}(x, t) = \dot{e}_\infty \Theta(x)$, où Θ est la fonction de Heaviside. On suppose ainsi que la vitesse d'évaporation est indépendante du temps.
- iii La viscosité du liquide est indépendante de la position, mais peut dépendre du temps. Elle est notée $\eta(t)$. Nous verrons par la suite qu'on peut la choisir égale à la viscosité initiale (constante, donc) ou égale à la viscosité loin du masque. Dans le premier cas, la viscosité reste constante. Dans le second, elle augmente au cours du temps car la concentration en polymère augmente à mesure que le solvant s'évapore.
- iv Le nombre de Péclet dans la dimension verticale $Pe_v = \dot{e}_\infty h_0 / D_p$, où D_p est le coefficient de diffusion mutuelle du couple polymère/solvant, est supposé petit devant 1. Par conséquent, la fraction volumique en polymère reste homogène selon l'épaisseur tout au long du séchage.
- v Le nombre de Péclet dans la direction horizontale, donné par $Pe_h = u_x x^* / D_p$, avec u_x la vitesse horizontale typique dans la couche liquide, est supposé très grand devant 1. En d'autres termes, on suppose que le transport de polymère par diffusion selon l'axe x est négligeable par rapport au transport du polymère par advection dans la même direction.
- vi Les effets Marangoni sont négligeables. On considère en particulier que la tension de surface est constante et indépendante de la fraction volumique en polymère, et donc que sa valeur reste égale à celle du solvant pur γ_0 . Par conséquent, la condition limite de l'écoulement est une condition de contrainte nulle à l'interface.

La pertinence de ces hypothèses par rapport aux conditions expérimentales sera discutée au paragraphe 3.3.1, et des compléments sur l'impact éventuel des effets Marangoni sont donnés dans l'annexe B.

3.2.2 Mise en équations

Nous établissons maintenant l'équation décrivant les variations de la hauteur du film $h(x, t)$, puis nous la linéarisons en considérant la variation d'épaisseur comme une perturbation par rapport à un état de référence.

Dans l'approximation de la lubrification, l'équation de Navier-Stokes s'écrit de la façon suivante :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3.1)$$

Avec $v_x(z)$ la vitesse du liquide, qui est dirigée suivant l'axe x , et $\partial_x p$ le gradient de pression à l'intérieur du liquide selon l'axe x . Cette équation est intégrée deux fois afin de calculer le profil de vitesse dans le film. La condition limite à l'interface solide/liquide est une condition de non-glissement. Ainsi, on a :

$$v_x(z = 0, t) = 0 \quad (3.2)$$

Au niveau de l'interface liquide/air, la contrainte visqueuse est liée à la variation spatiale de la tension de surface :

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \Big|_{z=h} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (3.3)$$

Comme mentionné au paragraphe précédent, on suppose ici que la tension de surface est constante et uniforme lors du séchage, et donc que $\partial_x \gamma = 0$. On détermine le profil de vitesses on utilisant l'équation 3.1 ainsi que ces deux conditions aux limites :

$$v_x(z) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} z \left(\frac{z}{2} - h \right) \quad (3.4)$$

Nous calculons la moyenne \bar{v}_x de la vitesse selon l'épaisseur :

$$\bar{v}_x = \frac{1}{h} \int_0^h v_x(z) dz = -\frac{h^2}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3.5)$$

L'équation de conservation du volume peut s'écrire en fonction de \bar{v}_x et de la vitesse d'évaporation locale $\dot{e}(x)$:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial (h \bar{v}_x)}{\partial x} = -\dot{e}(x) \quad (3.6)$$

En réinjectant l'équation 3.5 dans l'équation de conservation du volume, on trouve une équation reliant la hauteur du film, le gradient de pression dans la couche liquide et la vitesse d'évaporation :

$$\boxed{\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{1}{3\eta(t)} \frac{\partial}{\partial x} \left(h^3 \frac{\partial p}{\partial x} \right) = -\dot{e}(x)} \quad (3.7)$$

La pression en un point du film est la somme de la pression hydrostatique et de la pression capillaire. Par conséquent, son gradient selon x peut s'écrire de la façon suivante : $\partial_x p = \rho g \partial_x h - \partial_x (\gamma \partial_{xx} h)$. Ainsi, l'équation 3.7 est une équation aux dérivées partielles sur l'épaisseur h du film. Il s'agit de l'équation des films minces avec un terme source lié à la vitesse d'évaporation locale. En la résolvant, on peut trouver l'épaisseur du film en chaque point au cours

du temps. Pour la résoudre, nous allons la linéariser et l'adimensionner. Les étapes de linéarisation et d'adimensionnement font apparaître les échelles caractéristique de temps et d'espace du problème, et nous les décrivons au paragraphe suivant.

3.2.3 Linéarisation, identification des échelles caractéristiques et adimensionnement

Pour résoudre l'équation 3.7, nous la linéarisons en considérant la variation d'épaisseur du film comme une perturbation par rapport à un état de référence. L'état de référence peut être choisi loin du masque, là où le solvant s'évapore à la vitesse constante \dot{e}_∞ , ou sous le masque, là où il n'y a pas d'évaporation. Nous verrons par la suite que le même formalisme peut être utilisé quelque soit l'état de référence. Dans cette partie, nous montrons dans un premier temps comment la linéarisation de l'équation 3.7 permet de faire apparaître les échelles de temps caractéristique du problème. Ensuite, nous nous intéressons aux échelles de longueurs caractéristiques, qui diffèrent selon l'importance relative de la gravité et de la capillarité dans le gradient de pression. Enfin, nous analysons la transition entre un régime où les écoulements dus à une hétérogénéité de la vitesse d'évaporation sont pilotés par la gravité, et un régime où ces écoulements sont pilotés par la capillarité.

Linéarisation et identification des échelles de temps

Dans un premier temps, on considère que l'état de référence est celui du film loin du masque, où l'épaisseur et la fraction volumique en polymère sont notées respectivement $h_\infty(t)$ et $\varphi_\infty(t)$. Dans cette zone, on se situe trop loin du masque pour que les écoulements horizontaux dus aux variations de la vitesse d'évaporation impactent le séchage. Par conséquent, on a $h_\infty(t) = h_0 - \dot{e}_\infty t$, car nous avons supposé que la vitesse d'évaporation est indépendante du temps. La conservation du volume de polymère permet d'établir la valeur de φ_∞ dans cette zone où il n'y a pas d'écoulements horizontaux : $\varphi_\infty(t) = \varphi_0 h_0 / h_\infty(t)$.

Nous introduisons ici le temps caractéristique d'évaporation $\tau_{evap} = h_0 / \dot{e}_\infty$. Il s'agit du temps nécessaire pour évaporer une hauteur de solvant h_0 à la vitesse \dot{e}_∞ . Nous introduisons également la variable T qui est un temps adimensionnée : $T = t / \tau_{evap}$. Cela permet de réécrire h_∞ sous la forme $h_\infty = h_0(1 - T)$ et φ_∞ sous la forme $\varphi_\infty = \varphi_0 / (1 - T)$.

En pratique, le film est sec loin du masque lorsque φ_∞ atteint la valeur φ_{end} , qui est la fraction volumique en polymère dans la couche à la fin du séchage, établie au paragraphe 2.1.4. Le film est donc considéré comme sec lorsque $T = (1 - \varphi_0 / \varphi_{end})$, cette valeur étant égale à 0.9 environ.

Revenons à la linéarisation de l'équation 3.7. Nous écrivons l'épaisseur du film comme la somme d'une épaisseur de référence égale à h_∞ et d'une perturbation : $h(x, t) = h_\infty(t) + h_0 \delta(x, t)$. $\delta(x, t)$ est donc la perturbation d'épaisseur due à la présence du masque, normalisée par h_0 . On suppose de plus que $|\delta(x, t)|$ est petit devant $1 - T$, et on linéarise l'équation 3.7 au premier ordre en δ .

On peut alors identifier trois vitesses caractéristiques dans ce problème :

- La vitesse d'évaporation loin du masque \dot{e}_∞ . On considère qu'elle est égale à la vitesse d'évaporation initiale du film mesurée par gravimétrie au paragraphe 2.1.4, soit $3 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$.
- La vitesse capillaire $V_c = \gamma_0 / \eta_0$, qui vaut ici 1 m.s^{-1} environ.
- La vitesse gravitaire $V_g = \rho g h_0^2 / \eta_0$, qui est la vitesse de ruissellement d'un film d'épaisseur h_0 et de viscosité η_0 le long d'une paroi verticale. Pour un film de $100 \mu\text{m}$, V_g vaut environ 4 mm.s^{-1} .

L'équation 3.7 linéarisée au premier ordre en δ peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} - S_d \left(V_g h_0 \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} - V_c h_0^3 \frac{\partial^4 \delta}{\partial x^4} \right) = \frac{\dot{e}_\infty}{h_0} (1 - \Theta(x)) \quad (3.8)$$

où nous avons introduit le facteur de ralentissement S_d qui permet de prendre en compte les variations de viscosité et d'épaisseur loin du masque. S_d est donné par :

$$S_d = \frac{h_\infty^3(t)}{3h_0^3} \frac{\eta_0}{\eta(t)} \quad (3.9)$$

Nous rappelons ici que la viscosité est supposée être homogène sur l'ensemble du film. Comme l'état de référence a été pris ici loin du masque, on considère que $\eta(x, t) = \eta(\varphi_\infty(t))$ en tout point. L'augmentation de la viscosité et la diminution de l'épaisseur du film sont responsables du ralentissement de l'écoulement. En utilisant la loi de puissance sur la viscosité $\eta(\varphi) = \eta_0(\varphi/\varphi_0)^\nu$, comme suggéré au paragraphe 2.1.2, on peut exprimer le facteur de ralentissement de la façon suivante :

$$S_d = \frac{(1 - T)^\alpha}{3} \quad (3.10)$$

Avec $\alpha = 3 + \nu$ pour un état de référence choisi loin du masque. Au contraire, si l'état de référence est choisi sous le masque, l'épaisseur et la viscosité de référence restent constantes et égales à h_0 et η_0 respectivement. On a alors $h(x, t) = h_0 + h_0 \delta(x, t)$, et $\eta(x, t) = \eta_0$, en tout instant et en tout point du film. Dans ce cas, le facteur de ralentissement S_d est constant et égal à $1/3$, ce qui revient à prendre $\alpha = 0$. L'utilisation de cet exposant α permet d'utiliser les mêmes équations avec chacun de ces deux états de référence.

Finalement, nous introduisons un nouveau temps effectif adimensionné τ , qui prend en compte le processus de ralentissement :

$$\tau(T) = \int_0^T S_d(T') dT' \quad (3.11)$$

Ce temps effectif correspond au temps qui s'écoulerait pour obtenir un écoulement équivalent avec un liquide ayant une hauteur de référence et une viscosité constante. Si on prend $\alpha = 3 + \nu$, les variations de τ en fonction de T sont sous-linéaires, ce qui traduit le ralentissement des écoulements dû à l'amincissement du film et à l'augmentation de la viscosité. Si l'état de référence est choisi sous le masque ($\alpha = 0$), on a tout simplement $\tau = T/3$, les variations entre ces deux temps sont linéaires car il n'y a pas de ralentissement. Après intégration, l'équation 3.11 devient :

$$\tau(T) = \frac{1}{3(1 + \alpha)} \left(1 - (1 - T)^{1 + \alpha} \right) \quad (3.12)$$

Maintenant que nous avons identifié les échelles de temps caractéristiques du problème, nous nous tournons au paragraphe suivant vers celles des longueurs.

Identification des échelles de longueurs

Nous nous intéressons ici aux différentes échelles de longueur du problème. L'échelle de longueur du problème selon la direction verticale est donnée par l'épaisseur initiale h_0 . La longueur caractéristique du problème selon la direction horizontale n'est pas la même dans le cas où l'écoulement dans la couche liquide est principalement dû à l'action gravité, et dans le cas où cet écoulement est principalement dû à l'action de la capillarité. Si l'écoulement dans la couche liquide est essentiellement piloté par la capillarité, la longueur caractéristique du problème dans la direction x est la suivante :

$$x_c^* = h_0 \left(\frac{V_c}{\dot{e}_\infty} \right)^{1/4} \quad (3.13)$$

La même longueur x_c^* a déjà été introduite dans la littérature, dans des travaux concernant le séchage de films de suspensions colloïdales [34, 45]. Cette longueur a été identifiée comme la longueur au bout de laquelle l'écoulement causé par l'évaporation est contre-balançé par l'écoulement capillaire. Dans la limite où seule la capillarité gouverne l'écoulement dans la couche, et en posant $\xi_c = x/x_c^*$, l'équation 3.8 prend la forme suivante :

$$\frac{\partial \delta}{\partial \tau} + \frac{\partial^4 \delta}{\partial \xi_c^4} + O(H) = \frac{1 - \Theta(\xi_c)}{S_d(\tau)} \quad (3.14)$$

Avec :

$$H = \frac{V_g}{V_c^{1/2} \dot{e}_\infty^{1/2}} \quad (3.15)$$

A l'inverse, dans la limite où seule la gravité gouverne l'écoulement dans la couche, la perturbation d'épaisseur due à la présence du masque d'évaporation s'étend sur une échelle caractéristique :

$$x_g^* = h_0 \left(\frac{V_g}{\dot{e}_\infty} \right)^{1/2} \quad (3.16)$$

et l'équation 3.8 prend alors la forme suivante :

$$\frac{\partial \delta}{\partial \tau} - \frac{\partial^2 \delta}{\partial \xi_g^2} + O(1/H^2) = \frac{1 - \Theta(\xi_g)}{S_d(\tau)} \quad (3.17)$$

Avec $\xi_g = x/x_g^*$.

Compétition entre la capillarité et la gravité

La transition entre un régime piloté par la gravité et un régime piloté par la capillarité est donnée par $H = 1$, ce qui correspond à $V_g = \sqrt{V_c \dot{e}_\infty}$. Le nombre adimensionné H , qui compare l'importance de la gravité et de la capillarité dans l'écoulement qui nous intéresse, est proportionnel à h_0 . Il peut s'écrire sous la forme $H = h_0/h^{CO}$, avec h^{CO} l'épaisseur initiale de film correspondant à la transition entre un régime dominé par la capillarité et un régime dominé par la gravité. Cette hauteur h^{CO} dépend des propriétés physiques du liquide de la façon suivante :

$$h^{CO} = \frac{(\eta_0 \gamma_0 \dot{e}_\infty)^{1/4}}{(\rho g)^{1/2}} \quad (3.18)$$

Si $h_0 \gg h^{CO}$, alors $H \gg 1$ et les effets de la gravité sont bien plus importants que ceux de la capillarité. La bosse de liquide qui s'est formée sous le masque s'écoule sous l'action de la gravité, et sur une distance caractéristique x_g^* . Au contraire, si $h_0 \ll h^{CO}$, la bosse s'écoule principalement sous l'effet de la capillarité, et sur une distance caractéristique x_c^* . La transition entre ces deux régimes, pour $H = 1$, correspond non seulement à l'égalité de ces deux longueurs caractéristiques, mais également à leur égalité à la longueur capillaire : $x_c^* = x_g^* = l_c = \sqrt{\gamma_0/\rho g}$.

Les variations qualitatives de la longueur caractéristique selon la direction x sont représentées en fonction de l'épaisseur initiale h_0 sur la figure 3.4. Lorsque la capillarité domine, la longueur caractéristique est fixée par x_c^* , et est proportionnelle à h_0 , alors que lorsque la gravité domine, la longueur caractéristique selon x est fixée par x_g^* et est proportionnelle à h_0^2 . L'axe horizontal

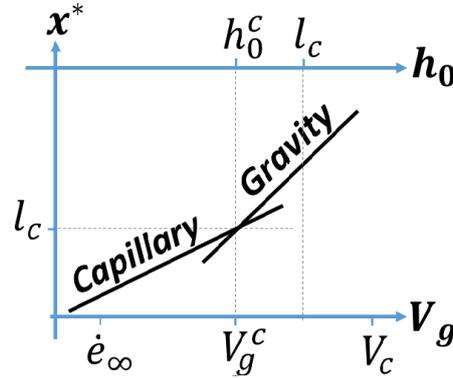


Figure 3.4 Longueurs caractéristiques selon la direction horizontale données par les équations 3.13 et 3.16, en fonction de l'épaisseur initiale h_0 du film ou de la vitesse de ruissellement par gravité V_g .

peut également être exprimé en fonction de la vitesse de ruissellement V_g , qui est proportionnelle à h_0^2 , alors que la vitesse capillaire ne dépend pas de l'épaisseur initiale. Une vitesse critique V_g^{CO} peut être associée à l'épaisseur critique qui délimite les deux régimes.

Les deux mêmes échelles de longueur selon la direction horizontale déterminées par cette analyse peuvent également être trouvées à partir des équations initiales non linéarisées, comme indiqué dans l'annexe A. Bien que les hypothèses concernant la viscosité et l'approximation au premier ordre soient fortes, notre approche fournit néanmoins les mêmes lois de variation des longueurs caractéristiques que les équations non approximées.

Ces lois d'échelle peuvent s'exprimer sous la forme générale $x^* = l_c \left(h_0 / h^{CO} \right)^n$, avec $n = 1$ lorsque la gravité domine et $n = 2$ lorsque la capillarité domine.

Table 3.1 Longueurs et vitesses caractéristiques pour un film de solution polystyrène/toluène

Nom	Symbole	Expression	Valeur typique
Épaisseur initiale	h_0		100 μm
Tension de surface	γ_0		$3 \times 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$
Longueur capillaire	l_c	$\sqrt{\frac{\gamma_0}{\rho g}}$	1.8 mm
Vitesse d'évaporation	\dot{e}_∞	$-\frac{dh_\infty}{dt}$	$3 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$
Vitesse capillaire	V_c	$\frac{\gamma_0}{\eta_0}$	1 m.s^{-1}
Vitesse de ruissellement	V_g	$\frac{\rho g h_0^2}{\eta_0}$	$4 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
Épaisseur critique	h^{CO}	$l_c \left(\frac{\dot{e}_\infty}{v_c} \right)^{1/4}$	40 μm
Longueur caractéristique capillaire	x_c^*	$h_0 \left(\frac{v_c}{\dot{e}_\infty} \right)^{1/4}$	5 mm
Longueur caractéristique gravitaire	x_g^*	$h_0 \left(\frac{v_g}{\dot{e}_\infty} \right)^{1/2}$	1 cm

Les différentes vitesses et longueurs caractéristiques, ainsi que leurs valeurs numériques typiques pour un film de solution de polystyrène dans le toluène, sont rassemblées dans le tableau 3.1. Nous soulignons que l'épaisseur critique h^{CO} est inférieure à la longueur capillaire d'un ordre de grandeur environ. Ainsi, la gravité peut piloter les écoulements qui se mettent en place dans un film liquide soumis à une vitesse d'évaporation non uniforme, et ce même si l'épaisseur initiale du film est inférieure à la longueur capillaire. Le rôle non négligeable de la gravité a également été mis en évidence dans la cinétique de propagation de fronts de séchages, dans le

cas de films de suspensions colloïdales [45].

La linéarisation de l'équation 3.8 et sa normalisation ont permis d'identifier le temps caractéristique du problème, ainsi que la longueur caractéristique selon x dans le cas où la gravité domine et dans le cas où la capillarité domine. Nous avons également identifié l'épaisseur critique de transition entre ces deux régimes. Dans chacun de ces deux cas, l'équation aux dérivées partielles sur l'épaisseur du film peut être simplifiée, ce qui nous permet d'aboutir aux équations 3.14 et 3.17, que nous sommes capables de résoudre analytiquement. Les solutions de ces équations sont données dans le paragraphe suivant.

3.2.4 Solutions analytiques

Dans cette partie, nous donnons les solutions analytiques pour la hauteur du film au cours du temps dans le régime gravitaire et dans le régime capillaire.

Solution analytique dans le régime gravitaire

Nous nous focalisons dans un premier temps sur le cas où la gravité domine. L'équation 3.17 est analogue à une équation de diffusion avec un terme source. La solution d'une équation de diffusion dont le terme source est le produit d'une fonction de Heaviside spatiale et d'une fonction de Dirac temporelle (soit d'une marche imposée à l'instant $t = 0$) est la fonction d'erreur notée erf. On peut donc trouver la solution de l'équation 3.17 en convoluant S_d et la fonction d'erreur, en imposant comme conditions aux limites $h(\xi_g = -\infty, t) = h_0$ et $h(\xi_g = +\infty, t) = h_\infty$ (ce qui impose les conditions limites sur δ en fonction de l'état de référence choisi). En revenant à la variable de temps adimensionnée T et en utilisant l'équation 3.11 pour établir que $d\tau/dT = S_d$, on trouve :

$$\delta(\xi_g, T) = \frac{1}{2} \int_0^T \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\xi_g}{2\sqrt{\tau(T) - \tau(T')}} \right) \right) dT' \quad (3.19)$$

On peut utiliser cette expression pour tracer le profil d'épaisseur du film au cours du temps.

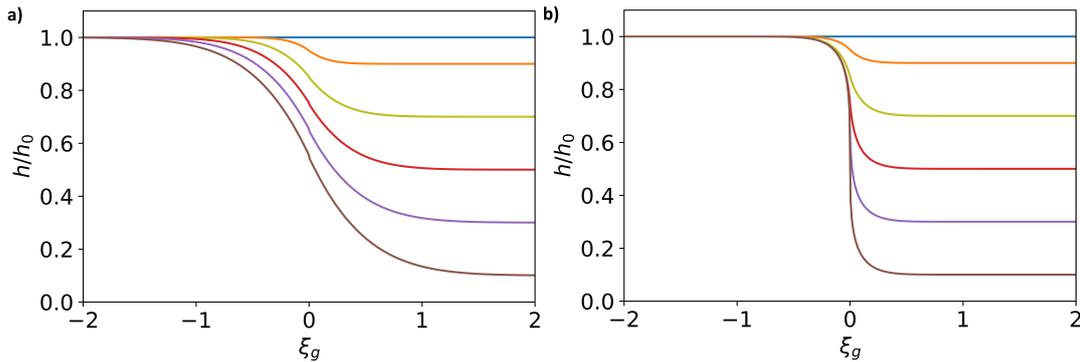


Figure 3.5 Epaisseur normalisée h/h_0 du film liquide en fonction de ξ_g dans le cas où les écoulements sont pilotés par la gravité uniquement, pour un état de référence pris sous le masque (a) ou loin du masque (b). Les différentes couleurs correspondent aux profils d'épaisseur à différents instants : $T = 0$ (bleu), $T = 0.1$ (orange), $T = 0.3$ (vert), $T = 0.5$ (rouge), $T = 0.7$ (violet), $T = 0.9$ (marron). Ces profils sont calculés grâce à l'équation 3.17.

Sur la figure 3.5, on peut voir le profil d'épaisseur du film à différents instants dans le cas où la gravité domine, pour un état de référence situé sous le masque (à gauche) ou pour un

état de référence situé loin du masque (à droite). On peut voir dans les deux cas que dans la zone masquée ($x < 0$), l'épaisseur du film reste égale à son épaisseur initiale si l'on se situe suffisamment loin de la zone démasquée. A l'inverse, si l'on se place dans la zone non masquée et suffisamment loin du masque, la hauteur du film décroît linéairement avec le temps. A la jonction entre les deux zones, le profil d'épaisseur au cours du temps est affecté par la présence d'écoulements gravitaires qui vont de la zone masquée vers la zone non masquée. On constate que ces écoulements affectent le profil d'épaisseur sur une plus grande distance dans le cas où l'état de référence est situé sous le masque. C'est logique, car dans ce cas la viscosité est plus faible pendant le séchage que lorsque l'état de référence est choisi loin du masque.

Solution analytique dans le régime capillaire

Dans le cas où la capillarité domine, la solution de l'équation 3.14 peut également être calculée. Il faut pour cela utiliser la solution analytique obtenue par Salez *et al.* pour la relaxation de hauteur d'une marche imposée à l'instant $t = 0$ à un film liquide qui ne s'évapore pas [79]. Seule la capillarité a été prise en compte dans la résolution de ce problème, et l'équation correspondante a le même membre de gauche que l'équation 3.14. La solution de cette équation pour un terme source qui est le produit d'une fonction de Heaviside spatiale et d'un dirac temporel peut être exprimée en utilisant des fonctions (1-3) hypergéométriques généralisées. Cette solution est notée χ_S ⁽¹⁾. On peut obtenir la solution de l'équation 3.14 en convoluant S_d et la fonction χ_S , en imposant comme conditions aux limites $h(\xi_g = -\infty, t) = h_0$ et $h(\xi_g = +\infty, t) = h_\infty$. On obtient alors :

$$\delta(\xi_c, T) = \frac{1}{2} \int_0^T \left(1 - \chi_S \left(\frac{\xi_c}{(\tau(T) - \tau(T'))^{1/4}} \right) \right) dT' \quad (3.21)$$

Là encore, on peut utiliser cette expression pour tracer le profil d'épaisseur du film au cours du temps.

Sur la figure 3.6, on peut voir le profil d'épaisseur du film à différents instants dans le cas où la capillarité domine, pour un état de référence situé sous le masque (à gauche) ou pour un état de référence situé loin du masque (à droite). L'allure générale de ces profils d'épaisseur est assez similaire à celle des profils obtenus dans le cas où la gravité domine. On constate ici aussi que les écoulements affectent le profil d'épaisseur sur une plus grande distance dans le cas où l'état de référence est situé sous le masque. A la différence du cas où la gravité domine, on observe ici des profils qui sont non monotones avec la coordonnée spatiale. Cela résulte du terme d'ordre 4 de l'équation différentielle.

Ces profils de hauteur peuvent être utilisés pour calculer la quantité de polymère en chaque point du film au cours du temps, et donc pour prédire la forme du dépôt obtenu après évaporation.

3.2.5 Hauteur équivalente en polymère

Jusqu'ici, nous ne nous sommes intéressés à la fraction volumique en polymère que dans le but de déterminer la viscosité du liquide. Nous avons considéré que la viscosité du liquide

⁽¹⁾ D'après Salez *et al.*, la solution de l'équation $\partial_T \Delta + \partial_X^4 \Delta = \Delta_0 \Theta(X) \delta_D(T)$, avec δ_D la distribution de Dirac, est $\Delta = \Delta_0/2 (1 + \chi_S(u = X/T^{1/4}))$. L'expression de χ_S est la suivante :

$$\chi_S(u) = \frac{u^2 \Gamma_E \left(\frac{5}{4} \right) {}_1F_3 \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}; \frac{u^4}{256} \right)}{\pi} - \frac{u^3 \Gamma_E \left(\frac{3}{4} \right) {}_1F_3 \left(\frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \frac{3}{2}, \frac{7}{4}; \frac{u^4}{256} \right)}{12\pi} \quad (3.20)$$

avec ${}_1F_3$ la fonction hypergéométrique généralisée, et Γ_E la fonction gamma d'Euler.

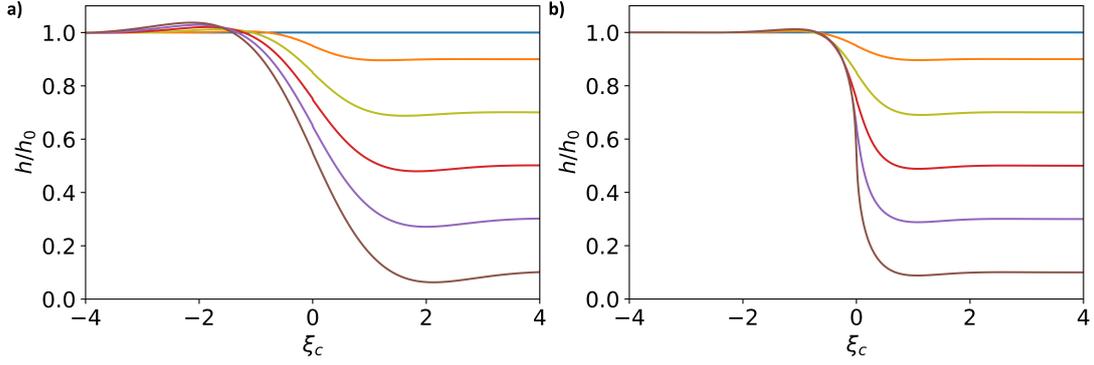


Figure 3.6 Épaisseur normalisée h/h_0 du film liquide en fonction de ξ_c dans le cas où les écoulements sont pilotés par la capillarité uniquement, pour un état de référence pris sous le masque (a) ou loin du masque (b). Les différentes couleurs correspondent aux profils d'épaisseur à différents instants : $T = 0$ (bleu), $T = 0.1$ (orange), $T = 0.3$ (vert), $T = 0.5$ (rouge), $T = 0.7$ (violet), $T = 0.9$ (marron). Ces profils sont calculés grâce à l'équation 3.21.

était indépendante de la position, sans prendre en compte les variations locales de la fraction volumique en polymère, ce qui revient à supposer que la fraction volumique en polymère est uniforme sur tout l'échantillon. En réalité, le polymère est advecté par l'écoulement, et la fraction volumique dépend du temps et de la position. Nous montrons dans ce paragraphe que la quantité de polymère en chaque point au cours du temps peut-être déterminée grâce aux équations de conservation. Pour quantifier la quantité de polymère en un point à un instant donné, on définit la fraction en polymère par unité de surface $\sigma(x, t) = h(x, t)\varphi(x, t)$. σ correspond à la hauteur de polymère que l'on aurait au point x si l'on retirait tout le solvant à l'instant t sans déplacer le polymère, c'est pourquoi je l'appelle hauteur équivalente en polymère dans la suite. Au temps longs, σ tend vers l'épaisseur du profil sec $h_f(x)$.

Puisque le polymère ne s'évapore pas, l'équation de conservation du volume de polymère s'écrit simplement de la façon suivante :

$$\partial_t \sigma + \partial_x (\bar{v}_x \sigma) = 0 \quad (3.22)$$

On rappelle que \bar{v}_x est la vitesse moyenne du liquide selon l'axe x . En linéarisant au premier ordre, cette équation devient :

$$\partial_t (\sigma - \sigma_0) + \partial_x (\bar{v}_x \sigma_0) = 0 \quad (3.23)$$

Avec $\sigma_0 = h_0 \varphi_0$, la valeur initiale de σ qui est la même sur tout l'échantillon. L'équation de conservation sur tout le volume (l'équation 3.6) peut être linéarisée elle-aussi :

$$h_0 \partial_t \delta + h_0 \partial_x \bar{v}_x = (1 - \Theta(x)) \dot{\epsilon}_\infty \quad (3.24)$$

On peut utiliser cette dernière équation pour exprimer $\partial_x \bar{v}_x$, et la réinjecter dans l'équation 3.23. Ainsi, après intégration par rapport au temps de l'équation obtenue, on peut exprimer σ en fonction de δ en chaque point au cours du temps :

$$\sigma(x, t) = \sigma_0 \left[1 + \delta - (1 - \Theta(x)) \frac{\dot{\epsilon}_\infty}{h_0} t \right] \quad (3.25)$$

On peut utiliser cette équation pour calculer la hauteur équivalente en polymère en chaque point au cours du temps, dans le cas où la capillarité domine et dans le cas où la gravité domine, pour un état de référence situé sous le masque ou pour un état de référence situé loin du masque.

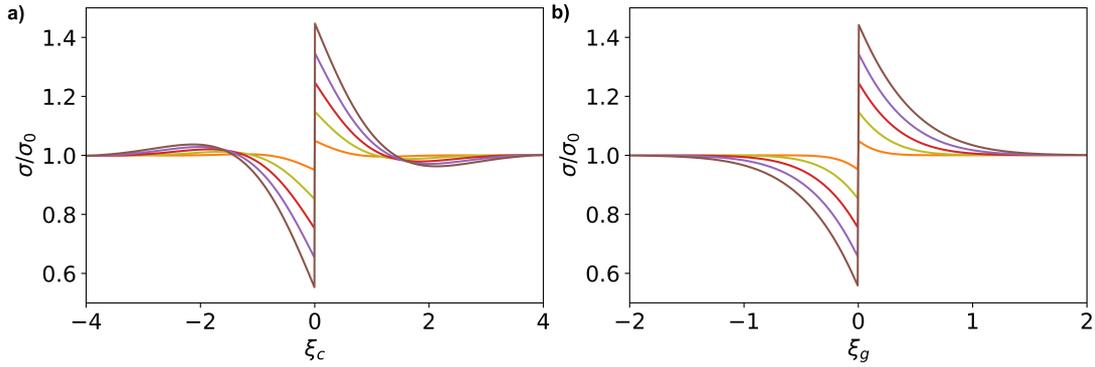


Figure 3.7 Hauteur équivalente en polymère normalisée σ/σ_0 en fonction de ξ_c dans le régime capillaire (a) et de ξ_g dans le régime gravitaire (b), à différents instants : $T = 0.1$ (orange), $T = 0.3$ (vert), $T = 0.5$ (rouge), $T = 0.7$ (violet), $T = 0.9$ (marron). La hauteur équivalente en polymère est calculée en utilisant les équations 3.19, 3.21 et 3.25.

Sur la figure 3.7, on peut voir le profil de hauteur équivalente en polymère à différents instants, pour un état de référence situé sous le masque, dans le cas où la capillarité domine (à gauche) et dans le cas où la gravité domine (à droite). Les profils sont tracés en fonction des coordonnées normalisées qui correspondent à chaque régime, soit en fonction de ξ_c dans le cas où la capillarité domine et en fonction de ξ_g dans le cas où la gravité domine. Les profils de σ ont des allures similaires dans les deux régimes. Comme on pouvait s'y attendre, la hauteur équivalente en polymère loin de la frontière entre la zone masquée et la zone non masquée est constante, car il n'y a pas d'écoulements horizontaux dans ces zones. Près de la bordure du masque, le polymère est transporté par l'écoulement de la zone masquée vers la zone non masquée, et c'est pour cela que le profil de hauteur équivalente en polymère σ présente une dépression pour $x < 0$ et une bosse pour $x > 0$, à proximité du masque. Dans le cas où la capillarité domine, les profils sont similaires à ceux obtenus numériquement par Routh et Russel [34] pour une viscosité constante.

Les amplitudes de σ sont similaires dans les deux régimes, mais les extensions latérales diffèrent sur ces graphes normalisés. Lorsque la capillarité domine, la déformation s'étend jusqu'à $x = 3x_c^*$ environ, alors que dans le cas où la gravité domine, la déformation s'étend jusqu'à $x = 1.5x_g^*$ environ. De plus, x_g^* et x_c^* peuvent avoir des valeurs très différentes, puisqu'en particulier ces longueurs ne varient pas de la même façon avec l'épaisseur initiale.

Pour pouvoir comparer ces résultats analytiques à ceux obtenus expérimentalement, nous avons défini la même extension latérale w pour nos profils que dans les expériences. Nous rappelons qu'au chapitre 2, nous avons défini arbitrairement la largeur des bosses observées sur le profil sec comme étant la distance entre le bord du masque et le point le plus éloigné du masque pour lequel l'épaisseur est supérieure à $\bar{h}_f + (\max(h_f) - \bar{h}_f)/5$, avec \bar{h}_f l'épaisseur moyenne du profil sec. Dans le cas des résultats analytiques, nous définissons w de façon équivalente comme étant le point le plus éloigné du masque tel que $\sigma(w) - \sigma_0 = (\sigma_{max} - \sigma_0)/5$. Cela nous permet d'étudier l'évolution de w en fonction du temps sur nos profils de σ , et on note qu'à la fin du séchage les deux critères sont identiques.

Sur la figure 3.8, les évolutions de w en fonction du temps sont justement représentées pour les deux régimes (capillaire en rouge et gravitaire en bleu), ainsi que pour les deux états de référence possibles (sous le masque en trait plein et loin du masque en pointillés). On utilise le temps normalisé $T = t/\tau_{evap}$, et l'extension latérale de la déformation w est normalisée en fonction de x^* . Lorsque l'état de référence est choisi sous le masque, les variations de w sont

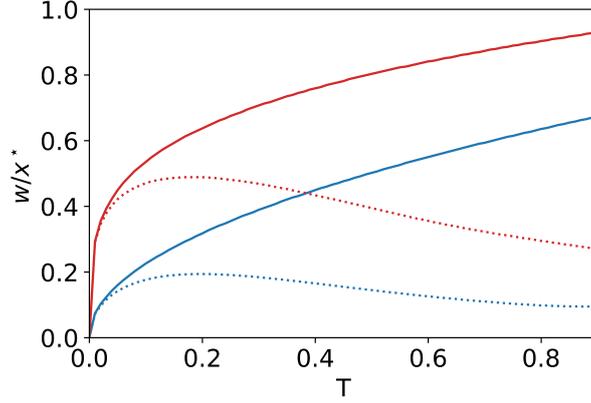


Figure 3.8 Extension latérale de la déformation de la hauteur équivalente en polymère due à la présence du masque, normalisée par la longueur caractéristique x^* du régime correspondant, en fonction du temps normalisé T . Les courbes rouges correspondent au régime où les écoulements sont dus à la capillarité, et les courbes bleues à celui où les écoulements sont dus à la gravité. Les courbes pleines correspondent à un état de référence pris sous le masque ($\alpha = 0$), et les courbes pointillées correspondent à un état de référence pris loin du masque ($\alpha = 3 + \nu$).

monotones dans le régime capillaire et dans le régime gravitaire car il n'y a pas de ralentissement des écoulements dans le film. À l'inverse, lorsque l'état de référence est pris loin du masque, les variations de w ne sont pas monotones : w augmente au début lorsque la déformation se met en place, puis diminue à cause du ralentissement des écoulements, dans le régime capillaire et dans le régime gravitaire.

L'amplitude de la déformation peut être caractérisée par l'aire A , obtenue en intégrant σ pour $x > 0$ (ou de manière équivalente pour $x < 0$, les profils étant symétriques). On peut écrire A selon l'expression générale suivante :

$$A = 2\beta(\alpha, T)x^*h_0\varphi_0 \quad (3.26)$$

Où le préfacteur numérique β dépend uniquement de α et de T . Son expression dans le régime où la gravité domine est :

$$\beta_g = \frac{\int_0^T \left(\sqrt{\tau(T) - \tau(T')} \right) dT'}{\sqrt{\pi}} \quad (3.27)$$

Et dans le régime où la capillarité domine, on a :

$$\beta_c \simeq 0.39 \int_0^T (\tau(T) - \tau(T'))^{1/4} dT' \quad (3.28)$$

Le facteur 0.39 provient de l'intégration de la fonction χ_S . Nous soulignons ici que la dépendance de β vis à vis de α vient du fait que la fonction $\tau(T)$ dépend elle-même de α (voir équation 3.12).

Les variations de β en fonction de T sont représentées sur la figure 3.9 pour les deux régimes ainsi que pour les deux états de référence possibles. Sur ce graphe, on peut voir que le préfacteur β , et donc l'aire de la déformation, augmentent au cours du temps dans tous les cas. Cette augmentation est freinée par le ralentissement de l'écoulement lorsque l'état de référence est choisi loin du masque, alors qu'elle reste conséquente pour $T > 0.5$ dans le cas où l'état de

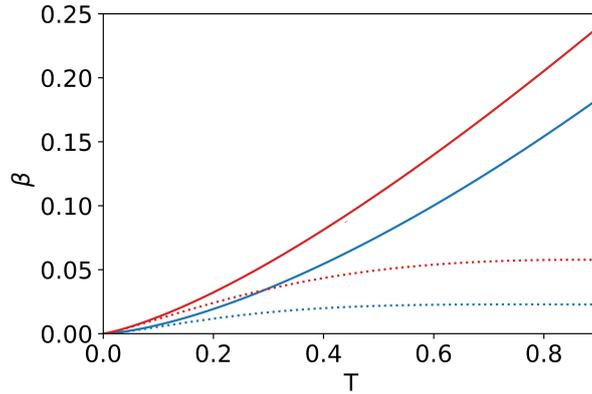


Figure 3.9 Préfacteur β de l'aire de la déformation $A = 2\beta x^* h_0$ due à la présence du masque d'évaporation, en fonction du temps normalisé T . Les courbes rouges correspondent au régime où les écoulements sont dus à la capillarité, et les courbes bleues à celui où les écoulements sont dus à la gravité. Les courbes pleines correspondent à un état de référence pris sous le masque ($\alpha = 0$), et les courbes pointillées correspondent à un état de référence pris loin du masque ($\alpha = 3 + \nu$).

référence est pris sous le masque. La surface du creux donnée à l'équation 3.26 peut être ré-exprimée de façon plus générale en fonction de la longueur capillaire l_c :

$$A = \varphi_0 l_c^2 \left(\frac{h_0}{h^{CO}} \right)^{n+1} \beta(T, \alpha) \left(\frac{\dot{\epsilon}_\infty}{V_c} \right)^{1/4} \quad (3.29)$$

Avec l'exposant n qui vaut 1 dans le régime capillaire et 2 dans le régime gravitaire, et où β peut être calculé en utilisant l'équation 3.27 ou l'équation 3.28 en fonction du régime.

En résumé, nous avons utilisé une approximation linéaire pour résoudre l'équation différentielle qui décrit l'évolution de l'épaisseur du film au cours du temps, dans le cas limite où les écoulements sont dus à la gravité uniquement et dans le cas limite où ils sont dus à la capillarité uniquement. Les solutions obtenues pour l'épaisseur du film permettent de prédire la répartition spatiale du polymère dans le film au cours du temps. Nous prédisons que l'extension latérale de la déformation w et son amplitude A varient selon les lois d'échelle $w \propto l_c (h_0/h^{CO})^n$ et $A \propto \varphi_0 l_c^2 (h_0/h^{CO})^{n+1} (\dot{\epsilon}_\infty/V_c)^{1/4}$, avec $n = 1$ si la capillarité domine et $n = 2$ si la gravité domine. Le choix de l'état de référence (sous le masque ou loin du masque) influence l'évolution du préfacteur au cours du temps pour l'amplitude et l'extension latérale de la déformation. Dans la partie suivante, ces prédictions sont comparées aux résultats expérimentaux, mais avant cela nous discutons la pertinence des hypothèses faites dans le cadre de notre modèle.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Discussion sur la validité des hypothèses

Hypothèse de lubrification

La première hypothèse que nous avons faite dans le modèle présenté ci-dessus est l'hypothèse de lubrification. Toutes nos épaisseurs initiales sont inférieures à $150 \mu\text{m}$, et sont donc bien plus petites que la longueur de la plaque (10 cm) et la largeur du masque (4.5 mm). De plus, les valeurs de x^* calculées avec les équations 3.13 et 3.16 sont toujours au moins 20 fois

supérieures à l'épaisseur initiale du film pour nos points expérimentaux. On peut donc bien appliquer l'hypothèse de lubrification.

Vitesse d'évaporation et viscosité

Dans le modèle présenté ci-dessus nous avons également supposé que la vitesse d'évaporation est indépendante du temps, et que la viscosité est uniforme sur tout l'échantillon. Au chapitre précédent, nous avons mesuré la variation de masse d'un film polystyrène/toluène au cours du temps (voir figure 2.1.4 (b)), et nous avons observé qu'au début du séchage cette décroissance est linéaire.

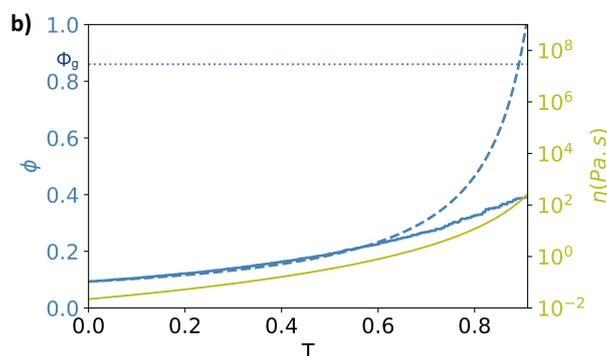


Figure 3.10 Evolution de la fraction volumique en polymère (axe de gauche) et de la viscosité (axe de droite) en fonction du temps normalisé T , pour une solution de polystyrène dans le toluène. La fraction volumique est calculée à partir des mesures de masses effectuées au chapitre 2 (trait plein bleu) ou en supposant une vitesse d'évaporation constante (pointillés bleus).

Nous réutilisons ces courbes pour calculer l'évolution de la fraction volumique moyenne au cours du temps, que nous traçons sur la figure 3.10 en utilisant la masse mesurée expérimentalement (trait plein bleu) ou la masse que l'on aurait si la vitesse d'évaporation était constante au cours du temps et égale à sa vitesse initiale (courbe en pointillés bleus). On voit que ces deux courbes sont superposées jusqu'à $T = 0.6$. Ensuite, la vitesse d'évaporation décroît expérimentalement car l'activité du toluène dans la phase liquide diminue. Cependant, la décroissance de vitesse d'évaporation entre $T = 0.6$ et $T = 1$ est de l'ordre de 20% environ, et comme l'extension latérale et l'amplitude de la déformation varient comme $\sqrt{e_\infty}$ dans le pire des cas, l'effet des variations temporelles de la vitesse d'évaporation est relativement limité.

A l'inverse, l'erreur sur la fraction volumique moyenne, et donc sur la viscosité est significative. La viscosité est représentée en vert sur le graphe dans le cas où elle est calculée à partir des valeurs expérimentales de vitesse d'évaporation. Cependant, comme nous le verrons au paragraphe 3.3.2, les données expérimentales sont bien décrites par le modèle dans le cas où la référence est prise sous le masque d'évaporation, c'est à dire dans la zone où la viscosité ne varie pas au cours du temps. On note ici que les résultats présentés au paragraphe suivant pour w et A sont calculés pour $T = 0.9$, qui est à peu près la valeur maximale de T dans nos expériences.

Nombres de Péclet

Nous revenons maintenant sur les hypothèses que nous avons faites concernant le nombre de Péclet vertical et le nombre de Péclet horizontal de l'écoulement dans la couche liquide. La diffusion du polymère dans la couche liquide est supposée être suffisamment importante pour que

le film reste homogène dans la direction verticale, mais suffisamment faible pour être négligée dans la direction horizontale.

Le nombre de Péclet dans la direction verticale est $Pe_v = \dot{e}_\infty h_0 / D_p$ avec D_p le coefficient de diffusion mutuelle. Puisque les hétérogénéités d'épaisseur se forment avant que la transition vitreuse ne se produise, D_p reste proche de $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voir paragraphe 2.1.5 pour plus de précisions sur le coefficient de diffusion dans notre système). Par conséquent Pe_v reste inférieur à 1, et la solution peut être considérée comme homogène dans la direction verticale.

Dans la direction horizontale, le nombre de Péclet est $Pe_h = u_x x^* / D_p$, avec u_x la vitesse horizontale de l'écoulement dans le film. Dans le cas où cet écoulement est principalement dû à la gravité, cette vitesse horizontale peut être estimée en ordre de grandeur à partir de l'équation des films minces : $u_x \simeq V_g h_0 / x^*$. Le nombre de Péclet est alors supérieur à 1000, et on peut négliger les effets de la diffusion dans la direction horizontale.

Effets Marangoni

La dernière hypothèse que nous avons faites dans ce modèle est que les effets Marangoni sont négligeables. Durant le séchage, des effets Marangoni d'origine thermique ou solutale peuvent en effet apparaître, et modifier les effets dus à la présence du masque d'évaporation, ce qui a déjà été observé dans le cas des suspensions colloïdales [80]. Puisqu'il n'y a pas d'évaporation sous le masque, la température de la surface y est légèrement plus élevée que dans les régions non masquées. Un écoulement dirigé vers les régions les plus froides, loin du masque est alors attendu. De même, puisque la tension de surface de nos solutions augmente quand la fraction volumique en polystyrène augmente, un effet Marangoni solutal est généré dans la même direction. On peut définir un nombre Marangoni $Ma = \partial_x \gamma / (h_0 \partial_x p)$. Lorsque la gravité domine, et pour $h_0 = 100 \mu\text{m}$ et $x^* = 1 \text{ cm}$, le dénominateur est de l'ordre de $h_0^2 \rho g / x^* \simeq 10^{-2} \text{ Pa}$. La différence de température, mesurée à l'aide d'une caméra thermique, est de l'ordre de quelques Kelvins, et la dérivée de la tension de surface en fonction de la température $\partial_\theta \gamma$ est de l'ordre de $10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui donne $\partial_x \gamma \simeq 10^{-2} \text{ Pa}$ et $Ma \simeq 1$.

L'effet Marangoni solutal est plus important. Même si les variations de tension de surface en fonction de la fraction volumique en polymère pour les solutions de polystyrène dans le toluène sont relativement faibles par rapport aux valeurs mesurées pour les solutions aqueuses (voir par exemple les mesures de tension de surface au chapitre 2), Ma est compris entre 8 et 117 pour nos valeurs d'épaisseur et de composition initiale. Cependant, le nombre de Marangoni à partir duquel de tels écoulements deviennent non négligeables dépend de la situation. Par exemple, dans leur article portant sur la formation de cellules de convection lors du séchage de films de solution de PiB dans le toluène, Doumenc *et al.* ont constaté qu'il ne suffit pas de comparer le nombre de Marangoni à 1 pour savoir si le film se déstabilise ou non sous l'impulsion d'écoulements dus à l'effet Marangoni. Notre cas étant différent, nous nous intéressons dans l'annexe B à l'impact de l'effet Marangoni solutal sur le séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation. Des simulations numériques complémentaires nous ont permis d'évaluer l'impact de cet effet sur la largeur des bosses observées sur le profil sec, dans le cas où les effets de la capillarité sont négligeables par rapport à ceux de la gravité. Les résultats expérimentaux que nous présentons au paragraphe suivant sont en bon accord avec nos prédictions théoriques calculées sans prendre en compte les effets Marangoni, ce qui montre qu'ils restent négligeables malgré les valeurs de Ma supérieures à 1.

3.3.2 Amplitude et largeur des hétérogénéités d'épaisseur du profil sec

Dans ce paragraphe, nous comparons la forme du profil sec prédite par notre modèle analytique à celle mesurée pour des films de solution de polystyrène dans le toluène. Nous utilisons pour cela deux grandeurs : la surface A du creux et l'extension latérale w des bosses (voir figure 3.2). Les prédictions théoriques pour le profil sec correspondent aux valeurs de w et de A évaluées à partir des profils de hauteur équivalente en polymère σ à la fin du séchage, soit à $T = 0.9$. Les expériences ont été réalisées avec différentes épaisseurs initiales du film et différentes fractions volumiques initiales qui permettent de tester différentes valeurs de η_0 .

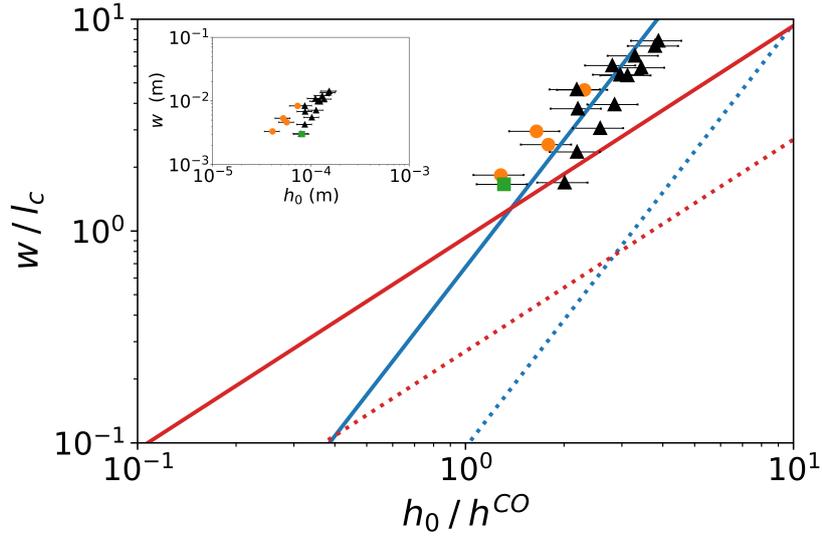


Figure 3.11 Extension latérale w de l'hétérogénéité d'épaisseur du profil sec, normalisée par la longueur capillaire l_c , en fonction de l'épaisseur initiale normalisée h_0/h^{CO} , avec h^{CO} qui est donnée par l'équation 3.18. Les prédictions théoriques dans le régime capillaire sont représentées en rouge, et celles dans le régime gravitaire sont représentées en bleu, avec un état de référence pris sous le masque pour les courbes en trait plein, et un état de référence pris loin du masque pour les courbes en trait pointillés. Les points expérimentaux ont été obtenus avec différentes valeurs de fraction volumique initiale en polymère φ_0 : 0.06 (cercles oranges), 0.09 (triangles noirs) et 0.17 (carrés verts). Les données brutes (non normalisées) sont tracées dans l'insert.

Sur la figure 3.11, on peut voir l'évolution de l'extension latérale des bosses générées sur le dépôt sec par la présence du masque d'évaporation lors du séchage, en fonction de l'épaisseur initiale du film. Les données brutes sont représentées dans l'insert. Les valeurs de w mesurées expérimentalement varient de quelques millimètres à quelques centimètres, alors que les épaisseurs initiales des films sont environ cent fois plus petites (elles sont comprises entre $40 \mu\text{m}$ et $150 \mu\text{m}$ environ). La largeur de la déformation est donc supérieure à la largeur du masque d'évaporation dans certains cas, puisque cette dernière est de 4.5 mm .

La figure principale représente les données normalisées : l'épaisseur initiale est normalisée par l'épaisseur critique h^{CO} définie à l'équation 3.18, et la largeur des bosses est normalisée par la longueur capillaire l_c . Cette représentation permet de comparer les points expérimentaux obtenus avec des solutions de fractions volumiques initiales différentes, et de les comparer aussi aux prédictions théoriques dans le régime capillaire et dans le régime gravitaire. Les courbes théoriques sont donnés pour un état de référence situé sous le masque, où la viscosité et la

hauteur loin de la bordure du masque sont constantes, et pour un état de référence situé loin du masque, où ces deux grandeurs diminuent au cours du temps, entraînant un ralentissement des écoulements dans le film. Même s'il est peu probable que l'hypothèse selon laquelle la viscosité est la même sur tout l'échantillon soit vérifiée, elle permet de résoudre analytiquement les équations, et le choix de ces deux états de référence permet de décrire les deux cas limites possibles.

On constate bien que les prédictions de w obtenues en prenant un état de référence loin du masque sous-estiment les valeurs obtenues expérimentalement. Par contre, les résultats expérimentaux sont très bien décrits par les prédictions obtenues en prenant l'état de référence sous le masque. Cela signifie que l'état de référence pertinent à prendre en compte est celui de la zone masquée, probablement parce que c'est là que le liquide s'écoule le plus rapidement. De plus, nous observons que nos résultats sont bien décrits par le régime gravitaire, ce qui est cohérent avec le fait que, pour tout nos points expérimentaux, nous avons $h_0 > h^{CO}$.

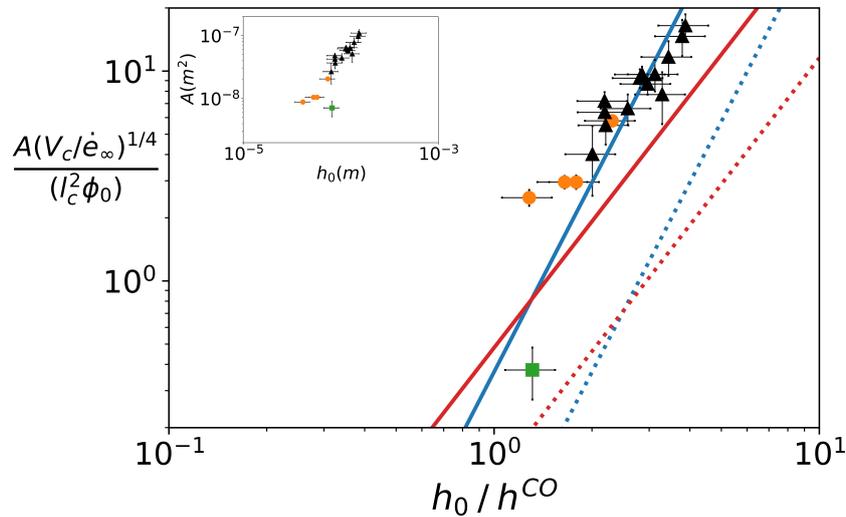


Figure 3.12 Aire normalisée du creux présent sur le profil sec dans la zone qui était masquée lors du séchage, e, fonction de h_0/h^{CO} , avec h^{CO} qui est donnée par l'équation 3.18. Les prédictions théoriques dans le régime capillaire sont représentées en rouge, et celles dans le régime gravitaire sont représentées en bleu, avec un état de référence pris sous le masque pour les courbes en trait plein, et un état de référence pris loin du masque pour les courbes en trait pointillé. Les points expérimentaux ont été obtenus avec différentes valeurs de fraction volumique initiale en polymère ϕ_0 : 0.06 (cercles oranges), 0.09 (triangles noirs) et 0.17 (carrés verts). Les données brutes (non normalisées) sont tracées dans l'insert.

Un accord similaire est constaté entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux pour l'aire A du creux formé dans la zone masquée. Sur la figure 3.12, les données brutes de A en fonction de l'épaisseur initiale du film sont représentées dans l'insert. Sur la figure principale, l'épaisseur initiale est normalisée par h_0 . L'aire du creux est quant à elle normalisée par $\phi_0 l_c^2 (\dot{e}_\infty/V_c)^{1/4}$, car nous avons vu dans la partie théorique qu'on s'attend à ce que l'aire du creux vérifie $A \propto \phi_0 l_c^2 (h_0/h^{CO})^{n+1} (\dot{e}_\infty/V_c)^{1/4}$, avec $n = 1$ si la capillarité domine et $n = 2$ si la gravité domine.

Nous observons que comme pour w , l'accord est très bon entre les valeurs expérimentales de A et les prédictions théoriques obtenues en prenant un état de référence sous le masque. Les données sont donc bien décrites par le modèle le plus simple, dans lequel la viscosité reste égale à la viscosité initiale. De plus, cela signifie que le modèle simplifié selon lequel le profil de vitesse

d'évaporation est assimilé à une marche rend bien compte de la vitesse d'évaporation réelle du film.

En résumé, nous avons montré que dans nos conditions expérimentales la gravité prévaut sur la capillarité dans tous les cas, et que l'approximation linéaire réalisée avec un état de référence sous le masque permet de bien rendre compte de la forme du dépôt sec. Il est intéressant de noter que dans la littérature portant sur le séchage de films d'épaisseurs comparables, la gravité est généralement omise au prétexte que les films ont une épaisseur inférieure à la longueur capillaire. Nassar *et al.* font exception : ils ont mis en évidence le rôle de la gravité lors de la propagation de fronts de séchage depuis les bords, pour des films de suspensions colloïdales ayant des épaisseurs de l'ordre de $700\mu m$, en utilisant des approches numériques et expérimentales [45]. Nous avons ici montré que la gravité joue également un rôle important dans le séchage de films de solutions polymères, dans une géométrie légèrement différente de celle de Nassar *et al.*, et en nous appuyant sur une approche analytique.

Cette approche nous a également permis d'exprimer les lois d'échelles pour l'amplitude et la largeur de la déformation en fonction des différents paramètres, lois d'échelles qui ont été validées par le bon accord entre nos prédictions théoriques et nos données expérimentales. Nous avons en particulier montré que le relief du dépôt sec dépend fortement de l'épaisseur initiale. En effet, dans le cas où la gravité prévaut sur la capillarité, l'amplitude et la largeur de la déformation varient respectivement comme h_0^3 et h_0^2 , alors qu'elles varient toutes deux en $\sqrt{\rho g / (\eta_0 \dot{e}_\infty)}$. L'épaisseur initiale est donc le paramètre clé permettant de contrôler le motif obtenu en bloquant localement la vitesse d'évaporation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude quantitative des hétérogénéités d'épaisseur de films de solutions polymères résultant d'un flux d'évaporation hétérogène contrôlé. Nous avons considéré les écoulements horizontaux dans un film induits par la présence d'un masque d'évaporation, et entraînés soit par la capillarité, soit par la gravité. En linéarisant l'équation des films minces, nous sommes parvenus à exprimer analytiquement l'épaisseur du film pendant le séchage pour chaque régime.

Nous avons ainsi mis en évidence le rôle prépondérant de la gravité dans des films dont les épaisseurs sont inférieures d'un ordre de grandeur à la longueur capillaire. Nous avons aussi déterminé les lois d'échelle vérifiées par les dimensions du relief formé par l'accumulation du polymère pendant le séchage. L'accord avec les expériences réalisées avec des solutions de polystyrène dans le toluène est très bon, ce qui démontre la pertinence de notre approche. Nous avons trouvé que l'étendue des hétérogénéités d'épaisseur de dépôt sec dépend fortement de l'épaisseur initiale du film, alors qu'elle ne varie que faiblement en fonction des propriétés physiques de la solution et de la vitesse d'évaporation.

Ces résultats sont particulièrement intéressants pour les applications de revêtement par voie liquide qui nécessitent une uniformité spatiale de la couche séchée. Plus généralement, ils apportent un éclairage nouveau sur les effets d'accumulation associés au séchage de fluides complexes.

Chapitre 4

Séchage d'un film mince de solution polymère en présence d'un flux d'air laminaire

Dans ce chapitre on s'intéresse au séchage de films de solutions polymères en présence d'un flux d'air laminaire. L'air se charge en vapeur d'eau à mesure qu'il passe au-dessus du film liquide qui est en train de sécher. La quantité d'eau dans l'air varie donc en fonction de la position, et cela génère des variations spatiales de la vitesse d'évaporation. Nous étudions ici ces hétérogénéités de vitesse d'évaporation ainsi que leurs conséquences sur le séchage du film.

Dans un premier temps, nous cherchons à calculer la vitesse d'évaporation et la température du film en chaque point au cours du temps, afin de pouvoir prédire la vitesse du front de séchage. Nous comparons alors nos prédictions aux mesures de température obtenues à l'aide du montage expérimental décrit au chapitre 2, avec des mélanges eau/maltodextrine. Nous constatons que sous certaines conditions, un régime stationnaire est atteint lors du séchage, dans lequel le front de séchage se déplace à vitesse constante. Dans ce cas, nous obtenons un bon accord quantitatif entre nos mesures et nos prédictions pour la vitesse du front de séchage et la forme des courbes de température.

Dans un second temps, nous nous intéressons à la quantité de polymère déplacée au passage de ce front de séchage. Nous estimons le transport de polymère dans le cas où le front de séchage se déplace à vitesse constante, et tentons d'utiliser ces estimations pour mieux comprendre la forme des dépôts secs obtenus expérimentalement, en particulier les variations d'épaisseur au niveau des bords. Même si cette comparaison a ses limites, cette approche fournit quelques clés pour mieux comprendre la forme des dépôts secs obtenus.

Sommaire du chapitre

4.1	Prédiction des variations de température et de la vitesse du front de séchage	77
4.1.1	Description du système	77
4.1.2	Profil d'écoulement de l'air	78
4.1.3	Détermination de la forme de la couche limite	79
4.1.4	Calcul de la vitesse d'évaporation	80
4.1.5	Calcul des variations de température dans le film	81
4.1.6	Calcul numérique de la hauteur du film et de sa température au cours du temps	82
4.1.7	Comparaison aux résultats expérimentaux	85
4.2	Déplacement du polymère lors du séchage en présence d'un flux d'air	88
4.2.1	Premières observations	88
4.2.2	Estimation du déplacement de polymère lors du passage du front de séchage en régime stationnaire	89
4.2.3	Comparaison aux profils d'épaisseurs mesurés sur des films secs	95

4.1 Prédiction des variations de température et de la vitesse du front de séchage

Dans cette partie, nous cherchons à évaluer la vitesse d'évaporation lors du séchage, ainsi que la température du film au cours du temps. Il existe un couplage entre ces deux grandeurs car l'évaporation fait diminuer la température du substrat à cause de la chaleur latente de vaporisation. Notons également que la concentration de saturation de la vapeur dans l'air c_{sat} dépend de la température. C'est pourquoi nous les évaluons conjointement à l'aide d'une approche mêlant des outils analytiques et numériques.

Nous commençons par décrire le système, puis par calculer le profil d'écoulement d'air dans le conduit. Nous utilisons ensuite une résolution approchée de l'équation d'advection-diffusion pour exprimer la vitesse d'évaporation en chaque point en fonction du débit d'air imposé, et de la température locale du film. Nous calculons parallèlement à cela la variation de température du film due à l'évaporation, en utilisant une méthode de calibration décrite au chapitre 2 pour prendre en compte les pertes thermiques du système. Nous obtenons ainsi deux équations couplées pour la température du film et la vitesse d'évaporation en chaque point. Nous résolvons numériquement ces deux équations, ce qui permet de calculer également la hauteur du film au cours du temps. La vitesse de déplacement du minimum de température au cours du temps permet notamment d'estimer la vitesse v_f du front de séchage.

Enfin, nous comparons les courbes de température et les vitesses de front de séchage prédites avec celles mesurées expérimentalement à l'aide du montage décrit au chapitre 2.

4.1.1 Description du système

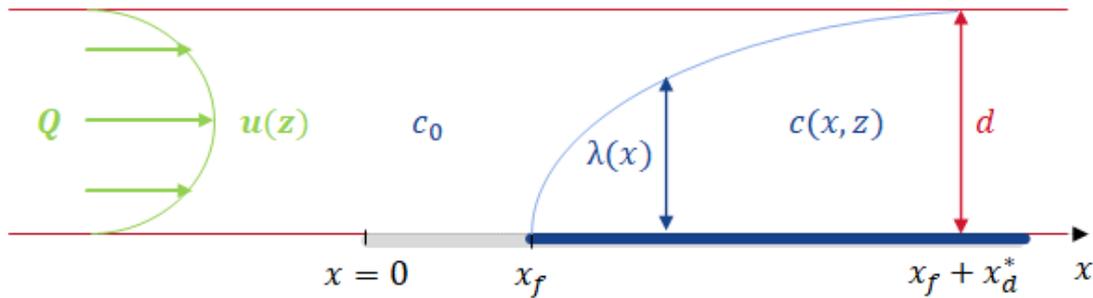


Figure 4.1 Schéma du séchage avec un écoulement d'air dans un conduit

Nous décrivons ici le système que nous étudions. On considère un conduit de section rectangulaire, de largeur W et d'épaisseur d . On y impose un écoulement d'air avec un débit Q (voir figure 4.1). L'air entrant a une concentration en vapeur de solvant c_0 . On considère que l'on se trouve dans la partie du conduit où l'écoulement est laminaire. Pour plus de précisions sur les conditions expérimentales permettant d'obtenir un écoulement d'air laminaire, on peut se référer au chapitre 2.

Sur la partie inférieure du conduit se trouve un film de solution polymère dont le bord est situé en $x = 0$. Ce film est initialement liquide. L'épaisseur initiale est uniforme et vaut h_0 . Le solvant s'évapore, et le film sèche d'abord en amont de l'écoulement. Au cours du séchage, on peut alors distinguer une partie où le film est sec ($0 < x < x_f(t)$) d'une partie où le film continue de sécher ($x > x_f(t)$). Il y a alors une couche limite de diffusion d'épaisseur $\lambda(x, t)$ au-dessus de la partie humide du film, dans laquelle la concentration en vapeur vaut $c(x, z, t)$.

Pour étudier théoriquement ce système, nous allons commencer par exprimer la vitesse de

l'air $u(z)$ en fonction du débit, puis nous allons chercher à déterminer $\lambda(x, t)$, ce qui permettra de déterminer l'expression de la vitesse d'évaporation $\dot{e}(x, t)$ en chaque point du film. Nous établirons ensuite la relation entre \dot{e} et la température locale du film $\theta(x, t)$ en utilisant les courbes de calibration préalablement établies au chapitre 2. Enfin, nous expliquerons comment calculer numériquement ces grandeurs et les utiliser pour prédire l'épaisseur du film $h(x, t)$.

4.1.2 Profil d'écoulement de l'air

On commence par calculer le champ de vitesse \vec{u} de l'écoulement d'air dans le conduit. On a $\vec{u} = u(z)\vec{e}_x$, où \vec{e}_x est le vecteur unitaire selon l'axe Ox . On considère que l'écoulement est stationnaire. On note η_a la viscosité de l'air, et p_a la pression de l'air dans le conduit. L'équation de Navier-Stokes peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\eta_a \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{\partial p_a}{\partial x} \quad (4.1)$$

On intègre cette équation deux fois par rapport à z , et on applique les conditions aux limites $u(0) = u(d) = 0$ (non glissement à l'interface). On retrouve le profil de vitesses d'un écoulement de Poiseuille :

$$u(z) = \frac{1}{2\eta_a} \frac{\partial p_a}{\partial x} (z^2 - zd) \quad (4.2)$$

On peut alors en déduire la relation entre le débit Q d'air imposé et la variation de la pression dans le conduit, et exprimer $u(z)$ en fonction de Q . Dans la suite on raisonne en fonction de la vitesse moyenne de l'air $\bar{u} = Q/(Wd)$ afin de s'affranchir de la largeur W dans notre analyse à deux dimensions du problème. On a alors :

$$u(z) = \frac{6\bar{u}}{d^2} (zd - z^2) \quad (4.3)$$

Cette expression du champ de vitesse dans le conduit permet d'estimer le transport de vapeur de solvant lorsque le flux d'air passe au-dessus de la partie humide de l'échantillon. En effet, la vitesse locale du flux d'air est liée à la concentration locale en vapeur par l'équation d'advection-diffusion, qui étant donnée la géométrie du système, s'écrit de la façon suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u(z) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.4)$$

On pourrait résoudre cette équation localement en calculant le champ de concentration à l'intérieur de la soufflerie de façon numérique ou analytique. Ces deux méthodes sont assez coûteuses en termes de calcul. On se propose ici de simplifier le problème en effectuant un bilan de matière global dans la couche limite de diffusion, plutôt qu'en passant par une résolution locale complète du champ de concentration. Cette approximation est décrite dans l'annexe C.

Elle permet d'aboutir à l'équation suivante sur l'épaisseur λ de la couche limite de diffusion :

$$\partial_t \lambda + (\vec{u} \cdot \nabla) \lambda = \frac{2D_v}{\lambda} \quad (4.5)$$

Cette équation est la même que l'équation C.15 de l'annexe C. C'est cette équation que l'on utilise au paragraphe suivant pour déterminer la forme de la couche limite. Cette approche donne en général une très bonne approximation de la solution exacte.

4.1.3 Détermination de la forme de la couche limite

On cherche ici à déterminer la forme de l'épaisseur λ de la couche limite de diffusion dans le système schématisé à la figure 4.1. On se place en régime stationnaire et on utilise le fait que $\vec{u} = u(z)\vec{e}_x$ pour simplifier l'équation 4.5 :

$$u(\lambda)\frac{\partial\lambda}{\partial x} = \frac{2D_v}{\lambda} \quad (4.6)$$

On remplace $u(\lambda)$ par son expression grâce à l'équation 4.3. On a alors :

$$\frac{6\bar{u}}{d^2}(\lambda d - \lambda^2)\frac{\partial\lambda}{\partial x} = \frac{2D_v}{\lambda} \quad (4.7)$$

Que l'on peut réécrire de la façon suivante :

$$\frac{3\bar{u}}{D_v d^2} \left(\frac{d}{3} \frac{\partial(\lambda^3)}{\partial x} - \frac{1}{4} \frac{\partial(\lambda^4)}{\partial x} \right) = 1 \quad (4.8)$$

On intègre cette équation par rapport à x , et en imposant $\lambda(x_f) = 0$. On obtient alors :

$$x - x_f = \frac{\lambda^3}{d^3} \left(4 - 3\frac{\lambda}{d} \right) \frac{\bar{u}d^2}{4D_v} \quad (4.9)$$

On pose alors :

$$x_d^* = \frac{\bar{u}d^2}{4D_v} \quad (4.10)$$

On remarque d'après l'équation 4.9 que si le front de séchage est situé à la position $x_f(t)$, la couche limite de diffusion de la vapeur dans l'air atteint la paroi supérieure du conduit à la position $x_f(t) + x_d^*$. Cette longueur x_d^* est la longueur sur laquelle s'étalent les variations d'épaisseur de la couche limite de diffusion de la vapeur dans l'air. Il s'agit donc également de la distance caractéristique sur laquelle s'étendent les variations de concentration en vapeur dans l'air, et donc les variations de vitesse d'évaporation. Quand nous chercherons à évaluer le transport de polymère dans la couche, nous comparerons notamment x_d^* à la longueur caractéristique x_g^* . Nous rappelons que x_g^* est la distance typique selon laquelle s'étendent les écoulements dans la couche liquide en présence d'une hétérogénéité localisée de la vitesse d'évaporation, en régime gravitaire (voir chapitre 3).

Si on revient sur le schéma de la figure 1, la ligne bleue que l'on a tracée correspond à la ligne de séparation entre un domaine à gauche où $c(x, t) = c_0$ et un domaine à droite où $c(x, t) \neq c_0$. A l'abscisse $x_f + x_d^*$, cette couche limite atteint la paroi supérieure du conduit. On note au passage que l'on peut définir un nombre de Péclet dans l'air $Pe^{air} = \bar{u}d/D_v$, qui décrit la compétition entre l'advection et la diffusion de la vapeur dans l'air. On a alors $x_d^* = dPe^{air}/4$.

Nous introduisons ici l'adimensionnement que je nous allons utiliser dans le calcul numérique. On pose $\Lambda = \lambda/d$ et $X = x/x_d^*$. On peut alors réécrire l'équation 4.9 sous la forme suivante :

$$\boxed{X - X_f = \Lambda^3(4 - 3\Lambda)} \quad (4.11)$$

On définit alors une fonction f de Λ :

$$f(\Lambda) = \Lambda^3(4 - 3\Lambda) \quad (4.12)$$

Cette équation permet d'exprimer $\Lambda(X - X_f)$ comme la fonction réciproque de f . A notre connaissance il n'y a pas de forme explicite de $\Lambda(x)$, mais il est possible de calculer numériquement l'épaisseur de la couche limite grâce à cette expression. On remarque que l'on a bien $f(1) = 1$, ce qui signifie que l'on a bien $\lambda = d$ pour $x - x_f = x_d^*$.

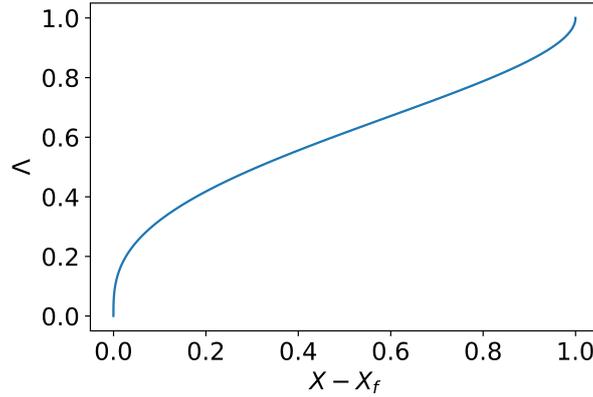


Figure 4.2 Forme de la couche limite de diffusion de la vapeur dans la soufflerie, calculée à l'aide de l'équation 4.11.

La forme de la couche limite de diffusion de la vapeur dans la soufflerie est tracée sur la figure 4.2 en utilisant l'équation 4.11. Dans nos expériences, on utilise des vitesses moyennes d'air comprises entre 6 mm.s^{-1} et 15 cm.s^{-1} , ce qui donne pour l'eau des valeurs de x_d^* comprises entre 1 mm et 4 cm environ. Dans la suite, on utilise la forme que l'on a trouvée pour $\Lambda(X - X_f)$ afin de calculer la vitesse d'évaporation.

4.1.4 Calcul de la vitesse d'évaporation

Pour calculer la vitesse d'évaporation, on reprend l'équation utilisée dans les chapitres précédents, qui correspond à une évaporation limitée par la diffusion de la vapeur dans l'atmosphère :

$$\dot{e}(x, t) = \frac{D(c_{sat} - c_0)}{\rho\lambda(x, t)} a_L(x, t) \quad (4.13)$$

Avec a_L l'activité de la phase liquide, qui dépend de la composition du liquide au point x . On a en effet : $a_L(X) = a_L(\varphi(X))$ avec φ la fraction volumique en polymère. On suppose pour l'instant qu'il n'y a pas d'écoulements horizontaux dans le film, ce qui signifie qu'en tout point on a $\varphi_0 h_0 = \varphi(x, t)h(x, t)$. L'épaisseur de la couche limite de diffusion λ peut quant à elle être calculée grâce à la partie précédente.

L'équation 4.13 n'est valable que pour $x < x_f(t) + x_d^*$, car c'est dans cette zone que la vapeur diffuse sur une couche d'épaisseur λ entre les valeurs c_{sat} et c_0 . Au-delà de $x_f(t) + x_d^*$, la couche limite se sature progressivement en vapeur. Nous allons négliger cette dernière étape par la suite, car elle contribue peu à l'évaporation.

Dans l'équation 4.13, il faut aussi prendre en compte les variations de c_{sat} avec la température. En effet, l'évaporation refroidit le liquide, ce qui conduit à une diminution de la pression de vapeur saturante juste au-dessus du liquide, et donc à une diminution de c_{sat} . Aussi, dans nos expériences, on a $c_0 = 0$ parce qu'on utilise de l'air sec.

On réécrit donc l'équation 4.13 de la façon suivante :

$$\dot{e}(x, t) = \frac{Dc_{sat}(\theta_{amb})}{\rho\lambda(x, t)} a_L(x, t) \frac{c_{sat}(\theta(x, t))}{c_{sat}(\theta_{amb})} \quad (4.14)$$

L'épaisseur du film est notée $h(x, t)$. On la normalise en posant $H = h/h_0$. Pour tout x ; à l'instant t , on a $\dot{e}(x, t) = \partial_t h$. On définit le temps caractéristique d'évaporation τ_{evap} de la façon suivante :

$$\tau_{evap} = \frac{h_0 d \rho}{D c_{sat}} \quad (4.15)$$

De cette façon, on a :

$$\dot{e}(x, t) = \frac{h_0}{\tau_{evap}} \frac{\partial H}{\partial T} \quad (4.16)$$

Avec $T = t/\tau_{evap}$. On définit également $\dot{E}(X, T) = \dot{e}(x, t)\tau_{evap}/h_0$.

De cette façon, on peut calculer $\dot{E}(X, T)$ pour toute valeur de X :

$$\dot{E}(X, T) = \begin{cases} 0 & \text{si } X < X_f \text{ (film sec)} \\ a_L(X)C_{sat}(\theta(X))/\Lambda(X - X_f) & \text{si } X_f < X < X_f + 1 \\ 0 & \text{si } X_f + 1 < X \text{ (évaporation négligée dans cette zone)} \end{cases} \quad (4.17)$$

Avec $C_{sat}(\theta(X)) = c_{sat}(\theta(X))/c_{sat}(\theta_{amb})$. Pour déterminer la vitesse d'évaporation, il faut donc aussi pouvoir estimer la température du film.

4.1.5 Calcul des variations de température dans le film

On suppose que les variations de température sont rapides par rapport au temps caractéristique d'évaporation. En effet, le temps caractéristique d'évaporation τ_{evap} défini à l'équation 4.15 vaut environ 1000 s pour un film d'épaisseur initiale 100 μm et une température ambiante de 20°C, alors que le temps caractéristique de variation de température mesuré lors de la calibration thermique est de l'ordre de 100 s (voir les courbes de calibration au chapitre 2). Pour un fil chauffant placé en x' , la variation de température $\tilde{\theta}_{fil}$, comme utilisée dans la calibration thermique décrite au chapitre 2, peut s'écrire :

$$\tilde{\theta}_{fil}(x, x') = \alpha P_{inj} g(x - x') \quad (4.18)$$

Où g est une fonction de l'espace qui est maximale et vaut 1 en $x = x'$. P_{inj} est la puissance injectée dans le fil. α et g ont été déterminés au chapitre 2.

On considère maintenant les variations de température dues à l'évaporation comme la somme des contributions de différents fils placés en différents points x' . La puissance absorbée par l'évaporation dans le fil situé en x' est :

$$P(x') = -dx'WL_v\rho\dot{e}(x') \quad (4.19)$$

où L_v est la chaleur latente de vaporisation de l'eau, $\dot{e}(x')$ la vitesse d'évaporation du solvant en x' et ρ la densité du liquide. La variation de température totale en un point x est donc la somme en ce point des contributions des différents "fils" répartis sur toute la plaque. On a donc :

$$\tilde{\theta}(x, t) = - \int_0^L \alpha W \dot{e}(x') L_v \rho g(x - x') dx' \quad (4.20)$$

La température du film en chaque point vaut $\theta(x, t) = \theta_{amb} + \tilde{\theta}$. On pose $X' = x'/x_d^*$ et on réécrit l'intégrale en fonction de X' :

$$\tilde{\theta}(X, T) = \theta(X, T) - \theta_{amb} = \tilde{\theta}_{ref} \int_0^{L/x_d^*} \dot{E}(X', T) g(X - X') dX' \quad (4.21)$$

Avec $\tilde{\theta}_{ref}$ la variation de température dite de référence :

$$\tilde{\theta}_{ref} = \frac{\alpha L_v \bar{u} d W c_{sat}(\theta_{amb})}{4} = \frac{\alpha L_v Q c_{sat}(\theta_{amb})}{4} \quad (4.22)$$

On remarque ici que les équations 4.17 et 4.21 sont couplées. Dans notre code on va procéder par itération pour les résoudre numériquement. Au début on suppose que la température est uniforme. On en déduit la vitesse d'évaporation en chaque point. On utilise ensuite les valeurs de la vitesse d'évaporation à l'étape i pour calculer la température à l'étape $i + 1$. Enfin, on utilise cette courbe de température à l'étape $i + 1$ pour calculer la vitesse d'évaporation à l'étape $i + 1$ et ainsi de suite. Le principe du calcul est détaillé au paragraphe suivant.

4.1.6 Calcul numérique de la hauteur du film et de sa température au cours du temps

Principe du calcul

Pour faire le calcul numérique de la hauteur du film, on suppose qu'à l'instant initial la hauteur du film est uniforme et vaut h_0 , c'est à dire $h(x, t) = h_0$ pour toutes les valeurs de x , soit $H = 1$ pour tout X .

Soit un pas d'espace dX et un pas de temps dT . A un instant T donné on connaît la position du front de séchage $X_f(T)$ et la température $\theta(X, T)$. On peut donc calculer la vitesse d'évaporation en chaque point grâce à l'équation 4.17. Si on réutilise la fonction telle quelle, des problèmes de stabilité numérique apparaissent car \dot{E} diverge à proximité de $X = X_f$, en $(X - X_f)^{-1/3}$.

Pour $X - X_f \ll 1$, on a aussi $\Lambda \ll 1$, et on peut utiliser l'équation 4.11 pour obtenir une expression approchée de Λ :

$$\Lambda(X - X_f) \simeq \left(\frac{X - X_f}{4} \right)^{1/3} \quad (4.23)$$

Nous utilisons cette expression pour calculer analytiquement la vitesse moyenne d'évaporation entre X_f et $X_f + dX$. Pour cela, on définit $\bar{\dot{E}}(X)$ comme la valeur moyenne de $\dot{E}(X)$ entre X et $X + dX$. En $X = X_f$, on a alors :

$$\bar{\dot{E}}(X_f) = \frac{1}{dX} \int_{X_f}^{X_f+dX} \dot{E}(X') dX' \simeq \frac{a_L(\varphi(X_f))C_{sat}(X_f)}{dX} \int_{X_f}^{X_f+dX} \left(\frac{X' - X_f}{4} \right)^{-1/3} dX' \quad (4.24)$$

Avec $\bar{\varphi}(X_f)$ la valeur moyenne de la fraction volumique en polymère entre X_f et $X_f + dX$. Pour les autres points on peut évaluer numériquement $\bar{\dot{E}}(X)$ en calculant la moyenne de $\dot{E}(X)$ et $\dot{E}(X + dX)$. On continue de supposer que l'évaporation est nulle pour $X < X_f$. En résumé, on calcule $\bar{\dot{E}}(X)$ de la façon suivante :

$$\bar{\dot{E}}(X) = \begin{cases} 0 & \text{si } X < X_f \text{ (film sec)} \\ a_L(\varphi(X_f))C_{sat}(X_f)(3 \times 4^{1/3}/2)dX^{-1/3} & \text{si } X = X_f \\ (\dot{E}(X) + \dot{E}(X + dX))/2 & \text{si } X_f + dX < X < X_f + 1 \\ 0 & \text{si } X_f + 1 < X \text{ (évaporation négligée ici)} \end{cases} \quad (4.25)$$

A chaque itération, on calcule alors la nouvelle valeur de H en utilisant simplement la relation suivante :

$$H(X, T) = H(X, T - dT) - \bar{\dot{E}}(X)dT \quad (4.26)$$

On recalcule également la température en remplaçant \dot{E} par $\bar{\dot{E}}$ dans la relation 4.21 :

$$\tilde{\theta}_{tot}(X, T) = \tilde{\theta}_{ref} \int_0^{L/x_d^*} \bar{\dot{E}}(X', T) g(X - X') dX' \quad (4.27)$$

La question qui se pose alors est celle du choix du pas spatial et du pas temporel.

Choix du pas de temps et du pas spatial

Le front de séchage avance. Si le pas spatial choisi est dX , il faut qu'à chaque itération le pas de temps dT soit tel que le front avance d'une distance ndX , avec n un nombre entier, de façon à assurer la stabilité numérique du calcul. On choisit $n = 1$ pour avoir un calcul rapide, en adaptant la valeur de dT à chaque itération.

Au début de l'étape i , le front de séchage se trouve à la case $i - 1$. On connaît la vitesse d'évaporation et la hauteur à l'étape $i - 1$. On calcule la température correspondante, puis la vitesse d'évaporation $\bar{E}(X)$ pour un front de séchage situé à la case i , en $X_f(T)$. Je note dq la quantité de solvant à enlever à la case $X_f(T) = X_f(T - dT) + dX$

$$dq = H(X_f(T - dT) + dX, T - dT) - H_f \tag{4.28}$$

Avec H_f l'épaisseur finale quand le film est sec (uniforme car pas d'écoulements latéraux). On impose alors dT :

$$dT = \frac{dq}{\bar{E}(X_f)} \tag{4.29}$$

Ensuite on calcule la nouvelle hauteur du film :

$$H(X, T) = H(X, T - dT) - \bar{E}(X)dT \tag{4.30}$$

Ainsi, le front de séchage a avancé de dX en un temps dT . On recalcule les fractions volumiques pour estimer l'activité, et on recommence à l'étape suivante.

Allure des profils d'épaisseur et de température prédits

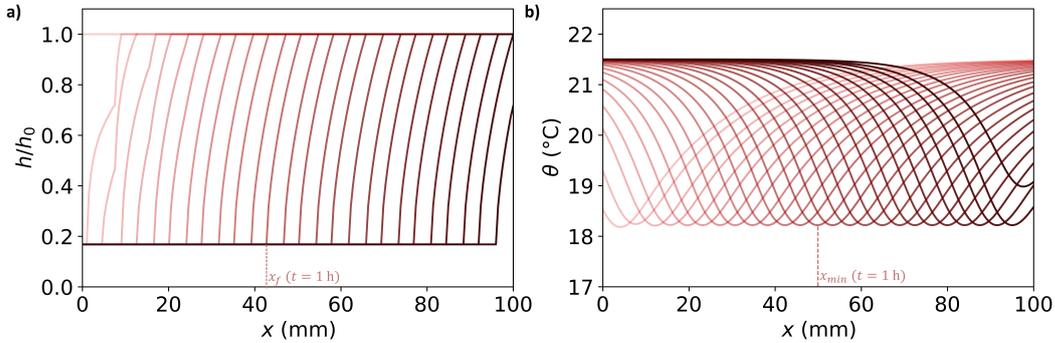


Figure 4.3 Prédiction de la hauteur du film liquide au cours du temps (a) ainsi que de sa température (b), pour $h_0 = 121 \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. Les différentes courbes sont tracées à 5 minutes d'intervalle, de la plus claire pour $t = 0$ à la plus foncée pour $t = 130 \text{ min}$. Le front de séchage se propage selon les valeurs croissantes de x .

On obtient par cette méthode des prédictions de la hauteur du film ainsi que de sa température au cours du temps. Ces prédictions sont représentées sur la figure 4.3 pour $h_0 = 114 \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. On constate qu'après un régime transitoire, les profils de hauteur et de température restent identiques au cours du temps et sont simplement translatés à mesure que le front de séchage avance. A chaque étape correspondant à un instant t , on peut repérer la position $x_f(t)$ du front de séchage, ainsi que la position $x_{min}(t)$ du minimum de température. Ces positions sont représentées sur la figure 4.3 à $t = 1 \text{ h}$. On remarque que ces deux points sont

séparés d'environ 8 mm , x_f se situant en amont de x_{min} (dans le sens de l'écoulement d'air). En régime stationnaire, ces deux points se déplacent à la même vitesse, qui est donc la vitesse du front de séchage, notée v_f .

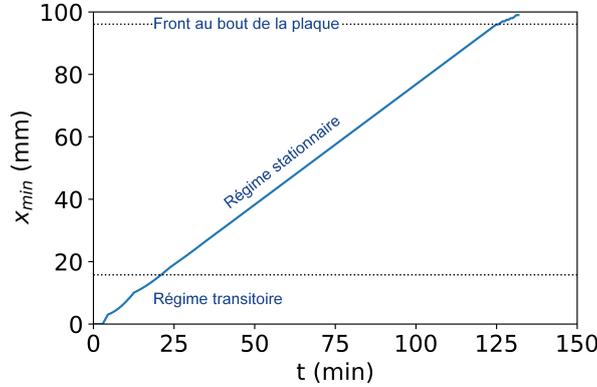


Figure 4.4 Prédiction de la position du minimum de température au cours du temps pour $h_0 = 121\ \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les pointillés noirs délimitent la zone pour laquelle x est compris entre $2x_d^*$ et $L - x_d^*/2$, avec L la longueur de la plaque.

En pratique, dans nos expériences, nous mesurons les profils de température. C'est pourquoi nous nous intéressons ici à l'évolution de x_{min} en fonction du temps sur nos profils simulés, qui est représentée sur la figure 4.4. On constate que pour des valeurs de x comprises entre $2x_d^*$ et $L - x_d^*/2$, x_{min} est proportionnel au temps, ce qui correspond au séchage du film en régime stationnaire. En calculant la pente de cette droite, on obtient une prédiction de la vitesse du front de séchage.

Au paragraphe suivant, nous montrons qu'un raisonnement en loi d'échelle permet d'évaluer la vitesse du front de séchage.

Estimation en loi d'échelle de la vitesse du front de séchage

Nous montrons ici comment il est possible d'estimer en loi d'échelle la vitesse v_f du front de séchage. On considère un point x du film. On se place en régime stationnaire. La hauteur totale de solvant évaporée pendant le séchage au point x est liée à l'intégrale de la vitesse d'évaporation en ce point :

$$h_0 - h_f = \int_0^{+\infty} \dot{e}(x, t') dt' \quad (4.31)$$

Avec h_f l'épaisseur finale du film. En régime stationnaire, si le point x se situe loin des bords, on a une invariance par translation. Le front de séchage se propage à la vitesse v_f . On peut alors changer de variable et intégrer l'équation 4.31 sur x' plutôt que sur t' . En tient de plus compte du fait que l'évaporation est non nulle uniquement entre x_f et $x_f + x_d^*$:

$$h_0 - h_f = \frac{1}{v_f} \int_{x_f}^{x_f + x_d^*} \dot{e}(x' - x_f) dx' \quad (4.32)$$

On peut alors calculer cette intégrale en utilisant les équations précédentes, ou on peut raisonner en loi d'échelle. D'après l'équation 4.17, \dot{e} est de l'ordre de $\dot{e}_{app} = h_0/\tau_{evap}$, où τ_{evap} est le temps caractéristique d'évaporation défini à l'équation 4.15. On considère également que l'épaisseur finale est faible devant l'épaisseur initiale. On a donc, en loi d'échelles :

$$h_0 - h_f \sim h_0 \sim \frac{1}{v_f} \frac{h_0}{\tau_{evap}} x_d^* \quad (4.33)$$

En remplaçant x_d^* et τ_{evap} par leurs expressions, on trouve la loi d'échelle suivante pour v_f :

$$v_f \sim \bar{u} \frac{dc_{sat}}{h_0 \rho} \quad (4.34)$$

Cette loi exprime simplement que le flux de solvant évacué $c_{sat} \bar{u} d$ est égal au flux de solvant perdu par le film au niveau du front de séchage qui se déplace à la vitesse v_f . Il est intéressant de noter ici que la vitesse du front de séchage est proportionnelle à la vitesse de l'air pour une épaisseur initiale donnée, ce qui semble assez intuitif.

4.1.7 Comparaison aux résultats expérimentaux

Dans cette partie, on compare les résultats obtenus expérimentalement aux prédictions données par nos modèles pour la forme des profils de température et la vitesse du front de séchage.

Forme des profils de température

Pour comparer les profils de température prédits et ceux mesurés expérimentalement, on pourrait comparer directement les profils de température tracés sur les figures 2.14 et 4.3. Ces deux courbes ont été obtenues pour les mêmes valeurs de débit d'air et d'épaisseur initiale, mais cette comparaison n'est pas très pratique du fait du nombre de courbes sur le graphe. Nous traçons donc uniquement le profil de température pour lequel x_{min} se trouve au centre de la plaque. Pour $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$, on se trouve alors dans la zone où le front de séchage se propage à vitesse constante. Cela permet de comparer facilement la forme du profil de température prédite en régime stationnaire à celle mesurée expérimentalement. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la vitesse de déplacement du front de séchage.

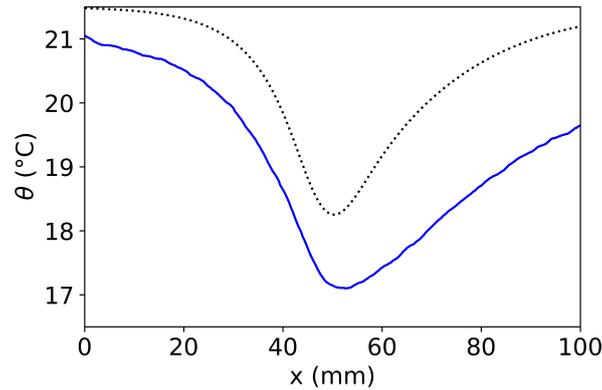


Figure 4.5 Prédiction et mesure du profil de température du film pour $h_0 = 121 \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. Les pointillés noirs sont obtenus grâce aux simulations numériques, et la courbe bleue est obtenues à partir des mesures de température pendant le séchage.

Sur la figure 4.5, on constate que la forme de la courbe de température prédite est très similaire à celle de la courbe mesurée. La différence principale entre les deux courbes est l'amplitude des variations de température. Le même type d'écart se retrouve pour les autres valeurs de débit

d'air et d'épaisseur initiale. Je ne sais pas exactement d'où vient cet écart de température. Il se peut soit que l'on ait sous-estimé la vitesse d'évaporation dans le modèle, soit que les échanges thermiques lors du séchage soient un peu différents de ceux qui se mettent en place lorsque l'on fait la calibration. Cependant, malgré ces quelques écarts entre les valeurs prédites et mesurées de température du film, nos prédictions de la vitesse du front de séchage sont bonnes, et c'est ce que nous montrons dans le paragraphe suivant.

Vitesse du front de séchage

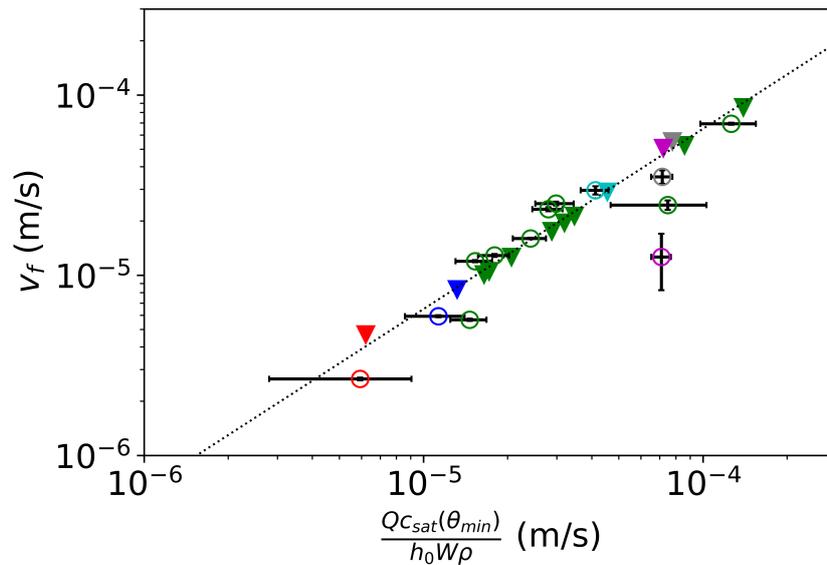


Figure 4.6 Comparaison des vitesses de front de séchage prédites numériquement (triangles) et mesurées (cercles) dans la soufflerie, pour différentes vitesses moyennes de l'air : $\bar{u} = 0.6 \text{ cm.s}^{-1}$ (rouge), $\bar{u} = 1.5 \text{ cm.s}^{-1}$ (bleu foncé), $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$ (vert), $\bar{u} = 9 \text{ cm.s}^{-1}$ (bleu clair), $\bar{u} = 12 \text{ cm.s}^{-1}$ (gris), $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$ (violet). La ligne pointillée noire est un guide pour les yeux.

On compare ici les vitesses de front de séchage prédites par le modèle et celles mesurées. Sur la figure 4.6, ces vitesses sont tracées en fonction de $(\bar{u}dc_{sat})/(h_0\rho)$, comme suggéré par l'équation 4.34. Pour les points expérimentaux, on prend la valeur de la concentration de saturation à la température minimale mesurée à la surface du film lorsque l'on se trouve en régime stationnaire. Pour les points théoriques, on utilise $c_{sat}(\theta_{min}) \simeq c_{sat}(\theta_{amb} - \tilde{\theta}_{ref})$, avec la valeur de $\tilde{\theta}_{ref}$ calculée grâce à l'équation 4.22. En pratique, la valeur minimale de température prédite par les simulations numériques dans la zone où le régime est stationnaire est en moyenne inférieure de 0.7°C à la valeur de $\theta_{amb} - \tilde{\theta}_{ref}$. L'utilisation de cette dernière expression présente l'avantage de pouvoir estimer la vitesse du front de séchage sans avoir à faire tourner le code ni à effectuer les expériences.

Les vitesses prédites par la théorie sont représentées par des triangles pleins sur la figure 4.6. On constate que ces vitesses calculées en utilisant les simulations numériques vérifient bien la loi d'échelle de l'équation 4.34. On peut alors ajuster la courbe pour trouver le préfacteur à partir des données expérimentales. On trouve :

$$v_f = 0.65 \frac{\bar{u}dc_{sat}(\theta_{min})}{h_0\rho} \quad (4.35)$$

Compte tenu des barres d'erreur, l'accord entre les vitesses de front de séchage prédites par simulation et celles mesurées expérimentalement est excellent. Cela nous conforte dans l'idée que nous avons réussi à obtenir un flux d'air laminaire dans notre dispositif expérimental. Cela indique également que le bilan de matière global sur l'ensemble de la couche limite suffit amplement à décrire l'évaporation dans ce système. Il n'est pas nécessaire de passer par une résolution locale de l'équation d'advection-diffusion.

Il y a cependant 3 points pour lesquels l'écart à la valeur prédite est significatif. Il s'agit du point obtenu avec la plus grande valeur d'épaisseur initiale à $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$, ainsi que des points obtenus aux vitesses d'air les plus élevées ($\bar{u} = 12 \text{ cm.s}^{-1}$ et $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$). Ce dernier point est le plus éloigné des prédictions théoriques : la valeur de vitesse de front de séchage mesurée expérimentalement est environ 5 fois inférieure à la valeur prédite. Je ne pense pas que cela provienne d'une mauvaise estimation de la température dans le modèle, puisque l'écart entre les profils de température prédits et ceux mesurés expérimentalement (de la même façon qu'à la figure 4.5) est très similaire à l'écart mesuré pour les autres valeurs de flux d'air et d'épaisseur initiale. Je ne pense pas non plus que cela vienne du fait que le temps de diffusion de la chaleur dans le verre est négligé par rapport au temps de séchage, puisque les vitesses de séchage sont supérieures pour les points obtenus à 1 L.min^{-1} avec des épaisseurs faibles. Je pense que pour les points à $\bar{u} = 12 \text{ cm.s}^{-1}$ et $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$, cela est dû au fait que la plaque est trop petite pour que le régime stationnaire soit atteint sur une distance assez grande. Pour le point à $\bar{u} = 15 \text{ cm.s}^{-1}$, on s'attend à ce que le régime stationnaire soit atteint entre $2x_d^* = 79 \text{ mm}$ et $L - x_d^*/2 = 80 \text{ mm}$, ce qui laisse bien entendu trop peu de points pour calculer une vitesse moyenne fiable.

Dans le cas du point obtenu avec à $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$ avec la plus grande épaisseur initiale (c'est à dire $h_0 = 130 \mu\text{m}$), on pourrait se demander si le désaccord entre prédiction et expérience est dû à un effet de peau. En effet, le nombre de Péclet vertical, qui permet de comparer la vitesse d'évaporation à la vitesse de diffusion du polymère selon l'épaisseur, est proportionnel à h_0 : $Pe = h_0 \dot{e}_{app} / D_p$.

Je remarque ici que la vitesse d'évaporation typique dans la soufflerie h_0 / τ_{evap} est indépendante de la vitesse de l'air et de l'épaisseur initiale du film. Si le front de séchage se déplace plus vite en régime stationnaire quand on souffle plus vite, ce n'est pas parce que le film sèche plus vite localement, c'est parce qu'à chaque instant il sèche sur une distance beaucoup plus grande. La vitesse d'évaporation locale est de l'ordre de $\dot{e}_{app} = D_v c_{sat} / (\rho d)$: elle est indépendante de la vitesse moyenne de l'air. Il n'y a donc pas de raisons d'observer la formation d'une peau quand la vitesse de l'air est plus grande, en tout cas en régime stationnaire, ce qui peut être assez contre-intuitif.

Cependant, une épaisseur initiale plus grande peut quant à elle augmenter les chances de formation d'une peau lors du séchage. Nous avons évalué le nombre de Péclet vertical $Pe = h_0 \dot{e}_{app} / D_p$ en prenant $D_p \simeq 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (voir chapitre 2), et ils sont tous inférieurs à 1. Même dans le cas où $h_0 = 130 \mu\text{m}$, il est donc peu probable qu'une peau se soit formée lors du séchage. L'écart à la courbe théorique pour ce point reste tout de même relativement faible, même s'il est un peu plus grand que la barre d'erreur.

Conclusion sur la prédiction de la vitesse de l'air et des variations de température

Dans cette partie, nous avons estimé la vitesse d'évaporation et la température locale d'un film de solution polymère séchant sous un flux d'air laminaire. Cela nous a permis de calculer l'épaisseur du film au cours du temps et d'estimer la vitesse du front de séchage. Nous avons montré qu'un régime stationnaire peut être atteint si la longueur L de l'échantillon est suffisamment grande. Dans ce cas, le front de séchage se déplace à vitesse constante. Nos mesures

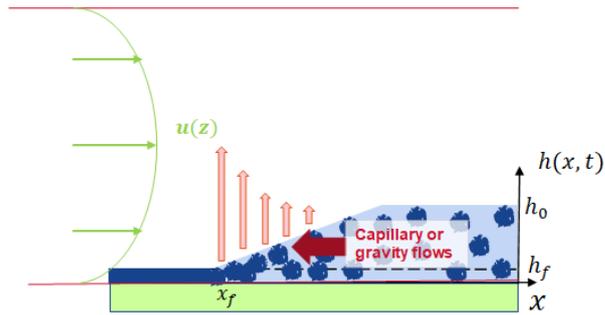


Figure 4.7 Schéma des écoulements dans le film liquide lors de la propagation du front de séchage. Un flux d'air sec ayant un champ de vitesse $u(z)$ et une vitesse moyenne \bar{u} circule au-dessus d'un film de solution polymère qui sèche. Le flux de solvant qui s'évapore est représenté par les flèches roses. La propagation du front de séchage entraîne une déformation de l'interface liquide/air, qui génèrent des écoulements d'origine capillaire et gravitaire dans la partie liquide du film.

de température permettent d'évaluer des vitesses de front de séchage en régime stationnaire qui sont en bon accord quantitatif avec nos prédictions théoriques. Dans ce modèle, nous ne nous sommes pas intéressés aux écoulements qui se mettent en place dans le film lors du séchage. Cela n'est visiblement pas nécessaire pour réussir à décrire les vitesses de front de séchage et la température du film. Cependant, ce sont ces écoulements qui sont susceptibles de transporter du polymère, et donc d'affecter la forme du dépôt sec. Dans la suite, on cherche donc à quantifier le déplacement de polymère du au passage du front de séchage.

4.2 Déplacement du polymère lors du séchage en présence d'un flux d'air

On s'intéresse maintenant au déplacement du polymère du aux écarts de vitesse d'évaporation entre les différents points du film liquide. Nous décrivons les premières observations, puis nous expliquons le modèle théorique que nous avons utilisé. Enfin, nous confrontons nos résultats aux mesures d'épaisseur de films secs obtenus avec des solutions de maltodextrine dans l'eau séchées sous un flux d'air laminaire.

4.2.1 Premières observations

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il n'était pas nécessaire de prendre en compte les écoulements dans la couche liquide pour parvenir à prédire quantitativement la vitesse de propagation v_f du front de séchage en régime stationnaire. Nous avons également montré que le front de séchage se propage à vitesse constante lorsqu'il se situe entre les positions $x = 2x_d^*$ et $x = L - x_d^*/2$, où L est la longueur de la plaque de verre, ce qui correspond à un séchage en régime stationnaire (voir figure 4.4).

Cependant, si l'on souhaite prédire la forme finale du film, il reste important de prendre en compte les écoulements qui se mettent en place dans la couche liquide, car ce sont ces écoulements qui transportent le polymère et affectent la forme du dépôt sec. En effet, comme schématisé sur la figure 4.7, la propagation du front de séchage à cause de l'écoulement d'air entraîne une déformation de l'interface liquide/air. Cela génère des écoulements d'origine capillaire ou gravitaire, qui transportent du polymère de la zone la moins concentrée vers la zone plus concentrée.

Si on se place en régime stationnaire, on s'attend à ce que le dépôt sec ait une épaisseur

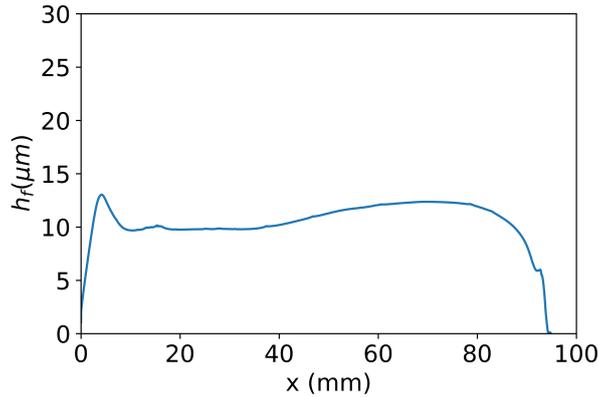


Figure 4.8 Profil sec mesuré après séchage d'un film de solution eau/maltodextrines dans la soufflerie, avec $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$ et $h_0 = 69 \mu\text{m}$.

uniforme si le front de séchage se déplace à vitesse constante, car il y a invariance par translation. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, nous avons montré dans la partie précédente que le front de séchage se déplace à vitesse constante entre les positions $x = 2x_d^*$ et $x = L - x_d^*/2$. On s'attend donc à ce que le profil sec soit plat dans cette zone.

Sur la figure 4.8, on peut voir le profil d'épaisseur mesuré pour une couche obtenue en faisant sécher un film de mélange eau/maltodextrine en présence d'un flux d'air laminaire avec $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$. Dans ce cas, on a $x_d^* = 7.9 \text{ mm}$. Sachant que $L = 95 \text{ mm}$, on s'attend donc à ce que le film soit plat entre $x = 8 \text{ mm}$ et $x = 91 \text{ mm}$ environ. On voit que c'est à peu près le cas.

Par contre, il est plus compliqué d'expliquer ce qu'il se passe au niveau des bords. Le fait que les déformations observées en $x = 0$ et en $x = L$ ne soient pas symétriques nous pousse à penser que ces déformations sont influencées par le flux d'air. On cherche ici à comprendre comment les écarts de vitesse d'évaporation influencent la forme du dépôt sec. Le problème est complexe en raison de l'instationnarité et des variations spatiales de viscosité.

On opte ici pour une approche simplifiée. On quantifie la quantité de polymère qui est déplacée lors du passage du front de séchage en régime stationnaire. En effet, même si les écoulements dans la phase liquide n'influencent pas la vitesse du front de séchage, ils peuvent tout de même se mettre en place autour de la zone qui est en train de sécher, et transporter ainsi du polymère. La surface de la bosse que l'on observe près de $x = 0$ devrait alors être à peu près proportionnelle à la quantité de polymère déplacée au passage du front de séchage. Pour quantifier cette quantité de polymère déplacée, on regarde d'abord le déplacement de polymère correspondant à une marche située en x' à l'instant t' , puis on somme les contributions successives dues à des marches d'évaporation infinitésimales.

4.2.2 Estimation du déplacement de polymère lors du passage du front de séchage en régime stationnaire

Principe du calcul

Dans cette partie on cherche à évaluer la quantité de polymère déplacée lors du passage du front de séchage en régime stationnaire. Dans les paragraphes précédents, nous avons calculé la forme de la couche limite de diffusion de la vapeur dans l'air et nous en avons déduit la forme de la courbe de vitesse d'évaporation qui est représentée en bleu sur la figure 4.9. Dans notre article sur le masque d'évaporation, nous avons calculé le profil de hauteur et le déplacement de polymère pour une marche d'évaporation, puis pour deux marches d'évaporation afin de

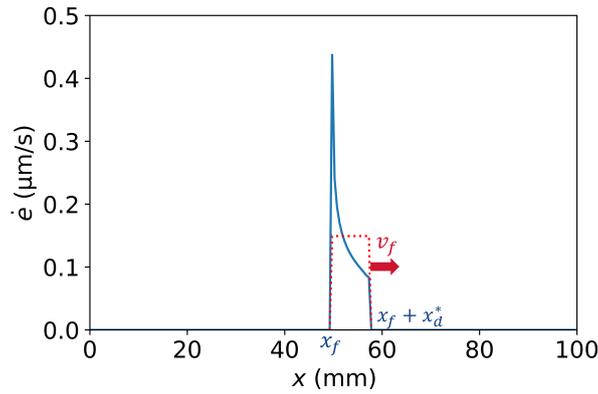


Figure 4.9 Vitesse d'évaporation pour $h_0 = 114 \mu\text{m}$, $\theta_{amb} = 21.5^\circ\text{C}$ et $\bar{u} = 3 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. La courbe bleue est celle calculée dans le modèle permettant de prédire la vitesse du front de séchage. La courbe rouge en pointillés est celle que l'on utilise pour estimer le déplacement du polymère.

modéliser le cas d'un masque d'évaporation (cf chapitre 3). On cherche ici à s'en inspirer pour étudier le déplacement du polymère dans le cas du séchage dans la soufflerie. Pour cela, nous allons modéliser la forme de la vitesse d'évaporation par un créneau de largeur x_d^* , représenté par la courbe en pointillés rouges sur le graphe. La hauteur du créneau est égale à la valeur moyenne de \dot{e} entre x_f et $x_f + x_d^*$. Elle vaut $1.65\dot{e}_{app}$.

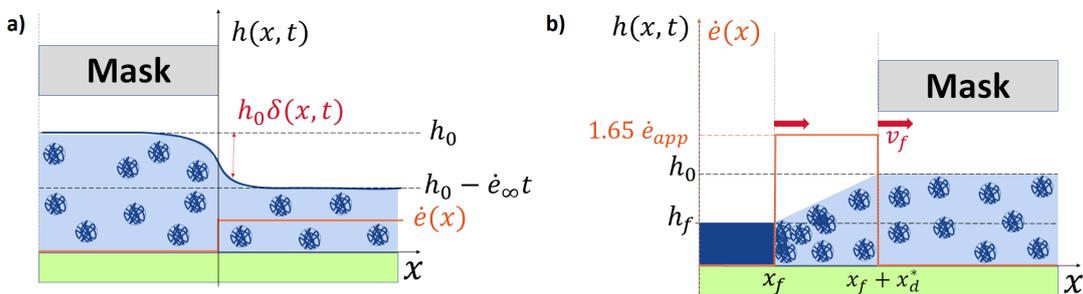


Figure 4.10 Schéma des systèmes étudiés pour évaluer le transport de polymère dans la direction horizontale au cours du séchage. (a) Cas d'un masque d'évaporation fixe étudié au chapitre 3. (b) Cas d'un masque d'évaporation se déplaçant à vitesse constante, modélisant la propagation du front de séchage considérée dans le présent chapitre.

Le système auquel nous nous sommes intéressés dans le chapitre 3 est schématisé sur la figure 4.10 (a). Dans ce cas, on a une zone masquée pour $x < 0$ où le solvant ne peut s'évaporer, et une zone non masquée pour $x > 0$ où le solvant s'évapore à la vitesse \dot{e}_∞ . La vitesse d'évaporation a donc la forme d'une marche située en $x = 0$, et c'est à cause de la différence de vitesse d'évaporation entre les deux côtés de cette marche que des variations de hauteur et des écoulements horizontaux se mettent en place. Nous avons étudié ces écoulements au chapitre 3 et nous en avons déduit la quantité de polymère transportée selon l'axe x au cours du séchage.

Dans le cas présent, on cherche à évaluer le transport du polymère au passage du front de séchage, en régime stationnaire, pour un film de longueur infinie. Pour simplifier le calcul du déplacement de polymère, on simplifie la forme de $\dot{e}(x, t)$. D'après notre modèle, le solvant ne s'évapore qu'entre x_f et $x_f + x_d^*$. On modélise la fonction d'évaporation par un créneau situé entre x_f et $x_f + x_d^*$, et dont la valeur est égale à la moyenne de $\dot{e}(x, t)$ entre ces deux points, et

qui vaut $1.65\dot{e}_{app}$ (courbe en pointillés rouges sur la figure 4.9). Cela revient à étudier le système schématisé à la figure 4.10 (b). Le front de séchage se déplace de la gauche vers la droite à la vitesse v_f . A droite, pour $x > x_f + x_d^*$, le film ne s'évapore pas car l'air est saturé en solvant. C'est comme si la zone correspondant à $x > x_f + x_d^*$ était masquée. On a donc une marche d'évaporation située en $x_f + x_d^*$, mais qui se déplace cette fois ci à la vitesse constante v_f . Nous nous inspirons du chapitre 3 pour calculer le déplacement du polymère dû à la présence de cette marche d'évaporation. Il y a une seconde marche d'évaporation située en $x = x_f$, car pour $x < x_f$ le film est sec et ne s'évapore pas. Nous ne considérons pas les effets de cette marche d'évaporation sur le transport du polymère car la viscosité est grande à cet endroit : le film est sec en x_f et presque sec en $x_f + x_d^*$, donc très visqueux.

De la même façon qu'au chapitre 3, on s'intéresse à la quantité $\sigma(x, t) = \varphi(x, t)h(x, t)$, qui est égale à la hauteur équivalente en polymère en un point à un instant donné. On s'intéresse à la forme de σ à l'instant $t = 0$ où le front de séchage se trouve en $x_f = 0$. A cet instant, la marche d'évaporation qui nous intéresse se situe en $x = x_d^*$. La forme de σ à l'instant $t = 0$ est influencée par les écoulements qui se sont mis en place dans le passé, c'est à dire aux instants où la marche d'évaporation se trouvait plus en amont. A l'instant $t' < 0$, la marche d'évaporation se trouvait en $x' = -v_f t' + x_d^*$.

Nous commençons par estimer le déplacement de polymère à l'instant $t = 0$ dû à une marche d'évaporation infinitésimale qui se trouvait en x' à l'instant t' . Plus la marche a été imposée il y a longtemps, plus le liquide a eu de temps pour s'écouler et transporter le polymère. Ensuite, nous sommes les contributions de ces différentes marches imposées aux instants successifs en $x' = x_d^* - v_f t'$.

Effet d'une marche d'évaporation infinitésimale

Je commence par regarder comment a relaxé une marche d'évaporation infinitésimale à l'instant $t = 0$, sachant qu'elle a été imposée à l'instant $t' < 0$ en x' .

Je me place dans un régime piloté par la gravité car c'est le cas pour la plupart de mes points expérimentaux, puisqu'ils ont été obtenus à des épaisseurs h_0 supérieures à h^{CO} , qui est l'épaisseur critique de transition entre les deux régimes établie au chapitre 3 et dont l'expression est donnée à l'équation 3.18. Je travaille avec une viscosité constante égale à la viscosité initiale. Il y a à cela deux raisons. La première est que je regarde les écoulements dus à une marche située en $x_f + x_d^*$, donc à un endroit où le séchage commence tout juste et où la viscosité est à peu près égale à la viscosité initiale. La deuxième raison est que dans mon chapitre 3 j'ai montré que cela permettait de bien décrire la déformation dans le cas du masque d'évaporation.

L'équation des films minces reste valable. De façon très similaire à ce qui est fait au chapitre 3, je note δ_m la perturbation de hauteur due à une marche infinitésimale et je linéarise l'équation des films minces vérifiée par $h(x, t) = h_0 + \delta_m$ au premier ordre en δ_m . Par conséquent, δ_m vérifie l'équation suivante :

$$h_0 \frac{\partial \delta_m}{\partial t} - \frac{\rho g h_0^4}{3\eta_0} \frac{\partial^2 \delta_m}{\partial x^2} = h_0 \delta_{m,0} \delta_D(-t') \Theta(x - x') \quad (4.36)$$

Avec $h_0 \delta_{m,0}$ la taille de la marche d'évaporation imposée. Attention ici Θ est une fonction de Heaviside, et non pas une température adimensionnée. J'adimensionne cette équation en posant $T = t/\tau_{evap}$ (le même τ_{evap} qu'au chapitre 4) et $\hat{E} = \dot{e}\tau_{evap}/h_0$. On définit alors x_g^* de la même façon qu'au chapitre 2 mais en utilisant $1.65\dot{e}_{app}$ comme vitesse typique d'évaporation :

$$x_g^* = h_0^2 \sqrt{\frac{\rho g}{1.65\dot{e}_{app}\eta_0}} \quad (4.37)$$

On pose $\xi_g = x/x_g^*$. L'équation 4.36 peut alors se réécrire de la façon suivante :

$$\frac{\partial \delta_m}{\partial T} - \frac{\partial^2 \delta_m}{\partial \xi_g^2} = \delta_{m,0} \delta_D (T - T') \Theta(\xi_g - \xi_g') \quad (4.38)$$

La solution de cette équation est classique dans les problèmes de diffusion :

$$\delta_m = \frac{\delta_{m,0}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(\xi_g - \xi_g')}{\sqrt{-T'}} \right) \right] \quad (4.39)$$

On retrouve ici la même solution que dans le cas du masque d'évaporation (cf chapitre 3), mais exprimée un peu différemment. Je choisis ici de travailler avec les mêmes grandeurs adimensionnées que dans la partie précédente, c'est à dire $T = t/\tau_{evap}$ et $X = x/x_d^*$. L'équation 4.39 se réécrit alors de la façon suivante :

$$\delta_m = \frac{\delta_{m,0}}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} r_x \frac{(X - X')}{\sqrt{-T'}} \right) \right] \quad (4.40)$$

Avec $r_x = x_d^*/x_g^*$. On peut également exprimer r_x en fonction de la vitesse moyenne de l'air et de h_0 , qui sont les paramètres que l'on fait varier expérimentalement :

$$r_x = \frac{\bar{u} d^2}{4D_v h_0^2} \sqrt{\frac{1.65 \dot{e}_{app} \eta_0}{\rho g}} \quad (4.41)$$

On peut l'exprimer plus simplement sous la forme $r_x = \bar{u}/U(h_0)$, avec :

$$U(h_0) = 4D_v \frac{h_0^2}{d^2} \sqrt{\frac{\rho g}{1.65 \dot{e}_{app} \eta_0}} \quad (4.42)$$

$U(h_0)$ est la vitesse moyenne de l'air pour laquelle la distance caractéristique x_d^* sur laquelle s'étendent les hétérogénéités de la vitesse d'évaporation est égale à la distance caractéristique sur laquelle le polymère est transporté par des écoulements gravitaires au bord d'un masque d'évaporation immobile.

Pour un film d'épaisseur initiale $h_0 = 100 \mu\text{m}$, avec une température ambiante $\theta_{amb} = 20^\circ\text{C}$ et séchant avec un flux d'air de vitesse moyenne $\bar{u} = 3 \text{ cm.s}^{-1}$, on a $r_x \simeq 0.38$, c'est à dire que la longueur typique x_g^* sur laquelle relaxe une marche d'évaporation est environ 2.6 fois plus grande que la longueur x_d^* sur laquelle les hétérogénéités d'évaporation s'étendent dans la soufflerie.

On s'intéresse maintenant à la quantité de polymère déplacée par la relaxation de ces marches infinitésimales. Pour calculer le déplacement de polymère, on s'inspire du chapitre 3. On calcule l'écart entre la hauteur du film et la fonction de Heaviside, qui donne la forme de profil que l'on aurait obtenue en l'absence d'écoulements horizontaux. De la même façon, on peut calculer pour chacune de ces marches une valeur de la hauteur équivalente en polymère σ_m :

$$\sigma_m = \sigma_{m,0} [1 - \Theta(X - X') + 1 + \delta_m(X - X')] \quad (4.43)$$

Avec $\sigma_{m,0} = h_0 \delta_{m,0}$.

Sur la figure 4.11, on observe les profils de δ_m et de σ_m à l'instant $T = 0$, pour des marches d'évaporation infinitésimales imposées à différents instants $T' < 0$, en $X' = 0$. On observe effectivement que plus la marche d'évaporation a été imposée il y a longtemps, plus elle a eu le temps de relaxer et plus elle est étalée à l'instant $T = 0$. Par souci de simplification, on approxime la solution σ_m par deux triangles rectangles, représentés par les courbes en pointillés

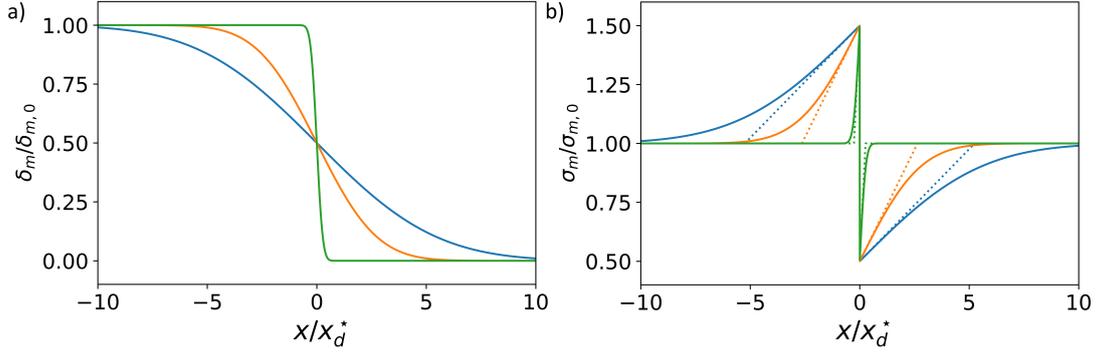


Figure 4.11 Déformation du profil de hauteur δ_m du film (a) et de la hauteur équivalente en polymère σ_m (b) à l'instant $T = 0$ pour des marches d'évaporation imposées respectivement aux instants $T' = -4.9$ (bleu), $T' = -1$ (orange) et $T' = -0.01$ (vert). Sur la droite, les courbes en trait plein représentent les solutions de l'équation 4.43, et les pointillés la solution approchée. Ces courbes sont obtenues d'après les équations 4.40 et 4.43 avec $r_x = 0.38$.

sur la figure 4.11 (b). On note $\hat{\sigma}_m$ cette solution approchée de σ_m , que l'on peut exprimer de la façon suivante :

$$\frac{\hat{\sigma}_m}{\sigma_{m,0}} \left(X, r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{2\sqrt{-T'}} \right) = \begin{cases} 1 & \text{si } \left| r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{2\sqrt{-T'}} \right| > 1 \\ 1.5 + r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{4\sqrt{-T'}} & \text{si } -1 < r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{2\sqrt{-T'}} < 0 \\ 0.5 + r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{4\sqrt{-T'}} & \text{si } 0 < r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{2\sqrt{-T'}} < 1 \end{cases} \quad (4.44)$$

Dans la suite, nous allons surtout nous intéresser à l'évolution de hauteur équivalente en polymère σ lors du séchage. Il s'agit donc de sommer les contributions $\hat{\sigma}_m$ de marches infinitésimales d'évaporation imposées consécutivement à différents instants T' et différentes positions X' .

Effet d'une marche d'évaporation qui se déplace à vitesse constante

Nous nous intéressons maintenant à une marche d'évaporation qui se déplace, comme décrit dans le premier paragraphe. On se place en régime stationnaire en supposant que le front de séchage se déplace à la vitesse constante v_f . On regarde le film à l'instant $T = 0$. Le front de séchage se trouve alors en $X_f(T) = 0$, et la marche d'évaporation en x_d^* . Comme le front de séchage se déplace à la vitesse constante v_f , on peut écrire la position de la marche à l'instant $t' < 0$ de la façon suivante : $x' = x_d^* + v_f t'$. La taille d'une marche infinitésimale d'évaporation est $dh = h_0 \delta_{0,m} = \dot{e}_{app}$. On peut utiliser cette relation pour exprimer la taille de la marche infinitésimale en fonction du pas spatial, ce qui avec nos choix d'adimensionnement donne :

$$\delta_{0,m} = \beta dX' \quad (4.45)$$

Avec :

$$\beta = \frac{1.65 \dot{e}_{app} x_d^*}{h_0 v_f} \quad (4.46)$$

Ce qui est intéressant ici, c'est que β est quasiment constant. En remplaçant v_f par l'expression obtenue à l'équation 4.35 et $1.65 \dot{e}_{app}$ par $1.65 h_0 / \tau_{evap}$, avec τ_{evap} le temps caractéristique d'évaporation (voir équation 4.15), on obtient tout simplement :

$$\beta = cste \frac{c_{sat}(\theta_{amb})}{c_{sat}(\theta_{min})} \quad (4.47)$$

Où la constante vaut environ 0.63. En pratique, avec les vitesses d'air que nous avons utilisées, β varie entre 0.65 et 0.94. Nous négligeons donc ses variations en fonction des autres paramètres et prenons $\beta = 0.65$ dans la suite.

Nous pouvons maintenant calculer σ en sommant les contributions à l'instant $T = 0$ des différentes marches infinitésimales imposées en X' aux instants $T' = \beta(X' - 1)$. On a alors :

$$\sigma = \sigma_0 \int_{X_{min}}^0 \hat{\sigma}_m \left(X, r_x \frac{\sqrt{3}(X - X')}{2\sqrt{\beta(1 - X')}} \right) dX' \quad (4.48)$$

Avec $\sigma_0 = \varphi_0 h_0 \beta$. On remarque ici que seules les marches imposées en $X' < 1$ nous intéressent, il n'y a donc pas de racine d'un nombre négatif dans cette équation.

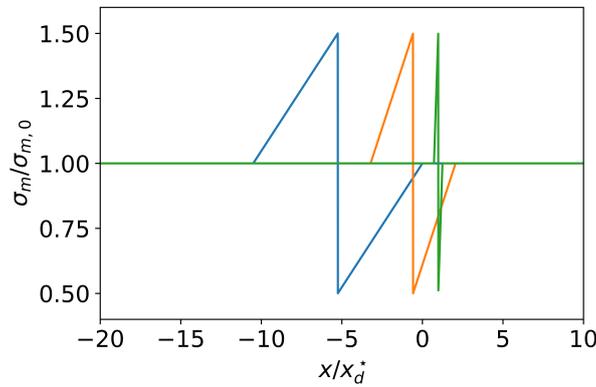


Figure 4.12 Evolution de hauteur équivalente en polymère σ_m due à des marches infinitésimales de taille $\delta_{m,0}$ à l'instant $T = 0$ pour des marches d'évaporation imposées respectivement aux instants $T' = -4.9$ (bleu), $T' = -1$ (orange) et $T' = -0.01$ (vert). Ces courbes sont obtenues d'après les équations 4.40 et 4.43 avec $r_x = 0.38$.

Les contributions σ_m sont représentées sur la figure 4.12 à différents instants. Ce sont les mêmes qu'à la figure 4.11, sauf que cette fois-ci les marches sont imposées à des endroits différents au cours du temps à cause du déplacement de la marche d'évaporation.

La question qui se pose alors est de savoir jusqu'à quel instant T'_{min} il faut remonter pour décrire correctement la hauteur équivalente en polymère dans le film à l'instant $T = 0$, autrement dit on cherche à partir de quelle position x_{min} il faut sommer les contributions. La grande difficulté de cette approche, c'est de réussir à prendre correctement en compte les modifications des écoulements liées au passage à l'état sec, sachant que nous avons négligé les variations de viscosité. Nous allons contourner le problème en ne nous intéressant qu'à la partie où le film est toujours liquide à l'instant $T = 0$, c'est à dire en $X > 0$. Nous calculons uniquement dans cette zone.

Dans le cas où on ne s'intéresse qu'aux valeurs de σ pour $X > 0$, il est assez facile de voir à partir d'où il faut s'arrêter. Il faut aller jusqu'à la dernière marche d'évaporation capable de relaxer jusqu'à la position $X = 0$ en un temps T' . D'après la solution approchée pour σ_m , (équation 4.44, une marche imposée en X' à l'instant $-T'$ relaxe jusqu'à la position $X' + r_x \sqrt{3}(X - X')/2\sqrt{\beta(1 - X')}$). On a donc X_{min} qui est la dernière position telle que cette condition est vérifiée. Dans le cas de la figure 4.12, on a $X_{min} \simeq -4.96$, ce qui correspond à la courbe bleue. On voit bien sur le graphe que les marches d'évaporation imposées plus tôt auraient une contribution nulle en $X > 0$.

Maintenant que nous avons toutes les clés en main, nous pouvons calculer la hauteur équivalente en polymère σ pour $X > 0$. Le graphe est représenté sur la figure 4.13 pour différentes

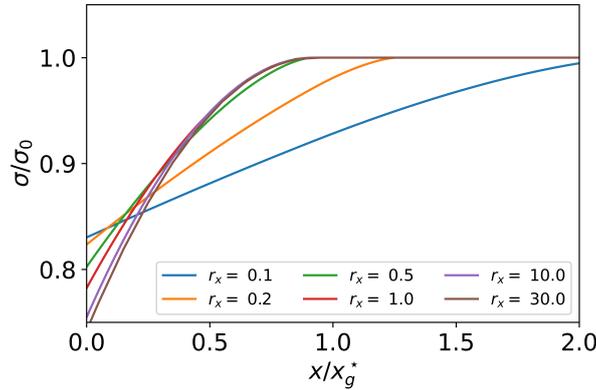


Figure 4.13 Hauteur équivalente en polymère σ dans la zone liquide lorsque le front de séchage se trouve en $X = 0$. Ces courbes correspondent à différentes valeurs de r_x .

valeurs de r_x allant de 0.1 à 30. Les courbes sont tracées en fonction de x/x_g^* pour mettre en évidence un résultat remarquable. Les courbes de σ en fonction de x/x_g^* sont très proches les unes des autres pour $r_x > 0.5$ alors qu'elles sont de plus en plus étalées à mesure que r_x diminue. Le cas où r_x est petit est celui où x_g^* est grand devant x_d^* , c'est à dire que le liquide est capable de s'écouler beaucoup plus loin que la distance x_d^* qui est celle sur laquelle s'étendent les hétérogénéités d'épaisseur dans la soufflerie. Cela correspond au cas où l'on souffle tout doucement. La vitesse à laquelle le liquide s'écoule est plus grande que la vitesse de propagation du front de séchage.

Quand on souffle de plus en plus vite, la valeur de x_d^* augmente et donc la valeur de r_x augmente. On observe sur les courbes qu'il y a une saturation, un cas limite lorsque r_x tend vers l'infini. Le transport de polymère qui se met en place au niveau du front dépend alors uniquement de x_g^* , mais il est toujours là. On ne peut pas figer le front en soufflant très fort comme on aurait pu le penser. En régime stationnaire, il existe toujours en amont du front de séchage une zone sur laquelle le polymère est déplété, ou coule vers l'aval. La taille de cette zone dépend uniquement de x_g^* lorsque la vitesse de l'écoulement d'air est grande, c'est à dire lorsque $x_g^* \gg x_d^*$.

On remarque ici que l'on peut également raisonner en termes de vitesse moyenne de l'air. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, r_x peut aussi s'écrire sous la forme $r_x = \bar{u}/U(h_0)$, avec $U(h_0)$ la vitesse exprimée à l'équation 4.42. Pour une épaisseur initiale du film donnée, $U(h_0)$ est la valeur de la vitesse moyenne de l'air au-dessus de laquelle la zone où le polymère est déplété a une taille qui dépend uniquement de x_g^* , et en dessous de laquelle cette zone a une taille qui est plus grande que x_g^* . La raison pour laquelle le polymère peut être déplacé sur une distance plus grande lors du séchage dans la soufflerie que lors du séchage sous le masque est que dans le cas de la soufflerie, la zone humide peut rester humide plus longtemps, et donc garder une viscosité faible plus longtemps. Par conséquent, une déformation de l'interface liquide/air peut se propager plus loin que dans le cas du masque où la propagation s'arrête lorsque le film est sec dans la zone non masquée.

4.2.3 Comparaison aux profils d'épaisseurs mesurés sur des films secs

Il est tentant de comparer ces courbes aux courbes expérimentales que nous avons, comme celle de la figure 4.8. On rappelle que l'épaisseur h_f du profil sec est directement proportionnelle à σ . En ordre de grandeur, on s'attend à ce que le surplus de polymère que l'on observe près

du bord de la plaque pour le film qui a séché dans la soufflerie soit à peu près équivalent à la quantité de polymère déplacée à l'avant du front en régime stationnaire. Seulement, cette comparaison est à prendre avec des pincettes puisque les effets de bords peuvent également être influencés par le mouillage au bord de la plaque ou plus encore par le régime transitoire au début du séchage.

Pour faire varier expérimentalement r_x , on peut soit changer x_g^* en changeant l'épaisseur initiale du film, soit changer x_d^* en faisant varier la vitesse de l'air. Nous avons réalisé une première série d'expériences en faisant varier la vitesse de l'air et en utilisant toujours la même tige filetée pour le dépôt, de façon à avoir des films ayant des épaisseurs initiales similaires. Nous avons également conduit une seconde série d'expériences dans laquelle la vitesse moyenne de l'air est toujours la même, mais en utilisant différentes tiges filetées pour le dépôt de façon à obtenir des épaisseurs initiales variant de $15 \mu\text{m}$ à $130 \mu\text{m}$.

Effet de la vitesse de l'air sur le dépôt sec

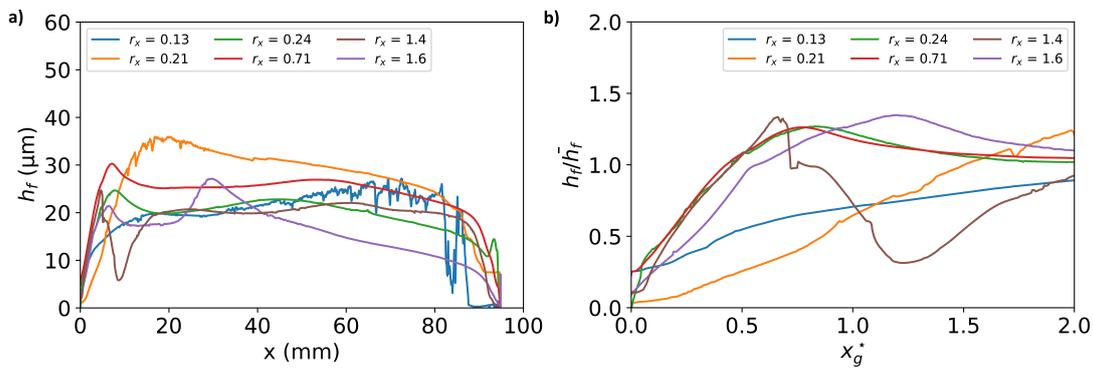


Figure 4.14 Mesures d'épaisseur de films secs obtenus en séchant des films de mélanges eau/maltodextrines sous un flux d'air laminaire. Les dépôts ont tous été réalisés avec la tige $125 \mu\text{m}$ dans le but d'obtenir des épaisseurs initiales proches, et la vitesse du flux d'air varie de 0.2 à 5 L/min . Les valeurs correspondantes de r_x sont indiquées dans la légende. Sur le graphe de gauche on peut voir les données brutes. Sur le graphe de droite les profils ont été renormalisés horizontalement et verticalement par x_g^* et \bar{h}_f .

Sur la figure 4.14, on peut observer les courbes expérimentales de h_f obtenues pour différents films séchés avec des flux d'air différents. Les valeurs de r_x correspondantes sont indiquées dans la légende. Les courbes telles que $r_x \geq 0.24$ se superposent plutôt bien les unes avec les autres, en dehors de l'étrange creux observé vers $x/x_g^* = 1.3$ pour la courbe marron, qui est celle qui a été obtenue avec le plus grand flux d'air (et pour laquelle le séchage ne présente pas de régime stationnaire). A l'inverse, les courbes correspondant à un r_x plus faible semblent moins se rapprocher des autres, ce qui serait cohérent avec notre analyse. Je n'ai cependant pas d'explication au fait que les courbes obtenues à $r_x = 0.21$ et $r_x = 0.24$ ne donnent pas des résultats très proches. Je note ici qu'il est difficile d'obtenir des résultats très reproductibles pour les dépôts secs, non seulement parce qu'il n'est pas si facile de bien contrôler l'épaisseur initiale du dépôt, mais également parce que le transport de la plaque après étalement du film pour la placer dans la soufflerie peut également affecter ce dépôt sec, en particulier au niveau des bords.

Effet de l'épaisseur initiale sur le dépôt sec

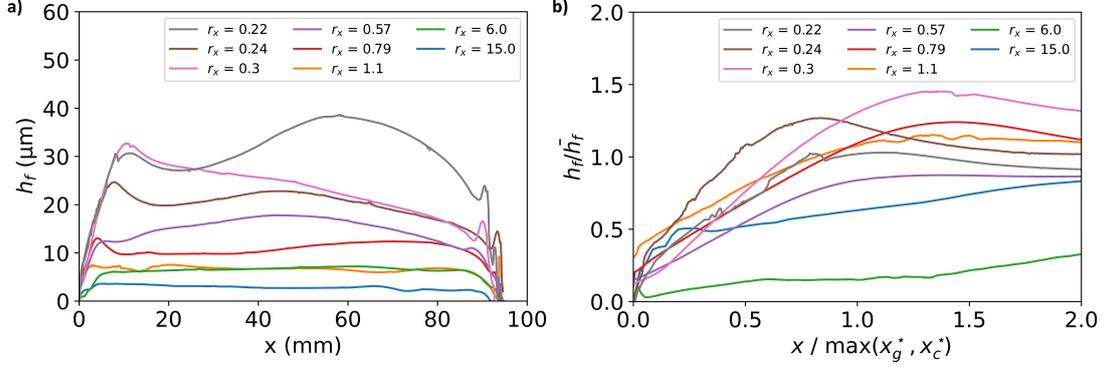


Figure 4.15 Mesures d'épaisseur de films secs obtenus en séchant des films de mélanges eau/maltodextrines sous un flux d'air laminaire. Les dépôts ont tous été réalisés avec une vitesse moyenne d'air de $1L/min$. Les épaisseurs initiales varient de $15\mu m$ à $130\mu m$. Les valeurs correspondantes de r_x sont indiquées dans la légende. Sur le graphe de gauche on peut voir les données brutes. Sur le graphe de droite les profils ont été renormalisés par $\max(x_g^*, x_c^*)$ et \bar{h}_f .

Sur la figure 4.15, on peut observer les courbes expérimentales de h_f obtenues pour différents films séchés avec la même vitesse d'air mais avec des épaisseurs initiales variant sur une décade. Pour les deux courbes obtenues avec les plus petites épaisseurs initiales (la bleue et la verte), on a $h_0 < h^{CO} = 35\mu m$, avec h^{CO} l'épaisseur critique définie au chapitre 3. On adapte alors la définition de r_x dans ce cas. ⁽¹⁾

Ces deux courbes sont celles pour lesquelles les profils d'épaisseur normalisés sont les plus éloignés des autres, alors que compte tenu des valeurs de r_x , on s'attendrait à ce qu'elles se superposent entre elles et aux autres. Je pense que cela est simplement lié au fait que, pour ces films, une partie non négligeable du séchage se produit avant que le flux d'air ne soit mis en route dans la soufflerie. En effet, la vitesse d'évaporation à l'ambiante pour nos films est de l'ordre de $3 \times 10^{-8} m/s$, et il s'écoule une à deux minutes (soit environ 100 secondes) entre le moment où on étire le film et le moment où on met en route le flux d'air. L'épaisseur initiale a donc varié d'environ $3\mu m$ entre le moment où le film est étalé et le moment où le flux d'air est mis en route. Pour un film ayant une épaisseur initiale de $100\mu m$ cette variation est négligeable, mais pour un film ayant une épaisseur initiale de $15\mu m$ (courbe bleue) ou de $24\mu m$ (courbe orange), cela correspond à une augmentation significative de la viscosité avant la mise en route

⁽¹⁾ Nous rappelons que h^{CO} est l'épaisseur permettant de distinguer un régime où les écoulements dus à des écarts de vitesse d'évaporation sont des écoulements capillaires, d'un régime où ces écoulements sont gravitaires :

$$h^{CO} = l_{cap} \left(\frac{\dot{\epsilon}_{app} \eta_0}{\gamma} \right)^{1/4} \quad (4.49)$$

On généralise ici r_x en définissant $r_x = x_d^* / \max(x_g^*, x_c^*)$, là où dans notre étude théorique nous n'avons considéré que le cas piloté par la gravité avec $r_x = x_d^* / x_g^*$. Pour les deux points correspondants à $h_0 < h^{CO}$, on prend $r_x = x_d / x_c^*$, alors que pour tous les autres on prend $r_x = x_d / x_g^*$. Pour rappel, x_c^* s'exprime de la façon suivante :

$$x_c^* = h_0 \left(\frac{\gamma}{\dot{\epsilon}_{app} \eta_0} \right)^{1/4} \quad (4.50)$$

du flux d'air.

Il n'y a donc que les courbes violettes, rouges et oranges pour lesquelles on s'attend à ce que les profils d'épaisseur normalisés se superposent car r_x est supérieur à 0.5 et le séchage a bien eu lieu dans la soufflerie. Ces courbes ne se superposent pas aussi bien que celles de la figure 4.14. Je souhaite noter là encore qu'il est assez difficile de ne pas affecter l'épaisseur initiale de la couche lors du dépôt du film et du transport de la plaque.

Un dernier point sur ces courbes. Sur les profils d'épaisseur bruts de la figure 4.14, on voit que la pente de $h(x)$ près de $x = 0$ est la même pour la plupart des profils. Cela peut être dû à un effet du ménisque au niveau du bord de la plaque. Cependant, il y a également un effet du flux d'air puisque les bords en $x = L$ n'ont pas la même allure. Pour mieux comprendre la forme des dépôts secs dans le cas présent, il faudrait réussir à étudier l'effet du flux d'air sur la forme du film au niveau de chaque bord.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au séchage d'un film mince de solution polymère en présence d'un flux d'air laminaire. Nous avons montré que si la plaque est suffisamment longue, une partie du séchage se produit en régime stationnaire. Nous sommes parvenus à prédire quantitativement la vitesse du front de séchage et la forme des courbes de température en régime stationnaire, ce qui ne nécessite pas de prendre en compte les écoulements dans la couche liquide. Cela permet également de montrer qu'il est possible de suivre le séchage par des mesures réalisées avec une caméra infra-rouge.

Ensuite, nous nous sommes intéressés au déplacement de polymère engendré par le passage d'un front de séchage se déplaçant à vitesse constante en régime stationnaire. Cela donne une indication de la quantité de polymère transportée lors du passage du front de séchage en régime stationnaire dans la soufflerie. Cette quantité peut être comparée à la sur-épaisseur observée au niveau des bords des couches sèches obtenus par séchage d'un film dans notre soufflerie, même si cette comparaison a ses limites.

Pour conclure, j'aimerais dire que notre analyse sur le transport de polymère dans la zone liquide semble donner quelques clés de compréhension quant à la forme des dépôts secs au niveau du bord. On s'attend en particulier à ce que pour un flux d'air important, l'extension latérale de la déformation soit pilotée par x_g^* ou x_c^* uniquement, et non pas par x_d^* . Cependant, la forme du profil sec au niveau du bord peut également être influencée par le régime transitoire.

Conclusion générale et perspectives

La compréhension des écoulements qui se mettent en place lors du séchage de films de fluides complexes est un enjeu important pour l'industrie, afin de parvenir à fonctionnaliser efficacement de grandes surfaces en utilisant des techniques de dépôt par voie liquide. Certains de ces écoulements sont dus à des hétérogénéités de la vitesse d'évaporation. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux effets de ces hétérogénéités sur le séchage de films de solutions polymère, dans le cas de films suffisamment minces pour que la concentration en polymère reste homogène selon l'épaisseur au cours du séchage.

Nous avons en particulier tenté de comprendre quels sont les gradients d'épaisseur des dépôts secs générés par des hétérogénéités de la vitesse de séchage, hétérogénéités qui sont inévitables dans les procédés industriels. Plus précisément, les opérations de séchage conduisent souvent à l'apparition d'un front de séchage qui se propage, et que l'on soupçonne être à l'origine des gradients d'épaisseur du dépôt sec. Néanmoins, dans la littérature, le cas du front immobile n'est pas résolu, alors même que le cas d'un front de séchage mobile est plus compliqué. Dans cette thèse, nous avons dans un premier temps cherché à comprendre et quantifier les écoulements qui se mettent en place dans la couche liquide en présence d'un front de séchage immobile, en imposant une hétérogénéité localisée et fixée de la vitesse d'évaporation à l'aide d'un masque. Dans un second temps, nous avons cherché à utiliser les résultats de cette première étude pour étudier la propagation d'un front de séchage mobile, dont le déplacement est imposé et modulé à l'aide d'un flux d'air laminaire circulant au-dessus du film. Autrement dit, notre étude s'est focalisée sur deux systèmes dans lesquels les hétérogénéités de la vitesse d'évaporation sont contrôlées. Nous avons étudié théoriquement et expérimentalement ces deux systèmes.

Dans le cas du masque d'évaporation, nos mesures ont permis d'établir une relation entre l'étendue des variations d'épaisseur observées sur le film sec, leur amplitude et les paramètres de contrôle tels que l'épaisseur initiale du film ou la viscosité initiale du liquide. Pour comprendre ces résultats nous avons développé une approche théorique. Nous avons considéré les écoulements horizontaux dans un film induits par la présence du masque, et entraînés soit par la capillarité, soit par la gravité. En linéarisant l'équation des films minces, nous sommes parvenus à exprimer analytiquement l'épaisseur du film pendant le séchage pour chaque régime.

Nous avons ainsi mis en évidence le rôle prépondérant de la gravité dans des films dont les épaisseurs sont inférieures d'un ordre de grandeur à la longueur capillaire. Nous avons aussi déterminé les lois d'échelle vérifiées par les dimensions du relief formé par l'accumulation du polymère pendant le séchage. L'accord avec les expériences réalisées avec des solutions de polystyrène dans le toluène est très bon, ce qui démontre la pertinence de notre approche. Nous avons trouvé que l'étendue des hétérogénéités d'épaisseur du dépôt sec dépend fortement de l'épaisseur initiale du film, alors qu'elle ne varie que faiblement avec les propriétés physiques de la solution et de la vitesse d'évaporation. Cette approche est inédite, puisque dans la littérature la plupart des études sur le sujet reposent sur des approches numériques. De plus, ces résultats sont généralisables à n'importe quelle variation spatiale de la vitesse d'évaporation. Ces résultats

sont particulièrement intéressants pour le contrôle de l'uniformité des revêtements déposés par voie liquide.

Nous nous sommes dans un second temps intéressés au séchage d'un film de solution polymère en présence d'un flux d'air laminaire. Nous avons montré qu'un front de séchage apparaissait, et qu'avec des valeurs de vitesse moyenne de l'air de l'ordre de 1 cm.s^{-1} , le front de séchage se translait à vitesse constante, en régime stationnaire. En utilisant la forme du profil de vitesse d'évaporation, nous sommes parvenus à prédire quantitativement la vitesse du front de séchage et les profils des courbes de température en régime stationnaire, sans prendre en compte les écoulements dans la couche liquide. Cela permet également de montrer qu'il est possible de suivre le séchage par des mesures réalisées avec une caméra infra-rouge, cette technique pouvant être appliquée à tous les types de films, transparents ou non.

Ensuite, nous nous sommes intéressés au déplacement de polymère engendré par le passage d'un front de séchage se déplaçant à vitesse constante en régime stationnaire. Les mesures sont délicates mais indiquent un excès de polymère à l'arrière du front. Ce polymère ne peut être transporté que par des écoulements qui sont de la même nature que ceux se mettant en place en présence d'un masque d'évaporation. Nous avons estimé théoriquement la quantité de polymère transportée lors du passage du front de séchage en régime stationnaire dans la soufflerie. Cette quantité peut être comparée à la sur-épaisseur observée au niveau des bords des couches sèches obtenues par séchage d'un film dans ladite soufflerie, même si cette comparaison a ses limites.

Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'étude de systèmes dans lesquels les hétérogénéités de la vitesse d'évaporation sont imposées par un masque ou établies sous un écoulement d'air laminaire. Ce travail ouvre la voie à l'étude d'autres systèmes dans lesquels on retrouve des hétérogénéités de la vitesse d'évaporation. On pourrait par exemple s'intéresser au séchage au niveau des bords d'un film de solution polymère, qui sèche en régime diffusif. En effet, le film sèche plus rapidement au niveau des bords qu'au centre, et cela peut engendrer la propagation d'un front de séchage ainsi que des hétérogénéités d'épaisseur du film sec. Nous pensons que les outils développés dans cette thèse pourraient permettre de mieux comprendre la vitesse de propagation de ces fronts de séchage dans le cas des solutions polymères, ainsi que de prévoir la forme du dépôt sec dans ce type de configuration plus proche des réalités industrielles.

Il serait également intéressant de faire le lien entre les deux systèmes que nous avons étudiés, en s'intéressant expérimentalement au cas d'un masque d'évaporation translaté parallèlement au film au cours du temps.

Enfin, l'étude de l'impact des effets Marangoni sur la vitesse de propagation de fronts de séchage, ainsi que sur la forme des dépôts secs permettrait une compréhension plus globale du sujet. Dans nos systèmes, ces effets se sont révélés négligeables. L'impact des effets Marangoni sur la forme du profil sec pourrait être étudié numériquement de façon approfondie. Cependant, une telle étude pourrait être menée expérimentalement dans un premier temps, en recommençant nos expériences avec d'autres solutions polymères ayant des variations de tension de surface différentes de celles que nous avons utilisées, voire même des mélanges plus complexes contenant du polymère, un ou plusieurs tensio-actifs et du solvant. Cela permettrait par ailleurs de se rapprocher des solutions utilisées industriellement, qui contiennent généralement un grand nombre de composants.

Annexes

Annexe A

Séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation : renormalisation complète du problème

Cette annexe est associée au Chapitre 3.

Nous nous intéressons ici au séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation, en prenant en compte les non-linéarités du problème. Nous montrons que les échelles de longueur caractéristiques du problème complet sont les mêmes que celles obtenues dans l'approximation linéaire. Nous ne considérons que le cas du régime gravitaire, dans lequel les effets de la capillarité sont négligeables devant ceux de la gravité, mais la même conclusion peut être trouvée dans le régime capillaire. Nous exprimons d'abord la viscosité en fonction de la hauteur équivalente en polymère $\sigma = h\varphi$:

$$\eta = \eta_0 \frac{h_0 \sigma^\nu}{h \sigma_0} \quad (\text{A.1})$$

avec $\sigma_0 = h_0 \varphi_0$ la hauteur équivalente en polymère à l'instant initial. En utilisant les variables adimensionnées $T = t\dot{\epsilon}_\infty/h_0$, $\xi_g = x/x_g^*$, $H = h/h_0$ et $\Sigma = \sigma/\sigma_0$, l'équation des films minces devient :

$$\frac{\partial H}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial \xi_g} \left(\Sigma^{-\nu} H^{3+\nu} \frac{\partial H}{\partial \xi_g} \right) = -\Theta(\xi_g) \quad (\text{A.2})$$

et l'équation de conservation du volume de polymère devient :

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial \xi_g} \left(H^{2+\nu} \Sigma^{1-\nu} \frac{\partial H}{\partial \xi_g} \right) = 0 \quad (\text{A.3})$$

On trouve donc la même longueur caractéristique x_g^* que dans l'approximation linéaire, et ce peu importe la valeur de l'exposant caractérisant les variations de viscosité en fonction de la concentration en polymère. Par conséquent, toutes les conclusions sur l'échelle latérale dans le cadre de l'approximation linéaire sont valables dans un cas général, à l'exception des préfacteurs numériques, que ce soit en régime capillaire ou gravitaire, ou en choisissant l'état de référence pour la linéarisation sous le masque ou loin du masque.

Annexe B

Compléments sur l'impact des effets Marangoni sur le séchage d'un film en présence d'un masque d'évaporation

Cette annexe est associée au Chapitre 3.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié le séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation. Nous avons montré qu'il est possible de prédire l'extension latérale et l'amplitude de la déformation à partir d'un modèle analytique, dans lequel l'équation des films minces est linéarisée et les effets Marangoni sont négligés. Les prédictions faites dans ce chapitre sont en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement dans le cas où les effets de la capillarité sont négligeables par rapport à ceux de la gravité, et où la viscosité est supposée être égale à la viscosité initiale tout au long du séchage.

Dans cette annexe, nous nous intéressons à l'impact de l'effet Marangoni solutal sur le transport de polymère au cours du séchage d'un film en présence d'un masque d'évaporation, dans le cas où les effets de la capillarité sont négligeables par rapport à ceux de la gravité. Nous utilisons une approche numérique pour calculer l'épaisseur et la fraction volumique en polymère en chaque point au cours du temps. Nous constatons que l'effet Marangoni n'impacte le déplacement du polymère que dans la deuxième partie du séchage, et qu'il est fortement ralenti par les variations de viscosité.

B.1 Hypothèses du modèle

Tout comme au chapitre 3, on considère un film de solution polymère d'épaisseur initiale h_0 et de fraction volumique en polymère initiale φ_0 qui sèche sous un masque d'évaporation. Le système est schématisé sur la figure B.1, qui est la même que la figure 3.3. La zone masquée, où l'évaporation est nulle, se situe en $x < 0$, et la zone non masquée, où la vitesse d'évaporation vaut \dot{e}_∞ tout au long du séchage, se situe en $x > 0$. On suppose que le film est suffisamment fin pour que l'on puisse utiliser l'approximation de la lubrification. Enfin on suppose comme précédemment que le nombre de Péclet vertical est nul (pas de gradient de concentration vertical) et que le nombre de Péclet horizontal est infini (on néglige le transport de polymère par diffusion selon la direction x).

Les différences principales dans les hypothèses que nous faisons ici par rapport à celles que

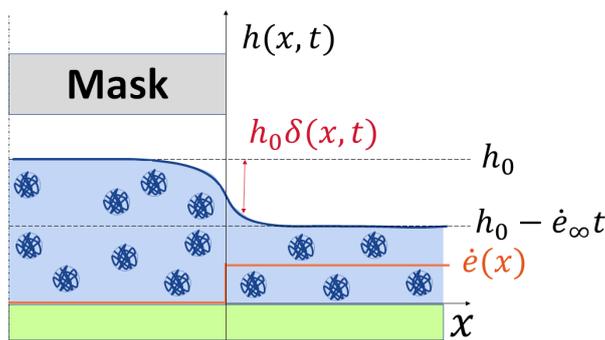


Figure B.1 Représentation schématique du problème. Les variations d'épaisseur qui résultent de la présence du masque d'évaporation sont considérées comme des perturbations par rapport à un état de référence.

nous avons faites au chapitre 3, c'est qu'ici nous ne prenons en compte que les effets de la gravité (et pas ceux de la capillarité), et nous ne supposons pas nécessairement que la viscosité du film est spatialement uniforme. En effet, comme nous adoptons une approche numérique, nous sommes capables de résoudre les équations couplées qui relient la hauteur et la fraction volumique locale au cours du temps, et donc de prendre en compte les variations spatiales de la viscosité. Nous reviendrons là-dessus un peu plus loin. De plus, l'effet Marangoni étant un effet non-linéaire, nous ne linéarisons pas les équations dans ce modèle.

B.2 Mise en équation

Le début de la mise en équation est le même qu'au chapitre 3. Dans l'approximation de la lubrification, l'équation de Navier-Stokes s'écrit de la façon suivante :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \frac{\partial p}{\partial x} \quad (\text{B.1})$$

Avec $v_x(z)$ la vitesse du liquide, qui est non nulle uniquement selon l'axe x , et $\partial_x p$ le gradient de pression à l'intérieur du liquide selon l'axe x . Vu qu'ici on ne prend en compte que les effets de la gravité, on a $\partial_x p = \rho g \partial_x h$. Cette équation est intégrée deux fois afin de calculer le profil de vitesse dans le film. La condition limite à l'interface solide/liquide est une condition de non-glisement. Ainsi, on a :

$$v_x(z = 0, t) = 0 \quad (\text{B.2})$$

Au niveau de l'interface liquide/air, la contrainte visqueuse est liée à la variation spatiale de la tension de surface :

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \Big|_{z=h} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (\text{B.3})$$

Au chapitre 3, nous avons supposé que $\partial_x \gamma = 0$. Ici, on prend en compte les variations de tension de surface en fonction de la fraction volumique en polymère, la valeur de $\partial_\varphi \gamma$ pour les solutions de polystyrène dans le toluène ayant été mesurée au chapitre 2. Plus précisément nous avons mesuré la variation relative de tension de surface due à la présence de polystyrène $\Gamma = \partial_\varphi \gamma / \gamma_0 = 0.06$, avec $\gamma_0 = 27.9 \text{ mN.m}^{-1}$ la valeur de la tension de surface du toluène pur.

Dans ces conditions, on peut calculer la vitesse \bar{v}_x moyennée selon l'épaisseur en utilisant la condition limite B.3 pour la vitesse (alors que dans le calcul du chapitre 3 nous avons utilisé $\partial_z v_x(z = h) = 0$) :

$$\bar{v}_x = \frac{1}{h} \int_0^h v_x(z) dz = -\frac{\rho g h^2}{3\eta} \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{h^2}{2\eta} \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (\text{B.4})$$

L'équation de conservation du volume de la solution reste inchangée :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial (h\bar{v}_x)}{\partial x} = -\dot{e}(x) \quad (\text{B.5})$$

On peut également réécrire l'équation de conservation du volume de polymère, que nous avons écrite en fonction de la hauteur équivalente en polymère $\sigma = h\varphi$:

$$\partial_t \sigma + \partial_x (\bar{v}_x \sigma) = 0 \quad (\text{B.6})$$

En utilisant l'équation B.5, on peut réécrire l'équation de conservation du volume de polymère de la façon suivante :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \bar{v}_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\varphi \dot{e}}{h} \quad (\text{B.7})$$

En remplaçant \bar{v}_x par son expression calculée à l'équation B.4 dans les deux équations de conservation, on obtient un système de deux équations aux dérivées partielles sur h et φ . Avant d'exprimer explicitement ce système d'équations, nous l'adimensionnons.

Pour les longueurs, nous utilisons le même adimensionnement qu'au chapitre 3, c'est à dire que l'on pose $H = h/h_0$ et $\xi_g = x/x_g^*$, avec $x_g^* = h_0^2 \sqrt{\rho g / \eta_0 \dot{e}_\infty}$. On garde également le même adimensionnement pour le temps, c'est à dire $T = t/\tau_{evap}$, avec $\tau_{evap} = h_0/\dot{e}_\infty$. On ajoute un adimensionnement sur la vitesse d'évaporation : $\dot{E} = \dot{e}/\dot{e}_\infty$. On suppose de plus, comme nous l'avons fait précédemment, que la viscosité suit la loi d'échelle valable pour les solutions polymères en régime semi-dilué enchevêtré en bon solvant. On peut alors exprimer la viscosité comme étant $\eta(\varphi) = \eta_0(\varphi/\varphi_0)^\nu$, avec $\nu = 3.9$, η_0 la viscosité initiale et φ_0 la fraction volumique initiale.

Dans ce cas, le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial H}{\partial T} = \dot{E} + \frac{\partial}{\partial \xi_g} \left[\left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^\nu \left(\frac{H^3}{3} \frac{\partial H}{\partial \xi_g} - \text{Ma} \frac{H^2}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_g} \right) \right] \\ \frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{\varphi \dot{E}}{H} + \left(\frac{\varphi}{\varphi_0} \right)^\nu \left(\frac{H^2}{3} \frac{\partial H}{\partial \xi_g} \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_g} - \text{Ma} \frac{H}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \xi_g} \right)^2 \right) \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

Avec Ma le nombre de Marangoni :

$$\text{Ma} = \frac{\gamma_0 \Gamma}{\rho g h_0^2} \quad (\text{B.9})$$

Ce nombre permet de quantifier l'importance des effets Marangoni. Plus le film est fin, plus ce nombre est grand et plus l'effet Marangoni affecte les écoulements dans le film. En effet, les écoulements Marangoni se mettent en place à la surface, et entraînent le liquide contenu dans l'épaisseur par diffusion de la quantité de mouvement. C'est pourquoi ces écoulements sont relativement plus importants pour les films plus minces. Dans nos expériences, le nombre de Marangoni est compris entre 8 pour les films les plus épais et 117 pour les films les plus fins.

Je note ici que l'on peut résoudre ce système en prenant en compte ou non les variations locales de la viscosité. En effet, si on prend $\nu = 0$, on peut obtenir les solutions dans le cas où la viscosité reste égale à la viscosité initiale tout au long du séchage.

Dans la partie suivante, nous présentons les résultats des résolutions numériques de ce système pour différentes valeurs du nombre de Marangoni, et en prenant en compte ou non les variations de viscosité. Dans cette annexe, nous ne nous sommes intéressés qu'à des nombres de Marangoni inférieurs à 10, car nous avons rencontré des problèmes de stabilités numériques pour des valeurs de Ma supérieures. Il aurait fallu prendre le temps de développer un code permettant de mieux

gérer la discontinuité de la vitesse d'évaporation à la frontière entre la zone masquée et la zone non masquée pour pouvoir traiter le cas $Ma > 10$.

B.3 Résultats des simulations numériques

Nous résolvons numériquement le système d'équations B.8 en utilisant le solveur d'équations aux dérivées partielles 'pde' de Matlab, avec comme conditions initiales $H = 1$ et $\varphi = \varphi_0$ en tout point du film. De façon analogue à ce que nous avons fait au chapitre 3, on peut calculer la hauteur équivalente en polymère $\sigma = h\varphi$ en chaque point au cours du temps.

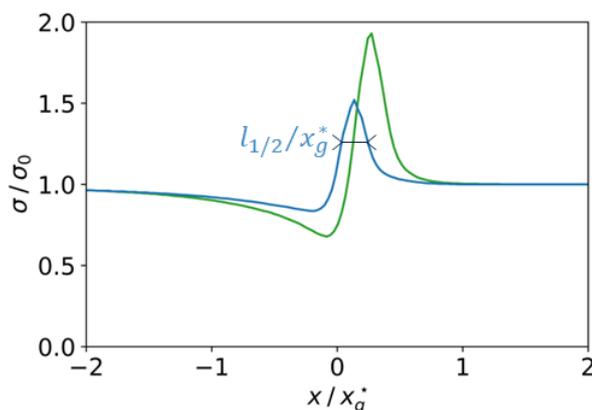


Figure B.2 Hauteur équivalente en polymère à la fin du séchage pour $Ma = 0$ (courbe bleue) et pour $Ma = 10$ (courbe verte), dans le cas où on prend en compte les variations de viscosité.

Sur la figure B.2, on peut voir les profils de σ normalisés par $\sigma_0 = \varphi_0 h_0$ à la fin du séchage, obtenus en résolvant le système d'équations en prenant en compte les variations de viscosité. La courbe bleue correspond à un nombre Marangoni égal à 0. Le profil de σ obtenu ainsi à la fin du séchage est un peu différent de celui obtenu avec notre modèle analytique (voir figure 3.7). Il n'est pas symétrique par rapport à $x = 0$ à cause des variations spatiales de viscosité. La courbe verte correspond à un nombre de Marangoni égal à 10. On constate que l'amplitude et la largeur de la déformation sont un peu plus grandes que dans le cas $Ma = 0$, ce qui correspond au comportement attendu pour $\Gamma > 0$, car les écoulements de Marangoni vont alors de la zone masquée vers la zone non masquée.

Pour caractériser ces déformations de la hauteur équivalente en polymère, nous mesurons la largeur de la bosse à mi-hauteur $l_{1/2}$, qui est représentée sur le graphe. Nous étudions les variations de $l_{1/2}$ au cours du temps pour différentes valeurs du nombre de Marangoni, et ce en prenant en compte ou non les variations de la viscosité. Notons ici que l'amplitude de la déformation, non représentée ici, suit des évolutions similaires.

Sur la figure B.3 (a), on peut voir l'évolution de $l_{1/2}$ au cours du temps pour des nombres de Marangoni compris entre 0 et 10, dans le cas où l'on résout le système d'équations B.8 en prenant $\nu = 0$, c'est à dire en supposant comme dans le cas du chapitre 3 que la viscosité est en tout point du film égale à la viscosité initiale, et ce tout au long du séchage. On constate que pour $Ma = 0$, la valeur de $l_{1/2}$ se stabilise pour $T > 0.5$, alors qu'elle continue d'augmenter jusqu'à la fin pour $Ma = 5$ et $Ma = 10$. Les écarts entre les valeurs de $l_{1/2}$ pour les différents nombres de Marangoni sont peu importants pour $T < 0.5$, puis ils se creusent jusqu'à la fin du séchage, car les écoulements Marangoni sont de plus en plus importants à mesure que l'écart de concentration en polymère entre la zone masquée et la zone non masquée augmente. La valeur

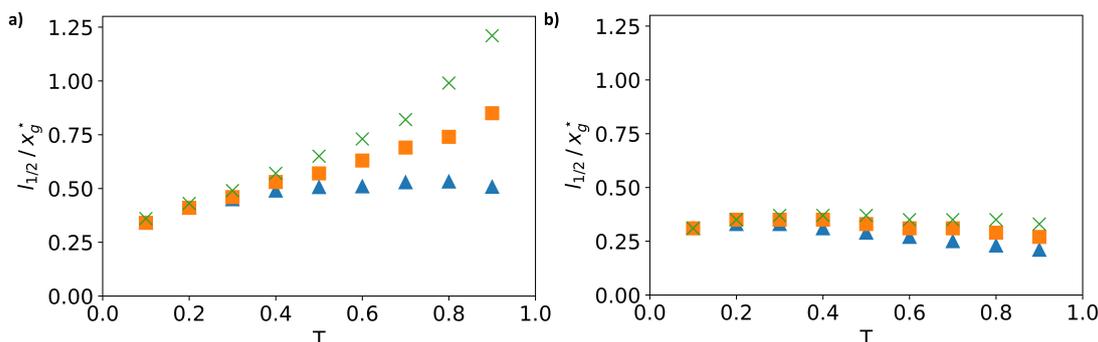


Figure B.3 Evolution de la largeur à mi-hauteur de la hauteur équivalente en polymère, dans le cas où la gravité domine, pour une viscosité constante (a) ou pour une viscosité qui augmente uniformément au cours du temps (b), avec $Ma = 0$ (triangles bleus), $Ma = 5$ (carrés oranges) et $Ma = 10$ (croix vertes). Les points correspondants aux profils tracés sur la figure B.2 sont ceux obtenus pour $T = 0.9$, sur le graphe de gauche.

finale de $l_{1/2}$ est deux fois plus grande pour $Ma = 10$ que pour $Ma = 0$.

Sur la figure B.3 (b), les variations de $l_{1/2}$ au cours du temps sont tracées dans le cas où on prend en compte les variations de viscosité. Dans ce cas plus proche de la réalité, on constate que le nombre de Marangoni a peu d'impact sur la valeur finale de la largeur à mi-hauteur de la bosse, qui est celle correspondant au profil sec. Au début du séchage, la viscosité est faible mais les écarts de concentration en polymère entre la zone masquée et la zone non masquée sont trop faibles pour que l'effet Marangoni joue un rôle prépondérant. Quand ces écarts deviennent plus importants, la viscosité a également augmenté, et cela freine les écoulements dus à l'effet Marangoni.

Nous pouvons tout de même faire la remarque suivante. Dans l'analyse sans effet Marangoni présentée au chapitre 3, on voit que les résultats analytiques obtenus avec l'approximation d'une viscosité constante et égale en tout point du film à la viscosité initiale permettent de bien décrire les résultats expérimentaux. Or à l'extérieur du masque, là où la largeur de la déformation est mesurée, la viscosité diminue avec le temps. C'est à dire que le modèle utilisé devrait surestimer le déplacement du polymère. Il est possible que le modèle décrive tout de même bien les résultats expérimentaux parce que l'effet Marangoni augmente systématiquement le déplacement du polymère. Notons tout de même que les lois d'échelles observées sont en accord excellent avec les lois d'échelles prévues sans effet Marangoni. Il faudrait cependant une étude plus systématique pour pouvoir confirmer la faible importance de l'effet Marangoni dans notre problème.

Conclusion

Dans cette annexe nous avons considéré le séchage d'un film de solution polymère en présence d'un masque d'évaporation dans le cas où les effets de la capillarité sont négligeables par rapport à ceux de la gravité, et dans le cas où des écoulements Marangoni peuvent se mettre en place. Nous avons montré que l'effet Marangoni affecte peu la largeur de la bosse qui se forme au bord du masque si on prend en compte les variations de viscosité. Ce qui est surprenant, c'est que notre modèle analytique décrit bien nos résultats expérimentaux dans le cas où l'on néglige les variations de viscosité, et sans prendre en compte les effets Marangoni.

Pour mieux comprendre l'impact des effets Marangoni, il serait intéressant de réitérer les

expériences de séchage sous un masque avec des solutions de maltodextrines dans l'eau, et de comparer les résultats à ceux obtenus avec des solutions de polystyrène dans le toluène car les effets Marangoni génèrent des écoulements dans des directions opposées pour ces deux systèmes.

Annexe C

Approximation du transport de vapeur de solvant dans l'air par un bilan de matière sur la couche limite

Cette annexe est associée au chapitre 4.

Nous cherchons ici à montrer qu'il est possible d'estimer de façon satisfaisante la quantité de solvant transportée lors du séchage d'un film par un bilan de matière global sur toute la couche limite. Pour cela, nous commençons par nous intéresser au cas où il n'y a pas de flux d'air convectif et où le transport de vapeur est uniquement dû à un flux diffusif. Nous résolvons analytiquement le champ de concentration local dans le cas de la diffusion unidimensionnelle, puis nous montrons que l'approximation passant par un bilan de matière sur l'ensemble de la couche limite permet d'obtenir des résultats proches. Enfin, nous généralisons ce type de bilan au cas où un flux d'air convectif est ajouté.

C.1 Résolution analytique locale de l'équation de diffusion dans le cas unidimensionnel

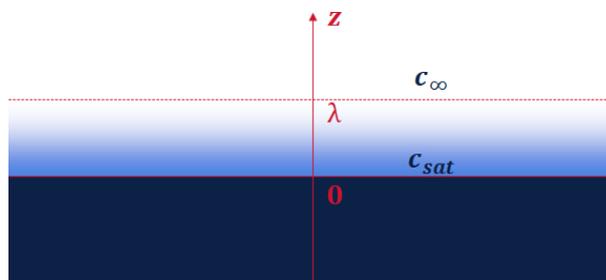


Figure C.1 Schéma du transport par diffusion au-dessus d'une interface liquide/air.

On considère une interface liquide/air horizontale située en $z = 0$ (voir le schéma figure C.1). La concentration en vapeur dans l'air au niveau de la surface est égale à la concentration de vapeur saturante : $c(z = 0) = c_{sat}$. Loin de l'interface, la concentration en vapeur dans l'air vaut c_∞ . On considère ici qu'il n'y a pas de convection, ni forcée ni naturelle. La concentration en

solvant peut donc être déterminée par l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (\text{C.1})$$

Avec D_v le coefficient de diffusion de la vapeur de solvant dans l'air. Cette équation aux dérivées partielles peut être transformée en une équation différentielle ordinaire en posant $u = z/\sqrt{D_v t}$. On obtient alors :

$$-\frac{u}{2} \frac{dc}{du} = \frac{d^2 c}{du^2} \quad (\text{C.2})$$

En posant $f(u) = dc/du$, on a tout simplement :

$$\frac{u}{2} f(u) + \frac{df}{du} = 0 \quad (\text{C.3})$$

Que l'on peut encore une fois réécrire sous la forme suivante :

$$d \ln(f) = -\frac{1}{4} d(u^2) \quad (\text{C.4})$$

On intègre facilement cette équation afin de trouver la fonction $\ln(f)$, et on en déduit f :

$$f(u) = \frac{dc}{du} = A e^{-\frac{u^2}{4}} \quad (\text{C.5})$$

Où A est une constante qui dépend des conditions aux limites. On intègre une seconde fois pour trouver $c(z)$, et on utilise les bonnes conditions aux limites pour déterminer les constantes :

$$c(u) = c_{sat} - (c_{sat} - c_{\infty}) \frac{\int_0^u e^{-\frac{u'^2}{4}} du'}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{u'^2}{4}} du'} \quad (\text{C.6})$$

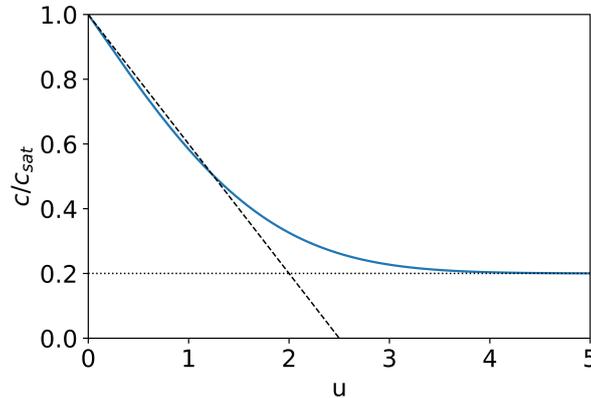


Figure C.2 Solution analytique de l'équation de diffusion unidimensionnelle (trait plein bleu) et solution approchée (tirets noirs), en fonction de $u = z/\sqrt{D_v t}$ pour $c_{\infty} = c_{sat}/5$. La droite en pointillés noirs correspond à $c = c_{\infty}$.

Cette solution est tracée en trait plein bleu sur la figure C.2. La concentration diminue bien à mesure que l'on s'éloigne de l'interface jusqu'à atteindre c_{∞} . On voit sur ce graphe qu'il est possible d'approximer le profil de concentration dans l'air par une droite. C'est cette approximation que l'on utilise au paragraphe suivant pour effectuer une résolution approchée du problème.

On peut utiliser cette courbe pour tracer la concentration en vapeur dans l'air en fonction de z à différents instants. Ces courbes sont représentées en trait plein sur la figure C.3.

C.2 Résolution approchée de l'équation de diffusion dans le cas unidimensionnel

Nous montrons ici comment résoudre de façon approchée le problème de la diffusion unidimensionnelle en raisonnant sur la taille de la couche limite.

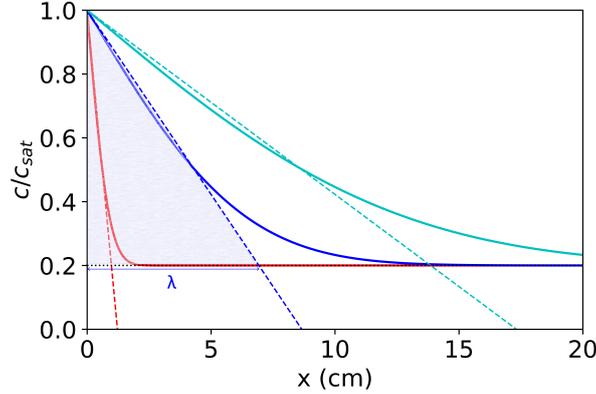


Figure C.3 Solution analytique de l'équation de diffusion unidimensionnelle (traits pleins) et solution approchée (tirets), en fonction de $u = z$ à différents instants pour $c_\infty = c_{sat}/5$. La droite en pointillés noirs correspond à $c = c_\infty$. Les courbes rouges, bleues foncées et bleues claires correspondent respectivement à $t = 1$ s, $t = 50$ s et $t = 200$ s.

Sur la figure C.3, le profil de concentration $c(z)$ calculé à l'aide de l'équation C.6 est tracé en trait plein à différents instants. A chaque instant, on approxime ce profil par une droite, représentée à l'aide de tirets. A l'instant t , cette droite coupe l'axe $c = c_\infty$ à l'abscisse $\lambda(t)$. Cette distance λ , représentée sur le graphe à l'instant $t = 50$ s, est la distance sur laquelle la concentration en vapeur dans l'air a significativement augmenté. On considère qu'il s'agit de l'épaisseur de la couche limite de diffusion. On montre ici que l'on peut résoudre le problème de façon approchée en raisonnant sur $\lambda(t)$.

On peut calculer la quantité de vapeur dans l'air à l'instant t (par unité de surface) en intégrant la concentration $c(z, t)$ selon z à l'instant t . Cette quantité peut être estimée de façon approchée en calculant tout simplement l'air d'un triangle rectangle. Le triangle correspondant à l'instant $t = 50$ s est coloré en bleu sur la figure C.3. On note $A(t)$ l'aire du triangle à l'instant t , qui s'exprime en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$.

La quantité de solvant dans l'air augmente au cours du temps à cause du flux de solvant à l'interface $z = 0$. On note j_0 le flux surfacique de solvant entrant dans l'air au niveau de cette interface. La conservation de la quantité de solvant dans l'air peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$A(t + dt) = A(t) + j_0 dt \quad (\text{C.7})$$

Le flux de solvant j_0 au niveau de l'interface peut s'exprimer en utilisant la loi de Fick :

$$j_0 = -D_v \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{C.8})$$

On l'approxime en fonction de λ de la façon suivante :

$$j_0 \simeq D_v \frac{(c_{sat} - c_\infty)}{\lambda} \quad (\text{C.9})$$

De plus l'aire du triangle rectangle se calcule de la façon suivante :

$$A(t) = \frac{1}{2} (c_{sat} - c_{\infty}) \lambda(t) \quad (\text{C.10})$$

En réinjectant les équations C.9 et C.10 dans l'équation C.7, on obtient l'équation :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{2D_v}{\lambda} \quad (\text{C.11})$$

En intégrant cette équation et en prenant $\lambda(t=0) = 0$, on trouve la forme de la couche limite au cours du temps :

$$\lambda(t) = 2\sqrt{D_v t} \quad (\text{C.12})$$

Les solutions approchées, tracées en pointillés sur les figures C.2 et C.3 sont tracées en utilisant cette expression pour $\lambda(t)$.

Pour évaluer l'erreur due à cette approximation, on peut calculer le flux de solvant en zéro d'après la solution analytique en utilisant les équations C.8 et C.6 et la comparer à la valeur obtenue en utilisant notre approximation, c'est à dire en utilisant les équations C.9 et C.12.

La solution analytique donne l'expression suivante pour le flux j_0 :

$$j_0 = \sqrt{\frac{D_v}{\pi}} \frac{(c_{sat} - c_{\infty})}{\sqrt{t}} \simeq 0.564 \frac{(c_{sat} - c_{\infty})}{\sqrt{t}} \quad (\text{C.13})$$

Alors que notre approximation donne la valeur suivante :

$$j_0 = D_v \frac{(c_{sat} - c_{\infty})}{\lambda} = \frac{1}{2} \frac{(c_{sat} - c_{\infty})}{\sqrt{t}} \quad (\text{C.14})$$

La méthode approximée permet donc de résoudre l'équation de diffusion à une dimension avec une erreur d'un peu plus de 10%. L'avantage de cette méthode est qu'il n'est pas nécessaire de réaliser le calcul complet de la concentration locale $c(z, t)$ pour évaluer le flux de vapeur à l'interface, la forme de la couche limite et la quantité de solvant dans l'air. On peut généraliser cette méthode au cas où un flux d'air affecte le séchage.

C.3 Généralisation en présence d'un flux d'air convectif

Dans le cas où on ajoute un flux d'air, on adapte l'équation C.11 en remplaçant la dérivée de λ par rapport au temps par la dérivée particulaire $D\lambda/Dt = \partial_t \lambda + (\vec{u} \cdot \nabla) \lambda$. On en déduit alors l'équation aux dérivées partielles sur l'épaisseur λ de la couche limite.

$$\partial_t \lambda + (\vec{u} \cdot \nabla) \lambda = \frac{2D_v}{\lambda} \quad (\text{C.15})$$

C'est cette équation qu'on utilise dans le chapitre 4 pour résoudre de façon approchée l'équation d'advection-diffusion dans le cas du séchage en présence d'un flux d'air.

Liste des références

- [1] C. Robert, « Hydrodynamique de films liquides ornés de tensioactifs », *i*, 14
- [2] Q. Magdelaine, « Hydrodynamique des films liquides hétérogènes », *i*, 14
- [3] J. Dalton, « Experimental essays on the constitution of mixed gases », *Manchester Literary and Philosophical Society Memo*, vol. 5, p. 535–602, 1802. 2
- [4] C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V. S. Nikolayev, D. Quéré, J. Li et B. Cabane, « Dips and Rims in Dried Colloidal Films », *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 266103, déc. 2010. 3, 4, 9, 22, 23, 55
- [5] H. Y. Erbil, « Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops : A review », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 170, p. 67–86, jan. 2012. 5
- [6] D. Brutin, *Droplet wetting and evaporation : from pure to complex fluids*. Academic Press, 2015. 5
- [7] R. Mangel Jr et E. Baer, « The evaporation of water drops from a “teflon” surface », 1962. 5
- [8] R. Picknett et R. Bexon, « The evaporation of sessile or pendant drops in still air », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 61, p. 336–350, sept. 1977. 5
- [9] D. M. Soolaman et H.-Z. Yu, « Water Microdroplets on Molecularly Tailored Surfaces : Correlation between Wetting Hysteresis and Evaporation Mode Switching », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, p. 17967–17973, sept. 2005. 5
- [10] H.-Z. Yu, D. M. Soolaman, A. W. Rowe et J. T. Banks, « Evaporation of water microdroplets on self-assembled monolayers : from pinning to shrinking », *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 7, p. 1035–1038, 2004. 5
- [11] J. C. Maxwell, « Diffusion, collected scientific papers », *Encyclopedia Britannica, Cambridge*, 1877. 6
- [12] M. Corpart, « Evaporation de gouttes sur des fibres », *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay*, 2022. 6
- [13] H. Hu et R. G. Larson, « Evaporation of a sessile droplet on a substrate », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 6, p. 1334–1344, 2002. 6
- [14] 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, p. 827–829, oct. 1997. 6, 16
- [15] J. R. Cooke, « Some theoretical considerations in stomatal diffusion : A field theory approach », *Acta Biotheoretica*, vol. 17, no. 3, p. 95–124, 1967. 6
- [16] P. Kelly-Zion, C. Pursell, S. Vaidya et J. Batra, « Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 381, no. 1-3, p. 31–36, 2011. 8

- [17] F. Carle, B. Sobac et D. Brutin, « Experimental evidence of the atmospheric convective transport contribution to sessile droplet evaporation », *Applied Physics Letters*, vol. 102, p. 061603, fév. 2013. 8
- [18] B. Dollet et F. Boulogne, « Natural convection above circular disks of evaporating liquids », *Physical Review Fluids*, vol. 2, p. 053501, mai 2017. 8
- [19] H. Y. Erbil et M. Dogan, « Determination of diffusion coefficient- vapor pressure product of some liquids from hanging drop evaporation », *Langmuir*, vol. 16, no. 24, p. 9267–9273, 2000. 9
- [20] S. David, K. Sefiane et L. Tadrist, « Experimental investigation of the effect of thermal properties of the substrate in the wetting and evaporation of sessile drops », *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 298, p. 108–114, avril 2007. 9
- [21] K. Hisatake, S. Tanaka et Y. Aizawa, « Evaporation rate of water in a vessel », *Journal of Applied Physics*, vol. 73, p. 7395–7401, juin 1993. 9
- [22] E. Sultan, A. Boudaoud et M. B. Amar, « Evaporation of a thin film : diffusion of the vapour and Marangoni instabilities », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 543, p. 183, nov. 2005. arXiv :cond-mat/0408609. 9
- [23] F. Doumenc, T. Boeck, B. Guerrier et M. Rossi, « Transient Rayleigh–Bénard–Marangoni convection due to evaporation : a linear non-normal stability analysis », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 648, p. 521–539, avril 2010. Publisher : Cambridge University Press. 9
- [24] F. Chauvet, S. Dehaeck et P. Colinet, « Threshold of Bénard-Marangoni instability in drying liquid films », *Europhysics Letters*, vol. 99, p. 34001, juil. 2012. Publisher : EDP Sciences, IOP Publishing and Società Italiana di Fisica. 9
- [25] A. F. Routh, « Drying of thin colloidal films », *Reports on Progress in Physics*, vol. 76, p. 046603, avril 2013. 10, 13, 21
- [26] M. Bertin, J.-P. Faroux et J. Renault, *Thermodynamique*. Dunod, 1976. 10
- [27] A.-C. Saby-Dubreuil, B. Guerrier, C. Allain et D. Johannsmann, « Glass transition induced by solvent desorption for statistical mma/nbma copolymers—influence of copolymer composition », *Polymer*, vol. 42, no. 4, p. 1383–1391, 2001. 11
- [28] C. Finch, « Polymer handbook : Edited by j. brandrup and eh immergut », 1989. 11
- [29] D. P. Sheetz, « Formation of films by drying of latex », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 9, no. 11, p. 3759–3773, 1965. _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/app.1965.070091123>. 12
- [30] A. F. Routh et W. B. Zimmerman, « Distribution of particles during solvent evaporation from films », *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 14, p. 2961–2968, 2004. 12
- [31] P. Ekanayake, P. McDonald et J. Keddie, « An experimental test of the scaling prediction for the spatial distribution of water during the drying of colloidal films », *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 166, no. 1, p. 21–27, 2009. 12
- [32] T. Narita, P. Hébraud et F. Lequeux, « Effects of the rate of evaporation and film thickness on nonuniform drying of film-forming concentrated colloidal suspensions », *The European Physical Journal E*, vol. 17, p. 69–76, mai 2005. 13
- [33] T. Okuzono, K. Ozawa et M. Doi, « Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent Evaporation in Polymer Solutions », *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 136103, sept. 2006. 13, 14, 38
- [34] A. F. Routh et W. B. Russel, « Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films », *AIChE Journal*, vol. 44, p. 2088–2098, sept. 1998. 14, 18, 22, 66

- [35] F. Doumenc, E. Chénier, B. Trouette, T. Boeck, C. Delcarte, B. Guerrier et M. Rossi, « Free convection in drying binary mixtures : Solutal versus thermal instabilities », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 63, p. 336–350, août 2013. 15
- [36] S. G. Yiantsios, S. K. Serpetsi, F. Doumenc et B. Guerrier, « Surface deformation and film corrugation during drying of polymer solutions induced by Marangoni phenomena », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 89, p. 1083–1094, oct. 2015. 16
- [37] B. Sobac, P. Colinet et L. Pauchard, « Influence of Bénard–Marangoni instability on the morphology of drying colloidal films », *Soft Matter*, vol. 15, no. 11, p. 2381–2390, 2019. 16
- [38] F. Boulogne, F. Ingremeau et H. A. Stone, « Coffee-stain growth dynamics on dry and wet surfaces », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 29, no. 7, p. 074001, 2016. 16
- [39] F. Boulogne, F. Ingremeau, L. Limat et H. A. Stone, « Tuning the receding contact angle on hydrogels by addition of particles », *Langmuir*, vol. 32, no. 22, p. 5573–5579, 2016. 17
- [40] T. Kajiya, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux et M. Doi, « Contact-line recession leaving a macroscopic polymer film in the drying droplets of water- poly (n, n-dimethylacrylamide)(pdma) solution », *Langmuir*, vol. 25, no. 12, p. 6934–6939, 2009. 17
- [41] H. Kim, F. Boulogne, E. Um, I. Jacobi, E. Button et H. A. Stone, « Controlled Uniform Coating from the Interplay of Marangoni Flows and Surface-Adsorbed Macromolecules », *Physical Review Letters*, vol. 116, p. 124501, mars 2016. 17
- [42] H. Yildirim Erbil, « Control of stain geometry by drop evaporation of surfactant containing dispersions », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, p. 275–290, août 2015. 17
- [43] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel et T. A. Witten, « Contact line deposits in an evaporating drop », *Physical Review E*, vol. 62, p. 756–765, juil. 2000. 17
- [44] D. Mampallil et H. B. Eral, « A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect », *Advances in colloid and interface science*, vol. 252, p. 38–54, 2018. 17
- [45] M. Nassar, A. Gromer, D. Favier, F. Thalmann, P. Hébraud et Y. Holl, « Horizontal drying fronts in films of colloidal dispersions : influence of hydrostatic pressure and collective diffusion », *Soft Matter*, vol. 13, no. 48, p. 9162–9173, 2017. 18, 21, 61, 63, 73
- [46] J. C. H. Hwa, « Mechanism of film formation from latices. Phenomenon of flocculation », *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, vol. 2, p. 785–796, fév. 1964. 18
- [47] M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka et T. Matsumoto, « Asymmetric porous emulsion film », *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, vol. 19, p. 1–8, jan. 1981. 18
- [48] J. Salamanca, E. Ciampi, D. Faux, P. Glover, P. McDonald, A. Routh, A. Peters, R. Satguru et J. Keddie, « Lateral drying in thick films of waterborne colloidal particles », *Langmuir*, vol. 17, no. 11, p. 3202–3207, 2001. 20
- [49] D. J. Harris, H. Hu, J. C. Conrad et J. A. Lewis, « Patterning colloidal films via evaporative lithography », *Physical review letters*, vol. 98, no. 14, p. 148301, 2007. 22
- [50] H. Wedershoven, K. Deuss, C. Fantin, J. Zeegers et A. Darhuber, « Active control of evaporative solution deposition by means of modulated gas phase convection », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 117, p. 303–312, 2018. 24
- [51] W. Schabel, I. Ludwig et M. Kind, « Measurements of concentration profiles in polymeric solvent coatings by means of an inverse confocal micro raman spectrometer—initial results », *Drying Technology*, vol. 22, no. 1-2, p. 285–294, 2004. 25

- [52] R. Saure, G. Wagner et E.-U. Schlünder, « Drying of solvent-borne polymeric coatings : Ii. experimental results using ftir spectroscopy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 99, no. 3, p. 257–265, 1998. 25
- [53] K. Roger et J. J. Crassous, « How the interplay of molecular and colloidal scales controls drying of microgel dispersions », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 46, p. e2105530118, 2021. 25
- [54] N. S. Guldal, T. Kassar, M. Berlinghof, T. Ameri, A. Osvet, R. Pacios, G. L. Destri, T. Unruh et C. J. Brabec, « Real-time evaluation of thin film drying kinetics using an advanced, multi-probe optical setup », *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 11, p. 2178–2186, 2016. 25
- [55] J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel et L. Goehring, « Drying dip-coated colloidal films », *Langmuir*, vol. 28, no. 1, p. 200–208, 2012. 25
- [56] T. Bornhorst, P. Scharfer et W. Schabel, « Drying kinetics from micrometer-to nanometer-scale polymer films : A study on solvent diffusion, polymer relaxation, and substrate interaction effects », *Langmuir*, vol. 37, no. 19, p. 6022–6031, 2021. 25
- [57] B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, K. Peters, F. Buss, J. Pfeifer, S. Walheim, A. Colsmann, U. Lemmer, P. Scharfer et W. Schabel, « *In situ* monitoring the drying kinetics of knife coated polymer-fullerene films for organic solar cells », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 124501, déc. 2009. 25
- [58] B. Schmidt-Hansberg, M. Baunach, J. Krenn, S. Walheim, U. Lemmer, P. Scharfer et W. Schabel, « Spatially resolved drying kinetics of multi-component solution cast films for organic electronics », *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, vol. 50, no. 5-6, p. 509–515, 2011. 25, 26, 27
- [59] S. Ternes, T. Bornhorst, J. A. Schwenzer, I. M. Hossain, T. Abzieher, W. Mehlmann, U. Lemmer, P. Scharfer, W. Schabel, B. S. Richards *et al.*, « Drying dynamics of solution-processed perovskite thin-film photovoltaics : In situ characterization, modeling, and process control », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 39, p. 1901581, 2019. 26
- [60] J. Krenn, S. Baesch, B. Schmidt-Hansberg, M. Baunach, P. Scharfer et W. Schabel, « Numerical investigation of the local mass transfer on flat plates in laminar flow », *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, vol. 50, no. 5-6, p. 503–508, 2011. 27
- [61] J. Rauch et W. Köhler, « Diffusion and Thermal Diffusion of Semidilute to Concentrated Solutions of Polystyrene in Toluene in the Vicinity of the Glass Transition », *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 185901, avril 2002. 30, 37
- [62] F. Avaltroni, P. Bouquerand et V. Normand, « Maltodextrin molecular weight distribution influence on the glass transition temperature and viscosity in aqueous solutions », *Carbohydrate Polymers*, vol. 58, no. 3, p. 323–334, 2004. 31
- [63] P. Couchman et F. Karasz, « A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures », *Macromolecules*, vol. 11, no. 1, p. 117–119, 1978. 31
- [64] W. M. Kulicke et R. Kniewske, « The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions », *Rheologica acta*, vol. 23, p. 75–83, 1984. 32
- [65] M. Rubinstein, R. H. Colby *et al.*, *Polymer physics*, vol. 23. Oxford university press New York, 2003. 32, 37

- [66] R. Ober, L. Paz, C. Taupin, P. Pincus et S. Boileau, « Study of the surface tension of polymer solutions : theory and experiments. good solvent conditions », *Macromolecules*, vol. 16, no. 1, p. 50–55, 1983. 33
- [67] G. Toussaint, H. Bodiguel, F. Doumenc, B. Guerrier et C. Allain, « Experimental characterization of buoyancy-and surface tension-driven convection during the drying of a polymer solution », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 51, no. 17-18, p. 4228–4237, 2008. 35
- [68] C. Lee et C. Wilke, « Measurements of vapor diffusion coefficient », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 46, no. 11, p. 2381–2387, 1954. 35
- [69] H. Y. Erbil et Y. Avci, « Simultaneous determination of toluene diffusion coefficient in air from thin tube evaporation and sessile drop evaporation on a solid surface », *Langmuir*, vol. 18, no. 13, p. 5113–5119, 2002. 35
- [70] L. Besley et G. Bottomley, « Vapour pressure of toluence from 273.15 to 298.15 k », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 6, no. 6, p. 577–580, 1974. 35
- [71] A. Wexler, « Vapor pressure formulation for water in range 0 to 100 c. a revision », *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, vol. 80, no. 5-6, p. 775, 1976. 35
- [72] P. Handbook, « J. brandrup and eh immergut », 1989. 36
- [73] J. Dupas, *Mouillage de polymères solubles*. Thèse de doctorat, Paris 6, 2012. 36
- [74] J. Dupas, E. Verneuil, M. Van Landeghem, B. Bresson, L. Forny, M. Ramaioli, F. Lequeux et L. Talini, « Glass Transition Accelerates the Spreading of Polar Solvents on a Soluble Polymer », *Physical Review Letters*, vol. 112, p. 188302, mai 2014. 37, 38
- [75] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit et P. G. de Gennes, *Hydrodynamique physique*. EDP sciences Les Ulis, 2001. 43, 44
- [76] A. Mohanty et R. Das, « Laminar flow in the entrance region of a parallel plate channel », *AIChE Journal*, vol. 28, no. 5, p. 830–833, 1982. 44
- [77] M. M. Cuello, *Flows at molecular scales : probing and manipulating ultra-thin liquid films*. Thèse de doctorat, Université Paris sciences et lettres, 2021. 49
- [78] A. Faidherbe, M. Wilmet, J. Teisseire, F. Lequeux et L. Talini, « Drying liquid coatings with an evaporation mask : theory and experiments », *Langmuir*, vol. 39, no. 8, p. 3018–3028, 2023. 54
- [79] T. Salez, J. D. McGraw, O. Bäumchen, K. Dalnoki-Veress et E. Raphaël, « Capillary-driven flow induced by a stepped perturbation atop a viscous film », *Physics of Fluids*, vol. 24, no. 10, 2012. 64
- [80] D. J. Harris et J. A. Lewis, « Marangoni effects on evaporative lithographic patterning of colloidal films », *Langmuir*, vol. 24, no. 8, p. 3681–3685, 2008. 70

Résumé. Les procédés de dépôt par voie liquide consistent à étaler un film liquide contenant des particules ou un soluté sur un substrat, puis à retirer le solvant par évaporation. L'usage de ces procédés est répandu dans l'industrie car ils permettent de fonctionnaliser rapidement de grandes surfaces. Cependant, des hétérogénéités de la vitesse d'évaporation peuvent apparaître spontanément au cours du séchage, au niveau des bords par exemple. Cela conduit à des déformations de l'interface liquide/air, qui génèrent à leur tour des écoulements à l'intérieur du film liquide. Ces écoulements transportent le soluté, et résultent en l'obtention d'une couche d'épaisseur hétérogène à la fin du séchage. Le lien quantitatif entre évaporation non uniforme et hétérogénéités d'épaisseur du dépôt final n'a pas été établi dans la littérature. Le but de cette thèse est de déterminer ce lien, en se plaçant dans des conditions dans lesquelles des hétérogénéités contrôlées de la vitesse d'évaporation sont imposées. Nous nous focalisons sur le séchage de films de solutions polymères, qui sont suffisamment minces pour rester homogènes dans leur épaisseur.

Dans le premier système étudié, l'évaporation d'un film liquide est bloquée localement en plaçant un masque juste au-dessus de sa surface. Le dépôt sec final présente un creux dans la zone masquée, ainsi que des bosses à la frontière avec la zone non masquée, dont la largeur peut être plus grande que l'épaisseur initiale du film. Ce relief résulte des écoulements induits dans le film allant de la zone sans évaporation vers la zone d'évaporation non nulle. En linéarisant l'équation des films minces, nous obtenons des solutions analytiques pour les profils d'épaisseur au cours du séchage dans les cas limites où les écoulements sont induits uniquement par la capillarité ou par la gravité. Nous démontrons que la gravité joue un rôle dans la déformation des films pour des épaisseurs initiales pouvant être inférieures à la longueur capillaire d'un ordre de grandeur. Nous prédisons ainsi quantitativement la largeur et l'amplitude des hétérogénéités d'épaisseur du dépôt sec obtenus dans un régime dominé par la gravité. Nos résultats sont généralisables à toute situation mettant en jeu des vitesses d'évaporation non uniforme et montrent que le paramètre clé pour diminuer le relief d'un dépôt sec est l'épaisseur initiale du film liquide.

Dans le second système étudié, le film est séché en présence d'un flux d'air laminaire. L'air se concentre en vapeur à mesure qu'il passe au-dessus du liquide, et c'est pourquoi la vitesse d'évaporation n'est pas homogène sur tout l'échantillon. Initialement, le film sèche plus vite au niveau du bord situé du côté de l'arrivée d'air puis, lorsqu'il est sec à cet endroit, la zone ayant la plus forte vitesse d'évaporation se décale vers le bord opposé. On force ainsi la propagation d'un front de séchage dans le même sens que l'écoulement d'air. Si la dimension du film dans cette direction est suffisamment grande, un régime stationnaire dans lequel le front de séchage se déplace à vitesse constante est atteint. En réalisant un bilan de matière sur l'ensemble de la couche limite de diffusion du solvant dans l'air et en utilisant une calibration thermique préalable du système, nous prédisons la température et la vitesse d'évaporation en chaque point du film au cours du temps, ces grandeurs étant couplées l'une à l'autre. Nous en déduisons la vitesse de propagation du front de séchage en régime stationnaire, qui est en excellent accord avec les valeurs mesurées à l'aide d'un dispositif expérimental que nous avons mis au point. Nous adaptons également le modèle développé dans le cas du masque d'évaporation afin de calculer la quantité de polymère transportée par les écoulements qui se mettent en place dans la phase liquide lors du séchage du film en régime stationnaire. Cela permet de mieux comprendre la forme des dépôts secs obtenus après séchage en présence d'un flux d'air laminaire.

Mots-clés : séchage, film liquide, polymères, évaporation, écoulements.

Abstract. Liquid coating processes consist in spreading a liquid film containing particles or a solute on a substrate, then removing the solvent by evaporation. These processes are widely used in industry for their ability to functionalize large surfaces quickly. However, heterogeneities of the evaporation rate can appear spontaneously during drying, at the edges for example. This leads to deformations of the liquid/air interface, which generate flows within the liquid film. These flows transport the solute, resulting in a layer of heterogeneous thickness at the end of drying. The quantitative link between non-uniform evaporation and thickness heterogeneities in the final deposit has not been established in the literature. The aim of this thesis is to determine this link, under conditions where controlled evaporation rate heterogeneities are imposed. We focus on the drying of films of polymer solutions, which are sufficiently thin to remain homogeneous in their thickness.

In the first studied system, the evaporation of a liquid film is locally blocked by placing a mask just above its surface. The final dry deposit shows a depression in the masked area, as well as bumps at the boundary with the unmasked area, whose width may be greater than the initial film thickness. This relief results from flows induced in the film from the non-evaporating zone to the non-zero evaporation zone. By linearizing the thin-film equation, we obtain analytical solutions for thickness profiles during drying in the limit cases where flows are induced solely by capillarity or gravity. We demonstrate that gravity plays a role in film deformation for initial thicknesses that can be an order of magnitude smaller than the capillary length. We thus quantitatively predict the width and amplitude of dry deposit thickness heterogeneities obtained in a gravity-dominated regime. Our results can be generalized to any situation involving non-uniform evaporation rates, and show that the key parameter for reducing the relief of a dry deposit is the initial thickness of the liquid film.

In the second studied system, the film is dried in the presence of a laminar air flow. The air is more and more concentrated in vapour as it passes over the liquid, so the evaporation rate is not uniform across the sample. Initially, the film dries faster at the edge located on the side of the air inlet, then when it is dry there, the area with the highest evaporation rate shifts towards the opposite edge. This forces the propagation of a drying front in the same direction as the air flow. If the size of the film in this direction is sufficiently large, a stationary regime is reached in which the drying front moves at constant speed. By performing a material balance over the entire solvent-air diffusion boundary layer and using a prior thermal calibration of the system, we predict the temperature and evaporation rate at each point of the film over time, these quantities being coupled to each other. We then calculate the propagation velocity of the steady-state drying front, which is in excellent agreement with the values measured using an experimental set-up we have developed. We also adapt the model developed for the evaporation mask to calculate the amount of polymer transported by the flows that are set up in the liquid phase during steady-state film drying. This provides a better understanding of the shape of dry deposits obtained after drying in the presence of a laminar air flow.

Keywords: drying, liquid film, polymers, evaporation, flows.