

**THÈSE PRÉSENTÉE A L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS**

**PAR
Julie FICHOT**

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU
Discipline : Science des matériaux - Surface et interfaces

**PROPRIÉTÉS DE SECHAGE DE TEXTURES COMPLEXES
APPLIQUÉES A LA COSMÉTOLOGIE**

*Soutenue Publiquement
Le 25 janvier 2013 à 15h00
Auditorium Sadron, Délégation CNRS*

MEMBRES DU JURY :

M. Bernard CABANE	Directeur de recherches, ESPCI, Paris, Président du Jury
M. Ludovic PAUCHARD	Chargé de recherches, FAST, Orsay, Rapporteur
M. Patrick KEKICHEFF	Directeur de recherches, ICS, Strasbourg, Rapporteur
M. Jacques COUSTY	Directeur de recherches, CEA-IRAMIS, Saclay, Examineur
M. Jean-François TRANCHANT	Responsable Innovation-Matériaux, LVMH, St J. de Braye, Co-encadrant
M. Rodolphe HEYD	Chercheur-Enseignant, CRMD, Orléans, Co-encadrant principal
M. Christophe JOSSERAND	Directeur de recherches, Institut d'Alembert, Jussieu, Co-directeur
Mme Marie-Louise SABOUNGI	Professeur des Universités, CNRS, Orléans, Co-directeur

*« Tant que dure ta jeunesse, acquiers des choses qui ensuite te consoleront du dommage
de ta vieillesse. »*

de Léonard de Vinci

Remerciements

Je remercie le CNRS, la Région Centre et le groupe LVMH Recherche Parfums et Cosmétiques d'avoir financé mes trois années de doctorat qui m'ont permis d'acquérir tant de savoir et d'expériences.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse, Marie-Louise Saboungi, qui m'a permis de réaliser cette thèse, thèse au sein du CNRS en partenariat avec une entreprise cosmétique que je cherchais depuis déjà plusieurs mois. Je la remercie pour ses conseils, sa présence, sa force de motivation, son humanisme, ainsi que pour toutes les diverses conférences nationales et internationales auxquelles elle m'a permis de participer.

Remerciements à mon co-encadrant, Rodolphe Heyd, avec qui j'ai travaillé arduement pendant ces trois années. Je le remercie pour le savoir qu'il m'a inculqué ainsi que ses nombreuses idées, pour son soutien et ses conseils, pour sa présence malgré la distance, et pour sa loyauté.

Je remercie mon co-directeur de thèse, Christophe Josserand, pour ses nombreux conseils et ses connaissances, pour son soutien, pour son aide malgré la distance et pour sa constante bonne humeur.

Je tiens à remercier mes encadrants industriels Emilie Gombart et Jean-Francois Tranchant, de m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse avec le groupe LVMH Recherche.

Je remercie mes deux rapporteurs, Ludovic Pauchard et Patrick Kekicheff, d'avoir accepté de corriger ma thèse, notamment durant les fêtes de fin d'année. Je tiens également à remercier Bernard Cabane et Jacques Cousty d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie également Laurent Pham Van et Jacques Cousty du CEA de Saclay pour leurs analyses AFM sans contact ; ainsi que Gérald Lelong de l'IMPMC-CNRS pour ses analyses de DRX.

Grands remerciements à l'ensemble du CRMD pour son accueil et pour tous les bons moments partagés durant ces trois années, à toutes les personnes du CRMD qui m'ont aidée et soutenue, pour leurs expérimentations, leurs formations et leurs partages de connaissances : Nicole Nourry, Jennifer Jublin, Fabienne Warmont, Marie-Pierre Faugère, Fabienne Méducin, Xavier Brunetaud, Roland Benoit, Jérôme Chancolon, Pierre Rifflet,, Jean-Michel Monfroy, Alain Pineau, Philippe Badets, Faiza Bergaya, Muzahim Al Mukhtar et Sylvie Bonnamy.

A celles aussi, avec qui j'ai partagé tant de temps dans les salles de chimie durant mes manipes, particulièrement Tiphaine Kriner et Céline Décaux.

Je les remercie également pour leurs gentillesse et tous les bons moments de rigolades passés en leurs compagnies.

Je remercie particulièrement Sarah Janvier et Kévin Beck pour leurs accueils, leurs aides et soutiens dans les plus durs moments, pour leurs grandes gentillesse et serviabilités. Je tiens à remercier Ludovic Devant d'avoir partagé son bureau avec moi durant ces trois années, de son soutien et son aide. Remerciements à Cyril Paireau pour les bons moments de détente fraternels partagés avec lui.

Je tiens à remercier l'ensemble de mes autres amis rencontrés durant ma thèse, particulièrement grâce à l'ADSO et aux Doctoriales.

Je termine mes remerciements pour les personnes qui me sont les plus chères, ma mère, ma sœur et mon père, de m'avoir aidée et soutenue durant toutes ces années d'études qui s'achèvent par ce doctorat. Je remercie tout particulièrement ma mère qui a toujours été

là, malgré ses dures et longues journées de travail, pour son aide constante, et qui a toujours fait tout ce qu'elle pouvait depuis notre enfance, pour que l'on puisse s'épanouir et réussir.

Cette grande étape de ma vie restera dans mes plus beaux souvenirs.

Table des matières

Introduction	15
Références	18
 Chapitre 1 : Préambule	 20
1.1. Mise en situation.....	21
1.1.1. <i>La thermodynamique des mélanges</i>	21
1.1.2. <i>L'eau</i>	21
1.1.2.1. Ses différentes structures	21
1.1.2.2. L'activité chimique de l'eau	23
1.1.2.3. Ses propriétés physico-chimiques.....	25
1.1.3. <i>Les mélanges aqueux polymériques</i>	27
1.1.3.1. Eau libre et eau liée.....	27
1.1.3.2. La solubilité des polymères dans les solvants	27
1.1.3.3. Le potentiel chimique de l'eau	28
1.2. Le séchage	29
1.2.1. <i>Les principaux acteurs</i>	30
1.2.1.1. Humidité relative et température extérieures.....	30
1.2.1.2. Le support	31
1.2.1.2.1. <i>La peau</i>	31
1.2.1.2.2. <i>Spécificités</i>	34
1.2.1.3. Les équilibres.....	38
1.2.2. <i>Les différents mécanismes</i>	38
1.2.2.1. Convection.....	38
1.2.2.2. Couche limite.....	38
1.2.2.3. Transferts thermiques	39
1.2.2.4. Transferts massiques.....	40
1.2.2.4.1. Diffusion moléculaire	40
1.2.2.4.2. Convection massique	42
1.3. Conclusion.....	43
Références.....	45

Chapitre 2 : Etude de la cinétique de séchage des films polymériques	52
2.1. Films polymériques aqueux étudiés	54
2.2. Dispositif expérimental d'étalement et de séchage	57
2.2.1 Description sommaire.....	57
2.2.2. Régulation de l'humidité ambiante.....	59
2.2.3. Protocole expérimental.....	61
2.3. Influence des paramètres extérieurs sur le séchage	61
2.3.1. L'humidité relative environnante.....	62
2.3.2. Rôle de la température extérieure	63
2.4. Comportement au sein du film	64
2.4.1. Nature du séchage	64
2.4.2. Influence des matières premières	68
2.4.3. Rôle de l'épaisseur déposée.....	72
2.4.4. Regonflement	74
2.4.5. Rôle du degré de polymérisation	82
2.4.6. Rôle du sorbitol.....	85
2.5. Interface film-support	90
2.5.1. Rôle de la température du support	92
2.5.2. Supports utilisés.....	93
2.5.3. Rôle de la rugosité du support.....	95
2.5.4. Rôle de l'énergie de surface	98
2.5.4.1. Conséquences sur l'épaisseur de film déposée	98
2.5.4.2. Conséquence sur le séchage des films	99
2.5.5. Impact de la nature du support sur le taux de perte	104
2.6. Conclusions	113
Références	116

Chapitre 3 : Modélisation du séchage des films	121
3.1. Démarche pour la réalisation du modèle :	122
3.1.1. Généralités sur les films aqueux	122
3.1.1.1. Mise en situation.....	122
3.1.1.2. Mise en équation.....	123
3.1.2. Séchage d'un film d'eau pure.....	125
3.2. Modélisation du séchage d'une solution aqueuse polymérique	126
3.2.1. Présentation	126
3.2.1.1. Nécessité d'une modélisation	126
3.2.1.2. Hypothèses générales.....	127
3.2.1.2.1. Dimensionnalité/Géométrie du film.....	127
3.2.1.2.2. Transition vitreuse.....	127
3.2.1.2.3. Modèle évapo-diffusif.....	128
3.2.1.2.4. Paramètres physiques du modèle évapo-diffusif.....	131
3.2.2. Bilan de matière et d'énergie	133
3.2.2.1. Présentation.....	133
3.2.2.2. Bilans de matière et conditions aux limites	133
3.2.2.3. Bilan d'énergie et conditions aux limites	134
3.2.2.4. Adimensionnement des équations/Immobilisation de la frontière.....	136
3.2.3. Validation et prédictions	137
3.2.3.1. Validation du modèle	137
3.2.3.2. Prédictions	141
3.2.4. Interaction du film sec avec la vapeur d'eau.....	143
3.2.4.1. Présentation.....	143
3.2.4.2. Modélisation du phénomène de gonflement.....	146
3.2.4.3. Résultats.....	149
3.2.5. Influence des composés d'une solution sur le séchage.....	158
3.3. Conclusion.....	161
Références	163

Chapitre 4 : Topographie des films au cours du séchage	167
4.1. Observations	168
4.1.1. <i>Descriptif expérimental</i>	168
4.1.2. <i>Analyse microscopique</i>	169
4.1.3. <i>Analyse nanoscopique</i>	171
4.2. Compréhension de ce phénomène particulier.....	172
4.2.1. <i>Origine de l'apparition des gouttelettes</i>	172
4.2.1.1. Hypothèse	173
4.2.1.2. Analyse gravimétrique.....	173
4.2.1.3. Influence du conservateur.....	175
4.2.1.4. Influence du polymère CMC	177
4.2.2. <i>Composition</i>	178
4.2.3. <i>Particularité du phénoxyéthanol</i>	180
4.3. Modèle numérique	182
4.4. Mécanismes de formation.....	185
4.5. Conclusion.....	186
Références	188
 Conclusion et Perspectives.....	 191
Annexes.....	198

Introduction

Le séchage de fluides complexes réalisés à partir de solutions polymériques est un sujet courant d'un grand intérêt, il intervient notamment dans de nombreux domaines tels que les encres d'impression, les peintures, les revêtements, ou encore les crèmes pharmaceutiques et cosmétiques. Lorsque le terme « séchage » est employé, il évoque la notion d'évaporation de substances volatiles, voire même de rétraction et de restructuration pour certains matériaux. La cinétique de séchage peut impliquer différents mécanismes physiques de transferts massiques et thermiques au sein du film ou à ses interfaces, tels que des convections de type Rayleigh-Taylor [1], Marangoni [2] ou Bénard-Marangoni [3], un mouvement de la ligne de contact [4] ou encore des écoulements capillaires similaires à celui connu sous le nom de « Coffee Ring » [5]. Ces phénomènes peuvent avoir un impact sur la structure du fluide. Selon la dynamique de séchage, la stabilité du fluide peut être modifiée, de même pour ses propriétés, sa texture et son apparence [6].

Dans de nombreux cas cependant, la dynamique peut donner lieu à la formation soit de motifs réguliers, observés notamment lors du procédé d'auto-assemblage de polymères à bloc, sur des films polymériques lors d'une séparation de phase ou lors de convections thermocapillaires (effet Marangoni) ; soit des motifs irréguliers et des aspérités, comme une surface ondulée ou encore une apparition de fissures et de craquelures [7].

Il est donc primordial pour chaque domaine d'applications envisagées, de contrôler le séchage de ces films afin de connaître précisément leurs comportements au cours du temps et de pouvoir pallier ainsi ces problèmes majeurs.

L'étude générale du séchage est complexe. De nombreux paramètres gouvernent son évolution, sachant qu'ils peuvent varier tous en même temps, différemment, et dépendant les uns des autres. La durée des expérimentations et le coût qui en résultent peuvent créer des problèmes importants, notamment dans le secteur privé. De ce fait, la possibilité de modéliser et en conséquence de prédire l'évolution du séchage, devient une alternative attractive.

De nombreuses tentatives ont déjà été réalisées sur la dynamique de séchage, sur les phénomènes qui l'animent telle que la nature diffusive de l'eau au sein du film ; sur ceux qui en résultent comme la formation d'une peau qui bloquerait toute diffusion ; et sur le démouillage de fluides.

La modélisation permet de déterminer certains paramètres inconnus ou difficiles à mesurer expérimentalement [8] et de prévoir leur impact sur le séchage.

En cosmétologie, la maîtrise de la stabilité des produits est un enjeu capital. Tout d'abord, parce que le consommateur sera réticent à l'idée d'utiliser une substance

décomposée ou de couleur repoussante, et parce qu'elle ne garantira pas d'assurer ses fonctions initialement prévues [9] [10]. Les matières premières utilisées en cosmétique doivent être admises par la Directive Cosmétique Européenne 76/768/CEE qui est régulièrement mise à jour grâce au progrès scientifique [11]. La cosmétique est donc une science qui doit allier à la fois les produits autorisés par la Réglementation française et européenne, et les propriétés attendues.

Après application d'un produit sur la peau, un film se forme en surface et va évoluer durant la phase de séchage à l'air ambiant. Cette évolution engendre des modifications de surface qui induisent différents résultats de couleurs, de motifs, de textures ou encore de stabilité, et peut aussi engendrer des modifications de propriétés [12] [13]. Les propriétés élastiques de la peau ainsi que les substances qu'elle sécrète, peuvent elles aussi influencer ces paramètres [14].

Cette thèse en partenariat avec LVMH Recherche Parfums et Cosmétiques a pour but de comprendre, dans le cas de fonds de teint et de rouges à lèvres, le lien qui existe entre la stabilité cinétique et la formulation, de décrire les différents mécanismes accompagnant le séchage par voie naturelle et d'identifier les paramètres physicochimiques gouvernant l'interface.

Dans ce manuscrit, nous commencerons par un préambule sur les différents composés que nous utilisons, sur les formulations réalisées pour produire nos films, et sur les différents mécanismes pouvant se produire au cours de leurs séchages. Dans le second chapitre, nous continuerons avec une étude expérimentale des principaux paramètres gouvernant la dynamique de séchage de nos films, afin de connaître le plus précisément possible leur influence. Dans le troisième chapitre, nous définirons la modélisation que nous avons réalisée à partir de nos études expérimentales, afin de pouvoir en premier lieu prédire la cinétique de séchage de nos films ; puis, pour déterminer certains paramètres qui nous étaient inconnus, ainsi que certaines propriétés supplémentaires des films. Enfin, dans le quatrième chapitre, nous étudierons la topographie des films au cours du séchage, dont notre attention a particulièrement été attirée par la formation originale de cratères en surface. Nous avons ainsi cherché à comprendre l'origine de ce phénomène et à contrôler ses effets.

Références

- [1] James Riordon, *Rayleigh-Taylor*. 2012.
- [2] X. Fanton, A. M. Cazabat, et D. Quéré, « Thickness and Shape of Films Driven by a Marangoni Flow », *Langmuir*, vol. 12, n° 24, p. 5875-5880, 1996.
- [3] N. Bassou et Y. Rharbi, « Role of Bénard–Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugations », *Langmuir*, vol. 25, n° 1, p. 624-632, 2008.
- [4] C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V. S. Nikolayev, D. Quéré, J. Li, and B. Cabane, « Dips and Rims in Dried Colloidal Films », *Physical Review Letters*, vol. 105, n° 26, p. 266103, 2010.
- [5] 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, 1997.
- [6] G. Perfetti, K. M. B. Jansen, W. J. Wildeboer, P. van Hee, et G. M. H. Meesters, « Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperature of drying and storage », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 384, n° 1-2, p. 109-119, janv. 2010.
- [7] G. Gauthier, V. Lazarus, L. Pauchard., « Alternating Crack Propagation during Directional Drying », *Langmuir*, vol. 23, n° 9, p. 4715-4718, 2007.
- [8] M. Foroutan et M. H. Khomami, « Activities of polymer, salt and water in liquid–liquid equilibria of polyvinylpyrrolidone and K₂HPO₄/KH₂PO₄ buffer using the Flory–Huggins model with Debye–Huckel equation and the osmotic virial model: Effects of pH and temperature », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 265, n° 1-2, p. 17-24, mars 2008.
- [9] Jung K., Herrling Th., Reszka R., Blume G., « Structural and functional quality control of cosmetic products by ESR spectroscopy », *SÖFW-Journal*, vol. 130, n° 5, p. 24-32, 2004.
- [10] Meyer R. Rosen, *Delivery system Handbook for personal care and Cosmetic products*. William Andrew Inc., chap.10, 12, 2005.
- [11] Communauté Européenne, « Inventaire et nomenclature commune des ingrédients employés dans les produits cosmétiques ». 2013.
- [12] I. Zurdo Schroeder, P. Franke, U. F. Schaefer, et C.-M. Lehr, « Development and characterization of film forming polymeric solutions for skin drug delivery », *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 65, n° 1, p. 111-121, 2007.
- [13] Mark Golden, « Just paint ». Golden Artist Colors, 2012.
- [14] Z. Cedric Xia , John W. Hutchinson, « Crack patterns in thin films », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 48, p. 1107-1131, 2000.

Chapitre 1 : Préambule

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord donner un aperçu sur les propriétés de l'eau, le solvant utilisé dans nos formulations, puis sur celles des polymères utilisés. Nous allons ensuite discuter des différents paramètres ayant un impact sur le séchage, tels que l'hygrométrie ou encore la température environnante, ainsi que le rôle des propriétés du support sur lequel sèche un composé. Nous terminerons par définir les différents mécanismes pouvant apparaître lors du séchage de nos films dans nos conditions d'expériences, qui peuvent avoir comme origine une différence de température ou bien de concentration. Nous allons à présent découvrir plus en détails ces études.

1.1. Mise en situation

1.1.1. La thermodynamique des mélanges

La thermodynamique est la science qui permet de prédire les possibles réactions chimiques, et qui détermine les énergies mises en jeu.

Lors d'un mélange de molécules, que ce soit de petites molécules ou de macromolécules, il y a une variation d'enthalpie, d'entropie et parfois de volume.

Naturellement, une réaction chimique tend à libérer le plus de chaleur possible de manière à minimiser sa variation d'enthalpie ΔH (principe de Berthelot), et à évoluer dans le sens où le désordre augmente, donc lorsque sa variation d'entropie ΔS augmente (règle de Matignon) [1].

La cinétique de réactions des solutions dépend elle de différents paramètres liés aux réactifs, qui sont la concentration (plus elle est importante, plus la vitesse sera grande), la température (plus elle est grande, plus elle augmente l'agitation thermique donc favorise la réaction), la surface spécifique (plus les particules des réactifs sont petites, plus la surface spécifique est grande et donc plus il y a de réactivité entre eux, exemple des nanoparticules), les catalyseurs et le rayonnement (qui permettent d'amorcer la réaction dans certains cas). Certaines réactions sont inertes alors qu'elles devraient avoir lieu, car elles sont beaucoup trop lentes (exemple du méthane et de l'oxygène en contact), on parle d'inertie cinétique [2].

1.1.2. L'eau

1.1.2.1. Ses différentes structures

L'eau, le composé le plus courant et abondant sur Terre. A titre indicatif, un être humain ayant une bonne hygiène de vie contiendra en moyenne 60% d'eau. Concernant les produits

cosmétiques, l'eau est le solvant le plus souvent employé pour ses nombreuses propriétés physicochimiques et pour sa biocompatibilité avec la peau humaine.

La vapeur d'eau est soumise à un mouvement incessant qu'est l'agitation thermique (ou mouvement Brownien) [3]. Cette agitation ne concerne pas seulement les gaz, mais aussi les liquides et les solides mais est bien moins importante.

L'agitation thermique permet aux molécules de vapeur de se déplacer dans un sens aléatoire et séparément les unes des autres. Ces molécules ne subissent pas les forces de gravité car leurs agitations thermiques sont suffisamment importantes pour les empêcher de toutes se lier et de tomber sous l'action de leur poids. En effet, certaines molécules se lient par deux ou trois et forment ce que l'on nomme des dimères ou trimères, insensibles aussi à la gravité. Cette agitation thermique sera d'autant plus forte que la température sera élevée, ce qui aura pour conséquence d'augmenter la pression de vapeur.

La masse volumique de la vapeur dite « sèche » c'est-à-dire non saturée, se comporte comme un gaz parfait, sa masse volumique diminue donc avec la température [4].

L'eau liquide s'obtient en refroidissant la vapeur d'eau, qui diminue l'agitation thermique permettant à ses molécules de se lier par « paquet » par des liaisons hydrogènes. Chaque molécule est reliée à quatre autres molécules d'eau suivant une géométrie tétraédrique (Figure 1a), mais ces liaisons hydrogènes se font, se tordent, se défont, en permanence dû à l'agitation thermique, permettant une grande liberté de mouvement à l'eau liquide. Il existe donc une structure organisée mais locale, et mobile au sein de l'eau liquide (Figure 1b).

Les ensembles ainsi formés subissent de par leur poids les forces de gravité.

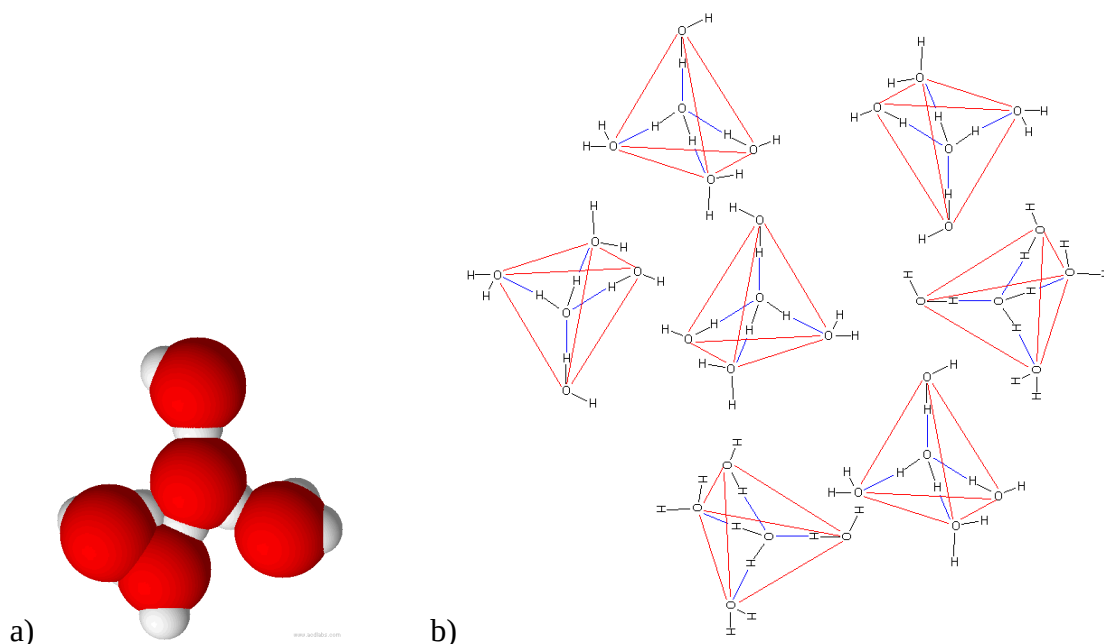


Figure 1 : Structure de l'eau liquide : a) Tétraèdre formé localement par un ensemble de 5 molécules d'eau ;b) Ensemble de tétraèdres non organisé et mobile, les liaisons hydrogènes sont en bleu.

Si l'eau liquide est refroidie, l'agitation thermique de ses molécules devient la plus faible possible si bien que les liaisons hydrogène finissent par se raidir et former un solide, la glace. Ce solide peut être cristallin sous différentes structures, ou amorphe, selon la température de gel et la pression [5-11].

1.1.2.2. L'activité chimique de l'eau

L'activité chimique d'un constituant i est définie comme la concentration active de ce corps pur. Lorsqu'il est mélangé, son activité diminue, cela provient de ses interactions avec les différentes espèces qui affaiblissent sa réactivité. La différence entre l'activité du corps i mélangé et celle du pur se traduit par le coefficient d'activité γ , soit : $a_i = \gamma_i X$ (X se détermine d'après le Tableau 1) compris entre 0 et 1, tout comme l'activité chimique.

En effet, l'activité chimique d'un corps pur vaut 1 (valeur maximale prise par l'activité) qu'il soit sous forme gaz, liquide ou solide, et elle va diminuer si d'autres constituants sont ajoutés à ce corps.

En fonction de la phase dans laquelle se trouve le corps, son activité chimique et donc son potentiel chimique peuvent être déterminés (Tableau 1) [12][13].

Mélange	Activité chimique	Potentiel chimique	Définition
Gaz réel dans un mélange de gaz	$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P_0} = \frac{f_i}{P_0}$	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P_0}\right)$	f_i : la fugacité qui est le produit du coefficient d'activité de i par sa pression partielle ; P_0 : la pression de référence ; P_i : la pression partielle de i ; γ_i : le coefficient d'activité de i ; C_i : la concentration molaire de i ; C_0 : la concentration molaire de référence égale à 1 mol/L.
Gaz parfait dans un mélange de gaz	$a_i = \frac{P_i}{P_0}$	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right)$	
Solide ou liquide pur	$a_i = 1$	$\mu_i = \mu_i^*(T, P)$	
Soluté dans une solution liquide réelle	$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0}$	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln\left(\gamma_i \frac{C_i}{C_0}\right)$	

Tableau 1 : Formules de calcul des activités et potentiels chimiques de corps en fonction de l'état dans lequel ils se trouvent.

En comparant la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique à un gaz parfait, on obtient :

$$a_w = \frac{P_{\text{partielle}}^{\text{vapeur eau}}}{P_{\text{sat}}^{\text{vapeur eau}}(T_{\text{ext}})} \quad (1)$$

avec : $P_{\text{partielle}}^{\text{vapeur eau}}$ et $P_{\text{saturante}}^{\text{vapeur eau}}$ respectivement la pression partielle de vapeur d'eau dans l'environnement et celle de la vapeur d'eau à saturation, T_{ext} la température de l'environnement.

Pour l'eau liquide, son activité chimique représente sa disponibilité. Si l'eau est pure, alors sa valeur vaut 1 et restera constante jusqu'à évaporation totale.

L'ajout de composés à l'eau va briser des ponts hydrogènes de l'eau pour en former de nouveaux avec les solutés, le réseau tétraédrique local de l'eau sera donc déstructuré et le sera davantage si la quantité de soluté est importante [14-17].

La concentration active de l'eau pure est maximale puisqu'aucun soluté n'est ajouté pour la diminuer, dans le cas de la solution aqueuse, l'ajout de soluté à l'eau pure diminue le nombre de molécules d'eau à la surface. La tendance des molécules d'eau à s'évaporer est donc réduite, on a alors : $a_w < 1$ [18].

L'activité chimique est aussi reliée à la pression osmotique π par la relation suivante [19][20][21] :

$$a_w = \exp\left(\frac{-\pi V_m}{RT}\right) \quad (2)$$

avec : V_m le volume molaire de l'eau, et T la température de la solution.

La pression osmotique est proportionnelle à la concentration molaire en soluté de la solution, elle est définie par la relation de Van't Hoff, qui compare la pression osmotique à la pression d'un gaz [22][23][24] :

$$\pi = C_s RT \quad (3)$$

avec C_s la concentration molaire en soluté.

Lorsque la solution est très diluée, il y a très peu d'eau liée, c'est-à-dire de liaisons hydrogènes entre l'eau et le soluté, dans ce cas on peut écrire que le coefficient d'activité est égal à 1. Dans ce cas, l'activité est égale à la concentration molaire. De plus, les liaisons hydrogènes entre les molécules de solvant sont majoritaires en milieu dilué, comparées aux liaisons hydrogènes solvant-soluté.

1.1.2.3. Ses propriétés physico-chimiques

L'eau est un composé exceptionnel de par son grand nombre de propriétés : c'est un solvant qui devance tous les autres. (i) Ses liaisons hydrogènes jouent un rôle important en tant que solvant car la distance entre un atome H et un atome donneur d'électrons est plus courte que la distance de Van Der Waals correspondante (0,5 Å de moins, par exemple pour la liaison O-H de l'eau : 1,8 Å contre 2,6 Å pour sa liaison VDW), (ii) Sa forte cohésion interne comparée à celle des autres solvants due à ses liaisons intermoléculaires hydrogènes (moment dipolaire $\mu = 1,85 D$), (iii) Sa température d'ébullition élevée due à ses liaisons intermoléculaires hydrogènes ; sa densité plus faible à l'état solide qu'à l'état liquide (ce qui est normalement le contraire pour les autres liquides), (iv) C'est un fluide Newtonien à l'état liquide, dont les liaisons représentent 15% de moins que celles à l'état solide [25], etc.

En plus de donner à l'eau une structure particulière dans ses trois états, la liaison hydrogène lui confère aussi un fort pouvoir solubilisant.

Cependant, l'eau liquide ne solubilise que les composés polaires, ils sont d'ailleurs qualifiés de composés hydrophiles.

Nous avons vu dans la partie précédente que l'ajout de soluté à l'eau fait chuter a_w , et

cette quantité a une concentration limite à partir de laquelle l'activité aura atteint son minimum et sera constante : c'est la saturation. Elle correspond à la concentration maximale d'un soluté pouvant être dissoute par un solvant. C'est valable pour de petites (solutés) et de grosses molécules (polymères).

Nous avons utilisé des solutions salines saturées permettant d'imposer une humidité relative constante dans la boîte à gants :

$$a_w = \frac{RH_{ext}}{100} \quad (4)$$

- A saturation : la fraction massique en soluté est constante et maximale, l'activité chimique de l'eau de la solution atteindra donc sa valeur minimale.
- Chaque sel a sa propre concentration à saturation, donc une RH_{ext} (humidité relative extérieure) qui leur est définie.
- La solubilité dépend de la température, donc RH_{ext} aussi : il est donc nécessaire que la température des solutions salines soit constante durant le séchage si l'étude requiert une humidité relative constante.

Le cas d'un mélange d'eau et d'un sucre (le sorbitol ici) est pris comme exemple Figure 2, l'évolution de l'activité démontre bien qu'elle a une valeur proche de 1 au départ, puisque la solution ne contient que de l'eau (l'eau n'est pas totalement pure, sinon on aurait $a_w = 1$). Puis au fur et à mesure que la solution se concentre en sorbitol, a_w chute jusqu'à une valeur minimale.

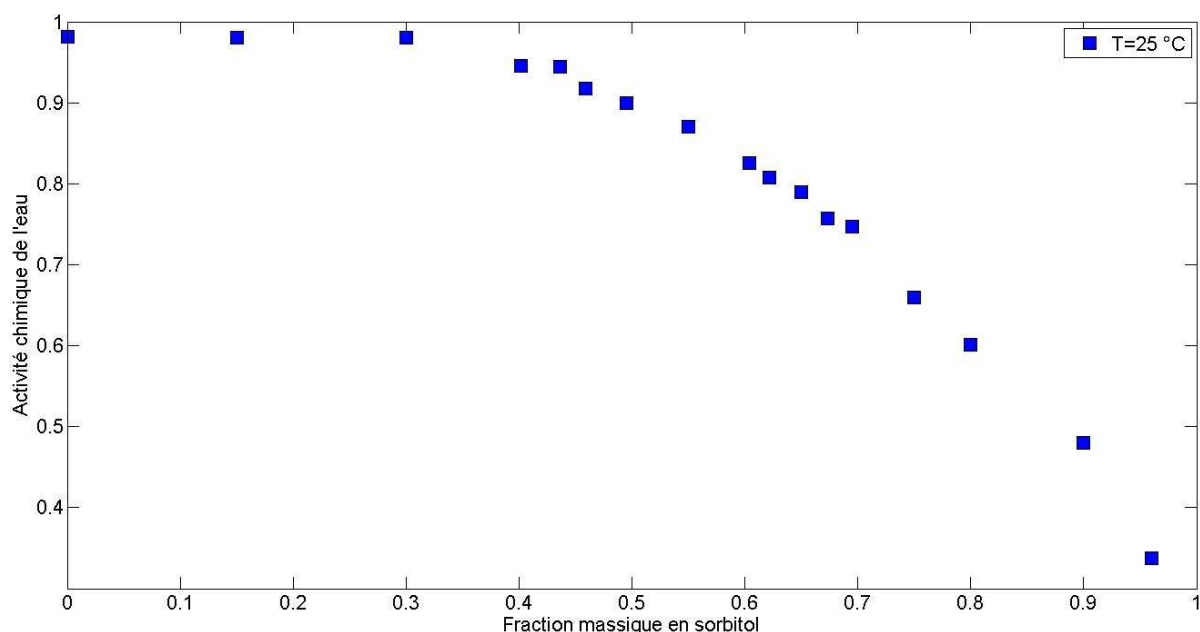


Figure 2 : Activité chimique de l'eau d'une solution aqueuse de sorbitol en fonction de sa fraction massique.

Dans le cas d'une solution, l'ajout de solutés non volatiles à un solvant pur abaisse la pression de vapeur du solvant [26][27].

1.1.3. Les mélanges aqueux polymériques

1.1.3.1. Eau libre et eau liée

Dans un mélange aqueux, il faut bien faire la distinction entre l'eau libre et l'eau liée. En effet, l'eau dans un mélange peut se trouver sous deux formes : l'eau libre (elle représente la majeure partie dans une solution ou dans un solide) et l'eau liée. L'eau libre représente l'eau mobile dans un matériau. Comme son nom l'indique, elle n'a pas de liaison avec le matériau. Sa vaporisation et son évaporation sont faciles, elles ne nécessitent que très peu d'énergie. Lorsque le potentiel chimique de l'eau de la structure est supérieur à celui de l'air environnant, il y a suffisamment d'énergie pour que l'eau libre puisse s'évaporer en surface et la vapeur d'eau ainsi formée se mélange à l'air. L'eau liée est immobilisée à la structure par des liaisons hydrogènes ou de Van der Waals, elles sont difficiles à rompre et ont donc besoin de plus d'énergie que l'eau libre. Lors de l'évaporation d'un mélange aqueux, c'est donc tout d'abord l'eau libre qui quittera le liquide, puis viendra l'eau liée s'il y a suffisamment d'énergie.

1.1.3.2. La solubilité des polymères dans les solvants

Dans cette étude, nous avons utilisés trois polymères qui sont des polysaccharides, l'alginate de sodium et la carboxyméthylcellulose sodique, et l'alcool polyvinylique. Les polysaccharides sont de la famille des hydrates de carbone, ils contiennent plus de 20 carbones [28][29][30].

Lors du mélange de polymère et de solvant, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ permet de caractériser la qualité du mélange. Il traduit le bilan énergétique des interactions entre les molécules, et donc la qualité du solvant vis-à-vis du polymère, il est défini par [30] [33] [34][35] :

$$\chi = \frac{z}{2RT} (2E_{eau-B} - E_{eau-eau} - E_{B-B}) \quad (5)$$

avec : z le nombre de coordination (nombre de voisins les plus proches) ; E_{eau-B} , $E_{eau-eau}$, E_{B-B} respectivement, les énergies d'interactions entre les molécules d'eau et de polymère B, entre les molécules d'eau, et entre les molécules de polymère B ; R la constante des gaz parfaits $R=8,3144621 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Si le monomère et le solvant ont le même volume molaire, on introduit le paramètre de Hildebrand δ (en $(\text{J.m}^{-3})^{0.5}$) [32] :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V_m}}$$

(6)

avec : E l'enthalpie molaire de vaporisation (J.mol^{-1}), V_m le volume molaire ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$).

On obtient alors pour un solvant A et un polymère B :

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

(7)

Un soluté se dissout bien dans un solvant si les paramètres de solubilité correspondants sont proches.

En réalité, l'équation (7) n'est valable que pour des polymères peu polaires. En général, le paramètre de solubilité dépend des trois types d'interactions intermoléculaires : forces de dispersion, interactions dipolaire de type Debye et Keesom, et les liaisons hydrogènes.

A partir des valeurs du paramètre d'interaction, nous obtenons des informations sur le mélange polymère-solvant :

- i) Si $\chi < 0,5$ alors l'eau est un bon solvant, la miscibilité est totale et donc la solution sera monophasée.
- ii) Si $\chi = 0$ alors la solution est idéale, la miscibilité est totale.
- iii) Si $\chi = 0,5$ c'est la limite entre le bon et le mauvais solvant.
- iv) Si $\chi > 0,5$ alors l'eau est un mauvais solvant, il y aura donc démixtion.

1.1.3.3. Le potentiel chimique de l'eau

Les différences de potentiels chimiques entre un mélange et son environnement sont à l'origine des changements de phase. Le potentiel chimique de la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique est défini à partir de sa pression partielle, soit :

$$\mu_{\infty}^{vap\ eau} = \mu_{pure}^{vap\ eau} + R T_{\infty} \ln\left(\frac{P_{partielle}^{vap\ eau}}{P_{sat}^{vap\ eau}}\right) \quad (8)$$

avec : $\mu_{\infty}^{vap\ eau}$ et $\mu_{pure}^{vap\ eau}$ respectivement les potentiels chimiques de la vapeur d'eau dans l'environnement et de la vapeur pure, R la constante de gaz parfait, T_{∞} la température de

l'environnement.

Dans le cas d'une solution aqueuse polymérique, le potentiel chimique de l'eau peut se déterminer à l'aide des relations de Flory-Huggins [30][36][37][38][39].

Dans le cas d'un mélange de petites molécules, on a la relation du potentiel chimique suivante :

$$\mu_{sol\ polym}^{eau\ liq} = \mu_{pure}^{eau\ liq} + R T_{sol} \ln (\chi X_B^2 + \ln X_{eau}) \quad (9)$$

avec : $\mu_{sol\ polym}^{eau\ liq}$ et $\mu_{pure}^{eau\ liq}$ respectivement les potentiels chimiques de l'eau liquide dans la solution et de l'eau liquide pure, T_{sol} la température de la solution, X_B et X_{eau} les fractions molaires du polymère B et de l'eau.

Par contre, si c'est un mélange de macromolécules on utilisera plutôt les fractions volumiques [40] :

$$\mu_{sol\ polym}^{eau\ liq} = \mu_{pure}^{eau\ liq} + R T_{sol} \ln (\chi \phi_B^2 + \ln \phi_{eau} + \phi_B \left(1 - \frac{1}{r}\right)) \quad (10)$$

avec : ϕ_B la fraction volumique du polymère B, r le degré de polymérisation de B, et χ est le paramètre d'interaction entre le polymère et l'eau.

1.2. Le séchage

Lors du séchage d'un film polymérique aqueux, l'évaporation du solvant à l'interface film/air provoque une baisse de la température et de la concentration du solvant en surface. Ceci peut générer des instabilités thermoconvectives (convection thermique due à un gradient de température au sein de la solution qui induit une différence de masse volumique) et des instabilités solutales (convection massique due à un gradient de masse volumique seulement), l'origine étant la gravité dans les deux cas.

On parle d'instabilités de Rayleigh-Bénard si la convection provient d'une différence de température au sein de la solution, et d'instabilités de Rayleigh-Taylor si elle provient d'une différence de masse volumique.

Ces instabilités sont induites par des variations de masse volumique au sein de la solution (suites à une sédimentation ou à une évaporation), mais peuvent aussi l'être par des variations de tension superficielle en surface (induites par des températures ou concentrations différentes en surface), on parlera même d'effet Marangoni seulement s'il existe une variation de tension superficielle à l'origine des instabilités.

L'épaisseur et la viscosité du milieu, ainsi que les gradients de température et de concentration, évoluent au cours du séchage. La viscosité influence la cinétique du séchage car elle est liée au coefficient de diffusion de l'eau au sein du film.

Certaines applications exigent des films ayant une surface parfaitement lisse. Souvent la fabrication des films polymères par séchage donne lieu à des surfaces plissées et craquelées avec différents motifs en surface [41][42][43].

1.2.1. Les principaux acteurs

L'environnement extérieur englobe différents acteurs qui ont un impact sur le séchage : la composition de l'air, son taux d'humidité, sa température, sa convection et le rayonnement solaire ou artificiel. Nous allons étudier les différents transferts thermiques et massiques conditionnés par ces paramètres lors du séchage.

1.2.1.1. Humidité relative et température extérieures

C'est l'humidité extérieure qui gouverne le séchage, un produit perd une fraction de sa masse d'eau lorsque l'humidité extérieure est inférieure à celle du produit considéré. L'humidité de l'air pourrait être définie seulement à partir de l'humidité absolue $W(g.m^{-3})$, qui représente la masse de vapeur d'eau dans un volume d'air.

Il a donc fallu définir l'humidité relative [27] :

$$RH = \frac{W}{W_s(T)} \times 100 \quad (11)$$

avec **RH** exprimé en pourcentage, W_s l'humidité absolue à saturation, dépendant de la température environnante T , et $\frac{W}{W_s}$ le degré hygrométrique.

A présent, si nous considérons la vapeur d'eau comme un gaz parfait [44], nous obtenons pour la pression :

$$P = W \frac{RT}{M} \quad (12)$$

La relation définissant l'humidité relative devient alors :

$$RH = \frac{P_{partielle}^{vapeur}}{P_{sat}^{vapeur}(T)} \times 100 \quad (13)$$

La température extérieure T_∞ impacte la pression de vapeur saturante : plus elle est élevée plus la quantité de vapeur contenue dans l'air augmente.

1.2.1.2. Le support

Les supports peuvent avoir différents états de surface. Ils peuvent être lisses, rugueux, poreux, durs, mous, ou encore chimiquement réactifs. En considérant toutes ces caractéristiques, la géométrie d'un même liquide, déposé par exemple sous la forme de film, n'est jamais identique d'un support à l'autre. Cette conséquence engendre ainsi différents modes de séchage pour ce film.

1.2.1.2.1. La peau

La peau est un organe protecteur d'une épaisseur totale de moins de cinq millimètres. Elle est composée de trois couches : l'épiderme, le derme, et l'hypoderme. L'épiderme, la couche externe de la peau, assure son imperméabilité et sa résistance.

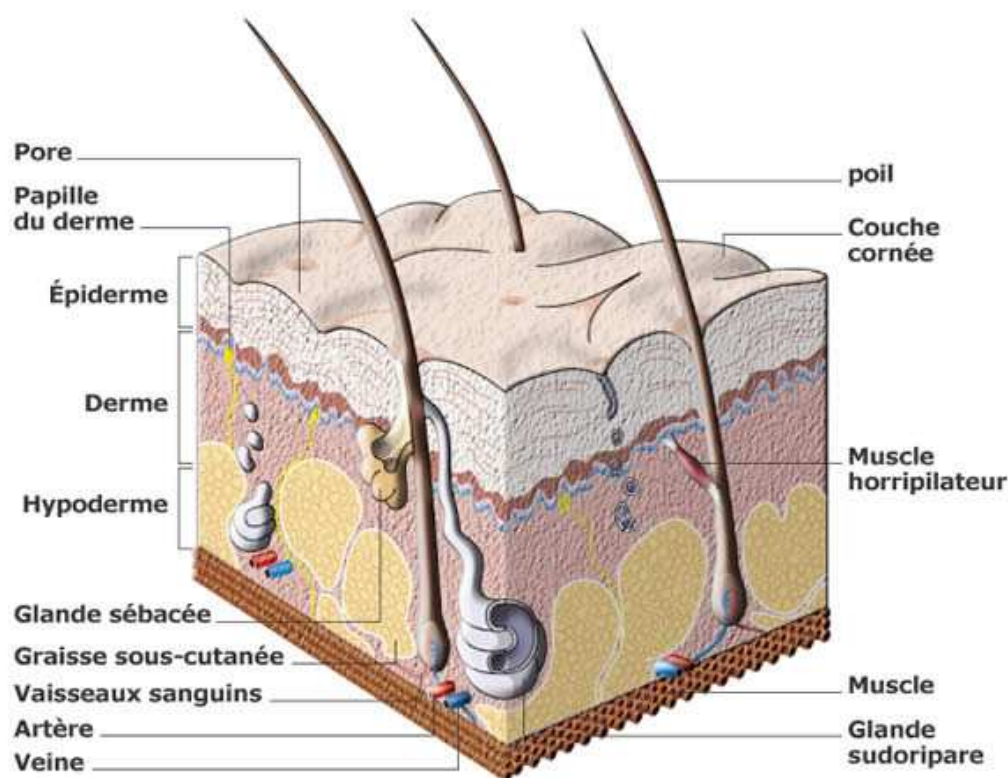


Figure 3 : Schéma de la coupe transversale de la peau humaine [46].

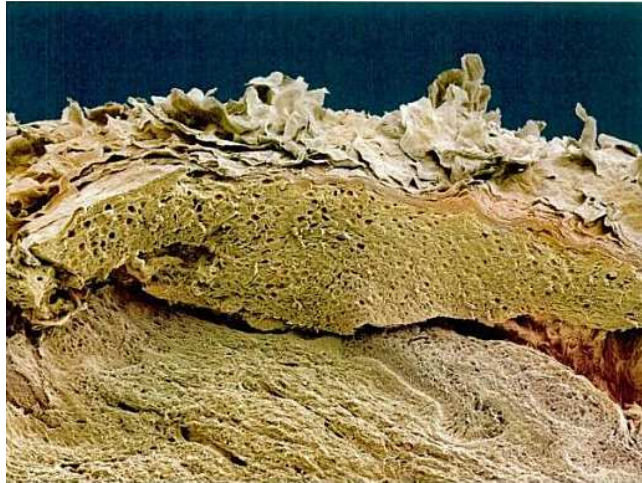


Figure 4 : Représentation de la couche externe de l'épiderme : la couche cornée [47].

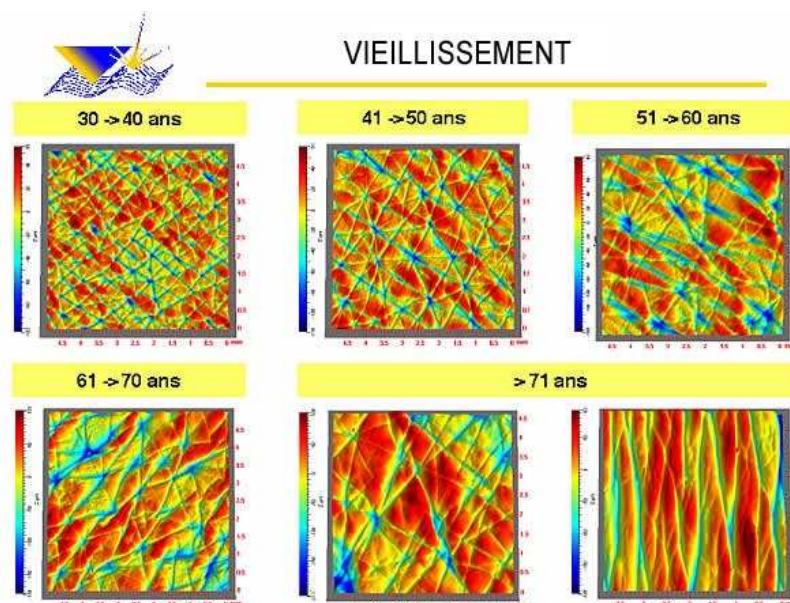


Figure 5 : Etat de surface de la peau avec le temps [48].

L'état de surface de la peau évolue dans le temps avec une perte d'élasticité qui laisse apparaître des rides s'intensifiant avec le vieillissement. La peau est pourtant génétiquement programmée pour une durée d'environ 150 années : une bonne alimentation, une bonne hydratation de la peau et des expositions limitées au soleil permettent donc de limiter le vieillissement cutané.

Tout produit cosmétique doit avant tout préserver les mécanismes naturels de la peau, en respectant des règles précises d'innocuité imposées par la Directive Cosmétique Européenne 76/768/CEE [49]. Les fonctions des produits sont diverses, certains consistent à protéger la

peau de toute agression extérieure par l'hydratation, à ralentir son vieillissement, à masquer des imperfections ou encore à mettre en valeur certains traits par la coloration.

Les produits déposés sur la peau doivent être formulés en prenant en compte les différentes caractéristiques de sa surface (Tableau 2). D'autant plus que son état de surface n'est pas le même sur tout le corps, et qu'il dépend aussi de chaque individu.

Ces caractéristiques sont, d'une part, les différentes substances que la peau sécrète ainsi que la chaleur qu'elle dégage, d'autre part, sa morphologie et ses propriétés mécaniques. En effet, la peau sécrète des lipides afin de former une couche hypodermique empêchant l'organisme de se déshydrater. De plus, le corps doit réguler constamment sa température pour qu'elle reste quasiment égale à 37 °C. Trois mécanismes entrent en jeu :

- *La perspiration* : elle représente l'élimination naturelle et continue d'eau corporelle (elle contient des solutés) par la peau, sa quantité est d'environ 500 ml d'eau par jour.
- *La sudation* : elle représente l'évacuation par élimination d'eau (sueur, qui contient elle aussi des solutés) de chaleur en surplus, due à un effort physique ou une exposition à la chaleur. A titre indicatif, l'évaporation de 125 grammes de sueur abaisse la température du corps de 1 °C.
- *La radiation* : elle représente les échanges de chaleur par rayonnement.

<i>Propriétés de la peau</i>
Conductivité thermique : $\lambda = 18 \text{ Cal. cm. m}^{-2}.^{\circ}\text{C}^{-1}$
Conductivité électrique : $\sigma = 0,85 \text{ S. m}^{-1}$
La permittivité relative de la peau : $24 < \varepsilon < 80$
La compressibilité de la peau humaine est de : $K = 0,3. 10^{-10} \text{ m}^2. \text{N}^{-1}$ ($K_{\text{eau}} = 0,46. 10^{-10} \text{ m}^2. \text{N}^{-1}$)
Module d'Young : $510 \text{ kPa} < E < 50 \text{ MPa}$
<i>Caractéristiques de l'étalement de film</i>
Epaisseur moyenne de film déposée sur la peau : $20 \mu\text{m}$
Vitesse d'étalement d'une crème sur la peau : $V \sim 10 \text{ cm. s}^{-1}$
Taux de cisaillement de : $\gamma = \frac{V}{e} = 5000 \text{ s}^{-1}$
Vitesse d'étalement d'un rouge-à-lèvre : $V \sim 3 \text{ cm. s}^{-1}$
Taux de cisaillement de : 1500 s^{-1}
Vitesse d'étalement d'un vernis-à-ongles : $V \sim 1 \text{ cm. s}^{-1}$
Taux de cisaillement de : 500 s^{-1}

Tableau 2 : Propriétés de la peau et caractéristiques d'étalement [50-54].

Les solutés présents dans l'eau évacuée par perspiration et sudation sont : de l'acide lactique, de l'urée, de l'ammoniac, du chlorure de sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, du bicarbonate, du zinc, du fer, du manganèse, de la vitamine C.

Ainsi, ces différentes substances présentes sur la peau peuvent interagir chimiquement ou physiquement avec un film cosmétique déposé, que ce soit lors du dépôt ou bien lors du séchage. Il est donc intéressant de déterminer l'influence de chacun de ces paramètres sur le comportement d'un film étalé sur la peau. Cette étude n'a pas été réalisée durant cette thèse mais serait une bonne perspective, à partir d'un simili peau qui simule l'état de surface et l'élasticité de la peau.

1.2.1.2.2. Spécificités

La rugosité

La rugosité traduit les aspérités de surface d'un support. Il a été démontré qu'il n'y a pas de lien direct entre rugosité et énergie de surface d'un support [55], mais qu'ils impactent tous deux l'angle de contact du liquide déposé (modèle de Wenzel) [56-59]. L'angle de contact et l'énergie de surface sont liés tant que le support est lisse. Dès lors qu'il y a présence de rugosité, l'angle de contact dépendra à la fois de la rugosité et de l'énergie de surface. Il y a deux cas de figures extrêmes, soit la surface est mouillante vis-à-vis du liquide déposé, soit elle ne l'est pas : ces deux cas vont influencer la géométrie du liquide déposé.

Prenons l'exemple de l'eau : si le support est hydrophobe, la rugosité augmentant la surface de contact, la goutte d'eau va alors minimiser son énergie de surface en se contractant davantage pour éviter un contact trop développé avec le support. L'angle de contact de la goutte va augmenter et le support devient superhydrophobe [60][61]. A l'inverse, si le support est hydrophile, l'eau va se placer dans les interstices du support et créer des points de contact, ce qui va rendre la surface plus mouillante : l'angle de contact de la goutte diminue [62][63] le support devient superhydrophile [64][65] augmentant l'adhésion en surface [66].

On peut déterminer la rugosité à l'aide de diverses techniques telles que la microscopie à force atomique en mode « tapping », ou par mesure optique.

On peut définir la rugosité sous deux formes, arithmétique R_a et quadratique R_{ms} (ou R_q) :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (14)$$

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx} \quad (15)$$

avec L est la longueur d'analyse du support, $z(x)$ la hauteur du profil dépendant de x .

La porosité

La porosité peut être déterminée avec un porosimètre à mercure. L'angle de contact d'un liquide déposé sur un support hydrophobe, augmente avec la porosité [67], et diminue sur un support hydrophile. L'angle de contact dépend de l'énergie de surface, et augmente lorsque l'énergie diminue et vice-versa.

Nous constatons donc que l'angle de contact et l'énergie de surface sont liés tant que le support n'est pas poreux [65] [68] [69]. Ainsi, dès que le support est poreux, l'angle de contact dépend de l'énergie de surface et de la porosité, donc indirectement de la rugosité (Figure 6) [70].



Figure 6 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée sur support rugueux et poreux [70].

Nous avons utilisé des supports rugueux, ci-dessous sont exposées les images MEB de deux d'entre eux. Un support rugueux et poreux (le buvard : $R_{ms} = 7,21 \mu m$, porosité 64,97%) et d'un support poreux quasiment dépourvu de rugosité (la céramique : $R_{ms} = 0,59 \mu m$, porosité de 2,36%).

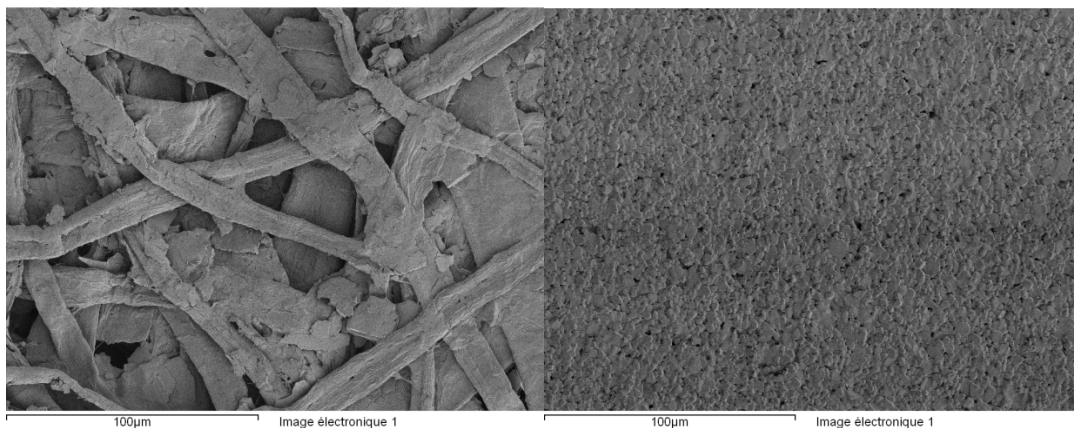


Figure 7 : Images MEB du buvard, support rugueux et poreux (à gauche) et de la céramique, support principalement poreux (à droite).

Néanmoins, un film s'étalera davantage sur un substrat poreux et peu mouillant, que sur un substrat non poreux et mouillant [71]. Ce phénomène est dû à la capillarité qui est la capacité d'un corps poreux à adsorber et absorber un liquide non dissolvant mais mouillant. Ces pores non clos sont appelés capillaires.

La capillarité est due à la tension superficielle des liquides. La sorption par capillarité d'un film liquide déposé sur un support poreux, n'est possible que si ce film est relativement mouillant et que le rayon des capillaires est suffisamment petit. La hauteur de l'eau dans les capillaires est définie par la loi de Jurin [63] :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g} \quad (16)$$

avec h la hauteur de l'eau dans le capillaire, γ la tension superficielle de l'eau, θ l'angle de contact entre l'eau et le polymère, r le rayon du capillaire, ρ la masse volumique de l'eau, g l'accélération de la pesanteur.

L'énergie de surface

L'énergie de surface γ (ou tension de surface) d'un corps est définie par l'énergie E_{surface} par unité de surface, elle dépend de la surface des deux phases en contact ε [72][73][74] :

$$\gamma = \frac{E_{\text{surface}}}{\varepsilon} \quad (17)$$

La tension entre deux milieux différents résulte d'interactions non compensées entre les molécules. Lorsqu'un film liquide est étalé sur un support, sa géométrie dépend de la valeur de l'énergie de surface interfaciale. Si les interactions solide/liquide sont suffisantes pour contrer celles des molécules du liquide entre elles, le liquide s'étalera sous la forme d'un film. On parle de mouillabilité, donc d'adhésion. Dans le cas inverse, le liquide prendra la forme d'une goutte, on parle de non-mouillabilité (Figure 8).

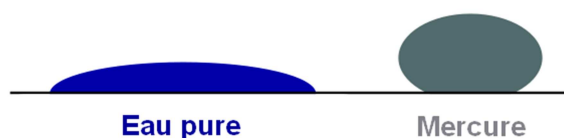


Figure 8 : Représentation de la géométrie de liquides mouillant (à gauche) et non-mouillant (à droite).

Si on prend l'exemple de deux gouttes proches qui se rencontrent, pour minimiser l'énergie totale, elles vont fusionner pour ne former qu'une seule goutte : c'est la coalescence. De la sorte, la surface totale du liquide est alors amoindrie (Figure 9).

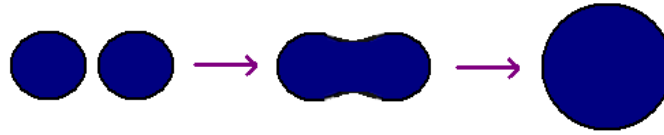


Figure 9 : Coalescence de deux gouttes vues du dessus.

L'angle de contact θ (Figure 10), indépendant de la taille de la goutte, est défini par la relation de Young [75] [76] :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{VL}} \quad (18)$$

avec **S**, **V** et **L** désignant respectivement les phases solide, vapeur et liquide.

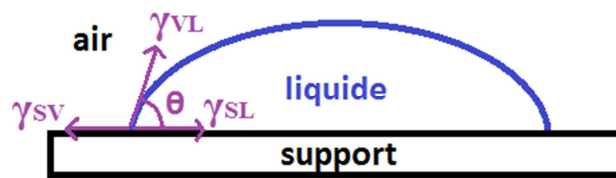


Figure 10: Schématisation de l'angle de contact d'une goutte sur un support.

Si l'angle $\theta > 90^\circ$ alors le mouillage est partiel, sinon il est total.

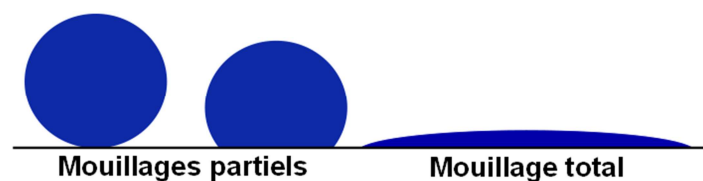


Figure 11: Représentation des différents mouillages d'une goutte sur un support.

Mais en réalité on observe toute une plage d'angles et non un seul, dû aux inévitables imperfections de la surface solide qui provoquent l'accrochage de la ligne de contact.

L'énergie de surface d'un support contrôle en partie la géométrie d'un liquide déposé et en conséquence son mode de séchage.

1.2.1.3. Les équilibres

Le séchage d'une solution ou d'un film résulte dans notre étude de l'évaporation [77]. L'équilibre est atteint lorsque le potentiel chimique de l'eau dans la solution est égal à celui de la vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Pour rappel, pour la vapeur d'eau on a pour son potentiel chimique [78] [79] :

$$\mu_{eau}^{atmo} = \mu_{eau}^{vap pure} + RT \ln\left(\frac{p_{eau}^{atmo}}{p_{eau}^{vap pure}}\right) \quad (19)$$

L'équilibre entre une solution polymérique aqueuse et son atmosphère s'écrit alors :

$$\mu_{eau}^{liq pur} + RT(\chi\phi_B^2 + \ln\phi_{eau} + \phi_B(1 - \frac{1}{r})) = \mu_{eau}^{vap pure} + RT \ln\left(\frac{p_{eau}^{atmo}}{p_{eau}^{vap pure}}\right) \quad (20)$$

A l'équilibre les potentiels de l'eau pure et de la vapeur d'eau sont égaux, on en déduit ainsi :

$$\exp\left(\chi\phi_B^2 + \ln\phi_{eau} + \phi_B\left(1 - \frac{1}{r}\right)\right) = \frac{p_{eau}^{atmo}}{p_{eau}^{vap pure}} = a_w^{int} \quad (21)$$

Il est donc possible de déterminer certains paramètres de la solution polymérique à partir de la valeur de l'activité chimique de l'eau à l'interface solution/environnement a_w^{int} .

1.2.2. Les différents mécanismes

1.2.2.1. Convection

La convection concerne les transferts de chaleur ou de matière au sein des fluides par écoulement [80][81][82]. Le nombre de Reynolds, Re , qui permet de caractériser la nature des écoulements est défini par [83][84] :

$$Re = \frac{\rho U D}{\eta} \quad (22)$$

avec ρ la masse volumique du fluide, U la vitesse moyenne du fluide, D une longueur de référence, et η la viscosité dynamique du fluide.

Si Re est au-dessus de 2000 environ, l'écoulement est considéré turbulent, en-dessous il est laminaire.

1.2.2.2. Couche limite

Les forces de viscosité et de frottement au voisinage de la surface ralentissent graduellement l'écoulement du fluide sur une couche de faible épaisseur appelée couche limite

hydrodynamique. L'épaisseur de cette couche dépend de la nature de l'écoulement et de l'état de surface : elle sera d'autant plus mince que la vitesse de l'écoulement est élevée et que la surface est lisse, et inversement. Plus le nombre de Reynolds est grand, plus l'épaisseur de la couche limite est faible. De même, on introduit la notion de couche limite thermique en présence d'un gradient thermique au voisinage d'une surface.

1.2.2.3. Transferts thermiques

La chaleur ne peut se transmettre entre deux milieux seulement s'il y a une différence de température. Ce transfert peut se faire de trois façons : par rayonnement, par convection thermique et par conduction thermique.

Le rayonnement thermique a peu d'impact dans notre étude. Si l'on considère un film déposé sur un support, il y a un transfert de chaleur par conduction aux interfaces support/film, et film/environnement.

Pour l'interface support/film, si le film déposé a une température plus élevée que le support, la conduction thermique se fera dans le sens du film vers le support, et inversement si le support est chauffé. Dans ce dernier cas, une convection de type Bénard-Marangoni [85][86] peut se former, on parle de convection thermique. A cette convection s'ajoute un gradient de tension en surface du film puisque la tension superficielle est liée à la température [87], ce qui est à l'origine de formes hexagonales en surface du film Figure 12.

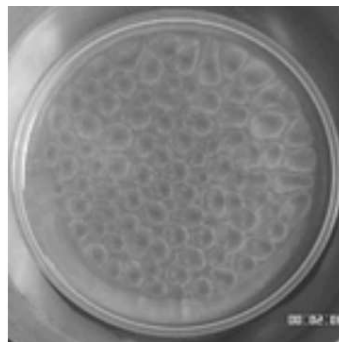


Figure 12 : Formes engendrées par les convections Bénard-Marangoni [94].

La conduction thermique obéit à la loi de Fourier qui stipule que le flux thermique transmis par conduction est proportionnel au gradient de température :

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \text{ grad}T \quad (23)$$

avec $\frac{dQ}{dt}$ le flux thermique, et λ la conductivité thermique.

La convection thermique est le transfert de chaleur qui accompagne un mouvement de fluide [81]. Aux interfaces fluide/solide, ou gaz/liquide, on peut définir le coefficient d'échange thermique :

$$h_{th} = \frac{\lambda}{\delta} \quad (24)$$

avec λ la conductivité thermique du liquide et δ l'épaisseur de la couche limite.

Le flux thermique convectif entre la surface et le fluide est défini par la loi de Newton :

$$\frac{dQ}{dt} = S h_{th} (T_{int} - T_{\infty}) \quad (25)$$

avec : h_{th} le coefficient d'échange thermique ($W.m^{-2}.K^{-1}$), T_{int} et T_{∞} respectivement les températures à l'interface de la solution et dans l'environnement, S la surface d'échange de la solution avec l'environnement considérée constante ici.

1.2.2.4. Transferts massiques

1.2.2.4.1. Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est un transfert de matière sous l'effet de l'agitation thermique, due à une différence de concentration au sein d'un même milieu. Lorsqu'une solution ou un film est placé à l'air libre, leur différence de potentiels chimiques va déclencher une évaporation du solvant dans le but d'atteindre l'équilibre (Figure 13, flèches bleues). Cette évaporation va alors augmenter la masse volumique de solvant à l'état gaz dans l'air au niveau de l'interface du film (ρ_{int}), créant ainsi une différence avec la masse volumique de solvant dans l'environnement (ρ_{∞}). Une diffusion moléculaire s'installe alors dans l'épaisseur de la couche limite au-dessus du film). C'est le cas de l'évaporation d'un solvant pur, seule cette diffusion est générée.

Cependant, si ce film contient des solutés, alors on ne peut plus considérer uniquement la diffusion du solvant dans l'air, mais il faut aussi prendre en compte la diffusion du solvant au sein du film.

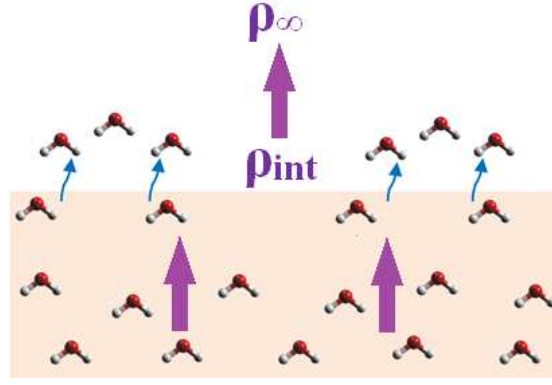


Figure 13 : Représentation du transfert massique lors de l'évaporation d'un film (les diffusions sont représentées par les flèches violettes).

La diffusion moléculaire obéit à la loi de Fick qui donne le flux de matière :

$$\vec{J} = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad} \rho} \quad (26)$$

avec D est le coefficient de diffusion.

Comme dans le cas de la convection thermique, on peut définir un coefficient de Newton, h_m pour le transfert de matière au niveau de la couche limite :

$$h_m = \frac{D}{\delta} \quad (27)$$

Le coefficient h_m dépend de la nature de la convection, de la géométrie de la surface d'échange et de la nature des deux milieux qui interagissent.

A partir de la valeur de h_m , il est possible de déterminer le flux massique au cours du séchage, à l'aide de l'équation [89] :

$$\frac{dm}{dt} = -S \cdot h_m \cdot [\rho_{int}^e(T_{int}, m_{int}^e) - \rho_{\infty}^e(T_{\infty})] \quad (28)$$

avec m la masse de solvant s'évaporant du film, S la surface d'échange film/environnement considérée constante ici, h_m le coefficient de transfert massique, ρ^e la masse volumique de solvant à l'état de gaz, dans l'environnement (∞) et à l'interface (int).

En prenant comme exemple le séchage d'un film aqueux sous convection naturelle, et en considérant que les gradients de masse volumique au sein du film et dans l'environnement ne varient que selon z . On obtient :

$$J = -D \cdot \frac{d\rho}{dz} \quad \text{et} \quad \frac{d\rho}{dz} = D \cdot \frac{d^2\rho}{dz^2} \quad (29)$$

Un flux massique peut aussi apparaître au niveau de l'angle de contact d'un film. En effet, les

bords s'évaporant plus rapidement que le reste du film, un flux de solvant va alimenter les bords. Ce solvant entraîne avec lui des solutés, ce qui formera petit à petit un dépôt tout autour du film. C'est ce que l'on appelle l'effet « Coffee Ring » [90][91][92] (Figure 14).

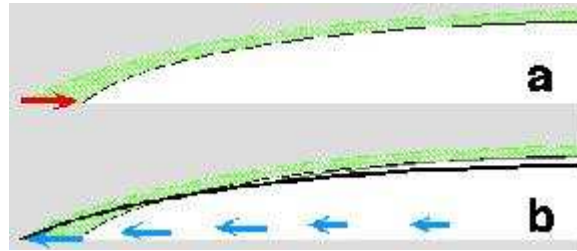


Figure 14 : Représentation du flux capillaire au niveau de l'angle de contact d'un liquide [90].

Ce phénomène ne se réalise pas lorsque le film est suffisamment visqueux, le transport semble trop difficile.

La diffusion moléculaire est au transfert de masse, ce que la conduction thermique est au transfert de chaleur.

1.2.2.4.2. Convection massique

Nous avons vu précédemment que l'évaporation d'une solution ou d'un film générerait un déficit en solvant à sa surface, ce qui provoquait une diffusion moléculaire. Or, lorsque le fluide est très peu visqueux, la diffusion n'est pas le seul phénomène se produisant, il y a aussi apparition d'une convection massique (Figure 15). Cette convection provient de la masse volumique en surface plus grande que celle située en-dessous. La pesanteur rend cette situation instable, engendrant un phénomène de convection nommée Rayleigh-Taylor [84][93][94] .



Figure 15 : Instabilités de Rayleigh-Taylor [95].

Un autre type de convection massique peut apparaître due à un gradient de tension de surface. Un flux de liquide se déplace vers les zones où la valeur de la tension de surface est la plus élevée. La tension de surface augmentant lorsque la température diminue [84], le flux est donc

orienté vers les faibles températures. C'est l'effet Marangoni [96][97][98][99]. On parlera d'effet Marangoni solutal si l'écoulement provient uniquement d'un gradient de tension de surface (sans que la température ne soit en cause), et d'effet Marangoni thermique s'il provient d'un gradient de tension de surface dû à la température.

Nombres spécifiques liés aux phénomènes de transferts

Des nombres sans dimension ont été proposés afin de déterminer les mécanismes prédominant dans les phénomènes de transport apparaissant au sein d'une solution [84]. Ils sont répertoriés ci-dessous Tableau 3.

Nombre de Reynolds	Re	$\frac{\text{Temps de diffusion de la quantité de mouvement}}{\text{Temps de convection de la quantité de mouvement}}$
Nombre de Péclet massique	Pe_m	$\frac{\text{Temps de diffusion de la masse}}{\text{Temps de convection de la masse}}$
Nombre de Péclet thermique	Pe_{th}	$\frac{\text{Temps de diffusion thermique}}{\text{Temps de convection thermique}}$
Nombre de Prandtl	Pr	$\frac{\text{Temps de diffusion de la masse}}{\text{Temps de diffusion de la quantité de mouvement}}$
Nombre de Lewis	Le	$\frac{\text{Temps de diffusion thermique}}{\text{Temps de diffusion de la masse}}$

Tableau 3 : Liste des nombres caractérisant l'importance relative des différents mécanismes de diffusion et de convection.

1.3. Conclusion

Le séchage de solutions s'accompagne de processus de transferts massiques et thermiques entre le film et son environnement et au sein du film. Il est conditionné principalement par les paramètres humidité relative et température extérieures ainsi que par la nature de la solution, sa température et les propriétés des supports sur lesquels elle sèche. Chaque paramètre joue un rôle, il est donc complexe de suivre l'évolution du séchage d'un film lorsque tous les paramètres impactent simultanément le processus.

L'aspect de surface du film, sa stabilité, sa couleur, et bien d'autres propriétés sont affectés par la nature du séchage. Il est donc primordial de comprendre en détail ces phénomènes afin d'expliquer le comportement des solutions au cours du séchage et de pouvoir maîtriser leur

évolution.

Dans le chapitre suivant, nous allons discuter le rôle de ces différents paramètres sur l'évolution du séchage de films aqueux polymériques.

Références

- [1] Paul Depovere, *Chimie générale*, 3rd ed. De Boeck, p.50, 2006.
- [2] Emilian Koller, *Aide-mémoire de génie chimique*, 3rd ed. Dunod, p.20, 2012.
- [3] Noëlle Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre: Processus irréversibles linéaires*. EDP Sciences-CNRS Editions, chap.11, 2007.
- [4] Richard Taillet, Loïc Villain, Pascal Febvre, *Dictionnaire de physique*, 2nd ed. De Boeck, p.287, 2009.
- [5] J. L. Aragones, E. G. Noya, J. L. F. Abascal, and C. Vega, "Properties of ices at 0 K: A test of water models," *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 154518, p. 10, 2007.
- [6] A. Rahman and F. H. Stillinger, "Molecular Dynamics Study of Liquid Water," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 7, pp. 3336–3359, Oct. 1971.
- [7] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, "A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 20, pp. 8910–8922, mai 2000.
- [8] R. Martonak, D. Donadio, and M. Parrinello, "Evolution of the structure of amorphous ice: From low-density amorphous through high-density amorphous to very high-density amorphous ice," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 13, pp. 134501–10, Apr. 2005.
- [9] M. D. Morse and S. A. Rice, "Tests of effective pair potentials for water: Predicted ice structures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 1, pp. 650–660, Jan. 1982.
- [10] Philippe PRUZAN, "Dossier scientifique : l'eau," *CNRS-Sagascience*.
- [11] Park S. Nobel, *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*. Academic Press, 2009.
- [12] André Marchand, A. Pacault, *La thermodynamique mot à mot*. Broché, p.77, 1995.
- [13] Alain Sevin, Françoise Brochard-Wyart, Christine Dezarnaud-Dandine, Sophie Griveau, Richard Portier, François Volatron, *Chimie générale*. Dunod, p.262, 2012.
- [14] Israelachvili J, Wennerström H., "Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions," *Nature*, vol. 379, no. 6562, p. 219, 1996.
- [15] A. Khan, A. K. H. Weiss, R. Uddin, B. R. Randolph, B. M. Rode, and T. S. Hofer, "Ab Initio Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics Simulation (QMCF-MD) of Bi3+ in Water," *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, no. 30, pp. 8008–8014, juillet 2012.
- [16] R. Chitra and P. E. Smith, "Molecular Association in Solution: A Kirkwood–Buff Analysis of Sodium Chloride, Ammonium Sulfate, Guanidinium Chloride, Urea, and 2,2,2-Trifluoroethanol in Water," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 6, pp. 1491–1500, Jan. 2002.
- [17] H. Frank and W.-Y. Wen, "Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure," *Discuss. Faraday*

Soc., vol. 24, pp. 133–140, 1957.

- [18] Maurice Griffé, *Chimie*, Broché. Presses universitaires de Namur, 1998.
- [19] I. Zurdo Schroeder, P. Franke, U. F. Schaefer, and C.-M. Lehr, “Development and characterization of film forming polymeric solutions for skin drug delivery,” *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 65, no. 1, pp. 111–121, 2007.
- [20] A. . Sereno, M. . Hubinger, J. . Comesaña, and A. Correa, “Prediction of water activity of osmotic solutions,” *Journal of Food Engineering*, vol. 49, no. 2–3, pp. 103–114, août 2001.
- [21] M. Foroutan and M. H. Khomami, “Activities of polymer, salt and water in liquid–liquid equilibria of polyvinylpyrrolidone and K₂HPO₄/KH₂PO₄ buffer using the Flory–Huggins model with Debye–Huckel equation and the osmotic virial model: Effects of pH and temperature,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 265, no. 1–2, pp. 17–24, Mar. 2008.
- [22] Maurice Griffé, *Chimie*, Broché. Presses universitaires de Namur, 1998.
- [23] Claude Audigé, François Zonszain, *Biochimie structurale*, Broché. Doin, 1999.
- [24] Peter William Atkins, Loretta Jones, *Chimie: Molécules, matière, métamorphoses*, Broché. De Boeck Université, 1998.
- [25] Donald Voet, Judith G. Voet, *Biochimie*, 2nd ed. De Boeck, p.39, 2004.
- [26] Peter William Atkins, Loretta Jones, *Chimie: Molécules, matière, métamorphoses*, Broché. De Boeck Université, 1998.
- [27] Peter William Atkins, *Éléments de chimie physique*, 2nd ed. De Boeck Université, p.136, 1996.
- [28] Mercier, *Chimie organique : les initiations*. Broché, 2001.
- [29] Christophe Chassanieux, Sagrario Pascual, *L’indispensable en Polymères -*. Breal, p.9, 2008.
- [30] Michel Fontanille, Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2nd ed. Dunod, p.48.
- [31] Jacques Mesplède, *Thermodynamique-Matériaux PC*. Bréal, p.441-442, 2004.
- [32] J. Cognard, *Science et technique du collage*. Broché, p.13, 2000.
- [33] Jean-Claude Legrand, *L’indispensable en Thermodynamique chimique : les applications*. Breal, p.31, 2004.
- [34] Tharwat F. Tadros, *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. Wiley-VCH, p.13, 2010.
- [35] Tharwat Tadros, *Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions*. Wiley-VCH, P.109, 2012.
- [36] U.W. Gedde, *Polymer Physics*. Broché, p.58, 1995.
- [37] Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher-John Plummer, Pierre Decroly, *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. PPUR, p.57.

- [38] Iwao Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. John Wiley & Sons, p.69, 2002.
- [39] Paul C. Painter, Michael M. Coleman, *Essentials of Polymer Science and Engineering*. DEStech Publications, p.352, 2008.
- [40] Paul J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, p.523, 1953.
- [41] Y. Xu, W. Bai, Z. Luo, Y. Jin, B. Peng, L. Feng, B. Hu, and J. Lin, "Effects of drying time on the surface morphology evolution of urushiol–formaldehyde diethylenetriamine polymer microporous films," *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 12, pp. 5141–5145, avril 2012.
- [42] D. Gentili, G. Foschi, F. Valle, M. Cavallini, and F. Biscarini, "Applications of dewetting in micro and nanotechnology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 12, pp. 4430–4443, 2012.
- [43] M. Yamamura, T. Nishio, T. Kajiwara, and K. Adachi, "Evaporation-induced pattern formation in polymer films via secondary phase separation," *Chemical Engineering Science*, vol. 57, no. 15, pp. 2901–2905, août 2002.
- [44] William L. Masterton, Cecile N. Hurley, *Chemistry: Principles and Reactions*, 6th ed. Brooks/Cole, p.105-109, 2008.
- [45] Verdu J., "Action de l'eau," 1985.
- [46] CNRS, "Dossier SagaScience - CNRS Chimie et Beauté." [Online]. Available: <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doschim/decouv/peau/index.html>. [Accessed: 31-Oct-2012].
- [47] Lorrie Klosterman, *Skin*. p.10, Marshall Cavendish Corporation, 2009.
- [48] *Dossier SagaScience -CNRS Chimie et Beauté*. .
- [49] Communauté Européenne, "Inventaire et nomenclature commune des ingrédients employés dans les produits cosmétiques." 2013.
- [50] C. Jacquemoud, "Caractérisation mécanique et modélisation du comportement jusqu'à rupture de membranes biologiques fibreuses : application à la peau humaine," INSA Lyon, 2007.
- [51] Eugene Hecht, *Physique*. De Boeck, P.378, 2003.
- [52] Odile Picon, Patrick Poulichet, *Aide-mémoire d'électromagnétisme*. DUNOD, P.255, 2010.
- [53] J.M.Aubry, H.Sebag, *Formulation cosmétique*, vol. 12. EDP Sciences, 2005.
- [54] Philippe Coussot, Jean-Louis Grossiord, *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*. EDP, p.192, 2001.
- [55] N. YU. TARANETS, H. JONES, "Wettability of AlN with different roughness, porosity and oxidation state by commercial Ag-Cu-Ti brazes," *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 40, pp. 2355–2359, 2005.
- [56] R. N. Wenzel, "Resistance Of Solid Surfaces To Wetting By Water," *Ind. Eng. Chem.*,

vol. 28, no. 8, pp. 988–994, août 1936.

[57] Zhou, X.B.; Hosson, J.Th.M. De, “Influence of surface roughness on the wetting angle,” *Journal of Materials Research*, 1995.

[58] D. Quéré, “Wetting and Roughness,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 38, no. 1, pp. 71–99, juillet 2008.

[59] C. Bourges-Monnier and M. E. R. Shanahan, “Influence of Evaporation on Contact Angle,” *Langmuir*, vol. 11, no. 7, pp. 2820–2829, juillet 1995.

[60] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, “Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces,” *Langmuir*, vol. 16, no. 13, pp. 5754–5760, mai 2000.

[61] Yong Song, Rahul Premachandran Nair, Min Zou, Yongqiang Wang, “Superhydrophobic Surfaces Produced by Applying a Self- Assembled Monolayer to Silicon Micro/Nano-Textured Surfaces,” *Nano Res*, vol. 2, pp. 143–150, 2009.

[62] Jose Bico , Uwe Thiele , David Quere, “Wetting of textured surfaces,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 206, pp. 41–46, 2002.

[63] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005.

[64] H. Wang, M. Zou, and R. Wei, “Superhydrophilic textured-surfaces on stainless steel substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 5, pp. 1571–1574, décembre 2009.

[65] J. Drelich and E. Chibowski, “Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control,” *Langmuir*, vol. 26, no. 24, pp. 18621–18623, Nov. 2010.

[66] B. N. J. Persson, E. Tosatti, “The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids,” *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, vol. 115, no. 12, 2001.

[67] M. T. Khorasani, H. Mirzadeh, and Z. Kermani, “Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: morphology study,” *Applied Surface Science*, vol. 242, no. 3–4, pp. 339–345, Apr. 2005.

[68] Naotaka Fukami, Ryohei Wakamatsu, Nobuya Shinozaki, Kyoko Wasai, “Wettability between Porous MgAl₂O₄ Substrates and Molten Iron,” *Materials Transactions*, vol. 50, no. 11, pp. 2552–2556, 2009.

[69] Jun Zhu, Akira Kamiya, Takahiko Yamada, Wen Shi, Katsuyoshi Naganuma , Kusuhiro Mukai, “Surface tension, wettability and reactivity of molten titanium in Ti/yttria-stabilized zirconia system,” *Materials Science and Engineering*, vol. A327, pp. 117–127, 2002.

[70] S. Pacheco Benito and L. Lefferts, “Wettability of carbon nanofiber layers on nickel foils,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 364, no. 2, pp. 530–538, Dec. 2011.

[71] R. N. Maiti, R. Khanna, P. K. Sen, and K. D. P. Nigam, “Enhanced liquid spreading due to porosity,” *Chemical Engineering Science*, vol. 59, no. 13, pp. 2817–2820, Jul. 2004.

- [72] G.J.M. Koper, *An introduction to Interfacial Engineering*. VSSD, 2009.
- [73] D. Quéré, “Lois du mouillage et de l’imprégnation,” 2003.
- [74] M. L. Brusseau, S. Peng, G. Schnaar, and M. S. Costanza-Robinson, “Relationships among air-water interfacial area, capillary pressure, and water saturation for a sandy porous medium,” *Water Resour. Res.*, vol. 42, no. 3, p. W03501, Mar. 2006.
- [75] Johnson and Dettre, *Contact angle, wettability and adhesion*, Advances in Chemistry series., vol. 43. Frederick M. Fowkes, 1964.
- [76] Alain Cornet, Jean-Paul Deville, *Physique Et Ingénierie Des Surfaces*. EDP Sciences, p.32-34, 1998.
- [77] Bernard Cabane, Sylvie Hénou, *Liquides: Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2007.
- [78] D. Patterson, “Polymer compatibility with and without a solvent,” *Polym Eng Sci*, vol. 22, no. 2, pp. 64–73, 1982.
- [79] Joel Henry Hildebrand, Robert Lane Scott, *The solubility of nonelectrolytes*. Reinhold Pub. Corp., 1950.
- [80] G. Spinnler, *Conception des machines: principes et applications. Dimensionnement*. Presse polytechnique et universitaire Romande, p.8-9, 2001.
- [81] Michael A. Boles, Yunus A. Cengel, *Thermodynamique: Une approche pragmatique*. De Boeck, p.78-82.
- [82] Sané de Parcevaux, Laurent Huber, *Bioclimatologie: Concepts et applications*. Quae, p.83-85, 2007.
- [83] Pierre-Louis Viollet, *Mécanique des fluides appliquée : écoulements incompressibles dans les circuits, canaux et rivières, autour des structures et dans l’environnement*. Presses de l’École Nationale des Ponts et Chaussées, p.43, 1999.
- [84] É. Guyon, J. P. Hulin, and L. Petit, *Hydrodynamique physique*, EDP Sciences. CNRS Editions, 2001.
- [85] Benoît Trouette, Eric Chénier, Frédéric Doumenc, Claudine Delcarte, and Béatrice Guerrier, “Transient Rayleigh-Bénard-Marangoni solutal convection,” *Phys. Fluids*, vol. 24, no. 074108, 2012.
- [86] N. Bassou and Y. Rharbi, “Role of Bénard–Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugations,” *Langmuir*, vol. 25, no. 1, pp. 624–632, 2008.
- [87] Patrick Le Berre, *L’eau, matrice de la vie, miroir de la conscience*. Harmattan, p.66-67, 2006.
- [88] H. Bodiguel, F. Doumenc, B. Guerrier, O. Touazi., IJLRA (M.Rossi), MSME (E.Chénier), LIMSIS (C.Dang Vu, B.Trouette), Univ. ILMENAU (T. Boeck), “Instabilités induites par séchage.”
- [89] D. Defives, A. Rojey, *Transfert de matière. : Efficacité des opération de séparation de*

génie chimique. Technip, p.21, 2001.

- [90] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops," *Nature*, vol. 389, pp. 827–829, 1997.
- [91] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greg Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten, "Contact line deposits in an evaporating drop," *Phys. Rev. E*, vol. 62, no. 1, pp. 756–765, 2000.
- [92] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, and A. G. Yodh, "Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions," *Nature*, vol. 476, no. 7360, pp. 308–311, print août 2011.
- [93] J. A. C. Humphrey, D. L. Marcus, "Some observations of a sheared Rayleigh-Taylor/Benard instability," *Experiments in Fluids*, vol. 5, no. 4, pp. 235–239, 1987.
- [94] François Charru, *Instabilités hydrodynamiques*. EDP Sciences&CNRS Editions, p.53-68, 2007.
- [95] James Riordon, *Rayleigh-Taylor*. 2012.
- [96] B. Trouette, "Instabilités de Rayleigh-Bénard-Marangoni, induites par évaporation, en régime transitoire. Applications aux solutions polymères," 2010.
- [97] H. Hu and R. G. Larson, "Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 14, pp. 7090–7094, Mar. 2006.
- [98] O. Ou Ramdane and D. Quéré, "Thickening Factor in Marangoni Coating," *Langmuir*, vol. 13, no. 11, pp. 2911–2916, mai 1997.
- [99] X. Fanton, A. M. Cazabat, and D. Quéré, "Thickness and Shape of Films Driven by a Marangoni Flow," *Langmuir*, vol. 12, no. 24, pp. 5875–5880, 1996.

Chapitre 2 : Etude de la cinétique de séchage des films polymériques

Le séchage de films réalisés à partir de solutions polymériques, intervient dans de nombreux domaines tels que les encres d'impression [1], les peintures, les revêtements [2] [3], les crèmes pharmaceutiques et cosmétiques [4] [5] [6] [7] [8].



Exemples d'applications de films polymériques.

Le solvant le plus souvent utilisé est l'eau, pour ses nombreuses propriétés utiles aux réactions physico-chimiques et son innocuité pour l'homme et l'environnement.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le séchage de films peut engendrer des instabilités au sein du film. En effet, l'évaporation du solvant peut entraîner des phénomènes de transferts massiques et thermiques au sein du film ou à ses interfaces, tels que des convections de type Rayleigh-Taylor [4] [10] [11], Marangoni [6] ou Bénard-Marangoni [7] [8], et encore un flux capillaire de type « Coffee Rings » [9].



Photographies de gauche à droite des effets Rayleigh-Taylor, Marangoni, Bénard-Marangoni et « Coffee Rings » [10] [11] [12].

Ces processus engendrent une modification de la structure du film. Si la cinétique de séchage n'est pas contrôlée, elle peut impacter fortement la stabilité du film, ses propriétés, sa texture et son apparence [5] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26]. Il est donc primordial, pour chaque domaine d'applications envisagées, de contrôler le séchage de ces films afin de comprendre leurs comportements au cours du temps et de pouvoir pallier ainsi ces problèmes majeurs.

Il est nécessaire pour cela de prendre en considération les différents paramètres gouvernant le séchage, comme l'humidité et la température environnantes ; la nature de la convection environnante ; l'épaisseur et l'aire de la surface de film déposé, la composition et la concentration des composants du film ; l'état de surface du support (sa topologie et sa mouillabi-

lité) et la température du support. Une étude précise du séchage des films nécessite la prise en compte de tous ces paramètres et leur contrôle.

Dans ce chapitre, nous allons adresser les questions importantes concernant la cinétique de séchage des films, ce sera donc l'objet de ce chapitre.

2.1 Films polymériques aqueux étudiés

Les films étudiés sont réalisés à partir de formulations contenant un nombre restreint de composés retenus et imposés par LVMH Recherche et Cosmétique. Le but de l'étude étant de comprendre le comportement de ces composants pendant le séchage.

Les films sont déposés à partir de formulations composées en masse de 3% de polymère, 0,6% de phénoxyéthanol (un conservateur antimicrobien) et le reste d'eau déionisée (résistivité de 18,2 MΩ.cm). Le mélange est préparé sous agitation pendant 1h à une température de 90 °C (incertitude de 5 °C). Seulement trois polymères sont utilisés : l'alginate de sodium (ANa) et la carboxyméthylcellulose sodique (CMC) qui sont des polysaccharides, et l'alcool polyvinylique (PVA). L'alginate de sodium est utilisée comme liant et agent de contrôle de la viscosité, la CMC est utilisée comme stabilisateur d'émulsion, agent filmogène, et agent de contrôle de la viscosité, le PVA comme agent filmogène et agent de contrôle de la viscosité [13]. Certaines formulations ne contiennent qu'un seul de ces trois polymères, le but étant de connaître l'influence de chacun sur le séchage. D'autres formulations contiennent les trois polymères, afin de connaître le comportement des mélanges Tableau 4.

Formulations	Fractions massiques	Viscosités dynamiques (Pa.s) (20°C, taux de cisaillement de 0,1 s ⁻¹)
F5	3% CMC	3,25. 10 ²
F18	12,5% ANa + 75% CMC + 12,5% PVA	1,26. 10 ²
F16	33,3% ANa + 33,3% CMC +33,3% PVA	4,31
F17	75% ANa + 12,5% CMC + 12,5% PVA	1,98
F1	3% ANa	6,79. 10 ⁻¹
F9	3% PVA	4,65. 10 ⁻¹
F19	12,5% ANa + 12,5% CMC + 75% PVA	3,96. 10 ⁻¹

Tableau 4 : Fractions massiques de polymères et viscosités des formulations classées par ordre décroissant.



Les formulations étudiées sont représentées Figure 16 ci-dessous, ainsi que les compositions correspondantes

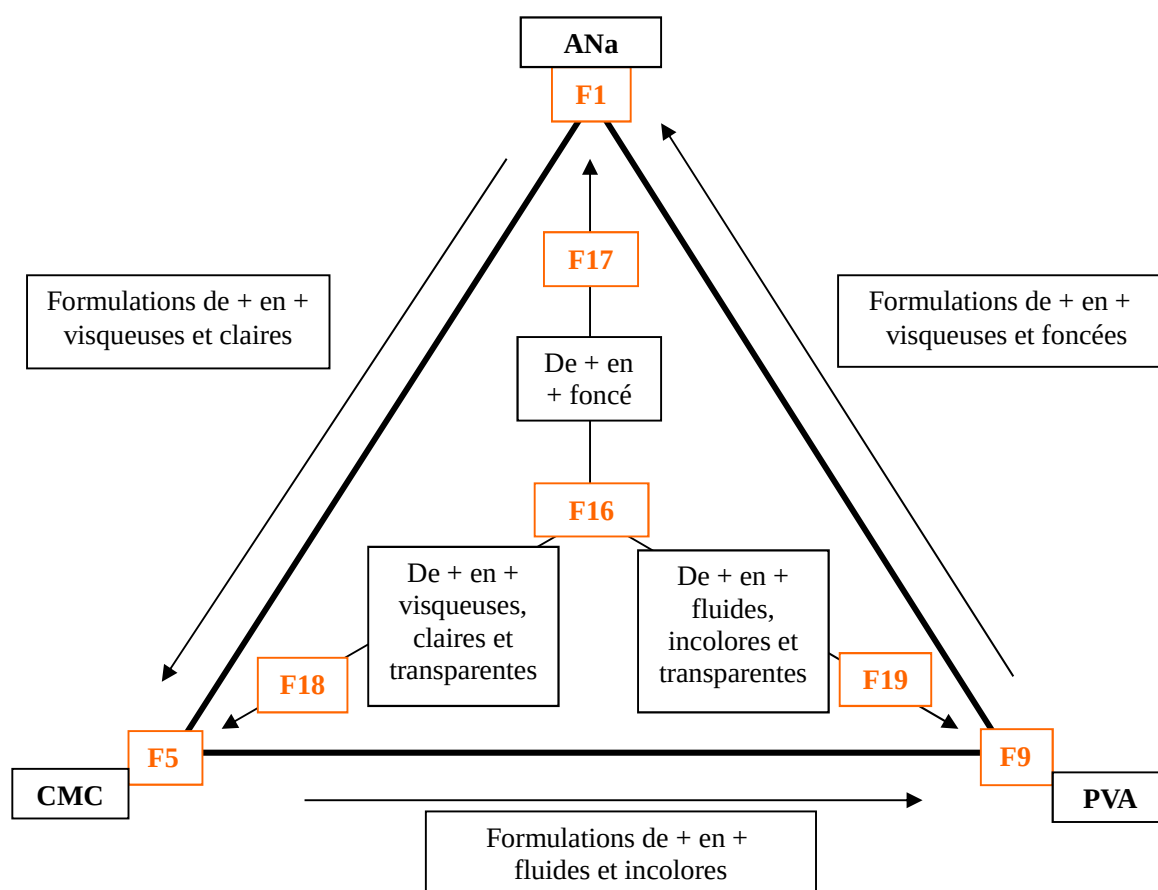


Figure 16: Diagramme ternaire représentant les formulations retenues pour cette étude.

Les films étudiés contiennent des produits volatils qui sont majoritairement l'eau et un conservateur antimicrobien, le phénoxyéthanol. Sa pression de vapeur saturante est très faible devant celle de l'eau pour une même température, il est donc légitime de négliger son évaporation et de considérer uniquement celle de l'eau durant le séchage.

Nous avons étudié la cinétique de séchage pour ces films, c'est-à-dire la perte de masse en fonction du temps. Le nombre possible de combinaisons des paramètres de séchage étant très grand, nous avons trouvé plus judicieux de définir des paramètres de référence.

Ces paramètres de référence sont :

- L'**épaisseur initiale** de film déposé. Il est déposé en moyenne sur la peau 20 μm de produits cosmétiques (type crème) [14]. Nous avons choisi une épaisseur initiale de film proche de 20 μm nous permettant tout de même un suivi de la dynamique du tout début du séchage jusqu'à l'équilibre. En effet, une épaisseur bien inférieure à 20 μm aura une cinétique de séchage très rapide, l'information sur le début du séchage serait alors perdue.
La plage d'épaisseurs visitée est de 16 à 50 μm .
- Le **support** choisi est le verre, pour son aspect de surface quasiment lisse et sa dureté. Un même support peut donc servir plusieurs fois ce qui permet une meilleure comparaison entre différents films.
- L'**humidité relative environnant le film** : $RH_{\text{ext}} = 43\%$, car la majeure partie du temps, la valeur moyenne de l'humidité dans les habitats et dans l'environnement est de 50%. Pour produire des humidités relatives définies, nous avons utilisé des solutions salines saturées. Celle donnant la valeur de 43% (incertitude de $\pm 5\%$) a été retenue ici.
- La **température environnante** retenue est : $T_{\text{ext}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Comme dans le cas de l'humidité environnante, c'est une température moyenne rencontrée dans les habitats et l'environnement.

Pour chaque étude de séchage, nous avons fait varier un seul paramètre, tous les autres sont restés constants.

Certaines études ont nécessité des changements de composition des formulations (ajout de sorbitol, ou modification de la masse moléculaire du polymère), ils seront alors mentionnés.

De plus, dans cette partie on retrouvera régulièrement la formulation F16 qui a été la plus étudiée, car ce sont les formulations contenant les trois polymères que l'on retrouve dans les produits cosmétiques.

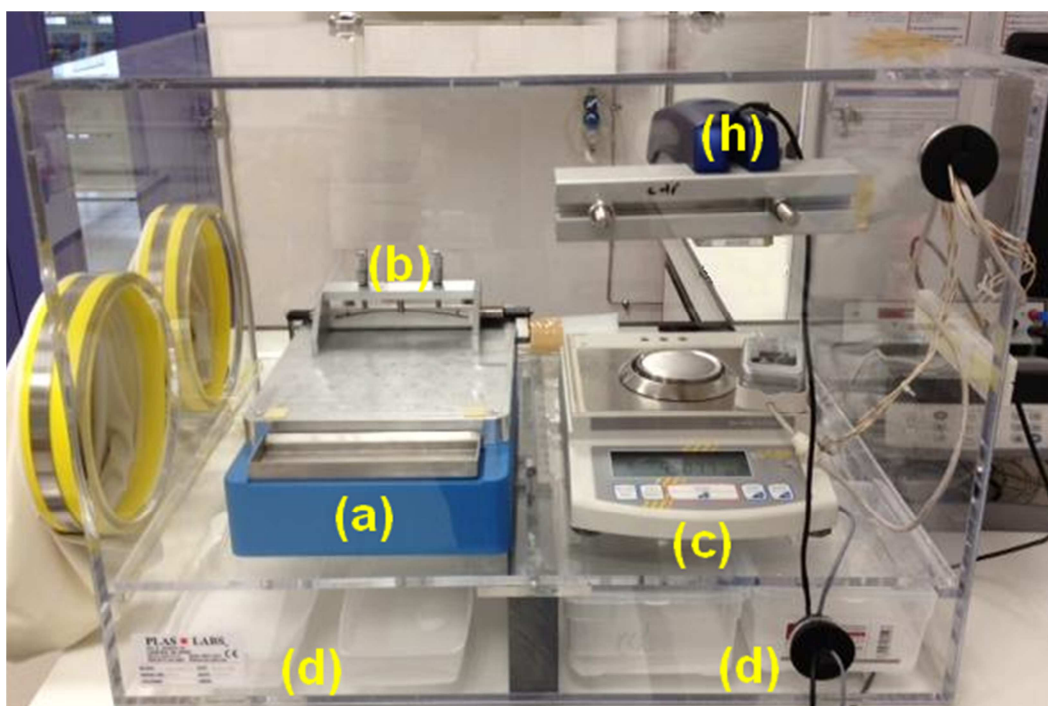
2.2. Dispositif expérimental d'étalement et de séchage

2.2.1 Description sommaire

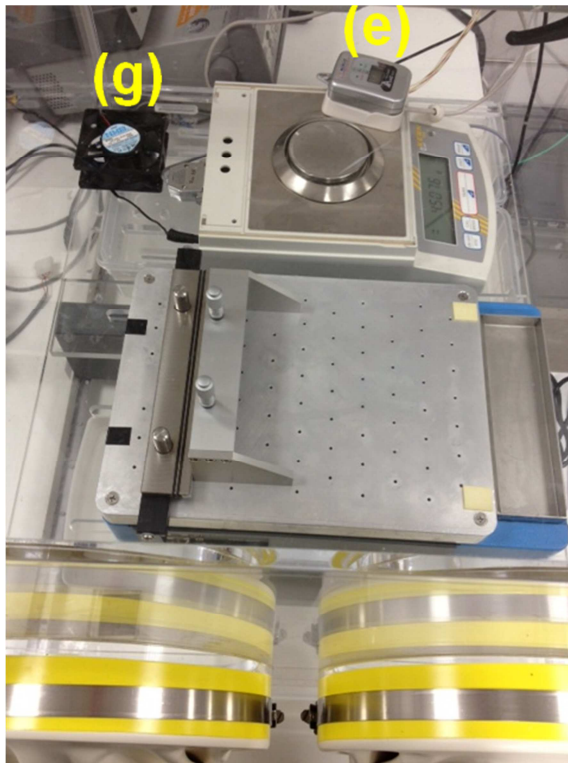
Nous avons sélectionné initialement trois méthodes d'étalement : le dip-coating, le spin-coating, et l'étaleur automatique. Les deux premières méthodes n'ont pas donné de bons résultats dans la mesure où certaines de nos formulations sont trop visqueuses, au final l'étaleur (Figure 17 (a)) a donc été retenu. Les avantages de ce mode d'étalement sont d'une part, qu'il permet de déposer toute formulation sous la forme de film quelle que soit sa viscosité, et d'autre part, qu'il reproduit le mode d'étalement d'un film sur la peau.

Notre étude exigeait de produire des films d'épaisseur définie sur des supports particuliers, puis d'analyser leur cinétique de séchage pour différentes valeurs des paramètres de séchage correctement contrôlés. Nos films étant relativement minces leur dynamique de séchage est courte, la moindre variation de température et d'humidité, et le moindre courant d'air vont rendre les séchages non reproductibles. Pour éviter ces instabilités, nous avons donc mis au point un système qui permet de réaliser les études de séchage de films *in situ*.

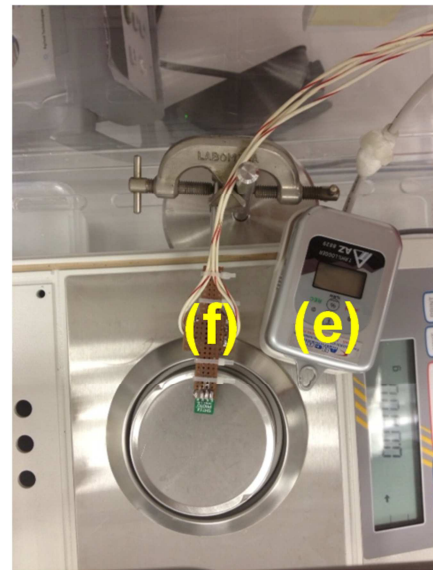
Nous avons donc utilisé une boîte hermétique en plexiglas (Figure 17) équipée de deux gants permettant de manipuler tout ce qui est placé à l'intérieur de celle-ci sans nécessité de l'ouvrir.



(1) Système vu de côté



(2) Système vu de haut



(3) Capteurs thermohygrométriques



Figure 17 : Photographies du système d'analyse de séchage in situ sous différentes vues.

Nous avons installé dans cette boîte :

- i) Un étaleur automatique BYK (Byko-Drive) (a) avec une lame à visse micrométrique (b) ;
- ii) Une balance gravimétrique KERN (modèle ABS) (c) ;
- iii) Des bacs contenant la solution saline saturée (d) ;
- iv) Un capteur thermo-hygrométrique AllCat Instruments (modèle 8829) (e) et un capteur thermo-hygrométrique miniature de surface (f) ;
- v) Un ventilateur (g) ;
- vi) Un Rhéolaser HORUS (h).

Toutes ces techniques de suivi du séchage peuvent fonctionner simultanément.

Cette boîte hermétique a été placée dans une salle climatisée permettant d'imposer une température constante aux solutions salines et à l'air environnant au sein de la boîte, car la pression de vapeur qui est liée à l'humidité relative, dépend de la température de la solution [15]. Cette salle a été privée d'une grande partie du rayonnement solaire pour éviter qu'il ap-

paraissent dans la boîte un effet de serre trop important. En effet, le plexiglas est transparent pour le visible et presque totalement opaque aux infrarouges émis par les corps présents dans la boîte [16].

L'étaleur automatique et la lame à visse micrométrique nous permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée, déposés à une vitesse constante de **10 mm. s⁻¹**.

La balance gravimétrique utilisée pour suivre la cinétique de séchage des films est précise au dixième de milligramme, avec une période des mesures de **5 s**.

Les solutions salines saturées permettent d'imposer une humidité relative constante et connue au sein de la boîte (annexe). Elles sont contenues dans des bacs, placées au fond de la boîte hermétique (Figure 17 (d)) et surplombées par un ventilateur (Figure 17 (g)) qui permet une homogénéisation plus rapide de l'air environnant, mais il ne fonctionne pas pendant la mesure.

Le thermo-hygromètre nous permet d'enregistrer toutes les **5 s** les valeurs de la température environnante **T_{ext}** et de l'humidité relative environnante **RH_{ext}**. Un autre thermo-hygromètre, miniature, a été installé juste au-dessus de la platine de la balance de manière à déterminer la température et l'activité chimique de l'eau à l'interface libre du film au cours du séchage.

Finalement, le Rhéolaser HORUS permet de caractériser Les propriétés viscoélastiques des matières molles (annexe). Cet appareil a été installé dans la boîte en fin d'étude, et les mesures obtenues sur les supports en verre n'ont pas donné encore de résultats facilement interprétables. Une analyse plus soutenue sur des supports spécifiques pourra être envisagée à la suite de cette étude.

Ainsi, grâce à ce système que nous avons mis en place, nous sommes en mesure de produire des films à diverses épaisseurs, en contrôlant les paramètres humidité de l'air et température, puis d'étudier *in situ* leurs cinétiques de séchage immédiatement après l'étalement.

2.2.2. Régulation de l'humidité ambiante

Pour imposer une humidité environnante dans la boîte, nous avons utilisé des solutions salines aqueuses saturées [17] [32] [33] [34]. En effet, ces solutions saturées ont l'avantage de présenter une fraction massique en soluté constante et maximale. L'activité chimique de l'eau dans cette solution saturée atteint donc une valeur qui reste **constante** [18] [36] [37]. A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau dans la solution saline saturée et dans la phase vapeur sont égaux, donc leurs activités chimiques le sont aussi. Par conséquent, la solution

saline saturée impose l'activité chimique de la vapeur d'eau dans la boîte. En considérant la vapeur d'eau comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$a_w = \frac{p^{vap}}{P_{sat}^{vap}(T)} = \frac{RH_{ext}}{100} \quad (1)$$

avec a_w l'activité chimique de l'eau ; P^{vap} et P_{sat}^{vap} respectivement la pression partielle de vapeur d'eau dans l'environnement et la pression de vapeur d'eau saturante ; et T la température de la solution.

A chaque solution saline saturée correspond donc une humidité relative connue imposée dans l'enceinte. Nos solutions salines ont été réalisées à partir d'eau déionisée et d'un sel, choisi en fonction de l'humidité relative qu'il impose.

La surface d'échange de solution saline est imposée par les dimensions de la boîte. Pour chaque solution saline, le temps d'homogénéisation correspondant peut être ainsi calculé en considérant seulement la diffusion sous convection naturelle. Ce calcul nous donne un ordre de grandeur du temps à attendre avant homogénéisation, sachant qu'il est en réalité plus court puisque nous utilisons un ventilateur (convection forcée). Par exemple pour une humidité relative initiale de $RH_{ext}=43\%$, le temps d'homogénéisation pour atteindre 86% est de 424 s (voir le calcul détaillé en annexe).

Les composés ioniques utilisés pour réaliser les solutions salines saturées ont été choisis sur une gamme de 0 à 98% (Tableau 5).

Composés ioniques		RH_{ext} (%) à 25 °C
Pentaoxyde de diphosphore	P_2O_5	< 0,1
Chlorure de lithium	LiCl	11
Chlorure de magnésium	$MgCl_2$	33
Carbonate de potassium	K_2CO_3	43
Nitrite de sodium	$NaNO_2$	65
Chlorure de sodium	NaCl	75
Chlorure de potassium	KCl	84
Sulfate de cuivre	$CuSO_4$	98

Tableau 5 : Présentation des sels utilisés lors de notre étude.

Il nous est donc possible avec cette méthode de régler l'humidité relative au sein de la boîte pour nos séchages de films, avec une précision de ± 5 %.

2.2.3. Protocole expérimental

Une fois l'humidité choisie maintenue constante au sein de la boîte, l'étude peut commencer. Un support préalablement nettoyé à l'eau savonneuse, à l'acétone puis à l'éthanol, est placé sur la surface de l'étaleur. La lame à visse micrométrique est réglée pour l'épaisseur de film désirée. Une goutte de formulation est prélevée et déposée à une extrémité du support sur toute sa largeur pour une surface de film de 11 cm², l'étalement est ensuite amorcé. Une fois le film réalisé, l'ensemble support/film est placé sur la platine de la balance préalablement tarée, sous le capteur thermo-hygrométrique miniature. L'étude de la cinétique démarre automatiquement : l'activité chimique de l'eau du film et sa température à l'interface film/environnement, ainsi que l'humidité relative et la température environnantes, sont enregistrées toutes les **5 s**.

A titre indicatif, un film d'une épaisseur d'environ 50 μm placé à une humidité relative de 43%, mettra en moyenne 3000 s pour s'équilibrer avec l'environnement.

2.3. Influence des paramètres extérieurs sur le séchage

Toutes les mesures de cinétique et de taux de séchage ont été filtrées afin de faire apparaître clairement les informations qu'elles contiennent. La Figure 18 montre l'allure typique des courbes obtenues après filtrage pour un film F16 pris comme exemple.

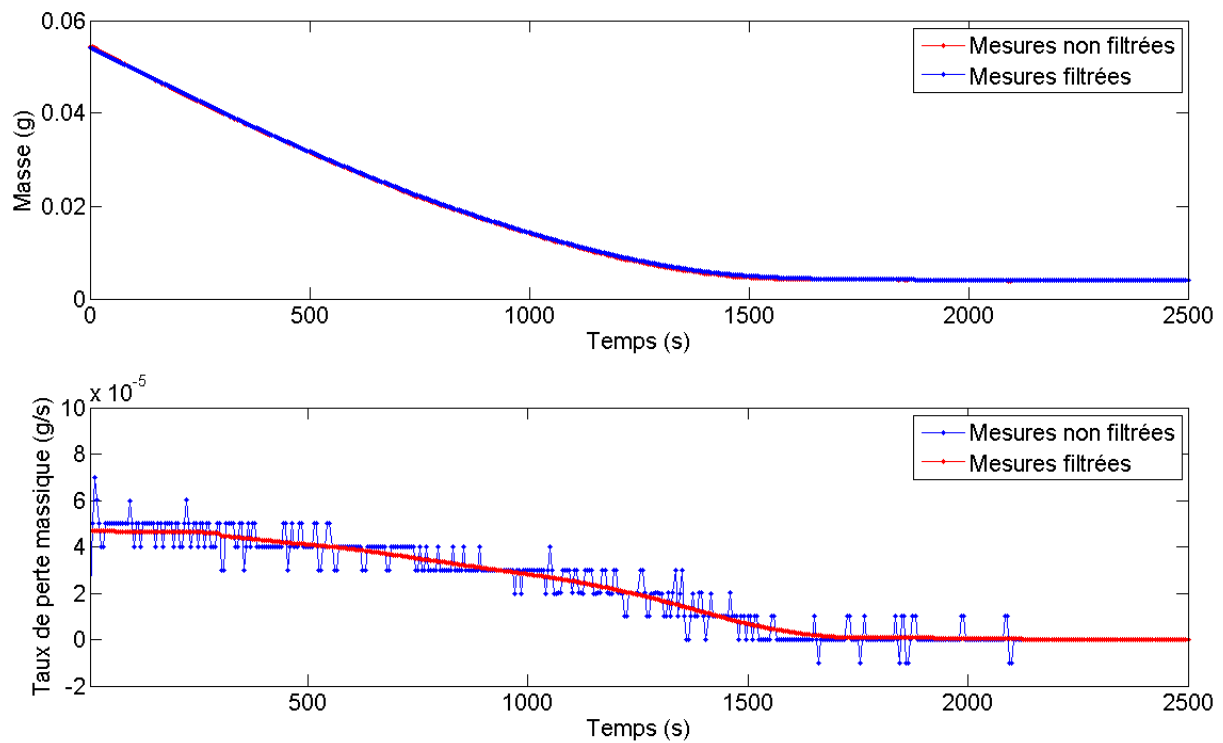


Figure 18 : Représentation des courbes de la cinétique (en haut) et du taux de séchage $\frac{dm}{dt}$ (en bas) avec et sans filtrage.

2.3.1. L'humidité relative environnante

L'humidité relative RH_{ext} représente la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air environnant avant saturation, elle est définie par la relation (1).

Pour $RH_{\text{ext}} = 0\%$ il n'y a pas de vapeur d'eau dans l'air, et pour $RH_{\text{ext}} = 100\%$ l'air est saturée de vapeur d'eau et commence à se condenser, on atteint le point de rosée.

Les films sont séchés à différentes humidités relatives sachant que l'incertitude sur la mesure de RH_{ext} par le thermohygromètre utilisé est de $\pm 5\%$.

La Figure 4 nous permet de comparer les résultats expérimentaux obtenus pour deux films F16 séchés à différentes RH_{ext} et d'évaluer l'impact de RH_{ext} sur les taux de pertes massiques.

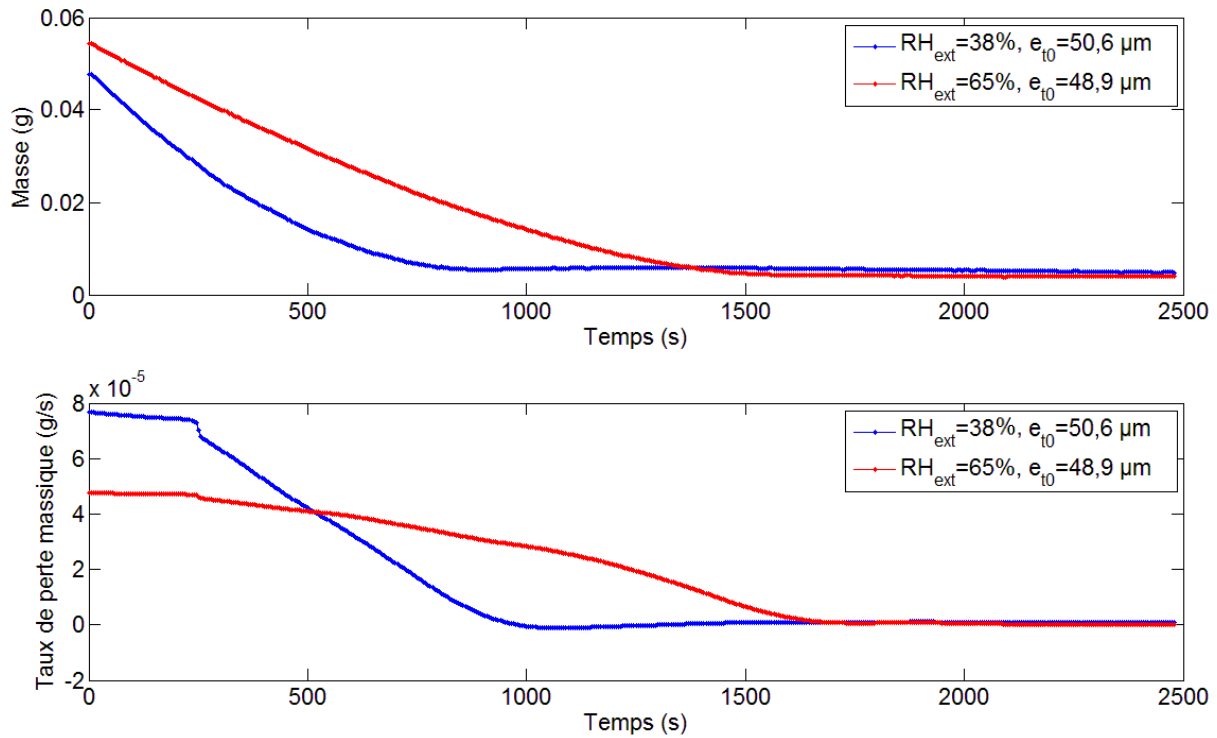


Figure 19 : Evolution de la cinétique (en haut) et du taux de séchage (en bas) de films F16 pour différentes RH_{ext} .

Comme on peut s'y attendre, nous constatons que le taux de séchage est d'autant plus important que RH_{ext} est faible, le film séchera donc d'autant plus rapidement. D'après la Figure 4,

le lien entre le taux et RH_{ext} est défini comme suit : $\frac{100-38,6}{100-65} = \frac{5}{3}$.

Notons une légère remontée de la courbe proche de 1300 s, que l'on détaillera plus loin.

2.3.2. Rôle de la température extérieure

La température a volontairement été fixée dans toutes les expériences à 25 °C à l'aide d'une climatisation installée dans la salle d'expérience. Nous prévoyons d'équiper la boîte d'un dispositif de régulation de la température à l'aide d'un serpentín enveloppant la boîte, et relié à un bain thermostaté.

D'autre part, un modèle de séchage (chapitre 3) devrait permettre au moins de manière numérique de simuler l'influence de la température.

2.4. Comportement au sein du film

2.4.1. Nature du séchage

Durant le séchage d'un film aqueux polymérique, l'évaporation du solvant à l'interface film/environnement extérieur provoque une baisse de la température et de la concentration en solvant à l'interface. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, ces effets peuvent engendrer des instabilités thermoconvectives et solutales selon la composition du film [19] [20] [21], selon son épaisseur [22] et sa température [5]. Nous allons modifier certains de ces paramètres pour nos films et étudier leurs influences sur la cinétique de séchage.

En général l'aspect final de nos films secs ne dévoile qu'une très faible concentration de soluté vers les bords du film, effet connu sous le nom de « Coffee Ring » [9], dû à un écoulement capillaire de solution vers les bords où l'évaporation est plus rapide que dans le reste du film. Une étude a montré que ce phénomène peut être contré si l'effet Marangoni, dû à des gradients de tensions superficielles engendrés par la chaleur latente de vaporisation, est contrôlé (en supprimant tout surfactant, ou en modifiant le gradient de température au sein du liquide) [23], ou encore, si le film est relativement visqueux. Nos films ont une viscosité suffisamment élevée pour s'opposer à cet écoulement (Tableau 4), excepté les formulations F9 et F19 mais aucun dépôt n'est observé sur les bords des films correspondants. On pourrait alors penser que ces films sont le siège d'écoulements de type Marangoni en divers endroits de leur surface, ce qui permettrait d'éviter ce dépôt de soluté vers les bords du film [23]. Ou bien encore, que leur viscosité reste néanmoins suffisamment élevée pour empêcher ces écoulements. Afin de répondre à ces questions, le nombre de Reynolds Re a été déterminé. Il est défini comme suit :

$$Re = \frac{\rho UL}{\eta} \quad [24] \quad (2)$$

avec U et L respectivement la vitesse (déterminée à partir de l'évolution du taux de perte $\frac{dm}{dt}$ et de la masse volumique) et la taille caractéristiques de l'écoulement, ρ la masse volumique et η la viscosité dynamique du fluide.

Ce nombre permet de déterminer la nature d'un écoulement, s'il est inférieur à l'unité alors la viscosité est suffisamment forte pour contrer les écoulements hydrodynamiques. Les résultats obtenus concernent le début du séchage, puisque nous ne connaissons la viscosité des films qu'à cet instant (Tableau 6). La viscosité des films augmentant au cours du temps, on peut donc conclure que le nombre de Reynolds diminue avec le temps. Ainsi, nous constatons que

le nombre Re de chaque film est bien inférieur à l'unité au cours du séchage, même pour les films les plus fluides F9 et F19. On en conclut que la viscosité s'oppose à l'écoulement durant tout le séchage de nos films.

Films	F1	F5	F9	F16	F17	F18	F19
Re	10^{-10}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-9}	10^{-11}	10^{-9}

Tableau 6 : Ordre de grandeur du nombre de Reynolds des films étudiés pour une plage d'épaisseur allant de 10 à 55 μm .

Avant de débiter l'analyse détaillée des courbes de séchage, il est intéressant de repérer des comportements communs. La courbe retraçant l'évolution de masse en fonction du temps peut être décomposée en trois parties successives :

- La première ayant présente un taux de perte constant. La quantité d'eau étant importante à ce stade (96,4%), cela signifie que le film a la même cinétique que celle d'un film d'eau pure de même épaisseur initiale. Le séchage est alors entièrement contrôlé par l'évaporation de l'eau en surface, la diffusion au sein du film n'intervient pas.
- La deuxième partie présente un taux de perte qui chute progressivement mais reste relativement linéaire dans le temps, jusqu'à s'approcher de l'équilibre. La variation de masse s'écarte petit à petit de celle d'un film d'eau pure, dû à l'entrée en action du polymère. Il se densifie en séchant, rend la circulation des molécules d'eau de plus en plus difficile, ce qui va créer une diffusion. Cette partie n'est plus contrôlée uniquement par l'évaporation de l'eau en surface mais aussi par la diffusion au sein du film.
- La troisième partie présente un taux de perte nul, elle représente le film en équilibre avec l'extérieur.

Les trois parties sont bien distinctes dans la Figure 20 qui illustre le séchage du film polymérique (bleu). Le film d'eau pure est réalisé sur papier buvard, puisque déposée sur du verre l'eau se rétracterait en goutte. On a choisi de déposer une masse d'eau sur buvard telle que son épaisseur initiale soit égale à celle du film. Ces deux films ont séché alors dans les mêmes conditions.

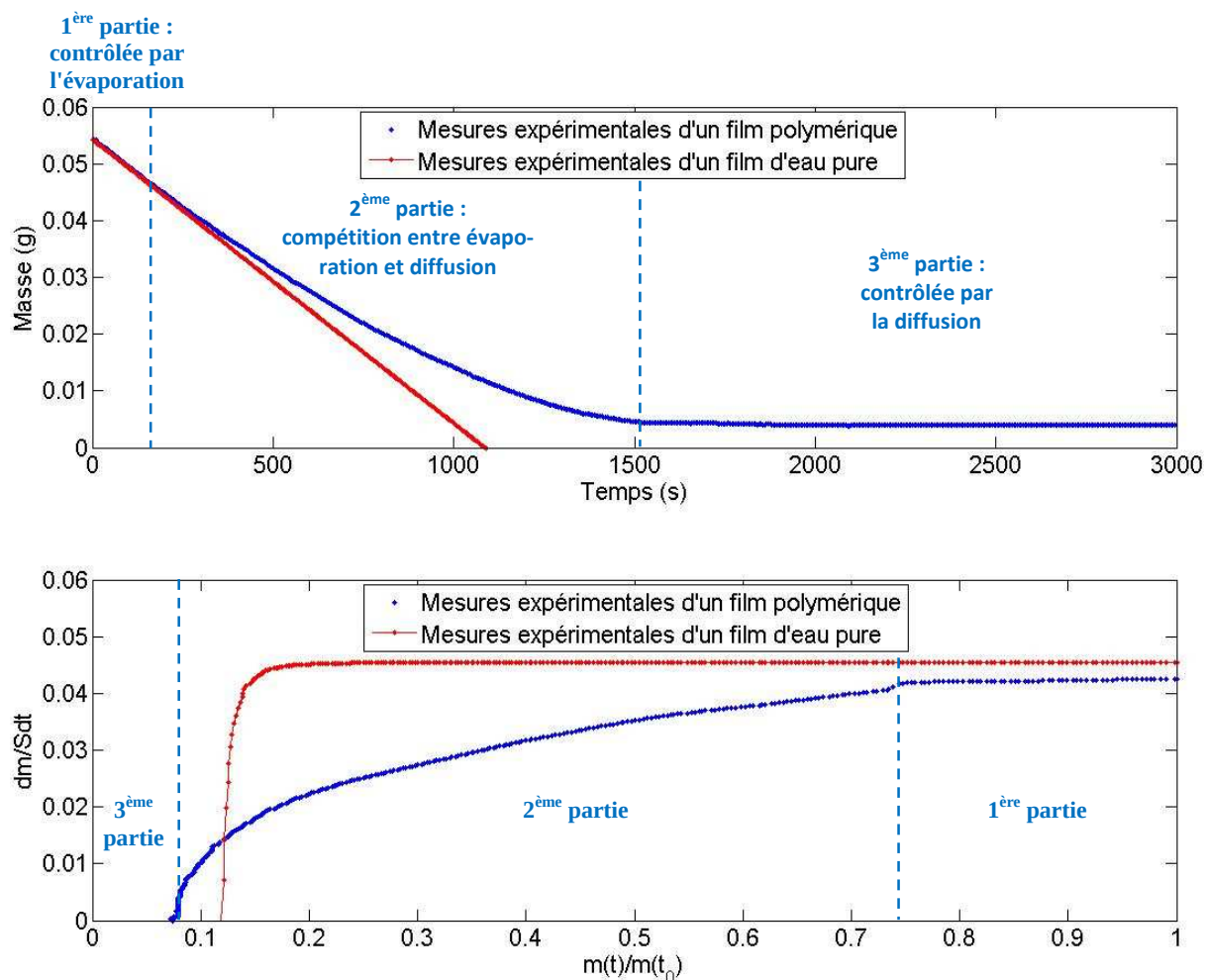


Figure 20 : Représentations de la courbe expérimentale type et du taux de perte surfacique d'un film F16 (bleu) et d'un film d'eau pure (rouge).

L'allure de cette courbe s'explique par les phénomènes se produisant au sein du film. Au début du séchage, la quantité d'eau dans le film étant relativement importante (~96,4%), le séchage est contrôlé exclusivement par l'évaporation de l'eau à la surface libre : c'est la raison pour laquelle la partie de la courbe est similaire à celle de l'évaporation d'un film d'eau pure. A ce stade, c'est l'évaporation qui contrôle le séchage et l'activité chimique de l'eau à l'interface est proche de 1.

Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, la concentration en polymère à l'interface augmente, la diffusion s'installe. L'activité chimique de l'eau à l'interface libre diminue. Nous montrerons dans le chapitre 3 que le coefficient de diffusion de l'eau à travers la matrice polymérique diminue aussi quand l'activité diminue. La densification de la matrice rend difficile la diffusion de l'eau à travers le film et par conséquent le coefficient de diffusion diminue en surface au fur et à mesure de l'évaporation. La perte en eau n'est plus seulement contrôlée par

l'évaporation puisque l'eau alimente plus difficilement l'interface. On peut donc considérer à ce stade qu'il y a une compétition entre l'évaporation et la diffusion.

La troisième partie du séchage est entièrement contrôlée par la diffusion de l'eau à travers la matrice polymérique qui s'est densifiée. Le film a quasiment atteint son épaisseur finale.

Le scénario évapo-diffusif que nous venons de décrire n'est pas le seul envisageable. Il est fréquent d'observer par exemple la formation d'une peau à la surface libre qui arrête complètement le séchage. On peut prédire qualitativement quel sera le scénario retenu en calculant le nombre de Péclet Pe du système défini par :

$$Pe = \frac{t_D}{t_C} = \frac{UL}{D_m} \quad (3)$$

avec t_D et t_C : respectivement, les temps caractéristiques de diffusion et de convection massiques ; U : la vitesse d'écoulement (m/s), ici plus précisément la vitesse de déplacement de l'interface que l'on peut définir à partir du taux de séchage ; L : une longueur caractéristique du système, ici l'épaisseur du film ; D_m : le coefficient de diffusion mutuelle.

Si Pe est inférieur à l'unité alors la diffusion prédomine sur la convection massique, il n'y a pas d'accumulation de matière notable à l'interface, il ne se forme pas de peau. Le scénario évapo-diffusif est le plus probable. A l'inverse, si Pe est supérieur à l'unité, ce que l'on peut rencontrer pour un taux de séchage élevé et une diffusion difficile, il peut y avoir accumulation de matière à l'interface et une peau peut s'y former.

Nous avons calculé le nombre de Péclet pour chaque film, au début et à la fin du séchage. Nous avons pris les valeurs des coefficients de diffusion au début du séchage puis à l'équilibre, déterminées au chapitre 3. Le coefficient intermédiaire est hypothétique, une moyenne entre les deux coefficients aux limites.

Les résultats obtenus pour le même film F16 de la Figure 20 est exposé Tableau 7 ci-dessous.

Temps (s)	Vitesse d'écoulement U (m/s)	Coefficient de diffusion D_m (m ² /s)	Pe
0-140	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$
740	$2,6 \cdot 10^{-8}$	10^{-12}	$6,8 \cdot 10^{-1}$
1340	$0,9 \cdot 10^{-8}$	10^{-15}	20,8

Tableau 7 : Calcul du nombre de Péclet pour le film F16 au début du séchage, à mi-parcours et proche de l'équilibre (incertitudes de $\pm 10^{-5}$).

Nous pouvons supposer que la diffusion domine le début du séchage ($Pe < 1$), puis une accumulation de matière va se former en surface au cours de la deuxième partie, pour enfin ne former plus qu'une peau à l'équilibre ($Pe > 1$). Cette conclusion est valable pour tous nos films.

2.4.2. Influence des matières premières

Sur la cinétique de séchage

Il est évidemment nécessaire de connaître le rôle de chaque polymère seul avant d'étudier les mélanges des trois polymères utilisés. Les formulations F1, F5, F9 ne contiennent qu'un seul des trois polymères, les films qui en résultent ont donc été étudiés. Si l'on compare les cinétiques de séchage de ces trois films dans les mêmes conditions (Figure 21), le film F9 se distingue par son allure bien particulière, il est composé de quatre parties et non de trois. Il sera analysé en détails dans la partie 2.5.4. Les formulations F1 et F5 contiennent chacune un polymère différent mais de la famille des polysaccharides, ce qui pourrait expliquer leurs comportements semblables comparés à celui de F9.

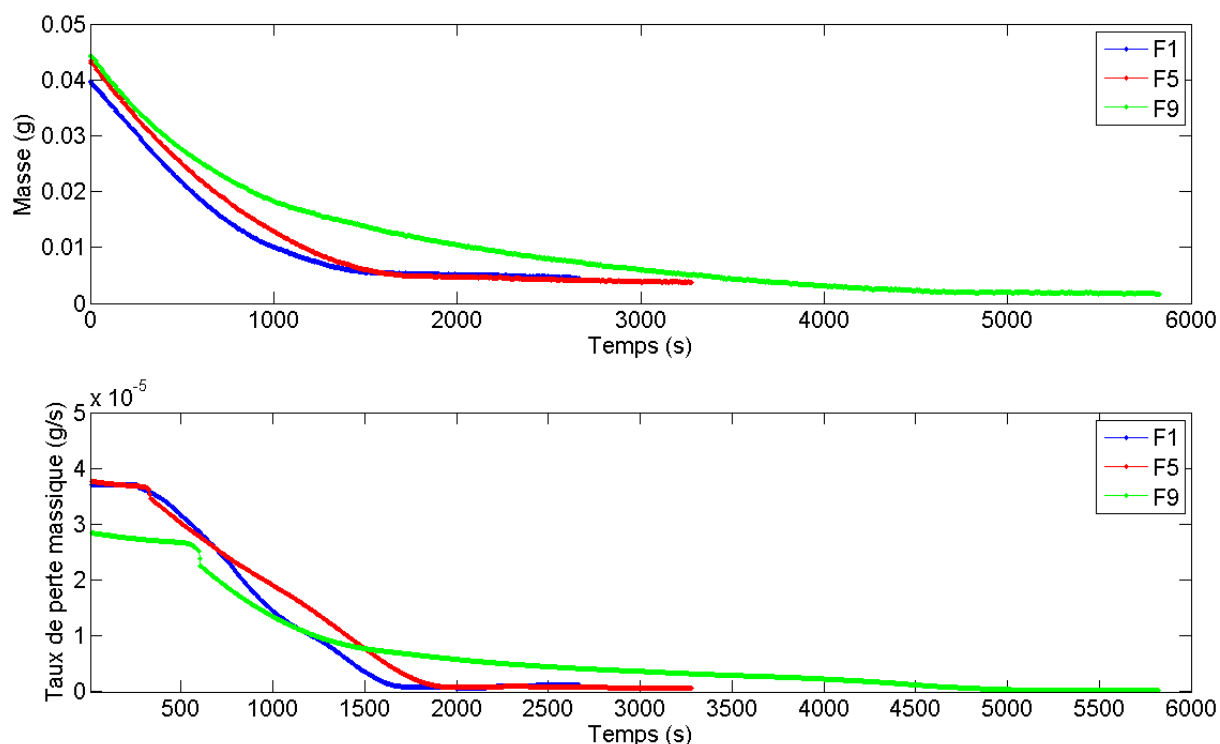


Figure 21 : Séchage des films F1, F5 et F9 à $RH_{ext}=43\%$ et $T_{ext}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur verre.

Le rôle du conservateur antimicrobien, le phénoxyéthanol a lui aussi été étudié. Ces formulations ont donc été réalisées sans conservateur, et déposées sous la forme de films. Il s'est

avéré qu'à cette échelle d'observation, son absence ne semble pas modifier l'évolution de la masse des films au cours du temps.

Sur l'activité chimique de l'eau

Une analyse d'activité chimique en fonction de la fraction massique en soluté a été réalisée (mesureur Rotronic, voir annexe) nous apportant des résultats sur le rôle de nos constituants à cette échelle d'observation.

En effet, l'étude de l'activité chimique a_w des trois formulations en fonction de la fraction massique en soluté a révélé des différences avec et sans conservateur. D'après les résultats obtenus Figure 22, on observe tout d'abord que les allures des courbes des formulations eau/polymère sont semblables ; on peut remarquer pour les trois films que a_w est constante jusqu'aux environs de 0,45% de polymère ce qui signifie qu'ils s'évaporent de manière constante jusqu'à cette valeur. Nous pouvons donc corréler ces résultats avec les courbes de masses (Figure 21). On peut noter que le film F9 va s'évaporer davantage que les deux autres, a_w est constante jusqu'aux environs de 0,55%, le film sec contient donc bien moins d'eau que ceux de F1 et F5.

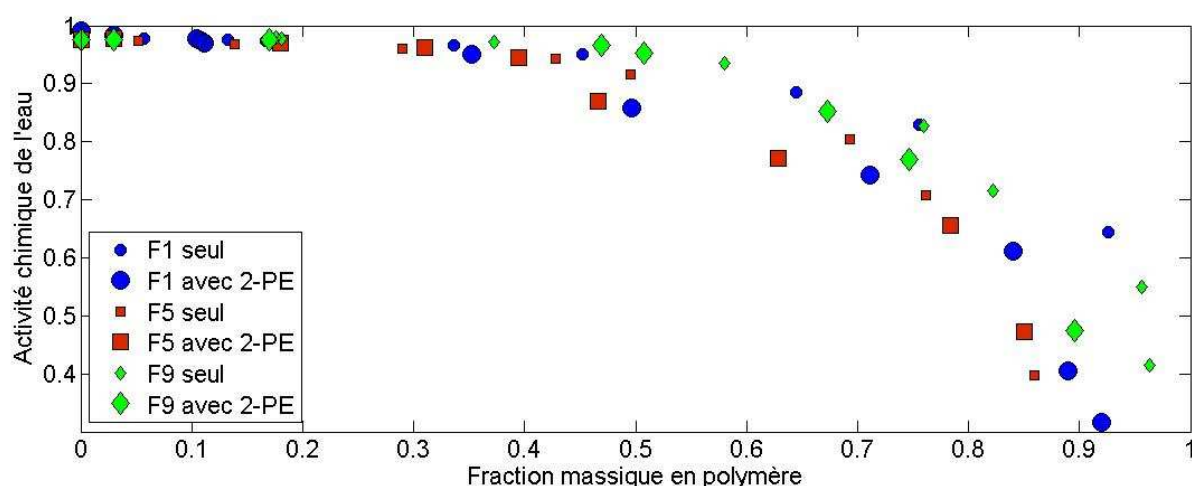


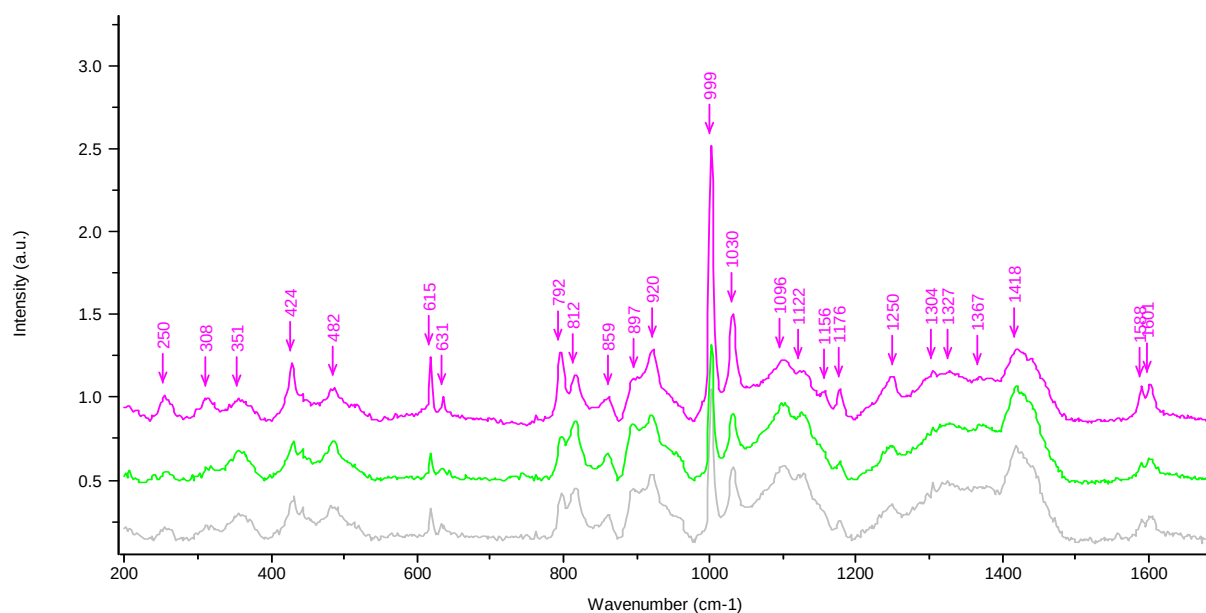
Figure 22 : Comparaison de l'activité chimique de l'eau des formulations ne contenant qu'un seul polymère, à la température des formulations de 25 °C.

Quant au conservateur, sa présence dans les formulations fait chuter plus rapidement l'activité, et ce, pour les trois formulations même si encore une fois F9 se distingue, l'impact sur lui est moins fort. Le conservateur semble donc avoir un rôle sur la rétention d'eau des solutions visqueuses uniquement (soit F1 et F5).

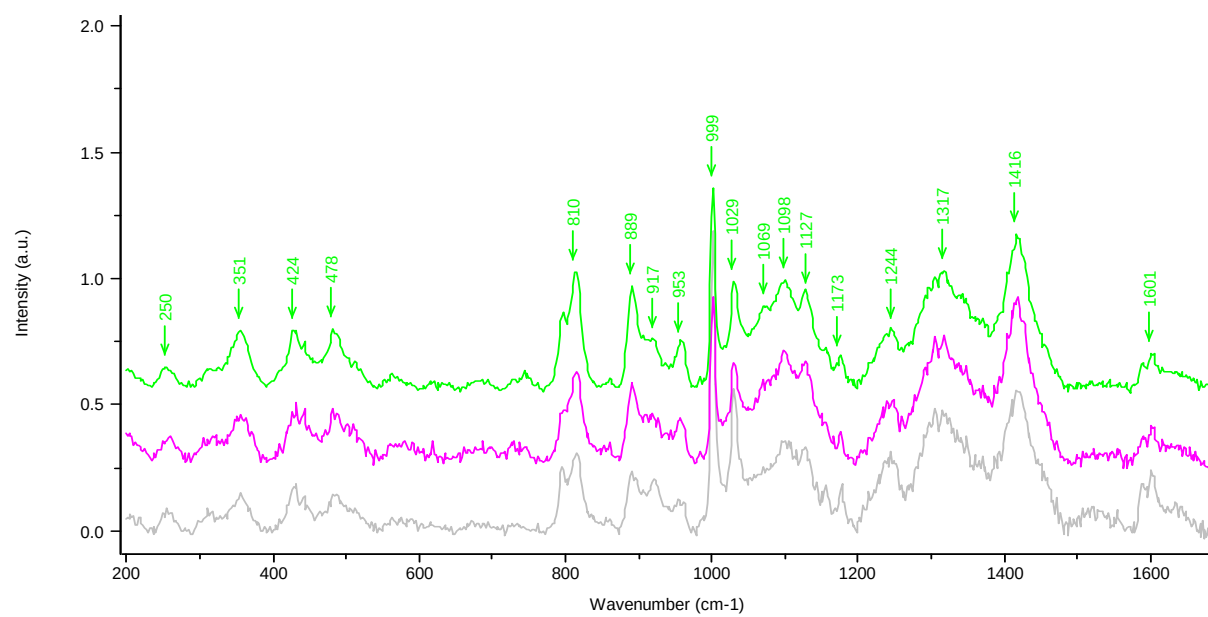
La raison pourrait provenir de l'effet stérique des polymères à longues chaînes sur lesquelles sont fixées des molécules de conservateur et qui pourraient former une barrière plus imperméable que les polymères seuls. Ou encore, ses liaisons avec l'eau au sein des films.

Sur les films à l'équilibre

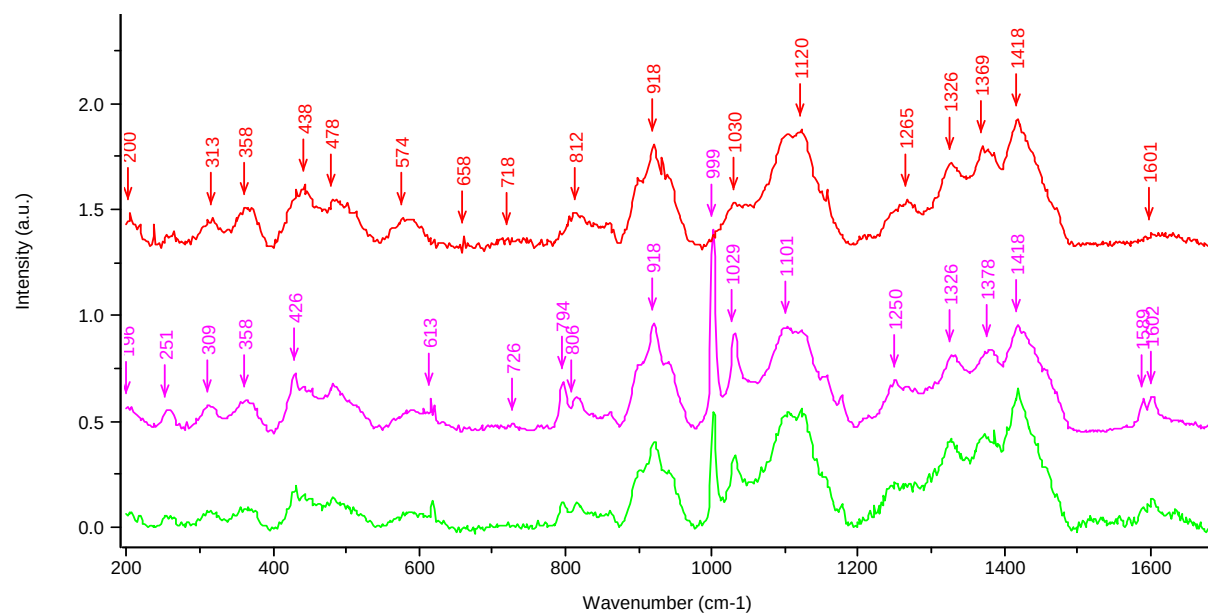
Nous avons cherché quel était l'état final de nos films en ce qui concerne l'organisation de leurs constituants, à savoir s'ils présentent une bonne homogénéité de composition à l'état sec, ou à l'inverse s'il y a eu une ségrégation des polymères durant le séchage. Nous avons utilisé pour cela un spectroscope Raman SERS (voir annexe) qui a permis l'analyse de nos films secs en différents endroits, les résultats pour les films F16, F17, F18 et F19 sont exposés Figure 23.



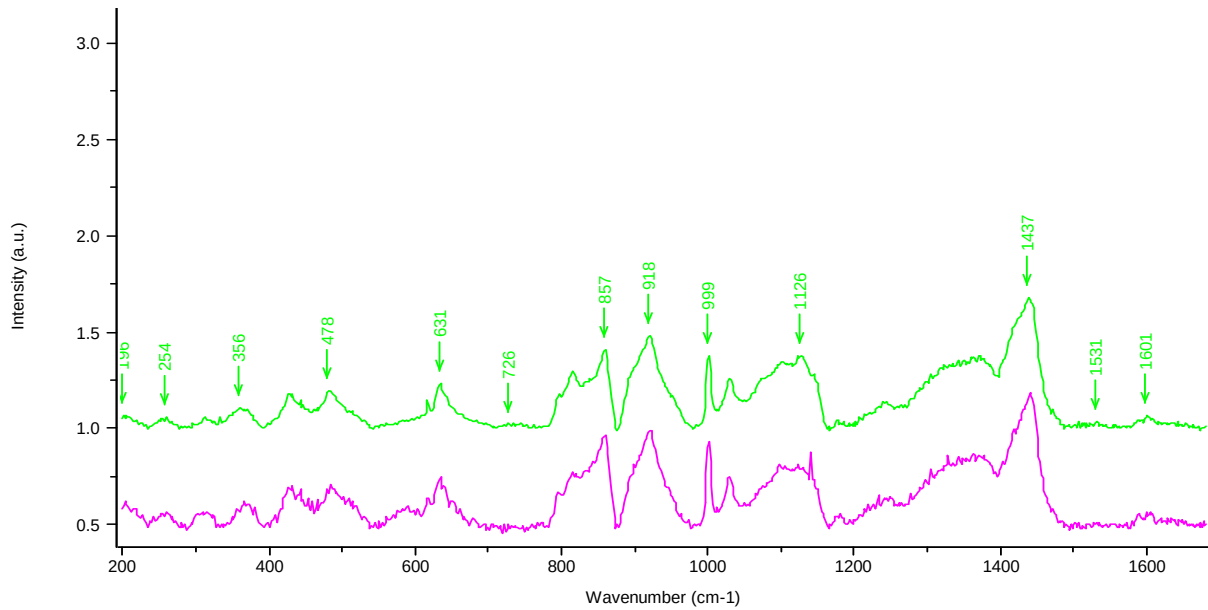
(a) Film F16



(b) Film F17



(c) Film F18



(d) Film F19

Figure 23 : Spectres Raman SERS réalisés en différents endroits de la surface des films secs contenant trois polymères.

Pour F16, F17 et F19, on constate que les 3 spectres ont des pics identiques, hormis les différences d'intensité, ce qui signifie que la composition du film semble homogène en tous points. En revanche, le film F18 a révélé des spectres non identiques en tous points. On remarque notamment un pic manquant sur le spectre rouge au nombre d'onde 1000 cm^{-1} Figure 23 (d), comparé aux deux autres spectres, on peut donc penser que la composition n'est pas la même en ces trois endroits du film. Il y aura une ségrégation des polymères.

Cette technique nous permet donc de conclure qu'une ségrégation de polymères est présente sur un de nos films secs, les autres résultats ne permettent cependant pas d'être catégorique sur leurs homogénéités de composition.

Une analyse Raman plus poussée à l'aide de trois fluorophores ayant une affinité avec un seul des trois polymères a été envisagée, mais le manque de temps ne nous a pas permis de la réaliser, elle permettrait de suivre l'évolution des polymères au cours du séchage des films.

2.4.3. Rôle de l'épaisseur déposée

L'épaisseur de film déposé peut avoir un impact sur diverses de ses propriétés [25] [26] et sur sa structure [22]. Nous allons étudier ici son rôle sur la cinétique de séchage de nos films.

Les courbes des Figure 24 et Figure 25 représentent le séchage des films F5 et F16 où seule l'épaisseur initiale d'étalement e_{t0} varie.

Pour chaque film, on remarque : la première partie du séchage où le taux est constant.

Les deuxièmes parties sont linéaires et de pentes relativement semblables, la différence sera la longueur de cette phase qui est d'autant plus lente que l'épaisseur initiale e_{t0} est élevée. Les troisièmes correspondent à un taux nul, c'est-à-dire à l'arrêt de l'évaporation, le film se trouve en équilibre avec l'extérieur.

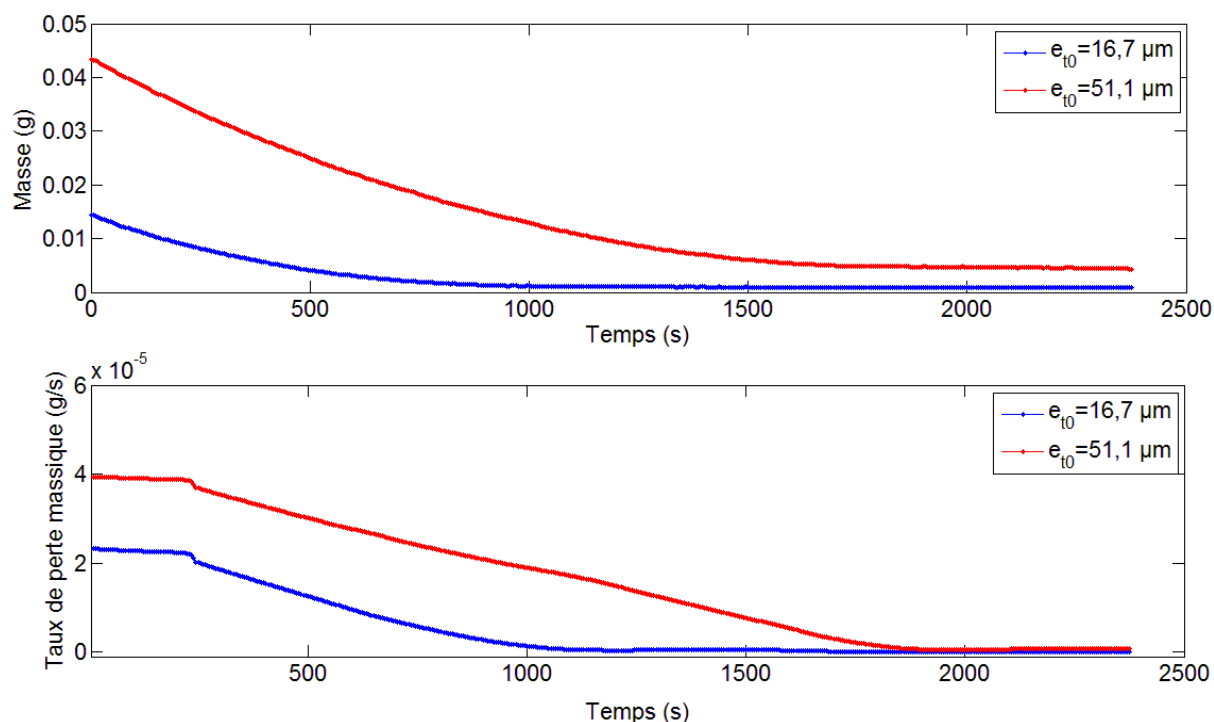


Figure 24 : Séchage de films F5 à différentes épaisseurs initiales (incertitudes $\pm 0,1 \mu\text{m}$).

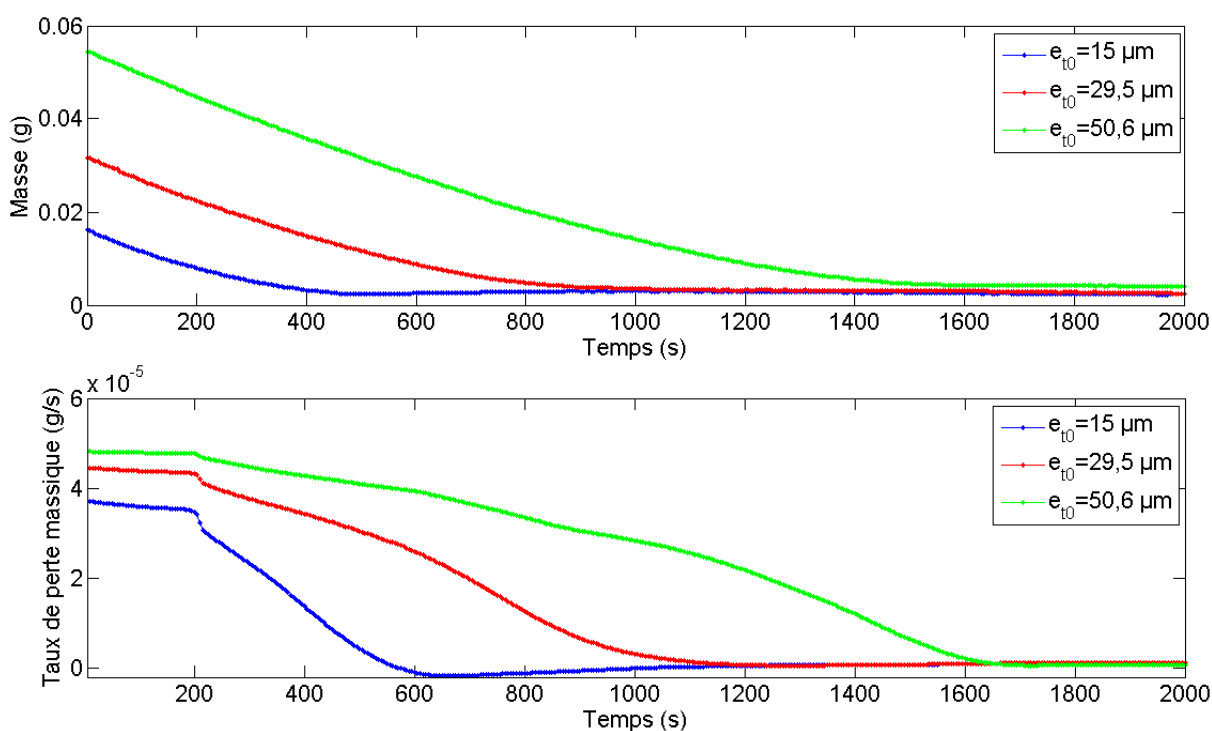


Figure 25: Séchage de films F16 à différentes épaisseurs initiales.

Ainsi, nous avons constaté que l'épaisseur initiale de film déposée a un rôle conséquent sur la vitesse de séchage : plus elle est importante, plus l'action du polymère sera longue, et donc plus le film séchera lentement. Autrement dit, la force d'action du polymère sur la rétention d'eau au sein du film semble liée à l'épaisseur initiale déposée. Ces conclusions sont valables quelle que soit la valeur de l'humidité relative environnante.

2.4.4. Regonflement

Certains films polymériques ont la faculté de s'hydrater lorsqu'ils sont plongés dans l'eau [27] [28], tels que les superabsorbants comme le polyacrylate de sodium (employé par exemple sous forme de billes molles que l'on trouve dans les vases pour alimenter les fleurs en eau), ces polymères ont la propriété d'absorber de l'eau sans se solubiliser. Mais certains polymères peuvent aussi absorber de l'eau sous forme vapeur [29] [30].

Cette propriété provient principalement de la nature hydrophile des polymères, mais est aussi conditionnée par d'autres paramètres telle que la réticulation du réseau polymérique [31].

Lors du séchage de nos sept films étudiés, une prise de masse peut être observée lorsqu'ils ont quasiment atteint leur équilibre avec l'environnement extérieur. On peut déjà exclure la composition chimique de la formulation comme responsable de ce regonflement, puisqu'il apparaît quelle que soit cette composition. Un exemple de ce regonflement massif est observé sur les courbes représentées Figure 26.

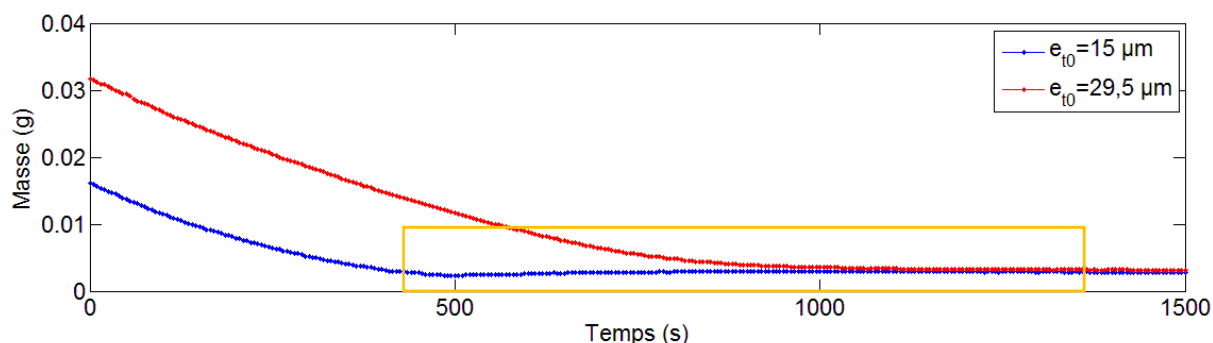


Figure 26: Séchage de films F16 présentant une prise de masse.

Dans un premier temps et dans l'hypothèse où le regonflement pourrait provenir d'une réaction chimique se produisant au sein du film, une analyse par spectroscopie infrarouge ATR-Ge (technique détaillée en annexe) a été réalisée sur le film F5 : d'une part, après dépôt (F5_t0) et d'autre part, une fois sur le film considéré sec (F5_tf), ainsi que sur ses différents constituants (Figure 27). Le spectre d'émission se situe entre $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

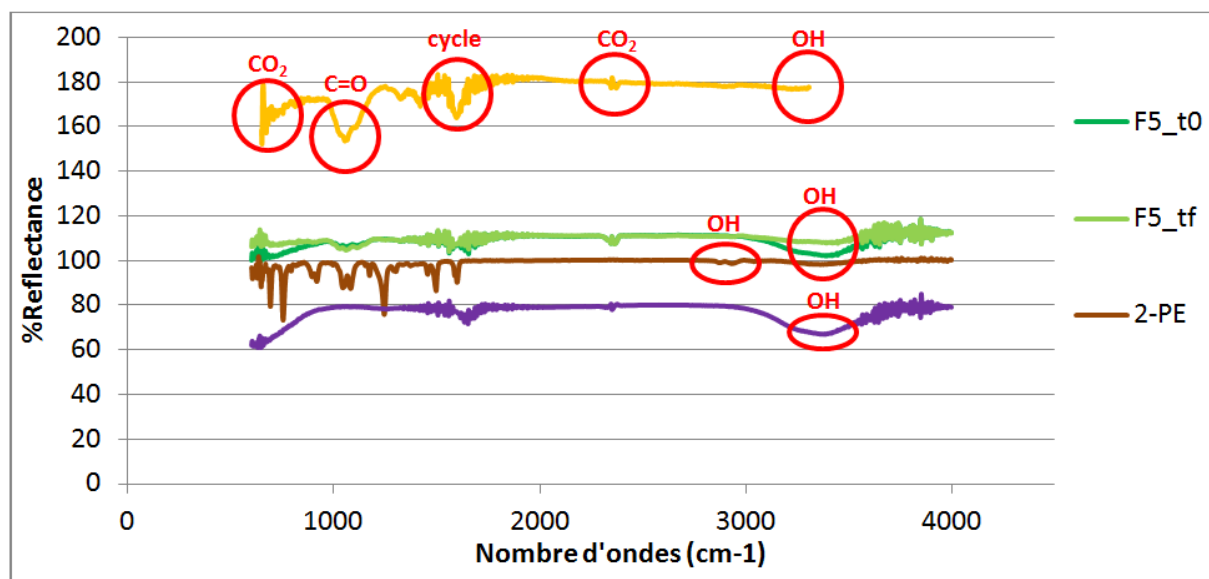


Figure 27 : Spectroscopie FTIR sur les films F5; F5_t0 représente le film juste après dépôt, F5_tf le film considéré sec.

Signalons l'absence de nouveau pic sur les spectres de F5_t0 et F5_tf. La diminution des pics à 600 et 3400 cm^{-1} sur F5_tf démontre uniquement qu'une quantité d'eau a disparu par rapport à F5_t0. Ce qui démontre que dans ces conditions expérimentales aucune réaction chimique, ne se produit durant la formulation, ni durant le séchage.

Ainsi, un autre phénomène se produit au sein du film permettant une prise de masse des films dans la phase finale du séchage.

En admettant que ce regonflement massif soit une absorption de vapeur d'eau, puisqu'aucune autre substance ne peut être absorbée dans la boîte, le capteur thermohygrométrique miniature placé au plus près des films pourrait permettre d'observer un changement de l'évolution de l'activité chimique de la vapeur d'eau à l'interface (soit RH_{int}). En effet RH_{int} devrait diminuer et devenir inférieure à RH_{ext} lors de ce regonflement, mais cette prise de masse en eau semble trop faible pour perturber le capteur.

Un regonflement n'est possible que si le potentiel chimique de l'eau du film est inférieur à celui de la vapeur d'eau environnante, ce qui est l'inverse lors du séchage. Il y a donc un changement au moment où le film s'approche de son état d'équilibre, ces deux potentiels quasiment égaux vont alors s'éloigner et favoriser un regonflement.

Différents paramètres peuvent impacter cette absorption de vapeur d'eau [32]. On pourrait tout d'abord penser qu'une variation de l'humidité et de la température extérieures s'est produite pendant le séchage et serait à l'origine de ce regonflement, or il a aussi été observé lorsque ces deux valeurs étaient constantes pour une certaine épaisseur initiale. Signalons que

l'augmentation d'humidité environnante intensifie la prise de masse (Figure 28, courbe bleue). Ces résultats ont été observés pour tous nos films.

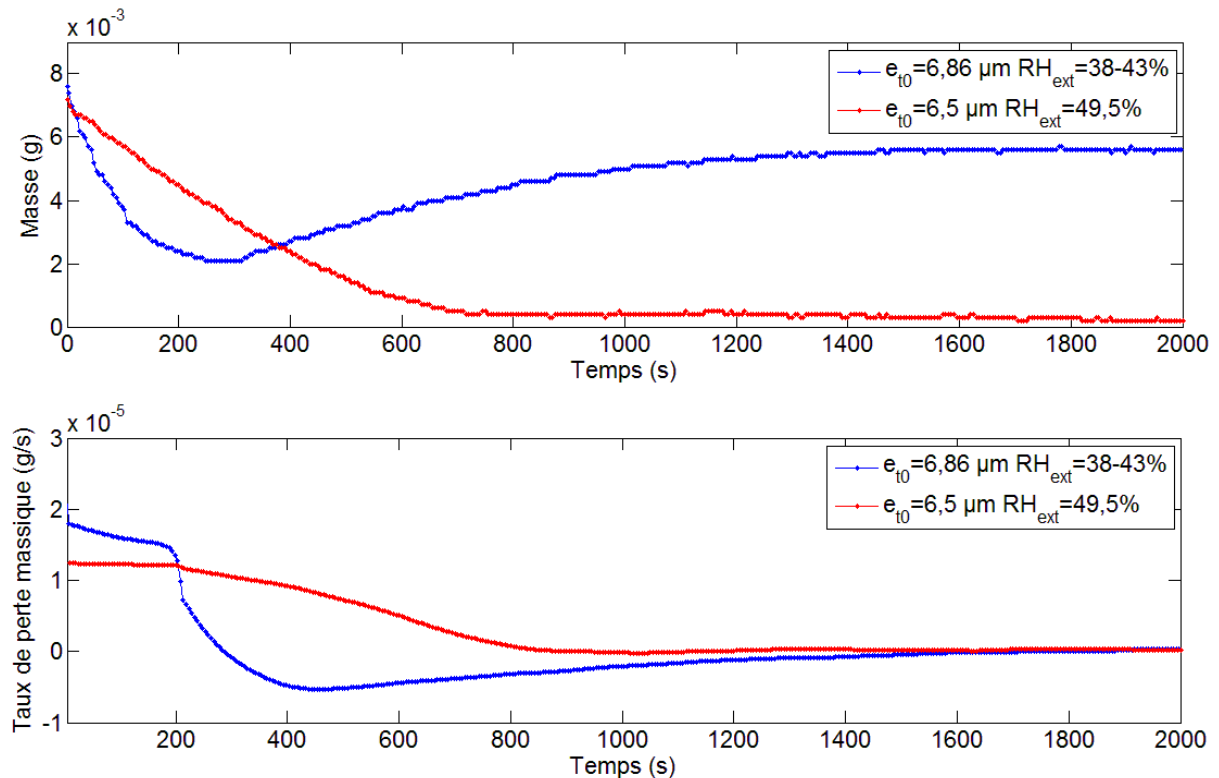


Figure 28 : Séchage de films F1 à $T_{ext}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, à RH_{ext} constante (en rouge) et RH_{ext} évoluant en augmentant (en bleue).

Les polymères à l'état de film sont des matrices qui présentent des espaces vides plus ou moins importants, appelés « volume libre du polymère ». Un polymère thermodurcissable, donc réticulé, présente lui aussi un volume libre, qui est inversement proportionnel à son taux de réticulation (rappelons que les trois polymères utilisés sont thermoplastiques, donc non réticulés).

De la vapeur d'eau peut donc pénétrer dans ces espaces (ces pores) par capillarité et diffuser. Cette vapeur d'eau va se liquéfier ou rester à l'état vapeur dans les pores, selon la pression de vapeur extérieure de l'eau et la taille des pores (c'est la condensation capillaire, d'après la relation de Kelvin [33]).

La capillarité n'est possible que si l'énergie de surface entre l'eau et le polymère est plus forte que la tension superficielle de chacun d'eux, et que le rayon des capillaires est suffisamment petit. De plus, la pression capillaire augmente avec la diminution de la concentration en eau [34] [35], ce qui favorise une absorption de vapeur d'eau. La hauteur de l'eau dans les capillaires est définie par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g} \quad (4)$$

avec : **h** la hauteur de l'eau dans le capillaire, **γ** la tension superficielle de l'eau, **θ** l'angle de contact entre l'eau et le polymère, **r** le rayon du capillaire, **ρ** la masse volumique de l'eau, **g** l'accélération de la pesanteur.

La diffusion de l'eau absorbée par le film polymérique est un ensemble successif d'association-dissociation de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et certains sites du polymère (permettant ces liaisons), elles sont dissociées par l'agitation thermique de ces molécules, et ce, jusqu'à équilibre [36].

Cette diffusion dépend donc de la nature du polymère (sa solubilité avec le gaz pénétrant, c'est-à-dire les liaisons possibles entre gaz et polymère, ainsi que de son poids moléculaire) et de son volume libre [37]. Un polymère hydrophobe ne diffusera pas d'eau.

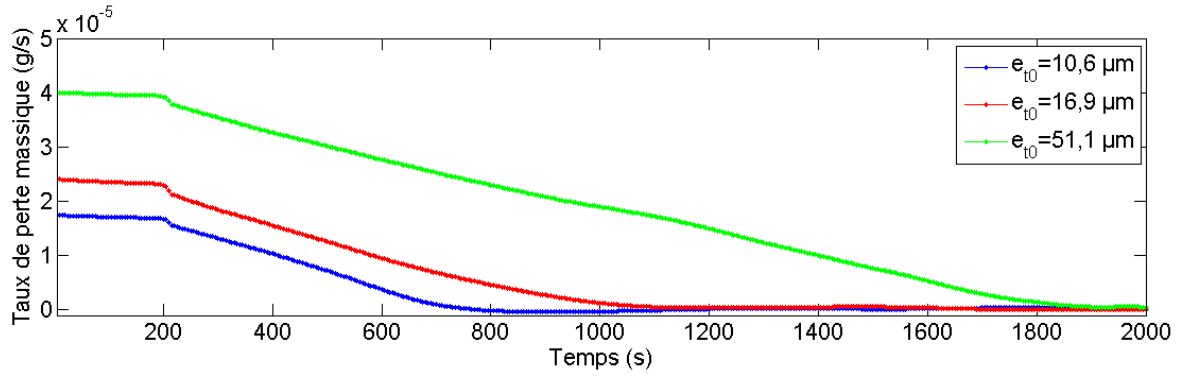
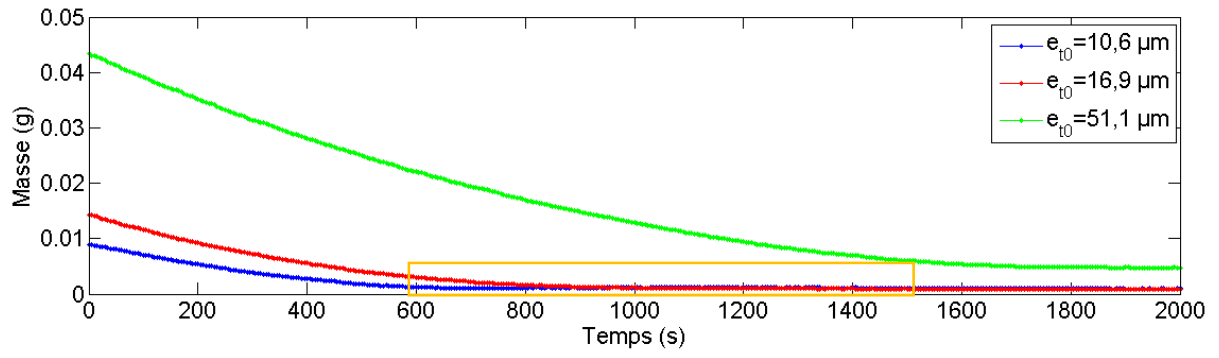
De plus, la diffusion est d'autant plus faible que le poids moléculaire du polymère et son volume libre sont élevés [38]. Par contre, plus le volume libre est important, plus la solubilité est favorisée.

Etant donné que les polymères utilisés pour cette étude sont hydrophiles, ce regonflement peut alors être observé pour chacun d'entre eux.

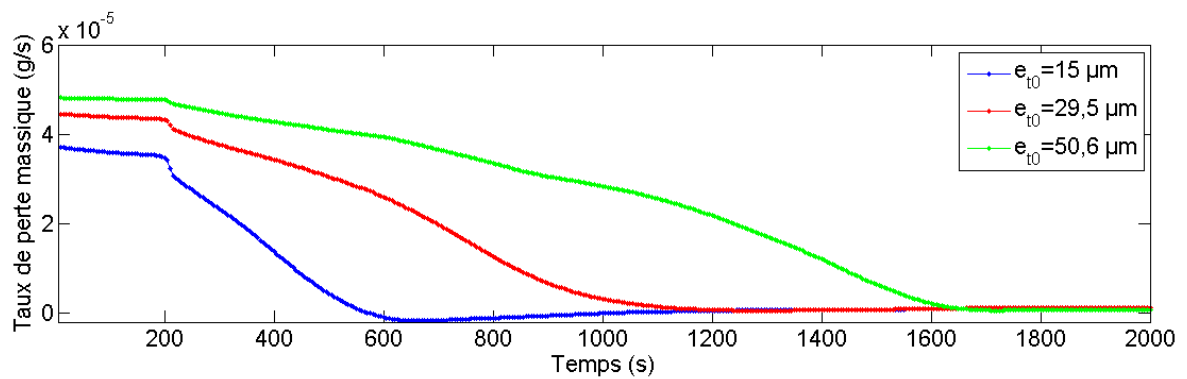
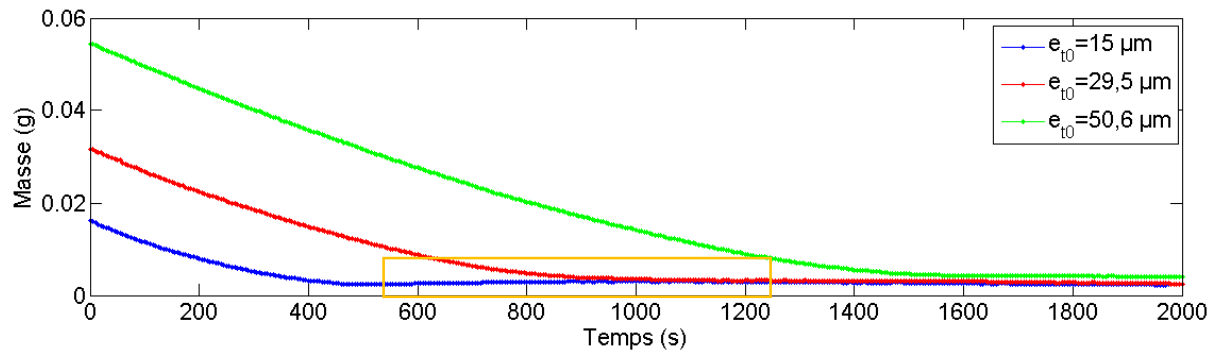
Hypothèse n°1 :

Le réseau polymérique semble se réarranger en séchant, l'enchevêtrement des molécules du polymère en surface dû à l'évaporation crée un gradient de contraintes, qui engendre une succion (force capillaire) sur la vapeur d'eau environnante, donc un changement du potentiel chimique de l'eau du film, et permet à la vapeur d'eau de l'air d'être réabsorbée ce qui peut expliquer ce regonflement. En effet, le potentiel chimique de la vapeur d'eau du réseau polymérique est relié à celui de l'air environnant, relié lui-même à la pression capillaire du film [39] [40] [41].

Les figures Figure 29 montrent qu'au-delà d'une certaine épaisseur e_{t0} , définie pour chaque film à une humidité extérieure, le regonflement disparaît (ou bien il est très faible).



(a) Films F5



(b) Films F16

Figure 29 : Séchage de Films F5 et F16 à $RH_{ext}=43\%$ et $T_{ext}=25^\circ\text{C}$.

Ces épaisseurs limites e_{t0_limite} peuvent être déterminées approximativement : si on prend l'exemple de F16 (Figure 29 (b)), pour une épaisseur e_{t0} de 30,83 μm (courbe bleue) on remarque que le regonflement est faible, la limite est donc proche de cette valeur.

Ces épaisseurs limites ont été définies pour chacun des films nommés dans le Tableau 8 :

Films	F1	F5	F9	F16
$e_{t0_limite} (\mu\text{m})$	~7,7	~16,9	~8,5	~30,8

Tableau 8 : Représentation des épaisseurs limites (incertitudes $\pm 0,1 \mu\text{m}$) des films étudiés à $RH_{ext}=43\%$.

Cette réorganisation de la matrice polymérique ne serait donc possible qu'en dessous d'une certaine épaisseur initiale de film e_{t0_limite} . Au-dessus de cette valeur, pour un film donné, le regonflement n'apparaît pas, en-dessous de cette valeur, il apparaît systématiquement.

De plus, nous avons pu constater que l'humidité relative environnante RH_{ext} a elle aussi un impact sur la valeur de e_{t0_limite} (Figure 30). On remarque que plus RH_{ext} est faible, plus e_{t0_limite} est élevée. Et ce, pour tous les films étudiés. D'après la Figure 30, on observe que le plus fort regonflement correspond au film séché à $RH_{ext} = 0,5\%$ et que son épaisseur limite e_{t0_limite} est la plus élevée des trois films. Cette restructuration ne serait donc possible qu'à une certaine épaisseur initiale de film inférieure ou égale à e_{t0_limite} sous une humidité extérieure définie, ce qui expliquerait pourquoi le regonflement n'est pas systématique.

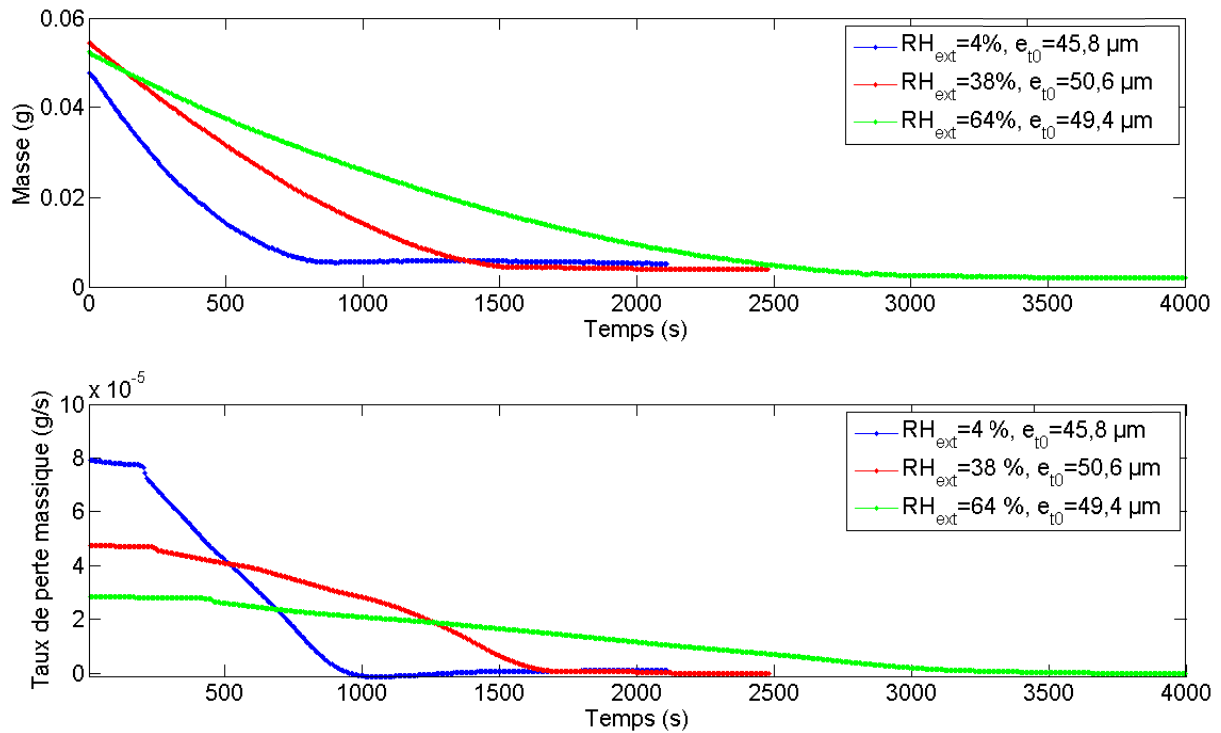


Figure 30 : Séchages de films F16 à $T_{ext}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Hypothèse n°2 :

Les régions cristallines ne permettent pas d'absorber des molécules de gaz, seules les régions amorphes le permettent [42]. Ainsi, pour une épaisseur $e_{t0} < e_{t0_limite}$ le séchage des films sera trop rapide pour qu'ils aient le temps de cristalliser (plus l'hygrométrie est faible, plus le séchage est rapide, ce qui expliquerait pourquoi e_{t0_limite} est d'autant plus important que RH_{ext} est faible).

Ces films formeraient un réseau donnant naissance à une pression capillaire qui s'exercerait sur la vapeur d'eau extérieure, et provoquerait alors un regonflement.

Au contraire, lorsque le séchage est plus lent, la cristallisation a le temps de se faire, ce qui empêcherait donc cette absorption (d'autant qu'il est connu que le PVA est un polymère semicristallin [43]).

Une diffraction de rayons X a été réalisée sur deux films F16 séchés dans les mêmes conditions, l'un laissant paraître un regonflement (Figure 31 (bleu)) et l'autre non (Figure 31 (rouge)).

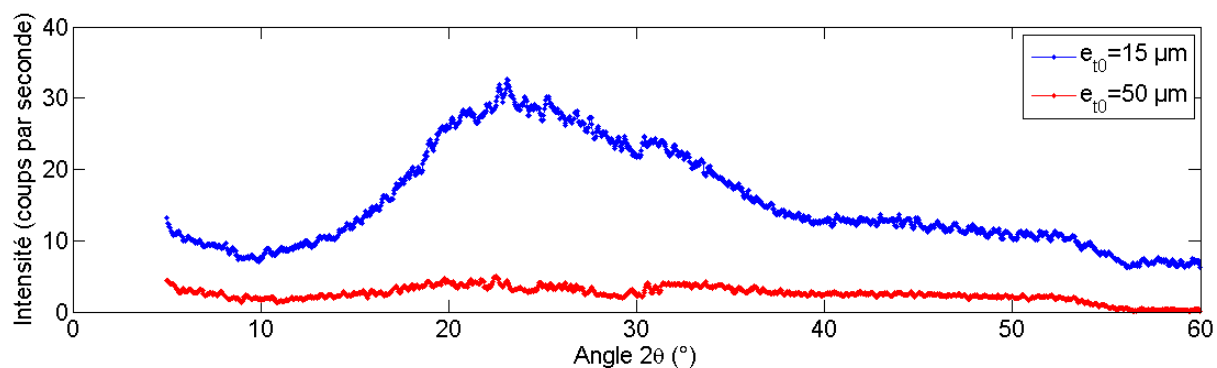


Figure 31 : Diffraction de rayons X sur films F16 secs séchés à $RH_{ext}=43\%$ et $T_{ext}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec regonflement (bleu), sans regonflement (rouge).

Les résultats permettent de remarquer d'une part, une grande différence de signal entre les épaisseurs du film se situant en-dessous ou au-dessus de l'épaisseur limite, d'autre part, la formation d'un pic intense en-dessous de l'épaisseur limite lorsqu'il y a regonflement.

On s'attendait plutôt à observer des pics de cristallisation sur le film dépourvu de regonflement, en revanche nous observons un large pic sur le film présentant un regonflement ce qui prouve un fort caractère amorphe. Il semblerait de plus que ce large pic contienne aussi des pics peu intenses signes de cristallinité partielle, étouffés par le caractère amorphe du film. Le film dépourvu de regonflement ne semble donc pas suffisamment cristallin pour l'observer à la diffraction de rayons X.

Ainsi, nous pourrions penser qu'un regonflement est possible en-dessous d'une épaisseur limite de film, soit en-dessous d'une certaine quantité de polymère, qui provoque un séchage si rapide que le film ne cristallise pas suffisamment pour empêcher un regonflement. De plus, nous avons constaté qu'un regonflement n'est pas uniquement possible pour un film amorphe mais aussi pour un film partiellement cristallin.

Pour conclure sur ces résultats, il serait nécessaire en perspective, de réaliser des analyses supplémentaires pour différentes natures de films d'une part, et différentes épaisseurs d'autre part.

Remarque :

Si un gonflement massif est observé sur certaines courbes, cela ne va pas systématiquement de pair avec un gonflement volumique du film. Si la quantité de vapeur disponible, avant équilibre, n'est pas suffisante pour combler la totalité du volume libre, il y aura une prise de masse en eau mais pas de gonflement volumique (on parle d'eau libre). Autrement, si

ce volume est totalement comblé, les molécules supplémentaires se lieront au polymère et provoqueront alors un gonflement volumique (on parle d'eau liée) [5].

Nous avons ainsi pu constater que le regonflement massique de nos films durant le séchage, n'était pas une instabilité de la masse gravimétrique, mais bien un phénomène réel. Phénomène lié à une restructuration de la matrice polymérique provenant à la fois de l'épaisseur initiale du film et de l'humidité extérieure. Il est donc nécessaire de déterminer l'impact de paramètres pour contrôler ce regonflement en vapeur d'eau.

2.4.5. Rôle du degré de polymérisation

Le degré de polymérisation a lui aussi un rôle sur le comportement et la structure des polymères [21] [44] [45] [46], par exemple plus il est élevé plus la diffusion au sein du polymère est ralentie [47]. Ce paramètre pour un polymère en solution est lié à la viscosité par la relation de Mark-Houwink [48], ce qui revient donc dans cette partie à étudier l'influence de la viscosité des films sur leurs séchages.

L'étude de l'impact du degré de polymérisation (ou de la longueur des chaînes) est réalisée sur la formulation F5, à partir du polymère CMC mais à des masses molaires moyennes $\bar{M}_w$ différentes (ou encore masses moléculaires).

Pour rappel :

$$\overline{DP} = \frac{\bar{M}_w}{M_0} \quad (5)$$

avec : $\overline{DP}$ le degré de polymérisation moyen du polymère, M_0 la masse molaire du monomère, et $\bar{M}_w$ la masse molaire moyenne du polymère.

Les formulations considérées ici contiennent chacune un seul polymère de fractions massiques en polymère identiques, caractérisées par ρ (déterminée expérimentalement par pesée) et $\bar{M}_w$ (donnée par le fournisseur) définies Tableau 9 :

Formulations F5	F5_90	F5_250	F5_500
ρ (kg/m ³)	1064	1014	788
$\bar{M}_w$ de la CMC (Da)	90000	250000	500000

Tableau 9 : Différentes masses volumiques et degrés de polymérisation des CMC étudiées.

Seule la longueur des chaînes diffère pour ces trois polymères, la masse molaire M_0 étant la même. Cette différence a un impact sur la viscosité de leur formulation : plus un polymère aura un haut poids moléculaire, plus le volume hydrodynamique qu'il occupera sera important (dans un même solvant). Les interactions moléculaires seront plus importantes et donc sa viscosité sera plus élevée. En revanche, une solution diluée aurait des solutés assez éloignés, elle sera donc plus fluide puisque la viscosité et la masse moléculaire sont liées.

Et qu'en est-il de l'influence sur la cinétique de séchage ?

Ces 3 formulations ont été étalées sous forme de films sur des supports en verre, puis séchées à l'air libre. Les cinétiques de séchage obtenues sont exposées ci-dessous Figure 32 et Figure 33.

On constate tout d'abord que le taux de séchage du film F5_90 déposé sur du verre a une évolution particulière, qui peut être décomposée en quatre parties Figure 32. Nous expliquerons en détails l'origine de ce comportement lié à la mouillabilité partie 2.5.4.

Si l'on s'intéresse maintenant aux films F5_250 et F5_500 déposés sur du verre Figure 33, on ne trouve pas de différences notables entre les deux taux de séchage, les vitesses semblent relativement proches.

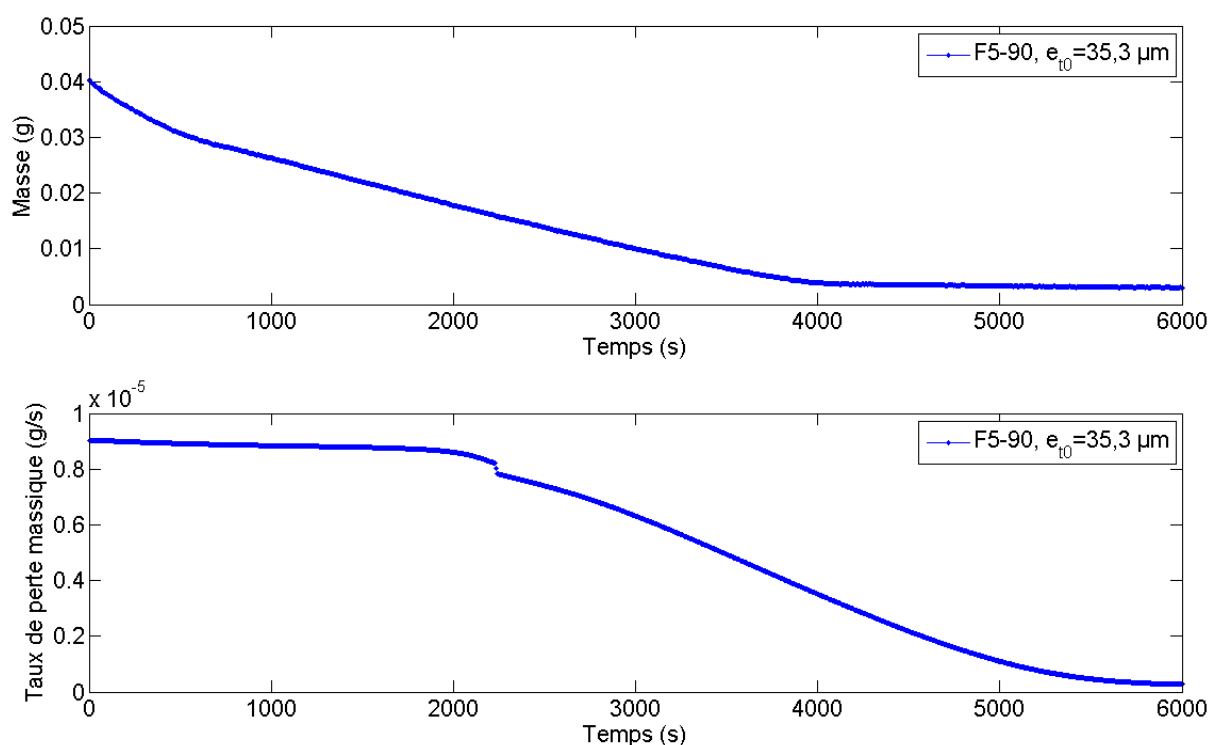


Figure 32 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage particulières du film F5_90 déposé sur du verre.

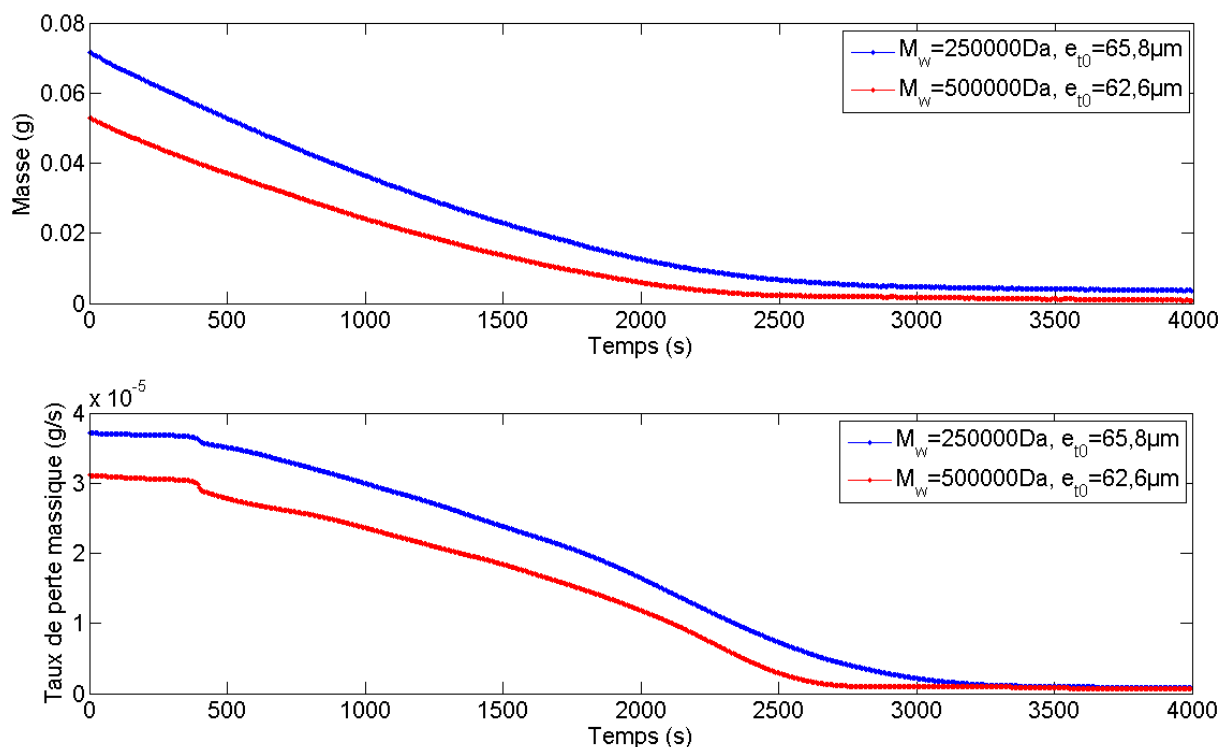


Figure 33 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage de films F5 étalés sur verre pour différentes masses moléculaires mais des épaisseurs initiales proches.

Pour remédier au phénomène observé sur du verre pour F5_90 se retractant sous forme de goutte dû à la mouillabilité, et pouvoir ainsi comparer le séchage de ces trois films différents, nous avons choisi de déposer ces trois films sur des supports buvard. Le buvard est poreux et permet donc de contrer les forces d'énergie de surface des films tendant à les retracter. Les résultats obtenus sont exposés Figure 34.

Il n'y a pas de différence notable pour les séchages de F5_250 et F5_500 sur verre et sur buvard, on peut donc faire une conclusion générale des résultats. L'augmentation de la masse moléculaire de la CMC semble accélérer la vitesse de séchage des films. La différence n'est pas énorme entre F5_250 et F5_500, mais elle l'est entre ces films et F5_90. Ces résultats ont déjà été observés [21].

Dans notre cas, nous pourrions expliquer cela par le fait qu'il y ait plus d'eau libre dans un film ayant un haut poids moléculaire. En effet des pelotes de polymères peuvent se former en certains endroits ne permettant pas de liaisons hydrogènes hormis en surface, ce qui augmente le volume d'eau libre et diminue donc le volume d'eau liée. Lorsque le poids moléculaire est faible, le polymère forme moins de pelotes il est plus étendu, le volume d'eau liée est donc plus important. Ainsi, l'eau libre comme son nom l'indique est plus libre de s'évaporer que

l'eau liée, son taux de perte en eau est donc plus important cela expliquerait l'origine de nos résultats.

Ces résultats sont valables dans le cas de la CMC, mais ce n'est pas toujours le cas. Certaines études ont démontrées pour d'autres polymères que plus le poids moléculaire augmente, plus le taux de perte massique diminue [64].

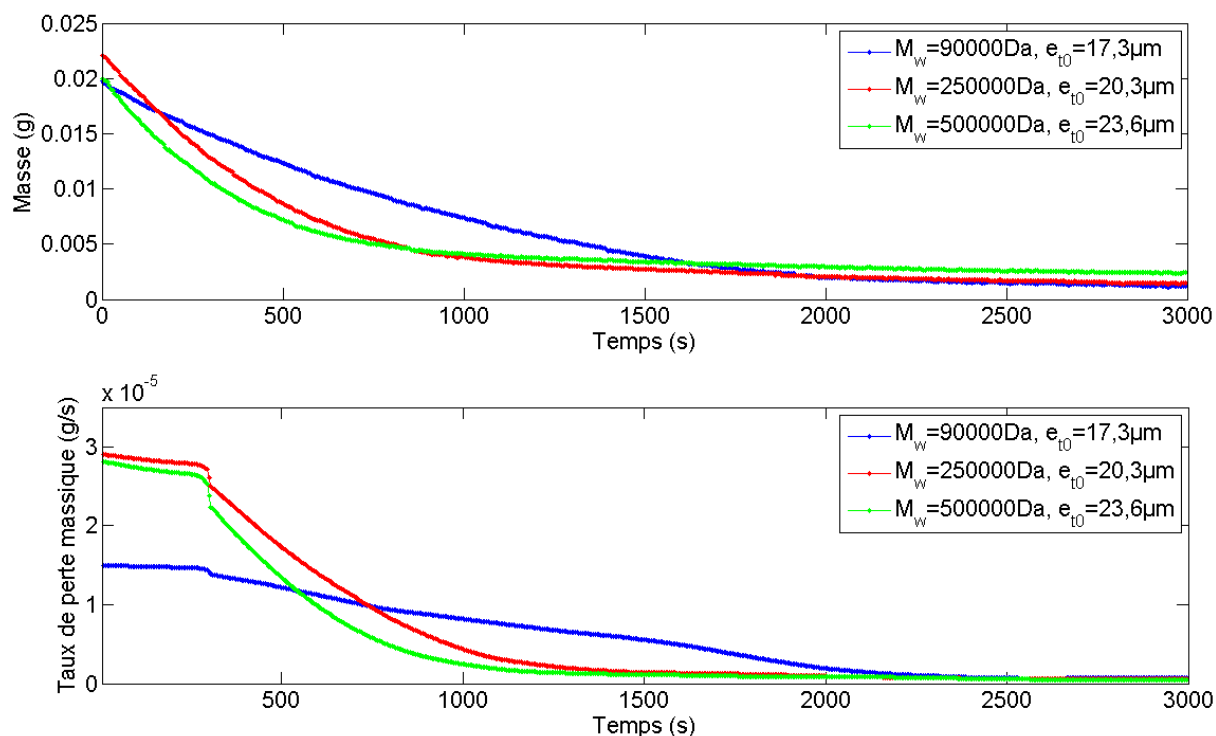


Figure 34 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage des films F5 étalés sur buvard de différentes masses moléculaires mais d'épaisseur initiales proches.

Ainsi, la vitesse de séchage des films semble être ralentie lorsque la masse moléculaire de la CMC diminue. Ce résultat n'est pas général mais définit une propriété de la CMC. La cause pourrait être le volume d'eau libre augmentant avec le poids moléculaire du polymère, qui s'évapore plus facilement que l'eau liée.

2.4.6. Rôle du sorbitol

Le sorbitol est un sucre de la famille des polyalcools (ou polyols) de formule chimique $C_6H_{14}O_6$, dérivé du glucose ou du fructose, et soluble dans l'eau ($s = 182$ g/l à $20^\circ C$). Il est utilisé pour son pouvoir humectant et stabilisant [49].

En effet, le sorbitol étant très soluble dans l'eau, les ponts hydrogènes qui se créent entre le sorbitol et l'eau sont beaucoup plus favorables énergétiquement que les liaisons sorbitol-

sorbitol d'une part, et eau-eau d'autre part. Le sorbitol exerce donc une rétention d'eau au sein du film.

Nous avons comparé le séchage de deux films F16 de mêmes épaisseurs e_{t0} dont l'un contient du sorbitol F16S (Figure 35). Les évolutions des taux de séchage sont très semblables, hormis la deuxième partie qui est bien moins courbée avec le sorbitol. Nous avons émis l'hypothèse que la courbure souvent rencontrée proviendrait de la forte interaction du polymère sur la diffusion de l'eau. On voit nettement qu'au début du séchage, le taux de perte en eau de F16S est inférieur à celui de F16, mais que le temps total de séchage est le même pour les deux films. Il y a donc une perte en eau moins importante pour F16S.

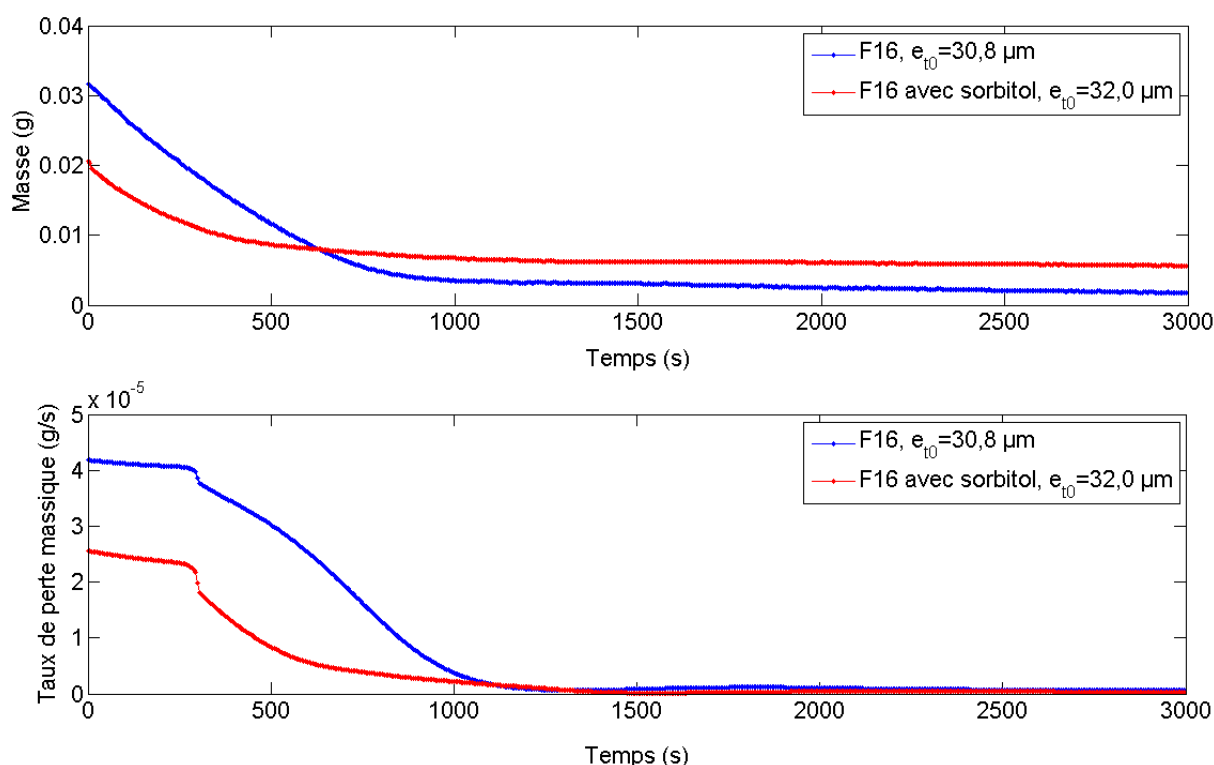


Figure 35 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage de films F16 avec et sans sorbitol.

Durant le séchage des films, nous avons vu qu'un capteur thermohygrométrique est placé aux plus près de leurs surfaces d'échange (à environ 2 mm), afin d'obtenir l'évolution de l'humidité relative à l'interface RH_{int} (soit l'eau s'évaporant du film) et celle de la température à la surface T_{int} des films au cours du temps.

Nous avons, de plus, réalisé des mesures d'activité chimique de la vapeur d'eau à l'interface film-extérieur à l'aide du capteur thermohygrométrique Rotronic Figure 36 (voir annexe). Ces mesures ont été réalisées pour une même formulation mais à des concentrations en eau diffé-

rentes (soit des molalités en polymère différentes). Chaque portion de formulation est placée dans une cuvette en plastique, puis déposée dans le support thermostaté. Cet ensemble est ensuite recouvert par le capteur, l'analyse se fera lorsque l'équilibre des potentiels chimiques de l'eau de la formulation et celle de la vapeur d'eau sera atteint.

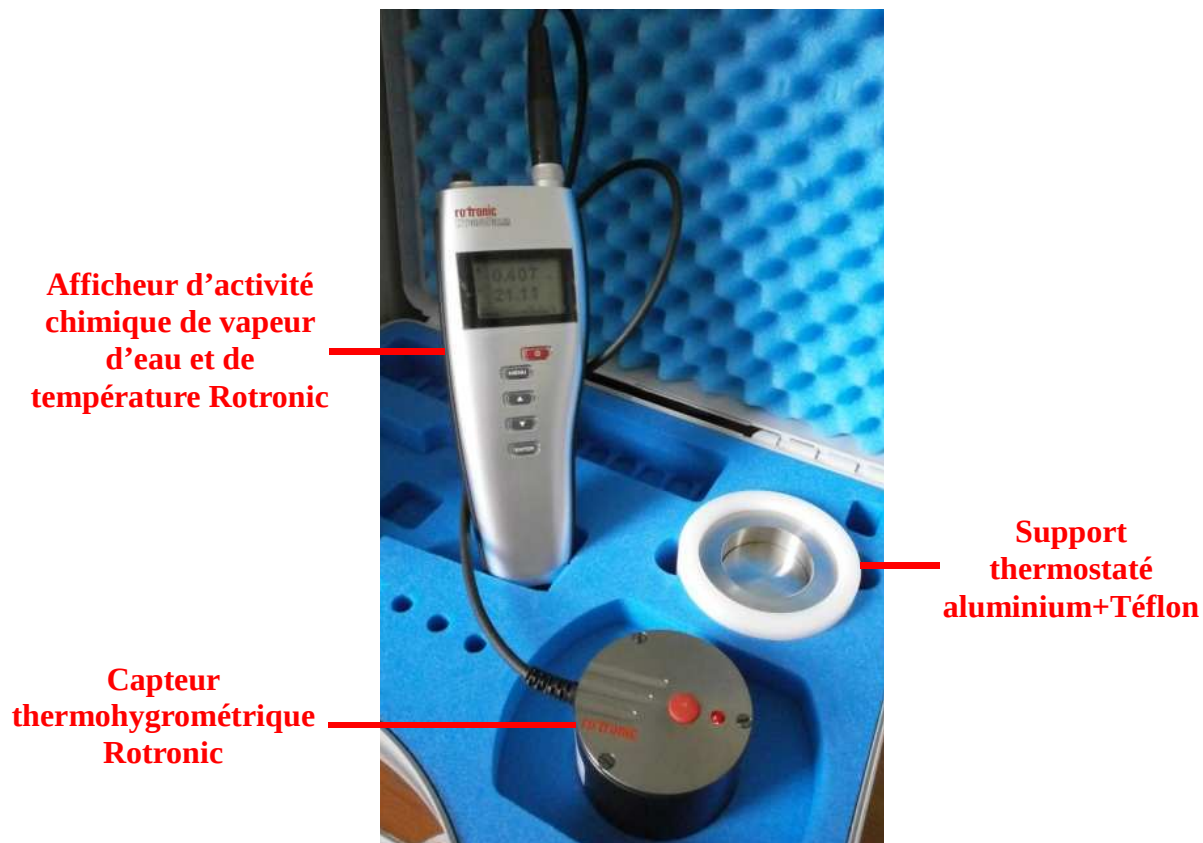
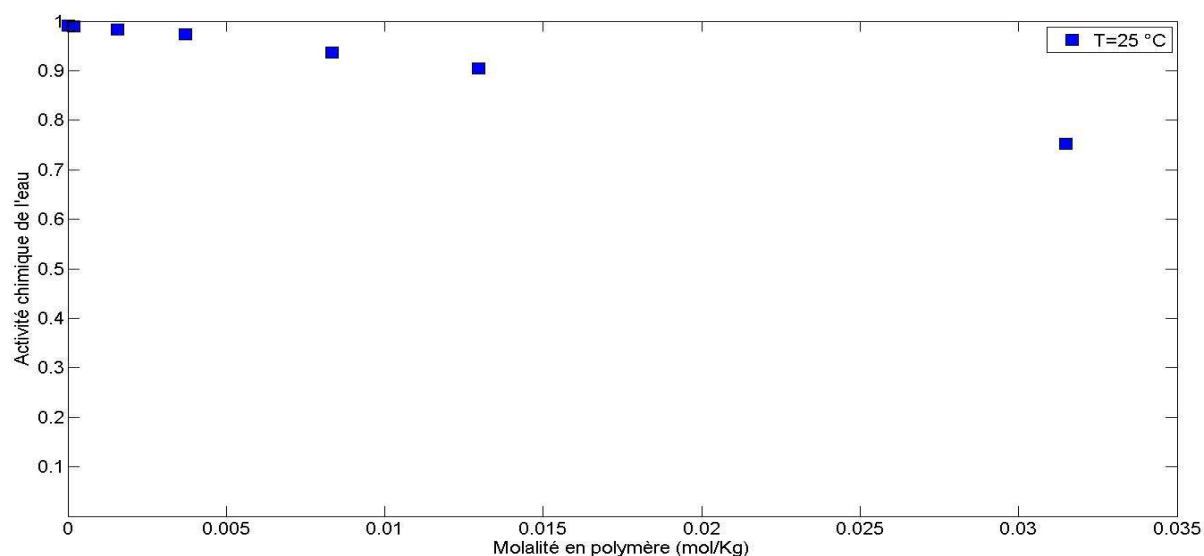
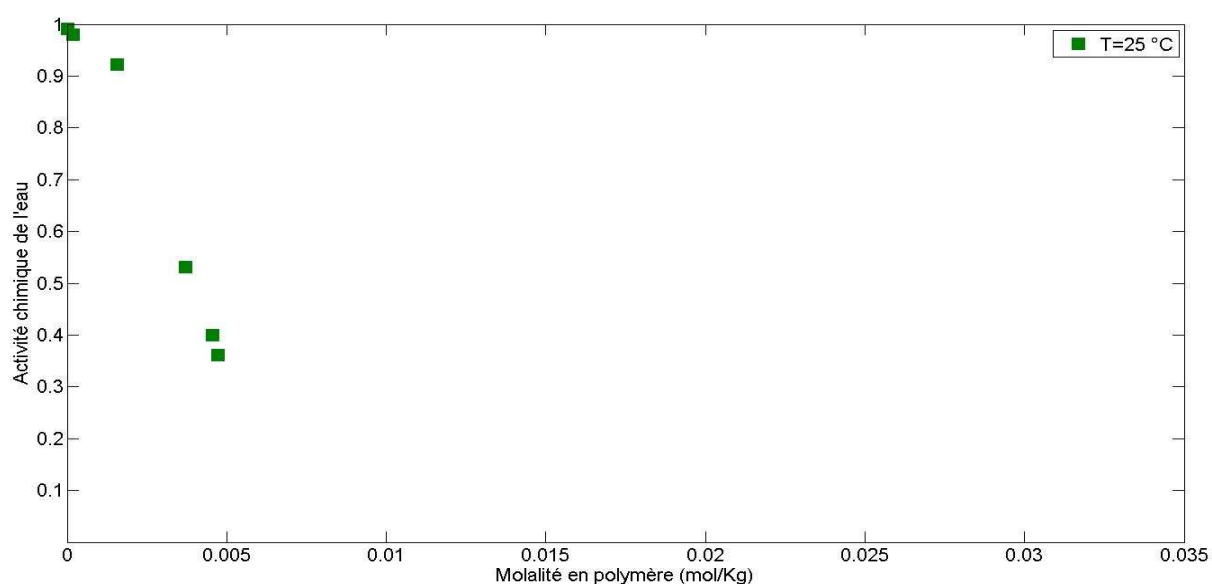


Figure 36 : Mesureur d'activité chimique de vapeur d'eau des formulations en fonction de leur concentration.

Les résultats obtenus pour a_w démontrent qu'il y a bien moins d'eau au cours du temps qui s'évapore du film en présence de sorbitol, l'activité chimique de F16S chute plus rapidement que celle de F16 en fonction de sa fraction massique en polymère (Figure 37).



(a) Formulation F16 sans sorbitol



(b) Formulation F16S avec sorbitol

Figure 37 : Evolution de l'activité chimique de l'eau des formulations F16 en fonction de la molalité en polymère.

Quant à l'évolution de T_{int} au cours du séchage Figure 38, elle a été déterminée à partir du capteur thermohygrométrique miniature, elle a globalement toujours la même allure : une chute de température lorsque l'eau s'évapore du film car cette réaction est endothermique, puis lorsque le film est proche de l'état d'équilibre, l'évaporation devient très faible, la température du film ré-augmente puis s'équilibre alors avec celle de la boîte.

On observe sur chaque courbe de température, d'une part l'erreur expérimentale sur T_{ext} qui est de $\pm 0,5$ °C, d'autre part le léger décalage de T_{int} et T_{ext} à l'équilibre dû aux capteurs.

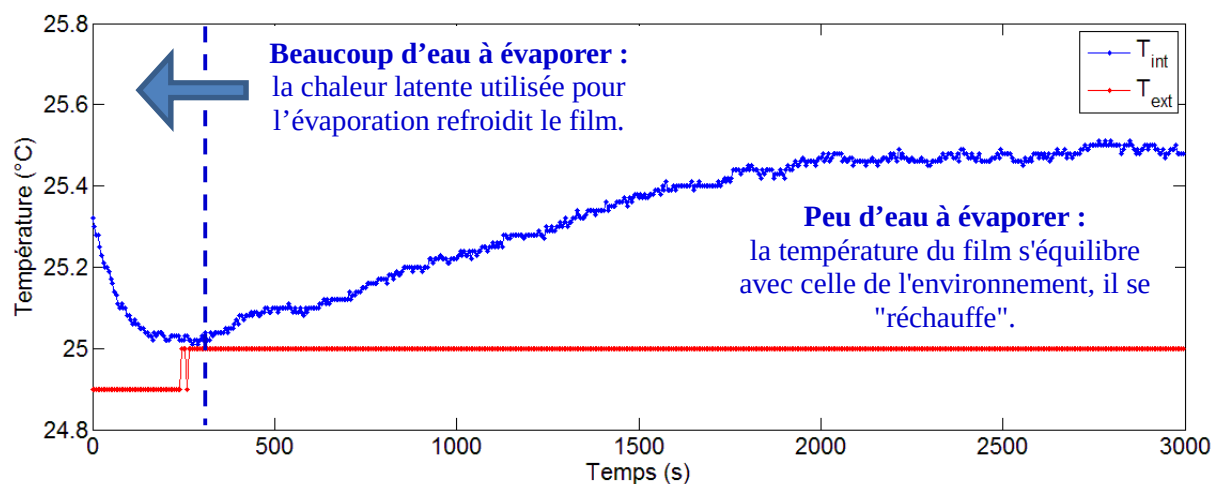


Figure 38 : Représentation de l'évolution des températures à l'interface film-extérieur T_{int} et à l'extérieur T_{ext} d'un film.

Cependant, si on s'intéresse maintenant en détails à l'évolution de T_{int} pour un film F16S, on observe une différence comparé à F16. Chacun a une évolution de température durant le séchage qui lui est propre (Figure 39).

Le temps correspondant à la phase d'évaporation, c'est-à-dire lorsque la température T_{int} est la plus faible, est bien plus court pour F16S. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une évaporation bien moins abondante que celle de F16, ce qui correspond aux conclusions faites précédemment.

Dès que le sorbitol est en présence, la valeur minimale de T_{int} est plus faible que pour F16. Le film F16 perd 0,4 °C dû à l'évaporation, si on s'intéresse à la courbe de F16S il perd 0,4 °C puis sa température va continuer à chuter plus lentement, sa direction va changer et il perdra encore 0,1 °C. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le sorbitol rend l'évaporation plus difficile dû à son affinité chimique avec l'eau, ce qui a pour conséquence d'abaisser d'avantage la température.

Remarque

Pour tous les films dépourvus de sorbitol, T_{int} du film à l'équilibre (considéré sec) est soit égale soit supérieure à celle de départ. Elle est supérieure lorsque les rayonnements solaires extérieurs qui traversent le plexiglas (une partie des infrarouges seulement est arrêtée par le plexiglas) sont plus importants, cela dépend donc des conditions météorologiques, même si la pièce reçoit un minimum de lumière.

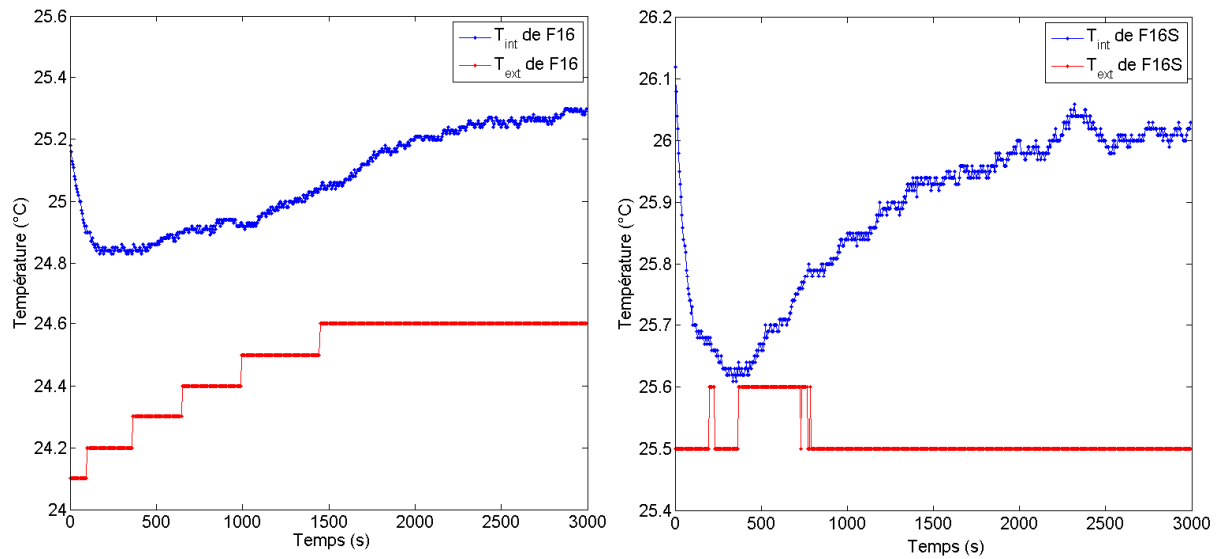
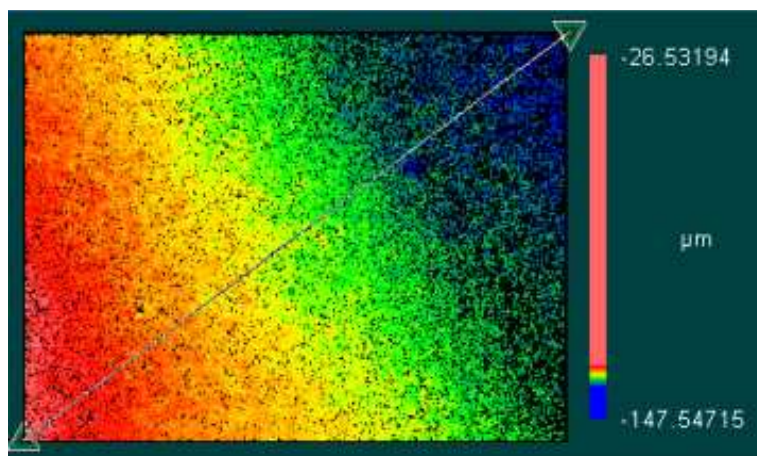


Figure 39 : Températures de séchage de films F16 avec et sans sorbitol à $RH_{ext}=43\%$.

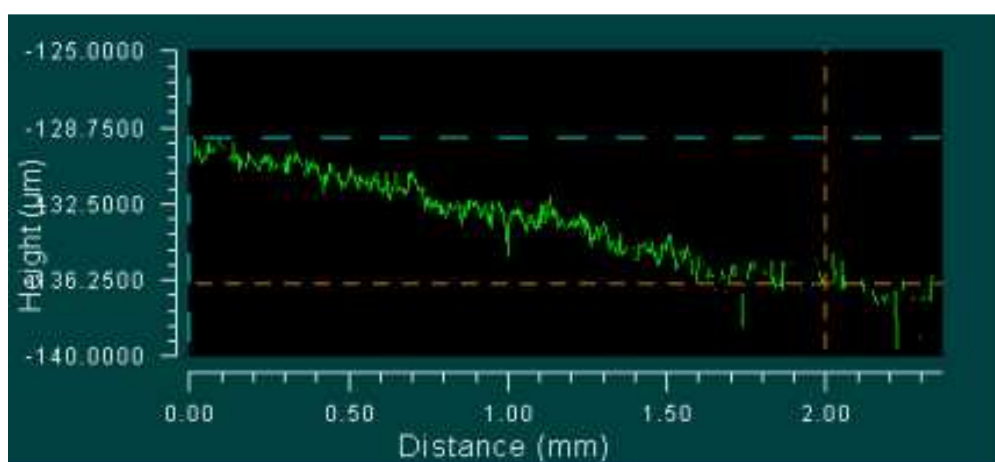
On peut donc émettre les hypothèses que la présence du sorbitol permet un séchage linéaire du film. Ce film s'évaporerait bien moins en quantité qu'un film dépourvu de sorbitol, ce sucre permet ainsi au film de renfermer une quantité d'eau supérieure à l'état d'équilibre.

2.5. Interface film-support

Avant de commencer cette partie, nous allons exposer des résultats représentant le séchage d'un film F16 au niveau des bords. En effet, il est intéressant de savoir si un flux capillaire tel que l'effet « Coffee-ring » [9] est présent, ou bien s'il est faible voire nul dans notre cas. Nous avons réalisé une série d'images à l'aide d'un profilomètre au cours du séchage d'un film F16 déposé sur du verre, les résultats obtenus sont exposés Figure 40. Sur la figure (a), la partie bleue représente le support et nous voyons que le bord sur film a une épaisseur grandissante lorsque qu'on s'éloigne de cette partie bleue, le profil d'épaisseur (b) représente celui défini par la flèche grise de la figure (a).



(a) Vue de haut



(b) Vue de profil

Figure 40 : Représentation de l'épaisseur d'un bord de film F16 au début de son séchage.

A partir de ces résultats, nous pouvons constater que les bords du film F16 ont séché sur une distance de 2 mm (du bord au centre du film) sans présenter de flux capillaire, en effet une épaisseur plus importante serait observée près du bord du support (zone bleue).

Cette thèse concerne le devenir de films cosmétiques une fois appliqués sur la peau, qui est un tissu ayant différentes caractéristiques, à la fois souple, extensible, poreux, rugueux en certains endroits et son énergie de surface n'est pas la même en tous points. Ces spécificités sont de plus différentes d'une personne à une autre.

Afin de déterminer la contribution de chacun de ces paramètres sur le séchage, nous avons sélectionné des supports ayant ces caractéristiques.

De plus, la peau humaine a une température pouvant varier de 20 à 40 °C, les valeurs 17 et 44 °C sont les températures limites néfastes, respectivement en-dessous et au-dessus desquelles la peau perd ses propriétés protectrices. Le paramètre température est donc aussi à

prendre en compte et il y a de fortes probabilités pour qu'elle ait un impact sur le séchage des films.

2.5.1. Rôle de la température du support

Pour reproduire au niveau du support la chaleur apportée par la peau, nous avons mis au point un système chauffant permettant de chauffer une lame de verre à une température imposée et contrôlée Figure 41. La température de la peau n'est certes jamais constante au cours du temps, mais ce système nous permettra néanmoins d'évaluer le rôle de la chaleur transmise par un support sur le séchage des films.

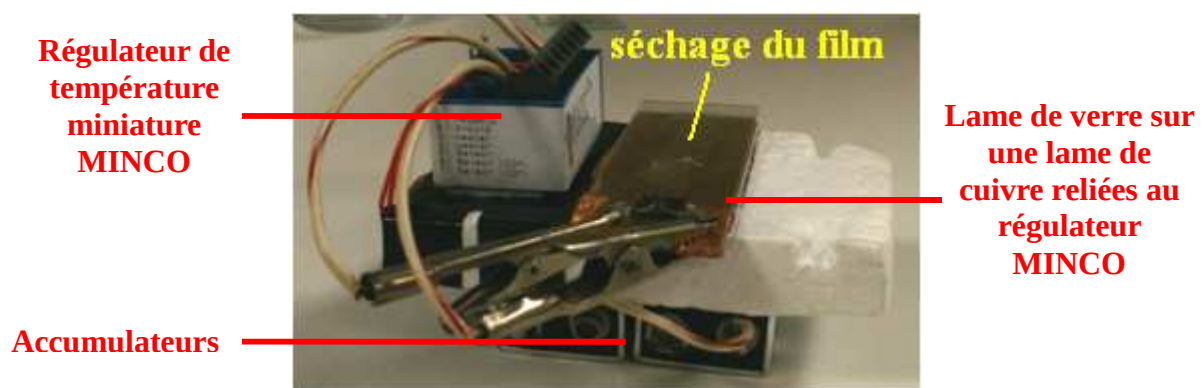


Figure 41 : Représentation d'un circuit électrique permettant de chauffer une lame de verre et de contrôler sa température grâce à un capteur placé sur la lame.

La température est contrôlée par un régulateur PID miniature Minco. Un capteur à résistance de platine est fixé sur le dessus de la lame, à proximité de la zone où le film est étalé, permet de mesurer la température T_{ext} . Celle-ci peut être réglée à une valeur inférieure à l'ambiante qui est de 25 °C, la gamme se fera donc entre 25 et 45 °C.

Les films sont étalés sur cette lame de verre et l'ensemble est déposé sur la balance gravimétrique afin de suivre la perte de masse en fonction du temps.

Les résultats obtenus Figure 42 montrent une vitesse de séchage bien plus rapide lorsque le film F16 est chauffé, et elle augmente avec la température, ce qui est attendu.

On constate que l'évolution du taux de séchage des deux films chauffés est quasiment linéaire pour atteindre ensuite l'équilibre, les fluctuations sont presque nulles. Ce qui n'est pas le cas du film F16 non chauffé.

Le support chauffé va augmenter la température du film et donc T_{int} . Lorsque la température T_{int} augmente, la pression de vapeur à saturation à cette interface va aussi augmenter, le taux

de perte sera donc d'autant plus important. Ce qui explique pourquoi les taux sont plus élevés lorsque la température du support augmente.

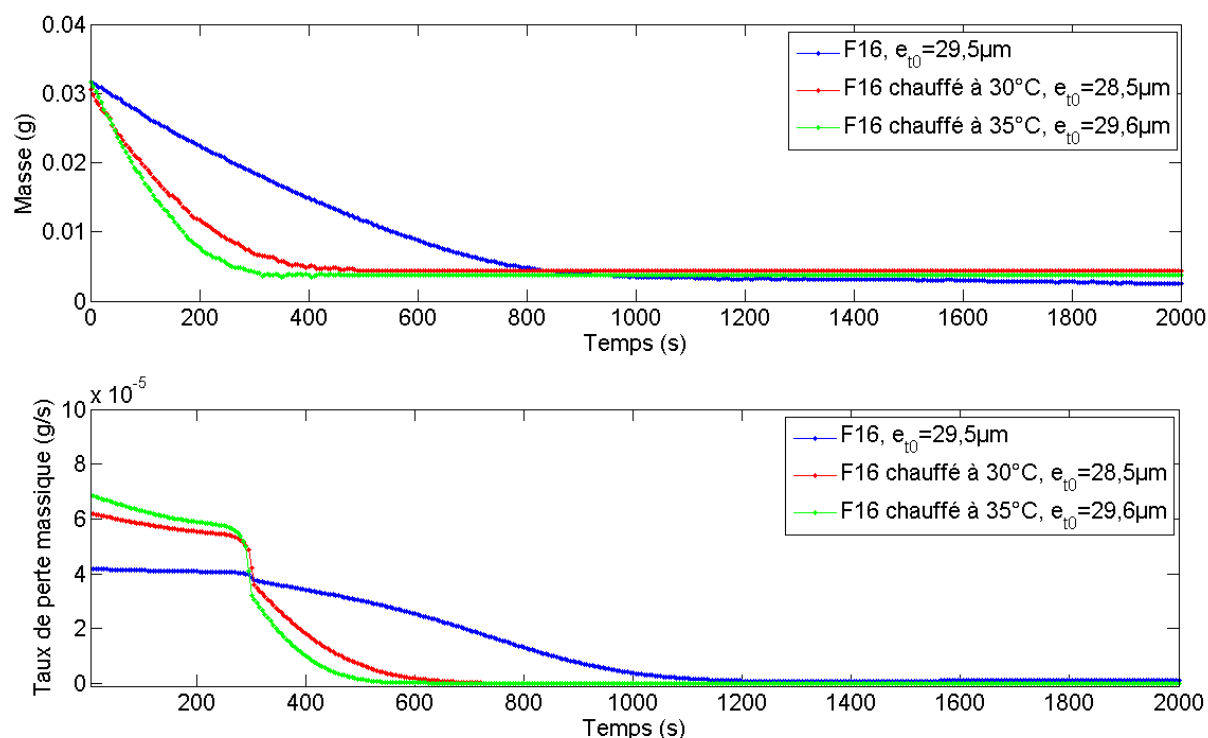


Figure 42 : Evolution de la cinétique et du séchage de films F16 avec et sans chauffage du support en verre.

Le film chauffé via son support va recevoir l'énergie thermique nécessaire à l'évaporation sans se refroidir, celle-ci sera donc plus rapide qu'un film séché sans chauffage.

2.5.2. Supports utilisés

Les supports peuvent avoir différents états de surface réalisés naturellement ou artificiellement, ils peuvent être lisses tel que le verre, rugueux, poreux telle que la céramique, chimiquement réactifs (mouillant ou non-mouillant) et ils peuvent en plus être suffisamment tendre pour se rayer facilement, tel que le PMMA. Ces spécificités donnent donc un large de choix d'études sur le comportement de nos films durant le séchage sur de tels supports.

Les supports que nous avons utilisés ont été choisis au départ pour leurs différences de rugosité et d'énergie de surface. Concernant l'énergie de surface, nous n'avons réalisé aucun traitement chimique, nous avons seulement considéré celle propre à chaque support.

Nous avons réalisé des analyses avec un profilomètre afin de déterminer la rugosité quadratique moyenne (R_{ms}) de ces supports, elle est définie à partir de la formule :

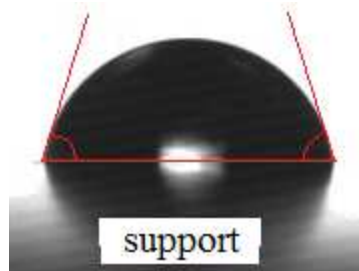
$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx} \quad (6)$$

avec : L la longueur d'analyse du support

On aurait pu déterminer plutôt la rugosité arithmétique R_a mais elle est moins utilisée :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (7)$$

L'énergie de surface a été déterminée à l'aide d'un goniomètre Digidrop, qui permet de mesurer l'angle de contact de différents liquides puis d'utiliser la méthode d'Owens-Wendt pour en déduire la valeur de l'énergie de surface du support (ces techniques sont détaillées en annexe).



Les supports choisis (annexe) ainsi que leurs propriétés physiques sont représentés Tableau 10. Un de ces supports est particulier, le buvard. En effet, sa porosité relativement importante le différencie des autres supports, on parlera plutôt ici d'anfractuosités plutôt que de porosité, les pores n'étant pas réellement bien définis. Ceci permet au film déposé d'être absorbé et séché de manière uniforme dans toutes les directions, ne formant donc pas de goutte.

Le buvard étant un matériau très poreux, son énergie de surface n'a pas pu être déterminée à l'aide du Digidrop. Trois supports en polycarbonate mais de différentes rugosités ont aussi été choisis (PCbleu, PC1, PC2).

Supports	Verre	PMMA	Céramique	PCbleu	PC1	Buvard	PC2
Rugosité (μm)	0,03	0,07	0,59	2,38	6,16	7,21	8,11
Energie de surface support/film (10^{-3}N/m)	48,4	43,1	31,7	44,1	50,9	/	42,7

Tableau 10 : Représentation des propriétés de surface des différents supports utilisés.

A titre indicatif, le Téflon qui est particulièrement hydrophobe, a une énergie de surface de 20 mN.m^{-1} .

Nous pouvons constater que le verre a la particularité d'avoir la surface la plus lisse de tous, il est donc un bon support de comparaison.

Nous allons à présent étudier l'influence de chacun de ces paramètres sur le séchage de nos films.

2.5.3. Rôle de la rugosité du support

Un support peut avoir des défauts de surface, physiques s'il est rayé, rugueux ou encore poreux, et chimiques car sa composition peut varier d'un endroit à l'autre. Ces défauts ont une conséquence sur l'angle de contact du film avec le support, le mouillage est différent selon la nature de la surface [50].

Si l'on s'intéresse à la rugosité des supports, d'après le Tableau 10 on ne remarque pas de lien direct avec leurs énergies de surface, et c'est d'ailleurs ce qu'ont déjà dévoilées certaines études [51]. Par contre, des études nous apprennent que la rugosité a un impact sur l'angle de contact du liquide déposé sur un support rugueux (modèle de Wenzel) [52] [53] [54]. L'énergie de surface et l'angle de contact sont liés, mais dès lors qu'il y a présence de rugosité, l'angle de contact dépendra des deux paramètres à la fois. Il y a deux cas de figures extrêmes, soit la surface est mouillante vis-à-vis du liquide déposé, soit elle ne l'est pas. Prenons l'exemple de l'eau, si le support est hydrophobe, la rugosité augmente sa surface donc la goutte d'eau va se contracter d'avantage pour éviter un contact trop développé sur ce support, elle ne comblera donc pas les interstices formées par la rugosité : l'angle de contact de la goutte va alors augmenter, le support devient superhydrophobe [55] [56]. A l'inverse, si le support est hydrophile, l'eau va se placer dans les interstices du support et donc créer des points de contact, ce qui va rendre la surface plus mouillante : l'angle de contact de la goutte va diminuer [57] [58] et le support devient superhydrophile [59] [60]. Dans ce cas-ci, la rugosité augmente l'adhésion en surface [61].

Cependant lorsque nous comparons par exemple l'angle de contact de l'eau sur nos supports avec leurs rugosités Tableau 11, nous n'observons pas de lien entre eux comme attendu (l'angle de contact a été réalisé avec un goniomètre par la méthode de la goutte pendante). Il y a alors un autre paramètre qui peut influencer cet angle de contact, c'est la porosité.

Nous savons que l'angle de contact d'un liquide comme l'eau augmente avec la porosité d'un support hydrophobe de la même manière que l'angle de contact augmente avec la rugosité sur ce genre de support, de même que la porosité augmente avec la rugosité [60] [62] [63]. De

plus, l'angle de contact dépend de l'énergie de surface, il augmente lorsque l'énergie diminue et inversement.

Autrement dit, en perspective pour compléter cette étude sur le rôle de la porosité sur le mouillage, il serait nécessaire de choisir des supports ayant les mêmes énergies de surface et rugosité, mais des porosités différentes, ce qui n'est certainement pas évident.

Supports	Verre	PMMA	Céramique	PCbleu	PC1	Buvard	PC2
Rugosité (μm)	0,03	0,07	0,59	2,38	6,16	7,21	8,11
Energie de surface (mN/m)	48,4	43,1	31,7	44,1	50,9	/	42,7
Angle de contact de l'eau ($^\circ$)	52,8	70,7	83,4	75,5	95,5	/	69,6

Tableau 11 : Représentation de la rugosité et de l'angle de contact de l'eau sur les supports étudiés.

A titre indicatif, l'angle de contact d'une goutte d'eau sur le Téflon, de rugosité quasiment nulle et d'énergie de surface de 20 mN.m^{-1} , est de $98,5^\circ$. On remarque d'après le Tableau 11 que l'eau est plus mouillante sur le verre que sur la céramique, pourtant poreuse.

Nous avons cherché à étudier l'impact de la rugosité sur le séchage des films, pour cela nous avons choisi des supports de même énergie de surface mais de rugosités différentes, afin d'obtenir des films déposés ayant un angle de contact dépendant uniquement de la rugosité. En effet, le but est de connaître le rôle de la rugosité uniquement. Nous avons sélectionné deux groupes de supports d'énergie de surface semblables, sur lesquels nous avons étalé un film F16 de mêmes épaisseurs. Les résultats du taux de séchage obtenus Figure 43 et Figure 44 nous permettent de constater que la vitesse de séchage semble diminuer avec l'augmentation de rugosité. Nous retrouvons cette courbure sur les courbes représentatives de l'action du polymère, qui semble d'autant plus prononcée que la rugosité augmente. La vitesse de début de séchage ne semble pas être notablement impactée par la rugosité.

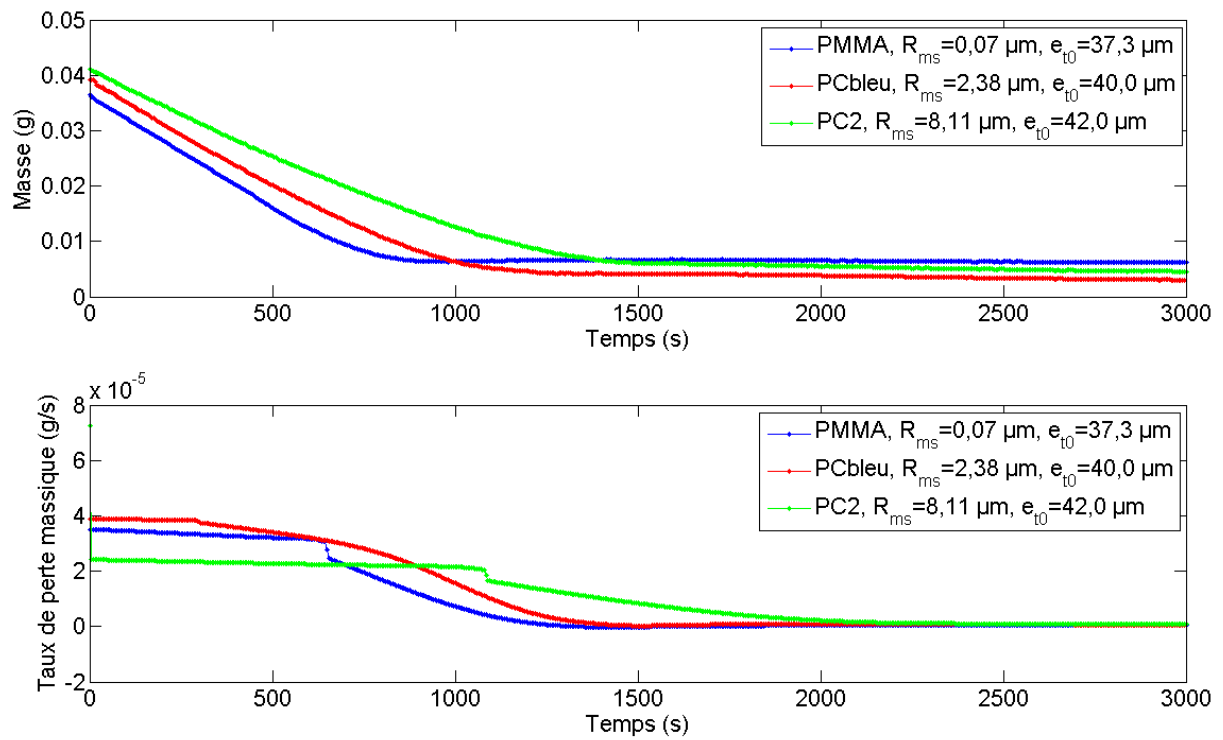


Figure 43 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage de films F16 sur des supports de différentes rugosités mais de mêmes énergies de surface ($\sim 43 \text{ mN.m}^{-1}$).

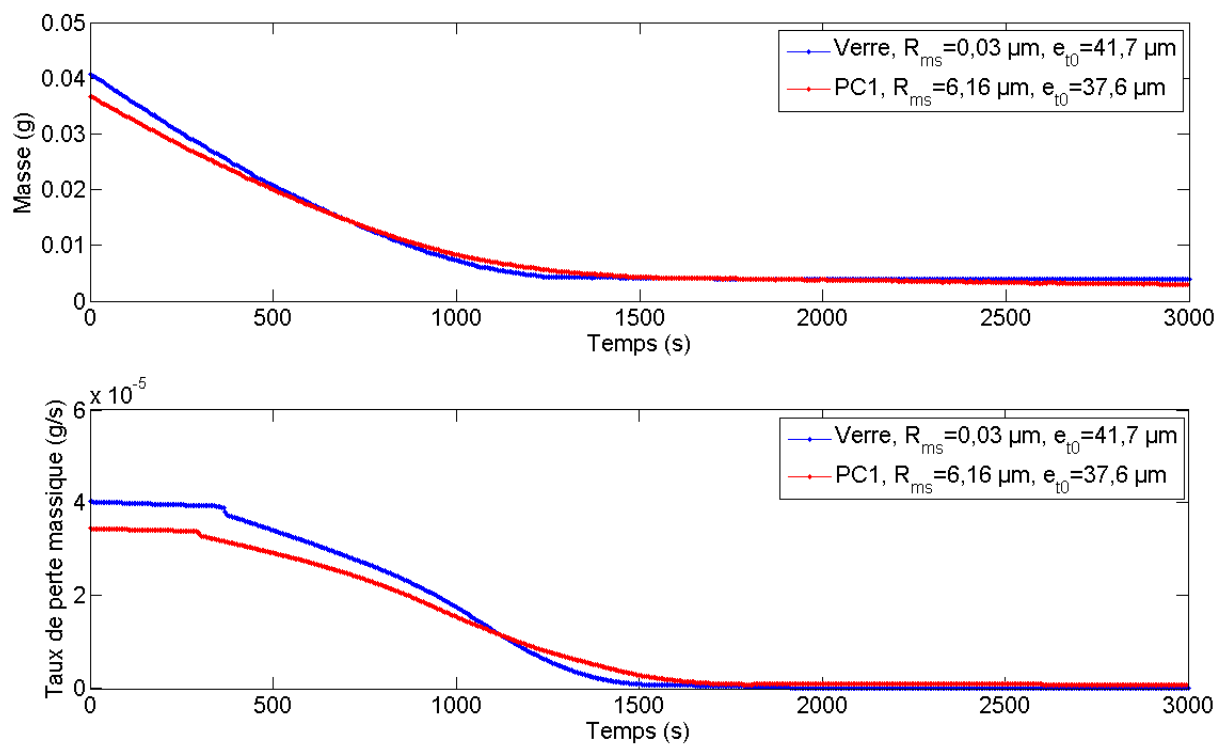


Figure 44 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage de films F16 sur des supports de différentes rugosités mais de mêmes énergies de surface ($\sim 49 \text{ mN.m}^{-1}$).

Nous avons constaté que pour des supports de mêmes énergies de surface, plus la rugosité est importante, plus l'évaporation du film est lente. En effet, le film a beaucoup plus de points d'accroches lorsque le support est très rugueux, ce qui expliquerait cette lenteur de séchage.

2.5.4. Rôle de l'énergie de surface

2.5.4.1. Conséquences sur l'épaisseur de film déposée

Impact de l'énergie de surface de la vis micrométrique

Lors de la formation d'un film sur un support à l'aide d'une pipette (ou tout autre ustensile ayant une fonction similaire) et d'une vis micrométrique, il y a toujours une perte de produit [64] [65][66].

Dès que la vis ou la pipette entrent en contact avec la formulation, une force de tension superficielle est créée, ce qui provoque systématiquement un dépôt sur celle-ci et donc une perte de solution.



De plus, l'énergie de surface n'est pas exactement la même au moment de chaque dépôt : dû au gradient de température [8], aux nettoyages de la surface qui ne sont jamais parfaitement identiques, et à des défauts de surface tels que des poussières ou rayures. Le volume perdu n'est donc jamais le même, la masse de film déposé sur le support n'est donc pas reproductible.

Pour pallier à ces pertes et obtenir l'aire désirée (les films étudiés doivent tous avoir la même superficie : $S_{t0}=11 \text{ cm}^2$), il est donc nécessaire de toujours déposer un volume de solution en surplus.

Mais, l'épaisseur déposée n'est donc pas systématiquement reproductible d'un film à l'autre (60 à 70% de l'épaisseur théorique attendue), il est nécessaire de réaliser plusieurs dépôts pour obtenir celui attendu. Cette raison explique pourquoi les films comparés n'ont pas tous des masses initiales identiques.

Impact de l'énergie de surface du support

Il faut tout d'abord faire une première remarque, une fois déposé, le film a une épaisseur e qui dépend du paramètre d'étalement S et de la gravité g [2].

L'épaisseur initiale du film déposé dépend donc non seulement de la tension de surface vis-solution, et de celle du film sur le support. La géométrie du film étalé peut donc se modifier dû à la tension superficielle du support, et ne pas produire l'épaisseur attendue.

2.5.4.2. Conséquence sur le séchage des films

L'énergie de surface d'un support contrôle la géométrie du liquide qui y est déposé, une goutte d'eau déposée sur substrat hydrophobe prendra une forme de goutte, alors qu'elle prendra la forme d'un film sur un substrat hydrophile. L'origine de ces modifications provient des interactions liquide-support qui sont soit plus faibles que celles des molécules de liquide entre elles (cas de l'hydrophobie), soit plus fortes (cas de l'hydrophilie). Ce phénomène n'est pas binaire, il y a aussi des situations où le support est légèrement hydrophobe ou hydrophile, simplement parce que ces interactions ne sont pas complètement compensées et elles trouvent un équilibre.

Qu'en est-il du séchage face à ces interactions ?

Nous avons vu précédemment que l'énergie de surface ne dépend pas de la rugosité, seul l'angle de contact du liquide déposé en dépend. Cela implique que le séchage peut être différent en fonction de la valeur de cet angle. Nous allons donc choisir des supports lisses tels que le verre et le PMMA, leur rugosité est quasiment nulle, mais ils présentent des énergies de surface différentes. Puis nous comparerons le séchage de films déposés sur ceux-ci. D'après les résultats obtenus Figure 45 nous remarquons que plus l'énergie de surface est importante, plus la vitesse du séchage est diminuée. Nous retrouvons cette courbure dans la deuxième partie de séchage, plus prononcée pour une énergie plus faible. Nous avons remarqué qu'elle est d'autant plus prononcée que la rugosité est importante, mais ici ça ne peut être le cas. Nous pouvons émettre l'hypothèse que cette courbure est aussi contrôlée par la porosité de nos supports.

Des analyses futures complémentaires pourront être réalisées sur des supports de même rugosité mais en les traitant chimiquement pour varier leurs énergies de surface.

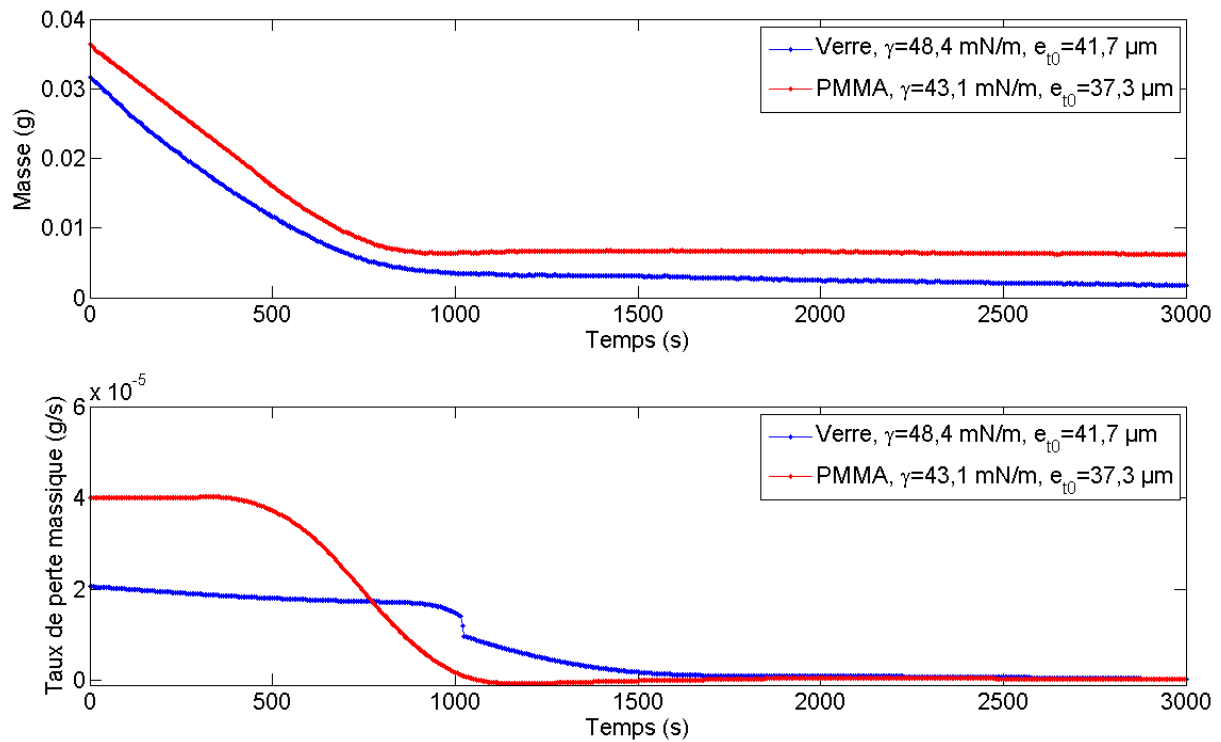


Figure 45 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage de films F16 sur les supports verre et PMMA de différentes énergies de surface mais de rugosités quasiment nulles ($\sim 0,05$ μm).

Nous pouvons donc conclure que le séchage d'un film sur un support lisse serait d'autant plus rapide que l'énergie de surface serait faible. Ce qui nous permet de constater que pour un même volume, l'eau s'évaporerait plus rapidement sur un substrat hydrophile que sur un substrat hydrophobe.

Puis, nous avons choisis les supports PC1 et PC2 ayant cette fois des rugosités de surface proches mais des énergies de surface différentes. Le séchage de films F16 donne les résultats Figure 46. Nous remarquons que les vitesses de séchages sont très proches. La courbure présente sur le PC2 serait donc le résultat d'un ensemble particulier de rugosité, d'énergie de surface et de porosité.

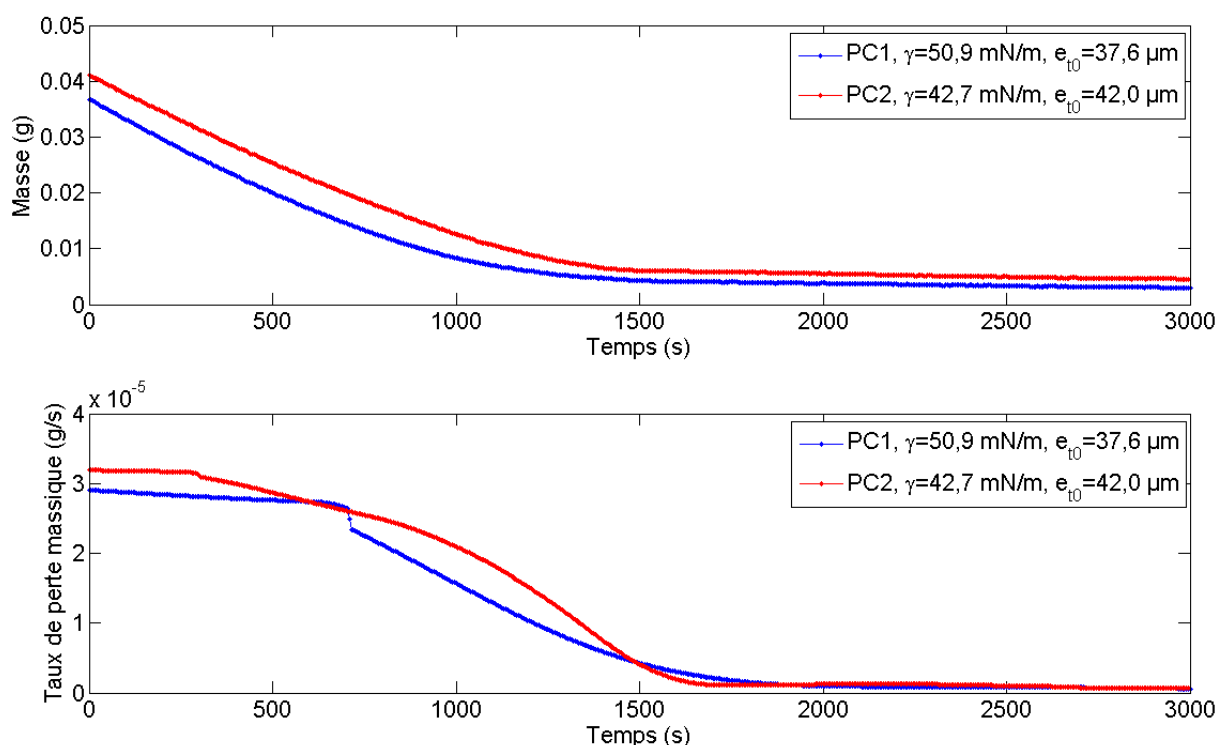


Figure 46 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage de films F16 sur les supports PC1 et PC2 de différentes énergies de surface mais de mêmes rugosités ($\sim 7 \mu\text{m}$).

Nous pouvons donc conclure que des supports de même rugosité mais d'énergies de surface différentes, permettent le séchage de deux films identiques à des vitesses semblables, nous remarquons une fois de plus que la rugosité annihile l'action de l'énergie de surface. La courbure présente sur certaines courbes serait donc le résultat d'un ensemble particulier de rugosité, d'énergie de surface et de porosité.

Cas particulier : évolution consécutive de la tension superficielle de certains films au cours de leurs séchages

A présent, intéressons-nous aux séchages bien particuliers des deux films F9 ($M_w \sim 30000 \text{ Da}$) et F5_90 ($M_w = 90000 \text{ Da}$) lorsqu'ils sont déposés sur du verre. Lors de l'étalement ils forment bien un film mais cette géométrie va évoluer dans le temps et se transformer en goutte (le phénomène est plus rapide pour F5_90). Lorsque l'on étudie le séchage de ces films sur le verre (Figure 47), on remarque des allures de courbes particulières comparées à celles déjà rencontrées dans cette étude : la deuxième phase de la cinétique de séchage est relativement longue, mais principalement, l'évolution du taux de séchage est très particulière. En effet, le taux pour chacun de ces deux films peut être décomposé en quatre parties.

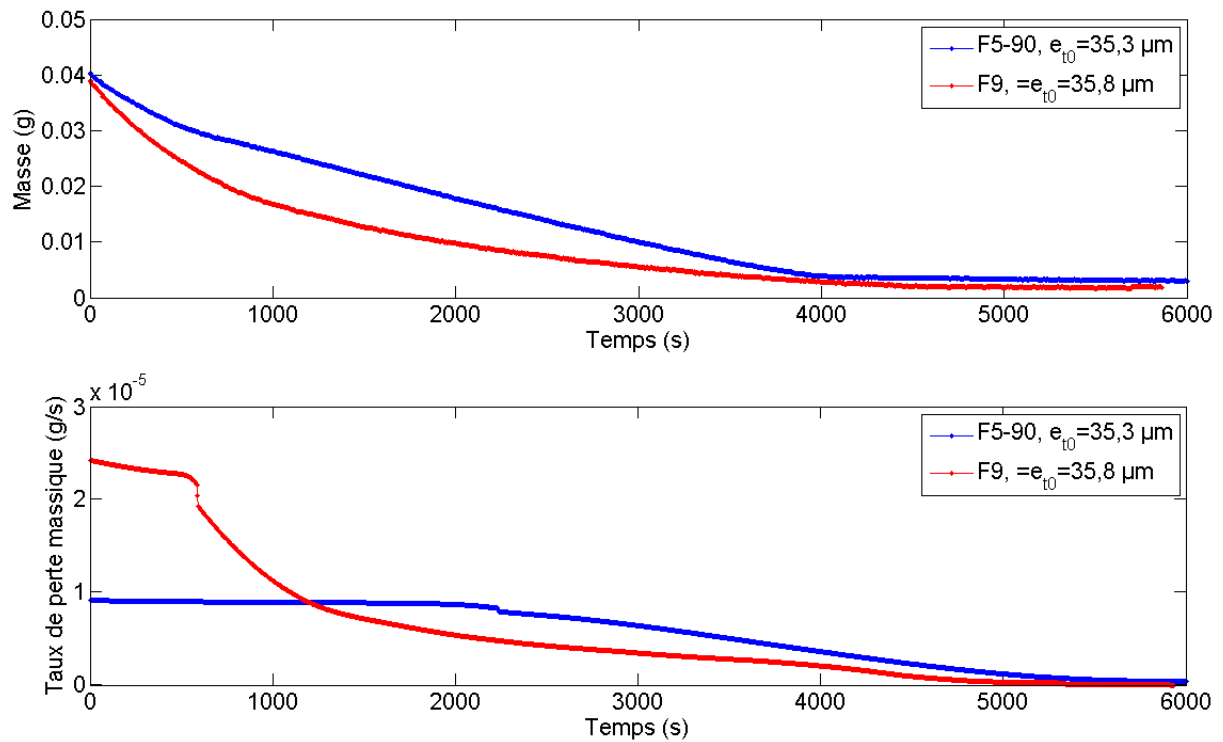


Figure 47 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage particulières des films F5_90 et F9 déposés sur du verre.

Nous avons observé, lors du séchage d'une goutte d'eau pure déposée sur du verre légèrement hydrophile, que celle-ci se rétracte pendant le séchage. Les courbes de séchage que nous avons relevées pour la goutte sont représentées Figure 48.

L'allure est très similaire à celle de la Figure 47 ce qui laisse à penser que ces films ont évolué en gouttes pendant le séchage [67] [68].

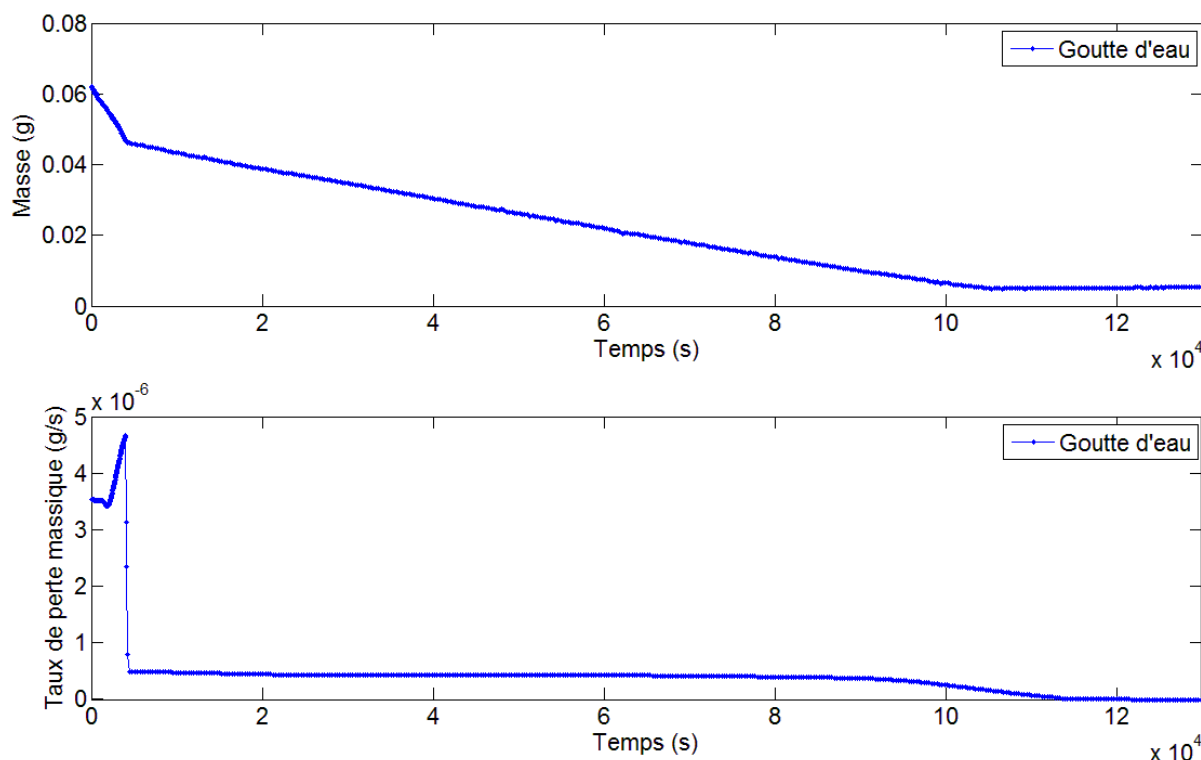


Figure 48 : Evolutions de la cinétique et du taux de séchage d'une goutte d'eau légèrement aplatie initialement.

D'autre part, afin de valider notre hypothèse, un film d'eau pure a été réalisé sur un papier buvard. Le buvard permet d'obtenir un film et non une goutte car il est poreux en profondeur. Le film sera alors absorbé et non déposé en surface sous une forme géométrique plane définie qui ne devrait pas ou peu varier dans le temps. On peut donc considérer que la forme géométrique de l'eau restera à l'état de film.

Ce film d'eau a ensuite été séché naturellement et sa cinétique a été étudiée.

Le résultat obtenu Figure 49 démontre que l'évolution de masse du film est bien différente de celles des gouttes rencontrées précédemment, et elle est semblable à celles des films déjà étudiés sur les autres supports qui restent sous la forme de film plan durant toute la durée du séchage. La courbure représente l'action du buvard sur le séchage, si elle était nulle l'allure de la courbe serait une droite.

Ce résultat démontre que l'évolution de la forme d'un film ou d'une goutte durant leurs séchages entraîne un taux de perte massique bien spécifique. Cette modification de géométrie semble provenir du changement de tension superficielle des liquides au cours de leurs séchages en fonction de l'énergie de surface du support.

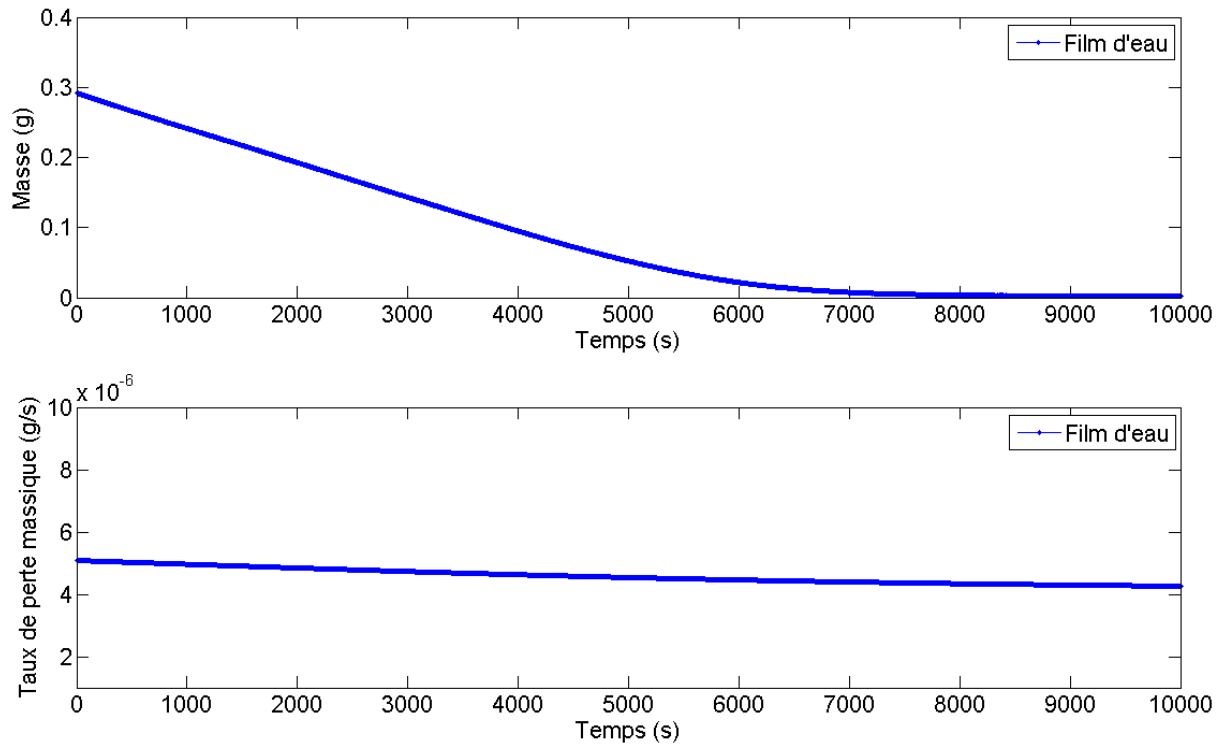


Figure 49: Séchage d'un film d'eau pure étalé sur buvard à $RH_{ext}=43\%$ et $T_{ext}=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nous pouvons conclure que l'allure particulière du taux de perte du séchage d'un film permet de définir l'impact de l'évolution de la mouillabilité ; compris ici entre deux extrêmes, celui du plan et celui de la goutte aplatie.

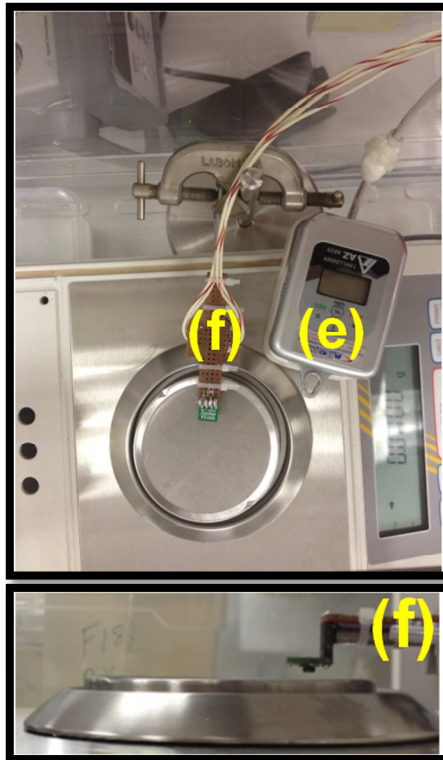
2.5.5. Impact de la nature du support sur le taux de perte

Le capteur thermohygrométrique miniature, dont nous avons déjà discuté (Figure 50), nous a non seulement permis de suivre l'évolution de l'activité chimique de la vapeur et la température à l'interface film-extérieur, mais aussi d'obtenir des informations sur les supports utilisés.

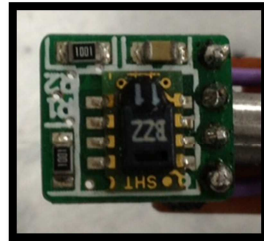
En effet, si l'on compare le séchage de différents films déposés sur un même support (Figure 51, Figure 52), nous remarquons que l'allure de l'évolution de RH_{int} dans le temps est toujours la même. Une remarque est à faire sur l'évolution de RH_{int} qui est décalée par rapport à la courbe de séchage dû au capteur qui n'est pas suffisamment proche de la surface du film ; par exemple Figure 51 (a) le décalage est de 300 s, on le retrouve au départ et à la fin du séchage, ce qui ne fausse donc pas les résultats.

Si nous prenons le cas du verre (Figure 51), nous remarquons une augmentation de RH_{int} rapide au départ, puis une légère augmentation qui va finir par atteindre un plateau horizontal, pour ensuite chuter lorsque le film s'approche de l'équilibre et enfin atteindre un dernier pla-

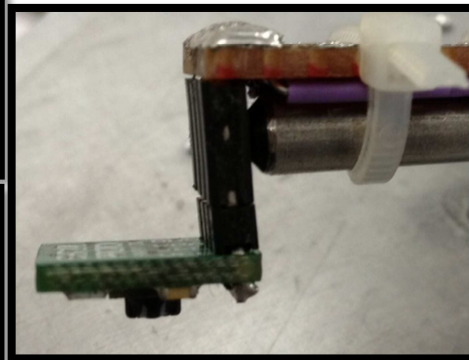
teau horizontal, preuve que le film est à l'équilibre avec l'extérieur (en vert). Puisque RH_{int} est liée au taux de perte massique (en rouge) par l'équation du flux de matière, leurs évolutions concordent Figure 51 (a).



(1) Position du capteur dans la

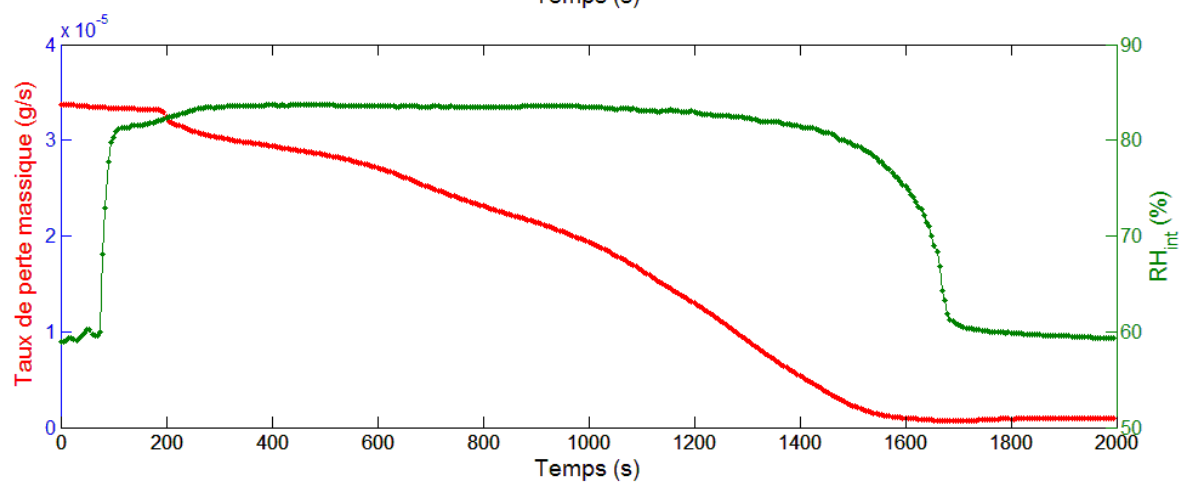
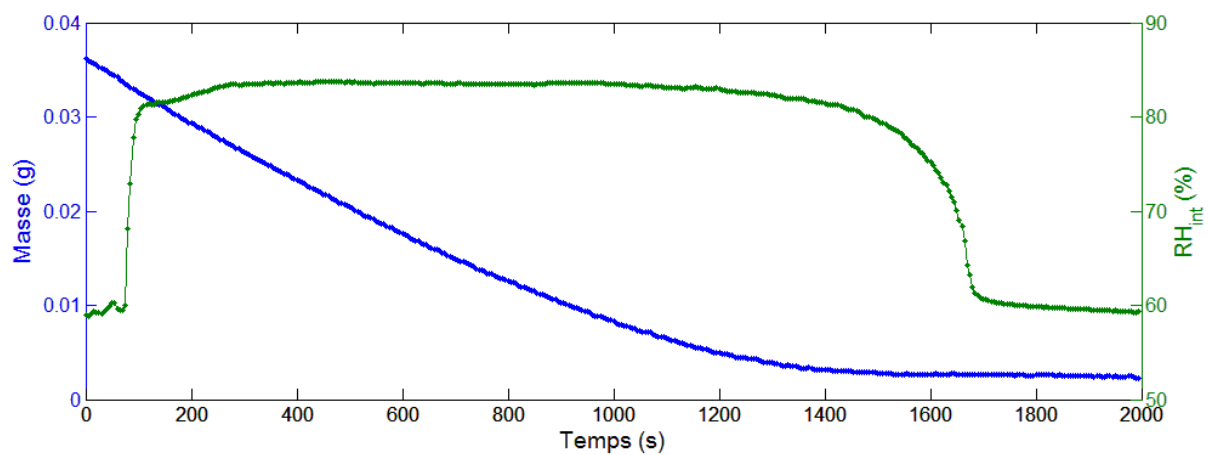


(2) Capteur vu du

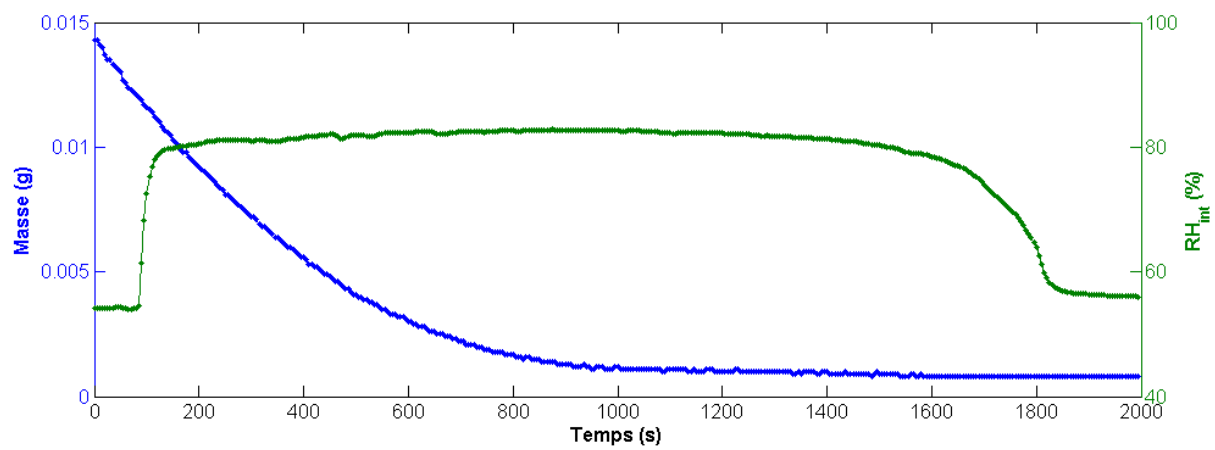


(3) Capteur vu de profil

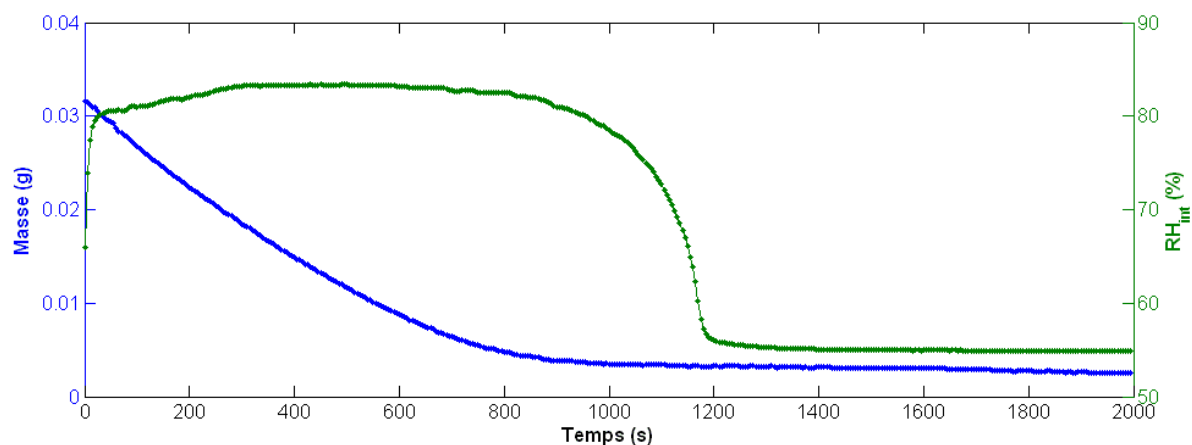
Figure 50 : Photographies du capteur thermohygrométrique miniature.



(a) Film F1

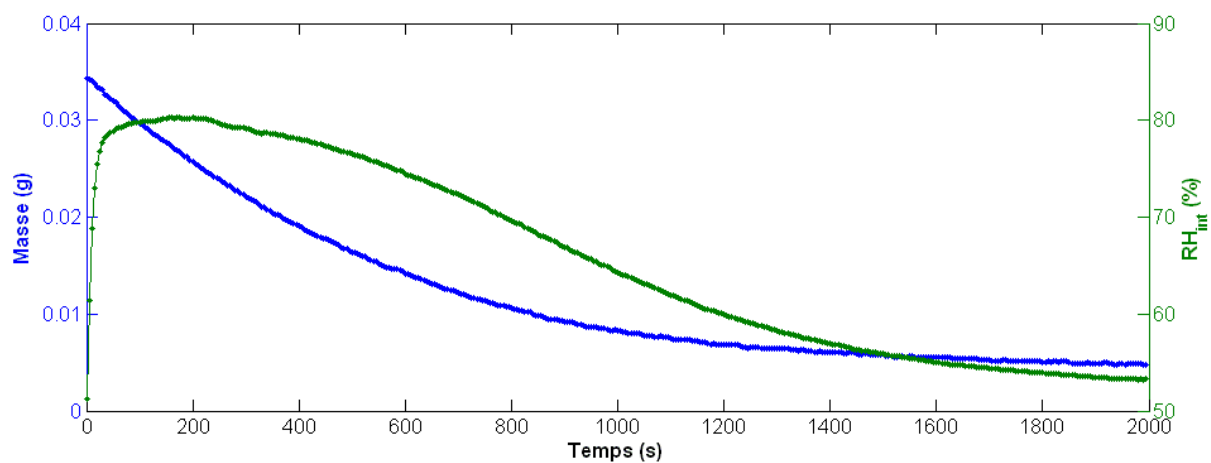


(b) Film F5

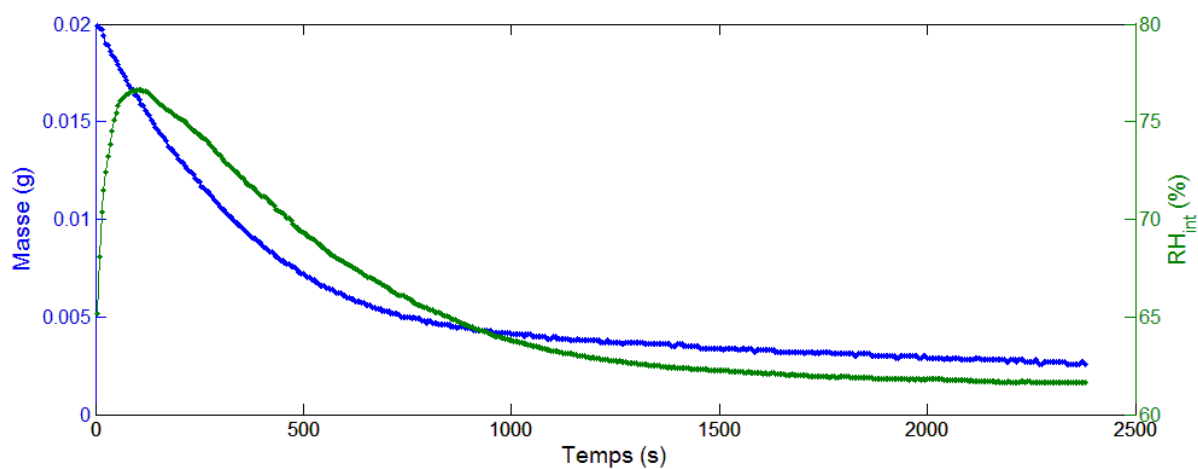


(c) Film F16

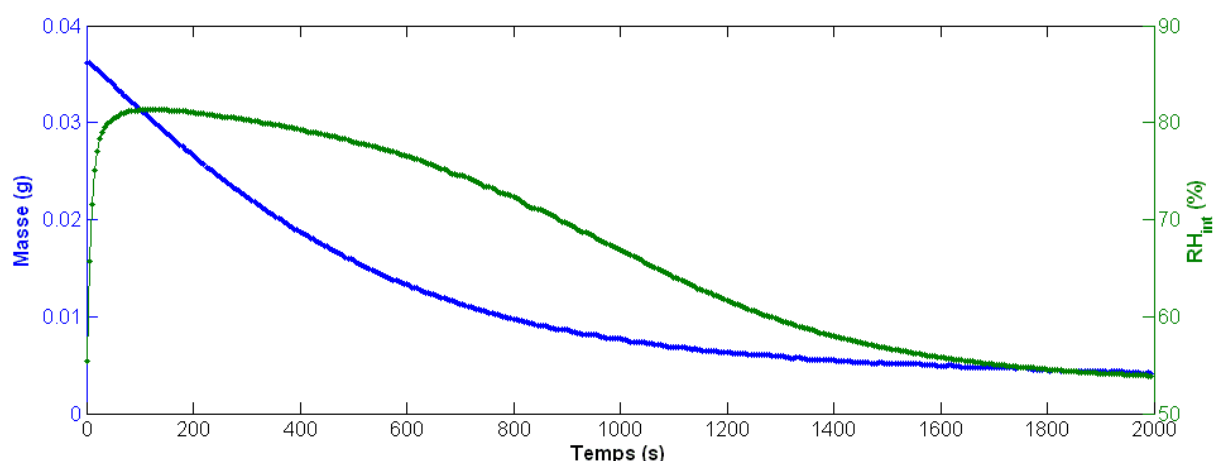
Figure 51 : Evolutions de la cinétique de séchage et des humidités relatives à l'interface film-extérieur correspondantes, de films déposés sur verre.



(a) Film F1



(b) Film F5

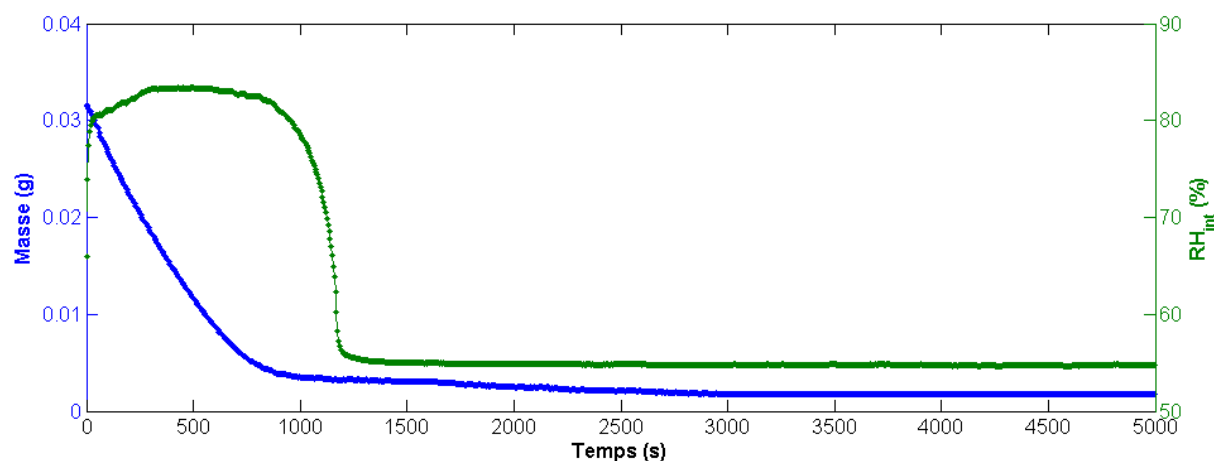


(c) Film F16

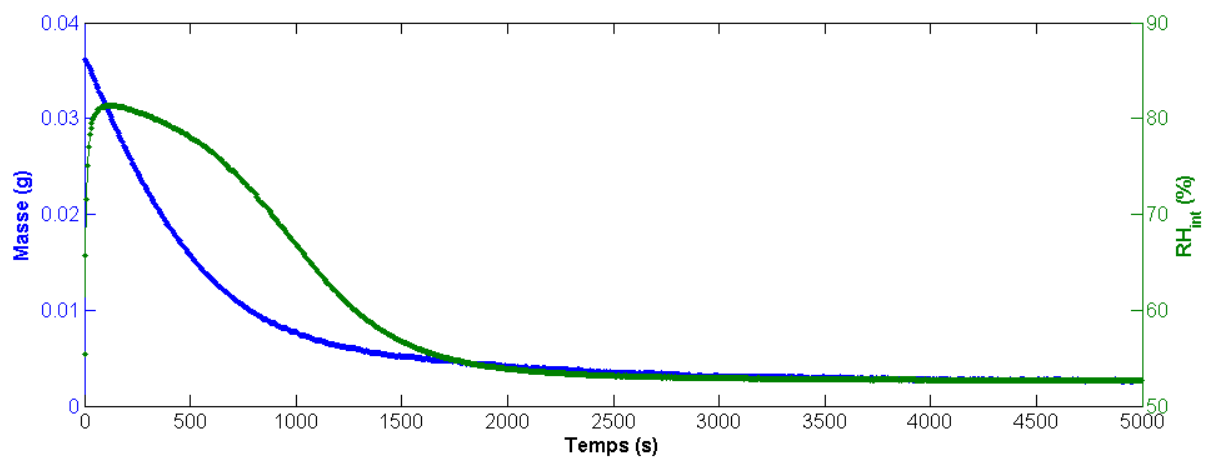
Figure 52 : Evolutions de la cinétique de séchage et des humidités relatives à l'interface film-extérieur correspondantes, de films déposés sur buvard.

Il y a une allure particulière de l'activité chimique de la vapeur d'eau à l'interface film-extérieur propre à chacun des supports utilisés, la nature du film déposé a seulement un impact sur la longueur dans le temps de RH_{int} . Par exemple Figure 51, l'évolution de RH_{int} est plus lente pour le film F1 (a) que pour le film F9 (c), le plateau est plus long. On peut donc en conclure que le taux de perte massique dépend de la nature du support, puisqu'il est lié à RH_{int} .

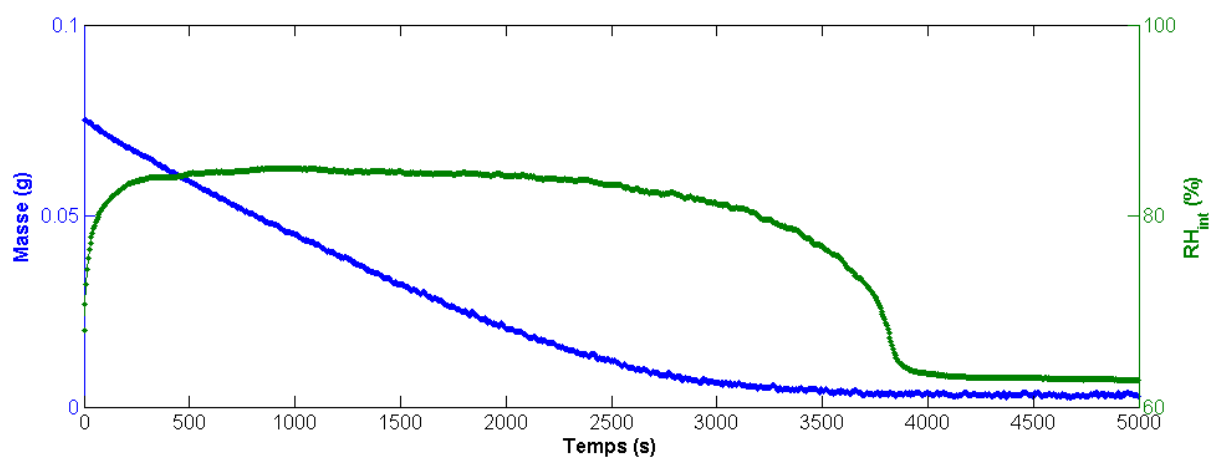
Nous pouvons donc attribuer une allure de RH_{int} à chacun de nos supports utilisés (Figure 53). Il nous est donc possible de déterminer le type de support sur lequel un film est en train de sécher, en n'observant seulement l'évolution de RH_{int} en fonction du temps. Ce qui n'est pas possible en ne considérant seulement que l'évolution de la masse du film au cours du séchage (en bleu).



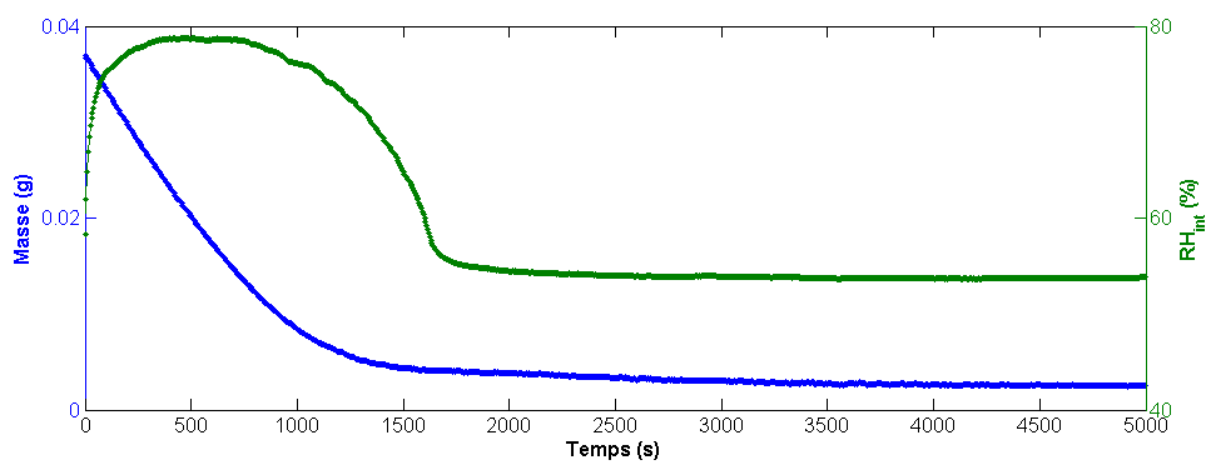
(a) Verre



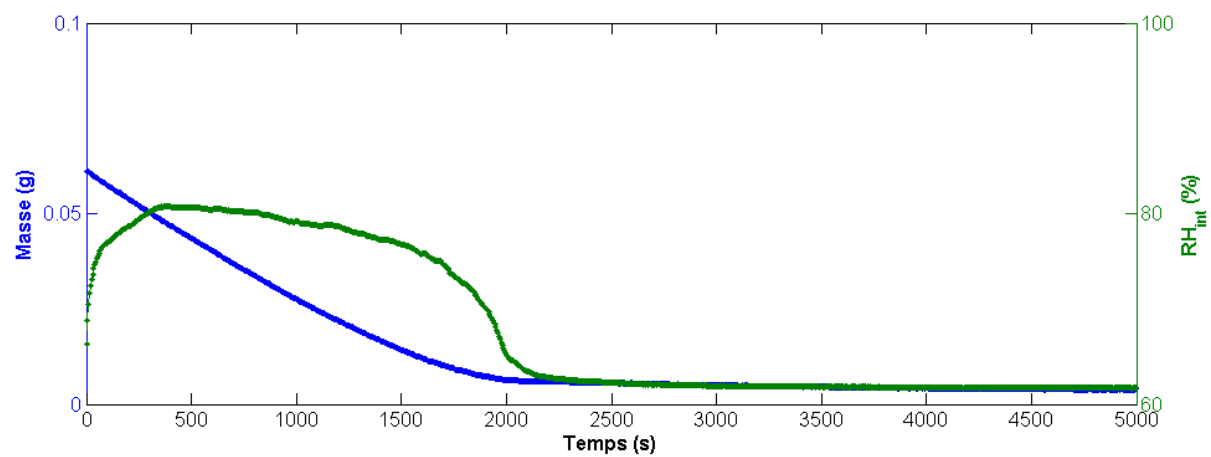
(b) Buvard



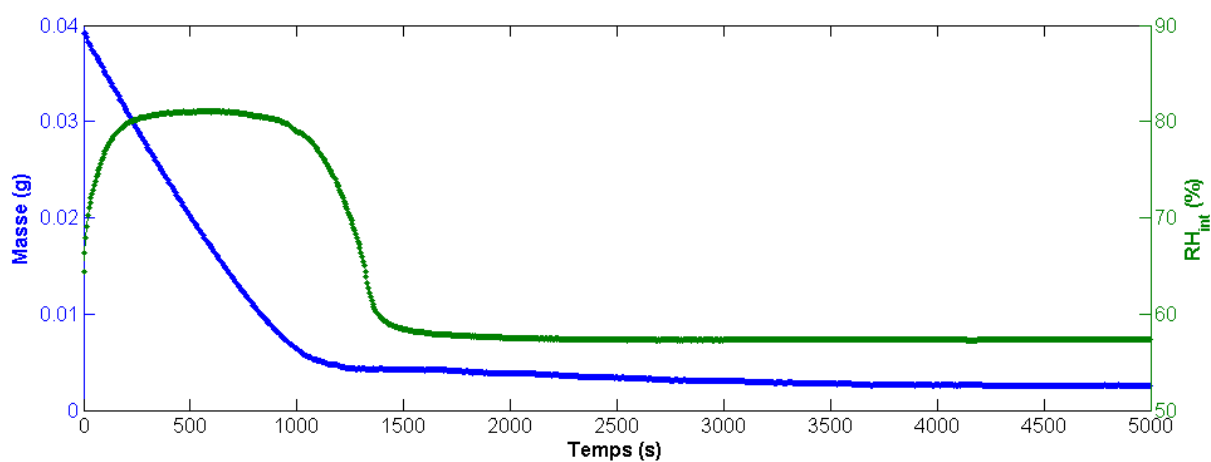
(c) Céramique



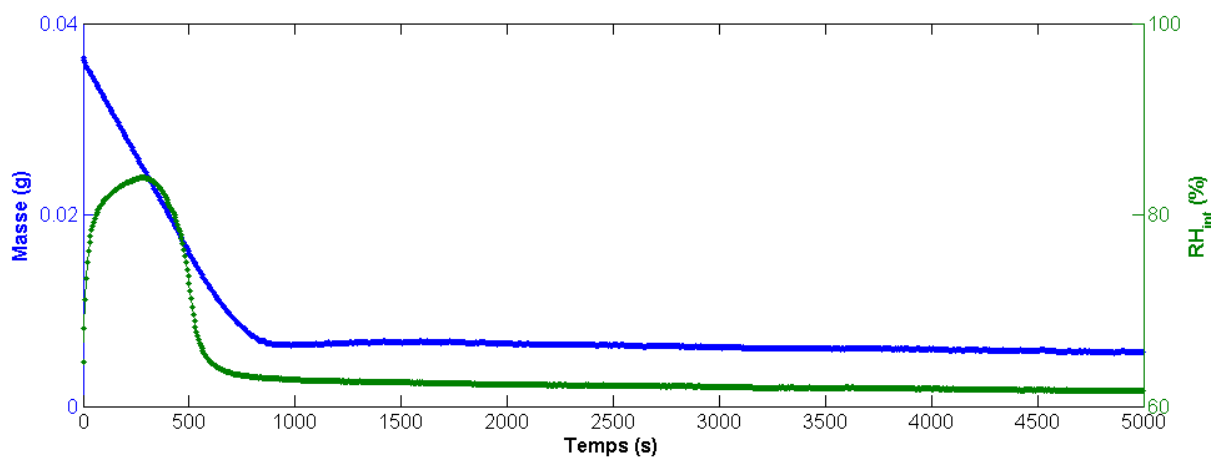
(d) PC1



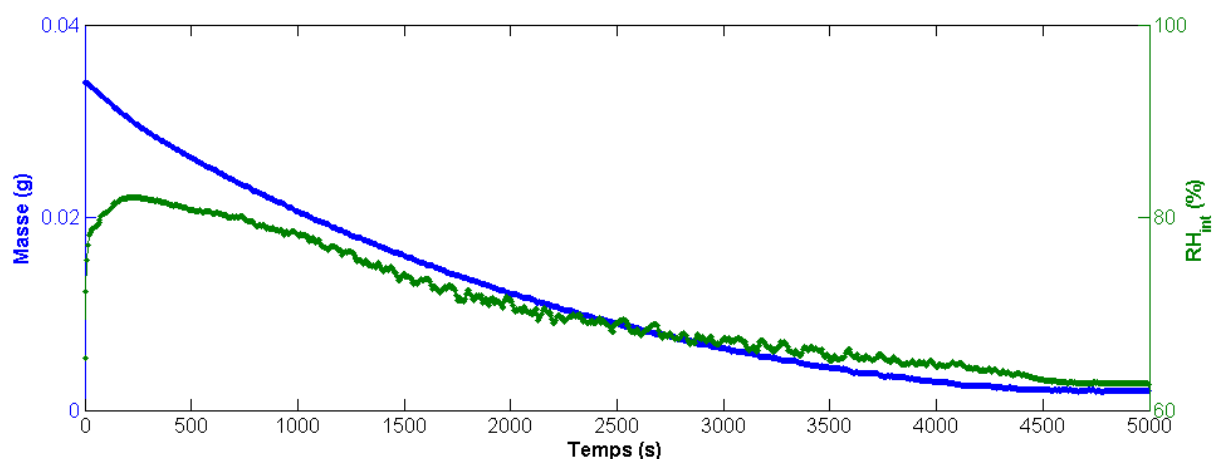
(e) PC2



(f) PCbleu



(g) PMMA



(h) Simili

Figure 38 : Evolutions de la cinétique de séchage et des humidités relatives à l'interface film-extérieur correspondantes, de films F16 déposés sur les différents supports utilisés.

Nous avons constaté, qu'à la différence de l'évolution de la cinétique de séchage d'un film qui nous renseigne seulement sur la variation du taux de perte massique, l'évolution de RH_{int} dans le temps nous permet en plus de déterminer la nature du support parmi ceux que l'on a utilisés. De plus, la variation de l'humidité relative à l'interface, de même que celle du taux de séchage, nous informe du temps à partir duquel le film est sec.

En ne considérant que la variation de RH_{int} , il est possible de retrouver l'évolution de la masse en eau d'un film à partir de l'équation du flux de matière. Le capteur pourrait donc être positionné sur le bras mobile de l'étaleur (Figure 39), de manière à ce qu'après chaque étalement, la mesure de l'activité chimique de la vapeur d'eau à l'interface film-extérieur se face immédiatement, permettant de remonter à la cinétique de séchage du film sans utiliser de balance gravimétrique (et comme nous l'avons vu, aux informations complémentaires sur le support).

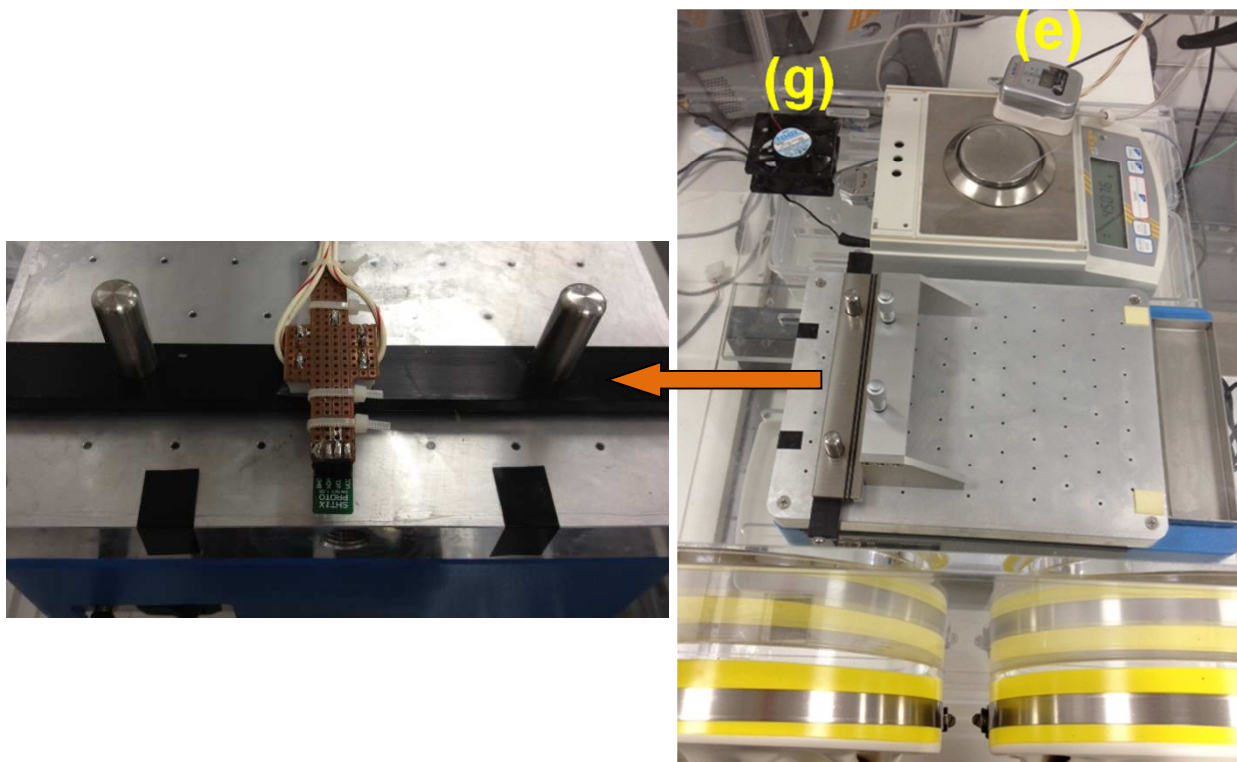


Figure 539 : Position du capteur thermohygrométrique miniature sur le bras mobile de l'étaleur, permettant une mesure du film directement après dépôt.

2.6. Conclusions

D'après ce chapitre, nous savons à présent qu'à l'interface entre le film et son environnement, l'humidité relative environnante est le paramètre contrôlant principalement la cinétique de séchage des films, la température extérieure a un impact elle aussi mais plus faible.

Concernant le film seul, nous avons constaté que sa cinétique de séchage est composée de trois phases successives. La première est semblable au séchage d'un film d'eau pure où seule l'évaporation de l'eau en surface apparaît, le polymère n'intervient pas, le taux de perte en eau est constant et différent de zéro. La deuxième correspond à un ensemble d'évaporation en surface et de diffusion au sein du film contrôlée par le polymère, et le taux de perte présente en général une courbure impactée par les différentes propriétés physico-chimiques du polymère et du support. Et enfin la troisième phase où la diffusion contrôle presque totalement le séchage, l'évaporation est quasiment nulle, le film va alors atteindre un état d'équilibre avec son environnement.

La variation de masses moléculaires joue un rôle sur le taux de séchage des films qui est propre à chaque polymère. Pour cela, nous avons choisi d'étudier la CMC et nous en avons déduit que la vitesse de séchage des films sera d'autant plus rapide que le poids moléculaire du polymère sera élevé. On pourrait expliquer cela par la quantité d'eau libre plus importante dans ce cas. En effet, ces polymères ont tendance à former des « pelotes », l'eau formera donc moins de liaisons hydrogènes. Il y aura ainsi plus d'eau libre qui pourra circuler que dans le cas d'un polymère à plus faible poids moléculaire.

La composition initiale a un impact sur les propriétés du film. Il semblerait que le mélange en même proportion de nos 3 polymères soit à l'origine d'une bonne homogénéité du film sec. En effet, certains mélanges des trois polymères peuvent engendrer une inhomogénéité de composition sur le film sec correspondant (tel que F18).

Le mélange de polymères en même proportions a aussi un impact sur la rigidité des films aussi bien au cours de leurs séchages que lorsqu'ils s'hydratent. Ce qui n'est pas le cas des autres formulations contenant un polymère majoritaire.

La formulation F16 a donc des propriétés intéressantes, cette rigidité est probablement liée à son homogénéité de composition.

De plus, la présence de sucre, le sorbitol, apporte lui aussi une meilleure homogénéité du film durant son séchage. Cette homogénéité semble être à l'origine d'une certaine maîtrise de l'épaisseur déposée initialement, il peut donc limiter l'effet des énergies de surface des éléments d'étalement. Il a aussi la faculté de limiter l'évaporation du film, il permet donc au film

de renfermer une quantité d'eau supérieure à l'état d'équilibre comparé au film dépourvu de sorbitol.

Nous avons constaté un regonflement massif de nos films durant le séchage sans variation de l'humidité extérieure. Nous avons conclu que ce phénomène est lié à une restructuration de la matrice polymérique ayant pour origine à la fois l'épaisseur initiale du film déposé et l'humidité extérieure. La détermination de ce couple de paramètres est donc nécessaire pour contrôler ce regonflement en vapeur d'eau.

Lorsque l'on s'intéresse à l'interface film-support, l'apport de chaleur via ce support va permettre l'évaporation sans que le film refroidisse, le séchage sera donc plus rapide que dans le cas d'un film séché naturellement.

Nous avons constaté que pour des supports de mêmes énergies de surface, plus la rugosité est importante, plus l'évaporation du film est lente. En effet, le film a beaucoup plus de points d'accroches lorsque le support est très rugueux, ce qui expliquerait cette lenteur de séchage. L'énergie de surface ne semble pas avoir d'impact sur le séchage dans ce cas de figure, seule la rugosité a un impact.

Le séchage d'un film sur un support dépourvu de rugosité, est d'autant plus rapide que l'énergie de surface est grande. Ce qui nous permet de constater que pour un même volume, l'eau séchera plus rapidement sur un substrat hydrophile que sur un substrat hydrophobe.

Pour des supports de même rugosité mais d'énergies de surface différentes, le séchage de deux mêmes films présente des vitesses semblables. La rugosité permet d'annihiler le rôle de l'énergie de surface, excepté dans le cas limite où les supports sont hydrophobes et hydrophiles, la rugosité va alors accentuer ces propriétés.

La courbure présente sur certaines courbes semble être le résultat d'un ensemble particulier de rugosité, d'énergie de surface et de porosité. Il serait intéressant en perspective de ce travail, d'étudier l'influence de supports de mêmes rugosités d'une part, et de mêmes énergies de surface d'autre part, mais à des porosités différentes. Une fois le rôle de tous ces paramètres déterminés, il sera envisageable d'utiliser un support « simili peau » en polyuréthane, qui a des propriétés physiques proches de celles de la peau.

Nous pouvons constater que certains films sèchent en présentant une variation de tension superficielle si importante que leurs géométries évoluent considérablement. Ce phénomène s'observe sur les courbes de séchage qui ont une allure très particulière. Il est donc possible de connaître le devenir de ces films sans les observer ni les suivre gravimétriquement au

cours du temps. Nous avons défini les cas limites, celui de la goutte et celui du film parfaitement plan. Le premier a une allure de taux de perte en quatre phases, le second a une allure de taux en trois phases. L'allure du taux de perte de films polymériques se situe entre ces deux cas limites.

De plus, à l'aide d'un capteur thermohygrométrique miniature comme celui que nous avons utilisé, les mesures obtenues permettent d'une part, de définir sur quel type de support le film étudié est déposé, et d'autre part, de remonter à la variation de masse du film au cours du temps. Autrement dit, il est possible de n'utiliser que ce capteur une fois les films étalés, l'analyse s'en suit sans autres modifications manuelles et donne plusieurs informations sur le séchage du film. Cette technique serait d'un grand intérêt pour les industriels, elle diminuerait la marge d'erreur sur l'ensemble des paramètres impactant le séchage des films, ainsi que l'investissement matériel.

Durant cette étude, nous avons réalisés que beaucoup de facteurs impactent le séchage et que certains sont en plus liés les uns aux autres, le nombre de possibilités est donc fructueux. La durée d'une thèse n'étant pas suffisante pour prendre en compte toutes ces possibilités, nous avons donc sélectionné certains de ces paramètres. Des études complémentaires sont donc nécessaires pour comprendre précisément le rôle de chacun des paramètres isolé, en particulier pour les supports en n'en variant qu'un seul à la fois.

A présent, nous allons nous intéresser à la modélisation de la perte en eau de nos films pendant le séchage. En effet, il serait intéressant de pouvoir prédire le comportement d'un film s'évaporant sans avoir besoin de le faire expérimentalement, et de déterminer la quantité d'eau contenue dans un film en l'équilibre avec l'environnement. Ces informations peuvent être nécessaires au monde industriel qui est sans cesse à la recherche de solutions pour diminuer les temps d'analyses et d'expérimentation.

Références

- [1] A. Avci et M. Can, « The analysis of the drying process on unsteady forced convection in thin films of ink », *Applied Thermal Engineering*, vol. 19, n°. 6, p. 641-657, juin 1999.
- [2] Dieter Stoye, Werner Freitag, *Paints, Coatings and Solvents*, 2^e éd. Wiley-VCH, p.3-112, 1998.
- [3] H. P. Blandin, J. C. David, J. M. Vergnaud, J. P. Illien, et M. Malizewicz, « Modelling of drying of coatings: Effect of the thickness, temperature and concentration of solvent », *Progress in Organic Coatings*, vol. 15, n°. 2, p. 163-172, juin 1987.
- [4] J. A. C. Humphrey, D. L. Marcus, « Some observations of a sheared Rayleigh-Taylor/Benard instability », *Experiments in Fluids*, vol. 5, n°. 4, p. 235-239, 1987.
- [5] G. Perfetti, K. M. B. Jansen, W. J. Wildeboer, P. van Hee, et G. M. H. Meesters, « Characterization of physical and viscoelastic properties of polymer films for coating applications under different temperature of drying and storage », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 384, n°. 1-2, p. 109-119, janv. 2010.
- [6] X. Fanton, A. M. Cazabat, et D. Quéré, « Thickness and Shape of Films Driven by a Marangoni Flow », *Langmuir*, vol. 12, n°. 24, p. 5875-5880, janv. 1996.
- [7] N. Bassou et Y. Rharbi, « Role of Bénard–Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugations », *Langmuir*, vol. 25, n°. 1, p. 624-632, nov. 2008.
- [8] Doumenc, F.; Boeck, T.; Guerrier, B.; Rossi, M., « Transient Rayleigh–Bénard–Marangoni convection due to evaporation: a linear non-normal stability analysis », *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 648, p. 521, 2010.
- [9] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, vol. 389, n°. 6653, p. 827-829, oct. 1997.
- [10] James Riordon, *Rayleigh-Taylor*. 2012.
- [11] H. Bodiguel, F. Doumenc, B. Guerrier, O. Touazi., IJLRA (M.Rossi), MSME (E.Chenier), LIMSI (C.Dang Vu, B.Trouette), Univ. ILMENAU (T. Boeck), « Instabilités induites par séchage ».
- [12] P. J. Yunker, T. Still, M. A. Lohr, et A. G. Yodh, « Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions », *Nature*, vol. 476, n°. 7360, p. 308-311, août 2011.
- [13] Communauté Européenne, « Inventaire et nomenclature commune des ingrédients employés dans les produits cosmétiques ». 2006.
- [14] Philippe Coussot, Jean-Louis Grossiord, *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*. EDP, p.192, 2001.
- [15] M. Foroutan et M. H. Khomami, « Activities of polymer, salt and water in liquid–liquid equilibria of polyvinylpyrrolidone and K₂HPO₄/KH₂PO₄ buffer using the Flory–Huggins model with Debye–Huckel equation and the osmotic virial model: Effects of pH and temperature », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 265, n°. 1-2, p. 17-24, mars 2008.
- [16] Altuglas-Arkema Group, « Plexiglas : optical & transmission characteristics ». Arkema, 2000.

- [17] Kevin Beck, « Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité, p.218 », Orléans, Orléans, 2006.
- [18] Mike J. Blandamer, Jan B. F. N. Engberts, Peter T. Gleeson and Joao Carlos R. Reis, « Activity of water in aqueous systems; A frequently neglected property », *Chemical Society Reviews*, vol. 34, p. 440-458, 2005.
- [19] C. M. Hansen, « Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers », *Progress in Organic Coatings*, vol. 51, n° 1, p. 55-66, oct. 2004.
- [20] M. Yoshida et H. Miyashita, « Drying behavior of polymer solution containing two volatile solvents », *Chemical Engineering Journal*, vol. 86, n° 1-2, p. 193-198, févr. 2002.
- [21] D. Bhattacharya et K. McCreight, « Determination of the impact of cellulose ester molecular weight on the drying behavior of automotive refinish basecoats », *Progress in Organic Coatings*, vol. 62, n° 2, p. 199-205, avr. 2008.
- [22] G. L. Jadav, V. K. Aswal, H. Bhatt, J. C. Chaudhari, et P. S. Singh, « Influence of film thickness on the structure and properties of PDMS membrane », *Journal of Membrane Science*, vol. 415-416, p. 624-634, oct. 2012.
- [23] H. Hu et R. G. Larson, « Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 14, p. 7090-7094, mars 2006.
- [24] É. Guyon, J. P. Hulin, et L. Petit, *Hydrodynamique physique...*, EDP Sciences. CNRS Editions, p.440, 2001.
- [25] N. Lu, Z. Suo, et J. J. Vlassak, « The effect of film thickness on the failure strain of polymer-supported metal films », *Acta Materialia*, vol. 58, n° 5, p. 1679-1687, mars 2010.
- [26] Lovejeet Singh; Peter J. Ludovice; Clifford L. Henderson, « Effect of film thickness on the dissolution rate behavior of photoresist polymer thin films », *Advances in Resist Technology and Processing*, vol. 5376, p. 1007-2366, 2004.
- [27] Belma ISIK, « Swelling Behavior of Acrylamide-2-Hydroxyethyl Methacrylate Hydrogels », *Turk J Chem*, vol. 24, p. 147-156, 2000.
- [28] Chi Wu' and Chui-Ying Yan, « Studies of the Swelling and Drying Kinetics of Thin Gelatin Gel Films by *in Situ* Interferometry », *Macromolecules*, vol. 27, p. 4516-4520, 1994.
- [29] F. Yazdandoust et S. S. Yasrobi, « Effect of cyclic wetting and drying on swelling behavior of polymer-stabilized expansive clays », *Applied Clay Science*, vol. 50, n° 4, p. 461-468, déc. 2010.
- [30] T. Kawai, « Sorption of water vapor by cellulose and polymers at high humidities », *J. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 131, p. 181-198, 1959.
- [31] Z.-Y. Lu and R. Hentschke, « Swelling of model polymer networks with different cross-link densities: A computer simulation study », *Phys. Rev. E*, vol. 66, n° 4, p. 041803, 2002.
- [32] M. Klopffer et B. Flaconneche, « Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review », *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, vol. 56, n° 3, p. 223-244, mai 2001.
- [33] Dario Camuffo, *Microclimate for Cultural Heritage* -, Developments in Atmospheric Science 23. D. Camuffo.
- [34] R. Peczalski et M. Laurent, « Transferts dans les aliments solides - Modèles physiques et mathématiques | Techniques de l'Ingénieur », 2000.

- [35] M. L. Brusseau, S. Peng, G. Schnaar, et M. S. Costanza-Robinson, « Relationships among air-water interfacial area, capillary pressure, and water saturation for a sandy porous medium », *Water Resour. Res.*, vol. 42, n° 3, p. W03501, mars 2006.
- [36] A. Tcharkhtchi, P. Y. Bronnec, et J. Verdu, « Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks », *Polymer*, vol. 41, n° 15, p. 5777-5785, juillet 2000.
- [37] C. Damian, M. Escoubes, et E. Espuche, « Gas and water transport properties of epoxy-amine networks: Influence of crosslink density », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, n° 11, p. 2058-2066, 2001.
- [38] J-M. Di Meglio, « La matière molle », 2012.
- [39] F. Ouedraogo ; A.L. Lozano; F. Cherblanc; J.-C. Bénét, « Utilisation des potentiels chimiques en mécanique des milieux complexes. Cas du transport de matière sous contraintes en milieu biphasique, élastique, hygroscopique. », presented at the 18ème Congrès Français de Mécanique, 2007.
- [40] E. Choong et F. Tesoro, « Relationship of capillary pressure and water saturation in wood. », *Wood science and technology*, vol. 23, n° 2, p. 139-150, 1989.
- [41] G.J.M. Koper, *An introduction to Interfacial Engineering*. VSSD, 2009.
- [42] A. S. Michaels et R. B. Parker, « Sorption and flow of gases in polyethylene », *J. Polym. Sci.*, vol. 41, n° 138, p. 53-71, 1959.
- [43] Z. Gu et P. Alexandridis, « Drying of Films Formed by Ordered Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymer Gels », *Langmuir*, vol. 21, n° 5, p. 1806-1817, janv. 2005.
- [44] E. Arda et Ö. Pekcan, « Effect of Molecular Weight on Packing during Latex Film Formation », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 234, n° 1, p. 72-78, févr. 2001.
- [45] G. Kritikos et A. F. Terzis, « Theoretical investigation of polymers near surface of various molecular weights, architecture and external parameters by mean-field variable-density model », *Polymer*, vol. 50, n° 22, p. 5314-5325, oct. 2009.
- [46] M. Soleimani, S. Khan, D. Mendenhall, W. Lau, et M. A. Winnik, « Effect of molecular weight distribution on polymer diffusion during film formation of two-component high-/low-molecular weight latex particles », *Polymer*, vol. 53, n° 13, p. 2652-2663, juin 2012.
- [47] Alexander Ken Libranza, « The Effect of Molecular Weight on the Rate of Diffusion of Substances », *General Biology Laboratory*, 2012.
- [48] H. Chuah, D. Lin-Vien, et U. Soni, « Poly(trimethylene terephthalate) molecular weight and Mark-Houwink equation », *Polymer*, vol. 42, n° 16, p. 7137-7139, juill. 2001.
- [49] P. Goetz et C. Busser, *La phytocosmétologie thérapeutique*, Broché. Springer, 2007.
- [50] Johnson et Dettre, *Contact angle, wettability and adhesion*, Advances in Chemistry series., vol. 43. Frederick M. Fowkes, 1964.
- [51] N. Yu. Taranets, H. Jones, « Wettability of AlN with different roughness, porosity and oxidation state by commercial Ag-Cu-Ti brazes », *Journal of materials science*, vol. 40, p. 2355-2359, 2005.
- [52] R. N. Wenzel, « RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, n° 8, p. 988-994, août 1936.

- [53] Zhou, X.B.; Hosson, J.Th.M. De, « Influence of surface roughness on the wetting angle », *Journal of Materials Research*, 1995.
- [54] D. Quéré, « Wetting and Roughness », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 38, n°. 1, p. 71-99, juill. 2008.
- [55] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, et T. Watanabe, « Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces », *Langmuir*, vol. 16, n°. 13, p. 5754-5760, mai 2000.
- [56] Yong Song, Rahul Premachandran Nair, Min Zou, Yongqiang Wang, « Superhydrophobic Surfaces Produced by Applying a Self- Assembled Monolayer to Silicon Micro/Nano-Textured Surfaces », *Nano Res*, vol. 2, p. 143-150, 2009.
- [57] Jose Bico , Uwe Thiele , David Quere, « Wetting of textured surfaces », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 206, p. 41-46, 2002.
- [58] Pierre-Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2005.
- [59] H. Wang, M. Zou, et R. Wei, « Superhydrophilic textured-surfaces on stainless steel substrates », *Thin Solid Films*, vol. 518, n°. 5, p. 1571-1574, déc. 2009.
- [60] J. Drelich et E. Chibowski, « Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control », *Langmuir*, vol. 26, n°. 24, p. 18621-18623, nov. 2010.
- [61] B. N. J. Persson, E. Tosatti, « The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids », *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n°. 12, 2001.
- [62] Naotaka Fukami, Ryohei Wakamatsu, Nobuya Shinozaki, Kyoko Wasai, « Wettability between Porous MgAl₂O₄ Substrates and Molten Iron », *Materials Transactions*, vol. 50, n°. 11, p. 2552-2556, 2009.
- [63] Jun Zhu, Akira Kamiya, Takahiko Yamada, Wen Shi, Katsuyoshi Naganuma , Kusuhiro Mukai, « Surface tension, wettability and reactivity of molten titanium in Ti/yttria-stabilized zirconia system », *Materials Science and Engineering*, vol. A327, p. 117-127, 2002.
- [64] J. Seiwert, « Entraînements visqueux », 2010.
- [65] M. Maleki, E. Reyssat, D. Quéré, et R. Golestanian, « On the Landau–Levich Transition », *Langmuir*, vol. 23, n°. 20, p. 10116-10122, août 2007.
- [66] *Cost and Estimating Guide Volume I: Practices and Procedures*. PDCA, 2012.
- [67] Alfred M. Moyle, Paul M. Smidansky and Dennis Lamb, « Laboratory studies of water droplet evaporation kinetics ».
- [68] Jung-Hoon Kim, Sung Il Ahn, Jae Hyun Kim, Wang-Cheol Zin, « Evaporation of Water Droplets on Polymer Surfaces », *Langmuir*, vol. 23, p. 6163-6169, 2007.

Chapitre 3 :

Modélisation du séchage des films

Dans l'étude générale du séchage, un certain nombre de paramètres gouvernent son évolution, sachant qu'ils peuvent évoluer tous en même temps, différemment, et dépendant les uns des autres. De nombreux modèles ont déjà été réalisés sur la dynamique de séchage pour prédire son comportement dans certaines situations [1-7], sur les phénomènes qui l'animent [8-10], et sur le démouillage de fluides [11]. Ils permettent de plus, de déterminer certains paramètres inconnus ou difficiles à mesurer expérimentalement [12-16].

Le nombre très important de paramètres extérieurs contrôlant la cinétique du séchage, nécessitent une quantité d'expériences importante à réaliser, voire impossible. La durée des expérimentations et le coût qui en résulterait peut être un problème, notamment dans le secteur privé. De plus, la quantité d'eau contenue au sein d'un film en équilibre avec un environnement, est une donnée intéressante, parfois nécessaire.

La tentative de modélisation des phénomènes de séchage est donc tout à fait légitime.

La comparaison entre la simulation numérique du séchage et l'expérimentation devrait permettre d'infirmer ou de confirmer certaines hypothèses comme par exemple la nature diffusive du transfert d'eau au sein du film ou la formation d'une peau qui bloquerait toute diffusion.

C'est ce qui a été réalisé pour cette étude de films polymériques, à l'aide des programmes mathématiques.

Une remarque est à faire sur le regonflement observé pour les films dépendant de l'épaisseur initiale déposée (voir chapitre 2), ce phénomène ne pourra être modélisé.

Nous présenterons tout d'abord la démarche pour la réalisation de notre modèle, puis nous appliquerons le modèle au système aqueux polymérique.

3.1 Démarche pour la réalisation du modèle :

3.1.1. Généralités sur les films aqueux

3.1.1.1. Mise en situation

Dans cette étude, on considère un film aqueux d'épaisseur $L(t)$ (notée aussi $e(t)$) faible devant ses dimensions latérales x et y (on parlera souvent de solution, un film est en fait une solution à faible épaisseur z devant x et y). Par conséquent, on peut considérer que le séchage du film est un problème 1D dépendant de z et du temps t . Nous supposons de plus que la température T du film est uniforme pendant le séchage.

Le film aqueux étudié est un mélange binaire de solvant que l'on notera A (l'eau dans notre cas) et de soluté que l'on notera B (un sucre, un sel ou un polymère).

Nous modéliserons le séchage d'un film aqueux, donc de la perte en eau au cours du temps. Ce qui conditionne l'évaporation de l'eau du film est la différence entre la valeur du potentiel chimique de la vapeur d'eau à l'interface environnement/film $\mu_{int}^{A\text{ vapeur}}$, qui est conditionné par la valeur de celui de l'eau de la solution, et sa valeur dans l'environnement imposée par les solutions salines $\mu_{ext}^{A\text{ vapeur}}$ (Figure 54).

A l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de la vapeur d'eau est uniforme à partir de la surface libre du film et jusqu'à l'infini (loin du film), et on a : $\mu_{ext}^{vap} = \mu_{int}^{vap}$.

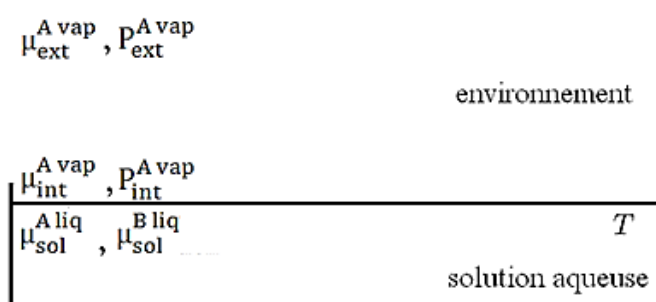


Figure 54 : Représentation des potentiels chimiques d'une solution aqueuse dans son environnement.

3.1.1.2. Mise en équation

Dans cette partie, on supposera aussi que la température du film aqueux est constante dans le temps. Il suffit alors d'un bilan de matière pour déterminer l'évolution de la perte en eau du film en fonction des hygrométries à l'interface et loin du film.

L'équation choisie est le flux de matière j_m qui est valable pour tout phénomène où il y a un échange de matière, dans notre cas ici elle représente le nombre de molécules d'eau s'échappant du film au cours du temps [17] :

$$j_m = \frac{dm_A}{dt} = -S h_m [\rho_{int}^{A\text{ vap}}(T_{int}, C_{int}^A) - \rho_{ext}^{A\text{ vap}}(T_{ext})] \quad (1)$$

avec : m_A la masse d'eau s'évaporant du film ; S la surface d'échange film/environnement ; $\rho_{ext}^{A\text{ vap}}$ la masse volumique de la vapeur d'eau environnante, dépendant de la température T_{ext} ; $\rho_{int}^{A\text{ vap}}$ la masse volumique de la vapeur d'eau à l'interface, dépendant de la température à l'interface T_{ext} et de la concentration d'eau à l'interface film environnement C_{int}^A ; h_m le coefficient de transfert massique qui détermine la facilité qu'a la matière pour traverser une

surface d'échange, il dépend de la nature de la convection v_{ext} , de la géométrie de la surface d'échange et de la nature du gaz dans lequel la vapeur d'eau migre.

On parlera plutôt de concentration en eau dans la solution aqueuse plutôt que de masse volumique.

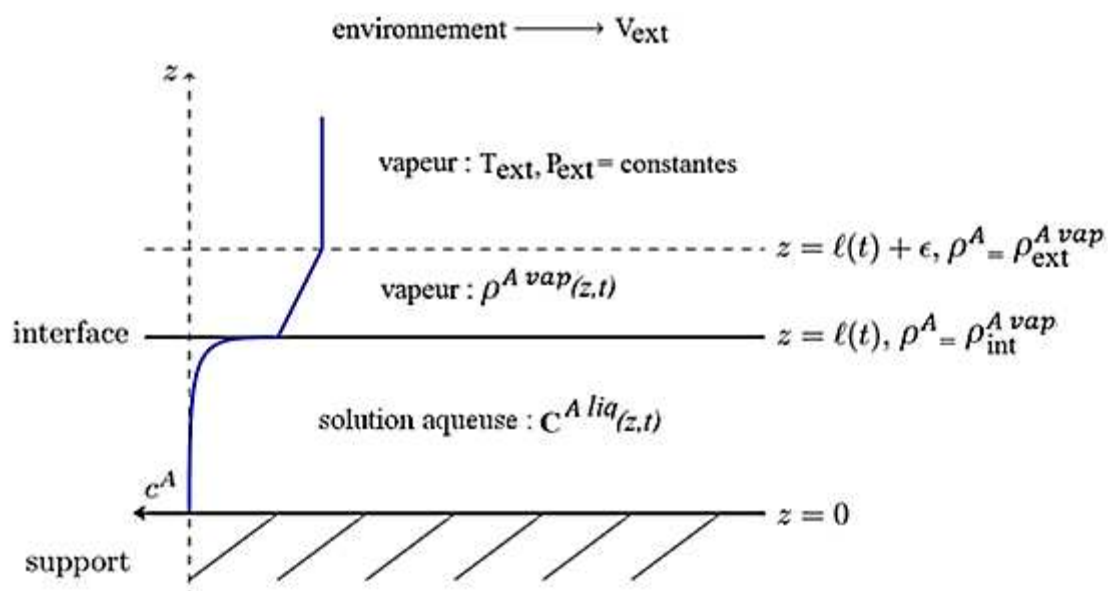


Figure 55 : Représentation (en bleu) de la masse volumique en eau entre la solution aqueuse et l'environnement régulé en humidité et en température.

Les valeurs de la concentration massique en eau (ou la masse volumique) au sein du film et dans l'environnement, peuvent être représentées Figure 55.

Le film s'évapore tant que : $\rho_{\text{int}}^{\text{A vap}}(T_{\text{int}}, C_{\text{int}}^{\text{A}}) > \rho_{\text{ext}}^{\text{A vap}}(T_{\text{ext}})$, l'équilibre est donc atteint lorsque ces deux membres sont égaux.

L'activité chimique a_w est imposée dans notre cas à l'aide des solutions salines adaptées, et est mesurée avec des capteurs hygrométriques. En effet, ces capteurs déterminent la pression de vapeur partielle de l'eau, elle-même liée à son activité chimique a_w (équation (2)).

C'est pourquoi, on peut transformer l'expression du bilan de matière en introduisant l'activité chimique de l'eau. Nous savons que la masse volumique de la vapeur d'eau est liée à sa pression de vapeur, elle-même liée à son activité chimique. Si la vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait [18] [19] [20], ce qui est redondant dans beaucoup d'études [21] [22] [23] [24], on obtient la relation suivante :

$$a_w^{int} = \frac{P_{partielle}^{A\ vap}}{P_{sat}^{A\ vap}(T)} = \frac{\rho_{partielle}^{A\ vap}}{\rho_{sat}^{A\ vap}(T)} \quad (2)$$

avec : $RH = a_w \times 100$

Si nous remplaçons l'inconnue $\rho^{A\ vap}$ de l'équation (2) ci-dessus dans l'équation du flux définie par l'équation (1), on obtient ainsi une nouvelle expression :

$$\frac{dm_A}{dt} = -S \cdot h_m \cdot [a_w^{int}(T_{int}, C_{int}^A) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{int}, C_{int}^A) - a_w^{ext}(T_{ext}) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{ext})] \quad (3)$$

En utilisant plutôt RH qui est plus parlant puisque nous pouvons le mesurer, nous pouvons en déduire que le film aqueux s'évapore tant que :

$$RH_{int}(T_{int}, C_{int}^A) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{int}, C_{int}^A) > RH_{ext}(T_{ext}) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{ext}) \quad (4)$$

Un bon nombre de grandeurs de l'équation (3) sont connues :

- T_{ext} est la température environnementale fixée par le climatiseur. L'hygrométrie $RH_{ext} = a_w^{ext} \times 100$ imposée par les solutions salines, est connue dès lors que T_{ext} est connue.
- La masse volumique de la vapeur d'eau saturante est tabulée en fonction de la température T_{ext} (voir annexe), et donnée dans les tables [8].
- L'aire S du film est déduite par mesure avec une plus ou moins grande précision (± 1 mm).
- Le coefficient d'échange h_m peut être mesuré au tout début de la phase de séchage lorsque le régime est à taux de perte en eau constant.
- Seule l'activité a_w^{int} à l'interface environnement/film est inconnue. Elle peut être déterminée de manière expérimentale ou théorique.

3.1.2. Séchage d'un film d'eau pure

L'étude du séchage d'un film d'eau pure est mise en œuvre ici pour valider le modèle proposé précédemment. Et en particulier cette étude doit permettre de proposer une valeur expérimentale du coefficient d'échange h_m de l'eau pure qui dépend de sa surface d'échange.

Dans le cas d'un film d'eau pure, l'activité chimique de l'eau pure à l'interface environnement/film vaut : $a_w^{int} = 1$. Cette valeur est constante lors de l'évaporation, ce qui nous permet d'écrire le bilan de matière suivant (d'après l'équation (3)):

$$\frac{dm_A}{dt} = -S \cdot h_m \cdot [\rho_{sat}^{A\ vap}(T_{int}, m_{int}^{A\ vap}) - a_w^{ext}(T_{ext}) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{ext})] \quad (5)$$

La valeur de l'activité chimique maximale étant de 1, on remarque très bien l'influence de l'ajout de soluté sur l'activité chimique : $a_w^{int} < 1$. Les molécules d'eau sont piégées en surface dès lors qu'un soluté est ajouté à de l'eau pure.

L'évolution de la valeur de la masse volumique de l'eau pure liquide et vapeur est représentée Figure 56.

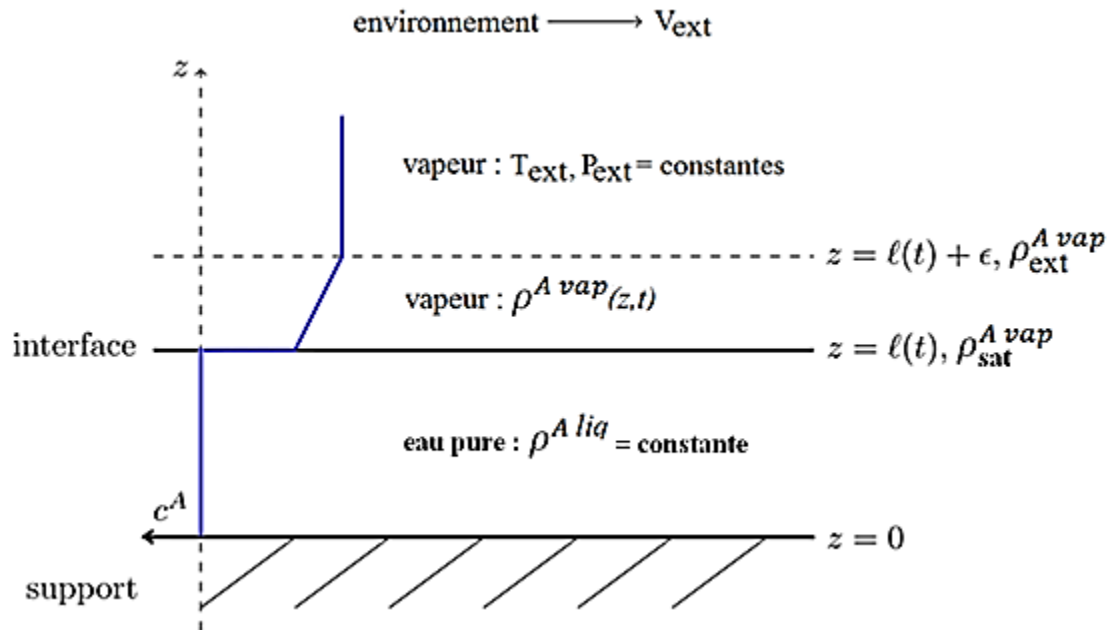


Figure 56 : Représentation (en bleu) de la masse volumique de l'eau pure sous forme liquide et vapeur, dans un environnement régulé en humidité et en température.

3.2. Modélisation du séchage d'une solution aqueuse polymérique

3.2.1. Présentation

3.2.1.1. Nécessité d'une modélisation

La possibilité de prédire la cinétique de séchage de nos films à partir de la connaissance de leurs compositions et des paramètres de séchage est de toute première importance, aussi bien d'un point de vue théorique que pratique. En effet la comparaison entre la simulation numérique du séchage et l'expérimentation devrait permettre d'infirmer ou de confirmer certaines hypothèses comme par exemple la nature diffusive du transfert d'eau au sein du film ou la formation d'une peau qui bloquerait toute diffusion.

D'autre part le nombre très important de paramètres extérieurs contrôlant la cinétique rend difficile voir impossible une expérimentation exhaustive. La durée de ces expérimentations et le cout qui en résulterait rendent légitime ici la tentative de modélisation des phénomènes.

3.2.1.2. Hypothèses générales

Nous sommes amenés à formuler certaines hypothèses générales fixant le cadre théorique de notre modélisation. La validité de ces hypothèses est discutée au regard des résultats expérimentaux correspondant et des résultats déjà publiés dans la littérature.

3.2.1.2.1. Dimensionnalité/Géométrie du film

Nous considérons un modèle de séchage unidimensionnel (1D). En effet l'épaisseur $L(t)$ des films reste toujours très inférieure au cours du séchage aux dimensions latérales Lx et Ly . La géométrie du film est supposée plane pendant toute la durée du séchage. Même si nous nous sommes exclusivement intéressés dans le cadre de cette étude au séchage de films déposés sur des supports plans, l'hypothèse d'une géométrie plane du film dépend beaucoup de la mouillabilité du support et donc de sa nature. Nous supposons donc que le support est très hydrophile et par conséquent que le mouillage est total.

Nous supposons de plus que l'aire S de l'interface d'échange où siège l'évaporation est constante. Cette hypothèse résulte de la grande viscosité initiale de nos formulations et est confirmée par l'observation de l'aire de nos films avant et après séchage qui n'a jamais révélé de différence notable. A noter que l'évaporation renforce progressivement la viscosité des films, rendant de plus en plus difficile des variations importantes de l'aire des films.

3.2.1.2.2. Transition vitreuse

Nous supposons que la température du film reste supérieure à sa température de transition vitreuse pendant la plus grande partie du séchage. Cette hypothèse est valide tant que le film déposé se comporte comme un liquide visqueux, c'est-à-dire du tout début du séchage, où la fraction massique en eau W_A est importante, jusqu'à ce que celle-ci atteigne une valeur beaucoup plus faible [17] de l'ordre de $W_A = 0,02$. La température de transition vitreuse T_g d'une solution de polymères augmentant rapidement lorsque la concentration en solvant (qui joue le rôle de plastifiant) diminue, le film est très certainement dans un état vitreux à la fin du séchage. En témoignent les mesures de gonflement de films secs que nous avons réalisées et qui sont très bien décrites (paragraphe 3.2.4) par un modèle de type réaction-diffusion fréquemment rencontré dans le cas des films polymères vitreux [25-27].

D'autre part, la température de transition vitreuse de chacun des trois polymères pris dans son état initial de poudre est de l'ordre de 100 °C donc nettement supérieure aux températures de séchage des films.

3.2.1.2.3. *Modèle évapo-diffusif*

Vue l'importance de la fraction massique initiale en eau comparée à celle en polymère, nous supposons que la cinétique de séchage est contrôlée d'une part par l'évaporation de l'eau à l'interface libre $z = L(t)$, d'autre part par la diffusion fickienne de l'eau à travers la matrice polymérique.

Au début du séchage, le taux de perte en eau est constant, seule l'évaporation intervient dans le séchage du film. Comme nous l'avons déjà vu précédemment pour le séchage de solution aqueuse (équation (3)), le taux de perte en eau dû à l'évaporation s'écrit sous la forme :

$$\frac{dm_A}{dt} = -S \cdot h_m \cdot [a_w^{int}(T_{int}, C_{int}^A) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{int}, C_{int}^A) - a_w^{ext}(T_{ext}) \cdot \rho_{sat}^{A\ vap}(T_{ext})] = -S\phi_m \quad (6)$$

avec ϕ_m le flux évaporatif de solvant.

L'activité chimique de l'eau loin du film a_w^{ext} est donnée expérimentalement par un thermo-hygromètre sous la forme : $a_w^{ext} = \frac{RH_{ext}}{100}$.

L'activité chimique de la vapeur d'eau a_w^{int} à l'interface film/environnement dépend à la fois de la température de l'interface T_{int} et de la concentration massique en eau dans le film à l'interface : $C_{int}^A = C^A(L, T_{int})$.

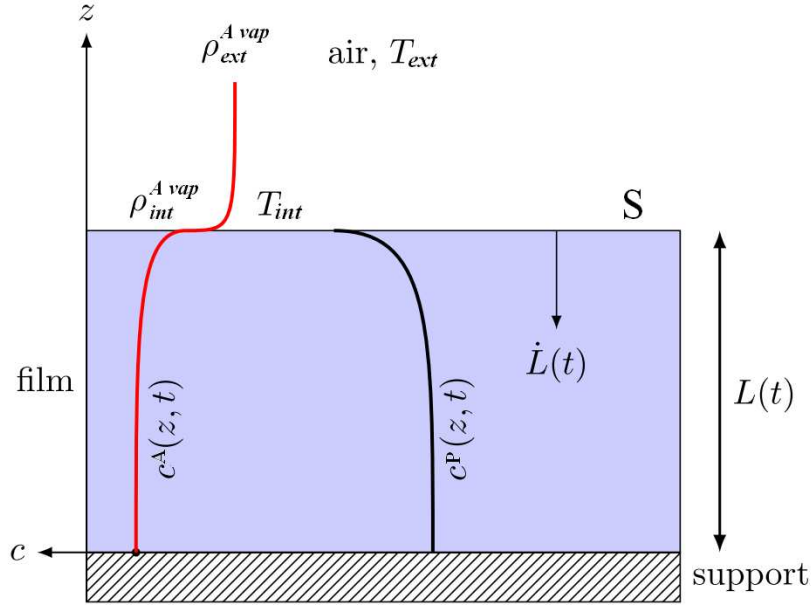


Figure 57 : Schéma de principe du séchage 1D d'un film aqueux plan et allure des profils de concentration massique en eau et en polymère.

Les gradients de concentration qui apparaissent dans le film du fait de l'évaporation (Figure 57) entraînent une diffusion fickienne de l'eau de l'intérieur du film vers la surface libre. La diffusion intervient en plus de l'évaporation au moment où le taux de perte en eau n'est plus constant. La concentration massique en eau dans le film C^A obéit alors à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C^A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C^A}{\partial z} \right) \quad (7)$$

avec $D = D(C^A, T)$ le coefficient de diffusion de l'eau dans le film, dépendant de la concentration en eau C^A et de la température T .

Tout comme pour les hypothèses admises pour la transition vitreuse, la diffusion fickienne est valable durant la plus grande partie du séchage, mais est discutable à la fin du séchage. En effet, à la fin du séchage deux phénomènes peuvent se produire :

- D'une part une transition vitreuse qui engendre un couplage complexe entre la diffusion du solvant et les relaxations viscoélastiques de la matrice polymère qui se rigidifie. Il est fréquent d'utiliser le nombre de Deborah (De) pour décrire qualitativement le couplage entre les relaxations de la matrice polymérique et la diffusion du solvant :

$$De = \frac{\tau_r}{\tau_d} = \frac{D \tau_r}{4L^2} \approx \frac{D \tau_r}{L^2} \quad (8)$$

avec τ_r et τ_d respectivement les temps caractéristiques de relaxation de la matrice et de diffusion de l'eau, D le coefficient de diffusion et L une dimension caractéristique de la diffusion (l'épaisseur $L(t)$ du film ici).

- Si $De \ll 1$, le temps de relaxation est très faible devant le temps caractéristique de la diffusion, il n'y a donc pas de couplage entre relaxations et diffusion (ou peu). La diffusion est donc fickienne.
- Si De est proche de 1, les temps sont comparables, il y a alors couplage entre relaxation et diffusion. La diffusion n'est alors plus fickienne.

– D'autre part il est aussi tout à fait envisageable qu'une peau à la surface du film se forme pendant le séchage, elle serait plus ou moins imperméable. Celle-ci finirait par empêcher alors toute évaporation et diffusion, interrompant le séchage du film. Pour prédire ce phénomène, on peut utiliser le nombre de Péclet (Pe) défini par :

$$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_c} = \frac{4L^2/D}{L/\dot{L}} \quad (9)$$

avec $\tau_c = L/\dot{L}$ le temps caractéristique de l'advection de polymère qui accompagne le déplacement de l'interface libre induit par l'évaporation.

Lorsque le temps caractéristique τ_d de la diffusion de polymère, de l'interface vers le film, est grand devant le temps τ_c , le polymère n'a pas le temps de diffuser dans le film et s'accumule alors à l'interface.

- Si $Pe < 1$, le polymère a le temps de diffuser, il n'y a pas d'accumulation de matière notable à l'interface, il ne se forme pas de peau. Le scénario évapo-diffusif est le plus probable.
- Si $Pe > 1$, la diffusion d'eau est faible, il y a alors une accumulation de matière à l'interface, une peau se forme.

La relation (9) montre qu'une peau peut se former par exemple quand le film est épais, le taux de perte en eau est important et le coefficient de diffusion est petit.

Nous avons calculé systématiquement le nombre de Péclet de tous les films étudiés lors de nos simulations. Celles-ci donnent les mêmes résultats que ceux obtenus au chapitre 2, à savoir que le nombre de Péclet est très inférieur à l'unité sur la plus grande partie du séchage. Puis il se rapproche de 1 à la fin de la deuxième partie du séchage, pour finir par être très supérieure à l'unité aux derniers instants. La formation d'une peau est donc

très probable et peut permettre d'expliquer certaines cinétiques de séchages observées comme nous le verrons plus loin.

3.2.1.2.4. Paramètres physiques du modèle évapo-diffusif

Quatre grandeurs physiques impactent particulièrement l'évaporation de l'eau à l'interface et sa diffusion dans le film : l'activité chimique de l'eau à l'interface libre a_w^{int} , le coefficient de diffusion D de l'eau dans le film, la masse volumique de la vapeur d'eau saturante $\rho_{sat}^{A vap}$ et le coefficient d'échange h_m . Il est donc primordial, de connaître ou d'estimer le comportement de ces grandeurs avec la fraction massique en eau ou en polymère et la température T :

Activité chimique : a_w

A notre connaissance, il y a peu voire pas d'information dans la littérature sur l'évolution de l'activité chimique de l'eau dans des solutions faisant intervenir nos mélanges de polymères et l'eau ($a_w^{sol polym}$). Nous avons donc décidé d'intégrer dans notre modèle une loi de type Flory-Huggins [3] [29], le potentiel chimique de l'eau pour une solution aqueuse de macromolécules peut alors s'écrire :

$$a_w^{int} = a_{w0} \exp \left[\chi(1 - \phi_A)^2 + \ln(\phi_A) + (1 - \phi_A) \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right] \quad (10)$$

avec ϕ_A la fraction volumique en eau, a_{w0} l'activité de l'eau avant le mélange (c'est-à-dire pour $\phi_A = 1$), r le degré de polymérisation de B, et χ est le paramètre d'interaction entre le polymère et l'eau.

Nous supposons d'autre part que pendant la majeure partie du séchage, la présence du conservateur XOH n'a pas d'impact sur l'évaporation de l'eau. Nous découplons ainsi la cinétique de séchage de l'évolution de la fraction volumique en XOH dans le film. Cette hypothèse est certainement justifiée tant que : $\phi_A \gg \phi_P, \phi_{XOH}$ (avec ϕ_P la fraction volumique en polymère). Nous avons été amenés à faire la même hypothèse (cf chapitre 4) pour modéliser la formation de gouttelettes de conservateur au sein du film puis de cratères. Le modèle ainsi obtenu permet de bien décrire les phénomènes observés, justifiant a posteriori l'hypothèse de découplage. L'influence de la variation de température au sein du film, qui reste très limitée (moins de 1 °C pour les films étudiés), est prise en compte dans l'évolution de la masse volumique à saturation $\rho_{sat}^{A vap}(T)$ [17].

Ce point de vue simplificateur nous permet en première approche de considérer le mélange de plusieurs de nos polymères comme une seule espèce chimique. Pour l'étude de la cinétique de séchage nous considérerons donc exclusivement un système binaire.

Coefficient de diffusion : $D(\phi_p, T)$

Nous avons tenu compte de l'influence de la concentration en soluté au cours du séchage sur le coefficient de diffusion mutuelle eau/polymère D au sein du film. Il dépend d'une manière complexe de la fraction volumique en polymère ϕ_p (ou en eau : $\phi_A = 1 - \phi_p$), des interactions entre les différents constituants du film et de l'évolution du film. En particulier la formation d'une peau composée majoritairement de polymères peut ralentir considérablement le séchage du film et faire chuter le coefficient de diffusion de plusieurs ordres de grandeur. Nous écrivons D sous la forme :

$$D(\phi_p, T) = D_0 g(\phi_p, T) \quad (11)$$

avec : $D_0 = 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ une constante, et g une fonction sans dimension.

La dépendance de g avec ϕ_p et T peut être très complexe, surtout pour un mélange de polymères. D'autre part le coefficient de diffusion peut varier de plusieurs ordres de grandeurs pendant le séchage de nos films. En effet, dans la toute première phase commandée par l'évaporation, il y a beaucoup d'eau libre disponible et le coefficient de diffusion a une valeur proche de $2,299.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, valeur couramment retenue [28] pour le coefficient d'autodiffusion de l'eau libre à 25 °C.

Il existe plusieurs formes possibles pour g dans la littérature. N'ayant qu'un nombre limité d'informations sur les propriétés thermodynamiques des polymères et des mélanges de polymères utilisés, nous avons choisi ici une forme assez simple pour g mais qui a donné des résultats convenables :

$$g(\phi_p, T) = \alpha e^{-\beta \phi_p / \phi_A} \quad (12)$$

avec α et β des constantes positives qui ne dépendent que de la nature des polymères utilisés et de la température.

La fonction g traduit bien le fait que le coefficient de diffusion diminue lorsque la fraction volumique en polymères ϕ_p augmente au cours du séchage. Nous avons ensuite adapté g afin de tenir compte des variations importantes du coefficient de diffusion dues à la formation d'une peau.

3.2.2. Bilan de matière et d'énergie

3.2.2.1. Présentation

La cinétique de séchage du film est entièrement décrite dès lors que l'on connaît la concentration en eau $C_{int}^A(\mathbf{z}, t)$ et la température $T(\mathbf{z}, t)$ en tout point du film et à chaque instant, ainsi que l'épaisseur $L(t)$ du film. Ces trois grandeurs sont liées, il faut donc établir les équations couplées qui permettent, avec un jeu de conditions aux limites données, de les calculer.

3.2.2.2. Bilans de matière et conditions aux limites

Comme nous l'avons déjà mentionné, la concentration en eau obéit dans le film ($\mathbf{z} \in [0, L(t)]$) à l'équation locale de conservation de l'eau ou deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C^A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D(\emptyset_A, T) \frac{\partial C^A}{\partial z}) \quad (11)$$

En introduisant la fraction volumique en eau $\emptyset_A = C^A \bar{V}_A$, avec $\bar{V}_A$ le volume spécifique de l'eau, on peut réécrire l'équation (11) sous la forme :

$$\frac{\partial \emptyset_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D(\emptyset_A, T) \frac{\partial \emptyset_A}{\partial z}) \quad (12)$$

Cette équation est fortement non-linéaire par la dépendance du coefficient de diffusion mutuelle D avec la température et la fraction volumique en eau $\emptyset_A$. Si nos résultats expérimentaux montrent que la température de surface des films varie peu pendant le séchage (au plus 1 °C dans la plupart des cas) en revanche la variation de la fraction volumique est elle très importante. La valeur du coefficient de diffusion varie donc beaucoup (plusieurs ordres de grandeur) sur tout le domaine temporel et sur le domaine spatial.

Les conditions aux limites qui accompagnent cette équation bilan sont :

- en $\mathbf{z} = 0$ le support étant supposé impénétrable, le flux de matière est nul :

$$\left(\frac{\partial C^A}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial \emptyset_A}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (13)$$

- en $\mathbf{z} = L(t)$ l'interface mobile entraîne le solvant avec elle lors de son déplacement vertical, on doit donc tenir compte de ce mouvement dans le bilan de matière par une condition de saut qui s'écrit :

$$\left[C^A \frac{\partial L}{\partial t} + D(\emptyset_A, T) \frac{\partial C^A}{\partial z} \right]_{z=L(t)} = -h_m [a_w^{int} \rho_{sat}^{A vap}(T_{int}) - a_w^{ext} \rho_{sat}^{A vap}(T_{ext})] \quad (14)$$

Soit encore en fonction de la fraction volumique en eau :

$$\left[C^A \frac{\partial L}{\partial t} + D(\phi^A, T) \frac{\partial \phi^A}{\partial z} \right]_{z=L(t)} = -h_m \overline{V}_A [a_w^{int} \rho_{sat}^{A vap}(T_{int}) - a_w^{ext} \rho_{sat}^{A vap}(T_{ext})] = -\overline{V}_A \Phi_m \quad (15)$$

Le polymère est supposé ne pas s'évaporer, sa masse est donc conservée dans le film. On peut encore traduire cette propriété en écrivant que la variation de volume du film est due seulement à la perte en eau : $dV/dt = S dL/dt = \overline{V}_A dm/dt$. En utilisant la relation (6), on obtient :

$$\frac{dL}{dt} = -h_m \overline{V}_A [a_w^{int} \rho_{sat}^{A vap}(T_{int}) - a_w^{ext} \rho_{sat}^{A vap}(T_{ext})] = -\overline{V}_A \Phi_m \quad (16)$$

Cette équation permet de prédire l'évolution de l'épaisseur $L(t)$ du film.

Aux équations (11), (12), et (16) sont assorties les conditions initiales suivantes : $C^A(z, 0) = C_0^A$, $\phi_A(z, 0) = \phi_{A,0}$, $L(0) = L_0$ (que l'on a aussi écrit e_{t0} dans le chapitre 2) qui dépendent de la préparation initiale du film.

3.2.2.3. Bilan d'énergie et conditions aux limites

Nous avons mené nos expérimentations dans des conditions de températures initiales uniformes sur tout le système. Même si les variations de température au sein du film sont restées limitées, il nous a semblé intéressant de les modéliser afin de permettre la prédiction du séchage pour des conditions plus sévères. Nous envisageons par exemple de prendre en compte par la suite des gradients de température liés à un étalement du film sur un support porté à une température initiale très différente de celle de l'atmosphère ambiante (sur la peau par exemple) ou des variations de température liés à des modifications importantes des conditions climatiques.

Le film échange de l'énergie thermique avec l'atmosphère ambiante ainsi qu'avec le support sur lequel il est étalé.

Cette énergie sert en partie à vaporiser l'eau que contient le film et en partie à modifier sa température. Cette dernière obéit à l'équation de la chaleur :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k(z, T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (17)$$

avec C_p la chaleur spécifique de la solution que l'on peut supposer satisfaire une simple loi de mélange : $C_p = w_A C_{p,A} + w_P C_{p,P}$ avec $C_{p,A}$, w_A et $C_{p,P}$, w_P les chaleurs spécifiques et fractions massiques respectivement de l'eau et du polymère.

En rappelant que : $\rho w_X = m_X/V = c_X$, on peut encore écrire :

$$\rho C_p = c_A C_{p,A} + c_P C_{p,P} = \phi_A C_{p,A}/\overline{V}_A + \phi_P C_{p,P}/\overline{V}_P$$

D'autre part la conductivité thermique k de la solution peut aussi être donnée par une simple loi de mélange écrite sous la forme $k = k_A \phi_A + k_P \phi_P$, avec k_A et k_P les conductivités thermiques respectivement de l'eau et du polymère.

En notant : $T = u + T_{ext}$ et en remarquant que $\phi_P = 1 - \phi_A$, on peut finalement réécrire (17) sous la forme :

$$[\phi_A C_{p,A}/\bar{V}_A + (1 - \phi_A) C_{p,P}/\bar{V}_P] \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} [(k_A \phi_A + k_P (1 - \phi_A)) \frac{\partial u}{\partial z}] \quad (18)$$

La résolution de l'équation (18) nécessite la connaissance des propriétés thermiques et thermodynamiques k_A , k_P , $C_{p,A}$ et $C_{p,P}$. Si ces propriétés sont connues pour l'eau, elles ne le sont pas en général pour nos polymères ou nos mélanges de polymères et nécessiteraient d'être mesurées. Nous avons choisi des valeurs moyennes en considérant ces polymères comme d'assez mauvais conducteurs de la chaleur.

Les conditions aux limites qui accompagnent l'équation bilan (18) sont :

- en $z = 0$ le film étant déposé sur un support relativement mauvais conducteur de la chaleur, nous avons choisi une condition aux limites d'isolation thermique :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (19)$$

- en $z = L(t)$ l'évaporation de l'eau à l'interface mobile entraîne un transfert d'énergie thermique entre le film et l'atmosphère ambiante, dont on peut écrire la conservation sous la forme :

$$-\left((k_A \phi_A + k_P (1 - \phi_A)) \frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=L(t)} = \{ h_T u + h_m \Delta h_{v,m} (u + T_{ext}) x [a_w^{int} \rho_{sat}^{A vap} (u + T_{int}) - a_w^{ext} \rho_{sat}^{A vap} (T_{ext})] \}_{z=L(t)} \quad (20)$$

avec :

- h_T le coefficient de transfert thermique film/atmosphère. Nous avons ajusté la valeur de h_T afin que l'amplitude simulée de la variation de température de l'interface correspondent à l'amplitude mesurée de cette variation. La valeur ajustée reste cependant proche de $h_T = 100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$;
- h_m le coefficient de transfert massique film/atmosphère. La valeur de h_m est calculée expérimentalement en début de séchage où le film se comporte comme un film d'eau pure.
- $\Delta h_{v,m}$ la chaleur latente de vaporisation de l'eau dont l'évolution avec la température est donnée par un polynôme d'interpolation obtenu d'après la table NIST (cf annexe).

La condition initiale qui accompagne l'équation bilan (18) est $\mathbf{u}(\mathbf{z}, \mathbf{0}) = \mathbf{0}$, nous supposons donc que le système est initialement à l'équilibre thermique avec l'enceinte climatique.

3.2.2.4. Adimensionnement des équations/Immobilisation de la frontière

La modélisation de la dynamique du séchage de nos films nécessite la résolution simultanée des équations (11), (16) et (18) accompagnées des jeux de conditions aux limites (12), (15), (19) et (20) et des conditions initiales qui dépendent du mode de préparation du film. Il s'agit d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles couplées non linéaires dont il n'existe pas de solution analytique exacte. D'autre part le problème posé est un problème de Stefan car l'interface $\mathbf{z} = \mathbf{L}(\mathbf{t})$ est mobile. Il existe différentes approches [29] pour résoudre un tel problème avec une condition aux limites mobile, citons par exemple : la méthode enthalpique, les méthodes perturbatives, la méthode ALE (Arbitrary Lagrangian-Eulerian Formulation) et la transformation de Landau ou immobilisation de la frontière. C'est cette méthode que nous mettons en œuvre dans cette étude.

Nous sommes donc amenés à une résolution numérique de cet ensemble d'équations couplées. Nous avons appliqué pour cela deux méthodes différentes : les différences finies implicites et les éléments finis (code FLEXPDE). Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont parfaitement consistants.

La résolution d'un jeu d'équations couplées aussi complexes nécessite quelques précautions afin de limiter les risques d'erreurs numériques. La première précaution mise en œuvre est l'immobilisation de la frontière mobile $\mathbf{z} = \mathbf{L}(\mathbf{t})$. Pour cela nous posons le changement de variable suivant : $\mathbf{x} = \mathbf{z}/\mathbf{L}(\mathbf{t})$

Les dérivées partielles qui interviennent dans les différentes équations bilan et conditions aux limites sont transformées selon les relations de changement de variable habituelles :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{z}}\right)_t \rightarrow \frac{1}{\mathbf{L}(\mathbf{t})} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\right)_t \text{ et } \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{z}^2}\right)_t \rightarrow \frac{1}{\mathbf{L}^2(\mathbf{t})} \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2}\right)_t \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}}\right)_z \rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{t}}\right)_x - \mathbf{x} \frac{\mathbf{L}'(\mathbf{t})}{\mathbf{L}(\mathbf{t})} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\right)_t \quad (22)$$

La prochaine étape à accomplir est l'adimensionnement de la plupart des grandeurs physiques du problème en posant, avec $\mathbf{L}_0$ l'épaisseur initiale du film étudié :

- $\mathbf{L}^*(\mathbf{t}) = \mathbf{L}(\mathbf{t})/\mathbf{L}_0$, l'épaisseur adimensionnée du film, comprise entre 0 et 1 ;
- $\mathbf{z}^* = \mathbf{z}/\mathbf{L}_0$ la position adimensionnée dans le film, comprise entre 0 et 1 ;

- $x^* = \frac{z^*}{L^*} = x$;
- $t^* = t/\tau_d$ le temps adimensionné, avec $\tau_d = L_0^2/D_0$;
- $\dot{L}^* = dL^*/dt^*$.

Il n'est pas nécessaire ici d'adimensionner la fraction volumique ϕ_A qui est déjà comprise entre **0** et **1**. De même la variation de température $u(z, t)$ restant proche ou inférieure à **1 K** dans notre étude, il n'a pas été nécessaire de la transformer.

Les équations immobilisées et adimensionnées du problème sont finalement :

Bilan de matière :

$$\frac{\partial}{\partial x^*} \left(g(x^*, t^*) \frac{\partial \phi_A}{\partial x^*} \right)_{t^*} = L^{*2} \left(\frac{\partial \phi_A}{\partial t^*} \right)_{x^*} - x^* L^* \dot{L}^* \left(\frac{\partial \phi_A}{\partial x^*} \right)_{t^*} \quad (23)$$

avec :

$$\left(\frac{\partial \phi_A}{\partial x^*} \right)_{x^*=0} = 0 \quad (24)$$

Et :

$$\left(g \frac{\partial \phi_A}{\partial x^*} \right)_{x^*=1} = -\frac{L_0 \bar{V}_A}{D_0} L^* \phi_m(1, t^*) - L^* \dot{L}^* \phi_A(1, t^*) \quad (25)$$

Bilan d'énergie :

$$\frac{\partial}{\partial x^*} \left(k \frac{\partial u}{\partial x^*} \right)_{t^*} = D_0 \rho C_p \left[L^{*2} \left(\frac{\partial u}{\partial t^*} \right)_{x^*} - x^* L^* \dot{L}^* \left(\frac{\partial u}{\partial x^*} \right)_{t^*} \right] \quad (26)$$

avec :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x^*} \right)_{x^*=0} = 0 \quad (27)$$

Et :

$$\left(k \frac{\partial u}{\partial x^*} \right)_{x^*=1} = -L^* [L_0 h_T u(1, t^*) + L_0 \Delta h_{v,m} \phi_m(1, t^*)] \quad (28)$$

Finalement l'équation (16) devient :

$$\frac{dL^*}{dt^*} = -\frac{L_0 \bar{V}_A}{D_0} \phi_m(1, t^*) \quad (29)$$

3.2.3. Validation et prédictions

3.2.3.1. Validation du modèle

Présentation

Afin de valider notre modèle et les nombreuses hypothèses qui le sous-tendent, nous avons cherché tout d'abord à reproduire au mieux les courbes de séchage gravimétriques de plusieurs de nos films étalés sur différents supports. Nous devons tout de même limiter les simulations aux supports qui permettent en bonne approximation un séchage unidimensionnel (1D), c'est à dire les supports les plus mouillants comme le verre et le buvard. Nous avons

aussi cherché à reproduire les variations de température occasionnées par l'évaporation de l'eau, variations que nous avons mesurées à l'aide d'un mini-capteur de surface (cf. chapitre 2).

Film F16 déposé sur le verre

Nous avons représenté Figure 58 les résultats de la simulation et de la mesure pour un film F16 d'épaisseur initiale $L_0 = 92 \mu m$, séché à une température $T_{ext} = 299 K$ et à une humidité relative $RH_{ext} = 62\%$.

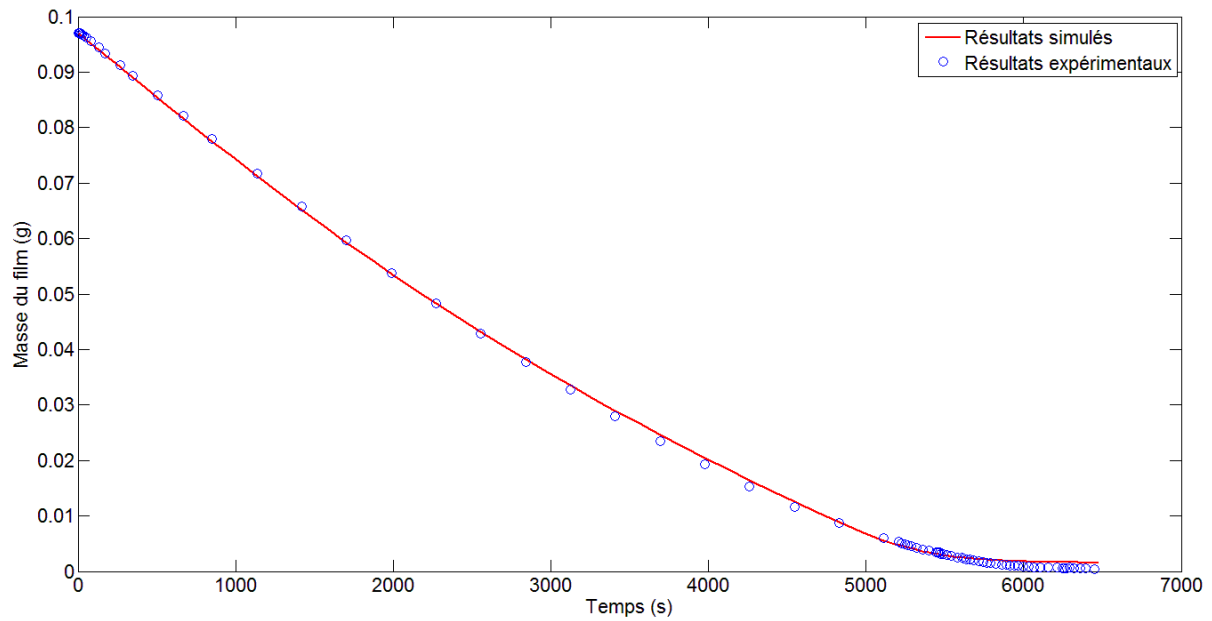


Figure 58 : Séchage d'un film F16 d'épaisseur initiale $L_0 = 92 \mu m$, $T_{ext} = 299 K$ et $RH_{ext} = 62\%$. Le coefficient de mutuelle de diffusion est supposé constant dans cette simulation et vaut $D = 2,229.10^{-9} m^2/s$.

Film F16 déposé sur le buvard

Nous avons représenté Figure 59 les résultats de la simulation et de la mesure pour un film F16 d'épaisseur initiale $L_0 = 92 \mu m$, séché à une température $T_{ext} = 299 K$ et à une humidité relative $RH_{ext} = 62\%$, mais cette fois-ci déposé sur buvard.

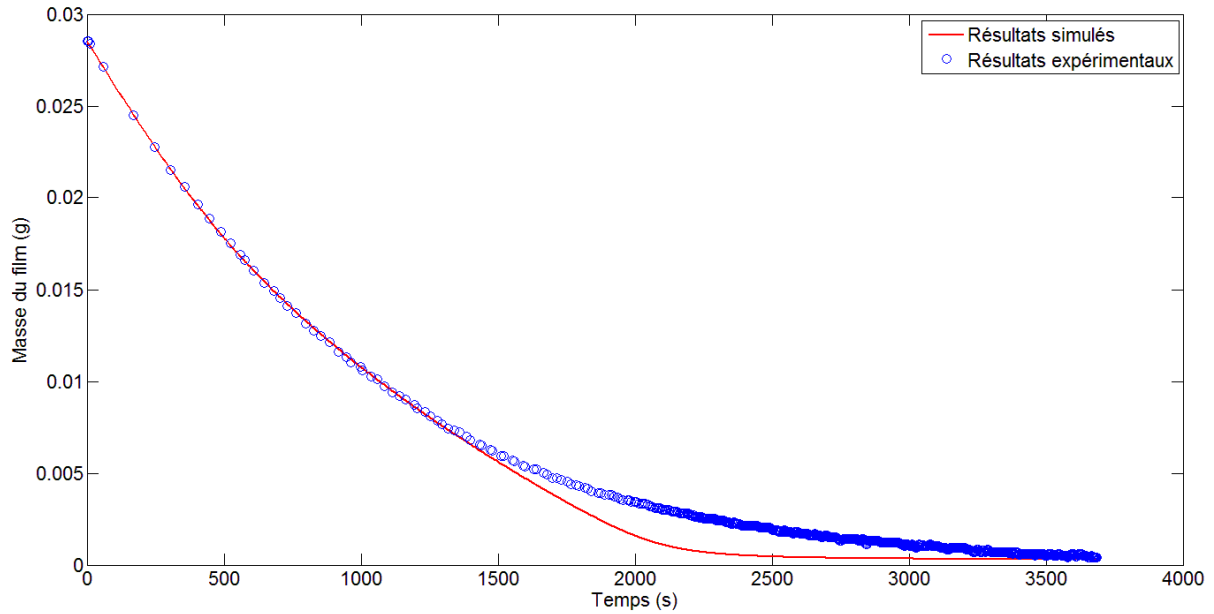


Figure 59 : Séchage d'un film F16 d'épaisseur initiale $L_0 = 92 \mu m$, $T_{ext} = 299 K$ et $RH_{ext} = 62\%$. Le coefficient de mutuelle diffusion est supposé constant dans cette simulation et vaut $D = 2,229.10^{-9} m^2/s$.

On observe l'influence du buvard durant la seconde phase du séchage par la rétention de l'eau, en effet la masse expérimentale est plus élevée que le prédit le modèle (*Figure 59*), ce qu'on n'observe pas avec le verre (*Figure 59*).

Le coefficient de mutuelle de diffusion est tout d'abord supposé constant tout au long de cette première modélisation. Sachant qu'il y a beaucoup d'eau libre au début du régime d'évaporation ($w_{A,0} = 0,97$) et que ce régime n'est pas très sensible à la valeur du coefficient de diffusion, nous avons choisi $D = 2,299.10^{-9} m^2/s$, d'où :

$$g(\emptyset_A) = 2,299.10^5 \quad (30)$$

Comme en témoignent les résultats présentés Figure 58, la première phase du séchage (évaporation) est bien décrite par le modèle avec $g(\emptyset_A)$ donné par (30). Cependant la courbe simulée s'écarte des points expérimentaux lorsque l'on entre dans la deuxième phase du séchage (évaporation/diffusion), ce qui se traduit par une cinétique simulée trop courte (Figure 58) car la valeur du coefficient de diffusion donnée par (30) est trop élevée pour ce régime d'évaporation/diffusion. Le calcul du nombre de Péclet montre ici que dès le début du séchage $Pe(L, t)$ est de l'ordre de 300 à l'interface libre, on peut donc supposer qu'une peau se forme

rapidement à cette interface et ralentit le séchage. Ce phénomène se traduit par une diminution importante du coefficient de diffusion que nous modélisons alors de la façon suivante :

$$g(\phi_A) = 2,299 \cdot 10^5 [1 - \Theta(\phi_P - \phi_P^P)] + \alpha e^{-\beta \phi_P / (1 - \phi_P)} + g_{sec} \quad (31)$$

avec Θ la fonction marche de Heaviside, ϕ_P^P la fraction volumique au delà de laquelle la formation d'une peau s'amorce et g_{sec} la valeur de g pour le film sec (cf. Tableau 13).

La fraction volumique ϕ_P^P est une fonction de l'épaisseur initiale L_0 du film, de sa composition initiale (nature et fraction volumique initiale $\phi_{P,0}$ des polymères), de la température T_{ext} et de l'humidité relative RH_{ext} extérieures. On peut penser que la formation d'une peau intervient d'autant plus vite que L_0 , $\phi_{P,0}$, T_{ext} et RH_{ext} sont importants.

Une étude plus complète et plus quantitative sur l'influence de ces paramètres sera entreprise par la suite.

Nous avons représenté Figure 60 l'évolution de $D = D_0 g$ avec la fraction volumique en polymère ϕ_P , à température ambiante.

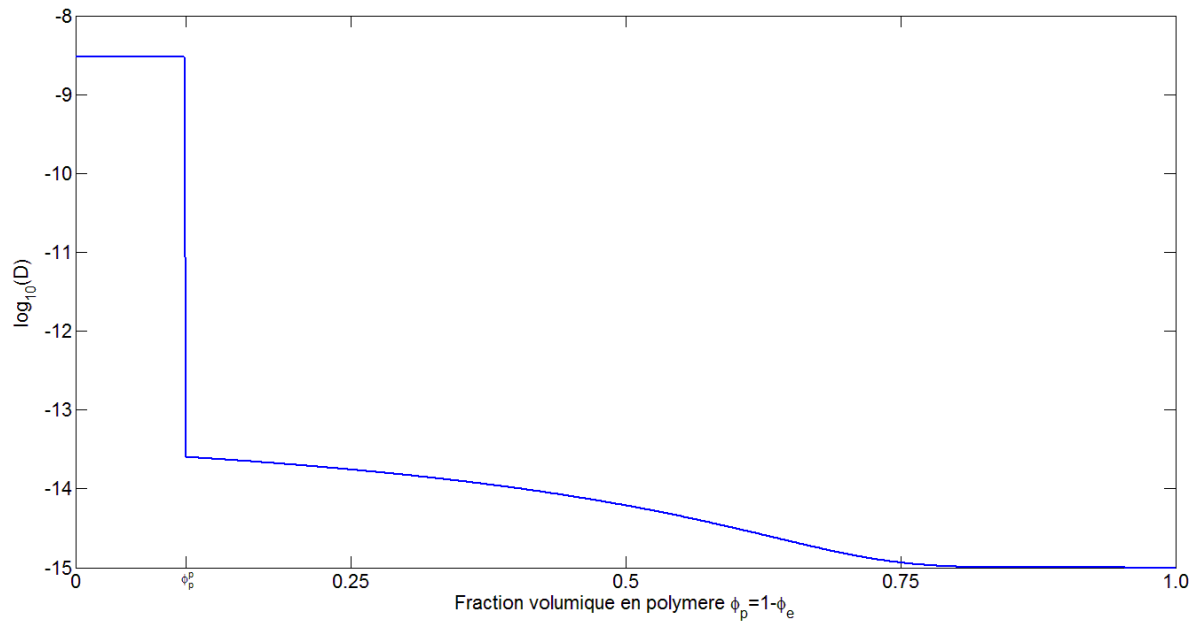


Figure 60 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique en polymère.

La modélisation du séchage est cette fois plus conforme à la réalité expérimentale comme en témoigne la Figure 59. Dans le cas de ce film, nous avons trouvé :

$$\phi_P^P \approx 0,1 ; g_{sec} = 0,11 ; \alpha = 2,95 \text{ et } \beta = 1,75.$$

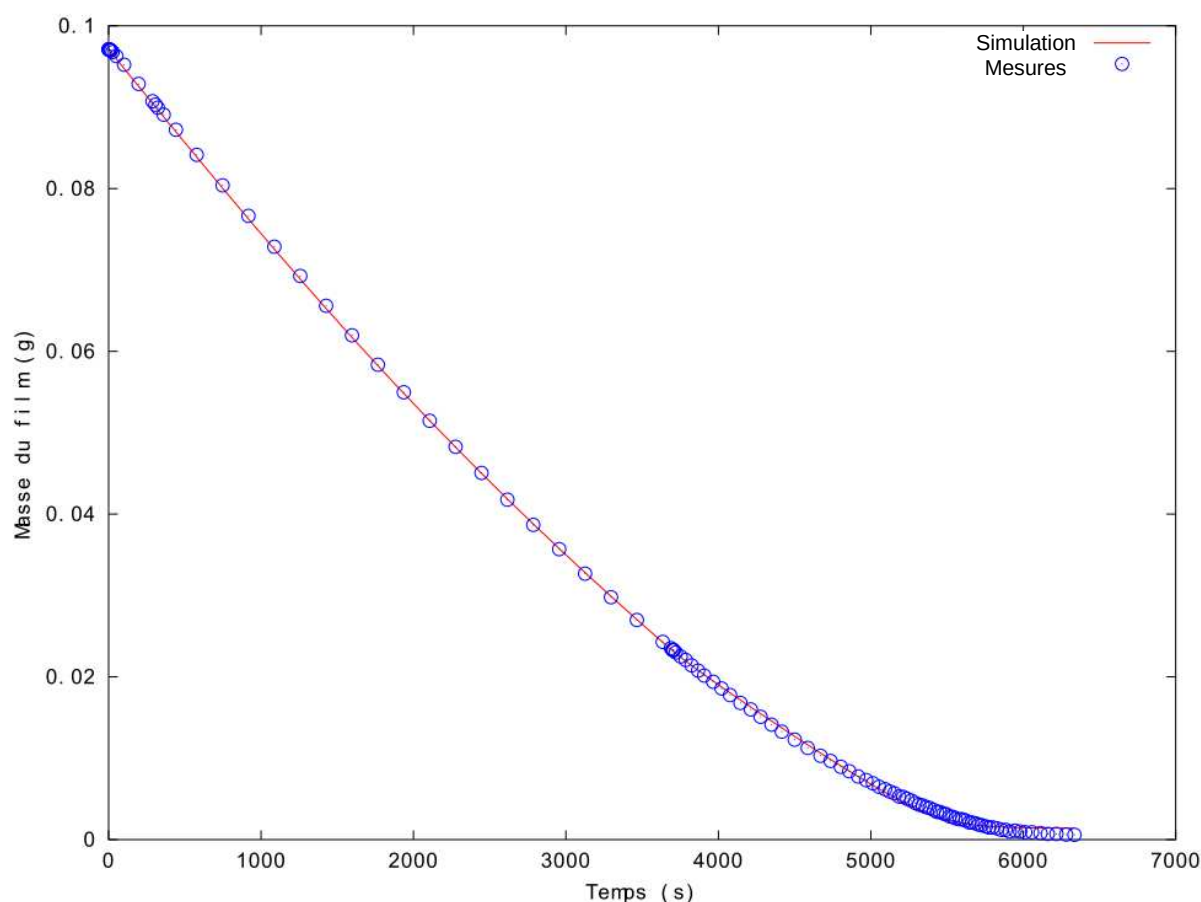


Figure 61 : Séchage d'un film F16 d'épaisseur initiale $L_0 = 92 \mu\text{m}$, $T_{\text{ext}} = 299 \text{ K}$ et $RH_{\text{ext}} = 62\%$. Le coefficient de mutuelle diffusion varie avec la concentration en eau.

3.2.3.2. Prédictions

Un des objectifs fixés était de pouvoir reproduire de manière numérique des expériences de séchage de nos films couteuses en temps. Le modèle permet de faire varier, dans des domaines raisonnables, différents paramètres comme : la température et l'hygrométrie extérieures, les compositions chimiques et physiques initiales du film (fractions massiques, mélanges de polymères, ajout de sucres, ...), l'épaisseur initiale, ... Un exemple pour le film F16 est exposé ci-dessous, l'humidité relative extérieure est modifiée afin de remarquer son impact au cours du séchage sur la masse en eau du film (Figure 62), la fraction massique en eau (Figure 63), la masse volumique du film (Figure 64) et enfin la variation de température $u = T - T_{\text{ext}}$ (Figure 65).

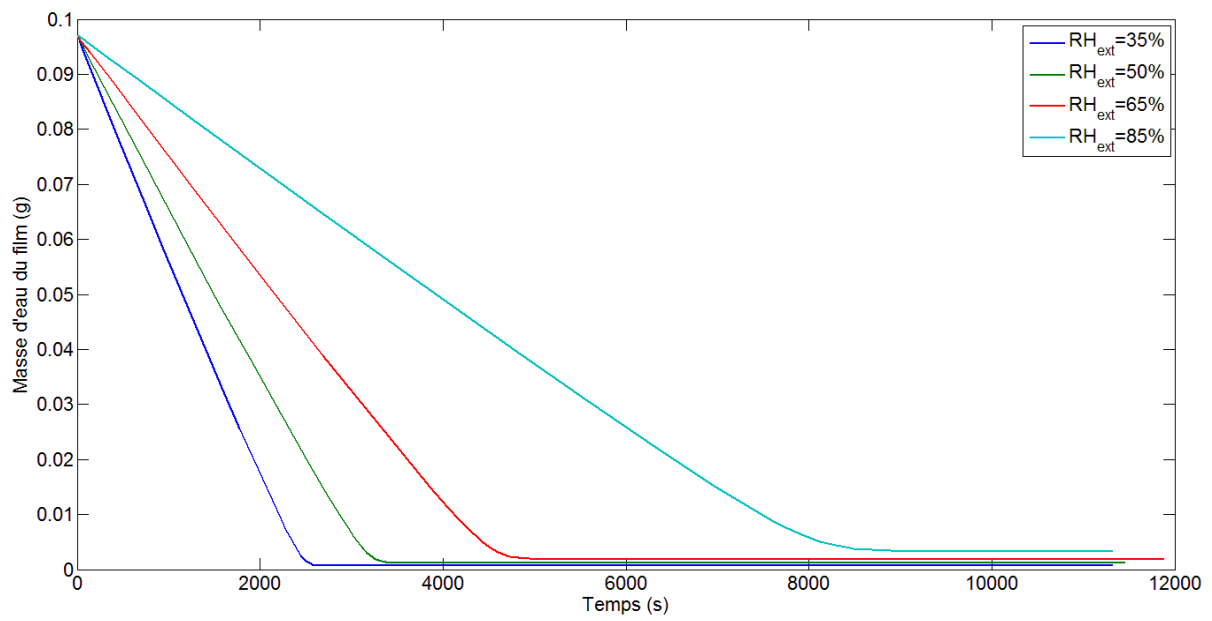


Figure 62 : Evolutions de la masse d'eau d'un film F16 à différentes RH_{ext} .

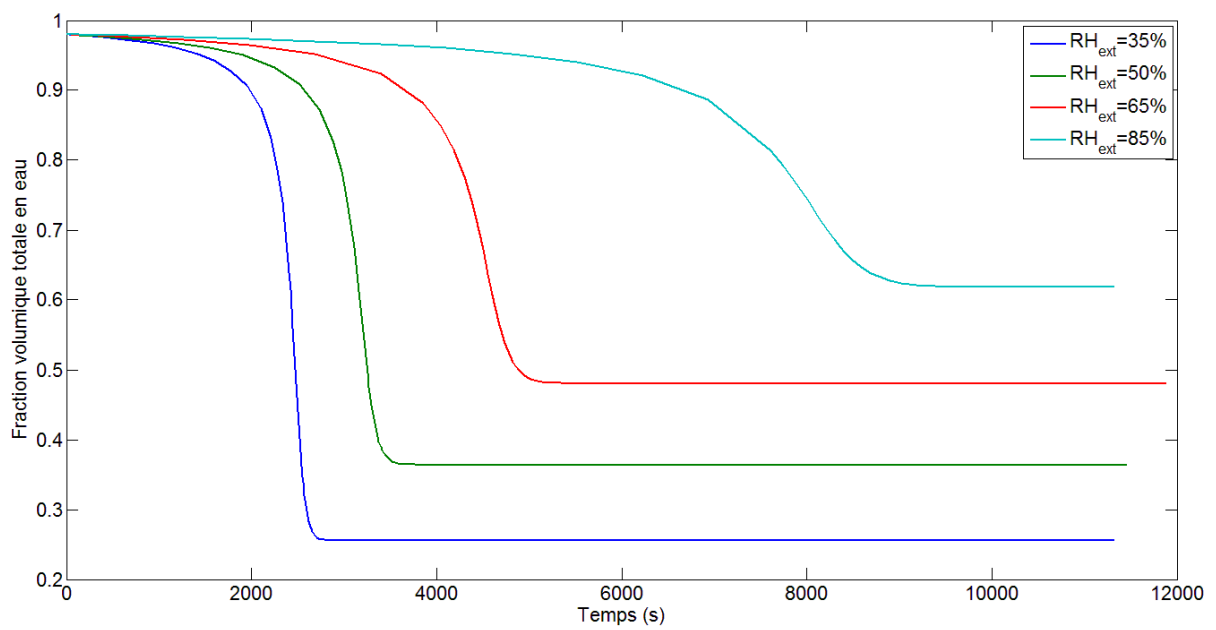


Figure 63 : Evolutions de la fraction volumique en eau d'un film F16 à différentes RH_{ext} .

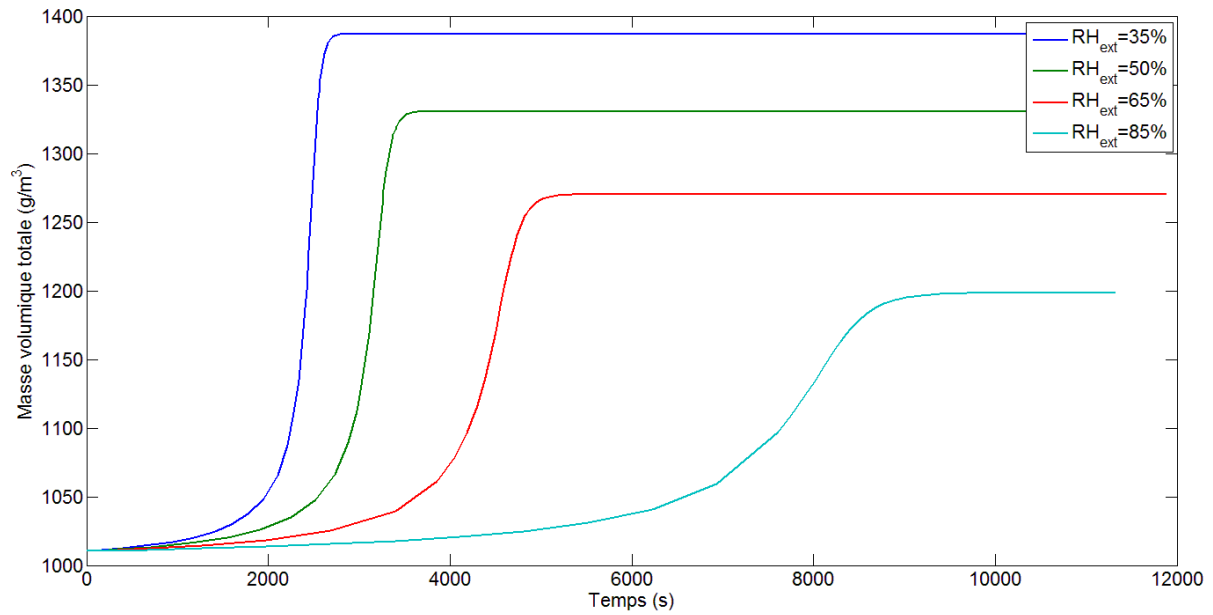


Figure 64 : Evolutions de la masse volumique d'un film F16 à différentes RH_{ext} .

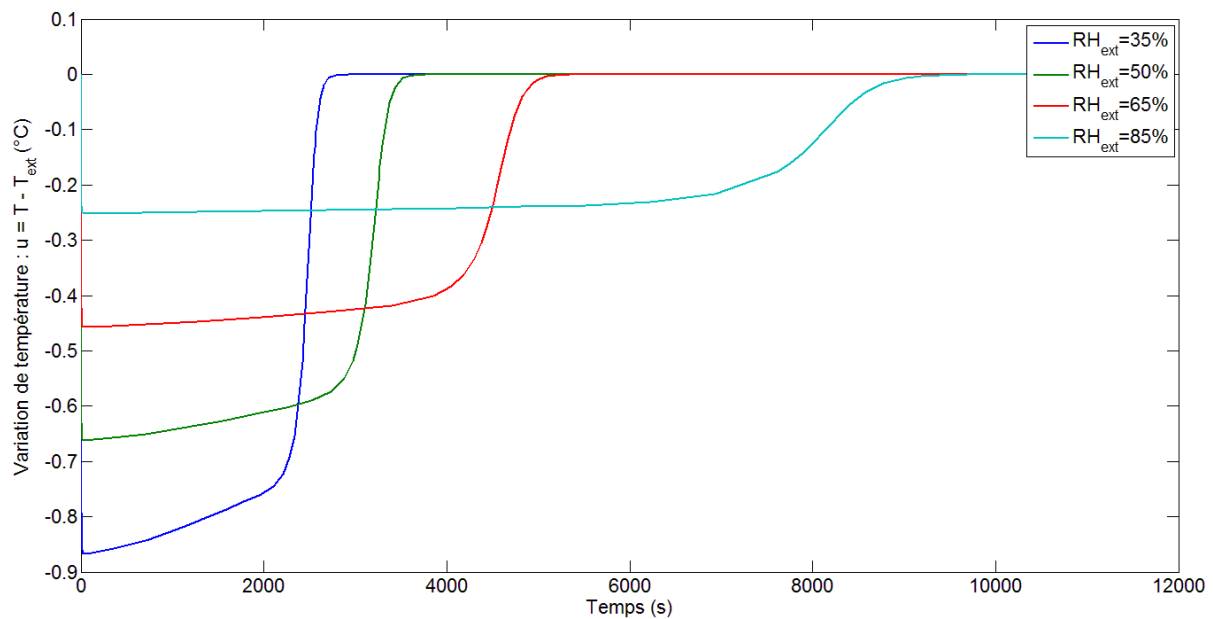


Figure 65 : Evolutions de la variation de température u d'un film F16 à différentes RH_{ext} .

3.2.4. Interaction du film sec avec la vapeur d'eau

3.2.4.1. Présentation

Le film déposé sur la peau peut être soumis à des variations d'humidité relative importantes en fonction de l'évolution de divers facteurs extérieurs (climat, activités sportives, ...). Afin d'avoir des informations sur la manière dont le film sec interagit avec la vapeur d'eau

contenue dans l'air ambiant, nous avons réalisé des expériences de gonflement/dégonflement de nos films (Figure 66).

Dispositif expérimental

Le suivi de l'évolution temporelle de la masse d'eau $m_w(t)$ capturée ou relâchée par le film a été réalisé à l'aide d'une microbalance à cristal de quartz (MCQ, voir annexe) de type QCM200 (Stanford Research Systems, SRS) équipée d'une pastille de quartz (coupe AT) de fréquence de résonance naturelle à vide $\nu_0 = 5 \text{ MHz}$.

L'évolution temporelle de la fréquence de résonance ν et de la résistance de perte R du cristal de quartz est fournie par une instrumentation SRS adaptée au dispositif (QCM200 Crystal Controller). Un logiciel écrit par nos soins en langage Python permet de commander la QCM et d'enregistrer les mesures. Les résolutions choisies pour cette expérimentation sont de **0,001 Ω** pour la résistance de perte et de 1 Hz pour la fréquence de résonance, ceci afin de permettre une acquisition rapide de l'évolution de la masse avec une période d'échantillonnage de **100 ms**. Le facteur de sensibilité en fréquence de la pastille de quartz C_ν est donné par l'équation de Sauerbrey :

$$C_\nu = \frac{2n\nu_0^2}{\sqrt{\rho_q\mu_q}} \quad (32)$$

avec n l'harmonique choisi pour exciter le quartz, ρ_q et μ_q respectivement la masse volumique et le module de cisaillement du quartz. Dans le cas de la QCM200, $n = 1$ et $\nu_0 = 5 \text{ MHz}$, d'où un facteur de sensibilité $C_\nu = 56,6 \text{ Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1} \text{cm}^2$.

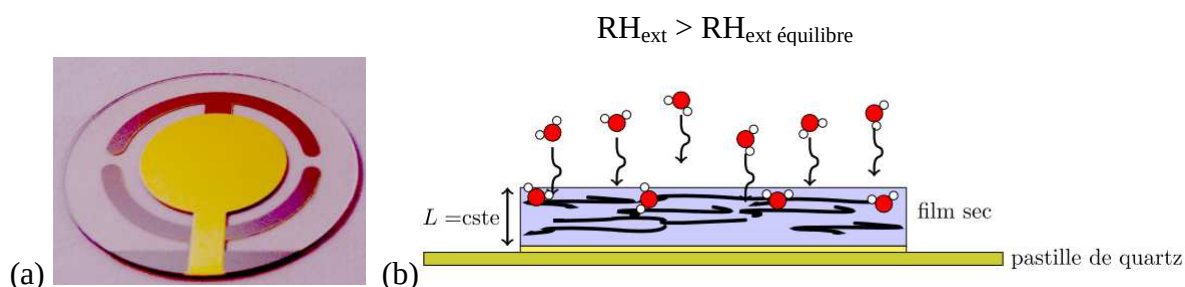


Figure 66 : Schéma de principe d'un film polymère sec, déposé sur une pastille de quartz (a), qui subit un gonflement en eau (b).

Avant tout dépôt, la pastille est nettoyée à l'acétone, à l'eau déionisée suivi d'un rinçage à l'éthanol.

Les films initialement liquides, de diamètre 1,5 cm et d'épaisseur initiale $e_{t0} \sim 30 \mu\text{m}$ sont déposés sur la pastille. Les films sont séchés dans la boîte hermétique à la température ambiante de $T_{\text{ext}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ et sous humidité de $RH_{\text{ext}} = 43\%$.

Principe de mesure

Lorsque le film sec déposé sur la pastille de quartz est exposé à une humidité plus importante ou plus faible que celle de son équilibre, sa masse varie et par conséquent, la fréquence de résonance et la résistance du quartz également. Le film doit être suffisamment mince et uniforme, pour pouvoir en bonne approximation utiliser la relation de Sauerbrey (équation (32)) pour en déterminer les variations de masse Δm . On entend par « mince » une épaisseur e_t de film beaucoup plus faible que la longueur d'onde λ_c des ondes acoustiques de cisaillement émises par le cristal dans le film analysé. Cette longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda_c = \frac{\sqrt{G}}{\rho} \quad (33)$$

avec $\rho \approx 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et $G \in [10^6, 10^9] \text{ Pa}$, respectivement la masse volumique et le module de cisaillement moyens d'un matériau polymère.

On trouve, pour une fréquence d'excitation $\nu = 5 \text{ MHz}$, une longueur d'onde comprise entre 6 et 200 μm . On fixera donc la limite d'utilisation pour le suivi de masse à une épaisseur maximale de 20 μm .

La mesure de la variation $\Delta\nu$ de la fréquence de résonance du capteur (Figure 67) permet alors d'exprimer Δm par :

$$\Delta m = \frac{-\Delta\nu S}{c_\nu} \quad (34)$$

avec S l'aire du film.

Notons qu'il est aussi possible de déterminer l'épaisseur finale e_{tf} du film sec en utilisant la variation de la fréquence de résonance : $\Delta\nu_{\text{totale}} = \nu_{\text{sec}} - \nu_0$ entre celle au moment du dépôt du film et celle à l'état sec.

$$e_{tf} = \frac{\Delta m}{\rho S} = \frac{-\Delta\nu_{\text{totale}}}{\rho c_\nu} \quad (35)$$

avec ρ la masse volumique du film.

En revanche il est impossible de suivre par cette méthode les variations de masse du film pendant la totalité du séchage car l'épaisseur initiale (plus de 20 μm en général ici) est trop importante.

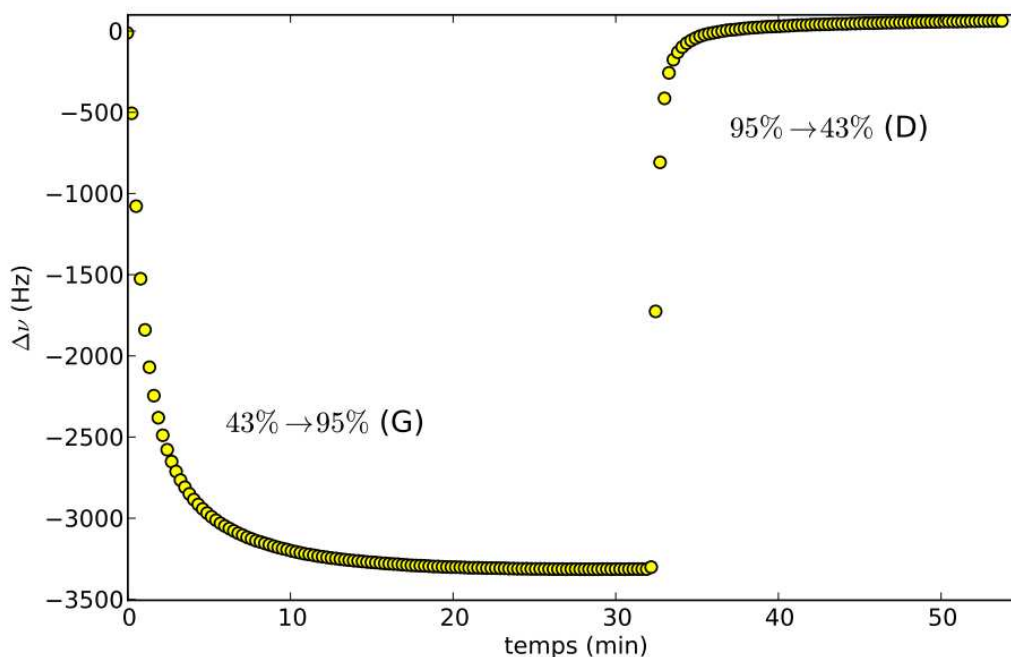


Figure 67 : Courbes typiques de variation de la fréquence de résonance et de la résistance pour l'étude du gonflement/dégonflement de nos films.

Une remarque est à faire sur la cinétique de gonflement est plus lente que celle du dégonflement.

3.2.4.2. Modélisation du phénomène de gonflement

Nous nous intéressons plus spécifiquement ici au phénomène de gonflement du film, obtenu par augmentation brutale de l'humidité relative ambiante. Il est fréquent de considérer que la cinétique du gonflement des films polymères fait intervenir plusieurs phénomènes [30] [31] en compétition comme par exemple : la diffusion libre du pénétrant et le piégeage (par adsorption/absorption) du pénétrant par les sites disponibles à la surface et au sein du film, les éventuelles déformations de la matrice polymère et les relaxations viscoélastiques qui l'accompagnent, ...

Okamoto [32] a proposé une classification (reprise dans [33]) des différentes interactions couramment admises entre la vapeur d'eau et les polymères (Tableau 12). Les polymères analysés dans ce travail sont tous hydrosolubles, par conséquent le premier type de comportement répertorié Tableau 12 est très peu probable ici. D'autre part aucun des quatre systèmes étudiés

F16, F17, F18 et F19, ne peut être modélisé convenablement par l'utilisation du seul modèle de Henry qui tient compte uniquement de la diffusion libre de la vapeur d'eau à travers la matrice polymère. De la même façon l'utilisation du modèle de Langmuir seul ne permet pas de décrire convenablement le gonflement de nos films, montrant ainsi que l'hypothèse de l'adsorption/absorption n'est pas suffisante pour décrire le gonflement. En revanche l'association de la diffusion (Henry) et du piégeage/relaxation (Langmuir) a permis de bien décrire le gonflement de nos polymères.

Type de comportement	Dépendance de D et S avec l'activité a_w	Caractéristiques du système
cluster	$S \nearrow$ et $D \searrow$ quand $a_w \nearrow$	matrice polymère hydrophobe
Henry (diffusion)	S et D sont indépendants de a_w	interactions eau-polymère faibles
diffusion-réaction ou Henry-Langmuir	$S \searrow$ et $D \nearrow$ quand $a_w \nearrow$	polymères vitreux
Flory-Huggins	$S \nearrow$ et $D \nearrow$ quand $a_w \nearrow$	interactions eau-polymère fortes
BET II	S sigmoïde et $D \nearrow$ quand $a_w \nearrow$	polymères très hydrophiles

Tableau 12 : Interactions entre vapeur d'eau et polymères. D , S et a_w sont respectivement le coefficient de diffusion, la solubilité et l'activité chimique de l'eau. BET pour Brunauer–Emmett–Teller.

Modèle de Henry-Langmuir

Vue la faible valeur de l'épaisseur finale $e_{tf} \approx 1\mu\text{m}$ du film sec devant ses dimensions latérales ($\approx 1\text{ cm}$), nous supposons qu'une modélisation 1D du phénomène de gonflement permet de bien décrire les phénomènes observés. De même nous supposons que les variations d'épaisseur du film dues à la capture des molécules d'eau restent négligeables a priori. Cette hypothèse se traduit par une épaisseur e_{tf} supposée constante pendant tout le gonflement. Dans le cadre du modèle de Henry-Langmuir, les molécules d'eau qui pénètrent dans le film lors du gonflement sont distribuées selon deux catégories :

1. Une fraction de molécules $\emptyset$ qui sont piégées par le film. Ces molécules obéissent à la théorie cinétique de Langmuir décrite par l'équilibre chimique suivant [31] :



La cinétique de cet équilibre réactionnel peut s'écrire :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{sor} P_{ext}^{A\ vap} (1 - \theta) - k_{des} \theta \quad (36)$$

avec $P_{ext}^{A\ vap}$ la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus du film, θ le rapport de la concentration en molécules d'eau piégées par la concentration totale en pièges présents dans le film : $\theta = \frac{C_A^{piégé}}{C^*}$

La solution de l'équation (36) a la forme d'un phénomène de relaxation :

$$\theta(t) = \theta(ext) (1 - \exp(-t/\tau_r)) \quad (37)$$

avec : $\theta(ext) = k_{sor} P_{ext}^{A\ vap} / (k_{des} + k_{sor} P_{ext}^{A\ vap})$ et $\tau_r = 1 / (k_{des} + k_{sor} P_{ext}^{A\ vap})$

D'autre part $\theta(t)$ est proportionnel à la masse d'eau $m_A^{piégé}$ piégée dans le film qui peut donc s'écrire :

$$m_A^{piégé}(t) = m_A^{piégé}(ext) (1 - \exp(-\frac{t}{\tau_r})) \quad (38)$$

2. Une fraction $(1 - \emptyset)$ de molécules qui diffusent dans le film. La concentration massique $C_A(z, t)$ de ces molécules d'eau ayant diffusée à une épaisseur z du film et à un instant t obéit à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D \frac{\partial C_A}{\partial z}) \quad (39)$$

avec D le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans le film, que nous supposons constant ici et les conditions initiale et aux limites suivantes :

- la concentration massique initiale uniforme : $C_A(z, t_0) = C_A^0 = cst$;
- pour $t > t_0$, la concentration massique imposée à la surface libre du film $C_A = (e_{tf}, t) = C_A^{ext} = cst$;
- le support impénétrable $(\frac{\partial C_A}{\partial z})_{z=0} = 0$.

On peut montrer [34] qu'avec ces conditions aux limites la solution de l'équation (39) est donnée par :

$$C_A(z, t) = C_A^0 + (C_A^{ext} - C_A^0) \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{ext} \frac{(-1)^k}{2k+1} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2}{4} \pi^2 \frac{Dt}{e_{tf}} \right] \cos \frac{(2k+1)\pi z}{2e_{tf}} \right) \quad (40)$$

L'intégration de l'équation (40) pour $z \in [0, e_{tf}]$ conduit à l'expression de la masse d'eau $m_A(t)$ due à la diffusion présente dans le film à l'instant t :

$$\frac{m_A(t) - m_A^0}{m_A^{ext} - m_A^0} = \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{ext} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D(t-t_0)}{(e_{tf})^2} \right] \right) \quad (41)$$

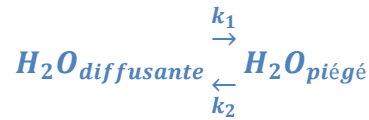
On peut donc en déduire la variation de la masse d'eau $\Delta m_A^d(t) = m_A(t) - m_A^0$ due à la diffusion dans le film entre les instants t_0 et t :

$$\Delta m_A^d(t) = \Delta m_A^{d,ext} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{ext} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D(t-t_0)}{(e_{tf})^2} \right] \right) \quad (42)$$

avec : $\Delta m_A^{d,ext} = m_A^{ext} - m_A^0$.

Remarquons encore que l'équation (42) permet de déterminer le coefficient de diffusion D des molécules d'eau dans le film si on connaît son épaisseur e_{tf} .

Il faut aussi tenir compte du transfert possible entre les deux modes décrits précédemment. Des particules piégées peuvent quitter leur site et diffuser dans le film et inversement. On admet en général que ce transfert est bien décrit par une réaction réversible du premier ordre [31] :



Dans le cadre du modèle de Henry-Langmuir, la masse d'eau totale Δm_w captée par le film peut donc s'écrire comme une combinaison des deux relations (38) et (42) sous la forme :

$$\Delta m_A(t) = \Delta m_A^{ext} \left(1 - \emptyset \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_r}\right) - (1 - \emptyset) \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{ext} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2}{4} \pi^2 \frac{(t-t_0)}{\tau_d} \right] \right) \quad (43)$$

3.2.4.3. Résultats

Afin de vérifier la pertinence de l'approche de Henry-Langmuir pour décrire le gonflement de nos films, nous avons ajusté les mesures à l'aide du modèle mathématique (équation (43)), avec $\emptyset$, τ_d et τ_r les paramètres du modèle à déterminer.

La variation totale de masse $\Delta m_A(t)$ nous est directement donnée par la variation correspondante $\Delta v(t)$ de la fréquence de résonance de la microbalance à quartz.

Dans le cas limite où $\emptyset = 1$, il n'y a que du piégeage par adsorption et absorption tandis que dans le cas limite où $\emptyset = 0$, il n'y a que de la diffusion. La valeur du paramètre $\emptyset \in [0, 1]$ nous permet donc de quantifier l'importance d'un processus par rapport à l'autre.

D'autre part la détermination de la constante de temps de diffusion $\tau_d = \frac{4(e_{tf})^2}{D}$ nous permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion dans le film sec dès lors que l'on connaît l'épaisseur e_{tf} du film.

Nous avons réalisé des expériences de gonflement/dégonflement sur les films F16, F17, F18 et F19 à une température ambiante de 24 °C, pour une marche d'humidité relative de RH = 43% à RH = 95% lors du gonflement et de RH = 95% à RH = 43% lors du dégonflement. La valeur intermédiaire de 43% correspond à la valeur moyenne d'une atmosphère ressentie comme « agréable » en général. D'autres valeurs pourront être envisagées par la suite.

Résultats pour le film F16

Nous présentons ici les résultats obtenus pour le film F16, formulation en même proportion massique des trois polymères. Les différentes grandeurs déduites des mesures de gonflement du film F16 (Figure 68) et de la modélisation (équation (43)) sont répertoriées Tableau 13.

La valeur élevée du coefficient de corrélation montre que le modèle Henry-Langmuir est pertinent pour décrire le gonflement du film F16. Une valeur de $\emptyset$ proche de 0,5 montre en première analyse que la diffusion et le piégeage des molécules d'eau s'exercent à hauteurs comparables dans le cas de ce film. D'après le Tableau 12, on peut conclure que le coefficient de diffusion de l'eau dans le film diminue lorsque la fraction massique en eau diminue. On trouve d'ailleurs une valeur assez faible de ce coefficient de diffusion D de l'eau dans le film sec comparée à la valeur du coefficient de diffusion de l'eau libre $D_0 \approx 2,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur sera prise comme valeur minimale de D dans le modèle numérique de séchage.

La relative faible valeur du nombre de Deborah $De = 0,02$ indique que le couplage entre la diffusion et les relaxations viscoélastiques de la matrice polymère reste limité ici. Il faut remarquer pour finir que la variation d'épaisseur Δe du film due au gonflement n'est pas négligeable devant l'épaisseur L du film sec. Même si le modèle proposé ajuste très précisément les mesures, il pourrait être intéressant de modifier le modèle de Henry pour tenir compte de cette variation d'épaisseur non négligeable.

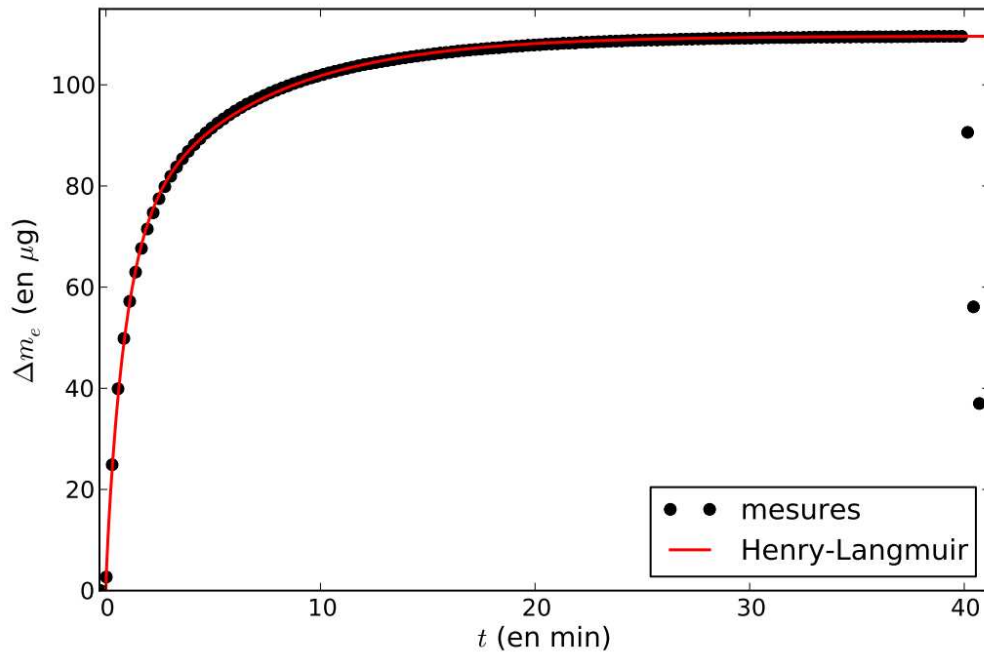


Figure 68 : Courbe de gonflement en eau d'un film F16 pour une marche d'humidité relative de 43% à 95%.

L (μm)	D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	ϕ	Δm_e^∞ (μg)	ΔL_e (μm)	τ_r (s)	$\text{De} \approx \tau_r D / L^2$	R^2
1,0	$1,12 \times 10^{-15}$	0,53	110	0,62	54	0,062	0,9995

Tableau 13 : Grandeurs physiques déduites des mesures de gonflement du film F16.

Résultats pour le film F17

Les expériences de gonflement ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les différentes grandeurs déduites des mesures de gonflement du film F17 (Figure 69) et de la modélisation (équation (43)) sont répertoriées Tableau 14.

Les résultats obtenus pour F17 sont moins bons que ceux obtenus pour les autres polymères, en témoigne un coefficient de corrélation plus faible. Une analyse plus détaillée montre qu'il est possible que des fuites aient empêché une capture d'eau plus importante que celle déduite du modèle.

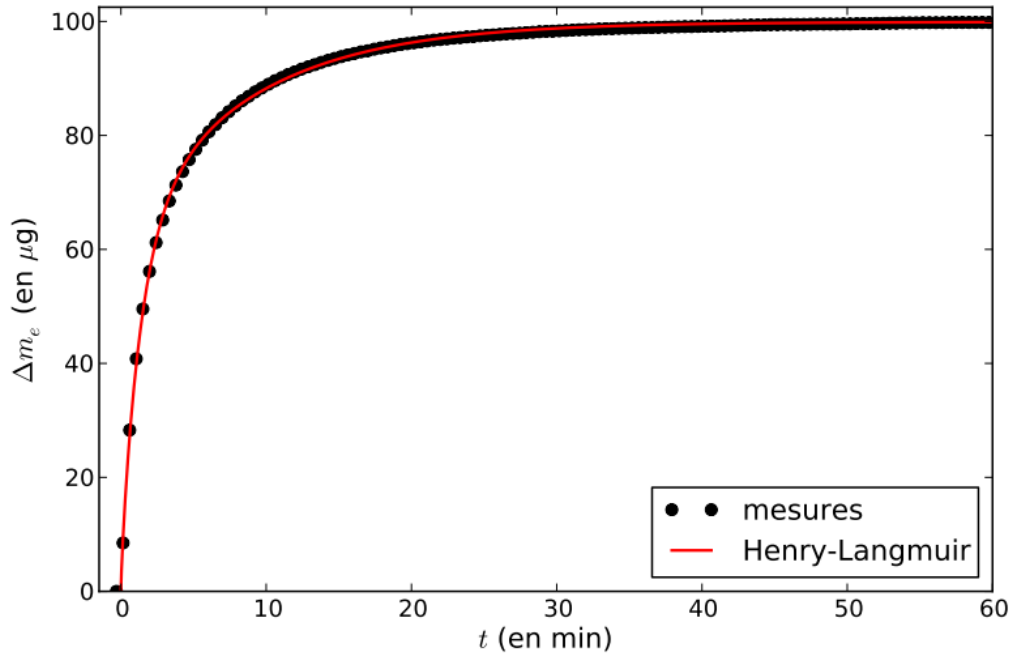


Figure 69 : Courbe de gonflement en eau d'un film F17 pour une marche d'humidité relative de 43% à 95%.

L (μm)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ϕ	Δm_e^∞ (μg)	ΔL_e (μm)	τ_r (s)	$\text{De} \approx \tau_r D / L^2$	R^2
1,1	$9,5 \times 10^{-16}$	0,53	99,3	0,56	86	0,068	0,9987

Tableau 14 : Grandeurs physiques déduites des mesures de gonflement du film F17.

Résultats pour le film F19

Les expériences de gonflement ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les différentes grandeurs déduites des mesures de gonflement du film F19 (Figure 70) et de la modélisation (équation (43)) sont répertoriées Tableau 15.

Si les résultats obtenus pour F19 sont très proches de ceux obtenus pour F16 et F17, il faut noter toutefois une valeur de ϕ plus importantes dans le cas de F19. Cette valeur peut indiquer que la capture d'eau par piégeage est plus marquée pour le gonflement de ce film que pour celui des autres mélanges de polymères.

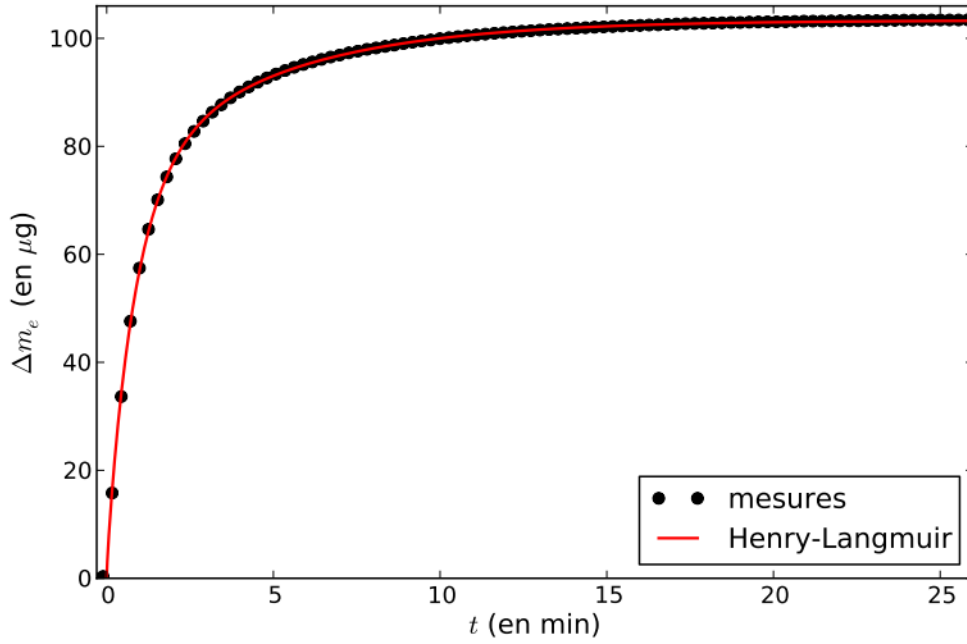


Figure 70 : Courbe de gonflement en eau d'un film F19 pour une marche d'humidité relative de 43% à 95%.

L (μm)	D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ϕ	Δm_e^∞ (μg)	ΔL_e (μm)	τ_r (s)	$\text{De} \approx \tau_r D / L^2$	R^2
1,1	$1,8 \times 10^{-15}$	0,64	103	0,59	53	0,078	0,9998

Tableau 15 : Grandeurs physiques déduites des mesures de gonflement du film F19.

Résultats pour le film F18

Les expériences de gonflement ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les différentes grandeurs déduites des mesures de gonflement du film F18 (Figure 71) et de la modélisation (équation (43)) sont répertoriées Tableau 16.

Comparé aux autres films, F18 est d'une part celui qui se gonfle le plus en eau puisque $\Delta m_A^{\text{ext}} = 122 \mu\text{g}$ et d'autre part celui pour lequel la part de gonflement par piégeage est la plus faible puisque $\phi = 0,37$. Le coefficient de diffusion est cependant comparable à celui des autres films.

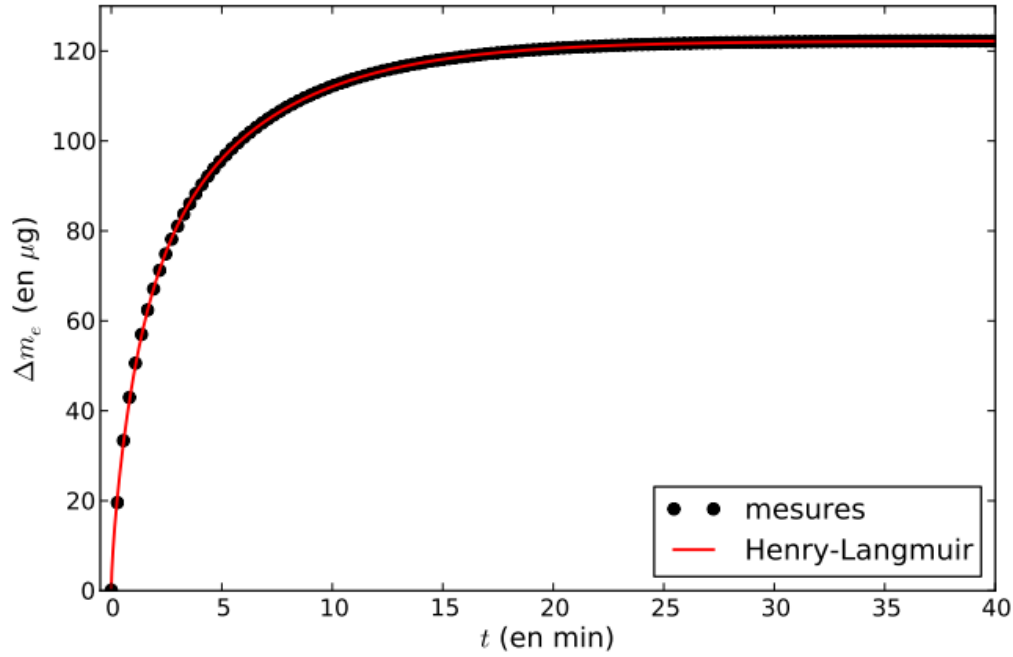


Figure 71 : Courbe de gonflement en eau d'un film F18 pour une marche d'humidité relative de 43% à 95%.

L (μm)	D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	ϕ	Δm_e^∞ (μg)	ΔL_e (μm)	τ_r (s)	$\text{De} \approx \tau_r D / L^2$	R^2
1,1	$1,5 \times 10^{-15}$	0,37	122	0,69	79	0,097	0,9998

Tableau 16 : Grandeurs physiques déduites des mesures de gonflement du film F18.

Analyse/Conclusion

L'étude du gonflement des films polymères secs nous a permis de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans ces films à la fin du séchage. On a représenté Figure 72 la masse totale d'eau captée par les films à la fin du gonflement. Excepté pour le film F17, on peut remarquer une corrélation entre Δm_A^{ext} et ϕ .

Dans le cas de F17, une plus faible valeur du coefficient de corrélation R^2 et une analyse détaillée de la courbe de gonflement révèlent un éventuel problème expérimental (fuite du tampon de vapeur d'eau à $\text{RH} = 95\%$) qui pourrait expliquer cet écart à la courbe d'ajustement représentée Figure 72.

On peut déduire de ces mesures que le mode de capture le plus efficace dans le cas du gonflement de nos films polymères semble être la diffusion plutôt que l'adsorption et l'absorption. En effet la prise d'eau Δm_A^{ext} est une fonction décroissante de ϕ .

D'autre part des nombres de Deborah relativement assez proches de 1 montrent qu'il y a très probablement présence d'un couplage entre la diffusion de l'eau et les relaxations viscoélastiques de la matrice polymère, relaxations fréquemment observées dans le cas du gonflement des films polymères vitreux. Nous avons aussi observé que la cinétique de gonflement de ces films est toujours plus lente que la cinétique de dégonflement (Figure 67), indiquant la mise en œuvre de processus physiques internes au film, différents lors de ces deux phases.

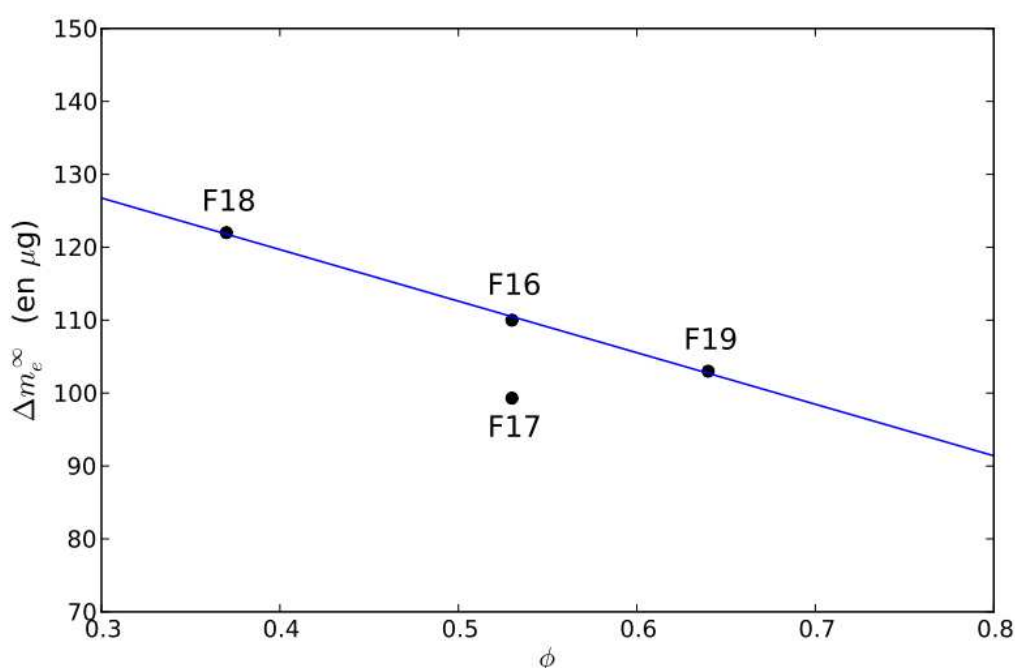


Figure 72 : Ajustement des masses d'eau capturées par les différents films en fonction du paramètre ϕ .

Remarques : La droite d'ajustement a pour équation (en μg) $\Delta m_A^{ext} = 148 - 70,7\phi$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$. Le point F17 a été retiré de la modélisation car considéré ici comme aberrant.

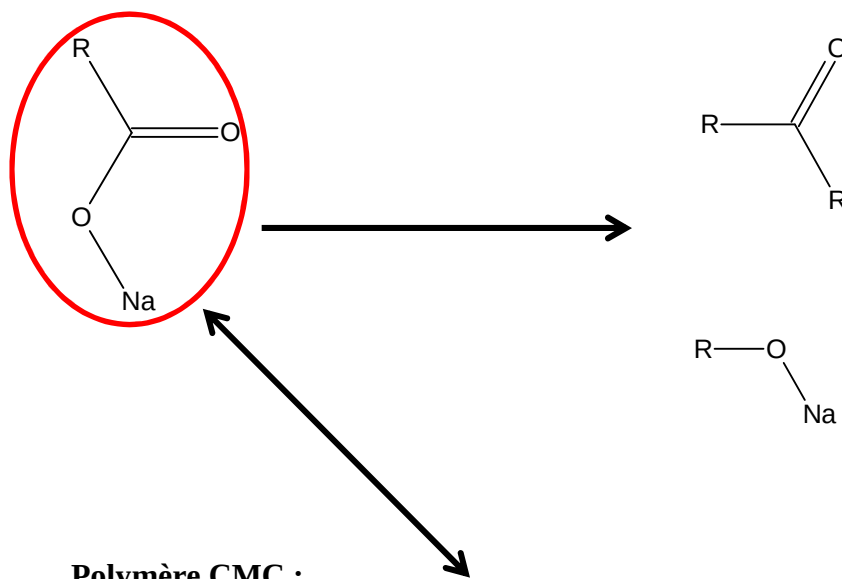
Ce comportement est fréquemment observé avec des polymères vitreux. Des mesures calorimétriques (DSC) peuvent être envisagées pour confirmer la nature vitreuse de ces films secs, ou encore avec un appareil de mesure de force (SFA) [35]. D'autre part ces mesures permettent aussi d'observer l'impact de la nature du polymère sur la prise d'eau lors du gonflement.

F16 qui est un mélange équilibré des trois polymères occupe une position médiane tandis que F18 capte le plus d'eau et F19 en capte le moins. On peut déceler ici l'influence de la CMC qui favoriserait la capture en eau comparé au PVA.

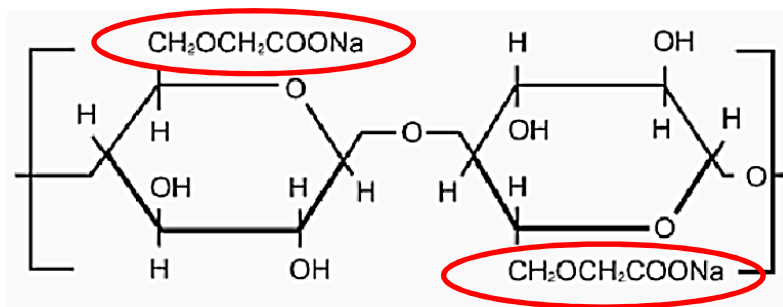
D'un point de vue chimique, si on regarde les structures des polymères CMC et PVA, en s'aidant du Tableau 17 qui définit les groupements accepteurs de liaisons H et les donneurs de liaisons H.

- On constate que la CMC possède deux fois deux mêmes groupements forts sur un monomère. En effet, le groupement entouré en rouge possédant une fonction ester, peut être décomposé en deux accepteurs de liaisons hydrogènes. Et il y a deux groupements de ce type présents sur un monomère de CMC.

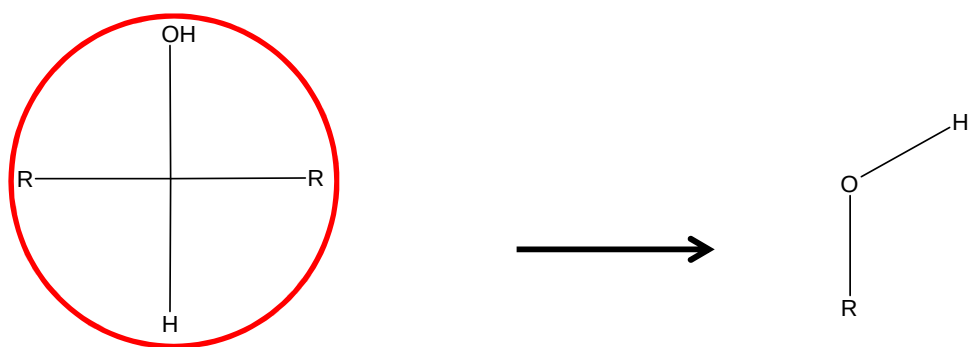
Lors de l'approche de molécules d'eau, il y aura alors formation de ponts hydrogènes avec les oxygènes de ces groupements.



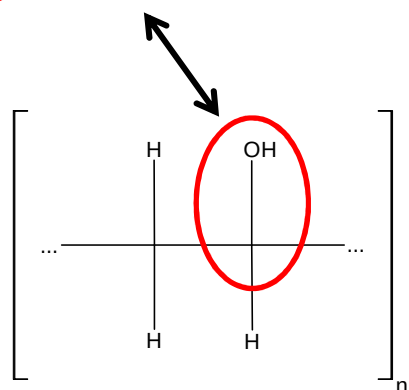
Polymère CMC :



- Quant au PVA, il ne possède qu'un accepteur de liaisons H sur un monomère, soit :



Polymère PVA :



GROUPES DONNEURS	GROUPES ACCEPTEURS
$-O-H$ (fort)	$O=C<$ (fort)
$>N-H$ (fort)	$O \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow R \end{matrix}$ (fort)
$\equiv C-H$ (faible)	$N \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow R \\ \swarrow R \end{matrix}$ (faible)

Tableau 17 : Représentation des groupes chimiques donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes [36].

Ainsi, on peut dire que la CMC favorise la capture de molécules comparé au PVA, ce qui expliquerait les résultats obtenus lors du gonflement avec la microbalance à quartz.

3.2.5. Influence des composés d'une solution sur le séchage

Activité chimique expérimentale de l'eau à l'interface d'un film

L'activité chimique de la vapeur d'eau à l'interface du film/environnement a_w^{int} dépend à la fois du temps, de la concentration en eau à l'interface C_{int}^A et de sa température T_{int} , soit : $a_w^{int} = a_w^{int}(t, C_{int}^A, T_{int})$. Cette activité a_w^{int} au cours du temps est déterminée à l'aide du thermohygromètre, de même pour a_w^{ext} .

Afin de connaître l'influence de l'ajout de composé aux formulations sur l'activité mique a_w^{int} , donc en fonction de la concentration en eau, nous avons utilisé mesureur Rotronic (voir annexe). L'idée a été de concentrer chaque formulation en l'évaporant par chauffage sous agitation magnétique, pour obtenir différentes fractions massiques en eau, puis d'en déterminer l'activité a_w^{int} à une température imposée par un bain thermostaté (précis au dixième de degré).

La molalité en polymère m_o a été choisie plutôt que la concentration en eau, car le coefficient de détermination R^2 pour le modèle de la variation de l'activité est bien meilleur ($R^2 > 0,999$ contre $R^2 > 0,99$).

Pour rappel, la molalité en fonction de la fraction massique est définie par :

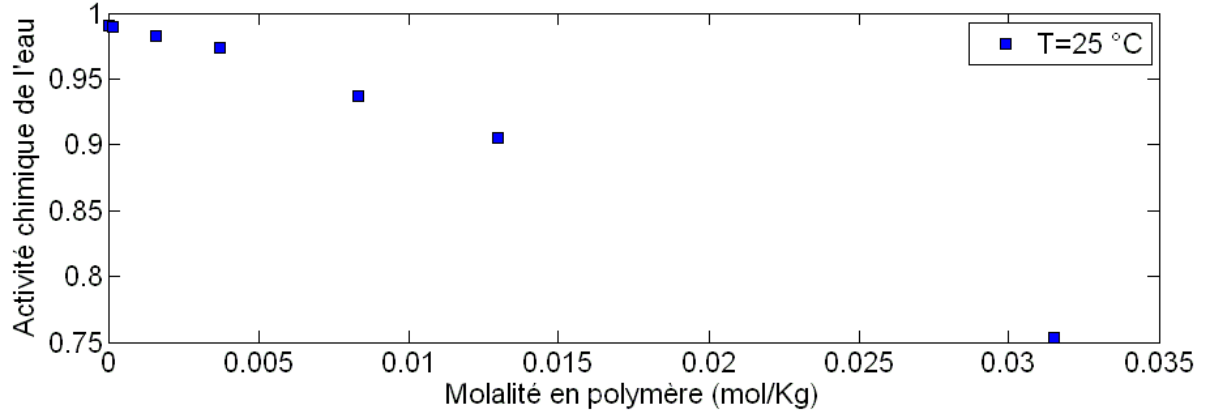
$$m_o = \frac{(1-X_{eau})}{(X_{eau})} \cdot \frac{1}{M_p} \quad (44)$$

avec : X_{eau} la fraction massique en eau de la formulation, M_p la masse molaire moyenne en polymère de la formulation.

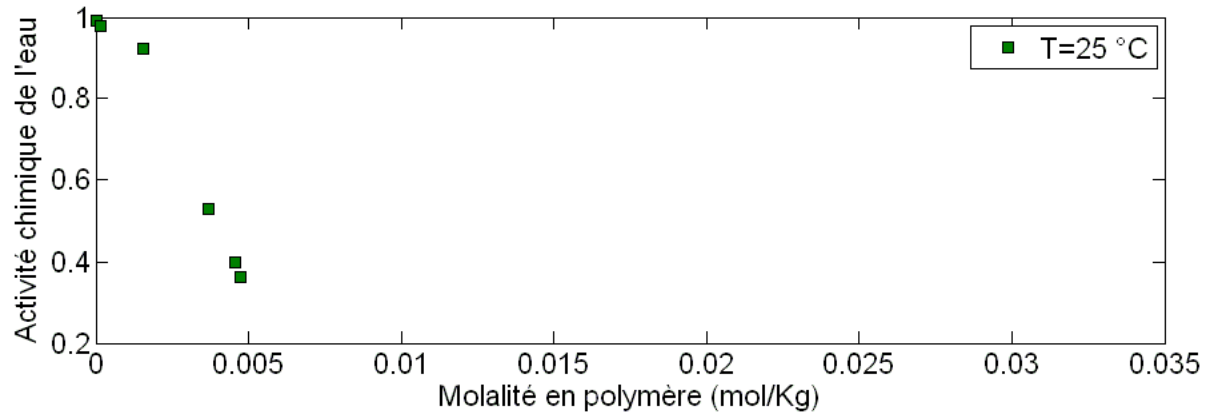
Nous voulions connaître l'influence de l'ajout de sorbitol aux formulations, nous avons donc réalisé ces analyses d'activité pour chacune d'elles.

Les résultats obtenus pour la formulation F16 avec et sans sorbitol sont exposés Figure 37. On peut remarquer tout d'abord que l'activité chimique des formulations est très proche de 1 au début de séchage, valeur proche de celle d'un film d'eau pure (qui vaut $a_w^{int} = 1$, les molécules d'eau étant complètement libres de s'évaporer), puisqu'elles contiennent environ 96,4% d'eau. Les activités chutent lorsqu'une certaine quantité d'eau s'est évaporée car le film se concentre en soluté, le nombre de molécules d'eau étant plus faible, l'évaporation est donc réduite.

La présence du sorbitol (Figure 37(b)) entraîne une baisse d'activité beaucoup plus précoce que pour F16 (Figure 37(a)), ce qui démontre le pouvoir de rétention sur l'eau du sorbitol (voir chapitre 2). La présence de sorbitol dans les films ralentit le séchage et leur permet de rester bien plus hydratés qu'un même film dépourvu de sorbitol.



(a) F16



(b) F16S

Figure 73 : Evolution de l'activité chimique de l'eau des formulations F16 avec et sans sorbitol en fonction de la molalité en polymère.

Nous avons utilisé une relation de Flory-Huggins pour modéliser la variation de a_w^{int} en fonction de la molalité en polymère, que nous avons légèrement modifiée pour l'ajuster à nos mesures et obtenir un coefficient de détermination très correct ($R^2 > 0,999$) [37].

Soit :

$$a_w^{int} = P0. \exp \left[P1. \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{m_o M_e}\right)^2} + P2. \log \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{1}{m_o M_e}\right)^2} \right) \right] \quad (45)$$

avec : $M_e = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Kg. mol}^{-1}$ la masse molaire de l'eau.

Le cas de F16 à $T_{int} = 25\text{ °C}$ est représenté à titre d'exemple (Figure 74). Les valeurs des inconnues P_0 , P_1 et P_2 sont calculées par Matlab, ce qui permet de prédire l'évolution de l'activité chimique de l'eau de F16 en fonction de sa molalité en polymère, sans faire d'expérimentation. La Figure 74 démontre que l'activité chimique de l'eau du film ne chute qu'à partir d'une certaine molalité, ce qui est aussi le cas pour les autres films étudiés. Cette valeur correspond en moyenne à une fraction massique en polymère supérieure à 60%. Elle correspond à l'instant où la courbure de l'évolution de la perte de masse apparaît, le polymère entre en action en exerçant une rétention sur l'eau voulant s'évaporer.

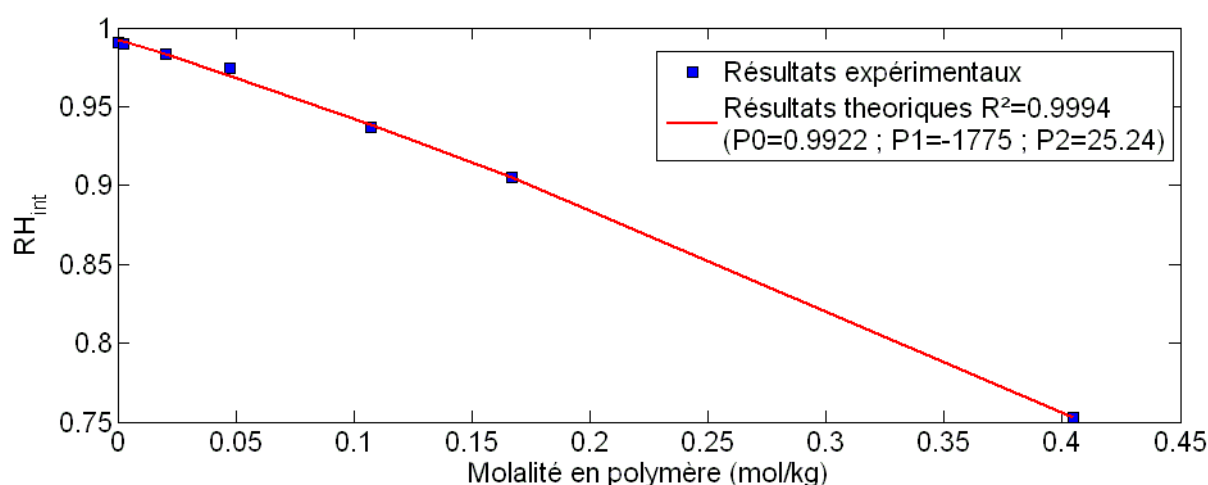


Figure 74 : Evolution de l'activité chimique à l'interface film-environnement du film F16, en fonction de la molalité en polymère, à $T_{int}=25\text{ °C}$.

De plus, pour chaque molalité, un modèle a été établi pour connaître l'évolution de l'activité chimique de l'eau en fonction de la température à l'interface du film avec son environnement $a_w^{int} = f(T_{int})$. La température T_{int} ne doit prendre que certaines valeurs, celles que peut prendre la peau humaine puisqu'un film une fois étalé s'équilibrera avec sa température, la gamme varie de 17 à 45 °C. Un exemple est représenté pour le film F16 (Figure 75).

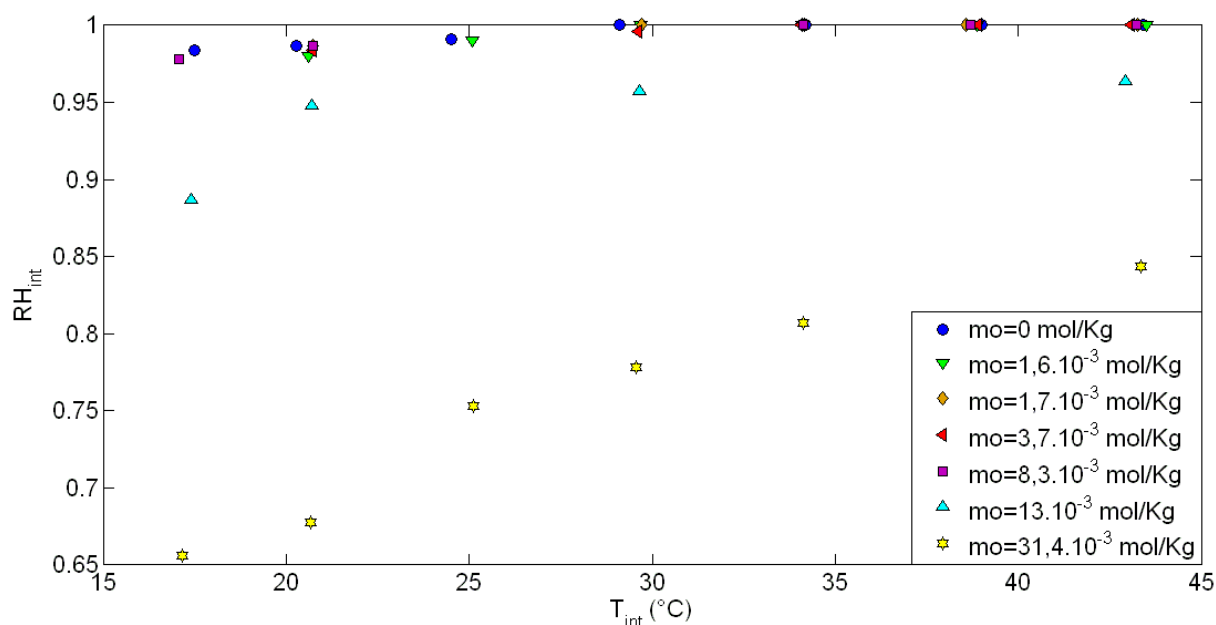


Figure 75 : Evolution de l'humidité relative à l'interface film-environnement extérieur, en fonction de la température du film.

A partir de ces résultats, il sera possible de déterminer au cours du séchage des films, l'activité chimique de la vapeur d'eau à l'interface film/environnement en fonction de la température T_{int} .

3.3. Conclusion

Le modèle établi pour la perte de masse des films étudiés représente relativement bien la réalité de leurs cinétiques de séchage, il pourra ainsi être utilisé pour prédire l'allure des courbes, mais aussi la masse d'eau contenue au sein des films à l'équilibre avec l'environnement extérieur.

L'étude du gonflement des films polymères secs nous a permis de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans ces films à la fin du séchage. On en a déduit que le mode de capture le plus efficace lors du gonflement de nos films polymères semble être la diffusion plutôt que l'adsorption et l'absorption. Il y a très probablement présence d'un couplage entre la diffusion de l'eau et les relaxations viscoélastiques de la matrice polymère, les relaxations étant fréquemment observées dans le cas du gonflement de films polymériques vitreux.

Nous avons observé qu'une marche d'humidité environnante importante engendrait une hystérésis entre gonflement et dégonflement, et que le gonflement était d'autant plus difficile. Cela provient sans doute de la structuration du polymère qui doit trouver suffisamment d'énergie lors du gonflement pour modifier sa structure, adsorber et absorber de l'eau, et la diffuser. Alors qu'une fois hydraté, le film n'a qu'à s'évaporer. On a une relaxation viscoélastique lors du gonflement.

Or, des études préliminaires ont montré qu'en diminuant la marche d'humidité, la dissymétrie entre gonflement/dégonflement disparaissait. Il semblerait que la relaxation soit alors élastique lors du gonflement.

D'autre part les mesures de gonflement ont permis d'observer l'impact de la nature du polymère sur la prise en eau. Le mélange équilibré des trois polymères occupe une position médiane, tandis que le film contenant majoritairement le polymère CMC capte le plus d'eau, et celui contenant majoritairement le polymère PVA en capte le moins. On peut expliquer ce résultats par la présence de groupements chimiques accepteurs de liaisons hydrogènes, bien plus nombreux sur la matrice polymère de la CMC que sur celle du PVA.

Nous avons utilisé un capteur hygrométrique nous permettant d'obtenir les valeurs d'activité chimique de l'eau de nos films, nous a permis d'obtenir de connaître l'influence des solutés dans nos films au cours du séchage. Cet appareil, qui a un faible coût et qui est facilement transportable, donne des résultats conséquents sur le séchage.

Les études réalisées jusqu'à maintenant dans les précédents chapitres traitent la cinétique des films au cours du séchage, mais ne donnent aucune information sur leurs états de surface. Le chapitre suivant concerne une étude de la topographie de films au cours du séchage, où nous étudierons principalement un phénomène original observé sur certains d'entre eux.

Références

- [1] González-Cinca, R. Folch, R. Benítez, R. Ramírez-Piscina, L. Casademunt, J. Hernández-Machado, A., « Phase-field models in interfacial pattern formation out of equilibrium », *Advances in Condensed Matter and Statistical Mechanics*, p. 203-236, 2004.
- [2] D. J. Seol, S. Y. Hu, Y. L. Li, J. Shen, K. H. Oh, L. Q. Chen, « Three-dimensional Phase-Field Modeling of Spinodal Decomposition in Constrained Films », *Metals And Materials International*, vol. 9, n° 2, 2003.
- [3] M.J. Robbins, A.J. Archer, U. Thiele, « Modelling the evaporation of thin films of colloidal suspensions using Dynamical Density Functional Theory », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, p. 415102, 2011.
- [4] X. J. Fan, S. W. R. Lee, et Q. Han, « Experimental investigations and model study of moisture behaviors in polymeric materials », *Microelectronics Reliability*, vol. 49, n° 8, p. 861-871, août 2009.
- [5] Gu Z, Alexandridis P., « Drying of poloxamer hydrogel films », *J Pharm Science*, vol. 93, n° 6, p. 1454-1470, 2004.
- [6] Gerald Wilemski and Jin-Song Li, « Nucleation near the spinodal: Limitations of mean field density functional theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 16, p. 7821, 2004.
- [7] H. Kagami et H. Kubota, « A dynamical model of drying process of a polymer solution having plural solvents and plural solutes (polymers) coated on a flat substrate for a flat and homogeneous polymer film fabrication », *Phys. Status Solidi (c)*, vol. 8, n° 2, p. 586-588, 2011.
- [8] A. G. Lamorgese and R. Mauri, « Diffuse-interface modeling of liquid-vapor phase separation in a van der Waals fluid », *Phys. Fluids*, vol. 21, p. 044107, 2009.
- [9] S. A. Altinkaya et B. Ozbas, « Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method », *Journal of Membrane Science*, vol. 230, n° 1-2, p. 71-89, févr. 2004.
- [10] Bond, David A.; Smith, Paul A., « Modeling the Transport of Low-Molecular-Weight Penetrants Within Polymer Matrix Composites », *Applied Mechanics Reviews*, vol. 59, n° 5, p. 249, 2006.
- [11] U Thiele, I Vancea, A J Archer, M J Robbins, L Frastia, A Stannard, E Pauliac-Vaujour, C P Martin, M O Blunt, P J Moriarty, « Modelling approaches to the dewetting of evaporating thin films of nanoparticle suspensions. », *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 21, n° 26, p. 264016, 2009.
- [12] M. Foroutan et M. H. Khomami, « Activities of polymer, salt and water in liquid-liquid equilibria of polyvinylpyrrolidone and K₂HPO₄/KH₂PO₄ buffer using the Flory-Huggins model with Debye-Huckel equation and the osmotic virial model: Effects of pH and temperature », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 265, n° 1-2, p. 17-24, mars 2008.

- [13] J. L. Valverde, A. De Lucas, M. Carmona, M. González, et J. F. Rodríguez, « Model for the determination of diffusion coefficients of heterovalent ions in macroporous ion exchange resins by the zero-length column method », *Chemical Engineering Science*, vol. 60, n° 21, p. 5836-5844, nov. 2005.
- [14] M. W. Mahoney et W. L. Jorgensen, « A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, n° 20, p. 8910-8922, mai 2000.
- [15] A. . Sereno, M. . Hubinger, J. . Comesaña, et A. Correa, « Prediction of water activity of osmotic solutions », *Journal of Food Engineering*, vol. 49, n° 2-3, p. 103-114, août 2001.
- [16] A. Halder et A. K. Datta, « Surface heat and mass transfer coefficients for multiphase porous media transport models with rapid evaporation », *Food and Bioproducts Processing*, vol. 90, n° 3, p. 475-490, juill. 2012.
- [17] B. Guerrier, C. Bouchard, C. Allain, et C. Bénard, « Drying kinetics of polymer films », *AIChE J.*, vol. 44, n° 4, p. 791-798, 1998.
- [18] C. D. Taylor, « The effect of pressure upon the solubility of oxygen in water: Implications of the deviation from the ideal gas law upon measurements of fluorescence quenching », *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 191, n° 1, p. 375-384, nov. 1978.
- [19] Murry L. Salby, Éd., « Chapter 2 Thermodynamics of Gases », in *International Geophysics*, vol. Volume 61, Academic Press, 1996, p. 55-78.
- [20] Andrea Woody, Andrea I. Woody, « How is the Ideal Gas Law Explanatory? », *Science & Education*, p. 1-18, 2011.
- [21] Y. V. C. Rao, *Introduction To Thermodynamics*. Broché, p.399, 2004.
- [22] Lakshmi H. Kantha and Carol Anne Clayson, Éd., « Appendix B Equations of state », in *International Geophysics*, vol. Volume 67, Academic Press, 2000, p. 783-792.
- [23] Ali Chaibakhsh, Ali Ghaffari, « Simulation Modelling Practice and Theory », *Elsevier*, vol. 16, p. 1145-1162, 2008.
- [24] M. Adler, N. Furlong, J.B. Li, D. Prieve, « Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects », *Elsevier*, vol. 413, p. 1-342, 2012.
- [25] A.C.Dubreuil, F.Doumenc, B.Guerrier, C. Allain, « Mutual diffusion in PMMA/PnBMA copolymer films - Influence of the solvent induced glass transition », *Macromolecules*, vol. 36, p. 14, 2003.
- [26] F.Doumenc, B.Guerrier, « Estimation of the characteristic times of solvent diffusion and polymer relaxation in glassy polymer films by a set inversion method », *IPSE*, vol. 14, p. 7, 2006.
- [27] F. Doumenc, H.Bodiguel, B.Guerrier, « Physical aging of glassy PMMA/toluene films: Influence of drying/swelling history », *EPJ-E*, vol. 27, 2008.

- [28] M. Holz, S. R. Heil, et A. Sacco, « Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, n° 20, p. 4740-4742, 2000.
- [29] J. Caldwell et Y. Y. Kwan, « Numerical methods for one-dimensional Stefan problems », *Commun. Numer. Meth. Engng.*, vol. 20, n° 7, p. 535-545, juill. 2004.
- [30] Y.-M. Sun et H.-L. Lee, « Sorption/desorption properties of water vapour in poly(2-hydroxyethyl methacrylate): 1. Experimental and preliminary analysis », *Polymer*, vol. 37, n° 17, p. 3915-3919, août 1996.
- [31] A. Tételin, C. Pellet, C. Laville, et G. N’Kaoua, « Fast response humidity sensors for a medical microsystem », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 91, n° 1-3, p. 211-218, juin 2003.
- [32] K.-I. Okamoto, N. Tanihara, H. Watanabe, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, Y. Kusuki, et K. Nakagawa, « Sorption and diffusion of water vapor in polyimide films », *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 30, n° 11, p. 1223-1231, 1992.
- [33] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, et M. Pinéri, « Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 190, n° 2, p. 227-241, sept. 2001.
- [34] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2^e éd. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [35] Á. Kulcsár, J.-C. Voegel, P. Schaaf, et P. Kékicheff, « Glassy State of Polystyrene Sulfonate/Polyallylamine Polyelectrolyte Multilayers Revealed by the Surface Force Apparatus », *Langmuir*, vol. 21, n° 4, p. 1166-1170, janv. 2005.
- [36] Groupe Lyonnais de Chimie Macromoléculaire, *Les Hauts polymères thermostables*, Technip. Centre d’actualisation scientifique et technique, p.22, 1971.
- [37] Patrick Perrin, Dominique Hourdet, « Polymères en Solution », Techniques de l’Ingénieur, 1997.

Chapitre 4 : Topographie des films au cours du sé- chage

Le séchage des fluides complexes est un sujet courant ayant un grand intérêt d'un point de vue fondamental, notamment pour les industries alimentaire, pharmaceutique et cosmétique, pour les domaines du revêtement, de l'impression jet d'encre [1] [2] [3]. La cinétique de séchage implique différents mécanismes physiques tels que la diffusion, la convection, les effets Marangoni et le mouvement de la ligne de contact [4] [5] [6] [7] [8]. Les conséquences visuelles peuvent être une formation d'aspérités, une surface ondulée ou encore une apparition de fissures et de craquelures [9].

Comme nous l'avons déjà évoqué dans les chapitres précédents, lorsque des particules sont en suspension dans un liquide, l'évaporation d'une goutte au niveau de la ligne de contact fixée conduit à des flux capillaires. Ces écoulements peuvent produire un dépôt de particules similaire à celui connu sous le nom de « Coffee Ring » [7] [10] [11].

Alternativement, une ligne de contact mobile peut dominer la dynamique d'évaporation, par exemple dans le cas de l'évaporation de film polymère sur un substrat non mouillable [12] [13] ou le long d'un ménisque de liquide [8]. Dans de nombreux cas cependant, la dynamique peut donner lieu à la formation de motifs réguliers, observées notamment lors du procédé d'auto-assemblage de polymères à bloc [14], sur des films polymériques lors d'une séparation de phase [15] ou lors de convections thermocapillaires (effet Marangoni) [16].

Dans le domaine cosmétique, des films d'épaisseur variant de 10 μm à 1 mm sont généralement étalés sur la peau humaine et sont donc soumis à un fort taux d'évaporation en raison de sécheresse et de gradient de température. Le contrôle de l'aspect de surface de ces films est d'un grand intérêt, il est donc nécessaire de comprendre tout phénomène se réalisant.

Nous rapportons ici les résultats obtenus lors du séchage de films ne contenant qu'un seul type de polymère, à savoir F1, F5 et F9. Un phénomène particulier a été observé lors du séchage de deux de ces films, nous avons donc cherché à en comprendre l'origine.

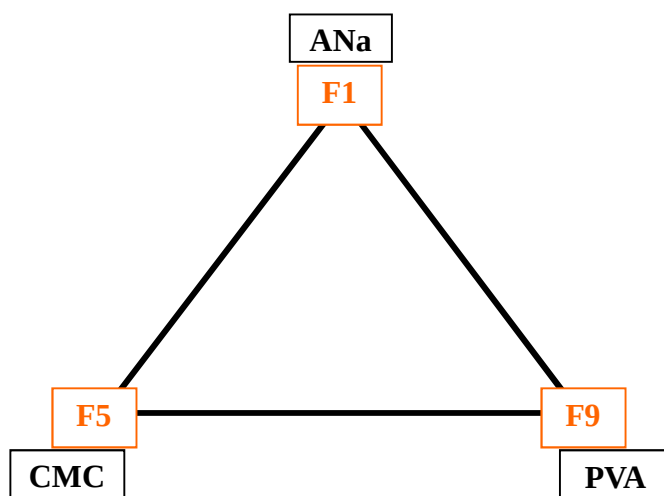
4.1. Observations

4.1.1. Descriptif expérimental

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre 2, les films sont déposés à partir de formulations composées en masse de 3% de polymère, 0,6% de phénoxyéthanol (un conservateur antimicrobien) et le restant d'eau déionisée (résistivité de 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Le mélange se fait sous agitation pendant 1h à une température de 90 °C (incertitude de 5 °C).

Seulement trois polymères sont utilisés : deux polysaccharides que sont l'alginate de sodium (ANa) et la carboxyméthylcellulose sodique (CMC), et l'alcool polyvinylique (PVA).

Les trois formulations utilisées ici contiennent chacune un seul de ces polymères, et sont nommées F1, F5 et F9.



Le conservateur phénoxyéthanol, que l'on notera XOH, est un agent antimicrobien prolifération de micro-organismes dans le fluide. Il appartient à la famille des éthers de glycol, mais est admis par la Directive Cosmétique Européenne 76/768/CEE [17]. Il est partiellement miscible avec l'eau pure, sa solubilité étant de **2,4%** à **20 °C**, et n'a que très peu d'affinité avec la CMC. La fraction massique initiale de XOH a toujours été prise en-dessous de la limite de miscibilité lors de nos études.

Une fois les formulations réalisées et refroidies à la température ambiante, une quantité de chacune est prélevée puis déposée sur un support en verre. L'étalement se fait horizontalement à l'aide de notre étaleur automatique, à l'aide de la lame à visse micrométrique pour une épaisseur de **$85 \pm 25 \mu\text{m}$** . La surface initiale des films est de **$S = 15 \times 10 \text{ cm}^2$** , elle reste constante pour F1 et F5 durant le séchage mais évolue pour F9 qui se rétracte en goutte, comme nous l'avons vu au chapitre 2.

La rugosité moyenne de nos films a été déterminée à l'aide de mesure AFM (microscopie à force atomique) en mode « tapping », elle est proche de **$3 \mu\text{m}$** .

4.1.2. Analyse microscopique

Une fois étalés, les films sont de suite analysés à l'aide d'un microscope optique (voir annexe), afin d'observer l'aspect de surface au cours de leur dynamique de séchage. L'environnement de la salle d'étude est à une hygrométrie de **$\text{RH}_\infty = 42 \pm 5\%$** et à une température de **$T_\infty = 20 \pm 2 \text{ °C}$** . C'est instant est le point de départ, que l'on notera **t_0** .

Le film F9 étant transparent, il n'a pu être analysé avec cette méthode.

Un phénomène particulier a attiré notre attention sur la surface des films F1 et F5 : des gouttelettes se sont formées au bout de quelques minutes de séchage (Figure 76, Figure 77). Une fois les films secs, les gouttelettes ont laissé place à des cratères. Notons que ce phénomène a été observé sur les mêmes films mais déposés sur un substrat différent, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle).

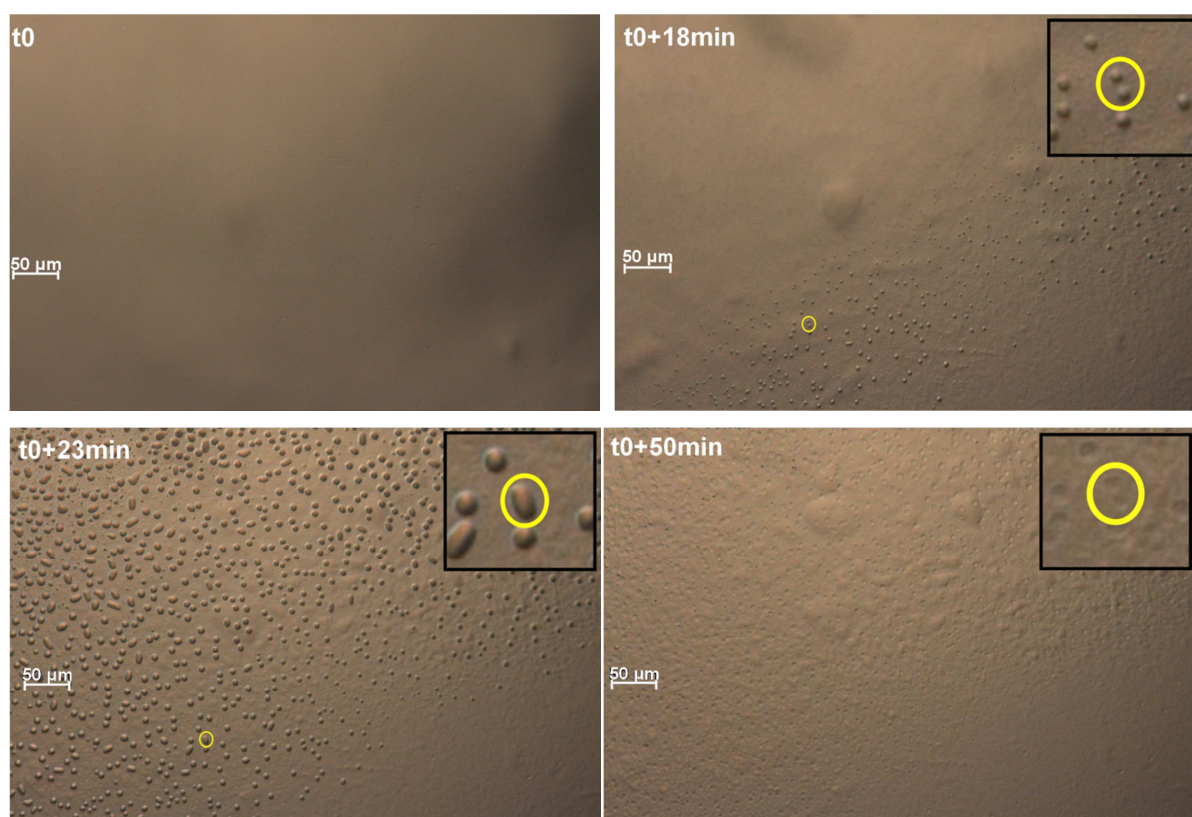


Figure 76 : Images microscopiques de la surface d'un film F5 au cours de son séchage. Le cercle jaune met en évidence l'évolution de deux gouttelettes ayant coalescé.

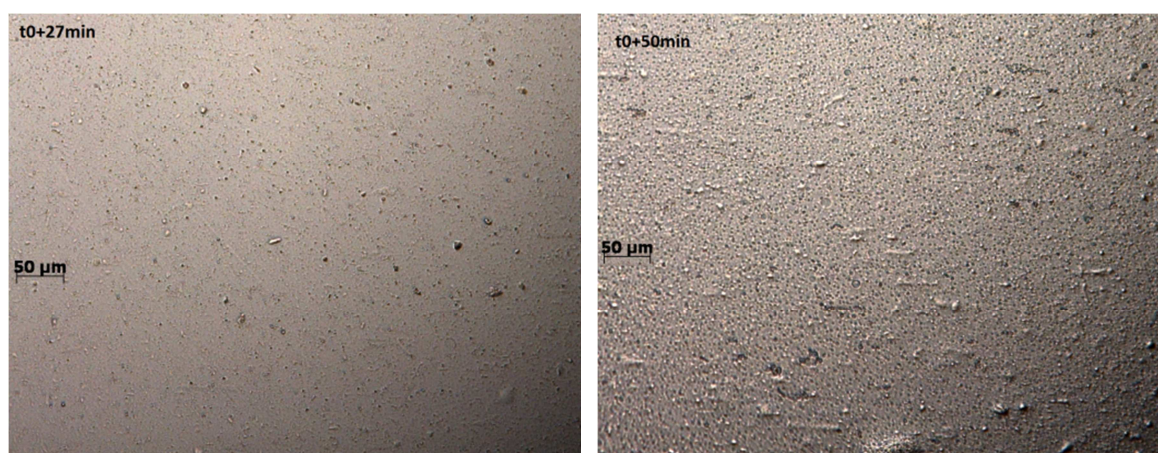


Figure 77 : Images microscopiques de la surface d'un film F1 au cours de son séchage.

Le film F1 contient énormément d'amas de matière qui se confondent avec ses gouttelettes de taille inférieure, l'observation est donc difficile.

Ce qui n'est pas le cas de F5, qui dévoile clairement la dynamique de sa surface (Figure 76). Les gouttelettes grossissent, elles atteignent en moyenne **5 μm** au bout de **18 min** et finissent pas éclater. A la fin du séchage, les gouttelettes ont laissé place à des cratères de **4 à 5 μm** de diamètre. D'après les images microscopiques, il semblerait que cette nucléation soit homogène. Certaines gouttes sont suffisamment proches pour coalescer, un exemple est entouré d'un cercle jaune sur la figure. Elles laisseront leurs empreintes de départ sur le film sec (Figure 76).

4.1.3. Analyse nanoscopique

Afin d'analyser plus en détail ce film, nous avons utilisé un microscope à force atomique (AFM, voir annexe). Nos films étant liquides la majeure partie du séchage, nous les avons donc analysés une fois secs. En effet, la pointe de l'AFM ne détecte pas de surface rigide au contact du film, elle plonge donc dans le liquide ce qui rend l'analyse impossible.

Les résultats obtenus Figure 78 permettent de ne pas valider l'hypothèse d'une nucléation homogène de gouttelettes, puisqu'il y a en réalité une distribution de tailles.

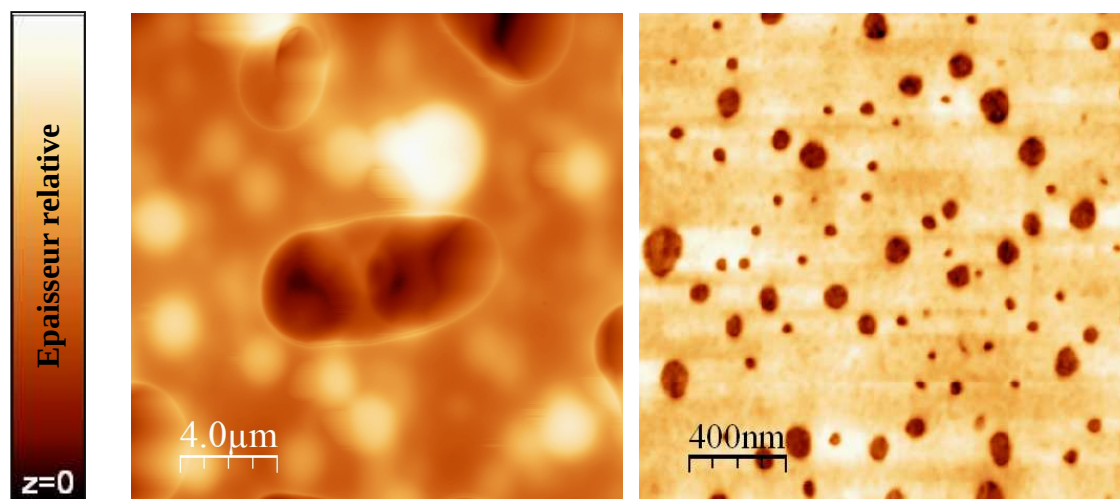


Figure 78 : Images AFM en mode « tapping » d'un film F5 sec à différentes échelles.

A partir de la Figure 76 et de la Figure 78, nous pouvons expliquer l'origine des deux cratères formés par une goutte qui a coalescé (Figure 79) : les gouttelettes grossissent au cours du séchage, lorsque certaines d'entre elles sont suffisamment proches elles coalescent et grossissent encore. Durant tout ce temps, le film se densifie prenant la forme des gouttelettes.

Lorsqu'elles finissent par éclater, le film est quasiment sec et donc rigidifié, gardant ainsi l'empreinte des gouttelettes. Il semblerait de plus que les gouttelettes soient dépourvues de polymères.

L'évaporation est une diffusion des molécules à travers une interface liquide/gaz, la pression de vapeur saturante est le principal paramètre de contrôle de l'évaporation de chaque espèce. Puisque la pression de vapeur saturante de XOH est beaucoup plus faible que celle de l'eau ($P_{\text{sat}}^{\text{XOH vap}} = 4 \text{ Pa}$, $P_{\text{sat}}^{\text{eau vap}} = 2340 \text{ Pa}$; à 20°C), la cinétique de séchage est dominée au départ par l'évaporation de l'eau, puis beaucoup plus tard par celle de XOH. Ces deux procédés peuvent être séparés. On peut donc considérer en bonne approximation que seule l'eau s'évapore des films durant cet intervalle de temps.

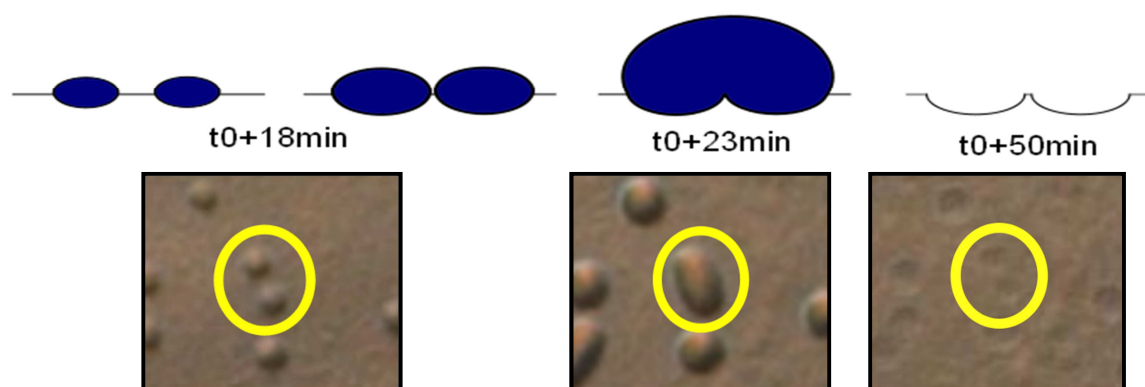


Figure 79 : Grossissement et coalescence de certaines gouttelettes suffisamment proches pendant que le film se densifie.

La viscosité du mélange est initialement très élevée pour F5, **325 Pa.s** (environ **$3 \cdot 10^5$** fois plus que celle de l'eau, mesurée avec un rhéomètre Kinexus) due à la CMC, et elle augmente encore au cours de l'évaporation. Il n'y a donc pas de convection au sein du film, vérifiée par la persistance des cratères sur le film sec [18] [19].

4.2. Compréhension de ce phénomène particulier

4.2.1. Origine de l'apparition des gouttelettes

Nous avons tout d'abord analysé le film F5 à l'aide d'un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier, qui nous a permis d'en déduire qu'aucune réaction chimique ne se produit au sein du film F5 au cours de son séchage.

4.2.1.1. Hypothèse

Dans le but de comprendre l'origine de la formation de gouttelettes, nous avons émis l'hypothèse que le conservateur XOH était la cause. Nous avons donc réalisé une formulation F5 cette fois sans XOH, puis nous avons procédé de la même manière que l'étude précédente. Les résultats obtenus Figure 80 nous montrent qu'aucune gouttelette ne s'est formée sur le film. Ce résultat appuie notre hypothèse.

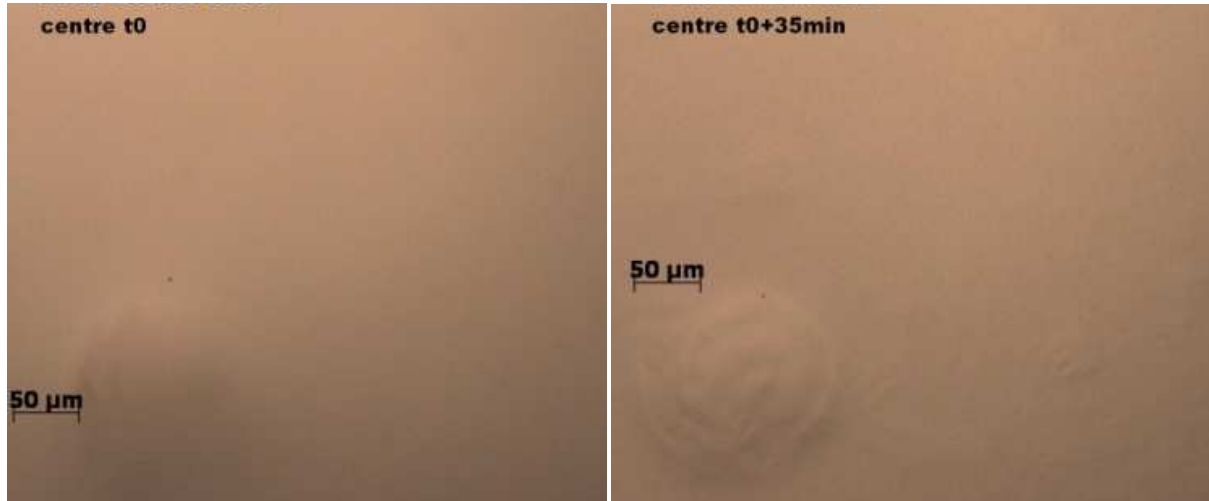


Figure 80 : Images microscopiques de la surface d'un film F5 en l'absence du conservateur XOH au cours du séchage.

4.2.1.2. Analyse gravimétrique

Nous avons tout d'abord suivi l'évolution temporelle de l'épaisseur du film par mesure de masse $m(t)$ à l'aide d'une balance de précision (Kern avec une précision de 0,0001 g). En raison des dimensions du film, le processus d'évaporation peut être réduit à un problème à une dimension 1D, délimitée par le substrat en $z = 0$ et par l'interface film/environnement à $z = h(t)$. La hauteur du film, soit son épaisseur, est déduite de la masse du film, en utilisant la masse volumique connue de la formulation initiale du film ρ . La masse est donnée par :

$$h(t) = \frac{m(t)}{S\rho}$$

avec S la surface du film constante durant le séchage.

En fait, la signification exacte de cette hauteur est l'épaisseur qu'aurait un film de la même masse constituée du mélange initial. En raison du mécanisme d'étalement, l'épaisseur initiale du film varie légèrement entre les expériences (phénomène détaillé chapitre 2) :

$h(0) = 85 \pm 25 \mu\text{m}$. Nous avons choisi de réaliser la formulation F5, cette fois à différentes concentrations en conservateur, afin d'évaluer leur impact sur le séchage.

La Figure 81 montre l'évolution de la hauteur relative $h(t) / h(0)$ du film F5 pour différentes fractions massiques initiales en XOH, w_{XOH} , l'humidité relative et la température sont fixés à $42 \pm 5\%$ et $20 \pm 2^\circ\text{C}$, respectivement.

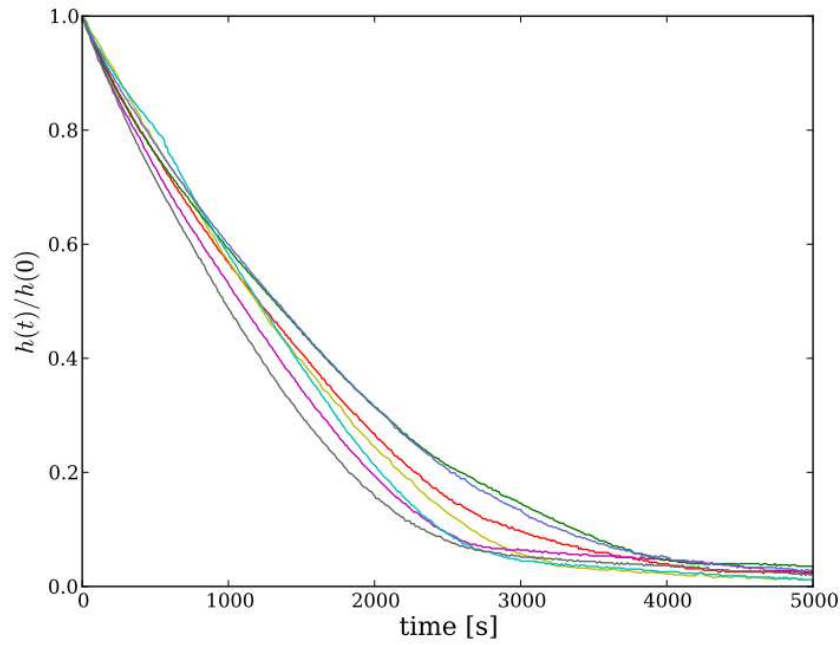


Figure 81 : Évolution dans le temps de l'épaisseur relative $h(t) / h(0)$ pour un film F5 avec différentes fractions massiques en XOH : 0,4% (rouge), 0,6% (jaune), 0,8% (magenta), 1,0% (vert), 1,2% (cyan), 1,8% (bleu) et 2,4% (noir).

Pour toutes les valeurs initiales de w_{XOH} , nous observons un comportement semblable consistant en une diminution linéaire initiale de l'épaisseur, suivie d'un ralentissement proche de l'épaisseur finale. Lorsque l'épaisseur diminue, les fractions massiques en polymère et en XOH augmentent. Cette conséquence rend l'évaporation de l'eau de plus en plus difficile puisque la teneur en eau du film diminue et par conséquent son activité chimique à l'interface film/environnement en mouvement aussi. Ceci conduit à un abaissement de la diffusion de l'eau à travers la matrice polymère [20]. Enfin, la hauteur du film atteint un niveau asymptotique où la masse volumique de l'eau au sein de la matrice polymère est à l'équilibre avec l'hygrométrie extérieure imposée.

Une remarque est à faire concernant l'épaisseur relative qui varie entre les expériences, en raison de la variation de l'épaisseur et de l'hétérogénéité initiales des films.

Nous avons donc constaté que le phénoxyéthanol n'influe pas la cinétique de séchage du film F5 à cette échelle d'observation.

4.2.1.3. Influence du conservateur

Pour chaque formulation réalisée, nous avons ensuite procédé de la même manière que précédemment, puis cette fois noté le temps correspondant aux premières gouttelettes pour chaque concentration différente (Tableau 18). Remarquons que pour une concentration de 0,2% en XOH, les gouttelettes semblent mettre beaucoup plus de temps à apparaître que le film n'en met pour sécher.

Fraction massique en XOH (%)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,8	2,4
Temps d'apparition (s)	/	/	675	345	100	50	20	10	5

Tableau 18 : Temps d'apparition des premières gouttelettes en fonction de la fraction massique en conservateur du film F5.

Les résultats obtenus nous ont permis de tracer l'évolution du temps d'apparition en fonction de la fraction en conservateur de F5 (Figure 82). Nous constatons que le temps d'apparition des gouttelettes décroît fortement lorsque la concentration en XOH augmente. Il y a donc bien un lien entre la formation des gouttelettes et le conservateur, ces deuxièmes résultats renforcent notre hypothèse de départ. Le phénoxyéthanol est donc bien actif dans ce phénomène particulier.

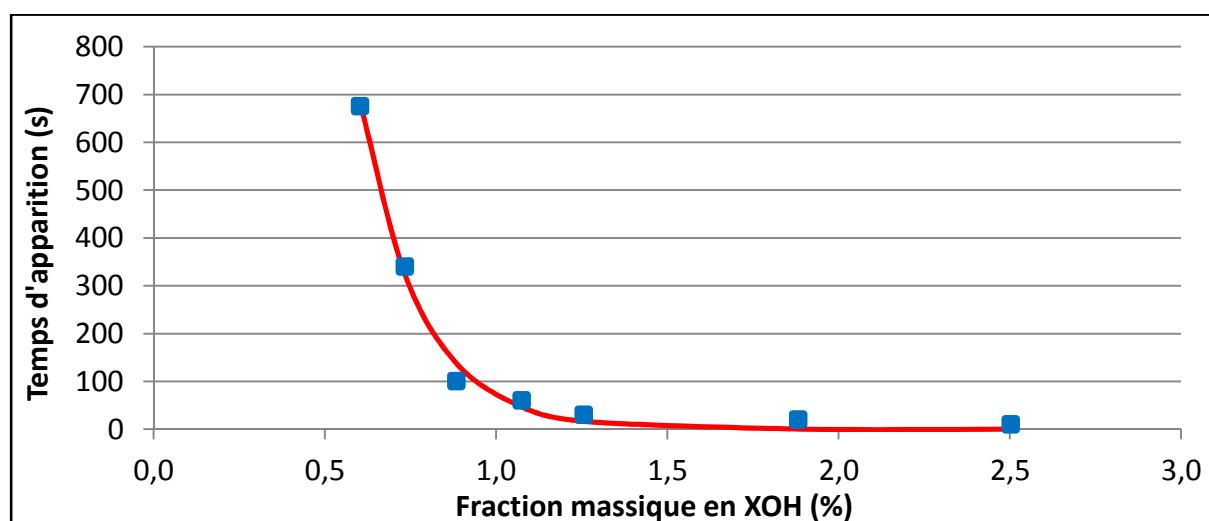
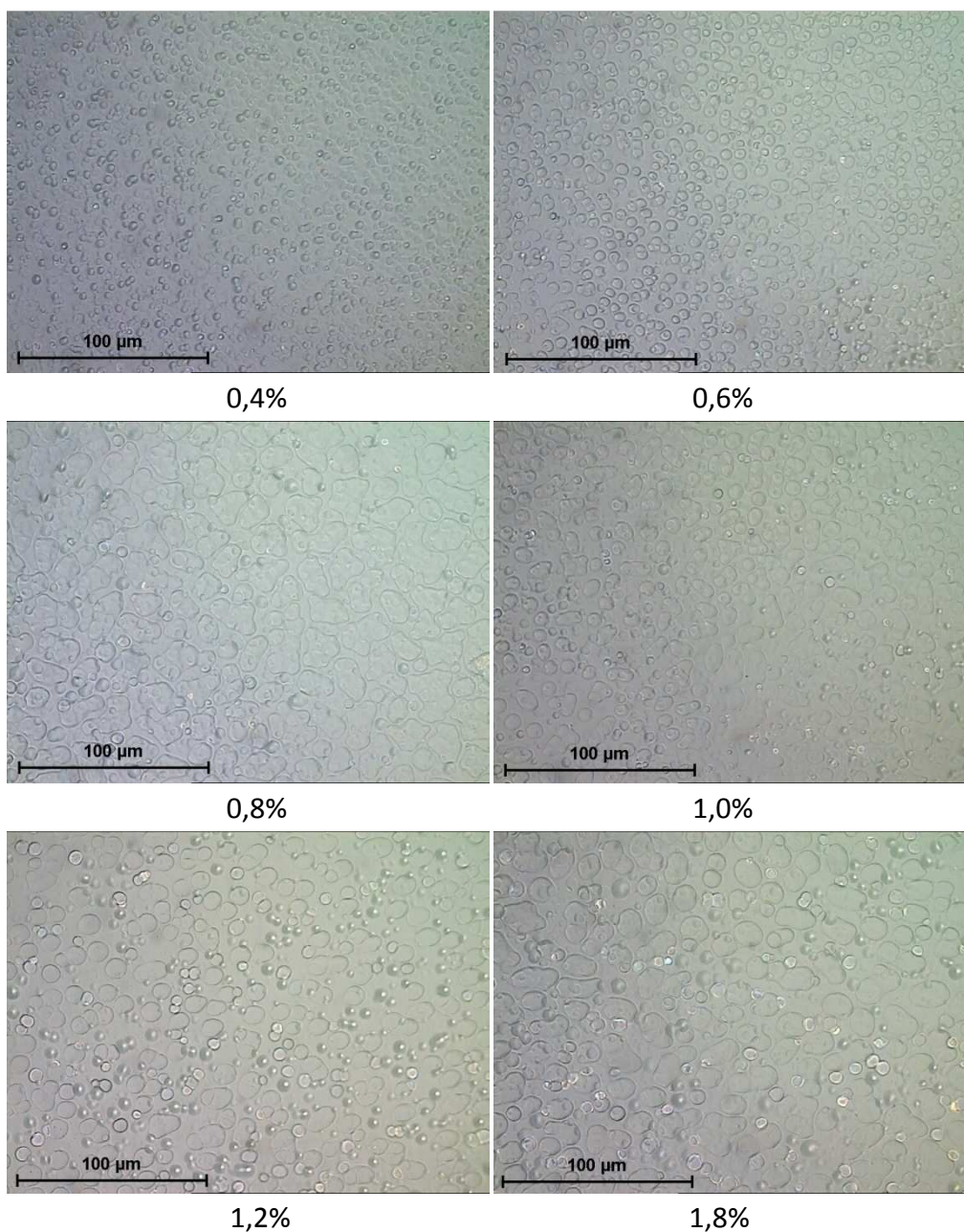
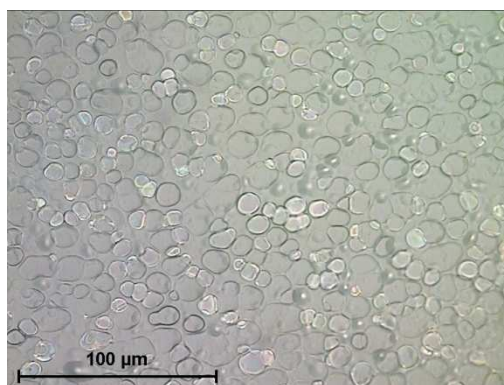


Figure 82 : Evolution du temps d'apparition des gouttelettes en fonction de la fraction massique en conservateur des films F5. En bleu les points expérimentaux, en rouge le modèle.

De plus, les images correspondant à ces concentrations Figure 83, nous permettent de conclure que la quantité de phénoxyéthanol dans le film F5 semble influencer sur la vitesse d'éclatement des gouttelettes. Elle augmente avec la quantité de XOH. Il semble aussi influencer sur le diamètre des gouttelettes et sur leur nombre.





2,4%

Figure 83 : Images microscopiques des films F5 à différentes concentrations en phénoxyéthanol, prises au cours du séchage à un même instant.

4.2.1.4. Influence du polymère CMC

Afin de connaître l'influence de la CMC dans ce phénomène, nous avons réalisé cette fois une solution contenant seulement de l'eau et du conservateur à 0,6 % en masse. Une goutte de 0,2 μL de cette solution a été déposée sur du verre puis observée au microscope optique au cours son séchage.

Les résultats obtenus ont dévoilé l'apparition de gouttelettes (Figure 84). Au départ, elles apparaissent sur les bords, là où l'évaporation de l'eau est plus importante près de la ligne de contact (Figure 84(b)). La limite de miscibilité de XO₂H dans l'eau est atteinte rapidement dans cette zone, de manière similaire à ce qui est observé dans l'effet « Coffee ring » [7] [21] [22]. En séchant, le diamètre de la goutte se rétrécit, laissant une couche de XO₂H en forme d'anneau autour d'elle. Simultanément, les gouttelettes grossissent par coalescence, et finissent par concentrer la totalité de la goutte (Figure 84(c)).

Ces gouttelettes vont finir par éclater laissant l'eau s'échapper. Il restera une tâche grasse, le conservateur. En effet, sa pression de vapeur est bien inférieure à celle de l'eau comme nous l'avons déjà vu.

Nous pouvons donc conclure que le polymère n'est pas à l'origine de l'apparition des gouttelettes, mais il a néanmoins un impact sur leurs diamètres. On remarque bien que le diamètre des gouttelettes Figure 84 est bien supérieur à celui observé sur le film F5 (Figure 76).

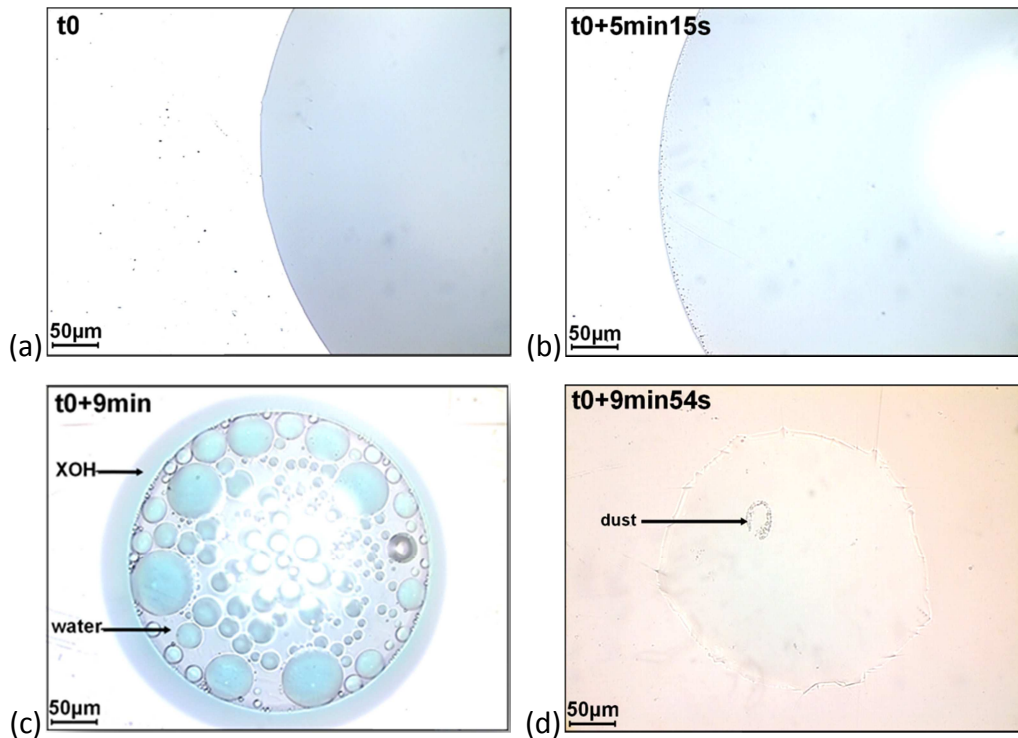


Figure 84 : Images microscopiques de la formation de gouttelettes au sein d'une goutte d'eau contenant 0,6 % en masse de XOH.

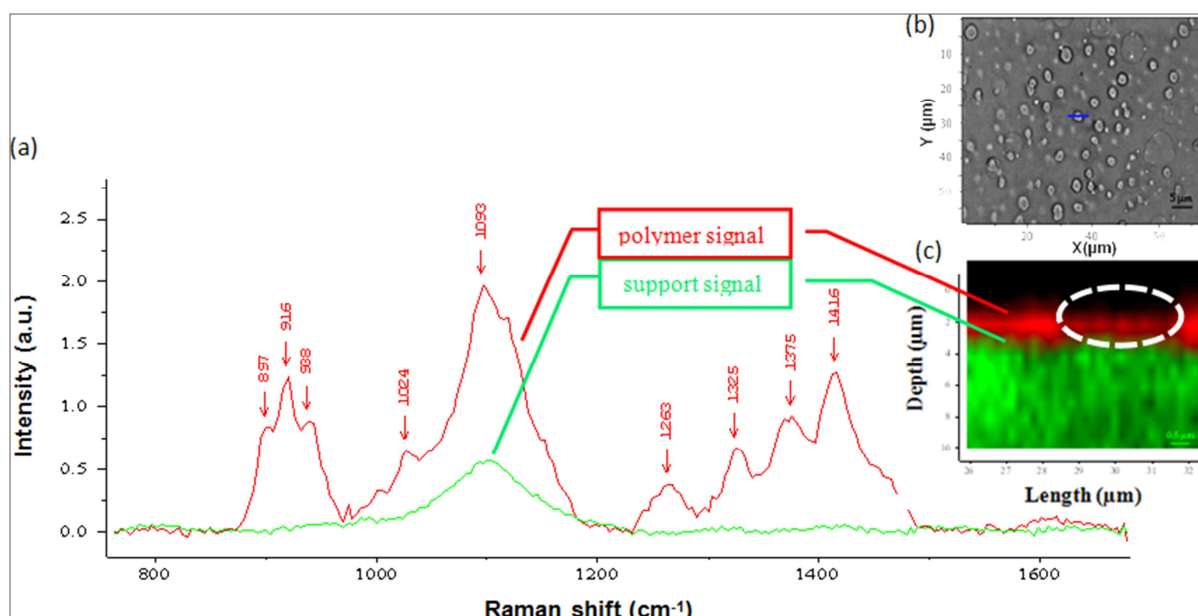
Des analyses supplémentaires en variant l'épaisseur du film F5 ont seulement permis de constater que la vitesse d'apparition des gouttelettes diminue avec l'épaisseur de film déposé. Ce qui nous permet de conclure que l'épaisseur de film déposé n'est pas un paramètre influant sur l'apparition des gouttelettes.

4.2.2. Composition

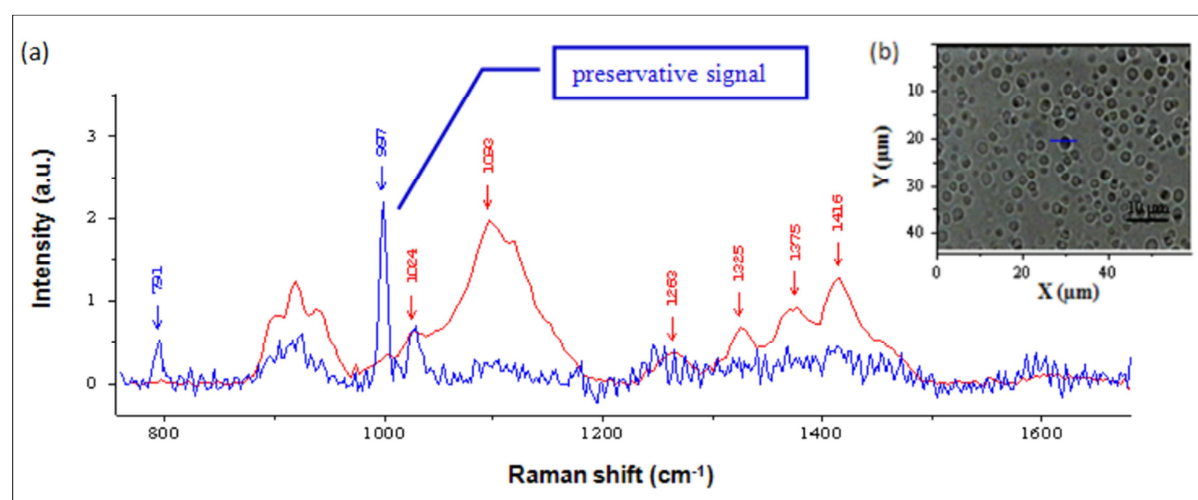
Nous avons cherché à définir plus précisément la composition des gouttelettes, pour cela nous avons utilisé un microspectroscope confocale Raman (Figure 85) (voir annexe). Une première analyse transversale (x,z) a été réalisée sur une gouttelette d'un film F5, une seconde même analyse a été réalisée cette fois sur le cratère formée par la gouttelette. En effet, l'analyse étant confocale permet de balayer un élément selon l'axe z.

La première analyse (Figure 85 (1)) nous montre que seuls les spectres correspondant à la CMC et au support en verre sont détectés. Le conservateur ne semble pas présent.

La seconde analyse (Figure 85 (2)) nous dévoile le spectre de la CMC et cette fois celui de XOH (le spectre du verre ici n'étant pas représenté pour alléger la figure).



(1) Analyse transversale d'une gouttelette représentée par le trait bleu (b), et son spectre associé (a).



(2) Analyse transversale d'un cratère représentée par le trait bleu (b), et son spectre associé (a).

Figure 85 : Microspectroscopie confocale Raman transversale du film F5 au cours du séchage (1) et à l'état sec (2).

Nous avons expliqué ces résultats par le fait que les gouttelettes semblent composées majoritairement d'eau, enveloppées par du phénoxyéthanol. Nous expliquons cette théorie par la proportion de XOH selon la tranche d'analyse de la gouttelette, trop faible pour être détectée comparée à celle de l'eau. Mais une fois la gouttelette éclatée (Figure 86), l'eau s'évapore immédiatement puisque sa pression de vapeur saturante est bien supérieure à celle

de XOH, et XOH subsiste ($P_{\text{sat}}^{\text{XOH vap}} = 4 \text{ Pa}$, $P_{\text{sat}}^{\text{eau vap}} = 2340 \text{ Pa}$; à 20°C). Le conservateur se concentre alors au fond du cratère, ce qui augmente sa proportion dans la tranche d'analyse Raman et lui permet ainsi d'être détecté.



Figure 86 : Représentation d'un cratère d'un film F5 (rouge) déposé sur du verre (vert), contenant la quantité de conservateur (bleu) présente initialement dans la gouttelette.

4.2.3. Particularité du phénoxyéthanol

Dans le but de comprendre quelles propriétés chimiques ou structure du conservateur XOH est à l'origine de l'apparition des gouttelettes, nous avons sélectionné différents alcools et éthers de glycol ayant au moins un point commun avec XOH : un groupement chimique, ou une propriété chimique Tableau 19.

Des solutions ont été réalisées contenant 0,6% en masse d'un composé, et le restant d'eau pure. . Une goutte de $0,2 \mu\text{L}$ de chaque solution a été ensuite déposée sur une lame de verre puis observée au microscope optique au cours son séchage.

Deux solutions ont révélé une formation de gouttelettes, celles contenant le phénol et le phénoxyisopropanol (qui est lui aussi un conservateur utilisé en cosmétique) (Figure 87).

Si l'on compare ces deux composés au phénoxyéthanol d'après le Tableau 19, on trouve un ensemble de similitudes :

- Leurs fortes tensions superficielles proches de 40 mN/m ;
- Leurs viscosités dynamiques plus importantes que celles des autres ;
- Leurs faibles pressions de vapeur saturante par rapport à celle de l'eau ;
- Leurs solubilités partielles dans l'eau ;

Nous pouvons donc en conclure que la formation de gouttelettes provient d'une démixtion entre le phénoxyéthanol et l'eau lorsque la fraction massique en XOH dans le film atteint sa limite de miscibilité dans l'eau, c'est-à-dire lorsque $w_{\text{XOH}} > 0,024$. La formation de gouttelettes est due à un ensemble particulier de quatre de ses propriétés chimiques. Ceci est donc aussi valable pour le phénol et le phénoxyisopropanol.

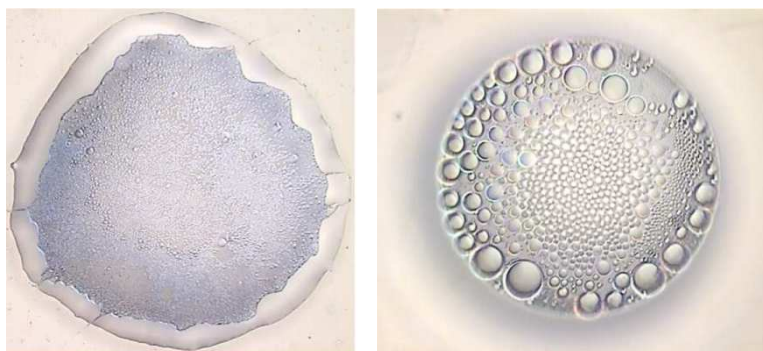


Figure 87 : Images microscopiques optiques de deux mélanges aqueux contenant du phénol (à gauche) et du phénoxyisopropanol (à droite).

Formule	Nom	Tension superficielle	Masse volumique	Indice de réfraction	Masse molaire	Viscosité	Solubilité dans l'eau	Pression de vapeur	Observations microscopiques
		γ_{18} (mN/m)	(Kg/l)	n_D^{20}	g/mol	(Pa.s)	g/100ml	Pa	à l'équilibre
 <chem>C2H6O</chem>	Ethanol	21,97 (25°C)	0,79 (20°C)	1,36	46,07	$1,20 \cdot 10^{-3}$ (20°C)	totally	$9 \cdot 10^3$ (20°C)	Rien n'est observé
 <chem>C4H10O</chem>	2-Butanol	22,54 (25°C)	0,8 (25°C)	1,4	74,12	$3,03 \cdot 10^{-3}$ (25°C)	12,5 (20°C)	$1,7 \cdot 10^3$ (20°C)	Un film se forme en surface
 <chem>C12H10O</chem>	Diphenyl ether	26,75 (25°C)	1,07 (25°C)	1,58	170,2	$3,86 \cdot 10^{-3}$ (25°C)	0,002 (25°C)	2,7 (25°C)	Rien n'est observé
 <chem>C6H14O</chem>	Diisopropyl ether	17,27 (25°C)	0,73 (25°C)	1,37	102,17	$0,3 \cdot 10^{-3}$ (20°C)	0,9 (20°C)	$15,9 \cdot 10^3$ (20°C)	Un film se forme au bas du mélange
 <chem>C6H6O</chem>	Phenol	~40 (25°C)	1,07 (25°C)	1,53	94,11	$12,7 \cdot 10^{-3}$ (20°C)	8,5 (20°C)	47 (20°C)	Grosses gouttelettes au bas du mélange
 <chem>C9H12O2</chem>	Phenoxyisopropanol	38,1 (25°C)	1,06 (20°C)	1,52	152,19	$24,5 \cdot 10^{-3}$ (20°C)	1,0 (20°C)	13,33 (20°C)	Grosses gouttelettes au bas du mélange
 <chem>C8H10O2</chem>	Phenoxyethanol	39,9 (20°C)	1,11 (20°C)	1,54	138,16	$29 \cdot 10^{-3}$ (20°C)	2,4 (20°C)	4 (20°C)	Grosses gouttelettes au bas du mélange
 <chem>C3H8O3</chem>	Glycerol	63 (20°C)	1,26 (20°C)	1,47 (25°C)	92,09	1,49 (20°C)	100 (25°C)	20 (25°C)	Un film se forme au bas du mélange
 <chem>H2O</chem>	Eau	73 (20°C)	1 (20°C)	1,33	18,02	$1 \cdot 10^{-3}$ (20°C)	/	2340 (20°C)	/

Tableau 19 : Représentation des différents composés chimiques proches de XOH, de leurs propriétés physicochimiques, et de leurs comportements mélangés à l'eau (colonne de droite).

4.3. Modèle numérique

Le taux d'évaporation par unité de surface est une fonction complexe qui dépend des caractéristiques de l'interface, dont la température et l'hygrométrie à l'interface, et la fraction massique polymère/phénoxyéthanol [23] [24]. En général, une telle fonction est difficile à résoudre lorsqu'il y a de nombreux paramètres et de grandes variations. En supposant le film homogène, l'évolution dans le temps de l'épaisseur du film $h(t)$ peut s'écrire formellement :

$$\dot{h} = \frac{dh}{dt} = F[h(t), T_{int}, RH_{int}, w_{XOH}(h(t), t), w_{pol}(h(t), t)] \quad (1)$$

avec T_{int} la température à l'interface film/environnement, RH_{int} l'humidité relative à l'interface, $w_{XOH}(h(t), t)$ et $w_{pol}(h(t), t)$ la concentration à l'interface de XOH et de polymère respectivement.

Dans notre cas présent, nous avons ce taux d'évaporation expérimentalement, car il peut être extrait directement à partir des mesures de masse de la Figure 81. A partir de ces courbes, on peut en déduire que le taux d'évaporation dépend peu de w_{XOH} . De plus, au début du séchage il est presque indépendant de la concentration en polymère, du moins à l'échelle de temps typique qui nous intéresse ici, c'est à dire jusqu'à ce que les gouttelettes apparaissent.

Il est clair que dans les derniers temps de séchage, le taux d'évaporation est réduit en raison de la diffusion de la molécule d'eau affectée par la matrice polymère dense.

Finalement, puisque l'humidité relative RH_{∞} et la température T_{∞} environnementales sont constantes durant l'expérience, le taux d'évaporation se réduit à une fonction de l'épaisseur du film seulement, $F(h(t))$. Avec ce taux d'évaporation, nous pouvons calculer le temps de formation des gouttelettes car ils n'apparaissent que lorsque w_{XOH} dépasse sa limite de miscibilité à un certain endroit dans le film.

A priori, la concentration en XOH n'est pas homogène dans le film même si elle l'est à l'état initial $t = 0$, puisque le processus d'évaporation augmente la quantité de XOH du film à l'interface, pendant que la diffusion tend à homogénéiser le film. Nous démontrons ici que nous avons besoin d'étudier cette dynamique (évaporation/diffusion de XOH) afin de comprendre le mécanisme de formation des gouttelettes. Supposons d'abord que la diffusion de XOH dans le film soit rapide, de sorte qu'à tout moment, la fraction massique w_{XOH} soit uniforme. En d'autres termes, le coefficient de diffusion de XOH dans le mélange est suffisamment élevé pour permettre la dilution complète de XOH dans le film à chaque instant. Dans ce régime de dilution, la concentration en XOH est constante dans le film et est une fonction du temps donné par :

$$w_{XOH}(t) = \frac{h(0)}{h(t)} w_{XOH}(0) \quad (2)$$

D'après la Figure 88, ce régime de dilution est en contradiction avec les observations puisque les gouttelettes apparaissent bien avant l'instant que prédit ce régime. Ce qui suggère que XOH diffuse dans le film quand l'eau s'évapore. Par conséquent, nous tenons compte des profils de concentration de XOH pour déterminer l'évolution de l'épaisseur du film.

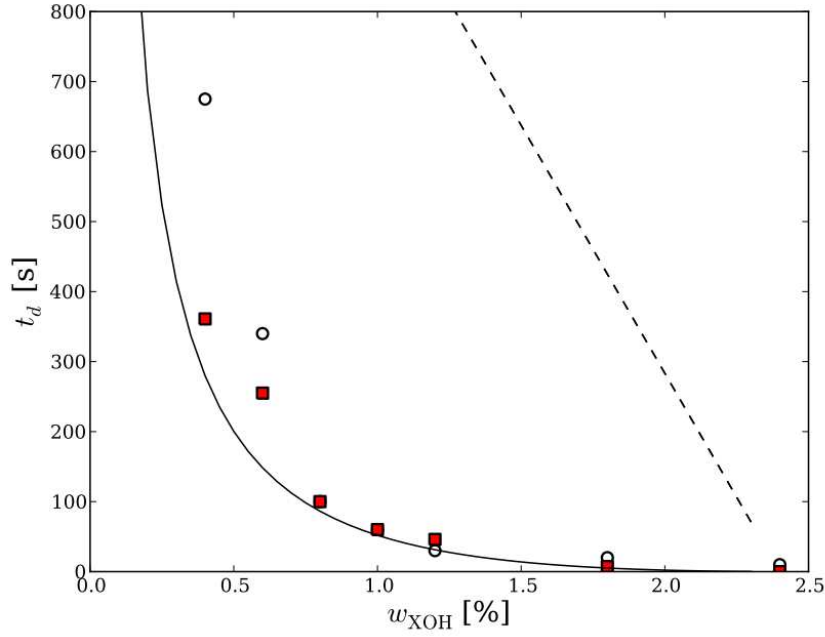


Figure 88 : Temps de formation de gouttelettes en fonction de la fraction massique en XOH. Les mesures (cercles) sont en bon accord avec le modèle de diffusion (ligne continue) par opposition à un modèle simple de dilution (ligne pointillée). Les carrés rouges indiquent le temps de formation calculé avec le modèle de diffusion mais en utilisant le taux d'évaporation mesuré pour chaque cas.

Nous savons à présent que $w_{XOH}(z, t)$ est une fonction de z et t , et si l'on suppose une invariance selon x et y , elle est donnée par la dynamique de diffusion en 1D :

$$\frac{\partial w_{XOH}(z, t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 w_{XOH}(z, t)}{\partial z^2} \quad (3)$$

avec κ le coefficient de diffusion de XOH.

Les conditions aux limites pour l'évolution du film et pour le bilan massique de XOH sont cruciales pour la variation de w_{XOH} . En effet, comme l'eau s'évapore à l'interface $z = h(t)$, XOH se concentre à cet endroit (puisque XOH ne s'évapore pas à cette échelle de temps) et cette forte concentration diffuse dans le film. Ce processus peut être décrit par les conditions aux limites suivantes :

$$\dot{h} = \frac{dh}{dt} = F(h(t)) \quad (4)$$

avec : $\frac{\partial w_{XOH}(0,t)}{\partial z} = 0$; $\kappa \frac{\partial w_{XOH}(h(t),t)}{\partial z} = -\dot{h} w_{XOH}(h(t),t)$

Si le coefficient de diffusion de XOH κ est constant, ce système d'équations est linéaire avec la fraction massique. De plus, ce modèle est compatible avec les modèles déjà utilisés pour les fluides purs [7]. La modélisation du coefficient de diffusion est difficile car elle doit être une fonction complexe de la matrice polymère, température, taux d'humidité, en particulier. Toutefois, quelques hypothèses simples peuvent expliquer la plupart du mécanisme de formation des gouttelettes. Premièrement, étant donné que le taux d'évaporation est presque constant sur toute la plage de temps où les gouttelettes apparaissent, nous considérons un taux d'évaporation constante. Nous pouvons extraire le κ coefficient de diffusion des expériences en supposant que les gouttelettes apparaissent lorsque w_{XOH} atteint 2,4% à une certaine position dans le film. En déterminant κ pour chaque expérience en utilisant cette hypothèse (2,4%), on obtient $\kappa = 0,17 \pm 0,03 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui prouve que cette approche est conforme.

Enfin, en utilisant cette valeur de κ , inversement, nous pouvons calculer numériquement le temps d'apparition des gouttelettes pour une concentration initiale de XOH. Le modèle obtenu est en bon accord avec les mesures (Figure 88).

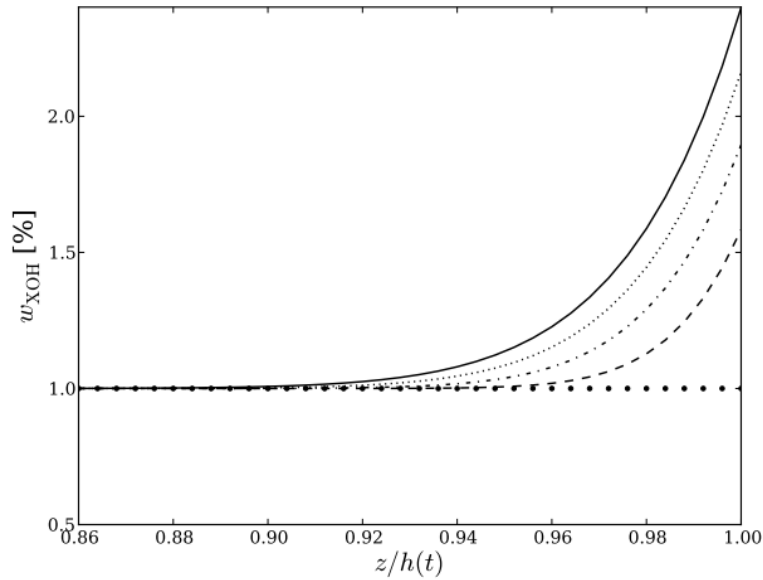


Figure 89 : Profils de fractions massiques en XOH près de l'interface à différents instants ($t = 0, 13, 26, 39$ et 52 , respectivement de la plus montée à la plus forte). Les profils sont mis à l'échelle de sorte que l'interface soit toujours situé à $z / h(t) = 1$.

La Figure 89 montre les profils de fractions massiques en XOH près de l'interface pour le film avec une concentration initiale de $w_{\text{XOH}} = 1\%$. Il illustre l'accumulation de XOH près de l'interface où il traverse la limite de miscibilité.

Enfin, ce modèle peut être amélioré en prenant le taux d'évaporation mesurée pour chaque mesure, au lieu de le considérer constant, représentée par les carrés dans la Figure 88. Pour la concentration initiale $w_{\text{XOH}} = 0,8\%$, ce modèle ne montre pas de différence significative avec les expériences. Toutefois, le modèle de diffusion, que ce soit avec des taux d'évaporation constante ou en prenant les taux d'évaporation mesurées, est moins précise à faible concentration initiale w_{XOH} , sans doute parce que le film devient très concentré en polymère lorsque la démixtion se produit, changeant par exemple la limite de miscibilité.

4.4. Mécanismes de formation

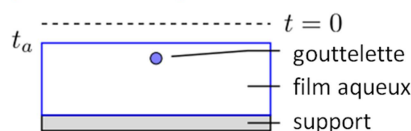
Nos résultats suggèrent un nouveau type de scénario pour la formation de gouttelettes et de cratères observés à la surface des films secs, en contraste avec les études récentes où les interfaces structurées ont été obtenus par condensation de gouttelettes d'eau [14] ou par convection thermocapillaire [16]. Après que le film se propage, l'eau commence à s'évaporer, ce qui conduit à une diminution de l'épaisseur du film Figure 90

Lorsque le film est déposé, l'eau commence s'évaporer, ce qui conduit à une diminution de l'épaisseur du film. Au temps t_a , la démixtion entre le phénol et l'eau apparaît dans une zone riche en XOH, à proximité de l'interface. La fraction massique en XOH est alors supérieure à sa limite de miscibilité dans certaines zones du film. Une nucléation de gouttelettes se forme alors suite à cette démixtion. Les gouttelettes ne subissent aucun déplacement au sein du film dû à la viscosité élevée de celui-ci ($3 \cdot 10^5$ fois plus que celle de l'eau). Les gouttelettes vont grossir par coalescence et donc de plus en plus, tandis que l'épaisseur du film diminue en raison de l'évaporation de l'eau. Les gouttelettes n'éclatent pas rapidement car elles sont protégées par le conservateur XOH. Lorsque les gouttelettes atteignent un diamètre limite, les forces de tension superficielle de leurs enveloppes ne sont pas assez fortes pour équilibrer la contrainte provoquée par la densification du film. Elles finissent donc par éclater [25] et les cratères subsistent Figure 90.

L'eau est libérée et s'évapore rapidement en laissant une trace XOH huileuse sur le substrat. Par exemple, pour le présent volume de goutte prélevée ici, il faut environ 10 minutes pour

faire évaporer l'eau et 60 min pour XOH. Sur une échelle de temps de 10 min, XOH peut donc être considéré comme inerte.

1) Séparation de phase-> nucléation de gouttelette



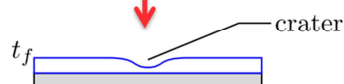
2) Grossissement



3) Densification du film



4) Eclatement de la gouttelette



5) Le film est sec, les cratères subsistent

Figure 90 : Mécanisme de formation des cratères.

4.5. Conclusion

Nous avons suivi l'évaporation in-situ d'un film mince de formulation composée essentiellement d'eau, de polymère et d'un éther de glycol. Nous avons caractérisé le processus de déshydratation sous des conditions bien contrôlées : température constante, l'humidité relative constante et une épaisseur de film uniforme. L'observation expérimentale et la caractérisation de la formation de gouttelettes, conduisant à des cratères sur le film sec, ont été interprétées à l'aide d'une approche numérique. Nous avons montré par un modèle physique simple que les gouttelettes apparaissent lorsque l'alcool dépasse localement sa miscibilité partielle avec l'eau. Ce qui prouve qu'un composant même en très faible concentration, peut avoir un effet considérable sur la topographie d'un film polymère sec à l'échelle microscopique.

Nous avons déterminé que la formation de gouttelettes et de cratères est étroitement liée aux propriétés physico-chimiques spécifiques au conservateur, à savoir, sa miscibilité partielle avec l'eau, sa faible pression de vapeur saturante, sa viscosité et sa tension superficielle dy-

namique. Nos résultats montrent qu'il est possible de sélectionner un composé avec des propriétés physico-chimiques appropriées afin de contrôler la formation de cratères.

La topographie irrégulière formée de cratères a une répercussion importante sur les propriétés des films, en particulier sa porosité et son élasticité. Si le diamètre et la profondeur des cratères pouvaient être manipulés, par exemple en faisant varier la fraction massique initiale XOH, les propriétés mécaniques du film (microporosité, la surface à motif, microencapsulation, etc.) pourraient être adaptées à des applications spécifiques.

Références

- [1] J. S. Vrentas et C. M. Vrentas, « Drying of solvent-coated polymer films », *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 32, n^o. 1, p. 187-194, 1994.
- [2] Dieter Urban and Koichi Takamura, *Polymer dispersions and their industrial applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [3] Yajun Xia and Richard H. Friend, « Polymer bilayer structure via inkjet printing », *Applied Physics Letters*, vol. 88, n^o. 16, p. 163508, 2006.
- [4] C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V. S. Nikolayev, D. Quéré, J. Li, and B. Cabane, « Dips and Rims in Dried Colloidal Films », *Physical Review Letters*, vol. 105, n^o. 26, p. 266103, 2010.
- [5] Kekicheff, P., Laughlin, R. G., & Munyon, R. L., « Diffusive interfacial transport: A new approach to concentrated protein solution studies », *Langmuir*, vol. 17, n^o. 16, p. 4693-4696, 2001.
- [6] L. Pauchard, B. Abou, K. Sekimoto, « Influence of Mechanical Properties of Nanoparticles on Macrocrack Formation », *Langmuir*, vol. 25, n^o. 12, p. 6672-6677, 2009.
- [7] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, vol. 389, n^o. 6653, p. 827-829, oct. 1997.
- [8] G. Jing, H. Bodiguel, F. Doumenc, E. Sultan, B. Guerrier, « Drying of colloidal and polymer solutions near the contact line: deposit thickness at low capillary number », *Langmuir*, 2010.
- [9] G. Gauthier, V. Lazarus, L. Pauchard., « Alternating Crack Propagation during Directional Drying », *Langmuir*, vol. 23, n^o. 9, p. 4715-4718, 2007.
- [10] R.D.Deegan, « Pattern formation in drying drops », *Phys. Rev. E*, vol. 61, p. 475-485, 2000.
- [11] Yuri O. Popov, Thomas A. Witten, « Characteristic angles in the wetting of an angular region: Deposit growth », *Phys. Rev. E*, vol. 68, n^o. 3, p. 036306, 2003.
- [12] P. G. de Gennes, « Wetting: statics and dynamics », *Rev. Mod. Phys*, vol. 57, n^o. 3, p. 827-863, 1985.
- [13] F. Ziebert and E. Raphaël, « Dewetting of thin polymer films: Influence of interface evolution », *EPL Europhysics Letters*, vol. 86, n^o. 4, p. 46001, 2009.
- [14] Böker et al, « Hierarchical nanoparticle assemblies formed by decorating breath figures », *Nature Materials*, vol. 3, p. 302-306, 2004.
- [15] M. Yamamura, T. Nishio, T. Kajiwara, et K. Adachi, « Evaporation-induced pattern formation in polymer films via secondary phase separation », *Chemical Engineering Science*, vol. 57, n^o. 15, p. 2901-2905, août 2002.

- [16] M. Srinivasaro, D. Collings, A. Philips, and S. Patel, « Three-dimensionally ordered array of air bubbles in a polymer film », *American Association for the Advancement of Science*, vol. 292, n°. 5514, p. 79-83, 2001.
- [17] Communauté Européenne, « Inventaire et nomenclature commune des ingrédients employés dans les produits cosmétiques ». 2006.
- [18] Bernard Cabane, Sylvie Hénon, *Liquides: Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, 2007.
- [19] F.Doumenc, B.Guerrier, C.Allain, « Aging and history effects in solvent induced glass transition of polymer films », *EuroPhys. Lett.*, vol. 76, p. 4, 2006.
- [20] M. Yoshida et H. Miyashita, « Drying behavior of polymer solution containing two volatile solvents », *Chemical Engineering Journal*, vol. 86, n°. 1-2, p. 193-198, févr. 2002.
- [21] Robert D. Deegan, Olgica Bakajin, Todd F. Dupont, Greg Huber, Sidney R. Nagel, and Thomas A. Witten, « Contact line deposits in an evaporating drop », *Phys. Rev. E*, vol. 62, n°. 1, p. 756-765, 2000.
- [22] J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel, et L. Goehring, « Drying Dip-Coated Colloidal Films », *Langmuir*, vol. 28, n°. 1, p. 200-208, nov. 2011.
- [23] B. Guerrier, C. Bouchard, C. Allain, et C. Bénard, « Drying kinetics of polymer films », *AIChE J.*, vol. 44, n°. 4, p. 791-798, 1998.
- [24] A. Routh and W. Zimmerman, « Distribution of Particles During Solvent Evaporation », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, n°. 2961, 2004.
- [25] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, A. Azouni, and D. Bonn, « Evaporating droplet », *J. Fluid. Mech.*, vol. 549, p. 307, 2006.

Conclusion et Perspectives

Lors du séchage de solutions aqueuses composées de polymères hydrosolubles, les phénomènes de transferts massiques et thermiques qui prennent naissance dans le système affectent l'aspect final du film, sa stabilité, sa couleur, et ses propriétés physico-chimiques. Le processus de séchage, et par conséquent l'évolution du film, sont conditionnés non seulement par des paramètres externes tels que l'humidité relative et la température ambiante mais aussi par la nature et la composition des constituants de la solution ainsi que par la nature du support et sa morphologie. Il est donc primordial de maîtriser ces paramètres et d'en connaître les influences pour comprendre le processus de séchage et ses complexités.

Nous avons montré que la dynamique de séchage des films étudiés dans ce travail était composée de trois régimes successifs : évaporatif, évapo-diffusif et diffusif. Les caractéristiques essentielles de ces régimes, comme le taux de perte en eau et la formation d'une peau sont principalement reliées aux conditions de séchage ainsi qu'à la nature des polymères utilisés. Ainsi une épaisseur initiale de film déposée importante et une humidité relative externe faible peuvent favoriser la formation d'une croûte polymérique.

La variation de masses moléculaires joue lui aussi un rôle sur le taux de séchage des films qui est propre à chaque polymère. Pour cela, nous avons choisi la CMC, et nous en avons déduit que la vitesse globale de séchage des films correspondant (F5) est d'autant plus rapide que le poids moléculaire du polymère est élevé. On pourrait expliquer cela par la quantité d'eau libre plus importante dans ce cas. En effet, ces polymères ont tendance à former des « pelotes ». Il y aura ainsi plus d'eau libre qui pourra circuler que dans le cas d'un polymère à plus faible poids moléculaire.

La composition a un rôle sur les propriétés du film. Il semblerait que le mélange de nos 3 polymères en même proportions soit à l'origine d'une bonne homogénéité du film sec, et ait un impact sur les propriétés des films. De plus, nous avons constaté que la présence de sucre, le sorbitol ici joue un rôle important sur la rétention d'eau en confinant une quantité d'eau dans les films à l'état d'équilibre supérieure à celle du même film dépourvu de sorbitol. Il apporte de plus une meilleure homogénéité à la formulation, et au film durant son séchage.

Nous avons observé un regonflement massique de nos films durant le séchage sans variation de l'humidité extérieure. Nous avons conclu que ce phénomène est lié à une restructuration de la matrice polymérique provenant à la fois de l'épaisseur initiale du film déposé et de la valeur constante de l'humidité extérieure.

Le séchage d'un film sur un support dépourvu de rugosité, sera d'autant plus rapide que l'énergie de surface sera forte. Ce qui nous permet de constater que pour un même volume, l'eau séchera plus rapidement sur un substrat hydrophile que sur un substrat hydrophobe. Nous avons constaté que pour des supports ayant la même énergie de surface, plus la rugosité sera importante et plus l'évaporation du film sera lente. En effet, le film a beaucoup plus de points d'accroches lorsque le support est très rugueux, ce qui expliquerait la lenteur de séchage. Par contre, pour des supports ayant la même rugosité mais de différentes énergies de surface, les séchages ont les mêmes taux. La rugosité permet donc d'annihiler le rôle de l'énergie de surface, excepté dans le cas limite des supports hydrophobes et hydrophiles où la rugosité accentuera ces propriétés .

Concernant l'aspect visuel des films, nous avons observé un phénomène particulier intervenant sur certains films au cours de leurs séchages : une formation de gouttelettes en surface. L'observation expérimentale et la caractérisation de ce phénomène, conduisant à des cratères sur le film sec, ont été interprétées à l'aide d'une approche numérique. Nous avons montré par un modèle physique simple que les gouttelettes apparaissent lorsque l'alcool dépasse localement sa miscibilité partielle avec l'eau. Ce qui prouve qu'un composant même en très faible concentration, peut avoir un effet considérable sur la topographie d'un film polymère sec à l'échelle microscopique.

Nous avons déterminé l'origine de ces gouttelettes qui provient des propriétés physico-chimiques spécifiques du conservateur, à savoir, sa miscibilité partielle avec l'eau, sa faible pression de vapeur saturante, sa viscosité et sa tension superficielle dynamique. Nos résultats montrent qu'il est possible de sélectionner un composé avec des propriétés physico-chimiques appropriées afin de contrôler la formation de cratères.

La topographie irrégulière formée de cratères a une répercussion importante sur les propriétés des films, en particulier sa porosité et son élasticité. Si le diamètre et la profondeur des cratères pouvaient être manipulés, par exemple en faisant varier la fraction massique initiale XOH, les propriétés mécaniques du film pourraient être adaptées à des applications spécifiques (microporosité, la surface à motif, microencapsulation, etc).

Concernant la modélisation numérique du séchage des films que nous avons développée, nous avons pu expliquer et reproduire l'évolution de toutes nos données expérimentales. En conséquence, nous avons pu comprendre le rôle joué par chaque constituant et leur apport au phénomène de séchage.

L'étude du gonflement des films polymères une fois secs nous a permis de déterminer la valeur du coefficient de diffusion de l'eau. On en a déduit que le mode de capture le plus efficace lors du gonflement de nos films polymères semble être la diffusion plutôt que la sorption (adsorption et absorption). Il y a très probablement présence d'un couplage entre la diffusion de l'eau et les relaxations viscoélastiques de la matrice polymère, les relaxations étant fréquemment observées dans le cas du gonflement de films polymériques vitreux.

Nous avons observé qu'une marche d'humidité environnante importante engendre une hystérésis entre gonflement et dégonflement, et que le gonflement était d'autant plus difficile. Cela provient sans doute de la structuration du polymère qui doit trouver suffisamment d'énergie lors du gonflement pour modifier sa structure, adsorber et absorber de l'eau, et la diffuser. On a une relaxation viscoélastique lors du gonflement. Or, des études préliminaires ont montré qu'en diminuant la marche d'humidité, la dissymétrie entre gonflement/dégonflement disparaissait. Il semblerait que la relaxation soit alors élastique lors du gonflement.

D'autre part, les mesures de gonflement ont permis d'observer l'impact de la nature du polymère sur la prise en eau. Le mélange équilibré des trois polymères occupe une position médiane, tandis que le film contenant majoritairement le polymère CMC capte le plus d'eau, et celui contenant majoritairement le polymère PVA en capte le moins. On peut expliquer ces résultats par la présence de groupements chimiques accepteurs de liaisons hydrogènes, bien plus nombreux sur la matrice polymère de la CMC que sur celle du PVA.

Durant cette étude, nous avons développé une enceinte unique qui nous a permis de suivre en détail le phénomène de séchage d'un film mince tout en contrôlant la température et l'humidité externe. La modélisation des résultats ainsi obtenus a joué un rôle crucial dans la compréhension du séchage des solutions de polymères. Nous souhaitons développer cette approche pour d'autres solutions et produits naturels.

Nous pouvons conclure que le séchage de film ternaire est complexe, différents paramètres entrent en jeu et peuvent affecter chacun à leur manière la dynamique de séchage et la topographie.

Il serait intéressant en perspective de ce travail, d'étudier le rôle de la porosité du support. Choisir des supports de mêmes rugosité et énergie de surface mais à des porosités différentes. Une fois le rôle de ces trois paramètres déterminés, il sera envisageable d'utiliser un

support « simili peau » en polyuréthane, qui a des propriétés physiques proches de celles de la peau, qui permettrait de connaître plus précisément le comportement des films sur la peau.

Concernant la modélisation, en variant l'épaisseur initiale du film et sa température au cours du temps, une étude permettra ainsi un modèle très précis et réel du séchage de nos films polymériques. Des analyses expérimentales permettant de déterminer les valeurs réelles des masses molaires moyennes de polymères, et des coefficients d'échanges massiques et de diffusion, permettraient une meilleure précision. Par exemple, une chromatographie à exclusion stérique (SEC) pour la masse molaire moyenne de polymères M_p , une calorimétrie à balayage différentiel (DSC) pour la capacité calorifique massique C_p , une spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS) pour déterminer le coefficient de diffusion de l'eau au sein du film, et obtenir les coefficients de transferts massiques et thermique. D'autres méthodes peuvent être pratiquées (optique, par transfert de matière, par résonance magnétique nucléaire, etc.)

Les résultats obtenus à partir de l'étude du gonflement des films secs nous informent sur la nature du type de comportement des mélanges de polymères. Il est vrai qu'un film contenant un polymère majoritaire nous permet de déterminer l'impact de celui-ci sur le gonflement. Or il est tout à fait possible que le comportement soit tout autre lorsque l'on étudie un film aqueux ne contenant que ce polymère. Le mélange de polymères peut apporter des propriétés de gonflement différentes.

Afin de pouvoir définir les interactions de la vapeur avec le polymère pour chaque polymère sur le gonflement, il serait donc intéressant de réaliser ces mêmes études de gonflement à partir de formulations ne contenant qu'un seul de trois polymères utilisés.

Le gonflement que nous avons étudié est fréquemment observé avec des polymères vitreux, des mesures calorimétriques (DSC) pourront être envisagées pour confirmer la nature vitreuse de nos films secs.

Des études sont à réaliser en diminuant et contrôlant la marche d'humidité lors du gonflement/dégonflement, afin d'observer la conséquence sur la relaxation des films, et essayer de relier cette marche à la quantité d'eau absorbée.

De plus, il serait envisageable de placer le capteur d'une microbalance à quartz juste au-dessus des films après dépôt. En effet, ce système permettrait de remonter à la masse des films (en déposant une épaisseur initiale inférieure à la limite de la MCQ) sans utiliser de

balance gravimétrique. Cette étude permettrait d'éviter de manipuler le film une fois déposé, et d'obtenir des variations de masses bien plus précises qu'avec la balance gravimétrique (au nanogramme près contre le dixième de milligramme).

Annexes

Matières premières utilisées :

On appelle polymère une macromolécule formée d'un mélange de plusieurs chaînes, chaque chaîne est constituée d'une succession d'unités répétitives de monomères liées par des liaisons covalentes. Il peut avoir un seul type de monomère (un homopolymère, ex : polyéthylène) ou plusieurs types (un copolymère, ex : éthylène-acétate de vinyle). Les polymères peuvent se trouver sous forme naturelle (le bois) ou être synthétisés. Ils sont par nature des matériaux isolants et peuvent devenir conducteurs si on les traite.

Citons :

- Les polymères organiques : leurs chaînes contiennent du carbone ;
- Les polymères inorganiques : leurs chaînes ne contiennent aucun atome de carbone (ex : les silicones).

La nature de leur monomère :

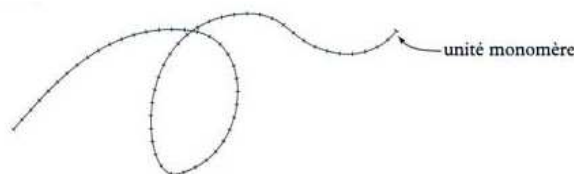
- On parlera de masse moléculaire moyenne pour un polymère puisque ses chaînes n'ont jamais toutes la même longueur, c'est en réalité une distribution de chaînes de longueurs différentes. On détermine donc toujours une moyenne et on la note : $\overline{M}_n$;
- Le degré de polymérisation moyen qui représente le nombre moyen de monomères répétés, et aussi la longueur moyenne des chaînes). Il est directement proportionnel à la masse moléculaire moyenne, on le définit par :

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$$

avec M_0 la masse molaire du monomère et $\overline{M}_n$ la masse molaire moyenne du polymère.

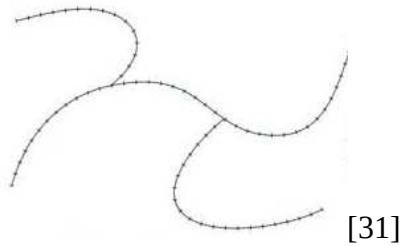
Leur structure prise lors de la polymérisation leur confère des propriétés physicochimiques différentes, il y a :

- Les polymères linéaires, une succession linéaire de monomères :

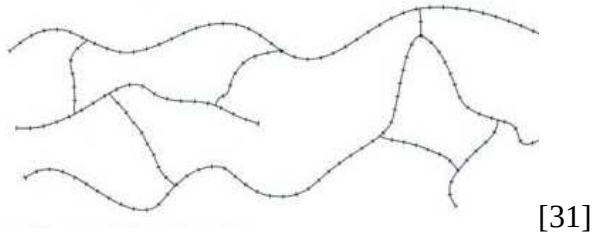


[31]

- Les polymères ramifiés, des branches secondaires sont reliées aux chaînes principales :



- Les polymères réticulés, les chaînes principales sont reliées entre elles :



Les polymères réticulés et ramifiés ont un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils se ramollissent à partir d'une température propre à chacun, et redeviennent durs en-dessous de celle-ci. Ce processus peut être répété, c'est pour cette raison qu'ils sont recyclables (le polystyrène par exemple). Par contre les polymères réticulés sont thermodurcissables, une fois une température atteinte ils resteront toujours durs.

Les polymères peuvent être totalement amorphes (tels que le PMMA ou le PC), et certains peuvent cristalliser (tels que le PS et le PE) mais seulement partiellement et localement, ils sont donc semicristallins. En effet il est difficile d'obtenir un polymère totalement cristallisé. Cette particularité leur confère de fortes résistances mécanique et thermique [32].

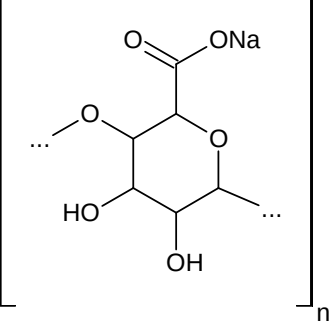
En solution aqueuse, les polymères sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques épaississantes ou gélifiantes, ce qui est très utile pour les formulations cosmétiques ou culinaires par exemple. Un polymère hydrosoluble mélangé à l'eau va se lier à l'eau par des liaisons hydrogènes qui engendrent une élévation de la température de fusion du polymère.

Trois polymères sont utilisés pour cette étude, l'alginate de sodium (ANa) et la carboxyméthylcellulose sodique (CMC) qui sont des polysaccharides, et l'alcool polyvinylique (PVA). Les polysaccharides sont de la famille des glucides, ce sont pour la plupart des polymères de glucose. Les plus connus sont l'amidon et la cellulose.

Un conservateur microbien est utilisé, et admis par la Directive Cosmétique Européenne, le phénoxyéthanol. Pur certaines formulations, un sucre est utilisé, le sorbitol. Et le solvant utilisé est l'eau pure, de résistivité 18,2 MΩ. cm.

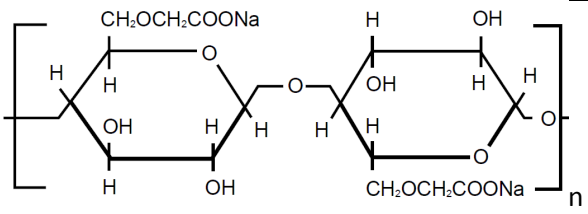
Alginate de sodium :

C'est un biopolymère extrait des parois cellulaires des algues brunes (tels que la Laminaria et le Fucus).

Nom commun	Alginate de sodium
Formule brute	$(C_6H_7O_6Na)_n$
Formule développée	
Synonymes	Polymannuronate sodique
Propriétés physicochimiques	<u>Apparence</u> : Poudre jaunâtre <u>Odeur</u> : inodore ; <u>Masse molaire du monomère</u> : 198,11 g.mol⁻¹ ; C 36,38 %, H 3,56 %, Na 11,6 %, O 48,46 % ; <u>Masse molaire moyenne</u> : 14000 à 132000 ; <u>Degré de polymérisation</u> : 80 à 750 ; <u>Densité de la poudre</u> : 1,7076 (23 °C) ; <u>Température de fusion</u> : >300 °C ; <u>Température de transition vitreuse</u> : 95-110 °C ; <u>Solubilité</u> : soluble dans l'eau ; <u>Granulométrie</u> : ~180 à 350µm ; <u>Volume molaire du polymère</u> : entre 8,20.10⁻³ et 7,70.10⁻² m³.mol⁻¹ (il dépend de la masse moléculaire du polymère).
Spécificités	Agent moussant, humectant, séquestrant.
Numéro CAS	9005-38-3
SDBS No	12067

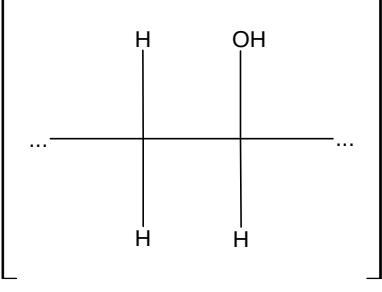
Carboxymethylcellulose :

La **carboxymethylcellulose sodique** est un biopolymère, dérivé de la cellulose. Préparé par réaction du monochloroacetate de sodium avec de l'alcali-cellulose.

Nom commun	Carboxymethylcellulose sodique (CMC)
Formule brute	$(C_{20}H_{30}Na_2O_{14})_n$
Formule développée	
Nom IUPAC	Carboxymethylcellulose
Synonymes	Carboxymethylcellulose sodique Gomme cellulosique Sel de sodium de la carboxyméthyléther de cellulose
Propriétés physico-chimiques	<u>Apparence</u> : poudre blanche ; <u>Odeur</u> : inodore ; <u>Masse molaire du monomère</u> : $212,13 \text{ g.mol}^{-1}$; <u>Masse molaire moyenne</u> (données fournisseur) : 500 000 Da ; <u>Degré de polymérisation</u> : de 80 à 1500 ; <u>Densité de la poudre</u> : 1,5949 (23 °C) ; <u>pH (10 g/l)</u> : 5 – 11 (20 °C) ; <u>Température de fusion</u> : 300 °C ; <u>Décomposition thermique</u> : > 240 °C ; <u>Solubilité</u> : soluble dans l'eau (2g/100 ml sans chauffage, 5g/100 ml avec chauffage), insoluble dans l'éthanol ; <u>Granulométrie</u> : ~20 µm à 0,02 mm ; <u>Volume molaire du polymère</u> : $0,31 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ (il dépend de la masse moléculaire du polymère) ; <u>Degré de substitution</u> : 0,80 à 0,95.
Produits de décomposition	<u>Décomposition thermique</u> : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone. Selon les conditions, certains aldéhydes aliphatiques et acides carboxyliques peuvent également se former.
Spécificités	Dérivé de la cellulose naturelle, produit hygroscopique, agent d'anti-redéposition, polymère de dispersion, épaississant, émulsifiant.
Numéro CAS	9004-32-4
SDBS No	6013 ou 6016

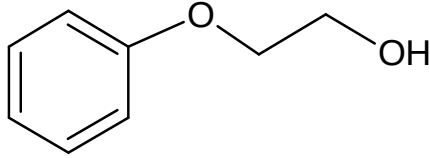
Alcool polyvinylique :

C'est un polymère obtenu par hydrolyse basique de l'acétate de polyvinyle.

Nom commun	Alcool polyvinylique (PVA)
Formule brute	$(\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH})_n$
Formule développée	
synonymes	Acétate de vinyle, polyvinylalcool
Propriétés physico-chimiques	<u>Apparence</u> : Solide de forme variable incolore à blanc <u>Formule brute</u> : $[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$ <u>Masse molaire</u> : 44,0526 g.mol⁻¹ ; (C 54,53%, H 9,15%, O 36,32 %) <u>Masse moléculaire moyenne</u> : 26300 – 30000 Da ; <u>Degré de polymérisation</u> : 150 – 300 ; <u>Densité de la poudre</u> : 1,2826 (23 °C) ; <u>T° fusion (décomposition)</u> : 230-240 °C ; <u>Point d'éclair</u> : 79 °C ; <u>Température de transition vitreuse</u> : 75-85 °C ; <u>Solubilité</u> : soluble dans l'eau ; <u>Granulométrie</u> : ~100 µm à 1 mm ; <u>Volume molaire du polymère</u> : entre 1,01.10⁻² et 1,79.10⁻² m³/mol (il dépend de la masse moléculaire du polymère) ;
Spécificités	Forme des films réguliers ; Excellentes propriétés émulsifiantes et adhésives ;
Numéro CAS	9002-89-5
SDBS No	2707 ou 2708 ou 2709

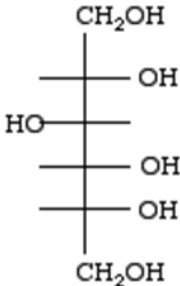
Phénoxyéthanol :

Le 2-phénoxyéthanol est un éther de glycol aromatique.

Nom commun	Phénoxyéthanol
Formule brute	$C_8H_{10}O_2$
Formule développée	
Nom IUPAC	2-phénoxyéthanol
Synonymes	Phenoxetol 1-hydroxy-2-phénoxyéthane Éthylène glycol phényléther (EGPhE) Ether monophylique de l'éthylène glycol
Propriétés physicochimiques	<u>Apparence</u> : liquide incolore, huileux ; <u>Odeur</u> : caractéristique mais légère ; <u>Masse molaire</u> : 138,14 g.mol ⁻¹ ; <u>Masse volumique</u> : 1,11-1,17 g.cm ⁻³ (à 20 °C) ; <u>pKa</u> : 15,1 ; <u>pH</u> : 7 ; <u>T° fusion</u> : 14 °C ; <u>T° ébullition</u> : 245 °C ; <u>T° d'auto-inflammation</u> : 535 °C ; <u>Point d'éclair</u> : 121 °C ; <u>Limites d'inflammabilité dans l'air</u> : 1,4 - 9 Vol% ; <u>Pression de vapeur saturante</u> : 0,04 mbar à 20 °C ; <u>Solubilité</u> : soluble dans l'eau (2,4 g/100ml à 20 °C), l'alcool, l'éther, acétone, soude ;
Produits de décomposition	Produits de combustion : oxydes de carbone
Spécificités	Agent de conservation (cosmétique, pharmaceutique), intermédiaire de synthèse, solvant (peintures, laques), biocide.
N° CAS	122-99-6

Sorbitol :

C'est un polyol obtenu par réduction du glucose ou du fructose.

Nom commun	Sorbitol
Formule brute	$C_6H_{14}O_6$
Formule développée	
Nom IUPAC	(2R,3S,4S,5S)-Hexane-1,2,3,4,5,6-hexol
Synonymes	D-sorbitol D-Glucitol Gulitol Alcool hexahydrique
Propriétés physicochimiques	<u>Apparence</u> : Poudre blanche <u>Masse molaire</u> : 182,1718 g·mol ⁻¹ (C 39,56 %, H 7,75 %, O 52,7 %) <u>Température de fusion</u> : 88 à 102 °C <u>Température d'ébullition</u> : 296 °C <u>Masse volumique</u> : 1,5 g/cm ³ <u>pKa</u> : 13,57 <u>pH</u> : 5,0 - 7 à 182 g/l à 25 °C <u>Solubilité</u> : Soluble dans l'eau (2 750 g.l ⁻¹ à 30 °C), faiblement soluble dans l'éthanol.
Spécificités	Utilisé comme humectant, lubrifiant, hydratant.
N° CAS	50-70-4

Formulations utilisées :

Formulations	Masses volumiques (kg/m ³)
F1	1030
F5	788
F9	989
F16	954
F17	1025
F18	992
F19	1028
F16S	600
F5_90 (M _w =90000Da)	1064
F5_90 (M _w =250000Da)	1014

Masse volumique saturante de la vapeur d'eau :

La vapeur saturée obéit à la loi suivante :

$$\rho_{sat}^{vap} = 4,394 \cdot 10^{-9}(T - 273)^4 - 5,493 \cdot 10^{-8}(T - 273)^3 + 1,874 \cdot 10^{-5}(T - 273)^2 + 2,076 \cdot 10^{-4}(T - 273) + 5,336 \cdot 10^{-3}$$

Avec : **T** la température en Kelvin.

Boîte à gants en Plexiglas :

La boîte a été réalisée par la société PLASLABS, aux Etats-Unis (Michigan). Elle est constituée de polyméthacrylate de méthyle (PMMA ou Plexiglas) d'une épaisseur de 9mm. Elle contient une porte pivotante à l'avant, une paire de gants Hypalon fixée sur un côté, et une étagère perforée en PMMA. Trois cavités ont été réalisées pour passer les câbles électriques, avec des bouchons en caoutchouc pour empêcher un flux d'air avec l'extérieur. Cette boîte fait 72,4 cm de long, une hauteur de 50,8 cm et une profondeur de 55,9 cm. Le rayonnement extérieur pénétrant la boîte va être en partie absorbé par les éléments présents, qui vont le transformer en énergie thermique. Le Plexiglas étant quasiment opaque aux infrarouges, ils resteront piégés dans la boîte créant ainsi un effet de serre. Cette augmentation de température au sein de la boîte va donc diminuer l'humidité relative RH_{ext} .

Rhéolaser HORUS :

Le Rhéolaser Horus utilise la technique de diffusion de la lumière multiple MS-DWS pour l'étude de films et de revêtements. La spectroscopie DWS correspond à la Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS) étendue aux milieux concentrés. La DLS détermine la taille des objets présents dans un fluide dilué en analysant le mouvement Brownien des particules. Dans une mesure MS-DWS, la lumière est rétrodiffusée un bon nombre de fois par le mouvement des particules (en marron Figure 91), permettant la réalisation d'une image de speckle (en rouge et noire) sur le détecteur multipixels.

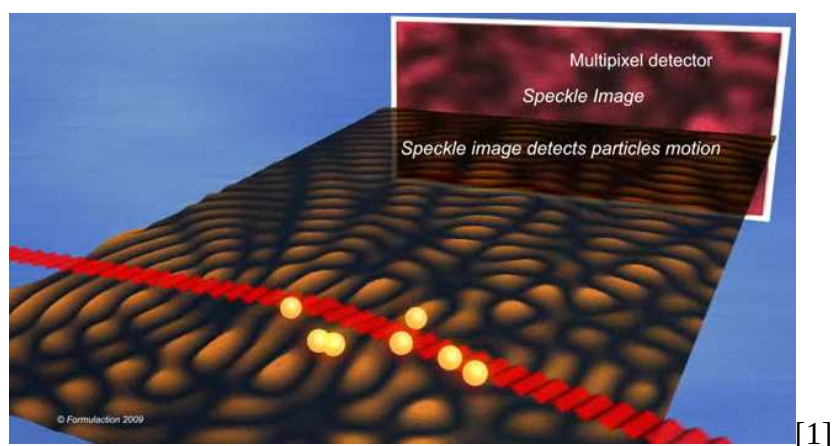
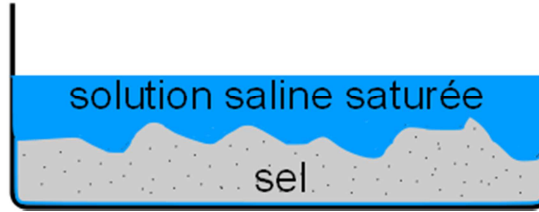


Figure 91 : Image speckle sur le détecteur multipixels des ondes diffusées par les particules d'un fluide analysé.

L'image speckle obtenue permet de tracer une courbe de décorrélation, à partir de laquelle on en déduit le déplacement quadratique moyen des particules (de 0,1 à 100 nm). Ainsi, on peut suivre le déplacement des particules en nanomètre, et analyser les propriétés viscoélastiques du fluide (viscosité, élasticité, temps de relaxation).

Sels utilisés pour les solutions salines :

Solutions salines saturées à partir des sels suivants		RH (%) à 25°C
pentoxyde de diphosphore	P ₂ O ₅	<0,1
chlorure de lithium	LiCl	11,3
chlorure de magnésium	MgCl ₂	32,8
carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	43,2
nitrite de sodium	NaNO ₂	65
chlorure de sodium	NaCl	75,3
chlorure de potassium	KCl	84,3
sulfate de cuivre	CuSO ₄	98



Représentation d'une solution saline saturée, au sein de laquelle coexistent la phase solide du sel, et la phase liquide d'eau et de sel dissout à saturation.

Connaissant l'humidité relative de l'atmosphère loin du film RH_{∞} , à partir des expressions des potentiels chimiques correspondantes, il est possible de déterminer la concentration finale d'une solution que nous avons laissée s'équilibrer avec cette atmosphère, à la seule condition qu'elle ait une concentration homogène en tout point.

Temps d'homogénéisation de l'air humide au sein de la boîte :

Le temps d'homogénéisation de l'humidité de l'air au sein de la boîte a été déterminé à partir de l'équation du flux de matière j_m .

$$j_m = \frac{dm}{dt} = S h_m [\rho_{\text{int}}^e(T_{\text{int}}) - \rho_{\text{ext}}^e(t, T_{\text{ext}})]$$

Avec S la surface occupée par la solution saline ; h_m le coefficient d'échange massique ; ρ_{int}^e et ρ_{ext}^e respectivement les masses volumique de la vapeur d'eau à l'interface solution-environnement et de l'environnement avant le début d'homogénéisation ; T_{int} et T_{ext} respectivement les températures à l'interface et dans l'environnement de la boîte.

On cherche le temps t_{eq} nécessaire pour que la masse d'eau au point 2 soit égale à celle au point 1 (Figure 92).

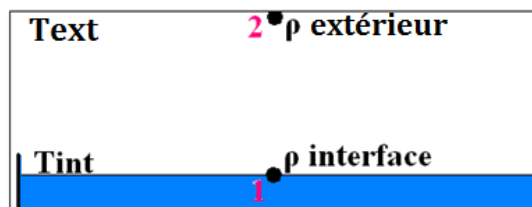


Figure 92 : Représentation de la boîte hermétique contenant une solution saline saturée, avant le début du transfert massique de vapeur d'eau pour atteindre l'équilibre.

Initialement, la masse volumique de vapeur environnante au sein de la boîte est déterminée à partir de l'humidité relative connue RH_{ext} , et celle à l'interface solution-air est déterminée à partir de l'activité chimique de l'eau imposée par la solution saline saturée.

Les températures sont égales : $T_{\text{int}} = T_{\text{ext}}$, on peut ainsi écrire :

$$\int_{\text{ext}}^{\text{eq}} dm = \int_{\text{ext}}^{\text{eq}} S h_m [\rho_{\text{int}}^e(T_{\text{ext}}) - \rho_{\text{ext}}^e(t, T_{\text{ext}})] dt$$

Soit :

$$t_{\text{eq}} = \frac{m_{\text{eq}} - m_{\text{ext}}}{S h_m \rho_{\text{int}}^e} + 1 - \frac{\rho_{\text{ext}}^e}{\rho_{\text{int}}^e}$$

La masse volumique de la vapeur d'eau peut être calculée d'après :

$$\rho = \frac{M_e P_e}{RT}$$

Avec M_e la masse molaire de l'eau ; $P_e = \frac{RH}{100} P_e^{\text{sat}}(T)$ la pression de vapeur d'eau définie à partir de l'humidité relative et de la pression de vapeur saturante ; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfait ; T la température de la vapeur.

De même que la masse de vapeur d'eau, à partir de :

$$m = \frac{V M_e P_e}{RT}$$

Avec V le volume de la boîte.

A partir des équations (3), (4), et (5), nous pouvons calculer le temps d'homogénéisation.

Nous avons utilisé le coefficient d'échange massique de l'eau pure ($h_m = 0,004 \text{ m.s}^{-1}$), déterminé en suivant la cinétique de séchage d'un film d'eau pure (eau déposée sur un morceau de buvard pour reproduire un film).

Par exemple, pour une humidité relative environnante de $RH_{\text{ext}} = 43\%$, et une humidité relative à la surface de la solution imposée par les sels de $RH_{\text{ext}} = 86\%$.

En prenant les valeurs suivantes correspondant à nos solutions et à notre boîte :

$$S = 0,094 \text{ m}^2 ; M_e = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ kg/mol} ; V = 0,16 \text{ m}^3.$$

On obtient :

$$\rho_{\text{ext}} = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-3} \text{ et } \rho_{\text{int}} = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ g.m}^{-3}$$

$$m_{\text{ext}} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ g et } m_{\text{int}} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

Soit :

$$t_{\text{eq}} = 424 \text{ s}$$

Mesureur d'activité chimique de vapeur d'eau Rotronic :

Cet appareil est un thermohygromètre qui permet de déterminer la valeur de la pression partielle de vapeur d'eau d'un objet (quel que soit son état) lorsqu'il atteint l'équilibre avec sa phase vapeur, calculant ainsi l'activité chimique correspondante.

Le composé à analyser, dans notre cas une formulation, est déposé dans une cuvette transparente en plastique (Figure 93), qui sera placée sans son couvercle dans le support aluminium-Téflon thermostaté (Figure 94). Le capteur Rotronic est ensuite positionné sur cet ensemble support-cuvette et l'analyse peut ensuite être lancée (Figure 95).

Cette étude a donc été réalisée pour chaque formulation à différentes concentrations en eau.

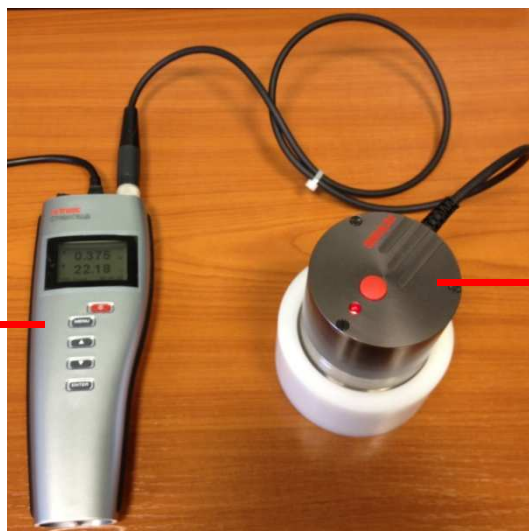


Figure 93 : Cuvette Rotronic contenant la formulation F1 à une concentration en eau C_1 .



Figure 94 : Cuvette placée dans le support aluminium-Téflon thermostaté.

**Afficheur
Rotronic d'activité
chimique de
vapeur d'eau et de
sa température**



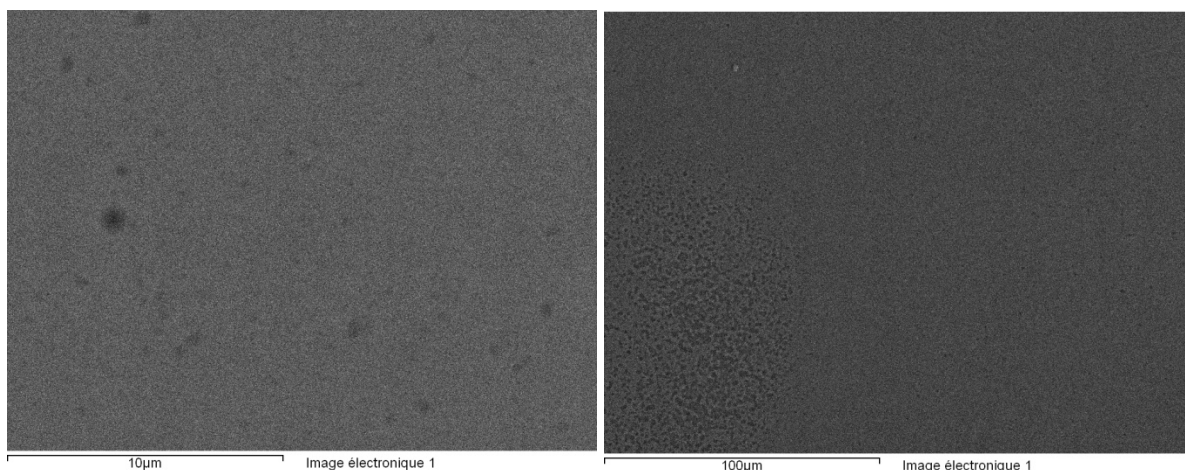
Capteur Rotronic

Figure 95 : Mesureur Rotronic d'activité chimique de vapeur d'eau d'une formulation.

Supports utilisés :

Verre :

Nom commun	Silice amorphe (avec différents composants selon propriétés désirées)
Formule brute	SiO ₂
Formule développée	
Propriétés physico-chimiques	<u>Masse molaire</u> : 35,39 g/mol ; <u>Température fusion</u> : ~1400 °C ; <u>Capacité thermique du verre</u> : 720 J¹.kg.K⁻¹ ; <u>Coefficient de dilatation linéaire du verre</u> : 9.10⁻⁶/K ; <u>Conductivité thermique</u> : 1,0 W.m⁻¹.K⁻¹ (20 °C) ; <u>Module de Young</u> : E = 70 à 72 GPa ; <u>Densité</u> : 2,5 (20 °C) ; <u>Indice de réfraction</u> : 1,51 ; <u>Rugosité</u> (verre poli) : ~30 nm ; <u>Porosité</u> : 0,94% ; <u>Solubilité</u> : dans l'eau 1,3.10⁻³ mol/L.
Spécificités	Transparent à la lumière visible, absorbant les UV (majoritairement) ; dur ; légèrement hydrophile.

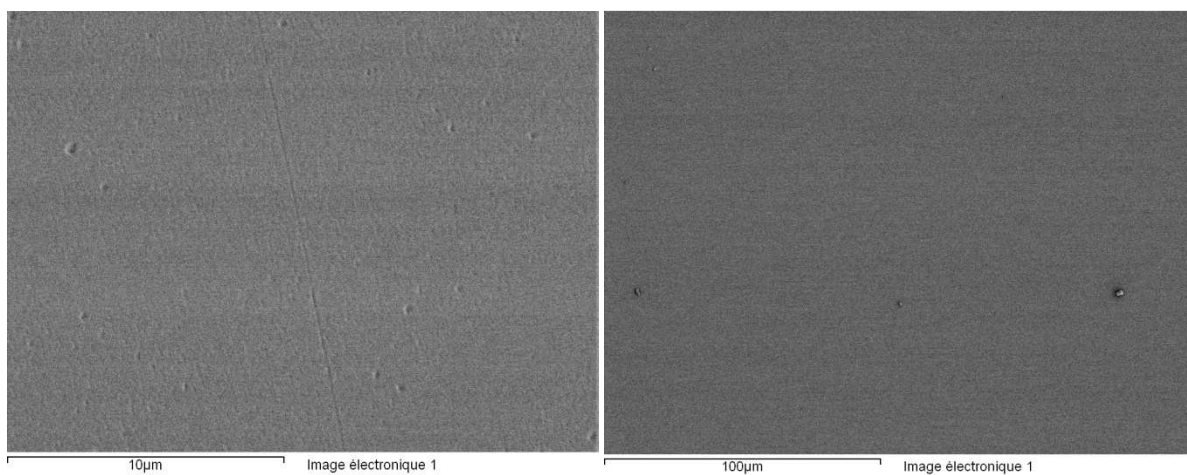


Images en MEB à effet de champs de la surface du support verre utilisé.



Polyméthacrylate de méthyle :

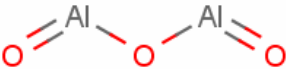
Nom commun	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)
Formule brute	$(C_5O_2H_8)_n$
Formule développée	
Synonymes	Acrylique, Plexiglas.
Propriétés physico-chimiques	<u>Masse molaire du monomère</u> : 100,12 g.mol⁻¹ ; (C 59,98 %, H 8,05 %, O 31,96 %) <u>Température d'ébullition</u> : 200 °C ; <u>Température de fusion</u> : 130 à 140 °C ; <u>Coefficient de dilatation thermique</u> : 10⁻⁴ K⁻¹ ; <u>Conductivité thermique</u> : 0,17-0,19 W.m⁻¹.K⁻¹ ; <u>Module d'Young</u> : 1,8-3,1 GPa <u>Rugosité</u> : ~70 nm ; <u>Porosité</u> : 5,92% ; <u>Densité</u> : 1,19 <u>Indice de réfraction</u> : 1,49 <u>Solubilité</u> : insoluble dans l'eau,
Spécificités	Grande transparence ; aspect de la surface lisse et brillant ; rayable ; légèrement hydrophobe.
N° CAS	9011-14-7

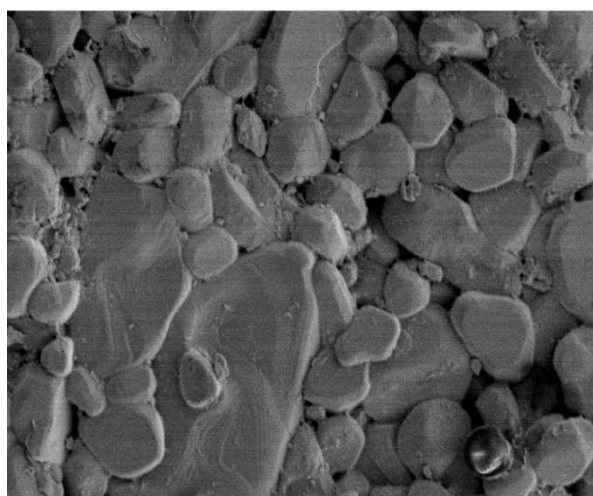


Images en MEB à effet de champs de la surface du support PMMA utilisé.



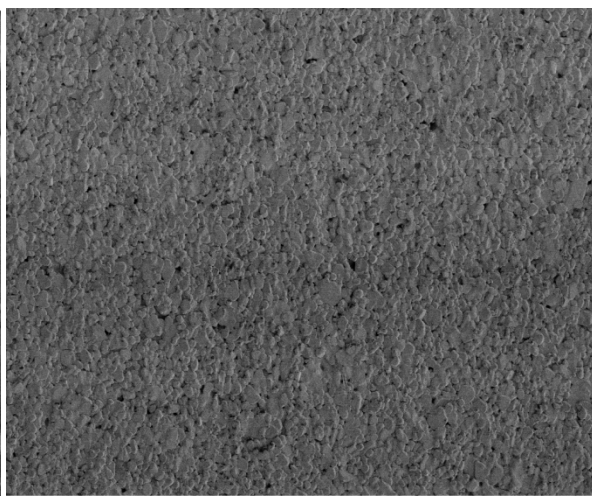
Céramique :

Nom commun	Alumine
Formule brute	Al_2O_3
Formule développée	
Synonymes	Oxyde d'aluminium, bauxite.
Propriétés physico-chimiques	<u>Masse molaire</u> : 101,96 g.mol⁻¹ ; <u>Température d'ébullition</u> : 3000 °C ; <u>Température de fusion</u> : 2054 °C ; <u>Coefficient de dilatation thermique</u> : 7,1.10⁻⁶ K⁻¹ ; <u>Conductivité thermique</u> : 0,46 J.cm⁻¹.s⁻¹.K⁻¹ ; <u>Rugosité</u> : 0,585 µm ; <u>Porosité</u> : 2,36% ; <u>Densité</u> : 3,97 <u>Solubilité</u> : quasiment insoluble dans l'eau, l'éthanol et les solvants non polaires ; lentement soluble dans les solutions aqueuses alcalines.
Spécificités	Aspect blanc ; cristaux hexagonaux.
N° CAS	1344-28-1



10µm

Image électronique 1



100µm

Image électronique 1

Images en MEB à effet de champs de la surface du support céramique utilisé.



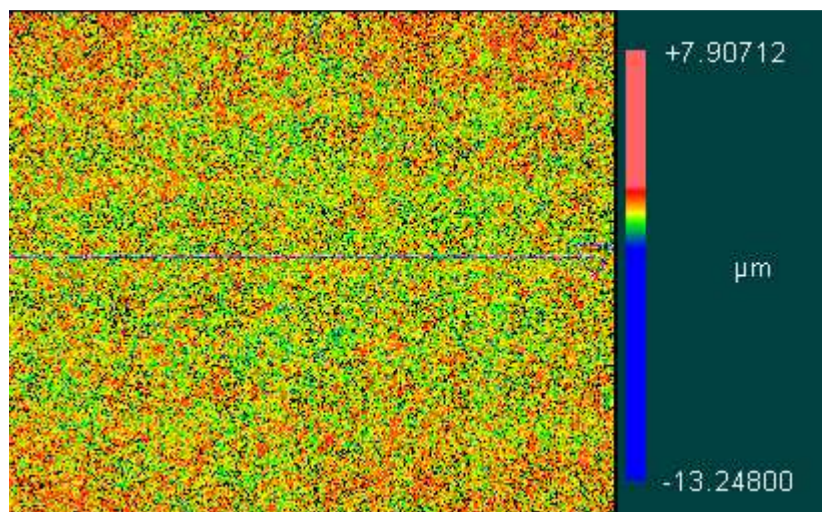
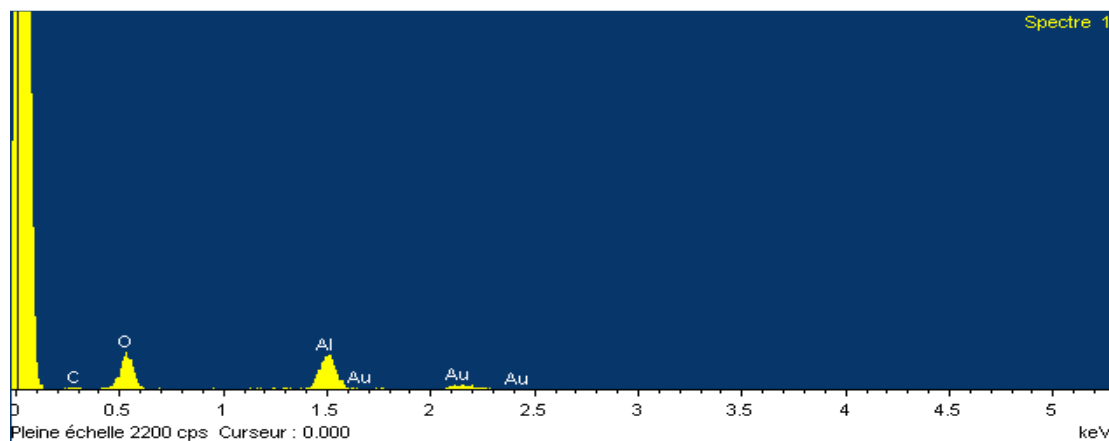


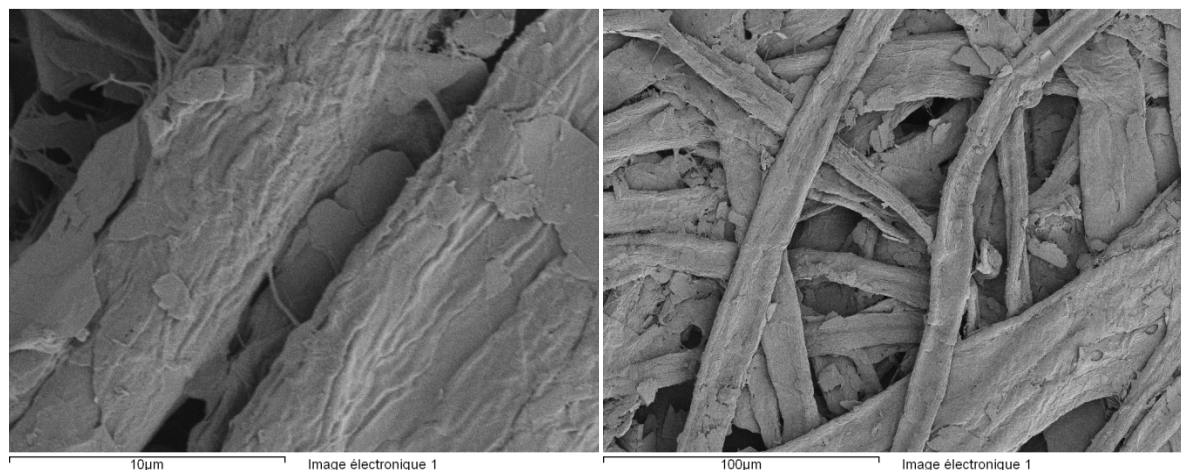
Image au profilomètre de la surface du support céramique utilisé.



Résultats EDX de l'analyse de surface du support céramique utilisé.

Buvard :

Nom commun	Papier buvard
Propriétés physico-chimiques	<u>Température de combustion</u> : 170-200°C ; <u>Couleur</u> : rose ; <u>Rugosité</u> : 7,21 μm ; <u>Porosité</u> : 64,97% ;
Spécificités	Mélange de pâte chimique au bisulfite et de pâte mécanique ; Fibres de cellulose qui le rend très absorbant, dépourvu de colle.



Images en MEB à effet de champs de la surface du support buvard utilisé.

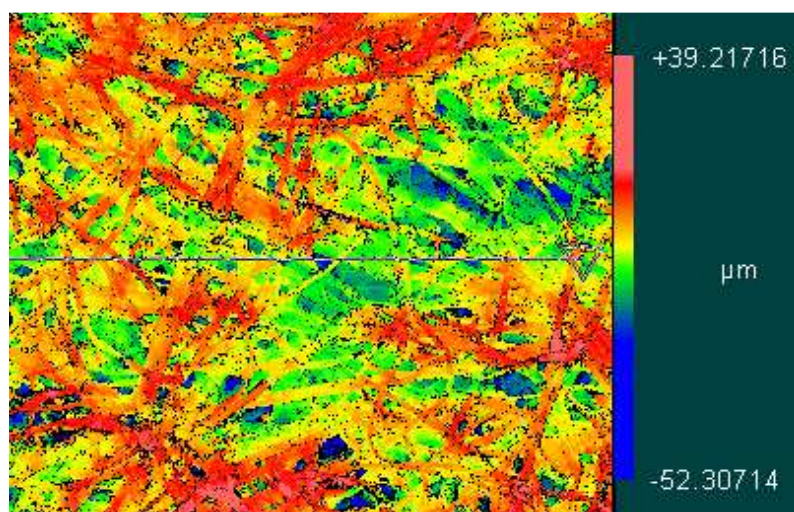
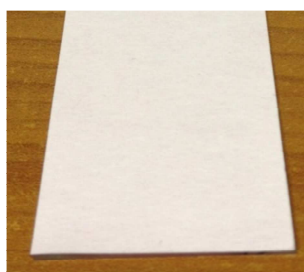
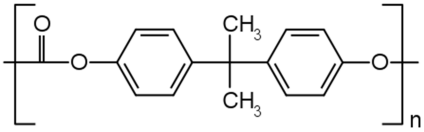
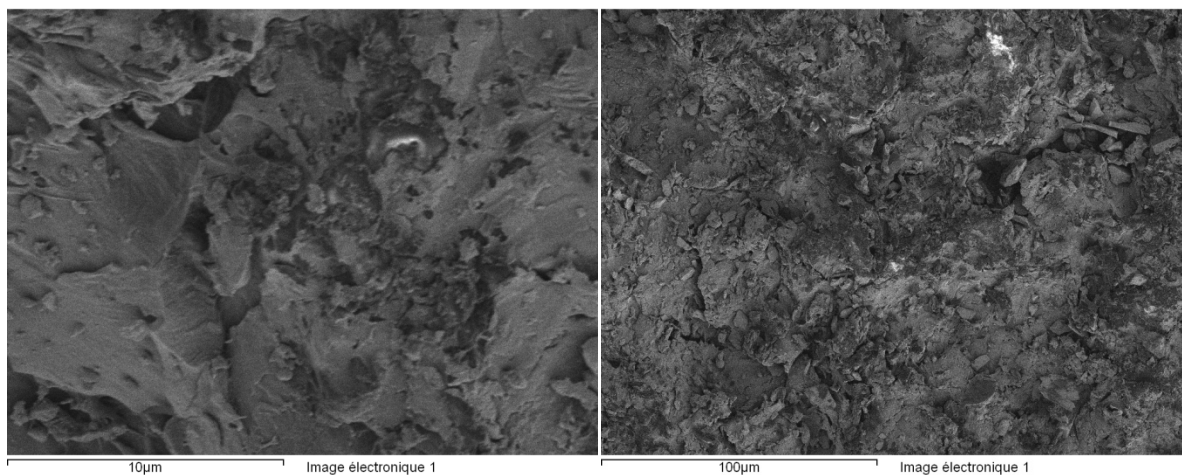


Image au profilomètre de la surface du support buvard utilisé.

PC :

Nom commun	Polycarbonate
Formule brute	
Formule développée	
Synonymes	
Propriétés physico-chimiques	<u>Masse molaire du monomère</u> : 254 g.mol⁻¹ ; <u>Température de fusion</u> : 140 °C ; <u>Coefficient de dilatation thermique</u> : 65-70.10⁻⁶ K⁻¹ ; <u>Conductivité thermique</u> : 0,20 J.cm⁻¹.s⁻¹.K⁻¹ ; <u>Module d'Young</u> : 2,0-2,2 GPa <u>Densité</u> : 1,2 ; <u>Indice de réfraction</u> : 1,58 ; <u>Solubilité</u> : quasiment insoluble dans l'eau, soluble dans certains solvants organiques.
Spécificités	Polymère amorphe ; transparent ; bonnes propriétés mécaniques ; bonne résistance thermique (utilisation entre -135 et 135 °C).
N° CAS	25037-45-0

Polycarbonate blanc utilisé (PC1) :



Images en MEB à effet de champs de la surface du support PC1 utilisé.

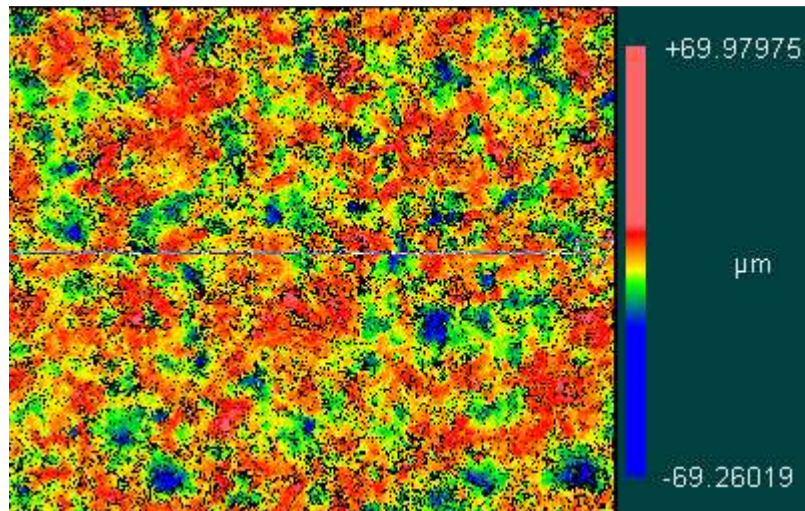
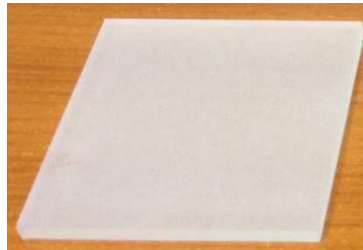
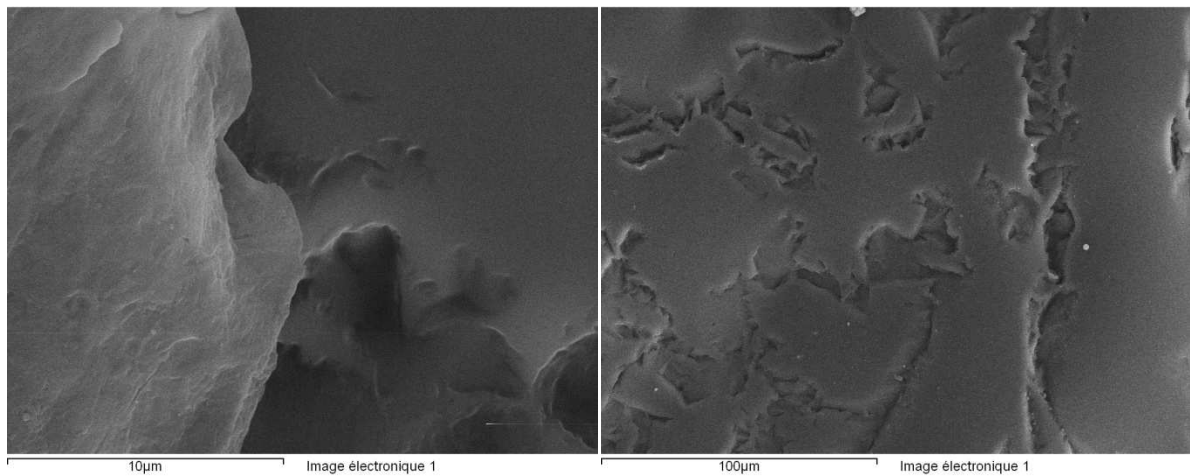


Image au profilomètre de la surface du support PC1 utilisé.



Polycarbonate blanc et rugueux utilisé (PC2) :



Images en MEB à effet de champs de la surface du support PC2 utilisé.

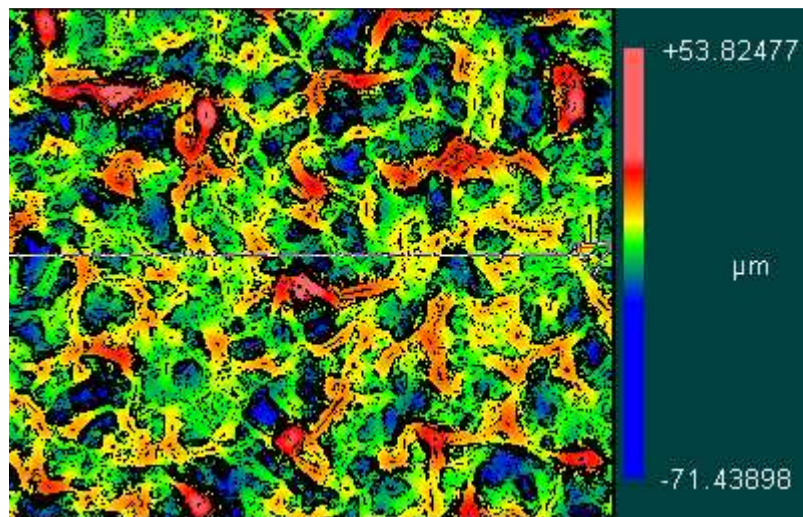
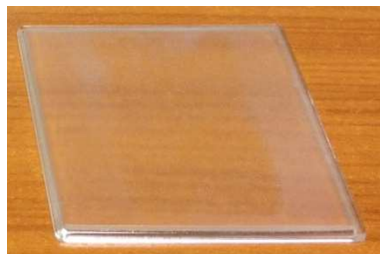
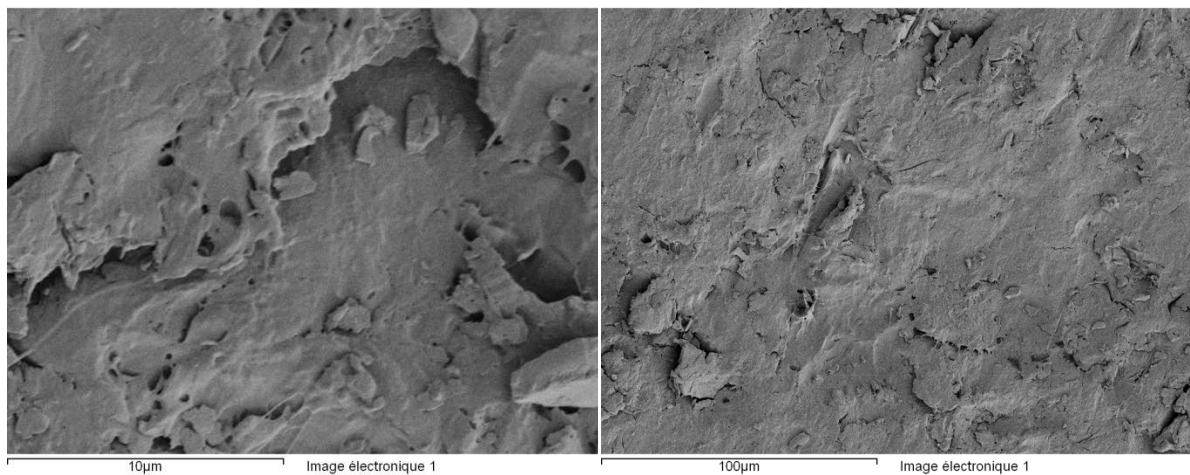


Image au profilomètre de la surface du support PC2 utilisé.



Polycarbonate bleu utilisé (PCbleu) :



Images en MEB à effet de champs de la surface du support PCbleu utilisé.

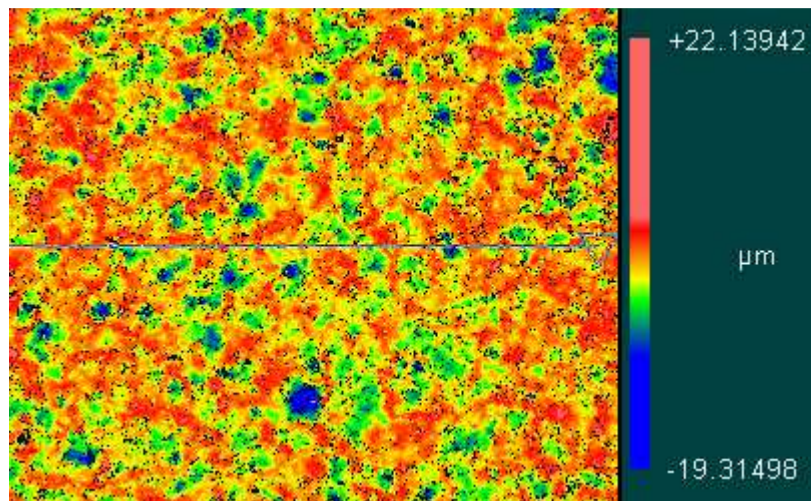
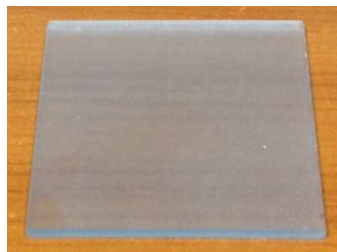
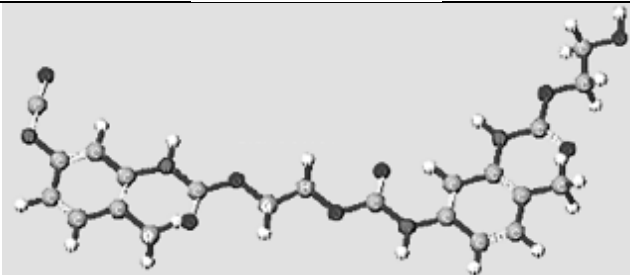


Image au profilomètre de la surface du support PCbleu utilisé.



Simili peau

Nom commun	Polyuréthane		
Formule brute	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}^1-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R}^2 \end{array}$		
Formule développée			
Propriétés physico-chimiques	Attributs	Valeurs	Méthodes de test
	Rigidité	1 ~ 5	Mesuré par l'échelle "shore A" à 25°C (shore A : pour les matériaux mous, shore B : pour les matériaux durs)
	Compressibilité	18 ~ 20 kg/cm ²	Mesuré à 23°C
	Résistance à l'étirement	3 ~ 5 kg/cm ² ou plus	Mesuré à 23°C
	Elongation	450 ~ 550 %	
	Température de dégradation	90°C	JIS K7207
	Résistance aux U.V.	Absorbe légèrement les U.V.	
	Résistance à la chaleur	Jusqu'à 60 ~ 65°C	
	Résistance à l'humidité	Très légère hygroscopie	
	Résistance à la contamination (ex. moisissures)	Identique au polyuréthane	
	Résistance aux conditions climatiques	Pas de décoloration pendant 500 heures au moins	Mesure hygrométrique à 45°C, atmosphère humide
Spécificités	Double épaisseur de polyuréthane.		

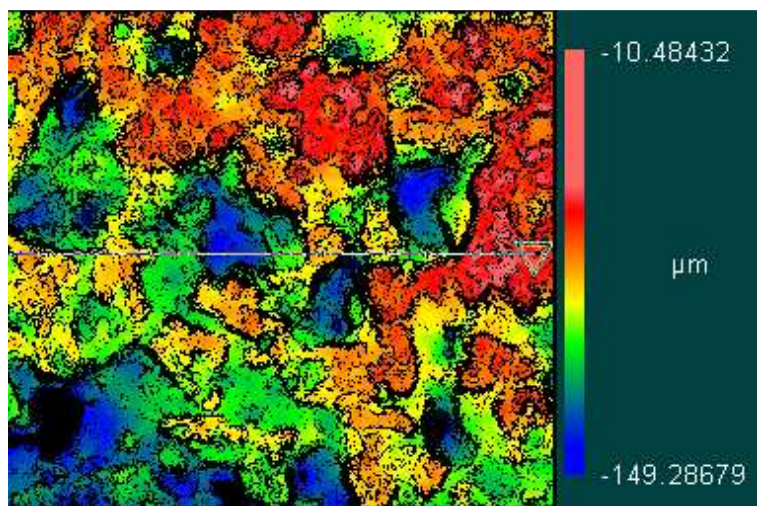
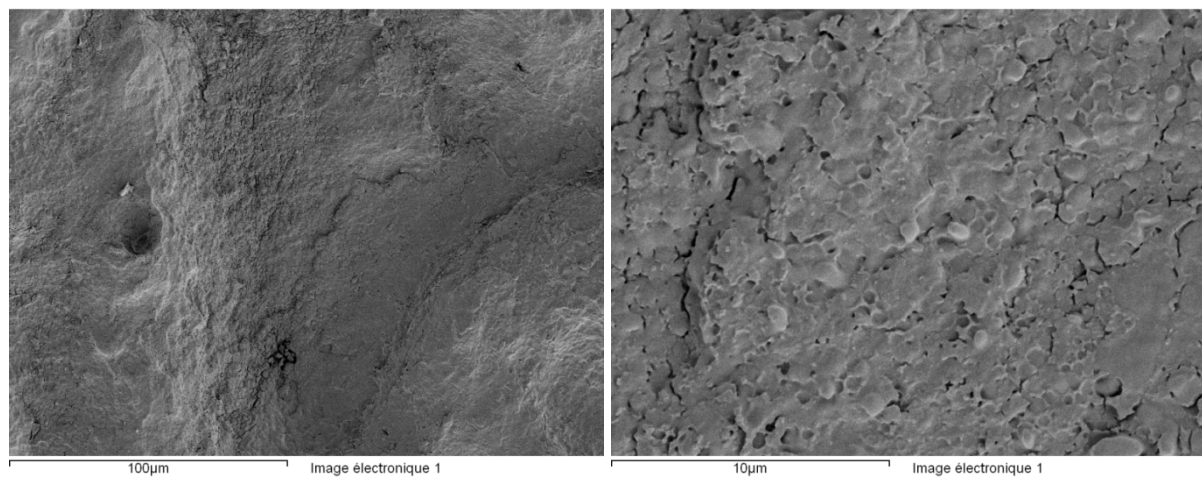


Image au profilomètre de la surface du support simili utilisé.



Images en MEB à effet de champs de la surface du support simili utilisé.



Microspectroscopie confocale Raman :

Cette technique spectroscopique utilise la diffusion Raman et permet une analyse morphologique et une détermination de la composition du matériau selon les axes x, y et z. Un microspectroscopie Raman est bien plus sensible qu'un spectroscopie Raman, il détecte un photon transmis pour 10^8 photons incidents.

Le faisceau utilisé pour notre étude a un nombre d'onde de 643 cm^{-1} (laser rouge), le spectre total analysé s'étend sur la gamme de 190 à 3250 cm^{-1} . Les zones étudiées ici ont une surface de $15\text{ }\mu\text{m}$ par $15\text{ }\mu\text{m}$.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Le faisceau infrarouge traverse un interféromètre puis l'échantillon, l'interférogramme obtenu subit ensuite une transformée de Fourier. Le coût d'un FTIR est plus bas que celui d'un spectromètre IR conventionnel.

L'appareil utilisé est de la marque THERMO OPTEK Nicolet 710 (1991).

Caractéristiques : domaine du moyen Infrarouge ($200\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$), séparatrice KBr, détecteur type DTGS, Accessoires spécifiques : réflexion diffuse, réflexion spéculaire et ATR.



Profilomètre :

Le profilomètre utilisé est de la marque Zygo NewView 7100 (2011).

Caractéristiques : profilomètre optique 3D (interférométrie), 2 objectifs : x 5 (Résolution latérale $2,93\text{ }\mu\text{m}$, résolution en Z : $0,1\text{ nm}$) – Zone d'analyse : $1,88\text{ mm} \times 1,41\text{ mm}$), x 20 (Résolution latérale $0,73\text{ }\mu\text{m}$, résolution en Z : $0,1\text{ nm}$) – Zone d'analyse : $0,47\text{ mm} \times 0,35\text{ mm}$), possibilité de recollage d'image (stitching).



Microbalance à cristale de quartz (MCQ) :

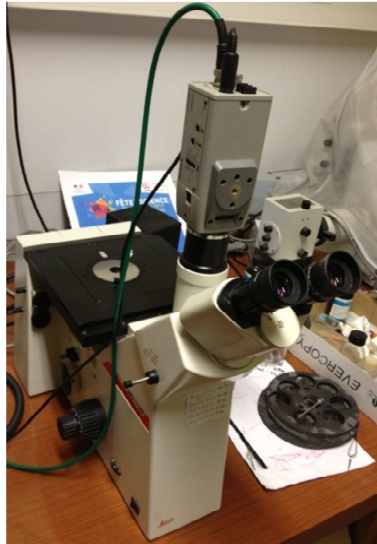


Photographie de la microbalance à cristal de quartz, des lames de quartz et de son générateur [2].

La microscopie à cristal de quartz utilisée est de la marque SRS, QCM200. C'est une technique d'analyse d'un grand intérêt, elle permet d'obtenir de bons résultats sur les propriétés mécaniques des films sans avoir recours à des techniques hautement perfectionnée set peu inaccessibles (telle que la spectroscopie de force avec la microscopie à force atomique). En effet, la MCQ a un coût relativement faible comparée à cette technique, est simple d'utilisation et facilement transportable.

Microscope optique :

Le microscope optique utilisé est de la marque Feico, il dispose d'une caméra qui permet de projeter en direct l'image observée sur ordinateur.

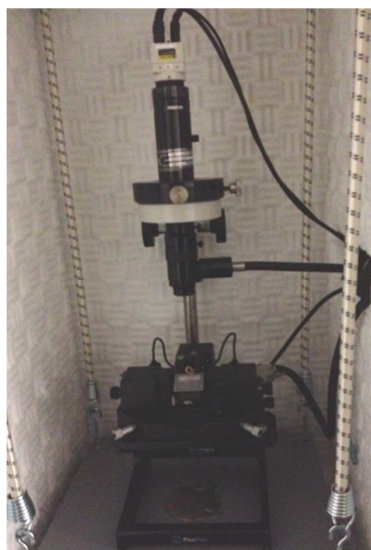


Microscope à force atomique environnemental (AFM) :

Le microscope AFM utilisé est de la marque Molecular Imaging Pico + (2006).

Caractéristiques : Scanner, microscope et contrôleur d'une grande modularité, Contrôleur programmable avec scripting, Facilité d'accès à l'échantillon avec pointe mobile, Scanner closed-loop haute résolution (surface d'analyse 100 μ m), Contrôle de la température : de l'ambiante à + 220°C, Manipulation simple en liquide avec cellule ouverte, Visualisation pointe/échantillon pour un positionnement précis, Programmation en visual basic, Approche verticale de la pointe, Contrôle de l'environnement intégré.

Il a été utilisé en mode « tapping » pour nos études.



Microscope électronique à balayage (MEB) :

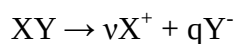
Le microscope utilisé est à effet de champ, il est plus performant qu'un MEB à filament (la pointe est plus fine donc le grossissement est plus important).

Goniomètre Digidrop :

Les mesures d'énergie de surface des supports ont été réalisées à l'aide d'un goniomètre Digidrop MCAT.

Séchage d'une solution aqueuse électrolytique de petites molécules :

On considère une solution saline aqueuse résultant de la dissolution dans l'eau d'une masse m_B d'un sel $B=XY$, selon la réaction totale suivante :



Pour déterminer la valeur de l'humidité relative RH_{int} imposée par une solution saturée en sel, il faut exprimer maintenant le potentiel chimique de l'eau dans la solution $\mu_{solution}^{A_{liquide}}(T)$. Lorsque la solution est saturée en sel à la température T_{ext} , la concentration en sel dissout est égale à la solubilité du sel B $s_B(T)$ à cette température. Cette concentration est donc constante tant que la température est maintenue constante.

On comprend donc pourquoi la solution saline doit être saturée en sel pour pouvoir imposer une hygrométrie constante dans l'atmosphère avec laquelle elle est en équilibre.

La plupart du temps, la solubilité des sels dans l'eau pure est connue et définie, en fonction de la température, dans les tables. Exprimons donc la fraction molaire X_B de soluté dans la solution en fonction de $s_B(T)$:

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m_B}{m_B + m_A \frac{M_B}{M_A}}$$

Avec M_A et M_B les masses molaires respectivement du solvant et du soluté. On peut écrire : $m_A = \rho^{A \text{ liquide}}(T)V_A$ et $m_B = s_B(T)V_A$. On en déduit l'expression suivante à saturation :

$$X_B = \frac{s_B(T)}{s_B(T) + \rho^{A \text{ liquide}}(T) \frac{M_B}{M_A}}$$

A partir de ces deux équations, on peut donc déterminer la valeur de l'activité chimique de l'eau vapeur à l'interface solution/environnement. Cette valeur nous permet donc d'imposer une humidité relative constante dans un environnement fermé.

Cas de solution diluée :

Lorsque la fraction molaire X_B est inférieure à 1, il est possible d'écrire le développement limité de la fonction $\ln(1 - X_B)$ quand X_B tendant vers zéro. Soit : $\ln(1 - X_B) = -X_B - \frac{X_B^2}{2}$. Dans la plupart des cas, un développement à l'ordre 1 est suffisant soit : $\ln(1 - X_B) = -X_B$, on en déduit à partir de l'équation (9) :

$$a_w^{int} = \exp(-X_B) \quad (10)$$

A partir de l'équation (10), il est donc possible de déterminer la concentration molaire d'une solution homogène de petites molécules, à partir de l'activité chimique de la vapeur à son interface avec l'environnement. Et inversement.

D'autre part, on constate qu'en augmentant la concentration en soluté, soit $X_B > 0$, cela entraîne une diminution de a_w^{int} , soit de RH_{int} . Ce qui dévoile l'influence d'un soluté sur l'activité chimique de l'eau.

Séchage d'une solution aqueuse de petites molécules non ioniques :

La description thermodynamique de cette situation est importante pour l'étude du séchage de systèmes variés comportant des solutions aqueuses, tels que certains films cosmétiques ou pharmacologiques, les végétaux, l'alimentation, ...

Dans notre cas, ce modèle nous a permis d'analyser les interactions avec l'eau de petites molécules présentes dans nos films, le conservateur antimicrobien (phénoxyéthanol) et le sorbitol. Particulièrement l'évolution de l'activité chimique de l'eau en leurs présences. Les solutions sont homogènes, composées de soluté de petite taille et non polymérisé. Le soluté est non volatil, ni ionique : le sucre en est un exemple.

A l'équilibre thermodynamique entre la solution et l'environnement, il y a égalité des potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre à l'interface environnement/solution. Soit :

$$\mu_{sol}^{A liq} = \mu_{int}^{A vap}$$

Ce qui nous permet de relier l'activité chimique de l'eau de solution avec celle de l'environnement à l'équilibre, on obtient :

$$\mu_{sol}^{A liq} = \mu_{pure}^{A vap} + RT \ln(a_w^{int})$$

Avec : R la constante universelle des gaz parfait, T la température.

D'après la relation de Flory-Huggins concernant le mélange de petites molécules [3], le potentiel chimique de l'eau de la solution s'écrit :

$$\mu_{sol}^{A liq} = \mu_{pure}^{A liq} + RT(\chi(X_B)^2 + \ln(X_A))$$

Avec : χ le paramètre d'interaction eau-soluté de Flory-Huggins, $X_A = \frac{n_A}{n_A+n_B}$ et $X_B = \frac{n_B}{n_A+n_B}$ respectivement les fractions molaires de solvant et de soluté.

D'après les équations (6) et (7), on obtient à l'équilibre thermodynamique :

$$\mu_{pure}^{A vap} + RT \ln(a_w^{int}) = \mu_{pure}^{A liq} + RT(\chi(X_B)^2 + \ln(X_A))$$

Les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et vapeur étant égale à l'équilibre, on en déduit :

$$a_w^{int} = \exp(\chi(X_B)^2 + \ln(1 - X_B)) = \frac{RH_{int}}{100}$$

Julie FICHOT

Propriétés de séchage de textures complexes appliquées à la cosmétologie

Résumé :

Cette thèse porte sur le comportement et l'évolution des textures cosmétiques complexes durant la phase de séchage par voie naturelle. La stabilité de ces films sur des temps longs présente en effet un enjeu essentiel en cosmétologie.

Nous étudions le séchage de films minces cosmétiques d'épaisseur initiale comprise entre 20 et 100 μm formulés à partir de polymères organiques solubles dans l'eau et d'un conservateur antimicrobien. Les propriétés viscoélastiques initiales de ces formulations sont analysées, avant étalement, à l'aide d'un rhéomètre à température contrôlée. Les films sont déposés sur divers supports en atmosphère contrôlée, le séchage est suivi in-situ à l'aide d'une balance gravimétrique de précision. Nous avons ainsi caractérisé l'influence des divers paramètres physico-chimiques qui gouvernent l'interface film/peau durant le séchage tels que : hygrométrie, température, composition du film, nature du support, etc.

Lors du séchage du film, nous avons observé le regonflement du film aux temps longs que nous avons interprété comme une relaxation lente de la matrice polymérique résultante. Une structuration de la surface du film, provenant de la formation de gouttes laissant la place à des cratères, a également été observée. Nous avons pu montrer à l'aide d'un modèle simple que cette structuration provenait d'une démixtion liée à la présence de l'agent conservatif dans la solution. Finalement, un modèle plus complexe de séchage de films minces a été élaboré, prenant en compte les différents mécanismes physiques entrant en jeu dans la dynamique.

Mots clés : séchage en atmosphère contrôlée, cinétique, films polymériques, formulation cosmétique, structuration, modélisation.

Drying properties of complex textures applied to cosmetology

Summary :

This thesis concerns the drying of thin aqueous solution in a cosmetic context, the stability and texture of such film being crucial for cosmetic applications.

We study the drying of cosmetic thin films of initial thickness between 20 and 100 microns, mainly made from organic polymers soluble in water and an anti-microbial preservative. The initial viscoelastic properties of these formulations are analyzed before plating, using a temperature-controlled rheometer. Films are deposited on various substrates in a controlled atmosphere, drying is followed in situ by means of a gravimetric analytical balance. We examine the influence of various physico-chemical parameters that govern the film/skin interface during drying such as humidity, temperature, film composition, nature of the support, etc.

During the drying, we have observed the swelling of the films at large times that we have interpreted as a slow evolution of the residual polymeric matrix. We have also observed the formation of craters while drying leading to a texturation of the surface. We have shown using a simple diffusion model that such structure was caused by a demixtion transition governed by the preservative agent. Finally it lead to the development of a more complete model of drying for thin films that accounts for the different physical mechanism at the heart of the dynamics.

Keywords : controlled atmosphere drying, kinetic, polymeric film, cosmetic formulation, structuration, modelisation.



Centre de Recherche sur la Matière Divisée
1b rue de la Férellerie
45071 Orléans



LVMH