

Instabilités de plissement lors du séchage de films polymères plans

Y. Gorand, F. Doumenc, B. Guerrier, C. Allain

Laboratoire F.A.S.T., UMR 7608 (UPMC - UPS - CNRS)

Bâtiment 502, Campus Universitaire, 91405 ORSAY Cedex

Reçu le 18 juillet 2002 – Version finale acceptée le 3 mars 2003

Résumé : La cinétique de séchage de solutions polymère/solvant dépend à la fois des conditions d'échange avec le milieu extérieur et des caractéristiques physico-chimiques du couple polymère/solvant. Nous nous intéressons dans cette étude au séchage de films plans de Polyisobutylène-Toluène et donnons quelques premiers résultats sur l'analyse de l'instabilité de plissement observée pour certaines conditions opératoires. Seuls les mécanismes d'instabilités de type hydrodynamique (thermique ou solutale), induits par des différences de masse volumique et/ou de tension superficielle entre solvant et polymère, sont considérés dans cette étude.

Mots-clé : films polymères, séchage, instabilité de plissement

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Durant le séchage d'une solution polymère/solvant la cinétique de séchage dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques du couple polymère/solvant utilisé et des conditions extérieures imposées. Le domaine de concentration couvert au cours d'une expérience est très étendu, la fraction volumique en polymère variant de quelques pourcents dans la solution initiale à 100% en fin de séchage. Ceci se traduit par des variations également très importantes des propriétés physico-chimiques du film. En particulier, le coefficient de diffusion mutuelle et la viscosité varient de plusieurs ordres de grandeur entre le début et la fin du séchage. L'évaporation du solvant crée un gradient de concentration dans le film dont l'amplitude et l'évolution au cours du séchage dépendent de façon complexe du couplage entre les échanges avec le milieu extérieur et les caractéristiques du film. Dans certaines conditions, ceci conduit à l'apparition d'une instabilité de plissement. Nous donnons dans cette étude quelques premiers résultats sur cette instabilité de plissement.

2. Système étudié – Rhéologie

2.1 Système étudié

Afin d'analyser la cinétique de séchage et l'éventuelle apparition de plis dans une situation bien

contrôlée, nous nous sommes intéressés au séchage de films polymères plans de Polyisobutylène/Toluène (Aldrich) réalisé dans des coupelles cylindriques de grand diamètre. Deux masses molaires ont été utilisées : $M_w=5.10^5$ et 10^6 avec des indices de polydispersité de 2,5 et 1,7 respectivement. Le choix du couple PIB/Toluène nous permet de travailler à température ambiante en restant nettement au dessus de la température de transition vitreuse quelle que soit la concentration de la solution. Le PIB pur a en effet une température de transition vitreuse de -73°C .

Les solutions étudiées ont une fraction massique initiale de solvant ω_s variant entre 85% et 98%.

2.2 Mesures de viscosité

La viscosité jouant un rôle important dans les phénomènes d'instabilités hydrodynamiques, nous avons effectué des mesures de viscosité pour les deux masses molaires de PIB utilisées dans notre étude. Ces mesures ont été réalisées en utilisant un rhéomètre à cylindres coaxiaux à déformation imposée (Low Shear 30), avec une température maintenue constante, égale à $22,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Pour les solutions polymères, il est connu que la viscosité dépend de façon importante de la concentration en solvant [1]. Il existe un premier régime correspondant aux très faibles concentrations en polymère (régime dilué) dans lequel les chaînes

polymères ne sont pas en contact et sont assimilables à des sphères impénétrables à l'écoulement, dont le rayon dépend de la qualité du solvant et de la longueur des chaînes. Dans ce régime, en première approximation, la viscosité croît linéairement avec la concentration : $\eta = \eta_0(1 + C_p [\eta])$, où η_0 est la viscosité du solvant pur, C_p la concentration en polymère et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, définie

$$\text{comme : } [\eta] = \lim_{C_p \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{C_p \eta_0}.$$

Pour les deux masses molaires considérées, les mesures effectuées à très faibles concentrations conduisent à une estimation de $[\eta]$ de l'ordre de 130 ml/g et 217 ml/g pour $M_w = 5.10^5$ et 10^6 respectivement. Ces estimations sont cohérentes avec d'autres données de la littérature [2].

Lorsque la concentration en polymère augmente, il apparaît un changement de régime lorsque les chaînes polymères commencent à s'enchevêtrer (passage du régime dilué au régime semi dilué). La viscosité augmente alors avec la concentration selon une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de 3,5 [1]. La Figure 1 présente la variation de $\eta/\eta_0 - 1$ en fonction de la concentration en échelle log-log. Pour les fortes concentrations, les valeurs sont en bon accord avec une pente de 3,5. Le changement entre les régimes dilué et semi-dilué se produit pour des valeurs de la concentration en polymère de 0,008g/ml et 0,005g/ml respectivement pour les masses $M_w = 5.10^5$ et 10^6 , soit de l'ordre de $1/[\eta]$ [1].

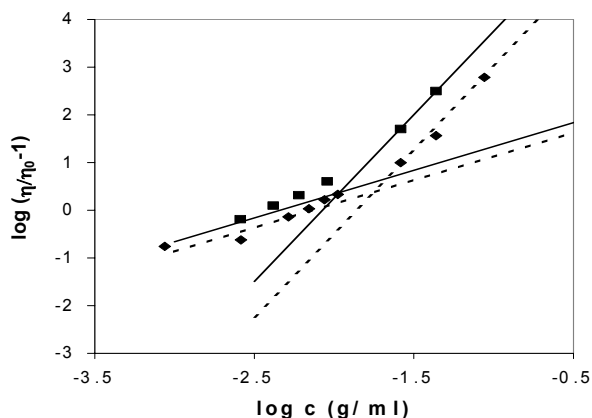


Fig. 1 Viscosité de solutions PIB/Toluène

$M_w = 5.10^5$ points expérimentaux (losanges)
ajustement (trait en pointillés)

$M_w = 10^6$ points expérimentaux (carrés)
ajustement (trait continu)

Enfin il existe un troisième régime correspondant aux très fortes concentrations en polymère (régime

concentré). La solution garde un comportement fluide si la température est supérieure à la température de transition vitreuse, mais avec une viscosité très importante et des temps de relaxation viscoélastiques qui peuvent devenir non négligeables [3].

Une caractérisation plus complète de la rhéologie des systèmes étudiés nécessite d'analyser le caractère non newtonien des solutions. Dans tout le domaine de concentration exploré (concentration en polymère inférieure à 0,0874 g/ml, soit une fraction massique inférieure à 0,1), les temps de relaxation sont faibles, inférieurs à l'inertie propre de l'appareil (Low Shear 30) qui est de l'ordre de 6s dans le cas le plus défavorable. D'autre part, la dépendance de la viscosité avec le taux de déformation est inférieure à 3% dans la gamme explorée ($0,02s^{-1}$ à $47s^{-1}$).

3. Géométrie d'étude - Montage expérimental

Pratiquement, la solution de polymère, de concentration connue et homogène, est versée dans une coupelle (diamètre compris entre 66 mm et 145 mm) déposée sur une balance de précision (1/10 milligramme). L'épaisseur initiale varie entre 1 mm et 24 mm selon les expériences.

La balance est située sous une hotte aspirante, à température ambiante. La vitesse de l'air au dessus de l'échantillon peut être modifiée en jouant sur le régime d'écoulement dans la hotte. La température ambiante et la masse de l'échantillon sont relevées en continu pendant toute la durée de l'expérience (typiquement 60 h). Le flux d'évaporation, utilisé dans la suite, est obtenu en dérivant les mesures de masse. Le montage est également équipé d'une caméra qui permet d'enregistrer à intervalles réguliers des clichés de la surface du film et de détecter ainsi le moment d'apparition des plis et leur évolution dans le temps. A la fin de l'expérience, les échantillons sont séchés plusieurs jours à $50^\circ C$ de façon à évaporer le solvant résiduel contenu dans les films, ce qui permet une mesure précise de la masse de polymère.

4. Cinétiques de séchage

Les cinétiques de séchage font apparaître plusieurs domaines que l'on peut qualitativement interpréter en utilisant un modèle diffusif pour décrire le transfert du solvant dans la solution.

4.1 Présentation du modèle.

Le modèle utilisé est décrit en détail dans [4] et nous n'en rappelons ici que les principales hypothèses. Des expériences d'évaporation en solvant pur dans

la même configuration ont montré que les gradients thermiques dans la solution étaient de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{mm}$, pour des différences entre température de la solution et température extérieure de l'ordre de 6°C . Ces gradients thermiques sont négligés en première approximation. Par contre, vu l'ordre de grandeur des temps caractéristiques de diffusion massique, d'important gradients de concentration se développent au sein de la solution [4]. Les variables retenues pour le modèle sont donc la température du film supposée uniforme $T(t)$ et la concentration locale en solvant $C_s(z,t)$. Le flux de solvant dans le film est décrit par la loi de Fick, avec un coefficient de diffusion dépendant de la concentration. Le modèle est 1D (direction perpendiculaire à la coupelle) :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D(C_s) \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) = 0, \quad 0 < z < e(t)$$

où e est l'épaisseur et $D(C_s)$ le coefficient de diffusion. La condition limite en face inférieure est une condition d'imperméabilité. La condition limite en face supérieure couple les échanges thermiques et massiques entre la solution et le milieu extérieur. En particulier, la continuité du flux de solvant à l'interface solution/air s'écrit :

$$-C_s \frac{de}{dt} - D \frac{\partial C_s}{\partial z} \Big|_{z=e(t)} = h_m \frac{P_{vs} M_s}{RT}$$

où M_s est la masse molaire du solvant et h_m le coefficient d'échange massique. L'équilibre thermodynamique est supposé établi à chaque instant à l'interface et la pression de vapeur du solvant P_{vs} est décrite par la loi de Flory-Huggins, classique pour les solutions polymères [1]. Le calcul de la température résulte d'un bilan énergétique sur le système [4].

Les échanges entre film et milieu environnant dépendent de la vitesse de l'air soufflé au dessus de l'échantillon et sont caractérisés par les coefficients d'échange thermique h_{th} ($\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$) et massique h_m (m/s). Pour chacune des configurations étudiées (géométrie de la coupelle, épaisseur initiale, vitesse de l'air de soufflage), les coefficients d'échange thermique et massique ont été obtenus en réalisant des expériences d'évaporation de solvant pur. Les mesures du flux d'évaporation du solvant, de la température de l'échantillon et de la température de l'air de séchage permettent de déterminer h_{th} et h_m à partir d'un bilan énergétique et d'un bilan de masse sur le film. Dans la gamme de vitesses d'air utilisée, le coefficient d'échange massique h_m varie entre 2,6 mm/s et 12,5 mm/s et le coefficient d'échange thermique h_{th} entre 10 et 100 $\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$. La

reproductibilité pour une même configuration est de l'ordre de $\pm 15\%$. Le coefficient d'échange thermique peut être considéré constant au cours d'une expérience. Le coefficient d'échange massique dépend de la distance entre surface du film et bord supérieur de la coupelle et évolue donc au cours du séchage. Cette variation dépend de la configuration du système utilisé (diamètre de la coupelle, profondeur) et peut atteindre 45% entre le début et la fin du séchage dans le cas de grandes épaisseurs initiales.

4.2 Cinétiques de séchage

La Figure 2 présente quelques résultats de simulation numérique obtenus pour différents coefficients d'échange et épaisseurs initiales. Les données utilisées pour chaque simulation, proches de conditions expérimentales réelles, sont précisées dans le tableau ci-dessous, où e et ω_s désignent l'épaisseur et la fraction massique de solvant initiales, h_{th} , h_m et T_{air} les coefficients d'échange thermique et massique (constants) et la température de l'air ambiant utilisés dans le calcul.

Configuration	1	2	3	4	5
e (mm)	4,4	6,2	17,3	23	24,5
h_{th} ($\text{W}/\text{m}^2.\text{K}$)	36	32,5	50	50	100
h_m (mm/s)	8,7	3,7	3,6	4	12,5
T_{air} ($^{\circ}\text{C}$)	23	23	23	21	26
ω_s (g/g)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95

Le coefficient de diffusion utilisé pour ces simulations décroît de $2.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (domaine dilué) à $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ (domaine concentré). L'ordre de grandeur a été ajusté par comparaison aux résultats expérimentaux [5].

Les cinétiques présentent différents régimes (cf Figure 2) : Dans une *première phase*, le cœur du film est encore à la concentration initiale, i.e. le gradient de concentration n'a pas atteint le fond de la coupelle (comportement de type milieu semi infini). La durée de cette première phase dépend donc de l'épaisseur initiale du film. Elle est suivie d'une *deuxième phase* caractérisée par une chute importante du débit de solvant, la fin du séchage étant contrôlée principalement par le coefficient de diffusion qui est très faible dans le domaine concentré. Pour les configurations présentées en figure 2, la transition entre ces deux régimes se produit très rapidement pour la configuration 1, aux environs de 12000 s pour la configuration 2, 63000 s

pour la configuration 3 et au delà de 80000 s pour les plus fortes épaisseurs.

Il est d'autre part possible de distinguer plusieurs domaines dans la première phase (milieu semi-infini). Tout d'abord le flux est fixé par les échanges

avec le milieu extérieur, et dépend donc principalement du coefficient d'échange massique h_m . C'est pourquoi les configurations 1 et 5 qui correspondent à des h_m élevés ont un débit plus important en début de séchage.

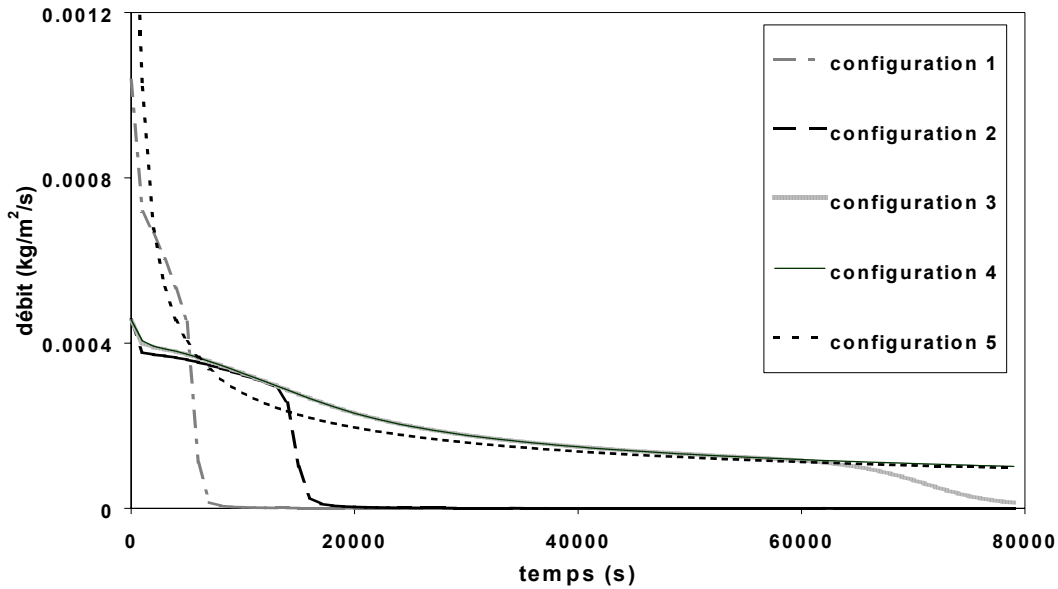


Fig. 2 : Simulations numériques

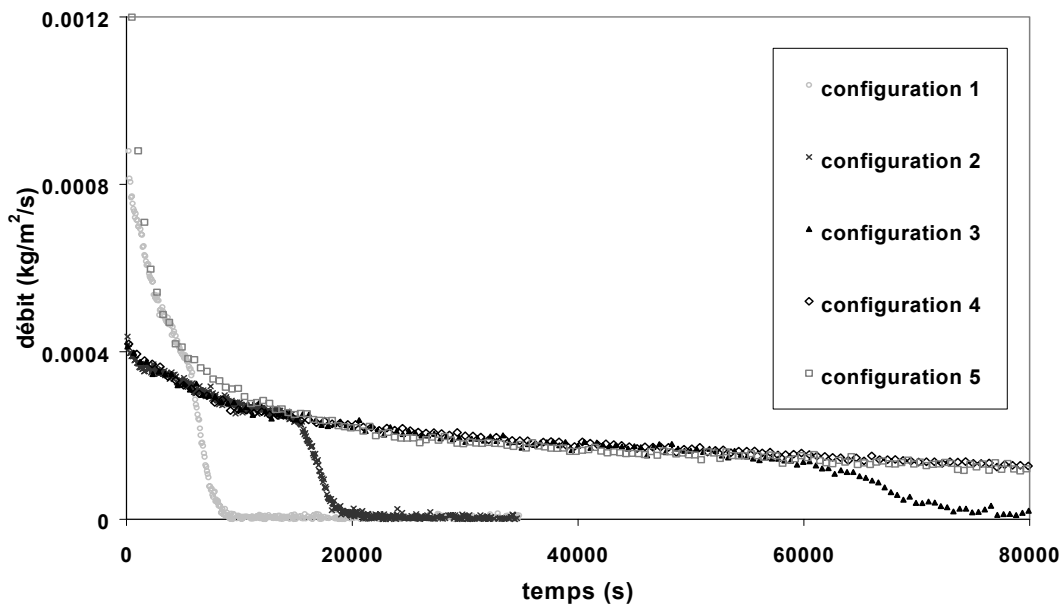


Fig. 3 : Expériences de séchage

La durée de cette étape est d'environ 10000s. Sauf pour la configuration 1 d'épaisseur très faible et qui a donc déjà basculé dans la deuxième phase (milieu fini), il apparaît ensuite un deuxième domaine à débit faiblement décroissant et dont la valeur dépend très peu de h_m : les différentes courbes correspondant à des épaisseurs et coefficients d'échange h_m différents se regroupent dans une même zone maîtresse. L'analyse des équations modélisant le séchage montre que le débit dans cette zone dépend principalement de la concentration initiale de la solution et de la valeur du coefficient de diffusion pour les fortes teneurs en solvant. Ce deuxième domaine dure tant que le cœur du film est encore à la concentration initiale, i.e. jusqu'à la fin de la première phase.

La figure 3 présente les résultats expérimentaux correspondants aux configurations utilisées pour les simulations numériques. Comme le montre la comparaison entre les deux figures, le modèle proposé permet de bien reproduire les grandes tendances des cinétiques observées.

Cependant, le modèle utilisé ne tient pas compte explicitement des phénomènes de convection qui peuvent se développer dans le milieu, ni d'éventuelles contraintes mécaniques liées aux variations de volume lors du séchage. C'est ainsi par exemple que dans certaines conditions d'épaisseurs et de concentrations initiales, nous avons observé l'apparition de plis qui font l'objet du paragraphe suivant.

5. Instabilités de plissement

Nous présentons dans le cadre de cette étude quelques résultats préliminaires et éléments d'analyse.

5.1 Observations qualitatives

La Figure 4 donne un exemple de plis observés au cours du séchage d'un film dans la configuration suivante : $M_w=5.10^5$, $e=2$ mm, $h_m=2,7$ mm/s, $\omega_s=0,95$.

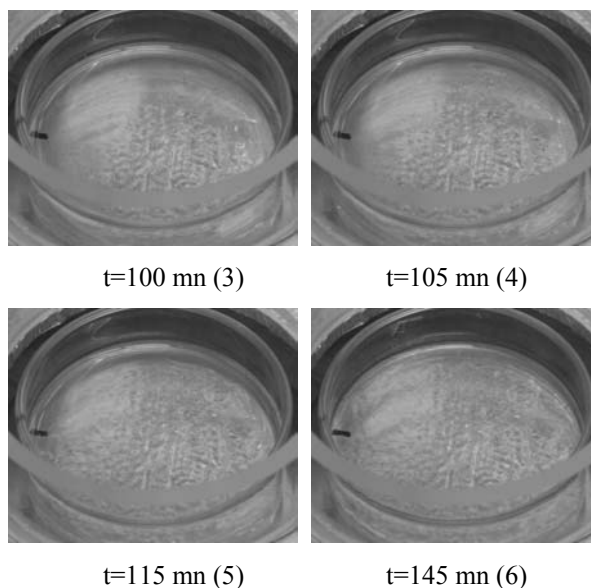
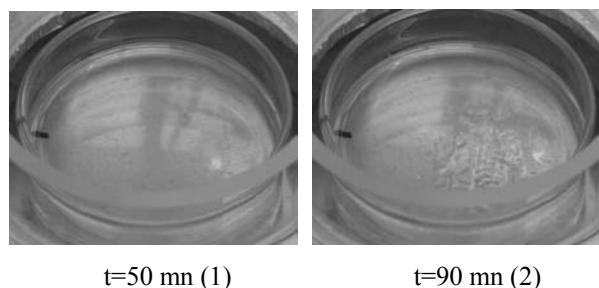


Fig. 4: Formation des plis à la surface du film

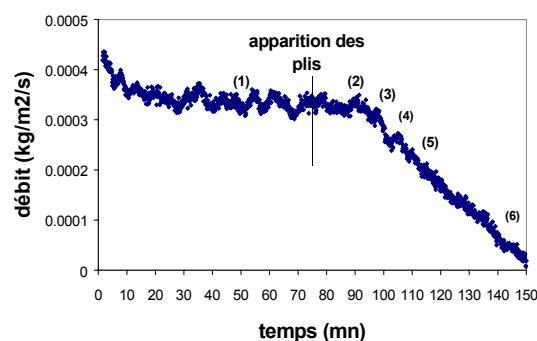


Fig. 5 : Evolution des plis au cours du temps – les numéros entre parenthèses correspondent à ceux des photos ci-dessus

Dans ces premières observations, nous avons noté que la répartition des plis sur la surface dépendait des conditions de séchage sans qu'il soit possible à l'heure actuelle d'obtenir de corrélations claires entre paramètres du séchage (concentration initiale, épaisseur et coefficient d'échange), apparition de l'instabilité et topographie de la surface plissée. La mise en place d'observations par photos ou vidéo au cours du séchage nous a permis cependant de mettre en évidence, sur plusieurs expériences, les points ci-dessous :

Pour l'ensemble des expériences ayant conduit à des plis sur le film sec, ces plis commencent à apparaître lors de la première phase décrite au paragraphe 4. L'étendue de la zone plissée croît ensuite pendant toute la durée correspondant à la chute du débit (passage de la première à la deuxième phase). La situation est ensuite figée et la topographie des plis

n'évolue plus jusqu'à la fin du séchage. Cette succession est schématisée sur les Figures 4 et 5.

5.2 Eléments d'analyse.

Plusieurs phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer l'apparition des plis.

Tout d'abord, la configuration étudiée est hydrodynamiquement instable, du fait du développement de gradients de concentration (la zone supérieure, près de la surface d'évaporation, est plus concentrée en polymères que la zone inférieure du film) et/ou de température (la surface du film où a lieu l'évaporation est plus froide que le fond de la coupelle). Qu'elles soient de nature solutale ou thermique, les instabilités peuvent être dues à des variations de masse volumique ou de tensions superficielles. En effet, le Polyisobutylène a une masse volumique et une tension superficielle plus importantes que le Toluène, et la configuration d'évaporation qui concentre le polymère en face supérieure est donc instable ($\rho_{\text{PIB}}=920 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{TOL}}=870 \text{ kg/m}^3$, $\gamma_{\text{PIB}}=33,4 \text{ mN.m}$, $\gamma_{\text{TOL}}=29 \text{ mN.m}$ [6,7]). De même, masse volumique et tension superficielle de la solution augmentent quand la température décroît, ce qui conduit également à une situation instable. Ces instabilités hydrodynamiques ont été confirmées expérimentalement par le séchage de solutions dans lesquelles avait été ajoutées des paillettes d'iriodine, expériences ayant permis de visualiser des mouvements convectifs se développant dès les premières minutes.

Il n'est cependant pas possible de développer une analyse simple en terme de seuils de stabilité, comme dans des expériences classiques de Rayleigh-Bénard ou Bénard-Marangoni [8]. En effet, le coefficient de diffusion massique et la viscosité de la solution dépendent très fortement de la concentration qui évolue dans le temps (séchage) et dans l'épaisseur du film (gradients de concentration). Il s'agit d'autre part d'un milieu à frontière libre dont l'épaisseur varie. Une étude complète de stabilité prenant en compte la nature viscoélastique de la solution, la variation d'épaisseur du film et la modification des conditions aux limites au cours du temps n'est pas envisageable actuellement [9]. Une étude récente par une approche en ordre de grandeur [10] a cependant mis en évidence l'importance des différences de tensions superficielles entre polymère et solvant sur l'apparition d'instabilités lors de l'évaporation de films polymères.

Nous avons par ailleurs réalisé quelques expériences complémentaires pour préciser ces phénomènes. Pour s'affranchir de l'instabilité solutale due à la

différence de masse volumique entre PIB et Toluène, des expériences ont été réalisées en remplaçant le Toluène standard par du toluène deutéré. Ceci permet d'inverser le rapport des masses volumiques ($\rho_{\text{TOL.deut}}=940 \text{ kg/m}^3$), tout en conservant la physicochimie du système inchangée. Une baisse peu significative du flux molaire a été observée. D'autre part, des plis sont apparus (Figure 6). Ceci permet de conclure que les effets convectifs solutaux induits par gravité ne sont pas le moteur principal de l'instabilité observée dans nos expériences

Enfin, la viscosité étant un des paramètres clés des instabilités hydrodynamiques, quelques expériences ont été réalisées en utilisant le PIB de plus grande masse molaire ($M_w=10^6$) dans des configurations identiques aux expériences réalisées avec le PIB de masse $5 \cdot 10^5$. L'utilisation d'une plus grande masse molaire permet en effet d'augmenter la viscosité d'environ un ordre de grandeur dès le démarrage du séchage, comme le montre la Figure 1 : les viscosités initiales pour une fraction massique en solvant de 0,95 ($C_p=0.043 \text{ g/ml}$) sont respectivement de 21 mPa.s et 176 mPa.s pour la petite et pour la grande masse molaire. Dans les configurations étudiées jusqu'à présent, les modifications des cinétiques de séchage entre PIB petite et grande masse sont faibles ; d'autre part les expériences avec le PIB de plus grande masse molaire ont conduit également à l'apparition de plis pour certaines configurations.

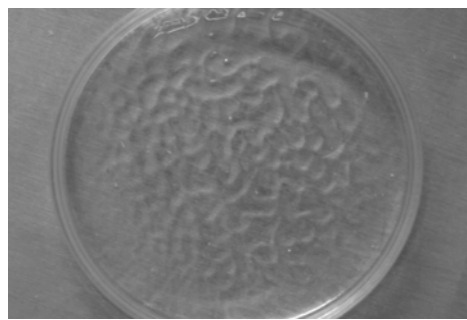


Fig. 6: Plis à la surface d'un film sec après une expérience réalisée avec du toluène deutéré (Vue de dessus)

$$(e=3.4 \text{ mm} - h_m=2.7 \text{ mm/s} - \omega_s=0.95 - M=4,2 \cdot 10^5)$$

Compte tenu de l'ensemble de ces premiers résultats, la corrélation éventuelle entre les différentes instabilités hydrodynamiques et la formation de plis n'est pas encore établie à ce stade de notre étude, bien que certains auteurs interprètent les plis obtenus sur des expériences de séchage de même type comme la « signature » des instabilités

hydrodynamiques [11]. On peut également invoquer le couplage avec des instabilités de type mécanique, induites par le développement de contraintes dans la « peau » à faible teneur en solvant recouvrant le cœur du film encore peu concentré (des approches ont été développées dans cette optique dans le cas de mélanges polymères/solvant devenant vitreux pour les faibles teneurs en solvant, [12,13]).

6. Conclusion

L'apparition de plis lors du séchage de films plans de Polyisobutylène/Toluène est un processus complexe, pour lequel les propriétés de viscosité et de tensions interfaciales jouent un rôle important. Des études complémentaires sont nécessaires afin de déterminer les conditions d'apparition des plis, l'influence des différents paramètres sur la topographie des plis et l'importance relative des instabilités de type hydrodynamique et/ou mécanique.

Références

- [1] M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, 1992.
- [2] C.E. H Bawn, E. S. Hill, M. A. Wajid, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1651 (1956), *réf. 51, page VII/47*, *Polymer Handbook*
- [3] P.G. Santangelo, C.M. Roland, J.E. Puskas, *Rheology of Star-Branched Polyisobutylene*, *Macromolécules*, 32, 1972 (1999).
- [4] B. Guerrier, C. Bouchard, C. Allain, C. Bénard, *Drying Kinetics of Polymer films*, *AIChE J.*, Vol 44 N°4, 791 (1998).
- [5] Y. Gorand, B. Guerrier, F. Doumenc, C. Allain, *Méthode d'estimation du coefficient de diffusion mutuelle solvant/polymère*. Congrès de la Société Française de Thermique, Nantes, France (29-31 Mai 2001).
- [6] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley, 1998.
- [7] J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley, 1989
- [8] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, Editions du CNRS, 1991.
- [9] J. Martinez-Mardones, R. Tiemann, D. Walgraef, *Thermal convection thresholds in viscoelastic solutions*, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 93, 1-15 (2000).
- [10] P.G. de Gennes, *Instabilities during the evaporation of a film: non glassy polymer + volatile solvent*, *Eur. Phys. J. E* 6 (5 II), 421 (2001).
- [11] S. Sakurai, C. Furukawa, A. Okutsu, A. Miyoshi and S. Nomura, *Control of mesh pattern of surface corrugation via rate of solvent evaporation in solution casting of polymer film in the presence of convection*, *Polymer*, 43, 3359 (2002).
- [12] P.G. de Gennes, *Solvent evaporation of spin cast films : « crust » effects*, *Eur. Phys. J. E*, 31-34 (2002).
- [13] L. Pauchard, C. Allain, *Buckling instability induced by polymer solution drying*, En cours de révision pour *Europhysics Letters*.

Surface instabilities during the drying of plane polymer films

Y. Gorand, F. Doumenc, B. Guerrier, C. Allain

Laboratoire F.A.S.T., UMR 7608 (UPMC - UPS - CNRS)

Bâtiment 502, Campus Universitaire, 91405 ORSAY Cedex

Keywords: polymer films, drying, surface instabilities

1. Introduction

The drying kinetics of a polymer/solvent solution depends on both physico-chemical properties of the solution and external exchange conditions. The concentration range spanned during an experiment is very large, the polymer volume fraction increasing from a few percents to 100% at the end of drying. This results in a change of several orders of magnitude of the mutual diffusion coefficient and of the viscosity. Solvent evaporation gives rise to a concentration gradient in the film whose amplitude and time evolutions depend on the coupling between the film characteristics and the exchange with the surroundings. For some operating conditions, wrinkles are observed at the film surface.

2. System - rheology – experimental

Films of Polyisobutylene/Toluene (Aldrich) were investigated. Two molar mass $M_w=5 \times 10^5$ and 10^6 (polydispersity 2.5 and 1.7 respectively) were used. Figure 1 displays the results of the viscosity measurements obtained with a Low Shear 30 rheometer ($T=22.5$ °C).

The solution, with an initial solvent concentration ranging between 85% to 98% (g/g), is poured in a dish (dish diameter ranging between 66 mm and 145 mm, initial solution thickness ranging between 1 and 24 mm). The sample weight is recorded during about 60 h. A camera takes photographs all along the drying process in order to detect surface instability and wrinkles formation.

3. Drying kinetics

Figures 2 (simulation) and 3 (experimental) give some typical examples of drying kinetics obtained with different thicknesses and different mass exchange coefficients h_m (i.e. different air velocities above the film). These kinetics are qualitatively well described by a model that takes account of the coupling between the solvent diffusion in the film and the exchanges with the surrounding air [4]. At the beginning of the drying, solvent flux is important and depends on the mass exchange coefficient h_m . After that, all the kinetics gather on a same master curve which does not depend anymore on h_m . This regime ends when the concentration gradient reaches the bottom of the dish.

4. Surface instabilities

For some thicknesses and initial concentrations, wrinkles are observed at the film surface. Figures 4 and 5 show examples of wrinkled films and the typical times corresponding to the surface instability beginning. Several mechanisms should induce such phenomenon: first mechanical instability (buckling) due to the stresses in the « crust » (the domain near the surface which is highly concentrated in polymer), not considered here; second, hydrodynamic instabilities that may occur due to the differences between the densities and the surface tensions of the solvent and polymer [8,9,10,11]. Indeed, the evaporation induces a decrease of the temperature and of the solvent concentration at the upper surface that, for the physicochemical system investigated here, leads to an unstable situation. Experiments with deuterated Toluene were performed: the ratio of PIB/solvent density is then inverted. Wrinkles were also observed (Figure 5), showing that gravity effects do not prevail. Experiments performed with two PIB molar masses and a same initial concentration, thus performed for different initial viscosities (cf. Figure 1), were done: wrinkles in both cases were observed. Further experiments are currently in progress to get more informations on the mechanisms that induce the observed surface instability and wrinkles formation.