

## Développement de cellules convectives lors du séchage de solutions polymères

Guillaume Toussaint, Hugues Bodiguel, Frédéric Doumenc & Béatrice Guerrier

Université Pierre et Marie Curie-Paris6, Université Paris-Sud, CNRS  
Laboratoire FAST (UMR 7608)  
Bâtiment 502, Campus Universitaire, F-91405, Orsay  
doumenc@fast.u-psud.fr

### Résumé :

*Dans le cadre des travaux développés à l'heure actuelle sur les phénomènes d'instabilités couplés à l'évaporation, une étude expérimentale de séchage d'une solution polymère/solvant a été réalisée. Nous nous intéressons ici au premier régime qui apparaît en début de séchage, lorsque des mouvements convectifs se développent dans la solution dont la viscosité est encore relativement faible. Plusieurs types de visualisations ont été réalisées pour caractériser les structures convectives: visualisation en vue de dessus par caméra IR et par caméra vidéo, PIV dans une section verticale. Nous présentons une analyse des structures convectives obtenues, leur origine et leur domaine d'existence en fonction de l'épaisseur et de la viscosité initiales*

### Abstract :

*Within the frame work of recent studies concerning the coupling between instabilities and evaporation, an experimental study of the drying of a polymer/solvent solution has been performed. We are interested in the first regime at the beginning of the drying, when the viscosity of the solution is not too high and convective motions appear. Several visualisations of convection have been performed: top view with a video camera and an IR camera, PIV in a vertical section. The apparition and origin of the convective structures are analysed as a function of the initial thickness and viscosity.*

**Mots-clefs :** instabilités thermoconvectives ; séchage ; solution polymère

### 1 Introduction

De nombreux dépôts et revêtements sont obtenus par séchage d'une suspension ou d'une solution initialement diluée. Le couplage entre cinétique de séchage et qualité du dépôt final est une question complexe qui met en jeu des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un milieu dont les caractéristiques évoluent. En particulier, l'évaporation du solvant induit une baisse de température en surface (et une baisse de la concentration du solvant s'il s'agit d'une solution) qui peut générer des instabilités thermoconvectives (et solutales.) Notons que selon les propriétés du milieu, la convection peut être induite par la gravité et/ou la tension superficielle. Cette configuration expérimentale présente donc une grande richesse du point de vue des instabilités hydrodynamiques et de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques sont développés à l'heure actuelle sur cette thématique, dans le cas de liquides purs ou de solutions (cf par exemple les travaux de Colinet *et al.* (2001), PG de Gennes (2001), Merkt *et al.* (2003), Moussy *et al.* (2004), Mancini *et al.* (2004)).

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'évaporation d'une solution polymère/solvant à température ambiante. Au démarrage du séchage la teneur en solvant est importante et la viscosité de la solution est donc faible. Des observations par caméra vidéo et caméra IR ont permis de mettre en évidence l'apparition de cellules convectives pendant ce régime (Doumenc *et al.* (2006)). Une étude en fonction de l'épaisseur et de la viscosité initiales

de la solution a permis de déterminer les domaines d'existence de l'instabilité et d'en caractériser le mécanisme dominant.

## 2 Caractéristiques thermo physiques du système étudié

Le système modèle utilisé est une solution polymère/solvant de Polyisobutylène/Toluène. Le Toluène provient de Prolabo (qualité Chromatographique, pureté 99.9% -  $\rho_{\text{TOL}}=867 \text{ kg/m}^3$ ,  $\gamma_{\text{TOL}}=27,9 \text{ mN/m}$ ). Le Polyisobutylene (PIB) provient de Sigma-Aldrich, avec  $M_w = 5.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  et un indice de polydispersité de 2,5 ( $\rho_{\text{PIB}}=917 \text{ kg/m}^3$ ,  $\gamma_{\text{PIB}}=33,6 \text{ mN/m}$ ). Notons que la température de transition vitreuse du PIB est très inférieure à la température ambiante ( $T_g=-76^\circ\text{C}$ ). Le film reste donc à l'état fondu tout au long du séchage et les phénomènes de fractures susceptibles d'apparaître lors du passage de la transition vitreuse lors du séchage ne sont pas attendus ici.

Les variations avec la teneur en solvant de l'activité, du coefficient de diffusion mutuelle solvant/polymère et de la viscosité sont caractéristiques des solutions polymères. Activité et coefficient de diffusion mutuelle ont été obtenus par des expériences de gravimétrie en atmosphère contrôlée (Doumenc et al. (2005)). Pour les concentrations volumiques en solvant supérieures à 0,4, l'activité reste supérieure à 0,9. Pour la période de début du séchage, qui sera celle concernée par les instabilités hydrodynamiques, le flux de solvant reste donc proche de celui obtenu en évaporant du solvant pur. Le coefficient de diffusion mutuelle varie également peu pour les fractions volumiques en solvant supérieures à 0,3 et est de l'ordre de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Il décroît ensuite très fortement lorsque la concentration en solvant diminue pour atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  pour les très faibles teneurs en solvant.

Des mesures de viscosité ont été réalisées en utilisant un rhéomètre à cylindres coaxiaux à déformation imposée (Low Shear 30). Les concentrations initiales utilisées dans les expériences présentées dans cette étude correspondent à une fraction massique initiale en polymère ( $w_{\text{PIB}}$ ) variant de 0% (toluène pur) à 15%. La viscosité du toluène pur est de 0,55 mPa.s. Dans le régime de concentration étudié, la viscosité augmente très rapidement avec la concentration en polymère. Pour une fraction massique de polymère de 5 % la viscosité est de 20.8 mPa.s et atteint 339 mPa.s pour une fraction massique de polymère  $w_{\text{PIB}}=10 \%$ . La diffusivité thermique de la solution initiale, proche de celle du toluène, est de l'ordre de  $D_{\text{th}}=10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , ce qui conduit pour les expériences réalisées à des nombres de Prandtl élevés:  $Pr \approx 250$  pour  $w_{\text{PIB}}=5\%$ . Le nombre de Schmidt est 1000 fois plus grand que le Prandtl, du fait de la faible valeur du coefficient de diffusion mutuelle, même à teneur en solvant élevée.

## 3 Configuration expérimentale

Les solutions sont versées dans une coupelle de diamètre compris entre 70mm et 120mm, la plupart des expériences ayant été réalisées avec un diamètre de 110mm. La coupelle est posée sur une balance de précision ( $10^{-4}\text{g}$ ) dans une hotte aspirante et à température ambiante. Un écran cylindrique est placé autour de la coupelle de façon à limiter la perturbation de l'écoulement de l'air sur la balance. L'épaisseur initiale de la solution varie entre 1 et 20mm selon les expériences. La masse est relevée tout au long de l'expérience et le flux d'évaporation du solvant est obtenu par dérivation. Des expériences préliminaires d'évaporation de solvant pur dans la même configuration ont permis de déterminer les coefficients d'échange thermique et massique moyennés sur la surface, qui caractérisent en première approximation le transfert dans l'air au dessus de la surface libre. Le coefficient d'échange massique  $h_m$  est de l'ordre de 3 mm/s et le coefficient d'échange thermique  $h_{\text{th}}$  de l'ordre de 25 W/( $\text{m}^2\text{K}$ ), ce qui conduit à un nombre de Biot thermique de l'ordre de  $Bi_{\text{th}}=180 \times l$  où  $l$  (m) est l'épaisseur. D'autre part notons que les échelles de temps impliquées en thermique et solutal sont très différentes, avec un nombre de

Lewis de l'ordre de  $10^{-3}$ . Ces caractéristiques thermophysiques impliquent un comportement dissemblable des champs de température et de concentration: les temps de transitoire thermique seront bien inférieurs au temps total de l'expérience, contrairement au gradient de concentration qui évolue tout au long du séchage.

Trois méthodes d'observation ont été utilisées : des visualisations par vue de dessus ont été obtenues à l'aide d'une caméra vidéo ou d'une caméra IR (résolution 5mK). Pour les observations par vidéo, la solution est initialementensemencée de particules anisotropes (iriodine). D'autre part, des observations dans une tranche verticale ont également été réalisées en éclairant par un plan laser la solution préalablementensemencée de billes de verre creuses argentées ( $\Phi \sim 10\mu\text{m}$ .)

## 4 Résultats

### 4.1 Visualisation

Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en faisant varier l'épaisseur ( $e_{p0}$ ) et la viscosité ( $\mu_0$ ) initiales de la solution. Un exemple des instabilités observées est donné en Fig. 1. Les résultats obtenus montrent un changement de morphologie des structures convectives selon l'épaisseur initiale: pour des épaisseurs initiales faibles (inférieures à 4mm), les structures observées sont de type cellules hexagonales. A plus fortes épaisseurs plusieurs morphologies ont été observées selon les expériences : cellules, rouleaux ou mélange cellules/rouleaux.

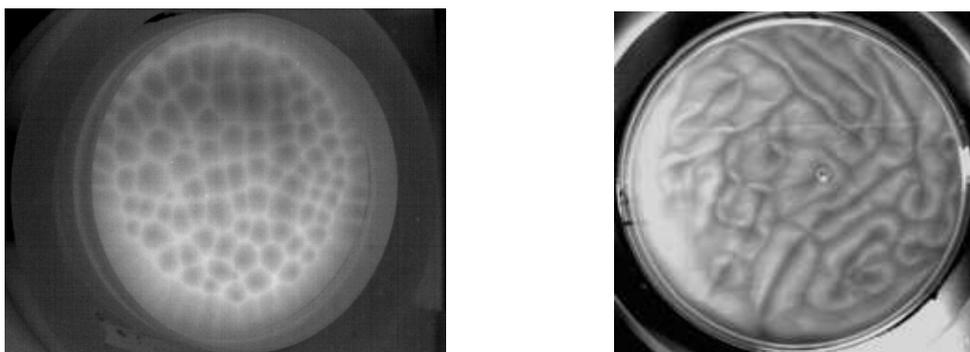


FIG. 1 – Visualisation des structures convectives : la photo de gauche, obtenue avec la caméra IR à  $t=133\text{s}$ , correspond à  $e_{p0}=3.2\text{mm}$  et  $\mu_0=21\text{mPa.s}$ ; la photo de droite, obtenue avec la caméra vidéo à  $t=174\text{s}$ , correspond à  $e_{p0}=8.7\text{mm}$  et  $\mu_0=21\text{mPa.s}$ .

Une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus est présentée sur les Figures 2 et 3. La Figure 2 montre le domaine d'existence de l'instabilité en fonction des deux paramètres « épaisseur » et « viscosité ». La taille caractéristique des structures observées est donnée en Figure 3, sauf pour le solvant pur ( $\mu=0.55\text{ mPa.s}$ ) pour lequel les mouvements observés semblent turbulents. La taille moyenne de ces structures a été évaluée en déterminant la distance entre centres de cellules voisines ou la distance entre axes de deux rouleaux adjacents, en utilisant les observations correspondant aux premières minutes du séchage lorsque la surface entière est envahie par les structures convectives. La taille des cellules augmente avec l'épaisseur initiale dans le premier régime de cellules hexagonales (pente  $\sim 2.6$ ), comme cela a déjà été observé sur des expériences d'évaporation de solvant pur. La taille caractéristique sature ensuite pour les épaisseurs plus grandes lorsque des mélanges cellules/rouleaux sont observés.

Notons que cette saturation pourrait être due à un effet de taille finie, le rapport de forme diamètre/épaisseur devenant de l'ordre de 10.

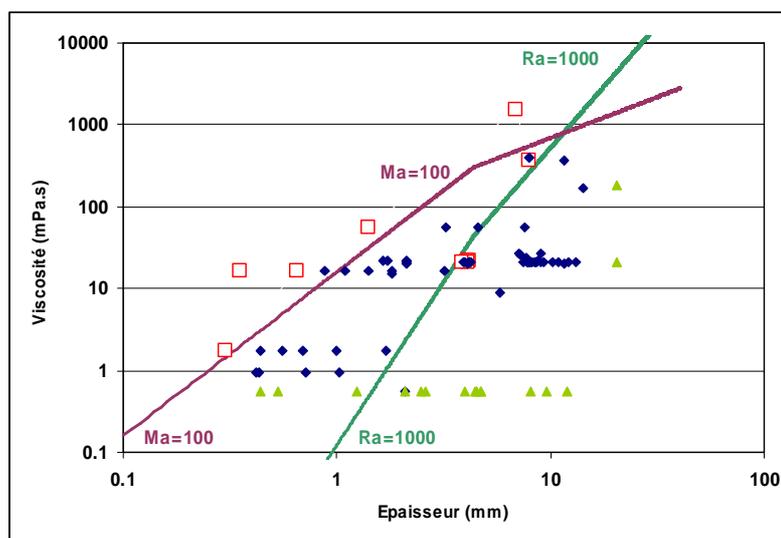


Figure 3 - Diagramme d'existence des structures convectives en fonction de l'épaisseur et de la viscosité initiales. Carré rouge vide: aucune structure n'est observée - Losange bleu : observation de cellules ou rouleaux - triangle vert : convection sans structures clairement définies - Trait continu vert foncé: seuil  $Ra=1000$  - Trait continu prune: seuil  $Ma=100$ .

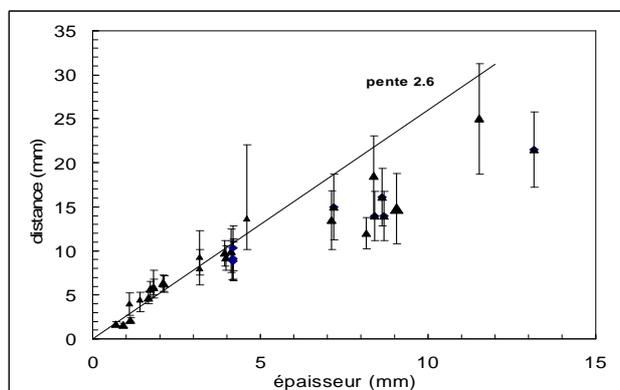


Figure 4 – Taille caractéristique des structures convectives en fonction de l'épaisseur initiale.

### 4.3 Domaine d'existence

Compte tenu de la faible valeur du nombre de Lewis, il est naturel de considérer en début de séchage le développement d'instabilités thermoconvectives. Une étude théorique d'instabilité pour ce type de configuration est complexe : en effet, la condition limite en face supérieure résulte d'un couplage avec le milieu extérieur. D'autre part, il n'y a pas d'état de base stationnaire dans la configuration étudiée: à partir d'une condition initiale isotherme, le démarrage de l'évaporation induit une baisse de température en surface et le gradient de température dans le liquide (ainsi que le gradient de concentration dans le cas d'une solution) évoluent au cours de l'expérience. Nous avons donc simplement comparé le diagramme

d'existence obtenu expérimentalement à l'ordre de grandeur des nombres de Rayleigh et Marangoni, en utilisant une estimation de l'écart de température lorsque le transfert est purement diffusif (i.e. avant le déclenchement de la convection). Ceci permet de déterminer en fonction de l'épaisseur et de la viscosité les valeurs seuils  $Ra=1000$  et  $Ma=100$ , seuils qui correspondent à l'ordre de grandeur des valeurs de déclenchement de la convection dans les configurations classiques.

Deux cas sont à considérer : dans le cas des fortes épaisseurs, le nombre de Biot est important et la température de la surface atteint sa valeur d'équilibre avant que la perturbation thermique n'atteigne la face inférieure du film. Cette valeur d'équilibre se traduit par un flux d'évaporation constant, majoritairement contrôlé par la chaleur apportée par le milieu ambiant. Une estimation de l'ordre de grandeur des nombres de Rayleigh et Marangoni est obtenue en utilisant pour différence de température  $\Delta T$  l'écart entre la température de surface d'équilibre et le milieu ambiant ( $\Delta T_{eq}$  de l'ordre de  $5^\circ C$ ). L'épaisseur considérée est égale à l'épaisseur totale ; en effet, les visualisations par tranche laser ont montré que les cellules intéressaient toujours toute l'épaisseur (grand nombre de Prandtl – cf Figure 4). On écrit alors :

$$Ra = (\alpha \Delta T \rho g e p^3) / (\mu D_{th}) \quad \text{et} \quad Ma = ((d\gamma/dT) \Delta T e p) / (\mu D_{th}) ,$$

avec  $\alpha$  le coefficient de dilatation thermique,  $D_{th}$  la diffusivité thermique,  $\rho$  la densité de la solution,  $\mu$  la viscosité de la solution,  $\gamma$  la tension de surface,  $\Delta T = \Delta T_{eq} = T_{ambiant} - T_{eq}$ .

Dans le cas des faibles épaisseurs (Biot petit), la perturbation thermique atteint la face inférieure du film avant que la température de surface n'ait atteint sa valeur d'équilibre. L'écart de température est donc plus faible que dans le cas précédent. Il est approché en écrivant que le flux nécessaire à l'évaporation est apporté par diffusion dans la solution. On écrit alors :

$\Delta T = \Phi_m \times L \times (\lambda/e)$ , où  $\Phi_m$  est le flux d'évaporation,  $L$  la chaleur latente d'évaporation et  $\lambda$  la conductivité.

L'étude étant limitée au début du séchage où la teneur en solvant est importante, les valeurs du coefficient d'expansion thermique et de la variation de la tension de surface avec la température ont été pris égal à ceux du toluène, soit  $\alpha = 1,07.10^{-3} K^{-1}$  et  $d\gamma/dT = -0,119 mN/m/K$ . Notons également que pour les durées considérées les variations d'épaisseur et de fraction massique du solvant due à l'évaporation sont faibles, et l'on peut donc utiliser l'épaisseur  $e p_0$  et la viscosité initiale  $\mu_0$ .

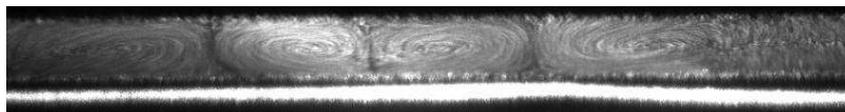


Figure 4 – Visualisation des cellules convectives dans l'épaisseur (cliché obtenu par superposition des images prises dans une tranche verticale éclairée par une nappe laser)

Les deux estimations correspondant aux nombres de Rayleigh=1000 et Marangoni=100 ont été reportées sur la Figure 2 pour les grandes et petites épaisseurs; la transition entre les deux régimes d'épaisseur se produit à  $Biot = 1$  ( $e p \sim 5mm$ ).

Le domaine d'existence de l'instabilité est en bon accord avec ces ordres de grandeur : en deçà des deux seuils, aucune structure n'est observée. Les cellules observées lorsque l'on augmente l'épaisseur seraient déclenchées par un phénomène de type Marangoni. Aux plus grandes épaisseurs les deux moteurs (gravité et tension de surface) sont susceptibles d'intervenir. Pour aller plus loin dans cette analyse sur l'origine des phénomènes, l'existence d'une instabilité de

type Rayleigh-Bénard a été mise en évidence expérimentalement aux grandes épaisseurs : en effet, l'évaporation induit un appauvrissement en solvant d'une petite couche surfacique, ce qui provoque l'apparition d'une fine « peau » très concentrée en polymère pour des temps inférieurs à 1000s, alors que les structures convectives sont encore actives pour des temps nettement supérieurs. L'ensemencement de la surface et la comparaison des vitesses en surface et dans le cœur du matériau montre que les mouvements dans les deux zones (peau et cœur du matériau) sont alors décorréliés, ce qui implique que la gravité est le phénomène dominant aux temps longs, dans ce domaine d'épaisseur.

#### 4 Conclusion

Les visualisations d'expérience de séchage d'une solution polymère ont permis de mettre en évidence le développement de structures convectives en début de séchage et de donner une première analyse des mécanismes à l'origine de ces phénomènes. Des simulations numériques sont en cours pour analyser l'influence des différents paramètres (conditions aux limites et propriétés du fluide). Ceci est la première étape d'une analyse plus complète de l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors du séchage, où l'évolution des propriétés physicochimiques de la solution peut faire apparaître des phénomènes dominés successivement par la mécanique des fluides et la rhéologie du milieu : en effet, lorsque l'on poursuit le séchage, une instabilité de plissement a été observée pour certaines gammes d'épaisseur (Doumenc *et al.* (2004)).

#### Références

- P. Colinet, J.C. Legros and M.G. Velarde, *Nonlinear Dynamics of Surface-Tension-Driven Instabilities*, Wiley-VCH, Berlin (2001).
- F. Doumenc, B. Guerrier and C. Allain, *Surface Undulations Formed during Polymer Solution Drying*, Proc. 40th IUPAC Int. Symposium on Macromolecules, Paris, IUPAC, (2004).
- F. Doumenc, B. Guerrier and C. Allain, *Mutual diffusion coefficient and vapor-liquid equilibrium data for the system PIB/Toluene*, J. of Chem. and Eng. Data, 50, 983-988 (2005).
- F. Doumenc, C. Iorio, G. Toussaint, B. Scheid, B. Guerrier and C. Allain, *Proc 9<sup>ème</sup> Rencontre du Non-Linéaire*, Institut Henri Poincaré, Non-Linéaire Publications, Paris, 75-80 (2006).
- P.G. de Gennes, *Instabilities during the evaporation of a film: Non-glassy polymer + volatile solvent*, Eur. Phys. J. E, 6, 421-424 (2001).
- H. Mancini and D. Maza, *Pattern formation without heating in an evaporative convection experiment*, Europhysics Letters, 66 (6), 812-818 (2004).
- D. Merkt and M. Besthorn, *Bénard-Marangoni convection in a strongly evaporating fluid*, Physica D, 185, 196-208 (2003).
- C. Moussy, G. Lebon and J. Margerit, *Influence of evaporation on Bénard-Marangoni instability in a liquid-gas bilayer with a deformable interface*, Eur. Phys. J. B, 40, 327-335 (2004).