

Influence des Instabilités convectives sur l'état de surface final des films polymères fabriqués par procédé de séchage

Nourreddine BASSOU, Yahya RHARBI*

Laboratoire de Rhéologie, UMR 5520
Domaine Universitaire, B.P. 53
38041 Grenoble CEDEX 9.
Rharbi@ujf-grenoble.fr

Résumé :

La fabrication des films polymères par évaporation de solvant est importante dans plusieurs procédés industriels : revêtements, impression, nanotechnologie... En effet, certaines applications (revêtement automobile) exigent des films avec un état de planéité irréprochable. Souvent la fabrication des films polymères par séchage donne lieu à des surfaces plissées. Cela peut être dû à des instabilités d'origines : 1) mécaniques : dues à un séchage hétérogène volume/surface ; 2) hydrodynamiques : dues à la convection. Nous étudions, in situ, les mécanismes de formation des plissements de surface lors de la fabrication des films polymères en utilisant la micro PIV, la profilométrie et la rhéométrie. Nous avons relié la formation des plissements aux instabilités convectives.

Abstract :

Polymer film formation from drying of polymer solution is a very important process for many applications: coating, printing, nanotechnology. Some applications (automobile coatings) require films with high surface quality with a roughness in the range of the visible light wavelength. Often, drying polymer solutions yields corrugated surfaces. This corrugation can be due to: 1) mechanical instabilities due to buckling of dried free surface; 2) hydrodynamic instabilities. In this work we studied in situ the formation of corrugated surface and we related these mechanisms to hydrodynamic convective instabilities.

Mots-clefs :

films polymères ; séchage ; Bénard-Marangoni ; micro-PIV

1 Introduction

La fabrication des films polymères par procédé de séchage de solvant est largement exploitée dans plusieurs applications industrielles tels que les revêtements (architecturaux et automobiles), la nanotechnologie, l'impression.... Ces applications nécessitent des surfaces homogènes et lisses. Pour obtenir un aspect de surface brillant, particulièrement dans les revêtements automobiles, la surface doit être lisse avec une amplitude de rugosité inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Ceci n'est souvent pas facile à atteindre car le procédé de séchage s'accompagne d'autres phénomènes induisant des structurations de surface. On trouve dans la littérature quelques exemples de structurations induites par le séchage. R.D. Deegan et al. (2000) ont montré que le séchage de gouttes de suspension (latex ou café) est hétérogène, plus rapide sur les bords qu'au centre de la goutte, ce qui induit un flux du fluide du centre vers le bord et le dépôt de front solide sur les bords. Gorand et Al. (2003) ont décrit les plissements

de surface de film polyisobutylène (PIB) lors de l'évaporation du solvant (toluène). Ils ont relié les plissements à des instabilités mécaniques, résultantes de la formation d'une croûte de polymère à surface (L. Pauchard et Al. (2003)). P.G. de Gennes et Al (2001) a proposé une approche théorique pour décrire l'effet du gradient de tension superficielle sur l'apparition des instabilités convectives (Benard-Marangoni) et son rôle dans la formation des rugosités de surface. D'autres travaux de S. Sakurai et Al. (2003) ont relié le plissement de surface aux instabilités hydrodynamiques.

Dans le présent travail, nous avons étudié la fabrication de films polystyrène par évaporation du toluène. Nous avons suivi la formation des instabilités de plissement par micro-PIV depuis le dépôt des solutions polymères sur le substrat jusqu'au séchage complet des films. La morphologie de la surface des films secs a été obtenue en utilisant la profilométrie mécanique. Nous avons trouvé que les plissements de surface des films polymères sont la "signature" des instabilités convectives observées par la micro-PIV.

2 Matériel et techniques expérimentales.

Nous avons utilisé le polystyrène de poids moléculaire $M_w = 150\text{kg/mol}$ (Lacqrene[®], $d=1,05\text{ g/cm}^3$). La dissolution du polymère a été faite dans le toluène (Aldrich, $d=0,856\text{ g/cm}^3$). Des particules traceuses de carbonate de calcium CaCO_3 (OMYA) de taille moyenne $5\mu\text{m}$ et de densité 2.7g/cm^3 ont été utilisées pour les mesures de micro-PIV.

La visualisation des écoulements durant le séchage a été faite sous un microscope optique Leica DML avec un objectif 5 x. Cet agrandissement a procuré un champ de visualisation de $2.5 \times 2\text{ mm}$, ce qui a permis d'observer la forme de quelques cellules convectives ainsi qu'une nette visualisation des particules traceuses (CaCO_3). L'enregistrement des images est assuré par une caméra CCD (576×720 pixels) permettant d'obtenir 24 images par seconde. Les frontières des cellules convectives ont été visualisées in situ dans une configuration de visualisation microscopique dé-focalisée. Les solutions polymères sont déposées sur des lames de verre et laissées s'étaler sous leur propre poids pour former des gouttes de 3 à 4 cm de diamètre. Le séchage a été réalisé à l'air libre dans une chambre à température homogène de $22.5\text{ }^\circ\text{C}$.

La caractérisation morphologique des films après séchage a été menée moyennant un profilomètre mécanique SM7 (Someco) amélioré au laboratoire de Rhéologie. Ce profilomètre permet la mesure des profils avec une précision de $0.5\text{ }\mu\text{m}$ sur une portée de 16 mm. Il a été équipé d'une table micrométrique pour réaliser des profils 3D et d'un programme d'analyse quantitative des morphologies sur Matlab.

La caractérisation rhéométrique des solutions polymères a été effectuée avec un rhéomètre rotatif à contrainte imposée ARG2 de TA Instruments dans une configuration Plan-Plan. Ces tests ont été effectués dans une salle à température contrôlée à $22,5 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$.

3 Résultats et discussion.

La figure 1a présente un exemple de profil 3D d'un film polystyrène fabriqué par séchage d'une solution polymère de concentration massique 15%. Le séchage dans ces conditions génère souvent des surfaces rugueuses présentant une morphologie de cellules ordonnées en structure hexagonale avec une amplitude de rugosité de l'ordre de $30\mu\text{m}$ et une distance de corrélation de l'ordre de 4 mm (Fig. 1b). Ce profil englobe la zone du champ observé durant le séchage par micro-PIV (carré en noir). Une questions se posent ici : est ce que cette rugosité est le résultat d'instabilités mécaniques ou hydrodynamiques ? L. Pauchard et Al. (2003) ont suggéré que les plissements peuvent être dus à la formation d'une croûte concentrée en polymères à la surface suivie du flambage de cette croûte à la fin du séchage. On remarque dans le présent travail que les rugosités de surface sont toujours précédées par des instabilités convectives. Afin de mieux comprendre le mode de formation des plis, nous avons suivi les instabilités convectives tout le long du procédé de séchage.

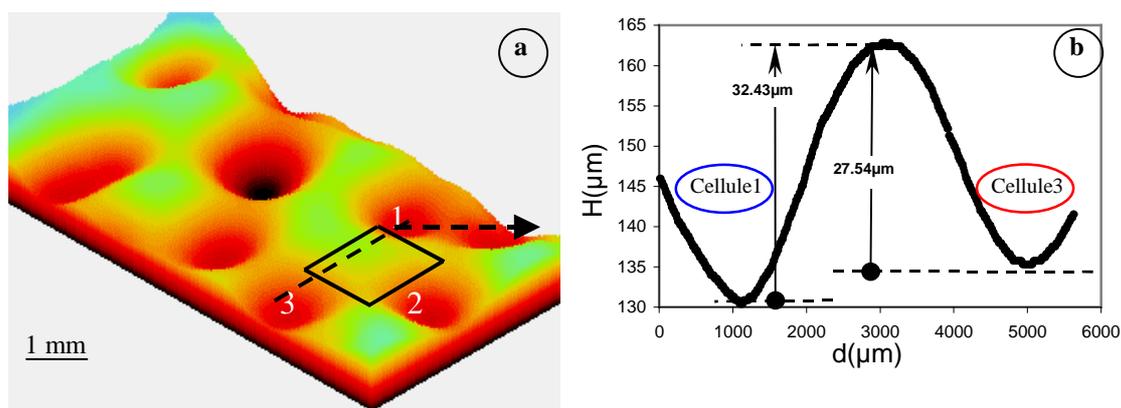


FIG. 1 – a) Profil 3D d'un film polystyrène préparé par évaporation de toluène. La zone limitée par le carré a été observée par micro-PIV. b) Profil 2D du film polystyrène entre les cellules 1 et 3.

Les frontières entre cellules convectives ont été visualisées par microscopie en mode dé-focalisé. Les cellules convectives apparaissent dès les premiers instants du dépôt de la solution sur le substrat (FIG. 2) et changent de forme et de taille durant les premières 400-600 secondes de séchage. Au fur et à mesure qu'elles grandissent, les plus petites cellules disparaissent au profit des plus proches grandes voisines puis conservent presque la même forme au-delà de 600 secondes. Il est difficile d'envisager qu'il s'agit des instabilités de type Rayleigh Bénard comme moteur des convections dans des films aussi fins ($\sim 1\text{mm}$) puisque le nombre de Rayleigh critique $Ra_c \ll 1700$. Ces instabilités sont probablement de type Bénard-Marangoni. Deux moteurs de ces instabilités sont envisageables : 1) Un gradient de tension superficielle dû à un gradient de température résultant du refroidissement à de la surface lors du séchage. 2) un gradient de tension superficielle dû à un gradient de concentration résultant du séchage. L'analyse des instabilités sera discutée en détails ultérieurement.

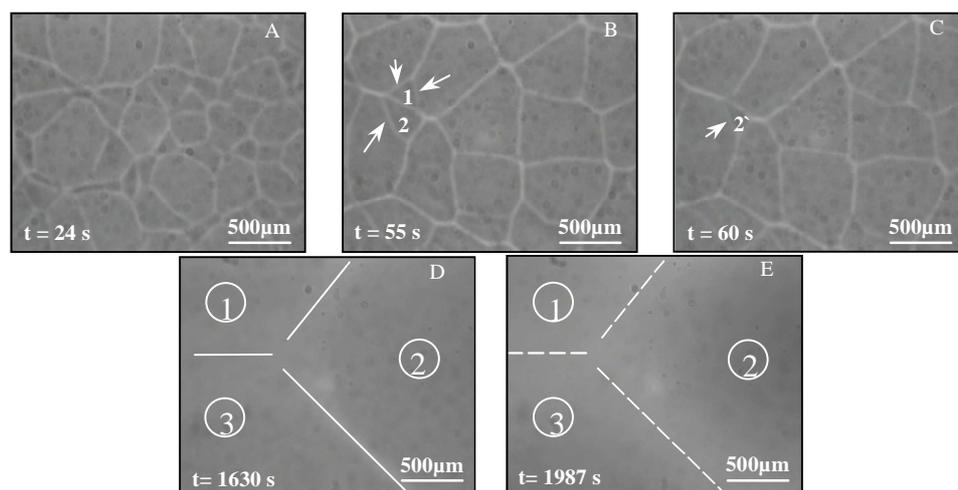


FIG. 2 - Evolution temporelle des formes géométriques des cellules convectives au cours du séchage de la solution polystyrène dans le toluène (15% en masse)

Les mouvements des particules sont suivis en focalisant l'optique du microscope sur le plan intermédiaire du film afin de visualiser à la fois les particules de la surface libre et du fond. La figure 3 représente les lignes de déplacement des particules tresseuses (CaCO_3) générée par addition de dix secondes d'images consécutives. Les particules montent au milieu des cellules convectives vers la surface libre du film, se déplacent vers les frontières des cellules puis redescendent au fond du film près des frontières. Les particules situées sur les frontières sont immobiles durant toute la période du séchage.

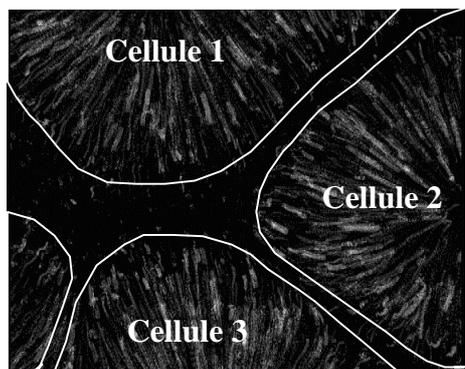


FIG. 3 – Trajectoires des particules dans les cellules obtenues par addition de 10 secondes d'images.

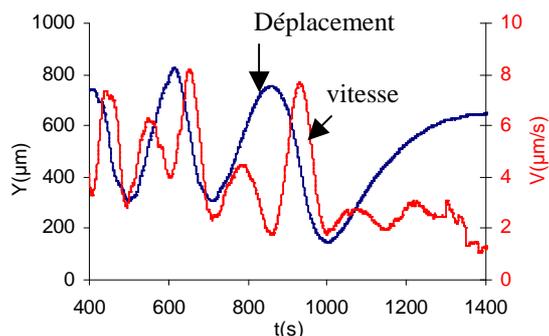


FIG 4 - Trajectoire et vitesse d'une particule en fonction du temps de séchage.

La figure 4 présente la trajectoire d'une particule et sa vitesse durant le processus de séchage. La particule effectue plusieurs révolutions avant de se figer après 25 minutes de séchage. La figure 5a présente un recueil statistique des vitesses au fond et en surface libre du film polymère pour l'intervalle temporel 305-450 s. Elle montre que l'écoulement est plus rapide à la surface libre qu'au fond du film. Nous avons fait le même calcul pour plusieurs intervalles temporels afin de tracer la courbe représentant la variation des vitesses de déplacement en fonction du temps de séchage. Durant tout le processus de séchage, les vitesses surfaciques sont supérieures à celles du fond (FIG. 4 et FIG. 5b). Les vitesses moyennes du fond ne changent pas durant les premières 1500 s de séchage alors que la vitesse en surface libre diminue continuellement jusqu'à l'arrêt complet (FIG 5b). La viscosité moyenne de la solution 15% en PS augmente au cours du séchage de 0,15 Pa.s à $t = 0$ min jusqu'à environ 0,5 Pa.s à 20 min. L'augmentation de la viscosité moyenne durant le séchage provoque une résistance aux forces d'entraînement générées par les instabilités convectives induisant ainsi un ralentissement des flux.

Nous avons étudié la cinétique de formation des frontières (zones immobiles) entre les cellules convectives en se basant sur les images obtenues par addition d'images (FIG. 3). La (figure 6a) représente la variation de la largeur de frontière séparant la cellule 1 et 3 L_{1-3} en fonction du temps de séchage. Trois étapes caractéristiques sont distinguées :

1) dans la première étape (0-680s), nous constatons une augmentation rapide des largeurs des frontières en fonction du temps pour atteindre $L_{1-3} \approx 500\mu\text{m}$ ce qui correspond à une vitesse de formation des frontières de $0,735 \mu\text{m/s}$.

2) entre 680 et 1680 s, la distance entre cellules évolue lentement de $0,183 \mu\text{m/s}$.

3) au delà de 1680 s, la vitesse d'immobilisation de l'écoulement dans les frontières s'accélère pour atteindre $3,43 \mu\text{m/s}$.

La taille des cellules convectives devrait diminuer avec la diminution de l'épaisseur des films lors du séchage (S. Sakurai et al. (2002)). Ceci n'est pas le cas ici; bien que l'épaisseur du

film diminue de 6 fois durant le séchage, la taille des cellules n'a pas diminué. Ces données seront utiles pour comprendre la nature et le moteur de ces instabilités.

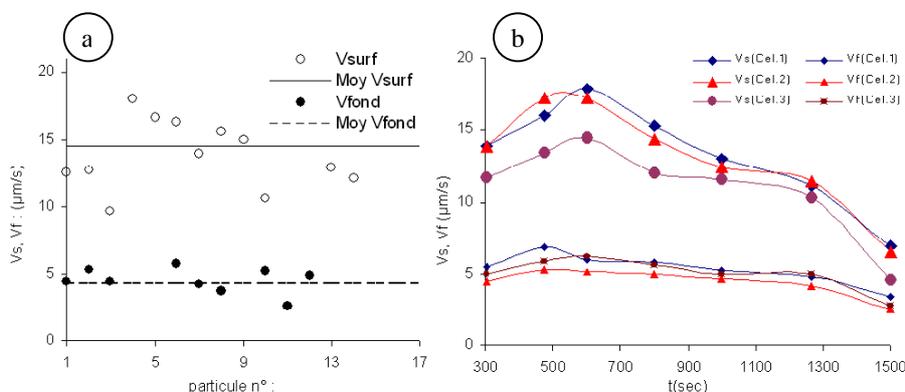


FIG. 5 – a) Vitesses de surface V_s et du fond V_f , calculées entre 305s et 450 s après le début du séchage d'une solution polystyrène à 15 % en masse dans le toluène.
b) Evolution des vitesses de la surface libre et du fond du film durant le séchage.

3.1- Effet des cellules convectives sur l'état de surface final des films polystyrène.

Nous avons visualisé la morphologie de surface de la zone du film sec correspondant aux mêmes zones observées par microPIV. Dans la figure 6b, on a choisi de comparer le profil de rugosité à la largeur des zones immobiles entre cellules 1 et 3 (FIG. 6a). La largeur des zones immobiles dans l'étape II (avant 1680s sur la figure 6a), correspond à environ 15% de la longueur caractéristique du plissement (4mm). Durant toute cette étape, la zone immobile augmente légèrement avec le temps de séchage. Au-delà de 1680 s et jusqu'à la fin du séchage (~2000 s), la largeur des zones immobiles augmente rapidement jusqu'à atteindre la taille de la cellule (étape III de la figure 6a). Ces résultats suggèrent que la majeure partie des amplitudes représentatives de l'irrégularité de surface du film sec est formée durant l'étape III ($t > 1680$ s). En effet, durant cette étape de formation des frontières, plus de 85% de l'amplitude de frontière s'immobilise. Ceci permet de conclure que l'immobilisation des mouvements lors du séchage se déroule de manière hétérogène. Les frontières des cellules convectives sèchent bien avant leurs milieux, ce qui peut entraîner des inhomogénéités mésoscopiques des propriétés physiques du film polymère. Lors du processus de séchage, les flux convectifs entraînent le mélange solvant/polymère du fond du film (riche en solvant) vers la surface libre. Le solvant s'évapore au cours du déplacement du solvant/polymère vers les frontières, laissant derrière de plus en plus le polymère en s'approchant de la frontière.

Il est aussi possible que le séchage soit hétérogène, plus rapide près des frontières des cellules qu'à leurs centres, ce qui entraîne un flux de diffusion supplémentaire du solvant du centre vers les frontières en plus du flux convectif. Ce mécanisme peut aussi expliquer le cumul du polymère sur les frontières ainsi que la différence entre les vitesses de surface et du fond. Ce phénomène est bien connu et peut être observé lors du séchage d'une goutte près des lignes de contact avec le substrat (Deegan et al. (2000)).

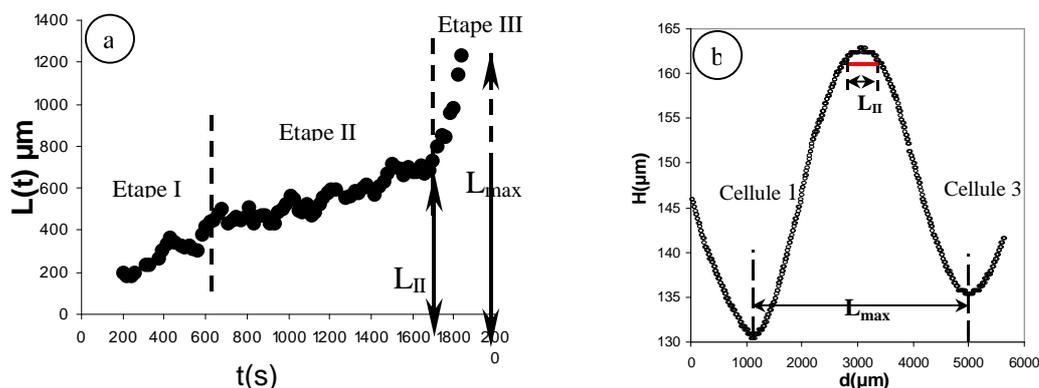


FIG . 6- a) Evolution de la largeur de la zone immobile entre les cellules en fonction du temps de séchage. b) profil 2D du film polystyrène après séchage. Le profil est pris sur une ligne traversant la zone immobile étudiée par micro-PIV.

4 Conclusion

Nous avons étudié l'effet des instabilités convectives sur l'apparition des plissements de surface durant la fabrication des films polystyrène par procédé de séchage. Il apparaît que ces cellules convectives sont la cause directe donnant naissance aux plissements de surface. La cinétique de création des plissements est caractérisée par trois étapes où les écoulements convectifs ne cessent qu'à la fin de la troisième étape.

Bibliographie:

- Y. Gorand, F. Domenc, B. Guerrier, C. Allain, *Surface instabilities during the drying of plane polymer films*, Rhéologie, Vol.3 22-29 (2003).
- R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F Duppon, G. Huber, S.R. Nagel, T. A. Witten, *Contact line deposits in an evaporating drop*, Physical Review E, Volume 62, Nimber 1. (2000).
- L. Pauchard, C. Allain, *Mechanical instability induced by complex liquid desiccation*, C.R. Physique 4, 231-239 (2003).
- P.G. de Gennes, *Instabilities during evaporation of a film : Non-glassy polymer + volatile solvent*, EUR. Phys. J. E 6, 421-424 (2001).
- S. Sakurai, C. Furukawa, A. Okutsu, A. Miyoshi, 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, 3359-3364, (2002).