

# Caractérisation expérimentale des instabilités induites par évaporation de solvant dans une solution polymère

Doumenc Frédéric<sup>1</sup>, Iorio Carlo<sup>2</sup>, Toussaint Guillaume<sup>1</sup>, Scheid Benoît<sup>2</sup>, Guerrier Béatrice<sup>1</sup>, & Allain Catherine<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire FAST, UMR 7608 (Univ. Paris 6 et Paris 11, CNRS), Bât. 502, Campus Universitaire, 91405 Orsay, France

<sup>2</sup> Chimie-physique E.P.- Microgravity Research Center, Campus du Solbosch, Bât. U, CP165/62, avenue F.D. Roosevelt 50, 1050 Bruxelles, Belgique

doumenc@fast.u-psud.fr

**Résumé.** Lors du séchage d'une solution polymère/solvant, l'évaporation du solvant à l'interface solution/air induit un enrichissement en polymère et une diminution de la température en surface. Selon les caractéristiques physicochimiques de la solution, cette configuration peut être hydrodynamiquement instable. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à un système modèle constitué d'un seul polymère et d'un seul solvant: Polyisobutylène/Toluène. Le système choisi présente des variations de masse volumique et de tension de surface, avec la température comme avec la concentration, qui conduisent à une configuration instable lors de l'évaporation. Nous présentons une étude expérimentale des structures convectives observées dans la première phase du séchage, lorsque le flux d'évaporation est important. Les visualisations ont été réalisées en vue de dessus, soit par caméra infrarouge, soit par caméra vidéo après ensemencement de la solution par des particules d'iriodine. Des expériences ont été réalisées pour une épaisseur initiale de la solution variant entre 1 et 13 mm. Les résultats obtenus montrent une évolution entre des cellules de type hexagonale pour les faibles épaisseurs et des structures plus complexes (mélange rouleaux-cellules) à plus grande épaisseur. Nous avons observé que la taille caractéristique des cellules varie linéairement avec l'épaisseur initiale pour les petites épaisseurs initiales alors qu'une saturation est observée à plus grandes épaisseurs.

**Abstract.** When drying a polymer/solvent solution, solvent evaporation induces an increasing of polymer concentration and a decreasing of the temperature at the interface. Depending of the physicochemical properties of the solution, this configuration may be hydrodynamically instable. In this study a model system with one polymer and one solvent is considered: Polyisobutylene/Toluene. This system shows density and surface tension variations, with the temperature as well as with the concentration, that leads to an unstable configuration during evaporation. Experimental results of convective patterns at the beginning of the drying, when evaporation flux is important, are presented. Visualizations correspond to top views of the solution surface, with an infrared camera or a video camera using iriodine particles as a tracer. Initial solution thickness was varied from 1 to 13mm. Results show a change from hexagonal cells for small thicknesses to more complex patterns (mixture of rolls and cells) for greater thicknesses. Cells characteristic size grows linearly with the initial thickness for small thicknesses, while a saturation is observed for greater thicknesses.

## 1 Introduction

Les instabilités induites par l'évaporation d'un liquide interviennent dans de nombreuses applications, en particulier pour les dépôts et revêtements obtenus par séchage d'une solution. L'analyse des phénomènes hydrodynamiques en jeu est complexe. L'une des caractéristiques de ce problème est la nature de la condition à la limite à l'interface liquide/gaz: contrairement à la configuration classique des expériences en convection naturelle, la condition limite n'est pas imposée mais résulte du phénomène d'évaporation et est donc couplée avec le milieu extérieur. C'est en effet l'évaporation elle-même qui induit une baisse de température en surface (et une baisse de la concentration du solvant s'il s'agit d'une solution). Dans le cas le plus général, l'instabilité se produira sur un état de base transitoire, en ce sens que l'épaisseur du milieu, le gradient de température dans le liquide (et le gradient de concentration dans le cas d'une solution) évoluent au cours de l'expérience. Cette configuration expérimentale présente donc une grande richesse du point de vue des instabilités hydrodynamiques et des travaux tant expérimentaux que théoriques sont développés à l'heure actuelle sur cette thématique, dans le cas de fluides simples

ou de solutions [1–7]. Notons que selon les propriétés du milieu, les instabilités peuvent être induites par la gravité et/ou la tension superficielle. De même, dans le cas des solutions, convection thermique et/ou solutale sont en jeu. Nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'évaporation d'une solution polymère/solvant à température ambiante. La convection naturelle qui se développe au démarrage du séchage, lorsque la viscosité de la solution est suffisamment faible, a été mise en évidence par des observations par caméra vidéo et caméra IR. Des résultats sur l'influence de l'épaisseur initiale de la solution sont présentés.

## 2 Système modèle: PIB/Toluène

Le système modèle utilisé est une solution mono-polymère/mono-solvant de Polyisobutylène(PIB)/toluène. Le Polyisobutylène provient de Sigma-Aldrich, avec  $M_w = 5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et un indice de polydispersité de 2.5. Le Toluène provient de Prolabo (qualité Chromatographique, pureté 99.9 %). 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 caractéristiques 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 et de la viscosité sont caractéristiques des solutions polymères. Activité et coefficient de diffusion mutuelle ont été obtenus par expériences de gravimétrie en atmosphère contrôlée [8,9]. 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). La concentration initiale utilisée dans les expériences (fraction massique initiale en polymère = 5%) correspond au régime semi-dilué. Dans ce régime la viscosité augmente avec la concentration en polymère selon une loi de puissance dont l'exposant est de l'ordre de 3.5. 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 de 10% [10]. Par comparaison, la viscosité du toluène pur est de 0.55 mPa.s. La diffusivité thermique de la solution initiale, proche de celle du toluène, est de l'ordre de  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , ce qui conduit pour les expériences réalisées à des nombres de Prandtl élevés:  $Pr_{initial} \simeq 250$ . Le nombre de Schmidt est 1000 fois plus grand, 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 en verre de diamètre 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 placée autour de la coupelle de façon à limiter l'impact de l'air sur celle-ci. L'épaisseur initiale de la solution varie entre 1 et 13mm selon les expériences. La masse est relevée tout au long de l'expérience et le flux d'évaporation du solvant est obtenue 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 qui caractérisent le transfert dans l'air au dessus de la surface libre. Le coefficient d'échange massique  $h_m$  est de l'ordre de  $3 \text{ mm}/\text{s}$  et le coefficient d'échange thermique  $h_{th}$  de l'ordre de  $25 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ , ce qui conduit à un nombre de Biot thermique de l'ordre de  $Bi_{th} = 180 \times l$  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 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.

L'observation des structures convectives est obtenue en utilisant deux types de caméra placées à la verticale à environ 1m au dessus de la coupelle. Pour les visualisations par video, la solution est initialement ensemencée de particules d'iriodine pour visualiser la structure de l'écoulement à la surface. La visualisation du champ de température en surface a été réalisée par une caméra IR (+ quelques mots sur caractéristiques de la caméra...??).

## 4 Résultats

### 4.1 Cinétiques

Compte tenu de la configuration expérimentale et des propriétés physicochimiques de la solution, la cinétique de séchage est caractérisée par la succession de plusieurs phases que l'on peut qualitativement décrire en utilisant un modèle diffusif des transferts dans la solution [11]. Un exemple de cinétiques expérimentales est donné en Fig. 1 pour une épaisseur initiale de 4 mm (exp1) et 8.7 mm (exp2).

Dans le cas de l'expérience 1 (épaisseur initiale=4mm), la cinétique est similaire à celle de l'évaporation de solvant pur jusqu'à  $t \simeq 8000s$ . En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, l'activité est proche de 1 tant que la fraction volumique en surface reste supérieure à environ 0.4. On observe tout d'abord une baisse de flux correspondant au régime transitoire thermique et dont la durée est caractérisé par la constante de temps thermique du système "coupelle + solution" (environ 1000s). Ce transitoire est ensuite suivi d'une période où le flux d'évaporation est important et varie peu (température et flux seraient constants dans une expérience de solvant pur). Dans un deuxième temps, on observe une diminution importante du flux ( $8000 < t < 13000s$ ), correspondant à la période où la teneur en solvant devient faible dans toute l'épaisseur (i.e. la perturbation atteint le fond de la coupelle). La température réaugmente jusqu'à atteindre une valeur très proche de la température ambiante. Suit enfin un dernier régime lent ( $t > 13000s$ ) contrôlé par le coefficient de diffusion massique qui est très faible pour ce domaine de concentration (cf. caractérisation du système).

Dans le cas de l'expérience 2 correspondant à une épaisseur initiale plus grande, la cinétique est plus complexe: en effet, la concentration en surface atteint des valeurs faibles correspondant à une baisse d'activité alors que la concentration au coeur reste importante. On observe alors une décroissance lente du flux jusqu'à  $t=25000s$ , suivie ensuite comme dans l'expérience 1 d'une décroissance importante du flux liée à une baisse générale de teneur en solvant dans tout le film. La chute se produit ici pour  $25000 < t < 35000s$ .

Nous nous intéressons dans la suite à la première phase du séchage pendant laquelle sont observées les cellules convectives. Notons que d'autres types d'instabilités du type plissement (ou fractures dans les systèmes vitreux) ont été observées lors de la chute du flux [12], mais elles ne seront pas abordées ici.

### 4.2 Instabilités hydrodynamiques

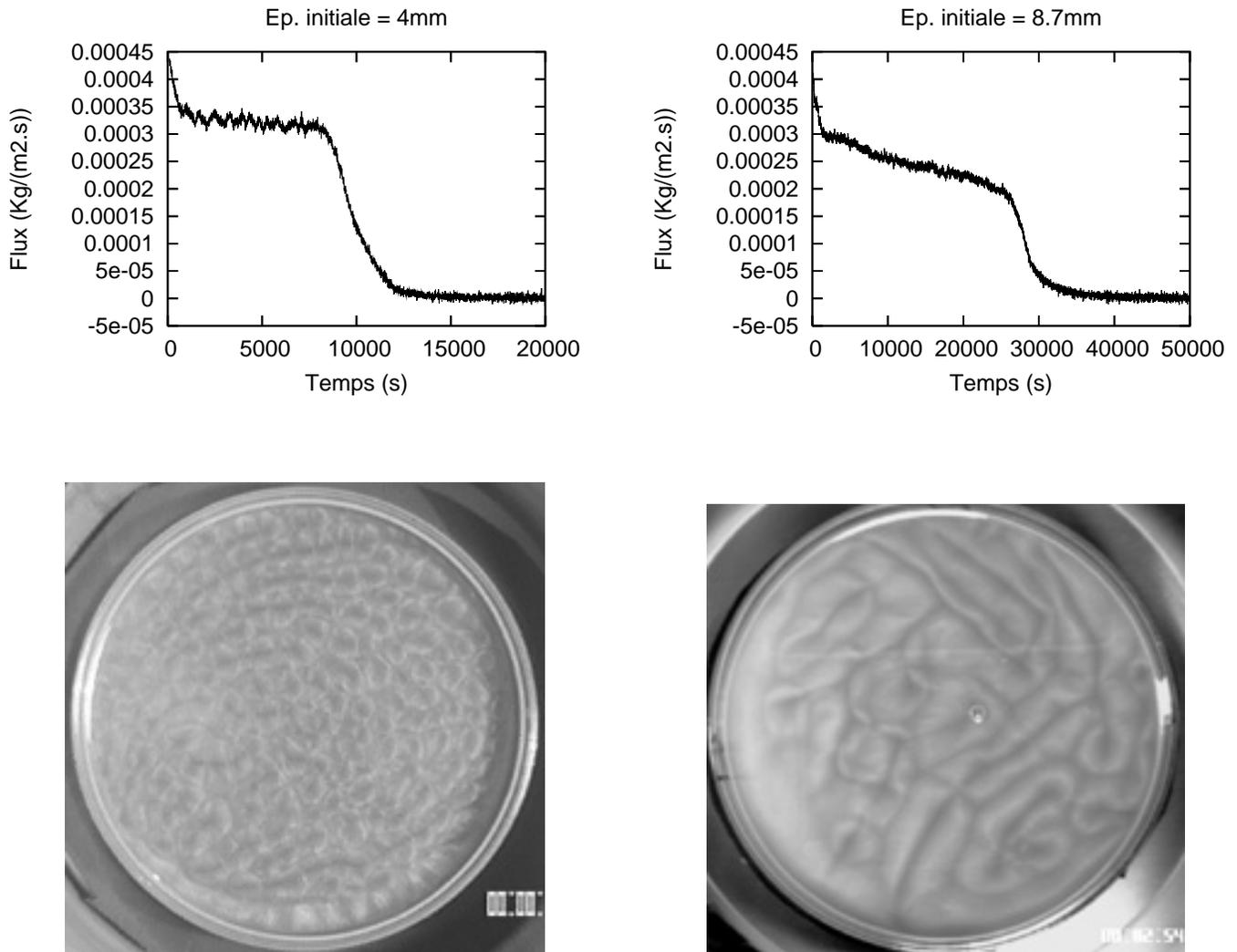
Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en faisant varier l'épaisseur initiale de la solution. Un exemple des instabilités observées est donné en Fig. 1 pour les expériences 1 et 2. Les résultats obtenus montrent un changement de comportement selon l'épaisseur initiale: pour des épaisseurs initiales faibles (inférieures à 4mm), les structures observées sont de type cellules hexagonales. A plus fortes épaisseurs un comportement de type rouleaux ou mélange de type cellules/rouleaux est observé. La taille caractéristique moyenne de ces structures a été évaluée en déterminant la distance entre centres de cellules voisines ou la distance entre centres de deux rouleaux adjacents. Les résultats obtenus sont reportés en Fig. 2. Ce graphique a été construit en utilisant les observations correspondant aux premières minutes du séchage, lorsque la surface entière est envahie par les structures convectives régulières. La taille des cellules augmente proportionnellement à l'épaisseur initiale dans le premier régime de cellules hexagonales, 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 est peut-être due à un effet de taille finie, le rapport de forme épaisseur/diamètre devenant de l'ordre de 0.1. Les observations par caméra infrarouge montrent la même topologie de structures. Le gradient de température à la surface entre points chauds et froids d'une même cellule, évalué par les observations en caméra IR, est de l'ordre de  $2^{\circ}C$ .

La réalisation d'expériences complémentaires pour déterminer l'origine de ces mécanismes d'instabilités hydrodynamiques est en cours. En effet le système choisi présente des variations de masse volumique et de tension de surface, avec la température comme avec la concentration, qui peuvent conduire à une configuration instable lors de l'évaporation: La masse volumique et la tension de surface du polymère sont plus importantes que celles du solvant. De même masse volumique et tension de surface augmentent quand la température diminue. En contrepartie la variation fortement non linéaire de la viscosité lorsque la concentration en polymère augmente inhibe la convection dans les zones concentrées en polymères. Une majoration des nombres de Rayleigh et Marangoni en début d'expérience, en considérant l'épaisseur totale et un gradient thermique de quelques degrés conduit aux ordres de grandeur suivant:  $Ra_{th} \simeq 10^{10} \times l^3$  et  $Ma_{th} = 10^5 \times l$  ( $l$  en m). Le domaine des épaisseurs explorées conduit donc à des valeurs de Rayleigh et Marangoni proches des seuils d'instabilité obtenus dans des expériences de convection naturelle. Les nombres de Rayleigh et Marangoni solutaux sont plus importants. Ceci n'est cependant à prendre qu'à titre indicatif, la détermination de seuils nécessitant des études théoriques et numériques plus poussées pour tenir compte des spécificités de la configuration étudiée (en particulier de la condition aux limites à la surface).

## 5 Conclusion

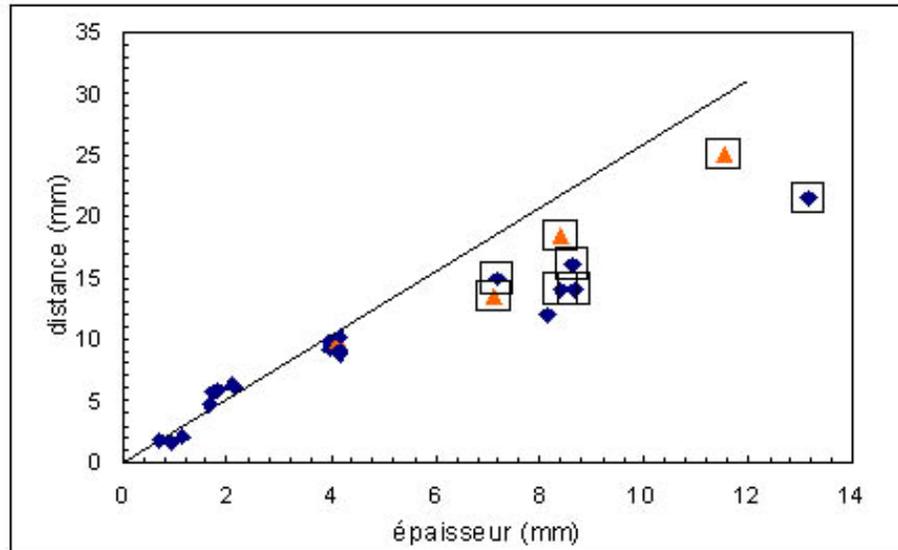
Les visualisations de l'écoulement interne et de la température de surface d'une solution de PIB/Toluene en cours d'évaporation ont permis de mettre en évidence le développement de structures convectives en début de séchage. Des simulations numériques sont en cours, en considérant dans un premier temps uniquement le problème thermique (collaboration avec S.Xin, LIMSI). 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 l'hydrodynamique et la mécanique.



**Fig. 1** – Cinétiques de séchage et cellules convectives pour deux expériences d'épaisseurs initiales 4mm (*exp1*, colonne de gauche) et 8.7mm (*exp2*, colonne de droite). Les photos ont été prises respectivement 37s (*exp1*) et 174s (*exp2*) après le versement de la solution

## Références

1. D. MERKT AND M. BESTEHORN, Bénard-Marangoni convection in a strongly evaporating fluid, *Physica D*, **185**, 196-208 (2003).
2. P. COLINET, J.C. LEGROS AND M.G. VELARDE, *Nonlinear Dynamics of Surface-Tension-Driven Instabilities*, Wiley-VCH, Berlin (2001).
3. 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).
4. H. MANCINI AND D. MAZA, Pattern formation without heating in an evaporative convection experiment, *Europhysics Letters*, **66** (6), 812-818 (2004).
5. P.G. DE GENNES, Instabilities during the evaporation of a film: Non-glassy polymer + volatile solvent, *Eur. Phys. J. E*, **6**, 421-424 (2001).



**Fig. 2** — Taille caractéristique des structures observées en début de séchage en fonction de l'épaisseur initiale. Les points entourés d'un carré correspondent à l'observation de cellules et rouleaux. Les losanges noirs correspondent à des visualisations par caméra vidéo et les triangles gris à des visualisations simultanées par caméra vidéo et caméra IR

6. S. SAKURAI, K. TANAKA AND S. NOMURA, Two-dimensional undulation pattern on free surface of polymer film cast from solution, *Polymer Communications*, **34**, 1089-1092 (1993).
7. 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**, 3359-3364 (2002).
8. F. DOUMENC, B. GUERRIER AND C. ALLAIN, Coupling between mass diffusion and film temperature evolution in gravimetric experiments, *Polymer*, **46**, 3708-3719 (2005).
9. F. DOUMENC, B. GUERRIER AND C. ALLAIN, Mutual diffusion coefficient and vapor-liquid equilibrium data for the system PIB/Toluene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **50**, 983-988 (2005).
10. Y. GORAND, F. DOUMENC, B. GUERRIER AND C. ALLAIN, Instabilités de plissement lors du séchage de films polymères plans, *Rhéologie*, **3**, 22-29 (2003).
11. B. GUERRIER, C. BOUCHARD, C. ALLAIN AND C. BÉNARD, Drying Kinetics of Polymer Films, *AIChE Journal*, **44**, 791-798 (1998).
12. F. DOUMENC, B. GUERRIER AND C. ALLAIN, Surface Undulations Formed during Polymer Solution Drying, *Proc. 40th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Paris, IUPAC*, (2004).