

Dynamique du mouillage et du séchage d'une goutte d'eau sur un film de polymère hydrosoluble

Astrid Tay

▶ **To cite this version:**

Astrid Tay. Dynamique du mouillage et du séchage d'une goutte d'eau sur un film de polymère hydrosoluble. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT : . pastel-00575960

HAL Id: pastel-00575960

https://pastel.hal.science/pastel-00575960

Submitted on 11 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI

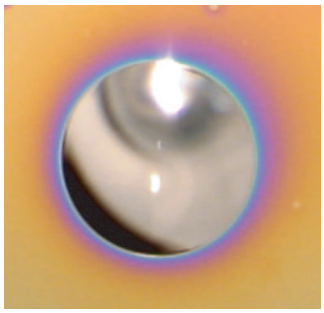
Spécialité :
Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par
Astrid TAY

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

Dynamique du mouillage et du séchage d'une goutte d'eau sur un film de polymère hydrosoluble



Soutenue le 27/11/2009 devant un jury composé de :

M. Axel BUGUIN	Présidednt du Jury
M. Ludovic PAUCHARD	Rapporteur
Mme Catherine QUILLIET	Rapporteur
M. François LEQUEUX	Directeur de thèse
M. Denis BENDEJACQ	Invité
M. Laurent LIMAT	Invité
Mme Cécile MONTEUX	Invitée - Co-directrice de thèse

Table des matières

Introduction : Vers une surface plus propre que propre **7**

1 Généralités sur le séchage, le mouillage et l'hydratation des polymères **9**

1.1 Généralités sur les polymères en solution 9

1.1.1 Cas général 9

1.1.2 Le cas des polyélectrolytes 16

1.1.3 Le cas des polyzwitterions 19

CQFR (Ce Qu'il Faut Retenir) 20

1.2 Mouillage 20

1.2.1 Mouillage thermodynamique 20

1.2.2 Mouillage dynamique 22

1.2.3 Mouillage non volatil des brosses de polymère et gels 23

1.3 Mouillage en présence d'évaporation 26

1.3.1 Séchage/Evaporation 26

1.3.2 Mouillage sans soluté en présence d'évaporation 29

1.3.3 Mouillage évaporatif avec soluté dans la goutte 30

CQFR 34

1.4 Conclusion 34

2 Préparations des échantillons et techniques utilisées **35**

2.1 Matériaux utilisés 35

2.2 Caractérisation des matières premières 36

2.2.1 Pureté des polymères 36

2.2.2 Température de transition vitreuse 36

2.2.3 Fraction de solvant au passage de la transition vitreuse 37

2.2.4 Coefficient de diffusion solvant/polymère 38

2.3 Préparation des échantillons et caractérisation 39

2.3.1 Préparation 39

2.3.2 Caractérisation des films de polymère par ellipsométrie 39

2.4 Description des expériences 40

2.4.1 Conditions expérimentales 40

2.4.2 Expérience de goutte étalée 41

2.4.3 Expérience de goutte poussée 41

2.4.4 Méthode optique 42

3 Dynamique du mouillage et du séchage : résultats expérimentaux 45
3.1 Expérience de goutte séchée puis regonflée [56] . . . 45
3.2 Polymère neutre . . . 48
3.2.1 Effet de l'épaisseur . . . 48
3.2.2 Effet de la masse moléculaire du PDMA . . . 50
3.2.3 Figures de séchage . . . 51
CQFR . . . 53
3.3 Polyélectrolyte fort . . . 53
3.3.1 Choix des conditions expérimentales . . . 53
3.3.2 PDMA vs PDADMAC . . . 54
3.3.3 Effet de l'ajout de sel . . . 56
3.3.4 Reculée et figures de séchage . . . 57
CQFR . . . 60
3.4 Polyzwitterion . . . 61
3.4.1 Polyzwitterion vs PDADMAC vs PDMA . . . 61
3.4.2 Effet de l'épaisseur . . . 61
3.4.3 Effet du sel . . . 62
3.4.4 Reculée et figures de séchage . . . 64
CQFR . . . 65

4 Discussion préliminaire : Les transferts entre la goutte et le film de polymère 67
4.1 Introduction : quels transferts envisager ? . . . 67
4.2 La dissolution du polymère . . . 68
4.3 Le transfert en phase gazeuse : un transfert rapide . . . 68
4.3.1 Une première expérience simple . . . 68
4.3.2 Quantification du transfert par ellipsométrie . . . 69
4.3.3 L'influence de l'épaisseur . . . 69
4.4 Les transferts par la phase liquide : des transferts plus lents . . . 73
4.4.1 Transfert dans le glycérol . . . 73
4.4.2 Transfert dans l'eau . . . 74
CQFR . . . 78

5 Dynamique du mouillage et du séchage : Discussion 79
5.1 Rappels et introduction . . . 79
5.2 Vitesse élevée de la ligne de contact : Préhydratation du film de polymère par l'eau en phase vapeur . . . 81
CQFR . . . 88
5.3 Vitesse intermédiaire : Dissolution du polymère dans la goutte . . . 88
CQFR . . . 93
5.4 Faible vitesse : Diffusion de l'eau de la phase liquide dans le film de polymère . . . 93
CQFR . . . 98
5.5 Transition vers les vitesses négatives : Rayon maximal de la goutte et effets de sel 99
5.6 Vitesse négative : Figures de séchage et effet de pompe osmotique . . . 101
5.6.1 Un problème complexe non totalement résolu . . . 101

5.6.2 Rappels des résultats 103
5.6.3 Discussion 104
CQFR 109

Conclusion **111**

A Ellipsométrie **113**

B Résonance Magnétique Nucléaire **117**

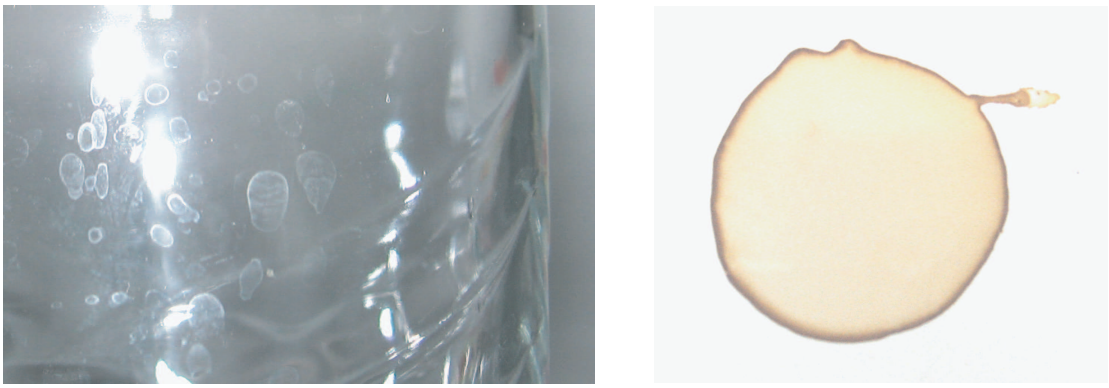
C Expression du profil de concentration d'eau dans la phase vapeur **121**

D Solution numérique $\phi_s(U)$ **123**

E Epaisseur de dépôt d'un soluté en régime de reculée de la ligne de contact **127**
E.1 Approche 1 : Bilan de matière 127
E.2 Approche 2 : Modèle hydrodynamique simple [38] 129
E.3 Conclusion 130

Introduction : Vers une surface plus propre que propre

Nettoyer une surface est souvent une corvée de notre quotidien à la fois désagréable et délicate. En effet, la moindre goutte d'eau dure ou contenant des saletés va laisser des traces très visibles. C'est par exemple le cas pour un verre ou encore sa voiture que l'on vient de laver sans sécher au chiffon. Ces traces ont la particularité d'être sombres à l'extérieur et claires à l'intérieur, comme le montrent les photos de la figure 1.



(a) (b)

FIGURE 1 – *(a) Traces après lavage d'un verre sans le sécher au torchon. (b) Tache de café séché.*

Ces taches sont la conséquence du couplage entre deux phénomènes : le piégeage de la ligne de contact et la vitesse d'évaporation très importante à cette dernière.

Afin d'éliminer ces traces, il y a deux stratégies. La première concerne l'évaporation, en rendant la surface superhydrophobe, les gouttes glissent et sont évacuées : l'évaporation n'entre plus en jeu. Cependant, cette surface est sensible aux taches de corps gras. La deuxième stratégie se concentre sur la ligne de contact : en rendant la surface superhydrophile, les gouttes d'eau s'étalent très loin, on évite ainsi le piégeage de la ligne de contact. C'est cette deuxième approche qui nous intéresse.

Il existe deux voies pour hydrophiliser un substrat, la première consiste à fonctionnaliser la surface de façon permanente (couche hydrophile liée de façon covalente au substrat) tandis que la seconde consiste à déposer une couche de polymère hydrophile sur le substrat. La première technique permet d'avoir un traitement de longue durée, toutefois, une fois usée, la surface doit être totalement changée. Cette méthode représente un investissement sur le long terme. En revanche, la deuxième technique permet de ne pas changer le substrat et de le traiter manuellement (spray,

déposition à l'aide d'un pinceau, etc.) dès que le besoin s'en ressent. C'est l'approche choisie par Rhodia. Dans ce cadre, notre travail à consisté à identifier et comprendre les mécanismes d'étalement d'une goutte sur un film de polymère hydrophile afin d'optimiser les formulations des détergents.

Lorsque le polymère est simplement déposé, il peut se dissoudre dans la goutte, ceci complique la compréhension du mouillage, c'est par ailleurs une des raisons pour lesquelles les études de mouillage de substrats hydrophilisés se font sur traitements de surface covalents. Cependant, le mouillage de brosses (polymères greffés sur la surface) hydrophiles se décrit par une physique différente de celles de chaînes libres en solution. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler sur le système réel (et d'intérêt pour Rhodia) de chaînes de polymère déposées et de tenir compte de la dissolution dans notre étude.

Nous avons cherché à identifier les mécanismes d'avancée et de reculée de la ligne de contact d'une goutte d'eau posée sur un film de polymère hydrophile en faisant varier la nature du polymère, sa masse molaire et l'épaisseur du film.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude bibliographique permettant de mieux appréhender, de façon générale, les concepts théoriques de base sous-tendant ce travail.

Expérimentalement, nous avons observé l'étalement naturel ou forcé et le séchage d'une goutte d'eau sur un film de polymère déposé sur un disque de silicium. Nous avons varié la nature du polymère hydrophile, sa masse molaire ainsi que l'épaisseur du film sur lequel une goutte d'eau pure ou une goutte d'eau salée s'étale ou sèche. Les procédures expérimentales sont décrites au chapitre 2. Les résultats obtenus sont présentés au chapitre 3. Dans ce chapitre, pour chaque polymère étudié, nous présentons dans un premier temps l'effet des divers paramètres cités auparavant sur l'étalement : variation de l'angle et du rayon en fonction du temps et/ou de la vitesse de la ligne triple. Dans un deuxième temps, nous résumons les observations faites en régime de reculée de la ligne de contact.

Au cours de ces expériences, nous avons pu grâce à des observations directes et indirectes, mettre en évidence l'existence de différents transferts entre la goutte et le film de polymère :

1. l'absorption de l'eau de la phase vapeur,
2. la dissolution du polymère dans la goutte,
3. et la diffusion de l'eau de la goutte dans le film de polymère.

Ces transferts sont au centre de nos préoccupations et font l'objet du chapitre 4.

Nous montrons au chapitre 5, que ces derniers sont à l'origine de la différence de comportement dynamique entre une goutte d'eau posée sur un film de polymère hydrosoluble et une goutte d'eau posée sur un substrat hydrophile semi-infini non soluble. Nous montrons que la vitesse de la ligne de contact est le paramètre important et il sera le fil conducteur de ce chapitre.

Chapitre 1

Généralités sur le séchage, le mouillage et l'hydratation des polymères

Nous souhaitons identifier et comprendre les mécanismes qui interviennent lorsqu'une goutte d'eau s'étale puis sèche sur une surface recouverte de polymère hydrophile. Cette situation originale, rencontrée dans de nombreuses applications pratiques décrites dans l'introduction, est très riche : il nous faudra comprendre comment l'évaporation du liquide, la dissolution du polymère au cours de l'étalement et la nature du polymère influencent la dynamique d'étalement de la goutte ainsi que la façon dont elle recule lors du séchage. La compréhension du mouillage est compliquée par les phénomènes de transport qu'implique la dissolution : augmentation de la concentration en polymère dans la goutte, influence de la vitesse de dissolution, etc. Si notre cadre d'étude est inédit, il existe des travaux qui traitent un ou plusieurs des aspects qui nous intéressent, à savoir :

- le mouillage de liquides simples (volatils ou non) sur des substrats modèles (plans),
- le mouillage non volatil sur des surfaces complexes (brosses de polymères, gels),
- et le mouillage volatil de solutions complexes (colloïdales, polymères) sur surfaces modèles.

Afin d'appréhender le mouillage d'un solvant volatil (eau) sur un substrat qui se dissout, nous nous sommes intéressés aux propriétés des polymères en solution dont nous ne présenterons que les résultats, pas les calculs qui y aboutissent. Nous résumons également dans ce chapitre les résultats, non exhaustifs, connus sur les différents cas de mouillage et de séchage cités précédemment.

1.1 Généralités sur les polymères en solution

1.1.1 Cas général

Polymère vient du grec : "*pollus*" plusieurs et "*meros*" partie. Un polymère est une grande molécule constituée de motifs répétés appelés monomères. Une caractéristique de ces chaînes macromoléculaires est leur taille, c'est-à-dire leur masse moléculaire, moyennée en nombre (noté M_n) ou en masse (noté M_w).

Thermodynamique des mélanges solvant/polymère

Un mélange solvant/polymère peut être monophasique ou diphasique. La thermodynamique permet de connaître l'issue du mélange en fonction de la température T, de la fraction en polymère ϕ_p et de l'interaction entre les monomères et le solvant.

L'enthalpie libre de mélange $\Delta G_{mélange}$ (éq. (1.2)) contient un terme entropique $\Delta S_{mélange}$ qui favorise toujours le mélange et un terme enthalpique de mélange $\Delta H_{mélange}$ qui peut être favorable ou défavorable selon la valeur de χ, le paramètre de Flory (éq. 1.3) :

$$\Delta G_{mélange} = \Delta H_{mélange} - T\Delta S_{mélange} \tag{1.1}$$

$$\Delta G_{mélange} = kT\left[(\chi\phi_p\,(1-\phi_p)) + (\phi_p\,ln\phi_p + (1-\phi_p)\,ln(1-\phi_p))\right] \tag{1.2}$$

Dans cette expression, kT est l'énergie thermique et ϕ_p la fraction volumique de polymère. Le paramètre de Flory permet de caractériser la différence d'énergie entre l'état mélangé et l'état non mélangé. Si on note u_{ij} l'énergie d'interaction entre i et j, i et j pourvant être le monomère M ou le solvant S, χ s'écrit alors :

$$\chi = \frac{z}{2}\frac{2u_{MS} - u_{MM} - u_{SS}}{kT} \tag{1.3}$$

où z est le nombre de coordination. Ainsi, lorsque le paramètre de Flory est négatif (cas très rare), les monomères préfèrent s'entourer de molécules de solvant plutôt que d'autres monomères (et vice versa) : le mélange est homogène. En général, χ est positif, sa valeur détermine la qualité du solvant :

- $\chi = 0$: le mélange est dit athermique, la miscibilité est totale à toute concentration,
- $0 < \chi < 0.3$: il y a une bonne misicibilité à toute composition, le polymère est dit en bon solvant,
- $\chi = 0.5$: le polymère est dit en solvant θ : c'est la limite entre bon et mauvais solvant
- $\chi > 0.5$: le polymère est en condition de mauvais solvant.

Les termes entropique et enthalpique dépendent tous les deux de la fraction volumique en monomère. Ainsi, une solution de polymère en mauvais solvant peut être monophasique pour une concentration bien choisie.

En dérivant l'expression de l'enthalpie libre de mélange, on obtient la loi de Flory-Huggins [1] qui donne l'expression du potentiel chimique de l'eau, μ, en fonction de ϕ_p :

$$\mu = kT\left[ln(1-\phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2\right] \tag{1.4}$$

Lorsque la solution de polymère est à l'équilibre avec l'atmosphère, on peut écrire l'égalité des potentiels chimiques du solvant contenu dans le mélange solvant/polymère et du solvant en phase vapeur :

$$kT\left[ln(1-\phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2\right] = kT\,ln(a^{gaz}_{solvant}) \tag{1.5}$$

Dans le cas où le solvant en phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, l'activité s'écrit alors :

$$a^{gaz}_{solvant} = \frac{P_{solvant}}{P^{sat}_{solvant}} \tag{1.6}$$

L'équation 1.5 s'écrit alors :

$$kT\left[ln(1-\phi_p)+\phi_p+\chi\phi_p^2\right]=kT\,ln\left(\frac{P_{solvant}}{P^{sat}_{solvant}}\right) \tag{1.7}$$

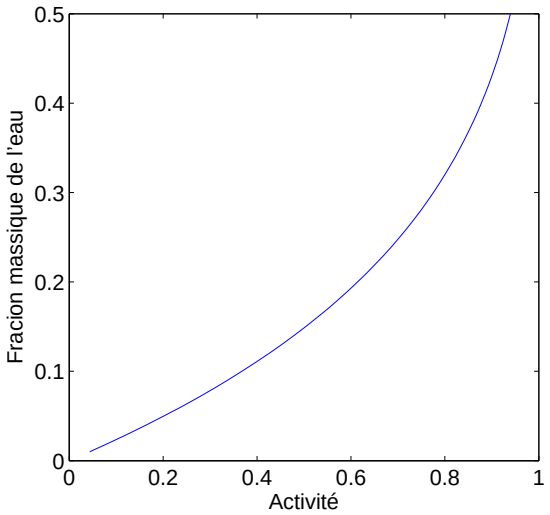


FIGURE 1.1 – *La relation de Flory-Huggins en pratique : Isotherme d'absorption de l'eau par du PDMA à 25 °.*

Cette expression sera utilisée dans notre travail lors de la considération de fraction de solvant dans le film de polymère.

Conformation des chaînes de polymère

Une chaîne de polymère est une répétition de motifs monomères. Considérons une macromolécule comportant $n+1$ atomes sur la chaîne principale. On note $\vec{r_i}$ le vecteur liant le $i^{ième}$ atome au $i+1^{ième}$. Le vecteur "bout à bout" $\vec{R}$ est la somme de tous les vecteurs $\vec{r_i}$:

$$\vec{R}=\sum_{i=1}^{n}\vec{r_i} \tag{1.8}$$

Dans le cas où les vecteurs sont répartis aléatoirement dans l'espace sans aucune contrainte (chaîne idéale), on remarquera que le vecteur $\vec{R}$ moyen (noté $<\vec{R}>$) est nul :

$$<\vec{R}>=\vec{0} \tag{1.9}$$

Si $<\vec{R}>$ est nul, le carré de la distance bout à bout n'a pas une moyenne nulle, mais vaut :

$$<R^2>=n\,l^2 \tag{1.10}$$

où l est la longueur d'une liaison inter-atomique.

En réalité, la structure des liaisons impose une certaine rigidité (angle fixe entre deux liaisons successives entre autres) : il existe une corrélation entre les $\vec{r_i}$ qui s'affaiblit lorsque deux vecteurs sont très éloignés l'un de l'autre. L'équation (1.10) doit alors être corrigée par un facteur

C_n appelé le rapport caractéristique de Flory. Lorsque n devient très important (de l'ordre de quelques milliers) C_n sature à une valeur notée C_∞, on peut alors écrire :

$$< R^2 >= C_\infty n\, l^2 \tag{1.11}$$

Certains objets (chaînes en étoiles, chaînes en peignes ...) peuvent posséder de nombreuses extrémités, ce qui rend la définition de la distance bout à bout peu pertinente. Le rayon de giration R_g est défini comme la distance moyenne entre monomères dans une conformation donnée et le centre de masse de la chaîne. Dans le cas d'une chaîne idéale linéaire, on a :

$$< R_g^2 >= \frac{< R^2 >}{6} \tag{1.12}$$

On dit alors que la chaîne de polymère a une conformation de pelote de rayon de giration R_g.

Enfin, dans le cas des chaînes réelles en solution, il faut tenir compte des interactions entre les monomères et le solvant. La taille de la pelote varie alors en loi d'échelle en fonction du nombre de motifs monomères, N, avec un exposant, ν, qui dépend de la qualité du solvant :

$$R \propto N^\nu \qquad \nu = 1/2 \qquad \text{en solvant } \theta \tag{1.13}$$

$$\nu = 0.588 \qquad \text{en bon solvant} \tag{1.14}$$

$$\nu = 1/3 \qquad \text{en mauvais solvant} \tag{1.15}$$

La notion de rayon de la pelote nous sera utile pour définir plus loin les différents régimes de concentration des solutions de polymère.

Transition vitreuse

Une grandeur caractéristique des polymères est la température de transition vitreuse notée T_g. au-dessus de T_g, le polymère est dit fondu, en-dessous, vitreux. Le passage de la transition vitreuse s'accompagne de changements significatifs des propriétés mécaniques et thermodynamiques. Par exemple, lorsque l'on diminue la température et que l'on passe en-dessous de T_g, le module élastique augmente fortement (figure 1.2), on passe d'un matériaux viscoélastique à un matériau rigide.

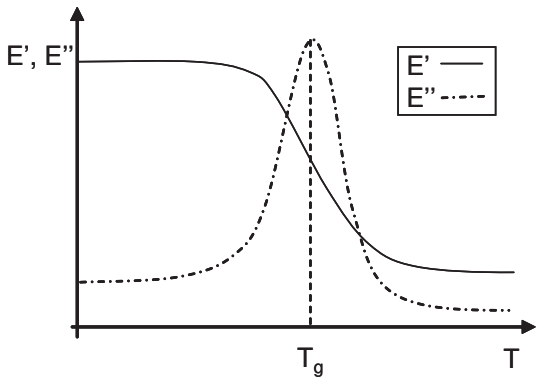


FIGURE 1.2 – *Variation des modules de conservation (E') et de perte (E") en fonction de la température. A T_g, le module de conservation varie brusquement et le module de perte atteint un maximum.*

Lorsque l'on ajoute du solvant dans la matrice polymère, la température de transition vitreuse est diminuée (figure 1.3). On dit alors que le solvant plastifie le polymère.

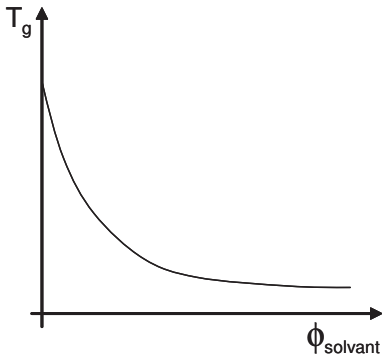


FIGURE 1.3 – *Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en solvant.*

Ainsi, à température donnée, on peut passer la transition vitreuse d'un polymère par ajout de solvant.

Régimes de dilution

Dans le cas de solutions homogènes de polymère, à une température donnée, les propriétés d'écoulement dépendent de la concentration en polymère. On définit trois principaux régimes de concentration : dilué, semi-dilué et vitreux (figure 1.4).

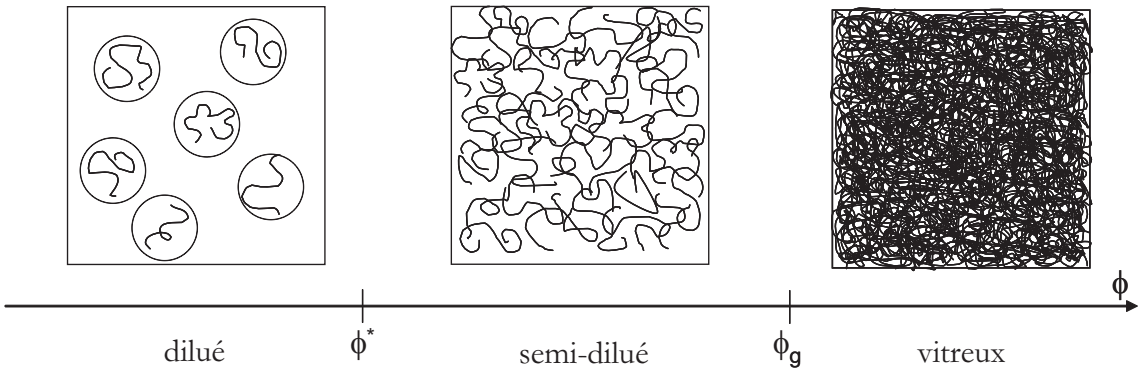


FIGURE 1.4 – *On distingue trois régimes de concentration des polymères : le régime dilué, semi-dilué et vitreux.*

Nous commencerons par la description des frontières entre les différents régimes. Puis nous donnerons les lois d'échelles de la viscosité dans les différents régimes en fonction de la concentration en polymère et de la masse molaire des chaînes.

La frontière entre les régimes dilué et semi-dilué est caractérisée par une fraction notée ϕ^* qui est la fraction volumique de polymère pour laquelle les pelotes se rencontrent (figure 1.5).

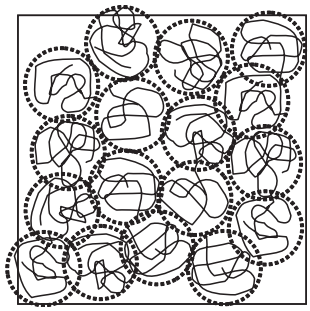


FIGURE 1.5 – *ϕ^* est la fraction de polymère pour laquelle les pelotes se rencontrent.*

La distinction entre les régimes semi-dilué et vitreux dépend de la température (figure 1.3) et s'obtient expérimentalement. Lorsque le polymère est vitreux, la loi de Flory-Huggins (éq. (1.5)) n'est plus valable. L'écart à cette loi permet d'obtenir ϕ_g, ainsi que l'activité correspondante en phase vapeur du solvant, a_g (fig 1.6).

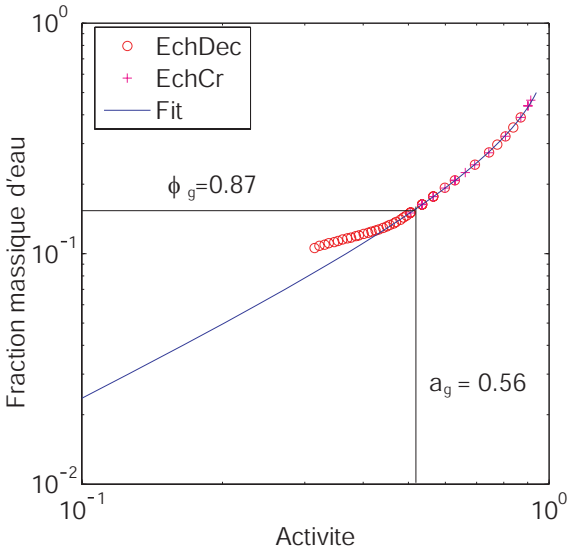


FIGURE 1.6 – *Isotherme d'absorption de l'eau par du PDMA à 25 °. (○). L'ajustement à partir de la relation de Flory-Huggins (éq. (1.5)) a été obtenu en prenant $\chi = 0.5471$. L'écart à la théorie a lieu pour $\phi_g \simeq 0.88$.*

Leibler et Sekimoto [2] ont réécrit la relation de Flory-Huggins afin de décrire thermodynamiquement l'excès de solvant lorsque le polymère est vitreux. Leur modèle tient compte de la contribution élastique du polymère. Par exemple, dans le cas des élastomères, le passage de la transition vitreuse s'accompagne d'une forte augmentation du module élastique. Lorsque le réseau est rigide (vitreux), le solvant est piégé dans la matrice qui contient alors plus de solvant que ne le prédit la relation de Flory-Huggins.

Ce changement brusque de propriétés du matériau au passage de la transition vitreuse concerne également la diffusion du solvant dans un polymère vitreux. Dans de nombreux systèmes polymère/solvant, on constate que l'absorption de solvant croît au départ plus rapidement qu'attendu. En effet, on s'attend à un régime diffusif avec une augmentation de la masse de l'échantillon en $t^{1/2}$. Expérimentalement, on peut observer au début une augmentation linéaire

en focntion du temps. Ce cas particulier de diffusion est dit de type "*Case II*" en comparaison avec une diffusion classique Fickienne dite "*Case I*". Rossi *et al.* [3] ont décrit ce phénomère particulier où le front de diffusion rencontre un matériau vitreux et doit le faire passer sa transition afin de pouvoir progresser. Plus récemment, Souche et Long [4] ont proposé un modèle expliquant les phénomènes de la diffusion case II dans le cas du séchage d'un mélange solvant/polymère. En ce qui concerne notre travail, la transition vitreuse va modifier fortement la diffusion de solvant dans le polymère ou dans l'air.

Viscosité des solutions de polymère

Les propriétés dynamiques des solutions et des fondus de polymères dépendent fortement de la concentration (figure 1.7) et de la masse moléculaire M du polymère ainsi que de la qualité du solvant. Les principaux modèles qui prédisent la variation de la viscosité des solutions et des fondus de polymères avec ces paramètres sont ceux de Rouse, Zimm et de la reptation.

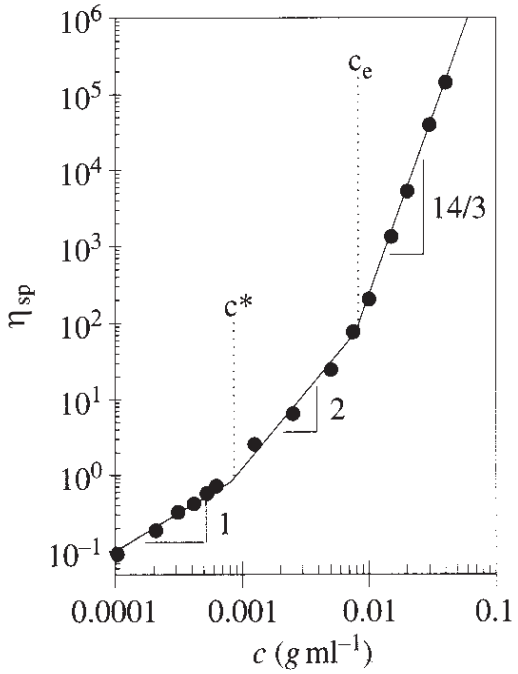


FIGURE 1.7 – *Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère. [5]*

Le modèle de Rouse est basé sur le mouvement brownien de chaînes de polymère assimilées à des ensembles de billes reliées par des ressorts, il prédit la loi

$$\eta \propto M^1, \tag{1.16}$$

pour les fondus non enchevêtrés et les solutions semi-diluées non enchevêtrées.

Pour décrire correctement le comportement des solutions diluées, le modèle de Zimm prend également en compte les interactions hydrodynamiques entre les monomères et le solvant. Ceci permet de retrouver la loi de Mark-Houwink :

$$\eta \propto M^{3\nu-1} \tag{1.17}$$

où on a respectivement pour le mauvais solvant, le solvant θ et le bon solvant : $\nu = 1/3, 1/2\, et\, 3/5$.

Enfin, la théorie de la reptation s'applique aux fondus enchevêtrés, en considérant que les enchevêtrements entre les chaînes de polymères constituent des obstacles topologiques qui gênent l'écoulement des chaînes (voir figure 1.8).

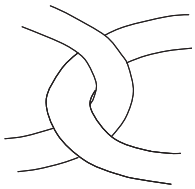


FIGURE 1.8 – *Lorsque deux chaînes de polymère s'enchevêtrent, une forte contrainte apparaît.*

Pour qu'il y ait écoulement, la chaîne doit diffuser le long d'un tube dont les contours sont définis par les enchevêtrements. Les principaux résultats de ce modèle sont obtenus en estimant le temps nécessaire à une chaîne pour diffuser le long d'un tube. Ce modèle prédit une évolution de la viscosité en $\eta \propto M^3$, pour les fondus, ce qui est proche des résultats expérimentaux ($\eta \propto M^{3.4}$). Dans le cas des solutions semi-diluées enchevêtrées, il faut tenir compte de la qualité du solvant, dont dépend la longueur caractéristique entre enchevêtrements (c'est-à-dire la taille des tubes de reptation) et donc les temps caractéristiques de diffusion des chaînes. Ainsi, pour une solution semi-diluée enchevêtrée, on trouve $\eta_{sp} \propto N^3\phi^{14/3}$ en solvant θ. Les lois d'échelle en fonction de la concentration et de la masse molaire sont résumées au schéma 1.9 pour le cas du solvant θ.

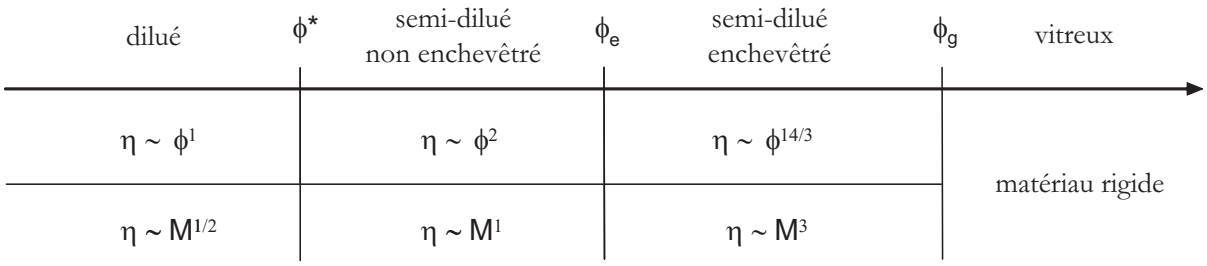


FIGURE 1.9 – *Lois d'échelle de viscosité dans les différents régimes de dilution en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ et la masse molaire M.*

On voit que lorsque les chaînes de polymère sont enchevêtrées, la viscosité varie de manière bien plus forte avec la masse molaire et la concentration du polymère que pour les concentrations où les chaînes ne sont pas enchevêtrées.

1.1.2 Le cas des polyélectrolytes

Afin d'accroître le caractère hydrophile de la chaîne de polymère, nous avons travaillé avec des polymères chargés. Nous décrivons dans ce paragraphe les propriétés des solutions de polymères ne portant qu'un seul type de charges, les polyélectrolytes. Dans le paragraphe suivant, nous traitons le cas des solutions de polyzwitterions qui sont des polymères portant de manière permanente deux charges de signes opposés sur le même motif monomère.

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupes ionisables chargés positivement ou négativement. Nous nous limitons au cas du bon solvant pour le squelette et ne présentons que

les principales idées qui nous seront utiles. Ce résumé est largement inspiré des articles de revue écrits par Joanny et Barrat [6] et Dobrinyn et Rubinstein [7, 8], auxquelles le lecteur pourra se référer. Les concepts précédents de qualité de solvant, ϕ^* et d'équilibre avec la phase vapeur restent pertinents pour les polyélectrolytes. Cependant l'introduction d'interactions électrostatiques change significativement le comportement de tels polymères en solution, comme par exemple une valeur de ϕ^* beaucoup plus faible que dans le cas des polymères neutres.

Intéressons-nous dans un premier temps au cas simple où il n'y a pas de sel dans la solution et ensuite à la situation avec sel.

Sans sel

En régime dilué et en condition de bon solvant, on considère une sphère (le blob électrostatique) de taille ξ_e où l'énergie électrostatique est du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. A l'intérieur du blob électrostatique, la chaîne n'est pas perturbée par les interactions électrostatiques. Au-delà de cette taille caractéristique, la chaîne est considérée comme étirée et peut être assimilée à un batônnet rigide.

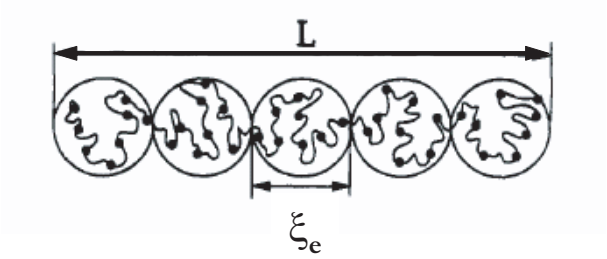


FIGURE 1.10 – *Chaîne de polyélectrolyte en régime dilué sans sel.*

La taille du blob dépend de la quantité de charges effectives. En effet, le polyélectrolyte s'accompagne de ses contre-ions. Ces contre-ions peuvent être libres dans la solution (gain en entropie) ou condensés sur la chaîne (gain en énergie). Manning [9] et Oosawa [10] ont prédit la fraction de contre-ions condensés dans le cas d'une chaîne linéaire rigide. En solution très diluée, les contre-ions sont libres. Lorsque la concentration augmente, le gain en entropie n'est pas suffisant, la fraction d'ions condensés augmente.

En régime semi-dilué, les chaînes sont proches les unes des autres et écrantent en partie les charges, ce qui conduit à une déformation des macromolécules. On définit alors une autre grandeur caractéristique, ξ, qui est de l'ordre de grandeur de la distance entre chaînes et est également la distance sur laquelle la chaîne est rigide (figure 1.11) .

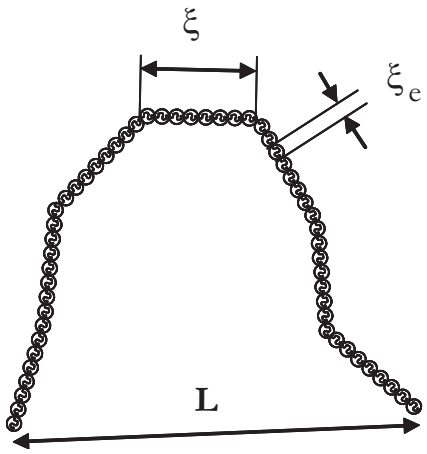


FIGURE 1.11 – *Chaîne de polyélectrolyte en régime semi-dilué sans sel.*

Solutions contenant du sel

Dans ce paragraphe, la concentration en sel est notée c_s. Lorsqu'on ajoute du sel, les charges de la chaîne polyélectrolyte peuvent être écrantées par ses contre-ions naturels ou le sel ajouté. L'écrantage est d'autant plus efficace que la concentration en sel augmente (longueur de Debye faible), les chaînes deviennent flexibles (domaine dilué flexible - DF -) et le restent en régime semi-dilué (domaine semi-dilué flexible - SF -). Les chaînes de polyélectrolyte étant moins étirées lorsque du sel est ajouté, on comprend aisément que ϕ^* augmente d'autant plus que la concentration en sel est importante. Ceci peut être résumé par le diagramme figure 1.12.

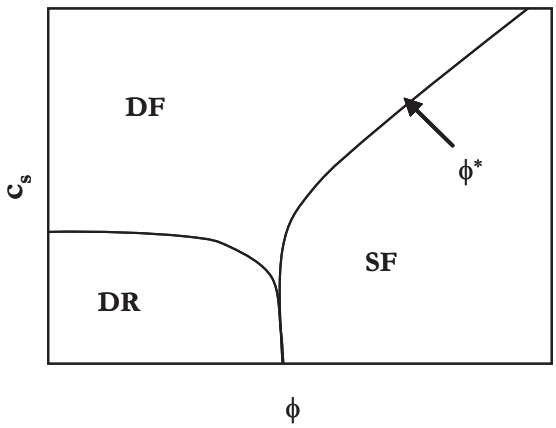


FIGURE 1.12 – *Diagramme de phase d'une solution de polyélectrolyte contenant du sel à concentration c_s. DR est le régime dilué où les chaînes sont rigides, DF et SF sont respectivement les régimes dilué et semi-dilué où les chaînes sont plus flexibles grâce à la présence d'un sel en quantité significative.*

Une autre conséquence de la conformation moins étirée des chaînes de polymère en présence de sel est la diminution significative de la viscosité (figure 1.13).

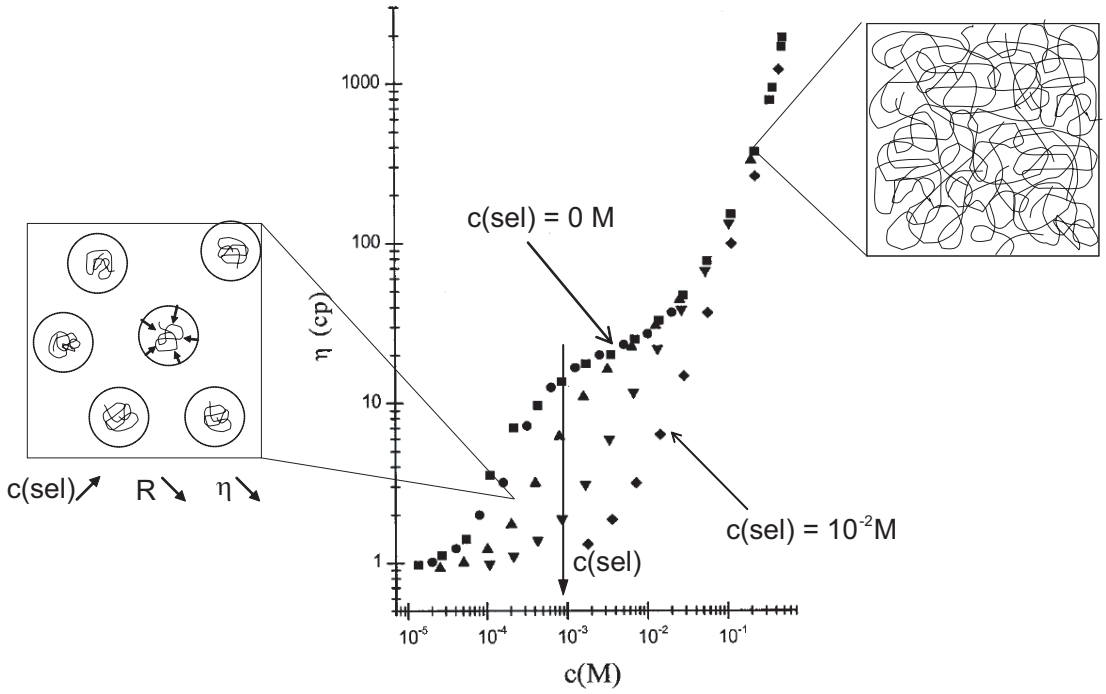


FIGURE 1.13 – *Variation de la viscosité de solutions de Poly(styrène-sulfonate) en fonction de la concentration en polymère. (■) sans sel ajouté, (•)* $[NaCl] = 10^{-5}\,mol/L$*, (▲)* $[NaCl] = 10^{-4}\,mol/L$*, (▼)* $[NaCl] = 10^{-3}\,mol/L$*, (⧫)* $[NaCl] = 10^{-2}\,mol/L$*. [11]*

Au-delà de c^*, les chaînes s'écrantent les unes les autres et sont plus flexibles. L'ajout de sel n'augmente pas significativement la flexibilité et la viscosité ne dépend plus de la quantité de sel ajouté. Pour une concentration en polymère donnée inférieure à la concentration de recouvrement des pelotes, les chaînes sont trop éloignées les unes des autres pour interargir. L'ajout de sel écrante les interactions répulsives, les macromolécules deviennent plus flexibles et la taille de la pelote diminue. En conséquence, la viscosité effective diminue. C'est ce dernier aspect qui sera important pour notre étude.

1.1.3 Le cas des polyzwitterions

Dans cette section, nous évoquons le cas particulier des polyzwitterions qui sont une sous classe des polyampholytes. Ces derniers sont des polymères qui portent des groupes ionisables de charges opposées sur leur chaîne. Les polyzwitterions sont des polyampholytes dont les charges sont portées par le même motif monomère.

Bien que les polyzwiterrions soient utilisés depuis longtemps dans les formulations industrielles (alimentaires, cosmétiques...), tout comme les polyélectrolytes, leur comportement en solution n'est pas encore totalement compris. Avec les polyzwitterions, le fait de porter des charges opposées introduit des interactions attractives. Ici encore, nous nous limitons au cas du bon solvant pour le squelette et ne présentons que les principales idées qui nous seront utiles. Pour plus de détails, on pourra se référer aux articles de revue de Dobrynin *et al.* [12] et Kudaibergenov *et al.* [13] portant respectivement sur les polyamphoytes et les polyzwitterions.

La présence de charges opposées sur la même chaîne induit des interactions attractives. Ces dernières, comme le présente la figure 1.14, peuvent être :

– intragroupe si les charges opposées sont éloignées d'une distance favorable,
– intrachaîne
– ou interchaînes

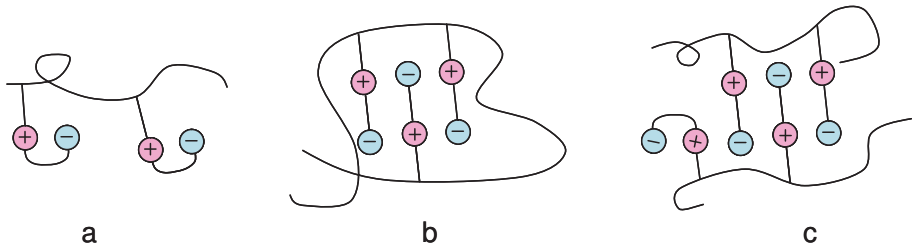


FIGURE 1.14 – *Interactions* ***(a)*** *intragroupe,* ***(b)*** *intrachaîne et* ***(c)*** *interchaînes entre les charges opposées d'un polyzwitterion [13].*

De ces interactions découlent différentes propriétés des polyzwitterions :
– sans sel, même en régime dilué et dans un solvant très polaire (bon solvant), les chaînes peuvent ne pas être solubles, c'est en particulier le cas des grandes masses moléculaires [14].
– l'ajout de sel permet d'écranter ces interactions attractives et aux chaînes de s'étirer et de gonfler : cet effet est appellé effet antipolyélectrolyte. En conséquence, la viscosité d'une solution de polyzwitterion augmente lorsque la concentration en sel augmente.

CQFR (Ce Qu'il Faut Retenir)

- Il existe quatre principaux régimes de concentration : dilué (les chaines n'intéragissent pas), semi-dilué (les chaînes se recouvrent), enchevêtré et vitreux.
- La viscosité augmente fortement avec la concentration en polymère et la masse moléculaire des chaînes.
- L'ajout de sel écrante les interactions électrostatiques des polymères portant des charges.
- A fraction de polymère fixée, l'ajout de sel :
  - diminue la viscosité des solutions de polyélectrolytes (interaction répulsive écrantée),
  - augmente la viscosité des solutions de polyzwitterions (interaction attractive écrantée).

1.2 Mouillage

1.2.1 Mouillage thermodynamique

Afin de savoir si une goutte déposée sur un substrat va le mouiller, on définit le paramètre d'étalement, S, qui compare l'énergie de la surface "sèche" à celle de la surface "mouillée" (figure 1.15, éq. (1.18)) :

$$S = E_{sec}^{substrat} - E_{mouillé}^{substrat} \tag{1.18}$$

Ce paramètre s'exprime en fonction de trois tensions de surfaces, γ_{sv}, γ_{sl} et γ_{lv} qui sont respectivement les tensions de surface des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur (éq. (1.19)).

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \tag{1.19}$$

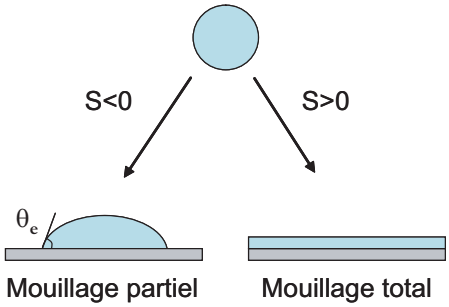


FIGURE 1.15 – *Régimes de mouillage d'une goutte posée sur un substrat.*

Lorsque le paramètre d'étalement est positif, créer une interface solide/liquide et liquide/air est plus favorable énergétiquement que d'avoir une surface solide/air, on parle alors de mouillage total. Dans ce cas particulier, la goutte d'eau s'étale au cours du temps afin d'obtenir à l'équilibre un film de liquide recouvrant toute la surface. Tanner [15] a relié θ et R, rayon de la goutte, à la durée d'étalement :

$$r \sim t^{1/10} \tag{1.20}$$

$$\theta \sim t^{3/10} \tag{1.21}$$

Hardy [16] a observé pendant ce processus d'étalement l'apparition d'un film fin qui s'étale bien au-delà de la ligne de contact macroscopique (figure 1.16). Ce film, appelé film précurseur, a une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres.

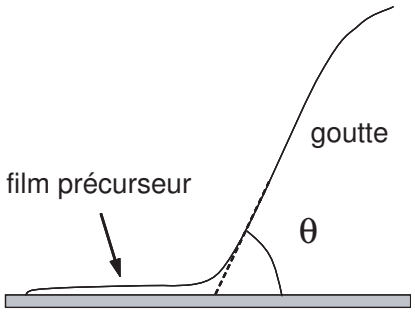


FIGURE 1.16 – *En régime de mouillage total, un film précurseur de mouillage apparaît devant la ligne de contact macroscopique.*

Le profil de ce film vient de l'équilibre entre la pression de disjonction qui tend à épaissir les films fins et la dissipation visqueuse.

Lorsque le paramètre d'étalement S est négatif, le mouillage n'est pas favorisé, on parle alors de mouillage partiel. La goutte forme dans ce cas un angle θ_e avec la surface. Cet angle dépend de l'énergie de chacune des interfaces.

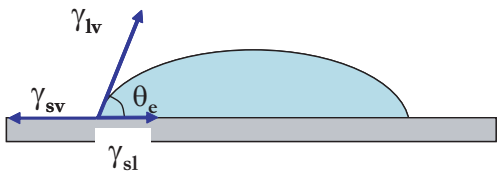


FIGURE 1.17 – *En régime de mouillage partiel, la goutte fait un angle θ_e avec le substrat.*

En écrivant l'équilibre des forces (figure 1.17), on obtient la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{s/v} = \gamma_{s/l} + \gamma_{l/v}\, cos\theta_e \tag{1.22}$$

1.2.2 Mouillage dynamique

La loi de Young-Dupré que nous avons vue au paragraphe précédent est valable à l'équilibre statique. Lorsque l'on gonfle une goutte ou qu'on l'aspire, on constate souvent que l'angle de contact est différent de l'angle d'équilibre. (figure 1.18).

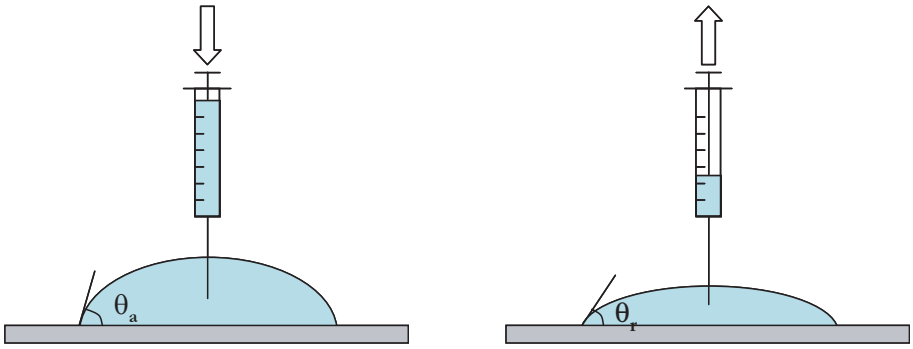


FIGURE 1.18 – *Angles d'avancée (a) lorsque la goutte est gonflée et de reculée (b) lorsque l'on vide la goutte par aspiration.*

On parle alors d'angle d'avancée θ_a et d'angle de reculée θ_r :

$$\theta_a > \theta_e > \theta_r \tag{1.23}$$

Cette hystérèse est d'autant plus marquée que la surface est hétérogène (rugosité, hétérogénéité chimique...).

Ces angles dynamiques dépendent fortement de la vitesse de la ligne de contact, notée U. Pour décrire la relation entre l'angle de contact θ et U, Cox et Voinov on écrit que l'énergie fournie par les forces de tensions superficielles est dissipée par frottement visqueux.

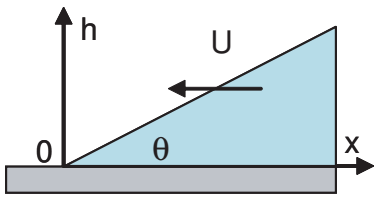


FIGURE 1.19 – *Repère choisi pour les relations d'hydrodynamiques.*

Pour écrire cet équilibre, on fait deux hypothèses :

- le nombre de Reynolds est faible
- la pente de l'interface eau/air varie faiblement (hyptohèse de lubrification) : l'angle de contact θ est faible et on peut écrire : $h \simeq \theta\, x$

Sous ces hypothèses, on peut alors écrire :

$$-g\vec{r}adP + \eta\Delta\vec{U} = 0 \tag{1.24}$$

Soit après détermination du champ de vitesse :

$$\frac{\partial P}{\partial x} \simeq 3\,\eta\frac{U}{h^2} \tag{1.25}$$

Le gradient de pression est imposé par les forces de tensions superficielles :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \gamma\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \tag{1.26}$$

L'équation (1.25) s'écrit alors :

$$\gamma\frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = 3\,\eta\frac{U}{h^2} \tag{1.27}$$

L'intégration de cette équation est ardue, à l'aide de l'hypothèse de lubrification on peut intégrer (1.27) et obtenir les résultats suivants :

- dans le cas du mouillage total,

$$\theta(x)^3 = -9\,\frac{\eta\,U}{\gamma}\,ln\left(\frac{x}{a}\right) \tag{1.28}$$

- dans le cas du mouillage partiel,

$$\theta(x)^3 - {\theta_e}^3 = -9\,\frac{\eta\,U}{\gamma}\,ln\left(\frac{x}{a}\right) \tag{1.29}$$

Dans ces expressions, θ_e est l'angle d'équilibre et a est une longueur de coupure moléculaire, c'est la distance jusqu'à laquelle on peut considérer les phénomènes comme macroscopiques.

1.2.3 Mouillage non volatil des brosses de polymère et gels

En 1986, Halperin et de Gennes [17] prédisent que "le coefficient d'étalement d'un bon solvant **non-volatil** sur un susbstrat recouvert d'une couche de polymère est tellement grand qu'à la fin, le film de liquide est très fin". Ceci vient du fait que dès quelques nanomètres d'épaisseur de polymère, l'énergie d'hydratation des chaînes est très grande devant l'énergie de surface substrat/solvant. Plusieurs années plus tard, les premiers travaux expérimentaux ont concerné le mouillage d'une brosse par un fondu du même polymère [18–21]. Dans ce cas particulier, le phénomène "*d'autophobicité*" a été observé. En effet, l'étirement des brosses étant défavorable, l'interdigitation entre les chaînes du fondu et celles de la brosse est limitée, ce qui peut conduire à un mouillage partiel.

Le cas du mouillage de brosses de polymère [22–24] et de gel [25–27] par un liquide ont été plus récemment étudiés. Chaque fois, un angle de contact fini est observé. Il semblerait que

l'état (rugosité, hydrophobie...) du polymère ou du gel avant mouillage soit important. Holly et Refojo [28] ont suggéré qu'un hydrogel présenterait ses groupements hydrophobes à l'interface hydrogel/air. Récemment, Haraguchi *et al.* [26] ont montré sur leur hydrogel composite que l'angle de contact dépend de la fraction d'eau contenue dans la matrice (figure 1.20).

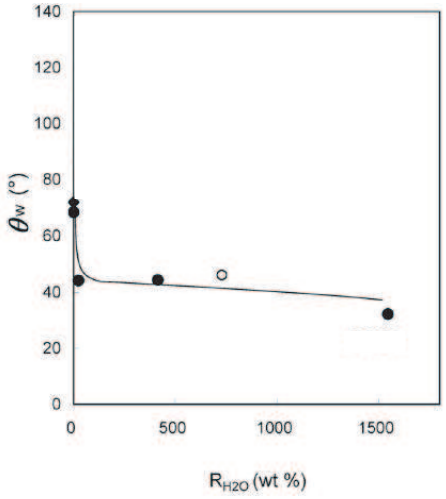


FIGURE 1.20 – *L'angle de contact sur un gel de PDMA dépend de la teneur en eau du gel. [26]*

Ils observent que moins le gel contient d'eau, plus l'angle de contact est élevé.
Dans le cas des brosses de polymères, Stuart *et al.* [23] proposent un mécanisme d'ancrage des chaînes à l'interface eau/air imposant un angle fini sur le substrat.

Récemment, dans le cas de brosses de polyélectrolyte (poly(acide acrylique) noté PAA) attachées à un substrat hydrophobe (poly(styrène) noté PS), Müller *et al.* [24] ont observé une transition de mouillage. Il existe une épaisseur critique de couche de polymère hydrophile au-delà de laquelle la goutte oublie le substrat hydrophobe (figure 1.21).

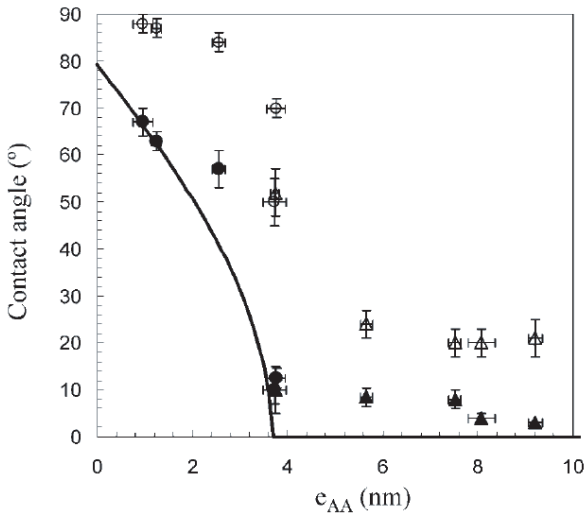


FIGURE 1.21 – *Angles d'avancée (symboles blancs) et de reculée (symboles noirs) de l'eau sur des brosses de polymères de différentes épaisseurs. L'hystérèse diminue fortement à partir d'une épaisseur critique de polymère. L'ajustement des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle inspiré de la relation de Young-Dupré permet d'obtenir l'enthalpie libre d'hydratation :* $\Delta G^{hyd}_{PAA} = -1300\, kJ/mol$. *[24]*

Pour expliquer la variation des angles en fonction de l'épaisseur, ils s'inspirent de la loi de Young-Dupré (figure 1.22).

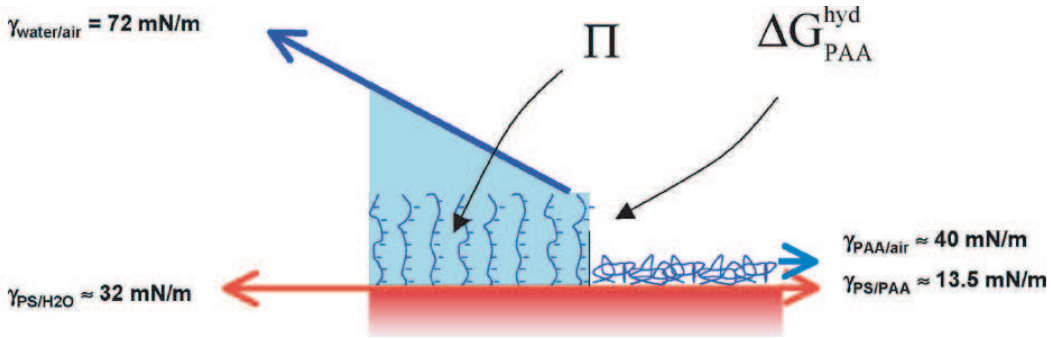


FIGURE 1.22 – *Modèle inspiré de l'équation de Young-Dupré tenant compte de l'énergie d'hydratation des brosses. [24]*

Dans l'écriture de l'équilibre des forces, ils font intervenir les différentes énergies interfaciales - $\gamma_{eau/air}$, $\gamma_{PS/eau}$, $\gamma_{PAA/air}$, $\gamma_{PS/PAA}$ - et ajoutent un terme d'hydratation de la brosse ΔG^{hyd}_{PAA}. Leur modèle permet de retrouver quantitativement l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'épaisseur (ligne continue de la figure 1.21. La valeur de ΔG^{hyd}_{PAA} qu'ils ont déduit de l'ajustement de leur courbe avec leur modèle est en accord avec des résultats d'isothermes d'absorption.

Long, Ajdari et Leibler ont prédit que lorsqu'une goutte de liquide s'étale sur un substrat viscoélastique tel qu'un élastomère, la vitesse de la ligne de contact est déterminée par le module de cisaillement du substrat [29]. En effet, la déformation de ce substrat induit une dissipation qui ralentit la goutte (figure 1.23).

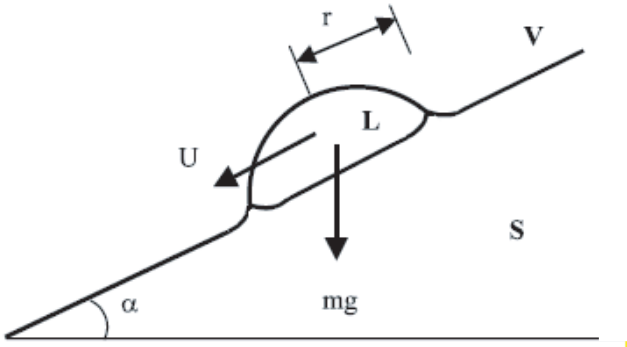


FIGURE 1.23 – *La déformation du substrat freine l'avancée de la ligne de contact [30].*

Ce "freinage" de la ligne de contact a été vérifé expérimentalement par Shanahan et Carré [30].

En régime dynamique, dès le début des années 90, une hystérèse a été observée sur ces systèmes [25, 31]. Elle a été attribuée à la différence d'état du substrat avant et après mouillage. Les principales raisons invoquées sont la déformation du substrat par gonflement du réseau et le réarrangement des groupement hydrophobes lors du mouillage [25].

1.3 Mouillage en présence d'évaporation

1.3.1 Séchage/Evaporation

Deegan [32] fut le premier à écrire la forme du profil d'évaporation le long de l'interface eau/air d'une goutte d'eau en faisant une analogie avec l'électromagnétisme. Nous présentons ci-dessous le détail du calcul.

Considérons une goutte faisant un angle de contact θ avec le substrat (fig 1.24).

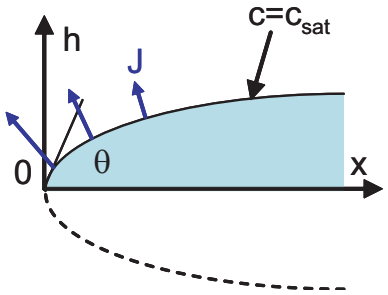


FIGURE 1.24 – *Une analogie entre l'évaporation et l'électromagnétisme permet de déterminer la forme de l'expression du flux d'évaporation J.*

Au niveau de l'interface eau/air, la concentration en eau, c, dans la phase vapeur est égale à la concentration en eau de la vapeur saturante c_{sat} ou $c_{H_2O}^{gaz/sat}$. A l'infini, la concentration en eau de la phase vapeur c^{∞} est égale à celle imposée par l'humidité du milieu ambiant. On note $j(x)$ le flux d'évaporation, c'est-à-dire de transfert de l'eau de la phase liquide à la phase vapeur au niveau de l'interface, à l'abscisse x.

Si on fait l'image miroir de la goutte par rapport à l'axe des x (ligne en pointillés de la figure 1.24), ce problème possède un équivalent en électromagnétisme, avec les analogies suivantes :

Evaporation	Electromagnétisme
$c_{H_2O}^{gaz}$	V
j	E
interface eau/air	surface isopotentielle

TABLE 1.1 – *Analogies entre l'évaporation et l'électromagnétisme.*

Cette analogie permet de montrer que dans le cas où $\theta \ll 1$, j est de la forme :

$$j(x) = \tilde{j_0}.x^{-1/2} \tag{1.30}$$

En posant $\tilde{j_0} = j_0.\Lambda^{1/2}$

$$j(x) = j_0.\Lambda^{1/2}.x^{-1/2} \tag{1.31}$$

Λ étant une grandeur caractéristique égale à la couche limite en régime convectif et égale à la taille de la goutte en régime diffusif. L'expression du flux d'évaporation montre que ce dernier

diverge lorsque l'on se rapproche de la ligne de contact.

Déterminons le préfacteur j_0. Il s'obtient par l'équation de diffusion :

$$j_0 = D_{H_2O} \frac{c_{H_2O}^{gaz/sat} - c_{H_2O}^{gaz/\infty}}{\Lambda} \tag{1.32}$$

En divisant par la masse volumique $\rho_{H_2O}^{liq}$ (J est alors homogène à une vitesse) on obtient :

$$J(x) \equiv j(x)/\rho \tag{1.33}$$

$$J(x) = \frac{D_{H_2O}}{\Lambda^{1/2}} \frac{c_{H_2O}^{gaz/sat} - c_{H_2O}^{gaz/\infty}}{\rho_{H_2O}^{liq}} .x^{-1/2} \tag{1.34}$$

D'où :

$$J(x) = J_0 .x^{-1/2} \tag{1.35}$$

Application numérique :
$D_{H_2O} = 4.10^{-5}\, m^2/s$, $c_{H_2O}^{gaz/sat} - c_{H_2O}^{gaz/\infty} \simeq 15\, g/m^3$ pour $\%RH \simeq 40\%$, $\Lambda \simeq 1\, cm$, $\rho_{H_2O}^{liq} = 10^6\, g/m^3$

$$J_0 \simeq 10^{-9} m^{3/2}.s^{-1}$$

Hu et Larson ont simulé par la méthode des éléments finis le profil de concentration d'eau dans la phase vapeur au cours de l'évaporation d'une goutte d'eau posée [33]. Pour cela, ils ont considéré que le gradient de concentration entre l'interface eau/air de la goutte et l'infini est le moteur de l'évaporation par diffusion dans la phase gazeuse (figure 1.25)

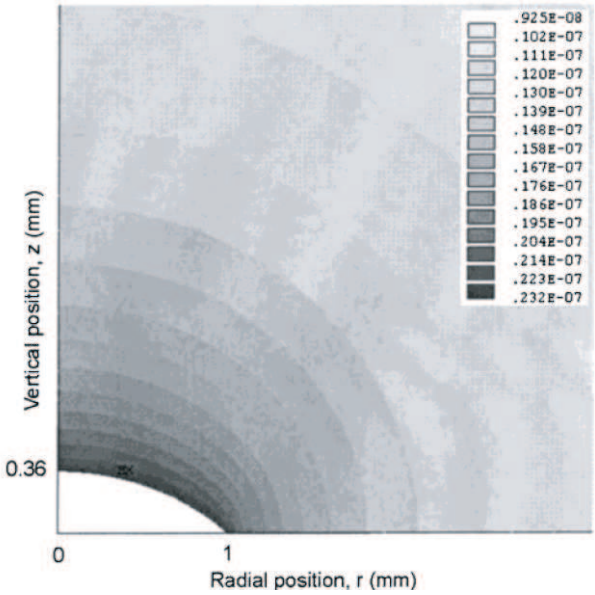


FIGURE 1.25 – *Profil de concentration d'eau autour d'une goutte d'eau (en blanc) posée sur un substrat [33]. Les barres grises représentent la concentration d'eau en g/mm^3.*

On peut observer sur ce profil à deux dimensions qu'au-delà d'une distance de l'ordre du rayon de la goutte, la concentration d'eau est proche de celle à l'infini.

Lorsque la ligne de contact est piégée, un flux de solvant dirigé vers la ligne de contact apparaît pour compenser la perte due à l'évaporation. Ces mêmes auteurs [34] ont également simulé le champ de vitesse dans la goutte et obtenu les lignes de courant en tenant compte de la divergence d'évaporation (figure 1.26).

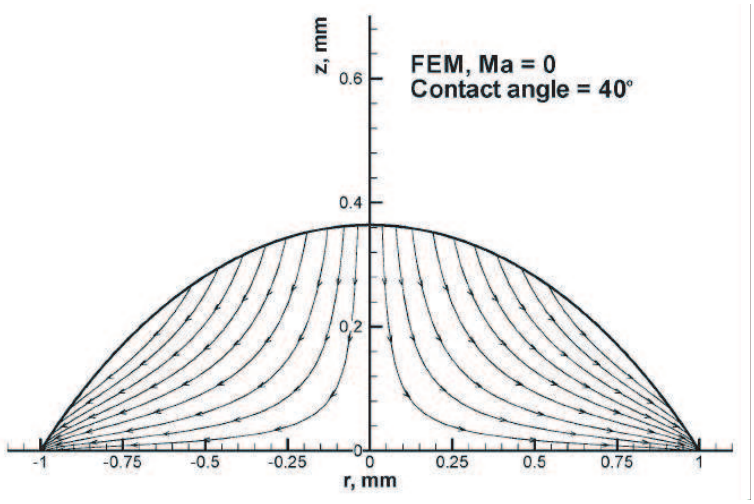


FIGURE 1.26 – *Lignes de courant dirigées vers la ligne de contact dans une goutte d'eau au cours de l'évaporation [34].*

Cependant, lorsqu'ils tiennent compte dans leur modèle [35] du gradient de température le long de l'interface eau/air dû au gradient d'évaporation, ils observent que l'effet Marangoni peut alors inverser le flux près de l'interface eau/air (figure 1.27).

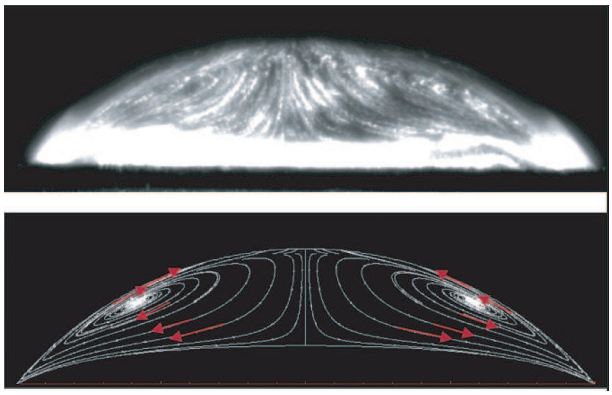


FIGURE 1.27 – *Lignes de courant d'une goutte d'octane soumise à l'évaporation [36]. En haut, la figure expérimentale obtenue en suivant des traceurs fluorescents, en bas, les lignes de courant prédites par la simulation.*

L'effet Marangoni induit un flux de liquide vers les zones où la valeur de la tension de surface est la plus élevée. La tension de surface augmentant lorsque la température diminue, le flux est donc orienté vers les faibles températures (figure 1.28).

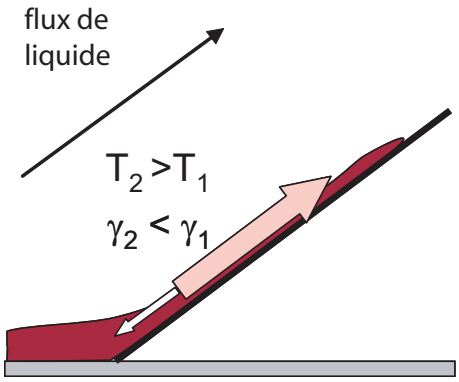


FIGURE 1.28 – *Flux de liquide induit par un gradient de tension de surface ou de température.*

Ristenpart *et al.* [37] ont ensuite montré que selon la valeur du rapport des conductivités thermiques du substrat et du liquide, k_R, le sens du gradient de température, et par extension le sens du flux Marangoni, peuvent changer (figure 1.29).

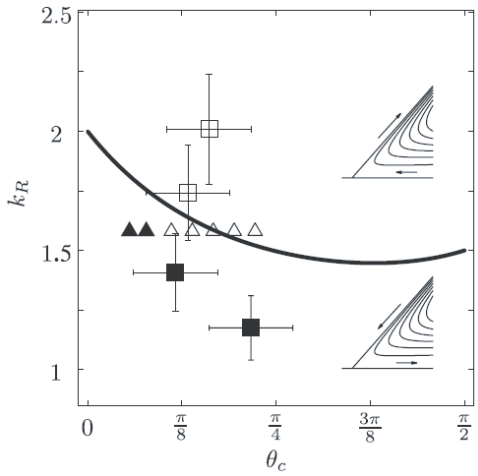


FIGURE 1.29 – *En fonction de l'angle de contact θ_c et du rapport des conductivités thermiques du substrat et du liquide, $k_R \equiv \frac{k_s}{k_l}$, le sens des lignes de courant peut changer.*

Depuis l'établissement de la divergence d'évaporation à la ligne de contact, de nombreux travaux ont été conduits pour comprendre les flux et les profils de vitesses qui existent dans la goutte. Nous présentons dans le paragraphe suivant les conséquences de l'évaporation sur le mouillage.

1.3.2 Mouillage sans soluté en présence d'évaporation

Le profil du flux d'évaporation connu, il a été introduit dans les modèles de dynamique de la ligne de contact. Dans le cas du mouillage total, Poulard *et al.* ont montré que le rayon et l'angle de contact d'une goutte résultent de la compétition entre l'hydrodynamique qui fait avancer la ligne de contact et l'évaporation qui la fait reculer.

Récemment la loi de Cox-Voinov a été réécrite en tenant compte de l'évaporation dans le cas

du mouillage partiel [38] :

$$\theta(x)^3 - {\theta_e}^3 = -9\,\frac{\eta\,U}{\gamma}\,ln\left(\frac{x}{a}\right) + \frac{24\,\eta\,J_0}{\gamma\,\theta_e}\left(\frac{1}{a^{1/2}} - \frac{1}{x^{1/2}}\right), \tag{1.36}$$

On remarque alors un terme supplémentaire qui tient compte de l'évaporation et dépend de l'angle de contact à l'équilibre.

1.3.3 Mouillage évaporatif avec soluté dans la goutte

En montrant qu'il existait une divergence d'évaporation à la ligne de contact, Deegan *et al.* [39] ont pu expliquer l'allure particulière des taches de café. Ces dernières présentent un anneau sombre en périphérie et une couleur bien plus claire au centre (figure 1.30).



FIGURE 1.30 – *La tache de café présente un anneau sombre à l'extérieur et une couleur beaucoup plus claire à l'intérieur.*

L'obtention d'une telle tache requiert deux conditions. La première est l'accrochage de la ligne de contact, sur un défaut du substrat par exemple, la seconde est la divergence d'évaporation à la ligne de contact. Pour que la ligne de contact reste accrochée, il faut apporter de l'eau pour compenser la perte par évaporation : un flux est créé du centre de la goutte vers le bord. Le café étant une suspension colloidale, ce flux entraîne les particules de café qui s'accumulent alors à la ligne de contact, l'anneau est formé !

Quelques années auparavant, Adachi *et al.* [40] avaient observé, lors de la reculée, un mouvement périodique de la ligne de contact constitué de deux phases : une première où la ligne est immobile (accrochée) et une seconde où la ligne recule. De ce mouvement périodique, appelé "*Stick-Slip*", résulte un dépôt où figurent plusieurs anneaux (figure 1.31). Ils expliquent ce motif par la compétition entre le frottement visqueux dû au mouvement des particules vers la ligne de contact et la tension de surface.

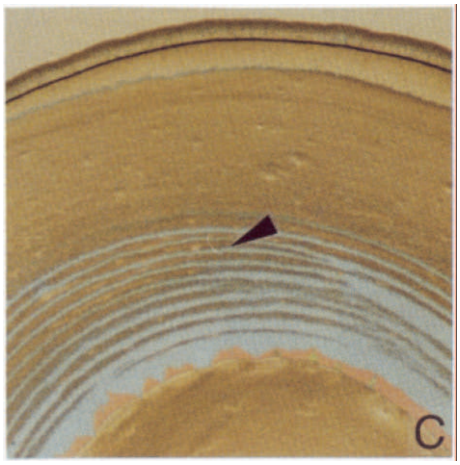


FIGURE 1.31 – *Anneaux multiples observés par Adachi et al. lors de la reculé de la ligne de contact d'une goutte de suspension colloïdale [40].*

Plus tard, Shmuylovich *et al.* discutent de la périodicité du dépôt en anneaux multiples [41]. Ils constatent un dépôt non périodique et proposent une explication où la ligne de contact recule à cause de l'évaporation et s'accroche lorsque qu'elle rencontre une particule sur le substrat. Ainsi la distance entre deux anneaux successifs dépendrait de la concentration en colloïdes dans la goutte entre chaque site de piégeage de la ligne de contact.

Rio *et al.* ont étudié le phénomène d'accumulation de colloïdes à la ligne de contact dans une configuration où la ligne de contact avance sur un substrat à vitesse imposée en même temps que la goutte s'évapore. Ils ont alors montré que la formation du dépôt résulte de la compétiton entre l'évaporation qui amène les particules à la ligne de contact et le mouvement d'avancée de la ligne triple qui redisperse les colloïdes (figure 1.32).

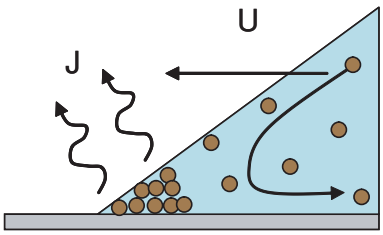


FIGURE 1.32 – *La divergence d'évaporation entraîne les particules vers la ligne de contact, tandis que le mouvement de la ligne triple les redisperse.*

En-dessous d'une vitesse critique, l'évaporation l'emporte : un dépôt se forme et accroche la ligne de contact. Ils déterminent cette vitesse critique en supposant que la ligne de contact accroche dès qu'une particule est déposée. La vitesse critique prédite est en bon accord avec leurs résultats expérimentaux.

La forme du dépôt colloïdal a été obtenu par simulation numérique par Morozumi *et al.* [42]. Pour cela, dans un premier temps, ils ont obtenu un profil de taux d'évaporation à partir de la résolution numérique du transfert de chaleur dans entre la goutte et le substrat et la goutte et l'air. Ensuite, connaissant le gradient du taux d'évaporation, ils ont déterminé la vitesse d'entraînement des particules à partir du bilan de solvant dans la goutte et dans une tranche. Enfin en écrivant la conservation des particules, le profil du dépôt a été obtenu (figure 1.33).

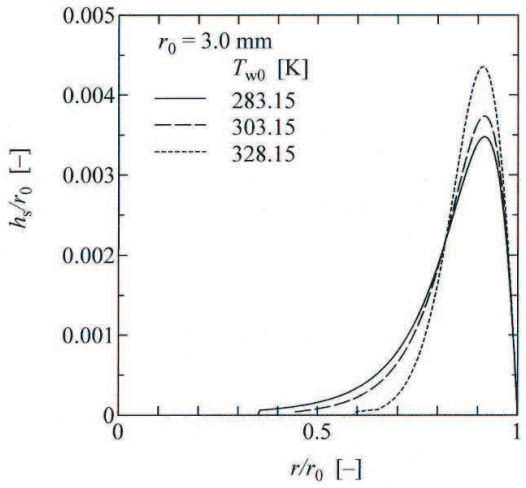


FIGURE 1.33 – *Profils de dpôt de colloïdes obtenus par simulation numérique [42].*

Ces profils ressemblent fortement à ceux obtenus expérimentalement par Okubo *et al.* [43] avec une solution aqueuse de poly(éthylène oxyde) et par Kajiya *et al.* [44] avec une solution de polystyrène dans l'anisole pour des solutions de poly(diméthylacrylamide).

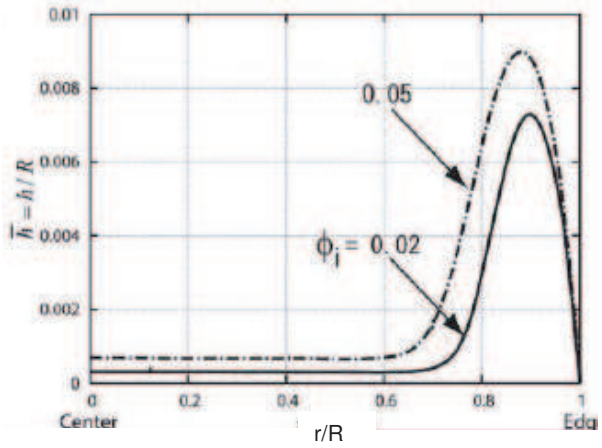


FIGURE 1.34 – *Profils de dépôt obtenus expérimentalement après séchage d'une solution polystyrène dans l'anisole [44].*

D'autres équipes ont également travaillé sur le séchage de solution de polymère. On relève une grande diversité de systèmes qui conduisent à différents types de dépôts. Parmi eux, on peut citer les travaux expérimentaux de séchage d'Okubo *et al.* [45, 46] où les polymères précipitent ou cristallisent (figure 1.35 a, 1.35 e).

Pauchard *et al.* [47](figure 1.35 b) et Kajiya *et al.* [48] (figure 1.35 c) ont travaillé avec des systèmes concentrés (respectivement dextran/eau à fraction massique $\phi_m \sim 0.40$ et polystyrène/anisole à fraction volumique $\phi \sim 0.33$). Ils montrent que sous certaines conditions d'évaporation, une croûte vitreuse peut se former [49] et flamber par la suite. Pauchard *et al.* montrent que cette instabilité qui mène au flambage peut être prédite en comparant le temps caractéristique d'évaporation et le temps nécessaire pour former une peau vitreuse à l'interface liquide/air.

Poulard *et al.* ont séché des solutions de polymères amorphes [50] (1.35 d). Ils montrent que selon le signe de la différence de tension de surface du solvant γ_s et du polymère γ_p, les figures de séchage changent. L'argument qu'ils invoquent est l'effet Marangoni solutal [51], c'est l'argument le plus cité dans l'explication de la forme des taches [52, 53].

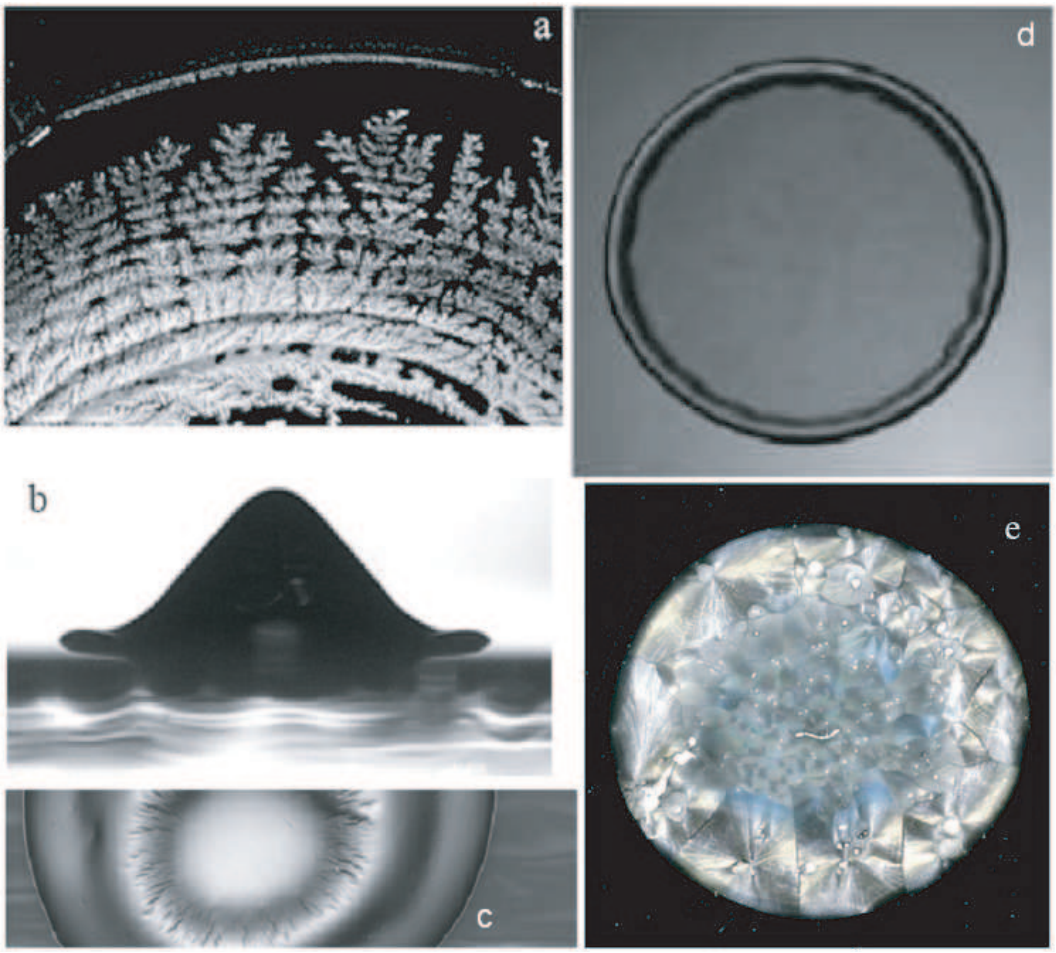


FIGURE 1.35 – *Figures de séchage de différents couples (solvant/polymère) : (a) eau/poly(allylammonium) [46] (b) eau/Dextran (vue de profil) [47] (c) anisole/poly(styrène) [48] (d) heptane/poly(diméthylsiloxane) [50] (e) eau/poly(méthacrylate) [45].*

Malgré les nombreux travaux sur l'effet Marangoni thermique dans le mouillage de liquides simples (vus au paragraphe précédent), on évoque rarement cet effet dans les solutions car il semble que son amplitude soit moins importante que celle de l'effet Marangoni solutal.

Pour chaque couple solvant/polymère que nous avons cité, un modèle en accord avec les résultats obtenus est proposé. Néanmoins, il ne se dégage pas de modèle universel rendant compte de tous les résultats obtenus. Des expériences systématiques sur des polymères différents où un seul paramètre est varié sont nécessaires pour mieux comprendre le phénomène de séchage en présence de soluté.

CQFR

- Il existe deux principaux régimes de mouillage : partiel, où la goutte forme un angle θ avec le substrat et total où il existe un film précurseur pendant l'étalement de la goutte.
- En théorie, une couche de quelques nanomètres de polymère hydrophile devrait s'hydrater et conduire à un mouillage total
- Il est possible d'obtenir le profil de la goutte en mouillage dynamique d'un liquide simple.
- L'évaporation d'un liquide simple est complexe, sa divergence à la ligne de contact est responsable de l'allure de la tache de café
- L'existence de gradients de température qui dépendent de la conductivité du substrat ont une conséquence non négligeable sur le sens des flux dans la goutte.
- Lorsqu'un soluté est ajouté dans la goutte, l'effet Marangoni solutal peut s'ajouter aux différents effets existant sans soluté. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour comprendre la forme des figures de séchage.

1.4 Conclusion

Le mouillage non volatil sur un polymère hydrophile prédit un mouillage total pour un bon solvant. En pratique ce n'est pas le cas, on observe un angle de contact fini.

Le mouillage volatil est complexe car il peut faire intervenir l'effet Marangoni sous ses deux formes : thermique et solutal. Il existe une grande diversité de travaux expérimentaux depuis 2000 sur le séchage de solutions de polymère et de suspensions de colloïdes. Les systèmes étant tous très différents, nous n'avons trouvé aucune théorie complète expliquant la forme des figures de séchage.

Dans notre travail, notre couche de polymère est déposée et est donc soluble dans la goutte, nous verrons que suivant la vitesse de la ligne de contact, la dissolution peut avoir lieu ou non. Pour simplifier l'étude, nous avons utilisé des polymères hydrophiles :

- monodisperses
- non cristallin
- non tensio-actifs.

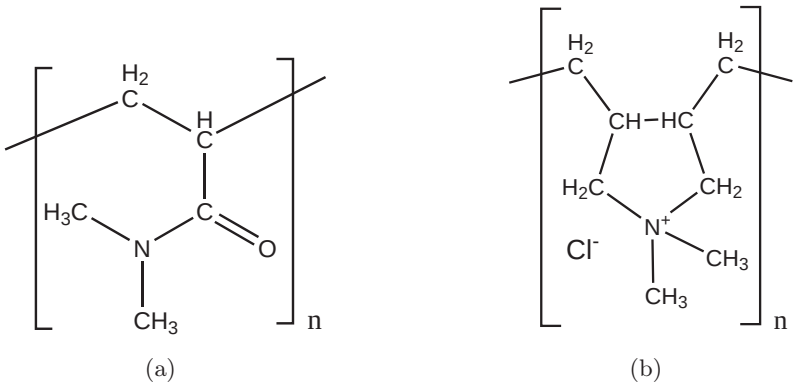
Toutefois, nous verrons que même un polymère hydrosoluble peut présenter un caractère hydrophobe.

Chapitre 2

Préparations des échantillons et techniques utilisées

2.1 Matériaux utilisés

Au cours de notre étude, nous avons utilisé trois polymères de natures différentes : un polymère neutre, un polyélectrolyte et un polyzwitterion. Nous avons choisi le poly(diméthylacrylamide) (noté ensuite PDMA) à différentes masses molaires comme polymère neutre. Il est commercialisé par *Polymer Source* avec une faible polydispersité. Le polyélectrolyte fort utilisé est le poly(diallyldiméthylammonium de chlorure) (noté par la suite PDADMAC) ($M_w \simeq 450\,kg/mol$, *Aldrich*). Ce polymère possède une charge permanente en solution, ses propriétés ont l'avantage de ne pas dépendre du pH. Par ailleurs, c'est un polymère très utilisé dans l'industrie. Enfin, le polyzwitterion a été fourni par notre partenaire industriel Rhodia (faible masse moléculaire), nous le nommerons par souci de confidentialité Polyzwitterion (noté PZ).



(a) (b)

FIGURE 2.1 – *Formules chimiques du (a) PDMA et du (b) PDADMAC.*

Dans toutes les situations où l'eau intervient, nous avons utilisé de l'eau dite "MilliQ", très pure et contenant très peu d'ions.

2.2 Caractérisation des matières premières

Le but est de présenter en quelques lignes les appareils et d'en donner ensuite les résultats. Des descriptions plus détaillées de la résonance magnétique nucléaire en champ de fuite et de l'ellipsométrie se trouvent en annexe.

2.2.1 Pureté des polymères

Plusieurs des polymères que nous avons étudiés ont été achetés. Seul le polyzwitterion a été fourni par Rhodia.

Nous avons vérifié par résonance magnétique nucléaire (RMN) que les polymères commerciaux reçus étaient bien ceux demandés. Cette technique est routinière et la préparation des échantillons nécessite peu de temps et une faible quantité de polymère. La RMN permet également de détecter la présence d'impuretés organiques présents à hauteur de 5% minimum. Dans le cas où des résidus de la synthèse du polymère sont présentes dans l'échantillon, nous avons purifié notre lot par dialyse.

La dialyse est une méthode de purification basée sur l'osmose. Une solution du polymère à purifier est contenue dans une poche dont la membrane a une porosité de taille contrôlée. Cette poche baigne dans un bain du même solvant que celui de la solution de polymère. Les solutés suffisamment "petits" traversent la membrane de dialyse afin d'équilibrer le potentiel chimique dans et en dehors de la poche de dialyse. Nous avons systématiquement dialysé les polymères chargés afin d'éliminer tout le sel. Dans ce cas précis, la dialyse est arrêtée lorsque la conductivité du bain est proche de celle de l'eau distillée. La solution est alors lyophilisée afin de récupérer le polymère sous forme solide.

Dans la mesure du possible, nous avons également vérifié par chromatographie d'exclusion stérique qu'il n'y avait pas plusieurs populations très différentes de tailles de chaînes pour chacun de nos polymères.

2.2.2 Température de transition vitreuse

Comme nous le verrons plus loin, les films de polymère sur lesquels nous avons travaillé doivent être recuits au-dessus de la transition vitreuse. En-dessous de T_g, la mobilité des châines est trop faible pour atteindre rapidement un état d'équilibre. Afin de décider de la température du recuit des échantillons, nous avons déterminé la température de transition vitreuse de chacun des polymères par calorimétrie à balayage différentiel (Differential Scanning Calorimetry). Cette technique permet en appliquant une rampe de température ($10\,^{\circ}$C /min dans notre cas) de déterminer la capacité calorifique d'un échantillon à partir du flux de chaleur lors du chauffage (ou du refroidissement). Au passage de la transition vitreuse, la capacité calorifique du polymère varie brusquement. On peut déterminer T_g à partir du tracé du flux de chaleur en fonction de la température. Les températures de transition des différents polymères sont reportées dans le tableau 2.1.

Polymère	T (° C)
PDMA ($400kg/mol$)	117
PDADMAC	100
PZ	96

TABLE 2.1 – *Températures de transition vitreuse de différents polymères.*

A partir de ces résultats, nous avons choisi de recuire nos films de polymère à 130 ° .

2.2.3 Fraction de solvant au passage de la transition vitreuse

Nous avons vu précédemment (page 12) qu'à une température donnée, il existe une fraction de polymère ϕ_g au-dessus de laquelle le polymère est vitreux. Dans ce domaine, le mélange solvant/polymère ne suit plus la relation de Flory-Huggins.

En pratique, ϕ_g est obtenu à l'aide d'une microbalance de précision. Le montage est constitué d'une balance de précision placée dans une chambre à pression et température contrôlés. L'échantillon (un film mince de polymère) est placé dans la chambre, une variation de pression de vapeur du solvant lui permet de gonfler ou de dégonfler. Les expériences consistent à appliquer un échelon pression de vapeur de solvant. La réponse du film de polymère à cet échelon est obtenue par pesée. Les expériences de microgravimétrie ont été effectuées pour le PDMA au FAST (Orsay) par Frédéric Doumenc et Béatrice Guerrier. Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter la référence [54]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.2.

T (° C)	ϕ_g^{eau}	a_g
25	0.133	0.547
50	0.073	0.35

TABLE 2.2 – *Fraction de solvant et activité à la transition vitreuse pour 20 ° C et 25 ° C.*

La microbalance permet également de déterminer le coefficient de diffusion d'un solvant dans un polymère en fonction de la fraction volumique de polymère dans le film en appliquant un échelon de pression. En effet, dans le cas d'une diffusion Fickienne, la variation de la masse $\delta m(t)$ aux temps courts est donnée par :

$$\frac{\delta m(t)}{\delta m_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \tag{2.1}$$

Dans le cas où le polymère est vitreux, la diffusion a lieu en même temps que la relaxation viscoélastique. Il est alors difficile d'estimer le temps de diffusion et le temps de relaxation. Dans ce régime, on ne peut qu'obtenir un ordre de grandeur du coefficient de diffusion D. Au-dessus de la transition vitreuse, la relaxation viscoélastique peut être négligée. Par contre, il faut tenir compte des effets thermiques qui induisent une variation dans la fraction de solvant dans l'échantillon [55].

Malheureusement, il n'a pas été possible de déterminer D dans le cas du PDMA car les contributions des effets thermiques et de la relaxation viscoélastique étaient trop importantes pour être quantifiées avec précision. Nous avons alors utilisé la RMN pour déterminer le coefficient de diffusion.

2.2.4 Coefficient de diffusion solvant/polymère

La RMN s'appuie sur le moment cinétique de spin des noyaux. Afin de ne suivre que le signal du solvant, nous avons choisi un solvant deutéré, l'eau lourde D_2O, et de suivre la réponse du deutérium. Le coefficient de l'eau est obtenu en multipliant les valeurs expérimentales obtenues par la densité de l'eau lourde.

Le principe de l'expérience est le suivant : les spins du solvant sont excités pendant un temps t par une pulsation de fréquence ω est proportionnelle au champ magnétique H appliqué. La relaxation vers l'état d'équilibre est caractérisée entre autres par un temps T_2. Placés dans un gradient de champ magnétique, les moments de spins des noyaux subissent une variation d'intensité de champ à cause de la diffusion. Ceci altère la durée nécessaire au retour à l'état d'équilibre de l'aimantation : la valeur de T_2 est modifiée. Cette variation est d'autant plus importante que l'on laisse le temps aux noyaux de diffuser, c'est-à-dire lorsque t augmente. En mesurant T_2 en fonction de t on peut alors remonter au coefficient de diffusion. Le lecteur trouvera plus de détails concernant cette technique à l'annexe B.

Nous avons pu grâce à cette technique mesurer le coefficient de diffusion de l'eau lourde dans nos 3 polymères. Il n'a pas été possible de détecter un signal, malgré un grand nombre d'acquisitions, dans le cas où le polymère est vitreux. Toutefois, dans le cas du PDMA, nous avons mesuré D pour différentes fraction d'eau lourde dans la matrice polymère. Les résultats sont regroupés au tableau 2.3.

Polymère	$\%w_{polymère}$	D $(10^{-10}\, m^2/s)$
PDMA	30	7
PDMA	40	6
PDMA	70	1
PDADMAC	40	5
PZ	40	7

TABLE 2.3 – *Coefficients de diffusion de l'eau dans différents polymères à différentes fractions massiques de polymère dans la matrice.*

On peut constater que quel que soit le polymère, les coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur en-dessous de la fraction de transition vitreuse. On peut également noter que D diminue lorsque la fraction en polymère augmente.

2.3 Préparation des échantillons et caractérisation

2.3.1 Préparation

La préparation des films de polymère sur lesquels les gouttes sont posées se déroule en trois étapes : une première étape de lavage du substrat du film, une deuxième de "fabrication" du film et une troisième de recuit.

Les films de polymères sont préparés sur des substrats en silicium (wafers silicium orientés (100), *ACM*). Conçues pour la microélectronique, les wafers de silicium sont des substrats lisses à l'échelle atomique. A l'état naturel, la surface des wafers de silicium présente une couche d'oxyde de silicium (SiO_2) d'environ 15 Å d'épaisseur. Cette couche ressemble donc à du verre. Afin d'augmenter l'énergie de surface du wafer, nous avons procédé à un nettoyage "au mélange piranha". Ce mélange est constitué à 70% en volume d'acide sulfurique et 30% en volume de peroxyde d'hydrogène lui même contenant 70% d'eau en volume. Hautement oxydant, le mélange piranha permet d'enlever les molécules organiques et d'hydroxyler la surface et de la rendre mouillante. Pour nettoyer les wafers, nous chauffons une dizaine de minute l'acide sulfurique concentré, puis trempons le wafer et ajoutons du peroxyde d'hydrogène. L'acide sulfurique étant plus visqueux et beaucoup plus dense que le peroxyde d'hydrogène, le début de la réaction n'a lieu qu'à l'interface alors que le wafer est au fond du bain. Chauffer l'acide permet de créer de la convection dans le liquide et donc de mélanger l'acide et le peroxyde dès le début de la réaction. Au bout d'une trentaine de minutes, le wafer est retiré du bain piranha puis rincé abondammement à l'eau MilliQ et enfin séché à l'azote sous hotte à flux laminaire.

Le wafer est alors prêt à être utilisé comme substrat pour le film de polymère. Une solution filtrée de polymère est déposée sur un wafer de silicium. Ce dernier est mis en rotation par une tournette (appelée ultérieurement par son nom anglais plus commun : *spin coater*) qui le retient par le vide. Cette technique permet d'obtenir des films d'épaisseur variant entre 5 nm et 400 nm. L'épaisseur finale dépend entre autres facteurs, de la concentration de la solution de polymère (viscosité) et de la vitesse de rotation de l'appareil. Nous utilisons des solutions dont les concentrations varient entre 0.5% et 6%. Notre étude portant sur différents polymères, nous avons utilisé deux solvants différents, le diméthylformamide pour le polymère neutre et de l'eau MilliQ pour les polymères chargés. La vitesse de rotation est variée entre 1500 tours par minute (en dessous, le film est inhomogène à cause de l'évaporation) et 4500 tours par minute (l'épaisseur varie peu lorsque la vitesse de rotation est supérieure à 5000 tours par minute).

Les films de polymère ainsi obtenus sont recuits pendant trois jours sous vide au-dessus de leur température de transition vitreuse afin de supprimer les contraintes mécaniques résiduelles dues au spin coating.

2.3.2 Caractérisation des films de polymère par ellipsométrie

Une fois les films préparés nous les avons caractérisés en mesurant leur épaisseur par ellipsométrie. Cette technique classique permet de déterminer l'indice de réfraction n et l'épaisseur d'un film mince e. Nous la présentons brièvement ici, plus de détails se trouvent à l'annexe A. Cette technique est basée sur le changement de polarisation d'un faisceau laser après réflexion sur l'échantillon. Cette variation est caractérisée par deux grandeurs : Ψ et Δ qui dépendent de

n et e. La mesure de l'épaisseur est obtenue en "choisissant" la valeur correspondant au couple (Ψ, Δ) théorique le plus proche du couple expérimental. La fonction d'erreur F évalue la "distance" entre la valeur expérimentale et la valeur théorique. La mesure est acceptable lorsque $F < 0.5^\circ$.

Les films de polymères étant très hydrophiles, pendant la mesure, nous avons conditionné les échantillons sous air très sec ($\%RH < 10\%$) afin d'être certains que le film ne gonfle pas sous l'effet de l'humidité ambiante. En fonction de la taille de l'échantillon, 4 à 8 mesures sont prises en différents points de la surface. Les valeurs des épaisseurs mentionnées dans le chapitre des résultats sont alors des moyennes.

Nous avons également mesuré l'épaisseur des films en fonction de l'humidité de l'air. Pour cela, nous avons construit une enceinte adaptée, dans laquelle circule de l'air à humidité controlée, comme représenté à la figure 2.2. Pour faire varier l'humidité, on mélange à proportions variables, de l'air sec (air comprimé) dont l'humidité relative est de 7% et de l'air saturé en humidité (obtenu en sortie d'un bulleur). Les proportions sont ajustées à l'aide de robinets à débit variable.

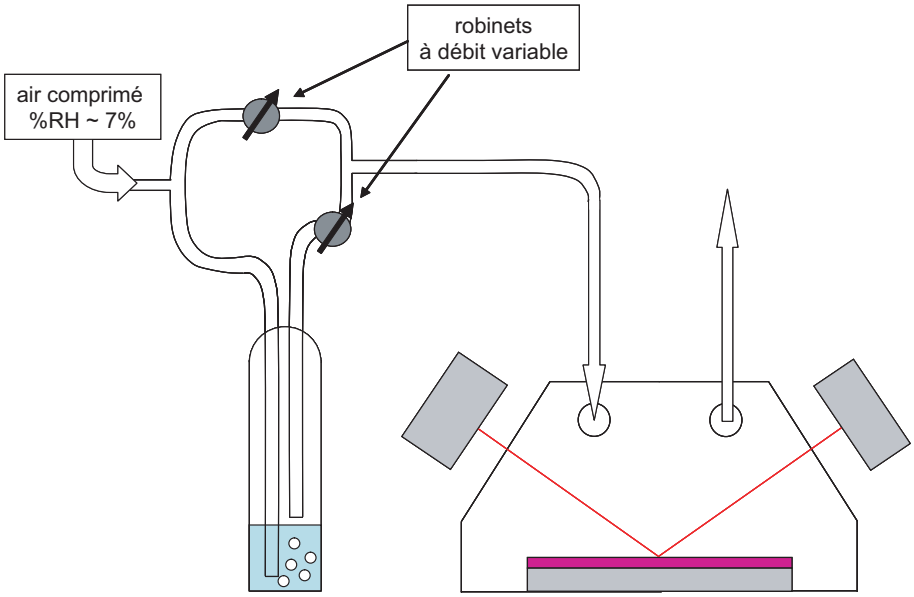


FIGURE 2.2 – *De l'air à humidité contrôlée entre dans la cellule et gonfle le film de polymère (rose). La cellule est conçue de façon à ce que le faisceau laser (rouge) de l'ellipsomètre entre et sorte orthogonalement aux parois.*

2.4 Description des expériences

2.4.1 Conditions expérimentales

Afin de mesurer les différentes observables propres à la dynamique de mouillage, nous avons mis en place deux expériences. Une première où on laisse la goutte s'étaler et une seconde où celle-ci est poussée. Dans les deux cas, le film de polymère et la goutte sont placés dans une enceinte fermée où la température et l'humidité sont controlés. La goutte est éclairée en contre jour à l'aide d'un écran constitué d'un réseau de diodes blanches (*Phlox LEDW-BL*). Une caméra numérique *Sony XCD-X710* reliée à un ordinateur acquière les images à une fréquence imposée (figure 2.3).

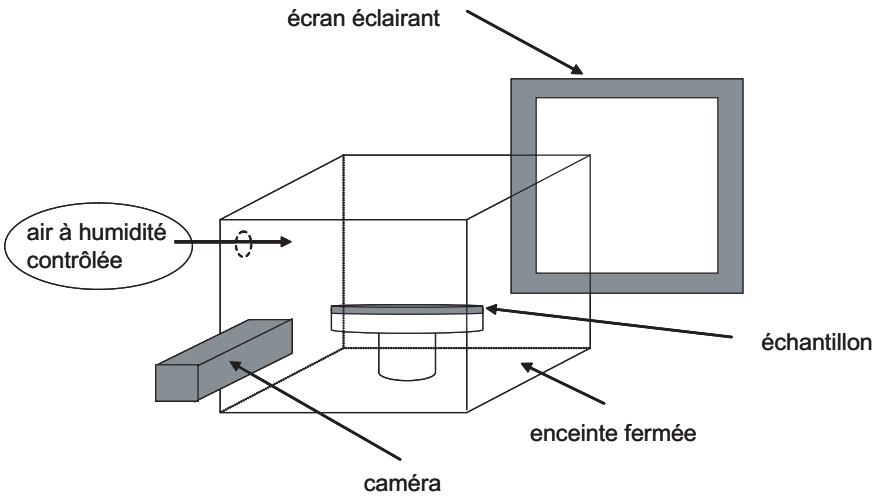


FIGURE 2.3 – *Conditions expérimentales.*

Les séquences d'images sont ensuite traitées avec le logiciel libre *ImageJ* pour trouver le contour de la goutte, la ligne de base et binariser l'image. Un programme conçu sous *Matlab* permet de déterminer l'angle de contact et la vitesse de la ligne de contact.

Toutes les courbes présentant l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple ont été obtenues avec un volume de goutte de $3\mu L$ sauf mention contraire dans la légende de la figure.

2.4.2 Expérience de goutte étalée

Le premier type d'expérience de goutte étalée consiste simplement à déposer une goutte d'eau de volume contrôlé sur un film de polymère.

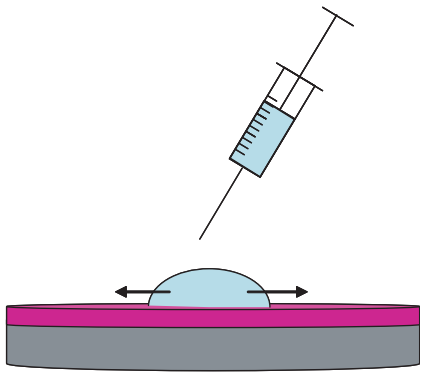


FIGURE 2.4 – *Expérience de goutte étalée.*

Au cours de ces expériences, la vitesse de la ligne de contact est rarement supérieure au millimètre par seconde.

2.4.3 Expérience de goutte poussée

Afin d'explorer des vitesses plus élevées, nous avons posé une goutte d'eau MilliQ de 20 μL sur le film de PDMA. Puis, nous avons poussé la goutte à vitesse constante à l'aide d'un patin en téflon fixé au bati (figure 2.5). Une platine motorisée de translation tire le substrat "traité".

Dans le référentiel du substrat, la ligne avance avec une vitesse U. Ce montage nous permet de pousser la goutte à des vitesses comprises entre 10 $\mu m/s$ et 10 mm/s.

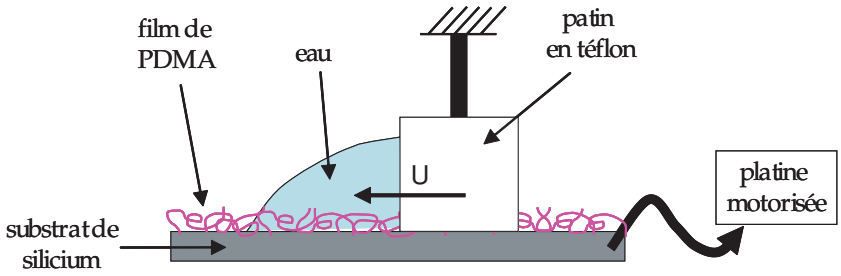


FIGURE 2.5 – *Montage d'étude de l'angle en fonction de la vitesse pour les grandes vitesses. Dans le référentiel du substrat, la goutte est poussée à une vitesse U.*

2.4.4 Méthode optique

Les films de polymère que nous préparons ont des épaisseurs variant entre 10 nm et 400 nm. On observe à la figure 2.6 différentes teintes en fonction de l'épaisseur du film.

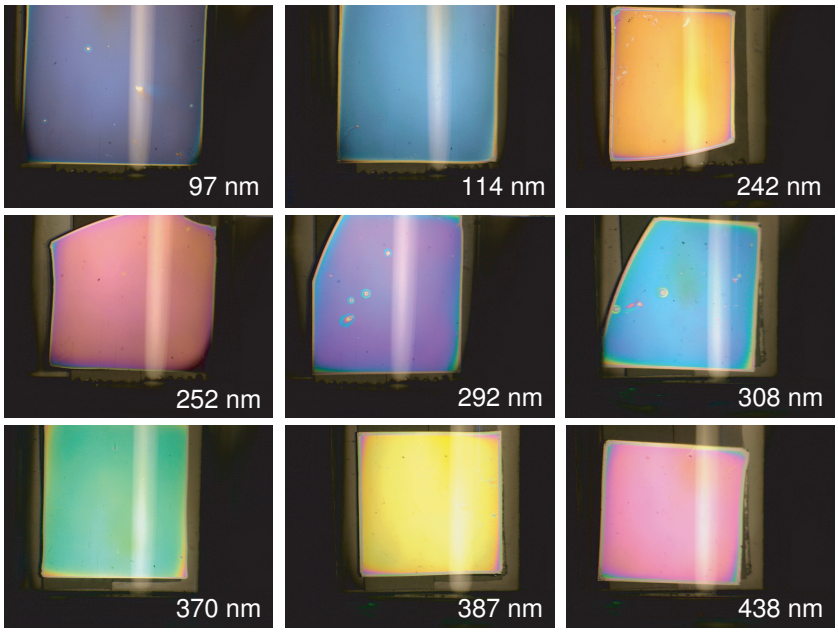


FIGURE 2.6 – *Teintes de films de PDMA de différentes épaisseurs.*

Sous éclairage en lumière blanche, le faisceau réfléchi à l'interface polymère/air et le faisceau réfléchi à l'interface substrat/polymère interfèrent comme le montre la figure 2.7 où θ est l'angle d'incidence, n, l'indice de réfraction de la couche de polymère et e son épaisseur.

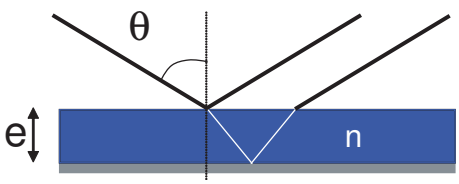


FIGURE 2.7 – *Inteférences après réflexion sur le film de polymère.*

Les longeurs d'ondes λ éteintes sont solutions de l'égalité :

$$2\,n\,e\,cos\theta = k\,\lambda \tag{2.2}$$

où k est un nombre entier. Ces interférences font apparaître une couleur, dite teinte de Newton. Cette teinte dépend directement du paramètre $n \times e$. Cette variation de teinte nous permettra ultérieurement de déterminer la quantité d'eau contenue dans un film de polymère.

Chapitre 3

Dynamique du mouillage et du séchage : résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord en détails les résultats obtenus au laboratoire en parallèle de cette thèse. En effet, ceux-ci nous ont donné un départ de réflexion et de discussion. Nous présentons ensuite les résultats expérimentaux de mouillage dynamique et de séchage obtenus, pour le polymère neutre, puis pour le polymère chargé et enfin pour le polyzwitterion fourni par Rhodia.

3.1 Expérience de goutte séchée puis regonflée [56]

L'expérience consiste à laisser sécher sur une lame de microscope propre, une goutte de solution de PDMA de volume connu pendant un temps $t_{séchage}$ (figure 3.1). Au bout de ce temps, à l'aide d'une seringue, la goutte est gonflée avec la solution de départ. La dernière étape est filmée et l'angle d'avancée mesuré à partir des images obtenues.

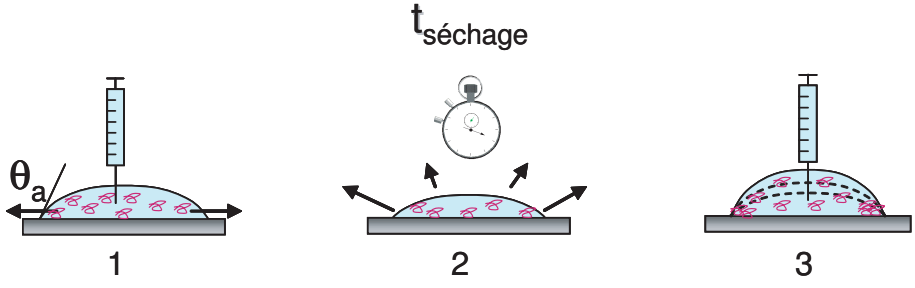


FIGURE 3.1 – *Dans un premier temps, (1) une goutte de solution de PDMA est posée sur un substrat en verre abrasé et rincé à l'éthanol. (2) La goutte ensuite est laissée à sécher pendant un temps $t_{séchage}$. (3) Au bout de ce temps, la goutte est gonflée à l'aide d'une seringue avec la même solution qu'à l'étape (1).*

Cette expérience revient à faire avancer une goutte de solution de polymère sur son propre solide plus ou moins hydraté.

Lors de l'étape du séchage, un pied en partie sec de polymère se forme. La ligne de contact recule en laissant un dépôt de PDMA derrière elle. Lorsqu'ensuite la goutte est regonflée, on

constate que l'angle de contact augmente d'autant plus que l'on se rapproche du bord du dépôt (figure 3.2).

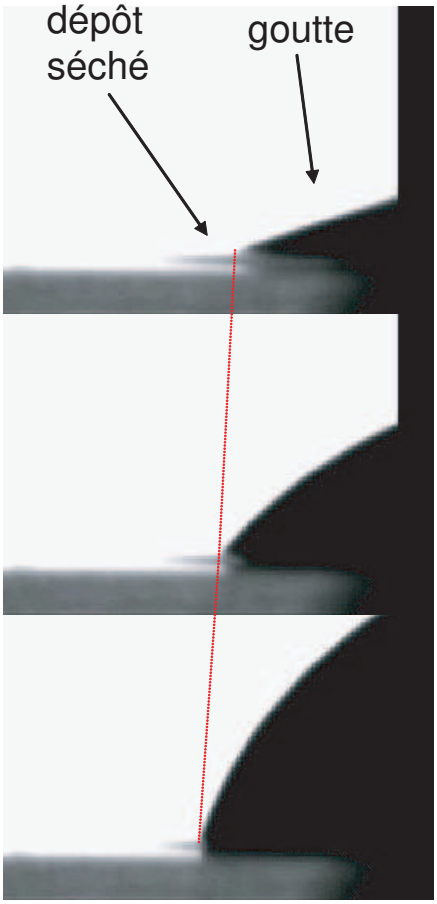


FIGURE 3.2 – *Au fur et à mesure que la goutte (droite) avance sur le pied de polymère (gauche) séché, l'angle de contact augmente.*

Pour déterminer la fraction d'eau le long du pied de polymère séché, un microscope confocal couplé à un spectroscope Raman a été utilisé (*Jobin-Yvon LabRAM HR*). La fraction d'eau a été déterminée en mesurant à différents endroits du dépôt le rapport $\frac{I_{PDMA}}{I_{PDMA}+I_{eau}}$, où I_{PDMA} est l'intensité d'une bande caractéristique du polymère qui se distingue bien de la bande de l'eau d'intensité I_{eau}. Les résultats sont présentés à la figure 3.3. Les résultats montrent que quelle que soit la durée de séchage le profil de concentration est le même si l'origine est prise à la position de la ligne de contact à $t_{séchage}$.

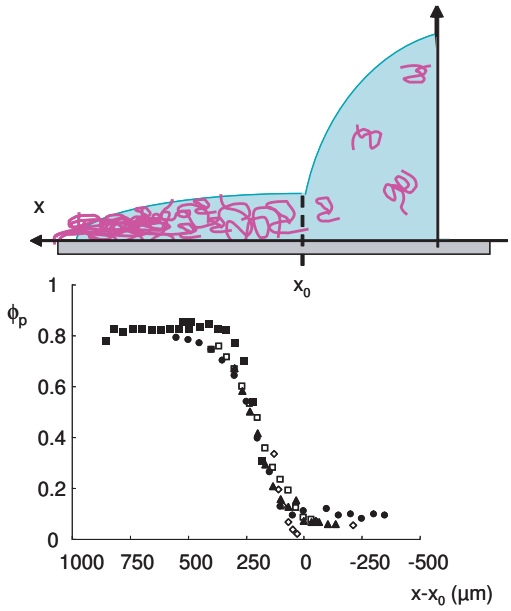


FIGURE 3.3 – *Evolution de la concentration en polymère le long d'un dépôt polymère au cours du séchage. Les différents symboles correspondent à différentes durées de séchage. [57]*

Connaissant le profil de la concentration du polymère ainsi que l'angle d'avancée le long du pied de polymère séché, la courbe de l'angle de contact en fonction de la fraction de polymère dans le film $\theta(\phi)$ peut être tracée (figure 3.4).

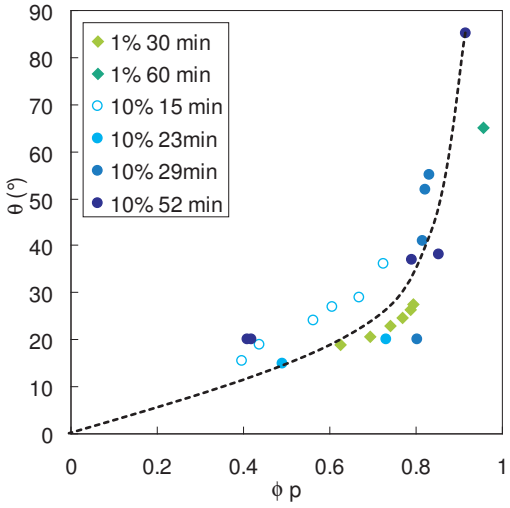


FIGURE 3.4 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la fraction en polymère dans le substrat. (La ligne en pointillés est un guide pour l'oeil)*

Les résultats montrent que plus le polymère est hydraté, plus l'angle de contact est petit. A l'inverse, on peut dire qu'***un polymère sec, même hydrophile et hydrosoluble n'est pas mouillant***. Les parties hydrophobes du polymère se ségrègent probablement à la surface.

Par ailleurs, on peut remarquer que ces résultats ne dépendent pas de la concentration en polymère de la goutte de solution ni du temps de séchage.

3.2 Polymère neutre

Les résultats présentés au paragraphe précédent ne montrent pas les effets de la vitesse d'avancée ou encore de l'épaisseur du film de polymère. En effet, la vitesse de gonflement de la goutte est constante ($U \sim 20\,\mu m/s$) et le pied séché a une épaisseur variable : faible au bord et plusieurs microns près de la ligne de contact macroscopique.

Dans ce paragraphe nous séparons les différents facteurs afin d'étudier leurs effets sur l'angle de contact et le mouillage. Tous les résultats ont été obtenus avec le polymère neutre, le PDMA. Afin de faciliter les comparaisons entre résultats, les courbes donnant la variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple seront présentées avec des axes fixes : l'échelle des vitesses s'échelonnera entre $10^{-4}\,mm/s$ et $10^{2}\,mm/s$ et celles des angles entre $0\,^{\circ}$ et $90\,^{\circ}$.

Les expériences de gouttes étalées permettent d'explorer le domaines des faibles vitesses tandis que celles des gouttes poussées donneront des résultats aux vitesses plus élevées (figure 3.5).

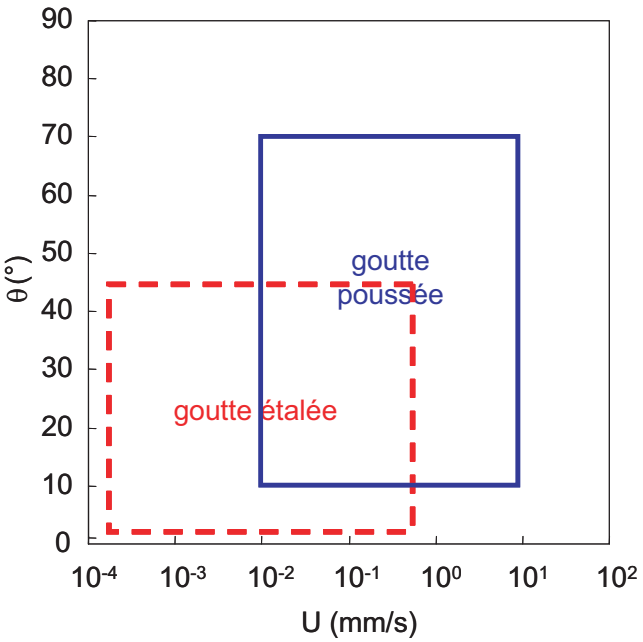
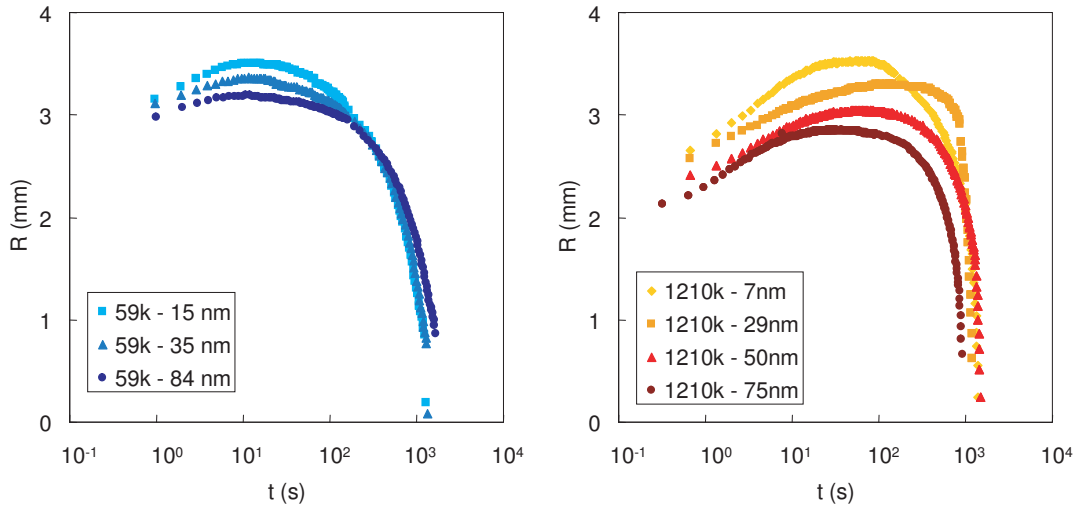


FIGURE 3.5 – *Domaines (θ, U) explorés par les expériences.*

3.2.1 Effet de l'épaisseur

Nous avons regardé s'étaler une goutte d'eau milliQ sur des films de PDMA de différentes épaisseurs et différentes masses molaires. Les résultats présentés à la figure 3.6 montrent l'évolution du rayon de la goutte au cours de temps.



(a) (b)

FIGURE 3.6 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps (a) PDMA* $59\,kg/mol$ *(c) PDMA* $1210\,kg/mol$.

On constate alors que pour une masse moléculaire donnée, la goutte s'étale d'autant mieux que le film de polymère est mince. En effet, plus le film est épais, plus le rayon maximum atteint par la goutte (noté par la suite R_{max}) est faible.

Nous avons également mesuré l'angle de contact et la vitesse de la ligne de contact au cours du temps. Ceci nous a permis de tracer (figure 3.7) l'angle en fonction de cette vitesse.

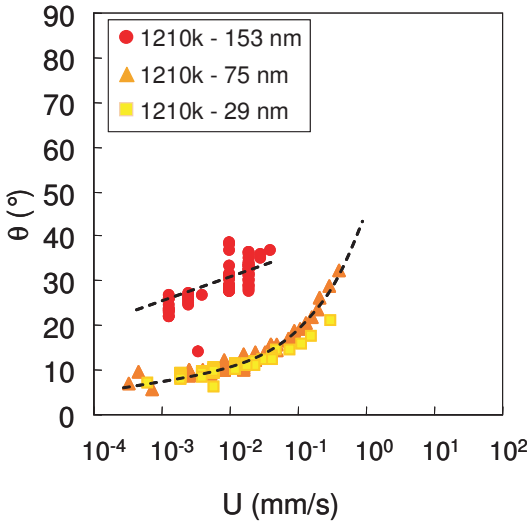


FIGURE 3.7 – *Evolution de l'angle de contact (mesuré) en fonction de la vitesse de la ligne triple pour différentes épaisseurs de films de PDMA* $M_n = 1210\,kg/mol$.

On remarque alors que pour toutes les épaisseurs de films de polymère, l'angle de contact augmente avec la vitesse de la ligne triple. On observe également un effet de l'épaisseur du film de polymère sur l'angle de contact : à une vitesse fixée de la ligne de contact, l'angle est d'autant plus élevé que l'épaisseur est importante.

Cet effet de l'épaisseur a également été observé sur le polyélectrolyte fort et le polyzwitterion.

3.2.2 Effet de la masse moléculaire du PDMA

Nous avons fait des expériences d'étalement sur des films de PDMA de masses différentes.

L'evolution de rayon de la goutte au cours du temps montre qu'à épaisseur fixée, la goutte d'eau s'étale d'autant mieux que la masse molaire de la chaîne de PDMA est faible (figure 3.8), en effet, le rayon maximal atteint par la goutte est d'autant plus élevé que la masse molaire est faible.

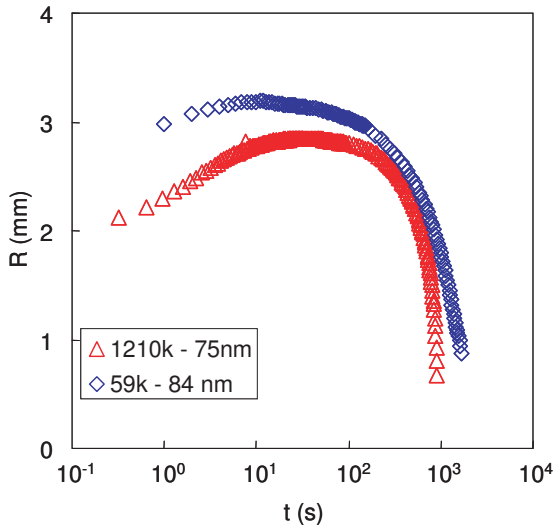


FIGURE 3.8 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour des fims de PDMA à différentes masses molaires et d'épaisseur* $e \sim 80\,nm$.

La figure 3.9 montre que θ est d'autant plus grand que la masse molaire du polymère est importante.

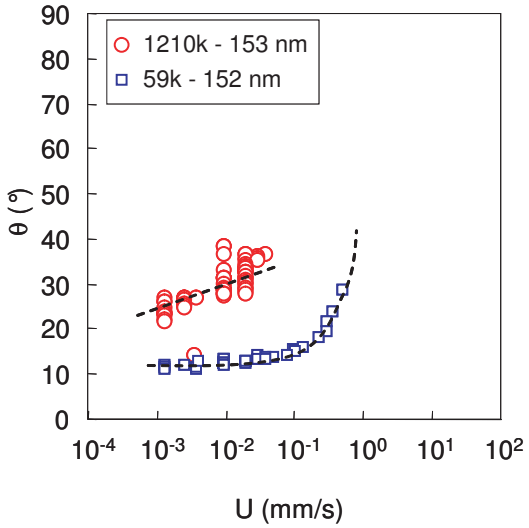


FIGURE 3.9 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des films d'épaisseur* $e \sim 150\,nm$ *à différentes masses molaires de PDMA.*

La figure 3.10 présente les courbe $\theta(U)$ pour deux films d'épaisseur $8\,nm$ mais de masses molaires de polymère différentes. Dans ce cas où le film de polymère est fin, on observe que lorsque

la ligne de contact atteint une vitesse de l'ordre de $10\,mm/s$ (valeurs obtenues en poussant la goutte), l'effet de la masse n'existe plus.

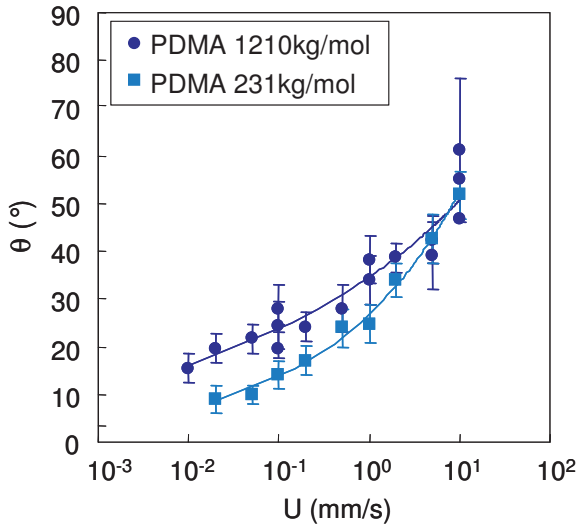


FIGURE 3.10 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des fims d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA. Courbe obtenue en poussant une goutte de volume $20\,\mu L$.*

L'écart d'angle de contact entre deux masses molaires très différentes est d'autant plus accentuée que la vitesse de la ligne de contact est faible.

3.2.3 Figures de séchage

L'évolution du rayon de la goutte au cours du temps (figure 3.11), montre que dans le cas du PDMA, la phase d'étalement est très courte (moins d'une minute). Ensuite, lors de la phase de reculée, on remarque que le rayon de la goutte décroît linéairement avec le temps. On en conclut que la ligne de contact recule à vitesse constante et ce, sur une très longue durée (15 minutes environ).

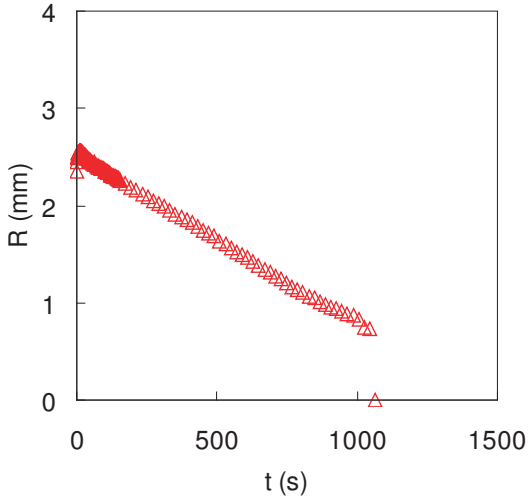
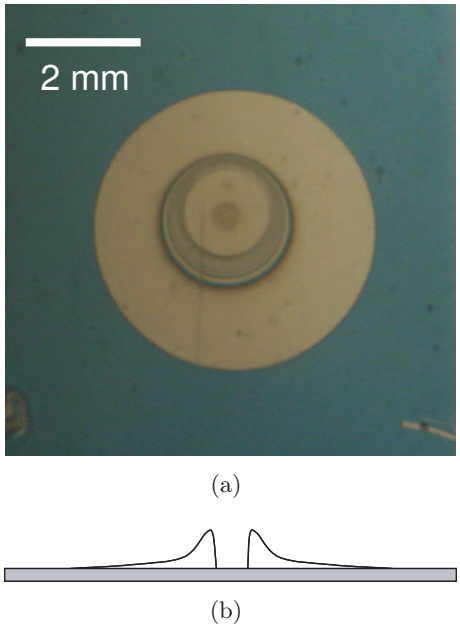


FIGURE 3.11 – *Evolution du rayon R d'une goutte d'eau posée sur une film de PDMA.*

Après évaporation totale de la goutte, on observe que le polymère a été redistribué sur la surface : une anneau épais plus petit que le rayon maximal atteint par la goutte est formé (figure 3.12). La formation d'un anneau indique que le polymère s'est dissout pendant l'étalement de la goutte et a été redistribué sur le substrat.



(a)

(b)

FIGURE 3.12 – *Profil (b) et figure (a) de séchage sur un film de PDMA après évaporation de la goutte.*

L'image de phase de dépôt obtenue à l'aide d'un microscope ellipsométrique (figure 3.13) montre que du polymère est déposé pendant toute la durée de la reculée de la ligne de contact. On observe toutefois que le polymère ne recouvre pas toujours toute la surface. Au début de la reculée, il se forme des îlots de polymère. Ceux-ci se connectent les uns aux autres au fur et à mesure de l'évaporation pour enfin former un dépôt continu de plus en plus épais.

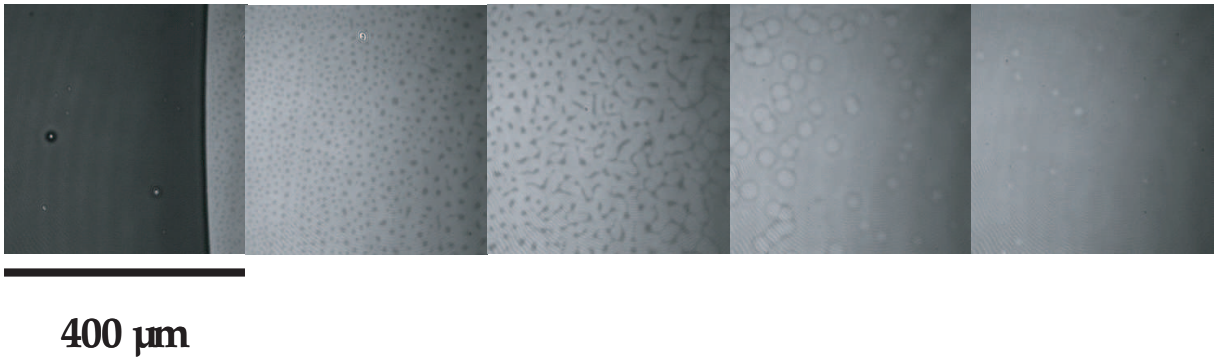


FIGURE 3.13 – *Image en contraste ellipsométrique dans la trace laissée par une goutte d'eau sur un film de PDMA. Le film de polymère non mouillé figure en noir à gauche.*

La disparition de l'effet de masse moléculaire aux hautes vitesses ($\sim 10\,mm/s$), suggère qu'il existe une vitesse critique au-delà de laquelle le polymère n'a pas le temps de se dissoudre près de la ligne de contact. Nous étudierons plus en détail l'expression de cette vitesse critique dans la partie discussion.

CQFR

- L'angle d'avancée augmente avec l'épaisseur et la masse molaire de la couche de polymère.
- Aux vitesses élevées de la ligne de contact, l'angle de contact ne dépend pas de la masse molaire du polymère.

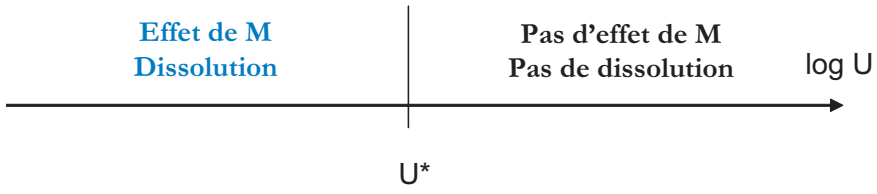


FIGURE 3.14 – *Il existe une vitesse critique U^* en-dessous de laquelle la masse molaire du polymère affecte l'angle de contact.*

3.3 Polyélectrolyte fort

Nous avons vu au paragraphe 3.1 que l'état d'hydratation d'un substrat polymère est important pour le mouillage. En effet, plus un film de polymère contient d'eau, plus l'angle de contact est faible. Inversement, si le polymère est très sec, l'angle de contact peut augmenter jusqu'à des valeurs proches de 90 ° : il présente alors un caractère non mouillant. Est-il possible d'améliorer la mouillabilité à l'état sec en jouant sur la physico-chimie du polymère ?

Les polyélectrolytes sont des polymères chargés au caractère hydrophile très prononcé qui sont très utilisés dans l'industrie pour cette propriété. En travaillant avec un tel polymère, nous souhaitons voir si le mouillage est différent.

3.3.1 Choix des conditions expérimentales

Un autre avantage dans l'étude du mouillage d'un polyélectrolyte réside dans le fait que l'on peut agir sur les interactions électrostatiques. En effet en ajoutant du sel, on peut écranter une partie des charges et converger vers un comportement proche de celui d'un polymère neutre. Afin d'écranter au maximum les charges on cherche la concentration en sel pour laquelle il y a séparation de phases. Nous avons alors constaté que dans le cas du chlorure de sodium et du sulfate de sodium, il n'y a pas de point de trouble. Nous avons alors choisi d'utiliser l'anion divalent (ion sulfate SO_4^{2-}) afin de rendre la conformation des chaînes la plus compacte possible en créant des ponts non-covalents intramoléculaires.

Le sel peut être ajouté directement dans le film de polymère en utilisant, lors de la préparation du film, une solution saline comme solvant. Une autre possibilité est de préparer un film de PDADMAC à partir d'une solution aqueuse non salée et de poser une goutte d'eau salée. Nous avons exploré les différentes combinaisons d'expérience "sel dans l'eau" / "sel dans le film". Le schéma de la figure 3.15 représente les différents cas (le sel est représenté par des points noirs) ainsi que les noms utilisés ultérieurement pour les désigner : la partie de gauche informe la nature

du liquide de la goutte tandis que la partie de droite fournit un renseignement sur le solvant de préparation du flm de polymère.

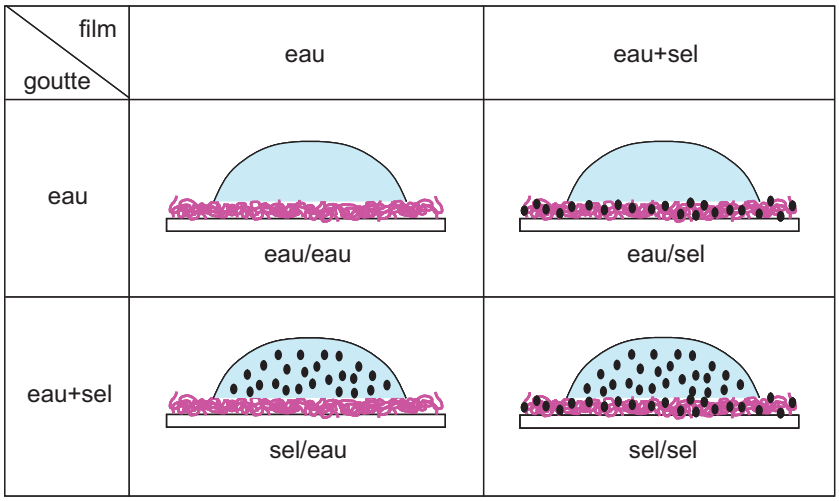


FIGURE 3.15 – *Du sel peut être ajouté dans le film ou dans la goutte.*

Tous les résultats qui suivent ont été obtenus par étalement. Dans le cas où une goutte d'eau salée est posée sur un film de polymère salé, la concentration dans la goutte est la même que celle de la solution utilisée pour préparer le film de PDADMAC contenant du sel (figure 3.16).

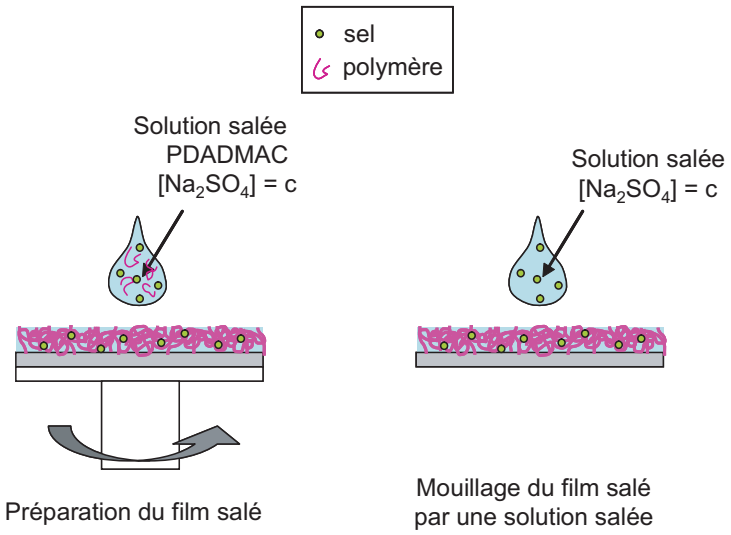


FIGURE 3.16 – *Protocole de préparation d'un film de polymère contenant du sel et mouillage de ce film par une solution salée.*

3.3.2 PDMA vs PDADMAC

Afin de comparer le comportement du PDADMAC avec celui du PDMA, nous avons tout d'abord posé une goutte d'eau milliQ sur un film de PDADMAC ne contenant pas de sel. En traçant le rayon de la goutte en fonction du temps (figure 3.17), on peut distinguer trois phases. Dans la première, de durée une minute environ, le rayon de la goutte augmente au cours du temps : la goutte s'étale. Dans la deuxième, le rayon maximal est atteint et la goutte garde ce rayon pendant une durée bien plus longue que celle de l'étalement : la ligne de contact est piégée,

elle ne bouge plus. Pendant cette deuxième phase, l'évaporation diminue le volume de la goutte, ce qui se traduit par une diminution de l'angle de contact, puisque le rayon ne varie pas. Enfin dans la dernière phase, le rayon diminue brusquement : la ligne de contact se décroche puis recule rapidement.

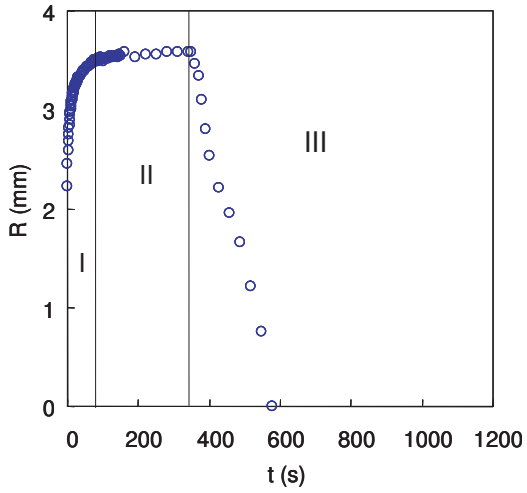


FIGURE 3.17 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour le PDADMAC. On distingue trois phases : (I) phase d'étalement, (II) phase d'accrochage de la ligne de contact et (III) phase de reculée de la ligne de contact.*

La figure 3.18 présente la superposition des courbes de variation du rayon de la goutte au cours du temps pour un film de PDMA et de PDADMAC d'épaisseurs voisines. On observe tout d'abord que le rayon maximal R_M atteint par la goutte est bien plus important dans le cas du PDADMAC ($R_M \sim 3.5\,mm$) que dans le cas du polymère neutre ($R_M \sim 2.5\,mm$).

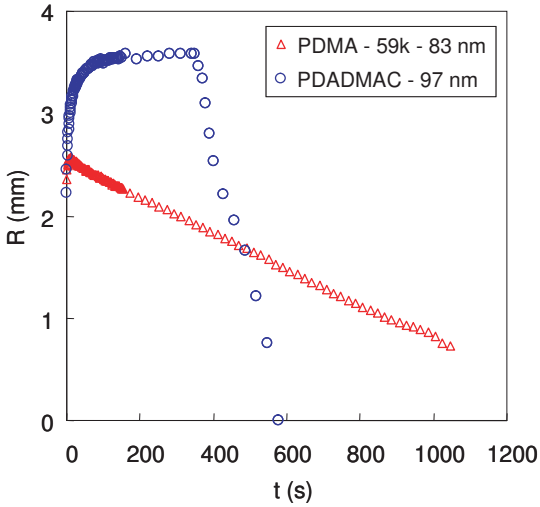
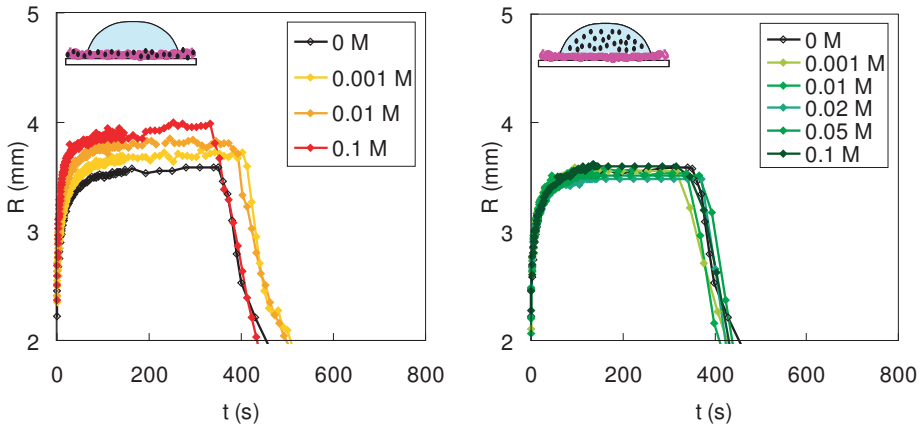


FIGURE 3.18 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour le PDMA et le PDADMAC.*

On constate aussi que la deuxième phase d'accrochage est inexistante dans le cas du PDMA. Lorsque la ligne triple recule, la valeur de la vitesse est plus faible dans le cas du PDMA ($\sim\ 2\,\mu m/s$) que dans celui du polyélectrolyte ($\sim 20\,\mu m/s$).

3.3.3 Effet de l'ajout de sel

Nous avons ajouté du sel dans le cas du PDADMAC afin d'écranter les charges 0, nous espérons ainsi obtenir un comportement proche de celui du polymère neutre. La figure 3.19 présente les résultats d'étalement dans le cas (a) où le sel est dans le film et celui (b) où il est dans la goutte.



(a) (b)

FIGURE 3.19 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes concentration de sel dans (a) la solution de préparation du film de PDADMAC et dans (b) la goutte. ($e \sim 100\,nm$)*

On observe alors que lorsque la goutte d'eau est salée (b), le rayon maximal atteint par la goutte ne dépend pas de la concentration en sel. En revanche, lorsque le film de polymère contient du sel (a), le mouillage est modifié. En effet, plus il y a de sel, mieux la goutte s'étale. Le rayon maximal, noté R_M, passe de $3.5\,mm$ à $4\,mm$ en ajoutant du sel à $0.1\,mol/L$ dans la solution de préparation du film de PDADMAC.

Nous avons également étalé une goutte d'eau salée sur un film de polymère contenant du sel. La figure 3.20 montre la variation du rayon maximal atteint par la goutte en fonction de la concentration en sel. Afin de faciliter la comparaison, le rayon maximal du cas où il n'y a de sel nulle part, est reporté pour différentes concentrations. Lorsqu'il n'y a pas de sel dans le film mais dans la goutte, et ce à toute concentration, on constate que le rayon maximum atteint par cette dernière est constant et égal à $3.5\,mm$. En revanche, lorsqu'il y a du sel dans le film, on observe une augmentation significative de R_M lorsque la quantité de sel croît dans le film. Ici encore, on remarque que la différence est faible sur R_M lorsque l'on mouille avec de l'eau pure ou de l'eau salée. Ceci signifie que les tensions de surface du liquide, $\gamma_{air/liq}$ et $\gamma_{liq/sol}$, ont un rôle négligeable dans le mouillage. Par ailleurs, la différence de comportement entre un film salé et un film non salé indique que la valeur de $\gamma_{air/sol}$ est modifiée par la présence de sel dans le film de polymère.

Ces effets sont contre-intuitifs, en effet le sel écrante les interactions répulsives, ce qui a pour conséquence la diminution de la viscosité de la solution de polymère : nous nous attendions alors à ce que R_M diminue lorsque la viscosité augmente. Nous discuterons de ces résultats au chapitre suivant.

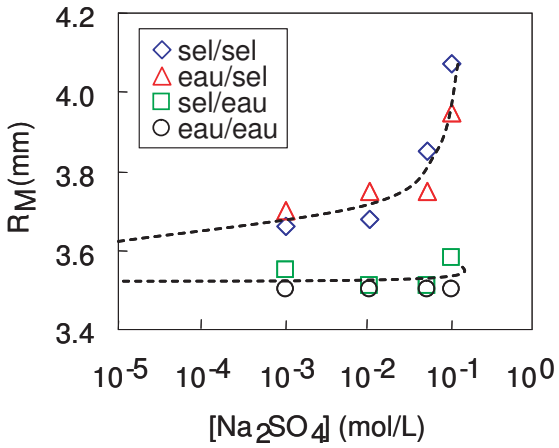


FIGURE 3.20 – *Evolution du rayon de la goutte en fonction de la concentration en sel dans la goutte ou la solution de PDADMAC de préparation des films. Les cercles noirs (pas de sel ni dans la goutte, ni dans le film) sont reportés à plusieurs concentration à titre comparatif.*

3.3.4 Reculée et figures de séchage

Nous avons photographié les taches laissées après évaporation de la goutte d'eau dans les différents cas avec ou sans sel. Comparons tout d'abord les figures de séchage du PDMA et du PDADMAC ne contenant pas de sel (figure 3.21). On remarque alors que dans le cas du PDMA (a), après évaporation de la goutte, un petit anneau épais au centre de la tache s'est formé (nous avons vu précédemment qu'en réalité le polymère s'est déposé pendant toute la durée de la reculée de la ligne de contact). En revanche, dans le cas du PDADMAC (b), la majeure partie du polymère se trouve dans l'anneau périphérique de type tache de café.

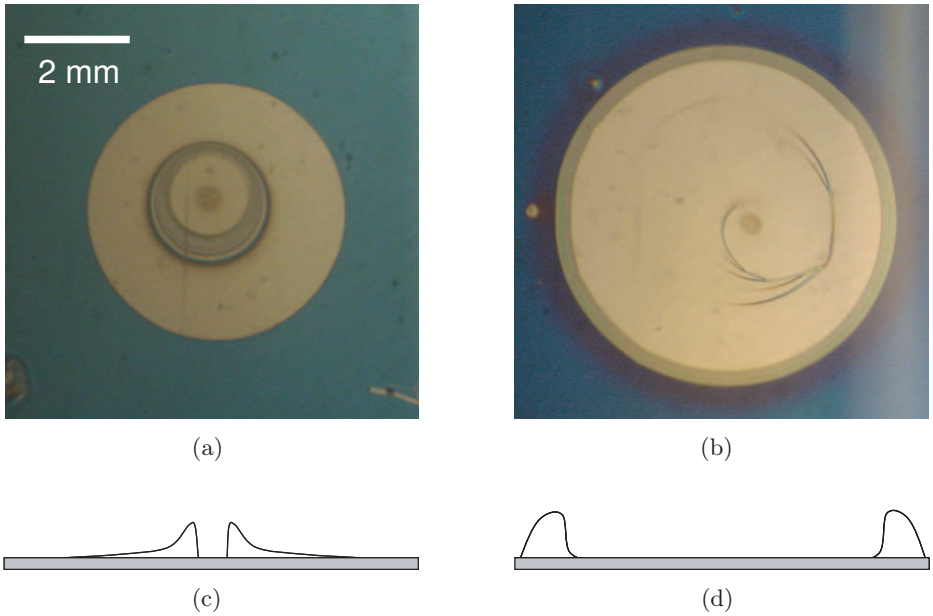


FIGURE 3.21 – *Figures de séchage d'une goutte d'eau posée sur un film de (a,c) PDMA (b,d) PDADMAC. Un schéma du profil du dépôt est placé sous chaque image.*

Etudions maintenant l'effet du sel sur la reculée de la ligne de contact. Nous avons reporté à la figure 3.22 le rayon de la goutte en fonction du temps dans le cas où le sel est présent

uniquement dans la goutte.

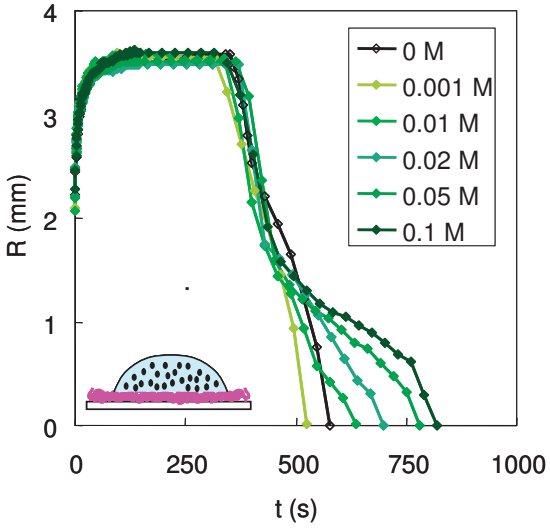
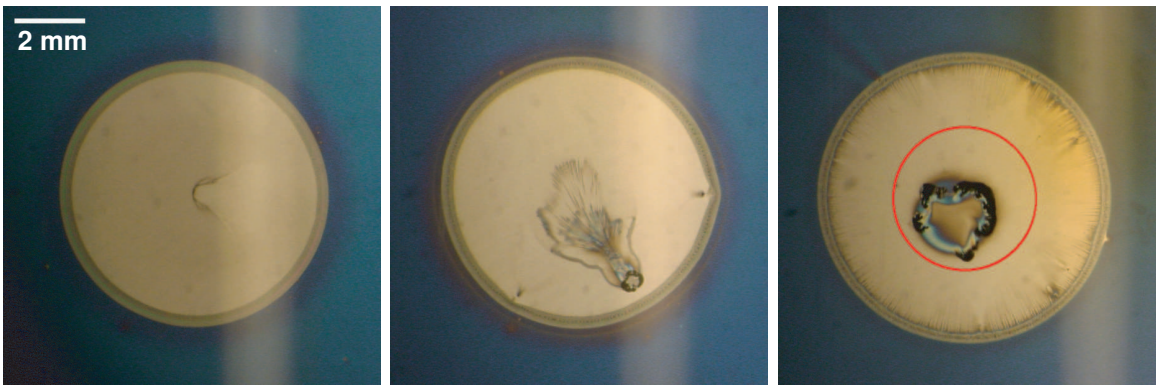


FIGURE 3.22 – *Variation du rayon du goutte d'eau salée posée sur un film de PDADMAC pour différentes concentrations en sel dans la goutte.*

On constate alors l'existence d'une rupture de pente au cours de la reculée de la ligne triple. Cette rupture a toujours lieu au même temps. Par la suite, le temps d'évaporation totale de la goutte est d'autant plus important qu'il y a de sel dans la goutte.

Si on observe le dépôt laissé après évaporation de la goutte, (figure 5.24), on constate que pour une concentration en sel supérieure à $10^{-3}\,mol/L$, une grande quantité de sel cristallise longtemps après la formation de l'anneau.



(a) (b) (c)

FIGURE 3.23 – *Figures de séchage d'une goutte d'eau salée posée sur un film de PDADMAC à différentes concentrations en sel (a)* $10^{-3}\,mol/L$ *(b)* $10^{-2}\,mol/L$ *(c)* $10^{-1}\,mol/L$.

Dans le cas de l'expérience où la goutte est la plus concentrée en sel, nous avons tracé un cercle rouge de rayon correspondant à celui où la rupture de pente de la reculée a lieu. On remarque alors que le cristal macroscopique de sel apparaît bien après la rupture de pente de la reculée de la ligne de contact. Nous n'avons malheureusement pas pu vérifier l'existe de petits cristaux de sels entre le cercle rouge et le cristal macroscopique, car nous ne disposions pas du microscope ellipsométrique. Néanmoins, compte tenu du fait que dans le cas d'une goutte

contenant de PDMA, le polymère s'est déposé pendant toute la durée de la reculée de la ligne de contact, il est raisonnable de supposer qu'il en est de même avec le sel.

Lors de l'étalement de la goutte d'eau sur les films de polyélectrolyte (contenant ou pas du sel) les angles atteints sont trop faibles pour être mesurés avec précision par la méthode que nous utilisons habituellement. Nous avons alors calculé l'angle θ à partir du rayon R de la goutte et du volume instantané $V(t)$ de la goutte. Le volume est calculé en tenant compte de l'évaporation. Nous avons vérifié par pesée que le taux d'évaporation global est constant (figure 3.24).

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{V(0)}{t_{exp}} \tag{3.1}$$

où t_{exp} est le temps au bout duquel la goutte s'est totalement évaporée et $V(0)$, le volume initial de la goutte.

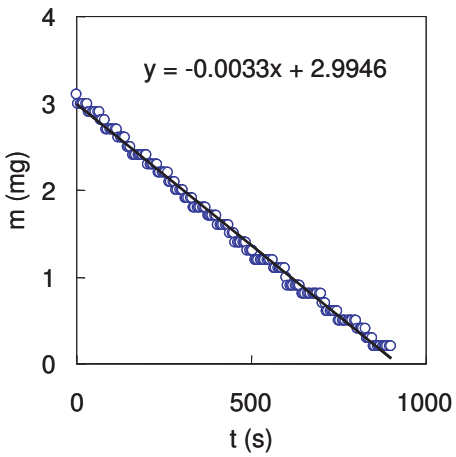


FIGURE 3.24 – *Variation de la masse au cours du temps d'une goutte d'eau posée sur un film de polymère neutre avec volume initial de* $3\,\mu L$.

En intégrant l'équation (3.1) on obtient :

$$V(t) = V(0)\left(1 - \frac{t}{t_{exp}}\right) \tag{3.2}$$

On fait l'approximation d'une calotte sphérique. Lorsque le rayon est supérieur à la longueur capillaire (de l'ordre du millimètre), compte tenu du volume initial de la goutte ($3\,\mu L$), la hauteur de la goutte est tellement faible que la variation due à la gravité est négligeable. En conséquence, l'hypothèse de la calotte sphérique peut être faite durant toute la durée de l'expérience. Dans ce cas, le volume peut s'écrire en fonction de l'angle θ et du rayon de la goutte R :

$$V = \frac{\pi}{3}\frac{R^3}{sin^3\theta}(1 - cos\theta)^2(2 + cos\theta) \tag{3.3}$$

Les angles étant faibles, on peut faire un développement limité au premier ordre de l'équation (3.3). L'expression obtenue est alors :

$$V(t) \sim \frac{\pi}{4} R(t)^3\,\theta(t) \tag{3.4}$$

En injectant la valeur de $V(t)$ obtenue à l'équation (3.3.4) on obtient l'expression de l'angle de contact :

$$\theta(t) = \frac{4\,V(0)}{\pi\,R(t)^3}\left(1 - \frac{t}{t_{exp}}\right) \tag{3.5}$$

On trace alors (3.25) l'angle au moment du décrochage de la ligne de contact en fonction de la quantité de sel dans le film de polymère.

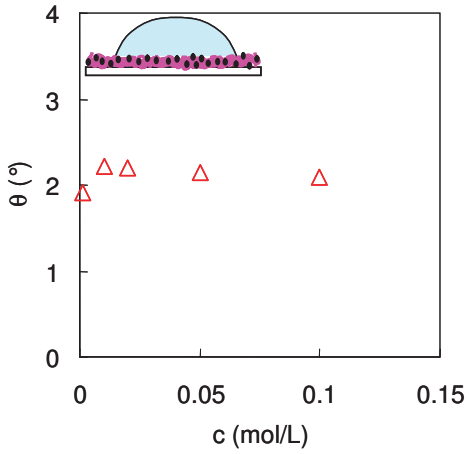


FIGURE 3.25 – *Variation de l'angle de décrochage de la ligne de contact en fonction de la concentration en sel dans le film de PDADMAC. Ces angles ont été calculés à partir du rayon de la goutte à chaque instant en supposant que le taux d'évaporation est constant.*

On constate alors que cet angle de décrochage est très faible (2 °) et constant quelle que soit la quantité de sel contenue dans le film de PDADMAC. Ainsi, même si R_M augmente avec la quantité de sel dans le film, le temps de décrochage aussi : les deux se compensent pour résulter en un angle constant au décrochage de la ligne de contact.

CQFR

Dans le cas où une goutte d'eau s'étale sur un film de PDADMAC :

- la ligne de contact est accrochée très longtemps contrairement au PDMA
- la ligne de contact se décroche lorsque l'angle atteint une valeur de 2 ° quelle que soit la quantité de sel dans le film de polymère
- la goutte s'étale d'autant mieux qu'il y a de sel dans le film de polymère
- l'ajout de sel dans la goutte ne modifie pas l'étalement
- l'ajout de sel dans la goutte modifie la reculée : une grande partie du sel cristallise lorsque la ligne de contact recule.

3.4 Polyzwitterion

La présence de charges sur les polyélectrolytes est à l'origine des répulsions électrostatiques qui étirent les chaînes. Les polyzwitterions sont aussi des polymères chargés mais à l'inverse des polyélectrolytes, les interactions électrostatiques sont attractives. En effet, ils portent sur le même motif monomère une charge permanente positive ainsi qu'une charge permanente négative. En conséquence, l'effet du sel sur ces polymères est contraire à celui sur les polymères ne présentant qu'un seul type de charges.

Les conditions opératoires et le sel choisi sont les mêmes que dans le cas du polyélectrolyte.

3.4.1 Polyzwitterion vs PDADMAC vs PDMA

Nous avons superposé à la figure 3.26 la variation du rayon de la goutte au cours du temps pour les trois polymères différents à épaisseurs équivalentes.

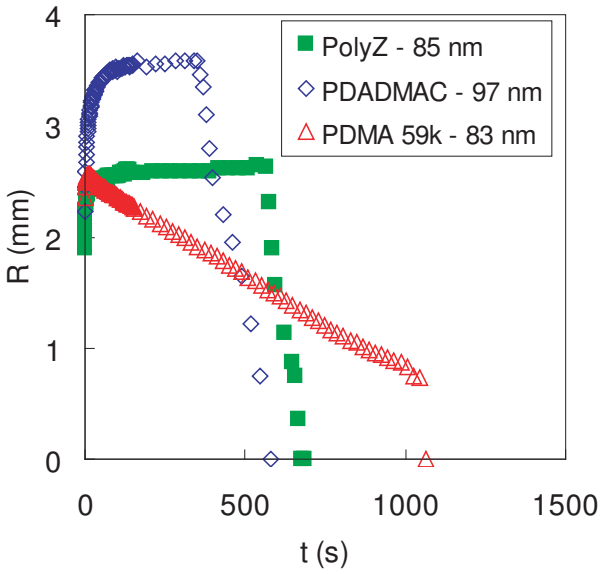


FIGURE 3.26 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour le PDMA, le PDADMAC et le polyzwtterion (noté PolyZ).*

On remarque en premier lieu que la ligne de contact s'accroche pour les deux polymères qui portent des charges. Ensuite, on peut noter que les rayons maximum atteints par la goutte dans les cas du polymère neutre et du polyzwitterion sont non seulement similaires ($\sim 2.5\,mm$) mais aussi bien inférieurs à celui du polyélectrolyte ($\sim 3.5\,mm$).

3.4.2 Effet de l'épaisseur

Nous avons varié l'épaisseur du film de polymère et observé (figure 3.27) des résultats semblables à ceux obtenus avec le polymère neutre.

Plus le film est fin, plus le rayon maximal atteint par la goutte est important. En remarquant qu'à chaque instant, le rayon de la goutte est d'autant plus faible que le film est épais, étant donné que le volume de la goutte déposée est constant, on en déduit que l'angle est d'autant plus élevé que l'épaisseur du film augmente.

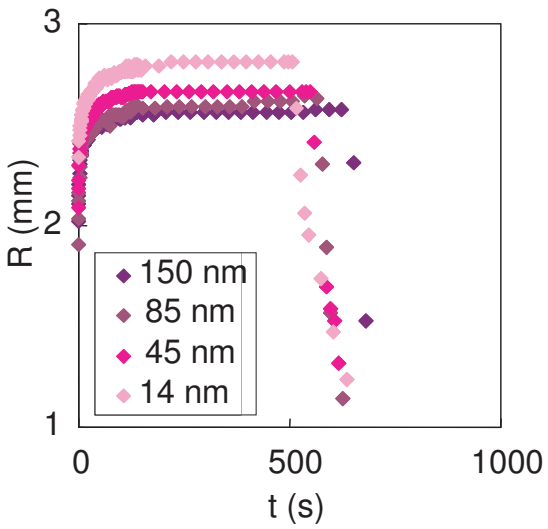


FIGURE 3.27 – *Variation du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes épaisseurs de film de polymère.*

Si on trace l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple (figure 3.28) pour différentes épaisseurs de film de polymère, on constate que les courbes sont très proches les unes des autres.

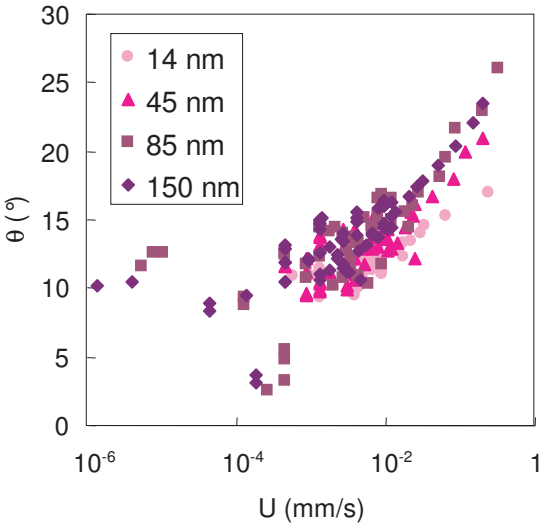


FIGURE 3.28 – *Evolution de l'angle de cotnact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour différentes épaisseurs de film de PZ.*

L'effet de l'épaisseur du film de polyzwitterion sur l'angle de contact est faible comparé à celui sur du film de polymère neutre. Néanmoins, on parvient à distinguer qu'aux hautes vitesses les angles sont légèrement plus élevés lorsque l'épaisseur du film augmente.

3.4.3 Effet du sel

De la même façon que pour le PDADMAC, nous avons ajouté du sel dans la goutte et dans le film puis suivi l'évolution du rayon de la goutte au cours du temps. La figure 3.29 montre des résultats similaires à ceux obtenus avec le polyélectrolyte.

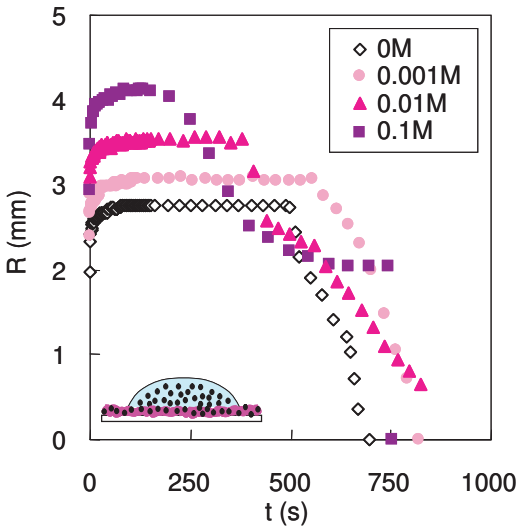


FIGURE 3.29 – *Variation du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes teneurs en sel pour une épaisseur de film de polyzwitterion de* 15 *nm.*

En effet, plus le film contient de sel mieux la goutte s'étale : le rayon maximal atteint augmente significativement. La figure 3.30, représente le rayon maximal atteint en fonction de la concentration en sel dans la solution de préparation du film.

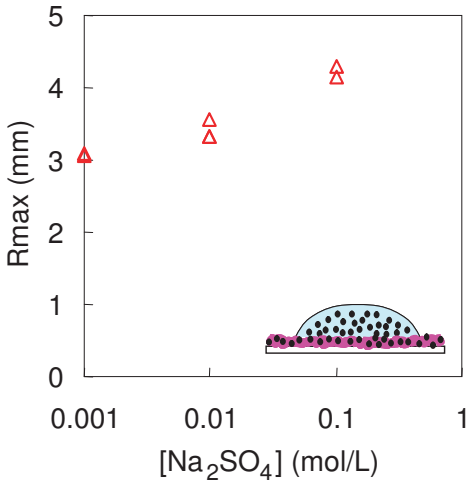


FIGURE 3.30 – *Evolution du rayon maximal de la goutte en fonction de la concentration en sel dans la solution de préparation d'un film de polyzwitterion (*$e \simeq 15\,nm$*).*

On constate par ailleurs que similairement au polyélectrolyte, plus il y a de sel dans le film, plus la ligne de contact se décroche tôt.

Si on trace les courbes $\theta(U)$ pour les différentes concentrations en sel, on constate qu'à une vitesse donnée, l'angle de contact est d'autant plus faible qu'il y a de sel dans le film de polymère.

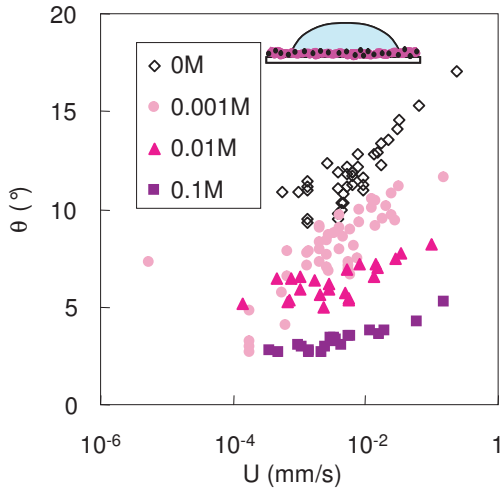


FIGURE 3.31 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour différentes concentrations en sel dans la solution de préparation d'un film de polyzwitterion ($e \simeq 15\,nm$).*

L'effet de sel sur l'angle de contact est plus imporant que l'effet d'épaisseur (figure 3.28).

3.4.4 Reculée et figures de séchage

La figure de séchage de la goutte sur le polyzwitterion (figure 3.32) ressemble à celle du polyélectrolyte : on observe un anneau principal où la majorité du polymère s'est accumulé pendant que la ligne triple est piégée. L'échelle est identique pour les trois photographies.

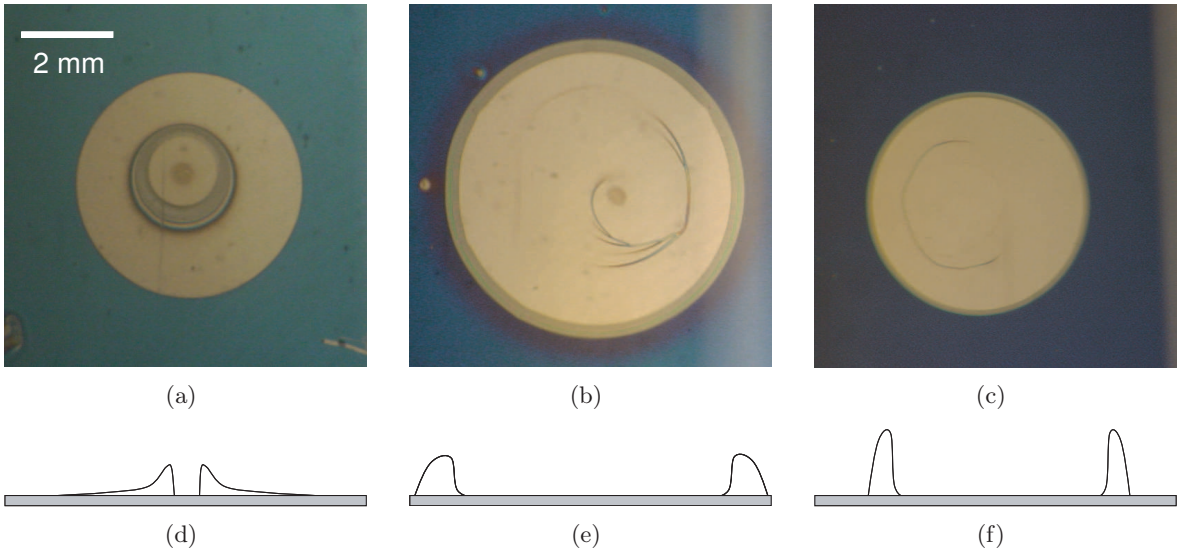
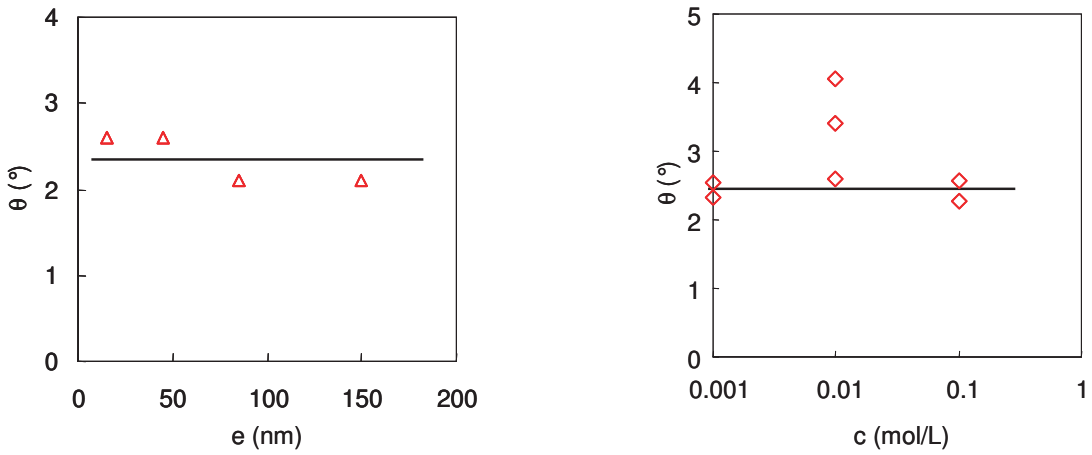


FIGURE 3.32 – *Figures de séchage d'une goutte d'eau posée sur un film de (a,d) PDMA (b,e) PDADMAC (c,f) Polyzwitterion (épaisseur sèche $e \simeq 100\,nm$). Un schéma du profil du dépôt se trouve sous chaque photo. L'échelle est la même pour les trois figures.*

Nous avons également calculé l'angle de décrochage de la ligne de contact de la même manière que pour le PDADMAC dans les cas où l'épaisseur de film et la quantité de sel contenue dans le film varient (figure 3.33).



(a) (b)

FIGURE 3.33 – *Variation de l'angle de décrochage de la ligne de contact en fonction (a) de l'épaisseur du film et (b) de la concentration en sel dans la solution de préparation des films de PZ. Ces angles ont été calculés à partir du rayon de la goutte à chaque instant en supposant que le taux d'évaporation est constant.*

Nous constatons alors que quelle que soit l'épaisseur de la couche de polymère ou la quantité de sel contenue dans le film, l'angle de décrochage est à peu près constant et est compris entre 2 ° et 3 °. On notera que cette valeur d'angle est proche de celle obtenue d'une part pour le polyélectrolyte et d'autre part par Hu et Larson lors de la reculée d'une goutte d'eau posée sur un substrat hydrophobe [33].

CQFR

Dans le cas où une goutte eau s'étale sur un film de polyzwitterion, les résultats ressemblent à ceux du polyélectrolyte :

- la ligne de contact est accrochée très longtemps par rapport au PDMA
- la ligne de contact se décroche lorsque l'angle atteint une valeur de 2 ° quelle que soit la quantité de sel dans le film de polymère ou l'épaisseur de ce film
- la goutte s'étale d'autant plus loin qu'il y a de sel dans le film de polymère

Résumé

Les expériences ont montré que lorsque la masse molaire ou l'épaisseur du film de polymère augmente, l'angle de contact augmente également.

L'effet de l'épaisseur peut être dû à deux phénomènes :

– effet d'hydratation : en effet, nous avons vu qu'un polymère est d'autant plus mouillant qu'il est hydraté. Si l'épaisseur augmente, on peut supposer qu'en condition de mouillage dynamique, le film s'hydraterait plus difficilement et en conséquence l'angle de contact augmente

– effet de la dissolution : la dissolution augmenterait la viscosité dans la goutte, cette augmentation est d'autant plus importante que le film est épais

L'effet de masse moléculaire peut être attribué à la redissolution. En effet, d'une part, la viscosité d'une solution de polymère est d'autant plus importante que la masse moléculaire du polymère est élevée ($\eta \propto M^{1/2}$ en régime dilué, $\eta \propto M^{1}$ en régime semi-dilué non enchevêtré et $\eta \propto M^{3.4}$ en régime semi-dilué enchevêtré). D'autre part la relation de Cox-Voinov prédit l'augmentation de l'angle de contact dynamique lorsque la viscosité augmente.

Les polyélectrolytes et polyzwitterions sont des polymères chargés aux interactions électrostatiques opposées. En effet, ne portant qu'un seul type de charges, les premiers présentent des interactions répulsives tandis que les seconds portent des charges positives et négatives et présentent des interactions attractives. En conséquences, les effets de la concentration et du sel sur la viscosité des solutions sont différents voire opposés pour ces deux familles de polymères. On s'attend alors que l'effet du sel sur l'étalement d'une goutte soit différent pour un film de polyélectrolyte et un film de polyzwitterion.

Nous avons bien observé qu'une goutte d'eau s'étale plus loin sur le polyélectrolyte que sur le polyzwitterion. Dans le dernier cas, nous avons observé que le rayon maximum atteint par la goutte dans le cas du polyzwitterion est similaire au cas du polymère neutre. Toutefois, c'est ici que s'arrêtent les différences dans les résultats obtenus pour ces deux polymères. En effet, contrairement à ce que l'on peut penser, l'ajout de sel dans le film de polymère a le même effet sur les deux polymères chargés : la goutte s'étale d'autant mieux qu'il y a de sel dans le film de polymère. De plus, lors de l'évaporation de la goutte, contrairement au polymère neutre, la ligne de contact reste accrochée aussi bien dans le cas du polyélectrolyte que celui du polyzwitterion.

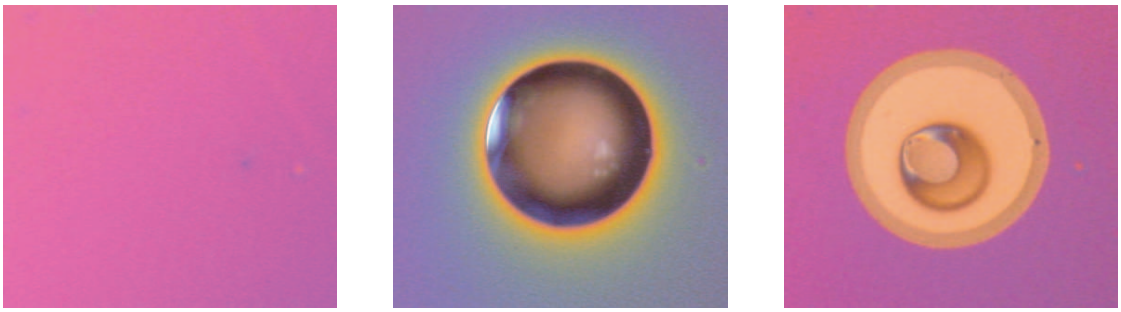
Nous verrons au chapitre 5 pourquoi les résultats obtenus pour les deux polymères chargés présentent des similarités.

Chapitre 4

Discussion préliminaire : Les transferts entre la goutte et le film de polymère

4.1 Introduction : quels transferts envisager ?

En posant une goutte d'eau sur un film de polymère hydrophile et hydrosoluble, le PDMA, de 250 nm d'épaisseur nous pouvons faire plusieurs observations (figure 4.1).



(a) (b) (c)

FIGURE 4.1 – *Mise en évidence du gradient d'humidité autour d'une goutte d'eau : (a) Avant le dépôt de la goutte - (b) Goutte d'eau posée sur le film de polymère hydrophile - (c) Trace laissée par la goutte d'eau après son évaporation complète.*

Au départ, le film de polymère a une teinte de Newton rose qui correspond à une épaisseur de 250 nm (figure 4.1 (a)). La figure 4.1 (b) montre la vue de dessus la goutte d'eau posée sur le film. On note l'apparition d'autres teintes de Newton autour de la goutte. Celles-ci signifient que le polymère a gonflé près de la ligne de contact. Ceci indique donc qu'il y a eu transfert d'eau autour de la goutte. On peut alors envisager plusieurs mécanismes de transfert (figure 4.2) :

- par la phase vapeur (flèche rouge) : l'eau de la phase vapeur (humidité ambiante ou venant de l'évaporation de la goutte) peut être absorbée par le film
- par la phase liquide (flèche verte) : le liquide peut diffuser dans le film

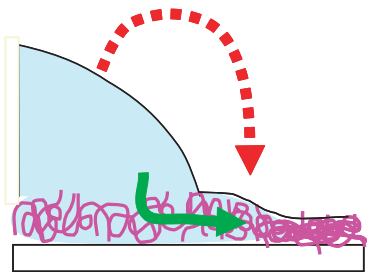


FIGURE 4.2 – *Mécanismes possibles de transfert d'eau dans le film de polymère.*

Après évaporation totale de la goutte d'eau (figure 4.1 (c)), on observe un anneau périphérique de polymère de type "tache de café" ainsi qu'un peu de polymère au centre : le polymère s'est dissout dans la goutte et a été ensuite redistribué sur le substrat.

Le but de ce petit chapitre de préambule à la discussion, est de mettre en évidence les transferts qui existent entre la goutte et le film de polymère ainsi que les échelles de temps mises en jeu. Ces transferts feront également le sujet d'une discussion dans ce chapitre.

4.2 La dissolution du polymère

Ce transfert du polymère vers la goutte par dissolution est le transfert le plus intuitif compte tenu du fait que le polymère n'est que déposé à la surface. En effet, l'observation de la figure 4.1 (c) montre que le polymère a été redistribué sur le wafer de silicium après évaporation totale de la goutte. Il n'est plus déposé en un film plan et homogène en épaisseur mais principalement sous la forme d'un anneau. Cette redistribution du polymère n'est possible que s'il s'est auparavant dissout dans la goutte d'eau.

4.3 Le transfert en phase gazeuse : un transfert rapide

4.3.1 Une première expérience simple

Nous avons soufflé de l'air humide sur un film de PDMA d'épaisseur $e \simeq 300\,nm$. La figure 4.3 montre à l'image de gauche le film sec et à celle de droite le film sous le jet d'air humide.



(a) (b)

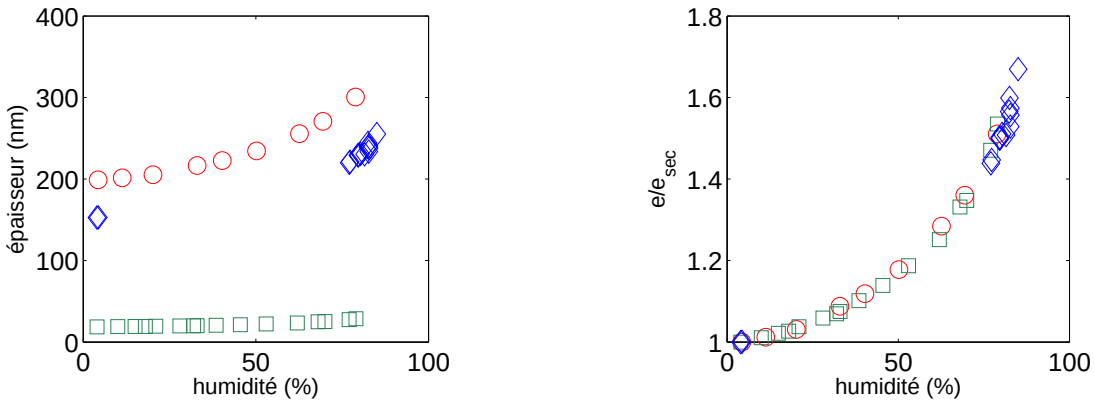
FIGURE 4.3 – *Mise en évidence du gonflement d'une film de polymère hydrophile par l'eau en phase gazeuse : (a) Avant - (b) Gonflement du film (jaune) localisé sous le jet d'air humide sortant de la pipette pasteur.*

On observe un changement de teinte très rapide ($< 1\,s$), localisé sous la sortie de la pipette. Cette expérience simple nous montre que l'absorption de l'eau de la phase gazeuse se fait très rapidement, en quelques dizièmes de seconde.

4.3.2 Quantification du transfert par ellipsométrie

Pour caractériser le gonflement du PDMA nous étudions le taux de gonflement du film de polymère. Nous avons quantifié ce dernier en mesurant par ellipsométrie l'épaisseur de la couche gonflée à différents taux d'humidité relative. Les mesures ont été faites dans la cellule présentée au paragraphe 2.3.2.

Nous avons mesuré le rapport entre l'épaisseur gonflée e et l'épaisseur sèche e_{sec} pour plusieurs épaisseurs de film de PDMA ($50\,nm$, $150\,nm$, $200\,nm$). Pour simplifier, nous avons fixé l'indice de l'air à $n_0 = 1$. Nous avons vérifié que la valeur de la fonction d'erreur F était toujours inférieure à $0.5\,^\circ$. La figure 4.4 (a) présente la variation de l'épaisseur de polymère (PDMA) en fonction de l'humidité relative dans la cellule. On observe que plus l'humidité est importante, plus le film est gonflé. Si on rapporte cette épaisseur à l'épaisseur sèche (figure 4.4 (b)), on constate que les courbes se superposent.



(a) (b)

FIGURE 4.4 – *(a) Epaisseurs de films de PDMA en fonction du l'humidité relative de l'air - (b) Rapport de l'épaisseur de film de PDMA gonflé sur l'épaisseur sèche.*

Cette superposition montre que l'eau de la phase gazeuse est absorbée en volume. En effet, si une couche d'eau s'était condensée à la surface, le rapport e/e_{sec} à une humidité fixée diminuerait lorsque l'épaisseur sèche augmente.

4.3.3 L'influence de l'épaisseur

Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur une surface quelconque, l'existence de l'interface eau/air implique l'échange d'eau entre la goutte et l'air : un gradient d'humidité dans l'air se crée. Dans le cas simple d'un angle de contact nul, le gradient d'humidité dans l'air créé par la goutte s'écrit (cf annexe C pour le détails des calculs) :

$$C_{vap} = \frac{2}{\pi}\left(C_{vap}^{sat} - C_{vap}^{\infty}\right) arcsin\left(\frac{R}{r}\right) + C_{vap}^{\infty} \tag{4.1}$$

Si on pose une goutte sur un film de polymère mince, ce dernier se met à l'équilibre avec le gradient d'humidité.

Pour obtenir la valeur expérimentale de l'humidité relative à l'équilibre avec le film gonflé, nous avons déterminé en plusieurs points du film de polymère, le paramètre *ne* (indice de réfraction × épaisseur) à partir de la teinte (voir paragraphe 2.4.4). Nous supposons que la différence de marche due au chemin optique dans le film gonflé est équivalente à celle causée par un film sec de polymère surmonté d'une couche d'eau (figure 4.5).

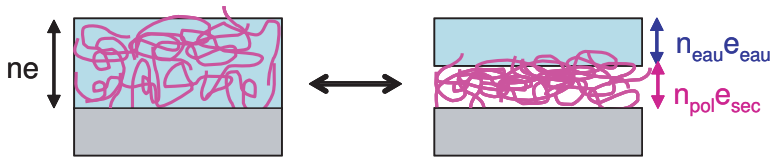


FIGURE 4.5 – *Modèle choisi d'une couche gonflée de polymère pour déterminer la fraction d'eau.*

Le paramètre *ne* mesuré peut alors s'écrire :

$$(n.e)_{mesuré} = n_{eau}.e_{eau} + n_{pol}.e_{sec} \tag{4.2}$$

où n_{pol} est l'indice du polmymère à l'état sec. Nous définissons alors la fraction ainsi :

$$\phi_s = \frac{e_{eau}}{e_{sec} + e_{eau}} \tag{4.3}$$

En remplaçant e_{eau} par son expression obtenue à partir de l'équation (4.2), on peut écrire :

$$\phi_s = \frac{(n.e)_{mesuré} - n_{pol}.e_{sec}}{(n.e)_{mesuré} - (n_{pol} - n_{eau}).e_{sec}} \tag{4.4}$$

En combinant l'équation (4.4) avec l'équation de Flory-Huggins, on obtient l'activité expérimentale avec laquelle le film gonflé est à l'équilibre. Les courbes sont superposées à la figure 4.6. Nous avons ajouté la courbe obtenue par Hu *et al.* à titre comparatif.

On peut alors constater que les résultats expérimentaux coïncident relativement bien avec les résultats théoriques malgré les approximations sur les angles de contact.

Expérimentalement, nous avons constaté que lorsque le film de polymère est plus épais, les profils d'activité obtenus à partir des teintes et de l'expression théorique ne se superposent plus. En effet, on comprend aisément que si le film est très épais, le temps nécessaire pour qu'il se mette à l'équilibre avec la phase vapeur peut être très long. En réalité, l'équilibre n'est en fait jamais atteint car lae transfert par voie gazeuse interfère avec l'évaporation.

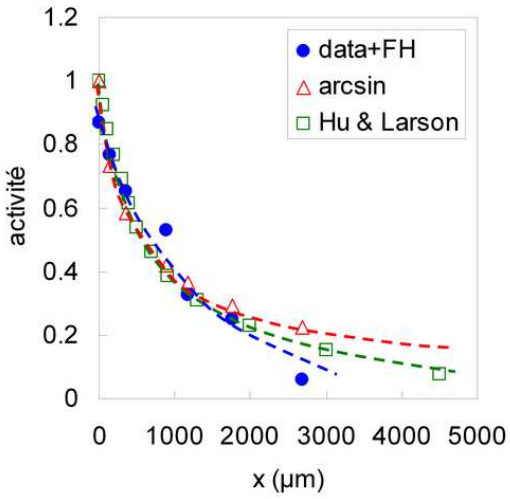


FIGURE 4.6 – *Profil d'humidité à l'équilibre avec un film de PDMA sur lequel est posé une goutte d'eau d'environ* 1 *mm de rayon.* x *est la distance par rapport à la ligne triple. (●) Résultats expérimentaux - (△) Modèle en arcsin* ($\theta = 0$) *- (□) Modèle Hu et al.* ($\theta = 15\ ^\circ$)

Afin de déterminer une épaisseur critique, on compare le temps que met une molécule d'eau pour traverser une couche d'air d'épaisseur ξ pour arriver à la surface du film de polymère, au temps qu'elle va mettre pour diffuser dans toute la couche de polymère d'épaisseur e (cf figure 4.7).

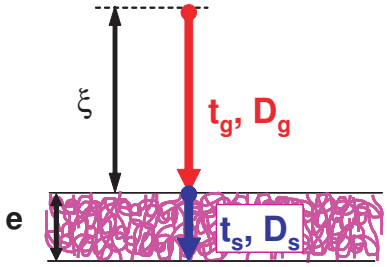


FIGURE 4.7 – *Distances de diffusion d'une molécule d'eau dans l'air et dans la couche de polymère.*

L'eau met un temps t_g pour diffuser avec un coefficient D_g dans la phase gazeuse et un temps t_s avec un coefficient D_s pour diffuser dans le solide (le polymère) :

$$t_g = \frac{\xi^2}{D_g} \tag{4.5}$$

$$t_s = \frac{e^2}{D_s} \tag{4.6}$$

On définit ξ comme l'épaisseur d'air correspondant à la quantité d'eau nécessaire pour remplir

la couche de polymère [a] :

$$\xi\,\rho_{air} = e\,\rho_{liq} \tag{4.7}$$

$$\text{d'où} \qquad \xi = \frac{\rho_{liq}}{\rho_{air}}\,e \tag{4.8}$$

ρ_{air} et ρ_{liq} sont la masse volumique de l'eau respectivement sous forme gazeuse et liquide.
Le rapport de ces deux temps caractéristiques est alors constant et s'écrit :

$$\frac{t_g}{t_s} = \left(\frac{\rho_{liq}}{\rho_{air}}\right)^2 \frac{D_s}{D_g} \tag{4.9}$$

Application numérique :
$\rho_{liq} = 10^6\,g/m^3$, $\rho_{air} = 25\,g/m^3$, $D_s = 10^{-10}\,m^2/s$, $D_g = 4.10^{-5}\,m^2/s$ [b]

$$\frac{t_g}{t_s} \sim \left(\frac{10^6}{25}\right)^2 \frac{10^{-10}}{4.10^{-5}} = 10^4 > 1$$

L'application numérique montre que quelle que soit la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère, le temps que met une molécule d'eau pour traverser l'air avant d'atteindre le film de polymère est plus important que le temps qu'elle met pour diffuser à travers ce dernier. Ainsi, le processus limitant est la diffusion dans l'air.

$$\text{Or} : t_g = \frac{\xi^2}{D_g} = \left(\frac{\rho_L}{\rho_g}\right)^2 \frac{e^2}{D_g} \tag{4.10}$$

La diffusion dans l'air est considérée comme trop longue lorsque $t_g \gg \tau$. Où τ est un temps caractéristique qui sera pris ici égal à 1 seconde 'durée au bout de laquelle le rayon a atteint son maximum). On en déduit une épaisseur critique, e_c, au-delà de laquelle le film de polymère n'est pas à l'équilibre avec le gradient d'humidité imposé par la goutte d'eau :

$$e_c = \frac{\rho_{air}}{\rho_{liq}} \sqrt{\tau\,D_g} \tag{4.11}$$

Application numérique :

$$e_c = \frac{25}{10^6} \sqrt{1 \times 4.10^{-5}} \sim 150\,nm$$

Ainsi, un film d'épaisseur supérieure à $150\,nm$ nécéssite un temps important (supérieur à $1\,s$) pour absorber l'eau de la phase vapeur : il n'est pas à l'équilibre avec celle-ci.

En résumé, l'absorption d'eau de la phase vapeur est, en pratique, limitée par la diffusion dans le gaz, en effet, il faut plus d'une seconde pour que le contenu d'eau dans une couche d'air de $15\,mm$ d'épaisseur remplisse une couche de $150\,nm$ de polymère.

a. Dans cette équation nous avons négligé le volume du polymère et l'humidité relative car nous souhaitons n'avoir qu'un ordre de grandeur. L'équation peut néanmoins être affinée en écrivant : $\xi\,\rho_{air}\,a^{air}_{eau} = e\,\rho_{liq}\,\phi_s$, où a^{air}_{eau} est l'activité de l'eau dans l'air (ie l'humidité relative) et ϕ_s la fraction de solvant dans le film gonflé.

b. Valeur tirée du *Handbook Of Chemistry And Physics (86th Edition)*

4.4 Les transferts par la phase liquide : des transferts plus lents

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'un film mince de PDMA absorbe très rapidement l'eau de la phase gazeuse. Dans cette partie, nous allons mettre en évidence le transfert de l'eau dans le film de polymère par diffusion de la phase liquide et regarder les échelles de temps.

4.4.1 Transfert dans le glycérol

Pour mettre en évidence le transfert par la phase liquide, il faut s'abstraire de la contribution par la phase gazeuse. A cette fin, nous avons remplacé l'eau par du glycérol (*Fluka, purum, anhydrous* $\geq 98\%$). Celui-ci a la propriété de dissoudre le PDMA. Sa température d'ébullition s'élève à 182 °C et sa pression de vapeur saturante est négligeable : la quantité de glycérol dans la phase vapeur est très faible.

Nous observons les interférences près de la ligne de contact à l'aide d'un microscope optique.

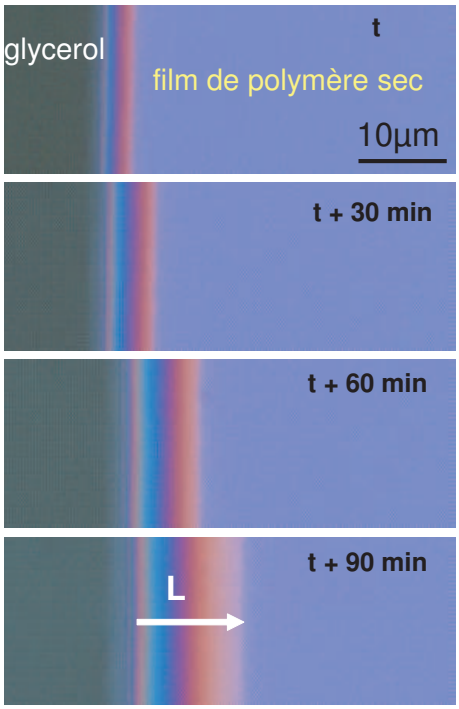


FIGURE 4.8 – *A l'aide d'un microscope optique (×20) on peut suivre l'évolution au cours du temps la position du front de diffusion du glycérol dans le film de PDMA devant la ligne de contact macroscopique. La goutte est à gauche de l'image, en gris. Le film de PDMA apparaît bleu lavande.*

La figure 4.8 montre l'apparition au cours du temps des teintes de Newton près de la ligne de contact. On observe que le front de glycérol gonflant le polymère avance très lentement, une dizaine de microns par heure.

Cette observation sous microscope a été effectuée à l'air libre. Le glycérol étant hygroscopique, sa viscosité varie au cours du temps. Afin de déterminer le coefficient de diffusion du glycérol anhydre, nous avons travaillé sous flux continu d'air sec (RH$<$10%) et d'azote. Nous constatons alors que l'exposant reliant la taille de front de diffusion au temps varie entre 0.5 et 1. Dans le cas où la loi de puissance correspond à une diffusion classique, (figure 4.9), on mesure un coefficient de

diffusion supérieur à celui d'un liquide dans un liquide ($\sim 10^{-12}\, m^2/s$) : $D_{glycérol} \simeq 8.10^{-11} m^2/s$.

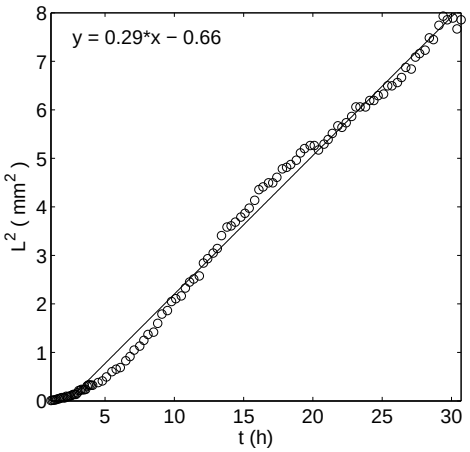


FIGURE 4.9 – *Carré de la position du front de glycérol gonflant le polymère sec au cours de temps.*

Nous n'avons pas d'explication certaine pour cette valeur élevée. Toutefois, on peut penser que contrairement à notre setiment initial, un peu de glycérol s'évapore et se recondense dans le film de polymère : le film serait préhydraté en glycérol. En conséquence, le coefficient de diffusion serait plus important que celui dans une couche de polymère totalement sec. Le taux d'évaporation dépendant du flux d'air ou d'azote, contrôler ce dernier est assez difficile, nous avons alors préféré travailler sur la diffusion de l'eau.

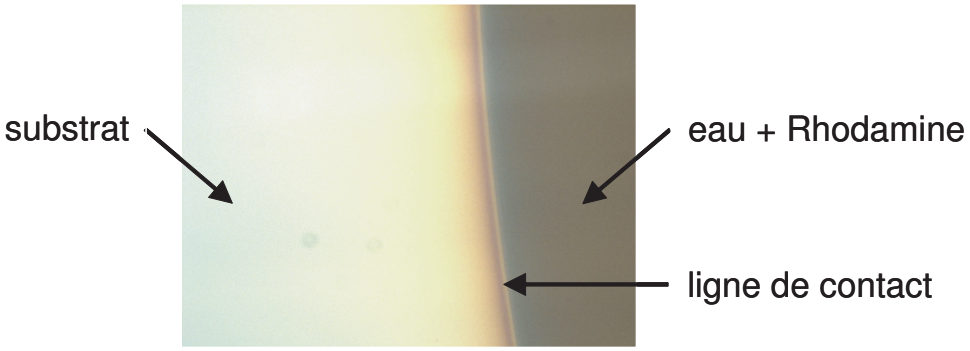
4.4.2 Transfert dans l'eau

Afin de séparer les phénomènes d'évaporation/recondensation du solvant de la diffusion, nous avons ajouté une sonde fluorescente, la rhodamine 6G, dans une goutte d'eau à une concentration $c = 10^{-3}\, mol/L$. L'observation en fluorescence est faite en réflexion avec un microscope. La figure 4.10 montre une partie de la goutte vue de dessus.

Les photos 4.10 (a) et 4.10 (b) représentent la goutte prise respectivement, en réflexion en fond clair et en fluorescence. Ces deux photos sont superposées à la photo 4.10 (c). Sur la photo (b) nous observons deux régions séparées par une bande sombre. Le montage (c) montre que la ligne de contact coïncide avec la zone sombre centrale vue en fluorescence. Dans la région de droite par rapport à la ligne de contact, se trouve la goutte. Dans la partie de gauche, on observe une bande fluorescente parallèle à la ligne de contact et dont l'intensité est plus faible que celle de la goutte. La rhodamine ne pouvant s'évaporer, sa présence est forcément due à son entraînement par l'eau devant la ligne de contact macroscopique.

Nous avons suivi l'étalement de cette goutte au cours du temps et tracé toutes les 5 secondes le profil de fluorescence sur une même ligne (figure. 4.11). Le zéro se trouve à une position arbitraire dans la goutte.

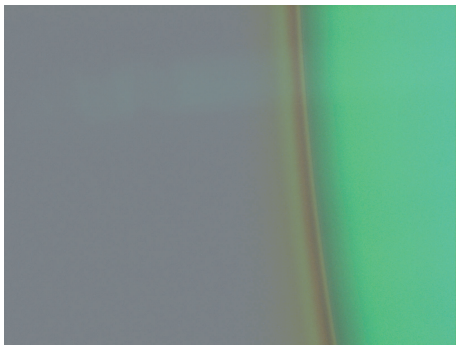
L'expérience a duré environ 6 minutes. Plus une courbe est foncée, plus il s'est écoulé de temps depuis le moment où la goutte a été déposée. Nous avons inversé le sens de progression de la ligne de contact pour faciliter la lecture des graphiques : la ligne de contact avance vers la droite.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.10 – *(a) Vue de dessus en fond clair de la goutte d'eau contenant de la Rhodamine 6G. (b) Vue de dessus en fluorescence de la même goutte. (c) Superposition des photos (a) et (b)*

On constate sur la figure 4.11 (a) que lorsque la ligne de contact avance rapidement (profils écartés), le profil de fluorescence est simplement translaté vers la droite au cours du temps. La figure 4.11 (a) montre que lorsque la ligne de contact ralentit suffisamment (profils resserrés) on remarque l'apparition d'une faible intensité de fluorescence devant la ligne de contact macroscopique et ce, même pendant l'évaporation de la goutte (b)(diminution de l'intensité de fluorescence à $x = 0$). Comme le montre la photo 4.10 (b), l'intensité de cette fluorescence additionnelle est plus faible que celle de la goutte macroscopique. Cette bosse de fluorescence devant la ligne de contact macroscopique est la signature de la diffusion de l'eau dans le film de polymère sec.

A partir de ces courbes (figure 4.12), nous avons pu estimer que la vitesse d'avancée de la ligne de contact pour laquelle de ce front de diffusion d'eau dans le film de polymère apparaît est d'environ $1.5\,\mu m/s$.

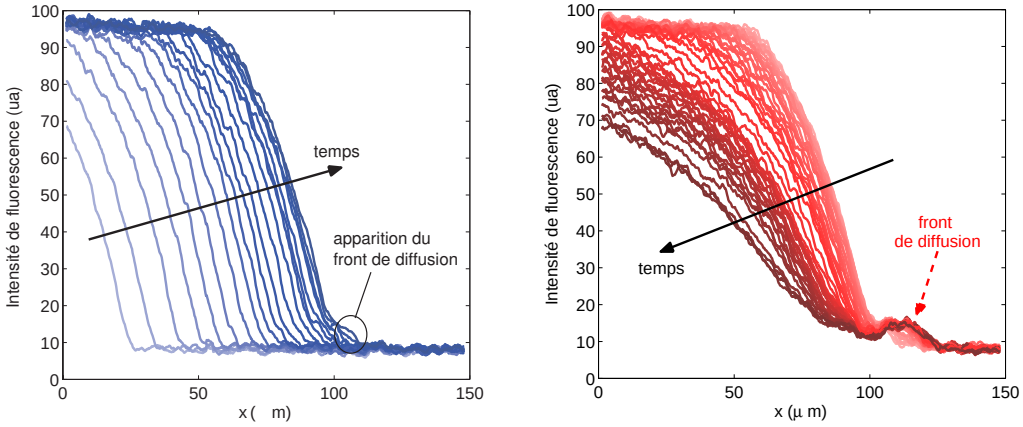


FIGURE 4.11 – *Profil de fluorescence près de la ligne de contact macroscopique : la goutte se trouve à gauche (sens inversé par rapport à la figure 4.10). Il s'écoule* 5 *secondes entre chaque courbe. Une courbe foncée correspond à un profil de fluorescence pris plus tard que celui d'une courbe claire. Au début (a), lorsque la ligne de contact avance rapidement, il n'y a pas d'observation particulière à faire. Lorsque la goutte ralentit (courbes reserrées), une bosse de fluorescence correspondant au front de diffusion, apparaît (b) puis croît au cours du temps, même lors de l'évaporation.*

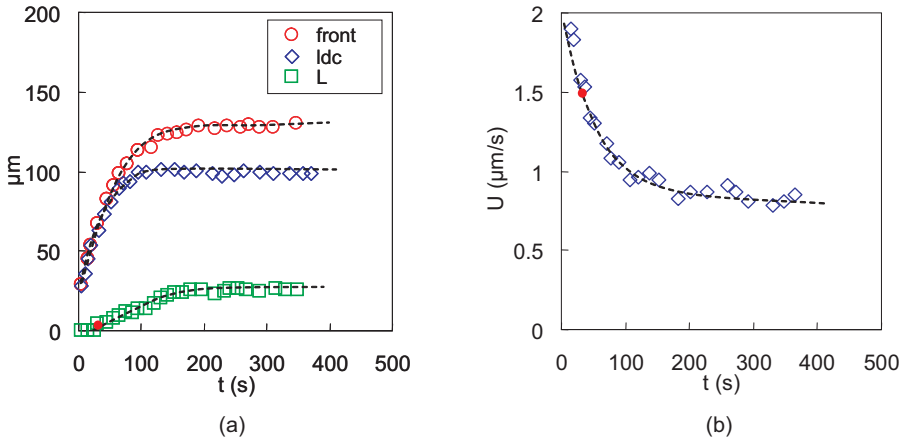


FIGURE 4.12 – *(a) En relevant la position de la ligne de contact (◯) et celle du front de diffusion (◇), on déduit par différence la largeur du front de diffusion L au cours du temps (□). Le point rouge correspond à l'instant où le front de diffusion apparaît. (b) Vitesse de la ligne de contact. En reportant l'instant (point rouge) où le front de diffusion apparaît, on détermine la vitesse de la ligne de contact correspondant à ce moment.*

Nous avons également filmé de profil la goutte de solution de Rhodamine en même temps que nous prenons des images à l'aide du microscope de fluorescence. Une flèche indique sur la figure 4.13, le point de la courbe $\theta(U)$ à partir duquel le front de diffusion apparaît.

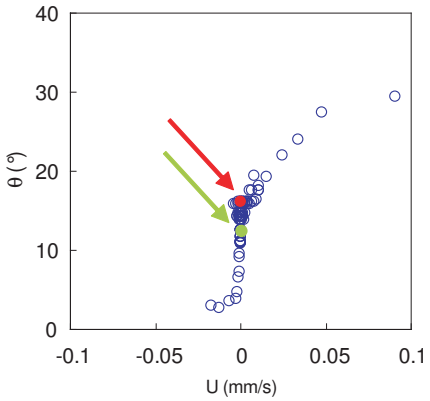


FIGURE 4.13 – *Le front de diffusion apparaît (flèche rouge) juste au moment où il y a un changement de comportement de $\theta(U)$. Le front de diffusion a une largeur de $30\,\mu m$ environ et existe pour $0 < U < 1\,\mu m/s$ (flèches rouge et verte).*

On observe qu'au moment où la diffusion d'eau dans le film via la phase liquide a lieu, l'angle de contact varie brutalement, sauf pour le cas des épaisseurs les plus importantes. Ainsi, en dessous de ces valeurs critiques de vitesse et d'épaisseur, la diffusion est le mécanisme qui semble gouverner la dynamique du mouillage.

Conclusion

Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur un film de polymère hydrophile, celui-ci se gonfle devant la ligne de contact macroscopique. Si l'humidité de l'air est tout de suite absorbée par le film de polymère pour de faibles épaisseurs ($e < 150\,nm$), l'eau de la phase liquide ne peut en revanche diffuser que lorsque la ligne de contact avance très lentement. Ainsi, au début de l'étalement de la goutte, l'hydratation de la couche de polymère devant la ligne de contact macroscopique ne dépend que de la concentration d'eau dans la phase vapeur dans le cas des films minces ($e < 150\,nm$). Puis, aux temps plus longs, lorsque la vitesse de la ligne de contact est faible, le film est également gonflé par diffusion de l'eau venant directement de la goutte. Cette diffusion a lieu pour des vitesses inférieures à $1\mu m/s$ environ.

La mise en évidence de ces mécanismes de gonflement du film de polymère devant la ligne de contact macroscopique et l'existence d'une vitesse critique nous indiquent comment aborder la compréhension des résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent. En effet, la vitesse critique en dessous de laquelle le front précurseur de diffusion apparaît nous suggère fortement de considérer différents régimes de mouillage en fonction de la vitesse de la ligne de contact.

CQFR

- Le transfert d'eau par la phase vapeur est rapide pour de faibles épaisseurs de polymère ($e < 150\,nm$).
- Aux très faibles vitesses de la ligne de contact ($\lesssim 1\,\mu m/s$) l'eau de la phase liquide peut diffuser dans le film devant la ligne de contact macroscopique. Nous reviendrons dans la suite sur ce phénomène en donnant n calcul plus complet.

Chapitre 5

Dynamique du mouillage et du séchage : Discussion

5.1 Rappels et introduction

Nous avons vu au chapitre des résultats que l'angle de contact θ dépend fortement de la vitesse de la ligne triple U. Cependant, comme le montre la figure 5.1, le modèle de Cox-Voinov (éq. (1.29)) ne permet pas d'expliquer cette variation (angle d'équilibre pris à 55 ° et pour $\eta = 1\,mPa.s$, $\gamma = 72\,mN.m$, $r =$ rayon de la goutte). En effet, ce modèle prédit une variation très lente de θ en fonction de U.

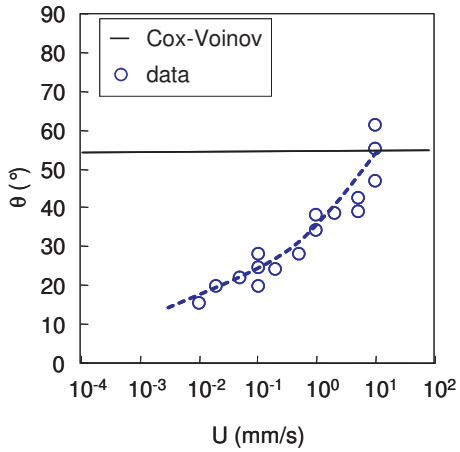


FIGURE 5.1 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple.*

Par ailleurs, nous avons vu au chapitre précédent que l'angle de contact dépend de la fraction d'eau dans le film de polymère. Nous savons également qu'en régime statique, une goutte d'eau crée un gradient d'humidité dans la phase vapeur. En conséquence, si le film de polymère est à l'équilibre avec ce gradient, un gradient de fraction d'eau s'établit dans ce film. En régime dynamique, ces différents gradients vont être influencés par la vitesse de la ligne de contact. Ainsi, pour un polymère donné, l'angle de contact va dépendre de la vitesse de la ligne triple, pas uniquement pour des raisons hydrodynamiques (loi de Cox-Voinov -cf p. 22) mais aussi pour des raisons thermodynamiques. On peut donc raisonnablement penser que dans le régime des hautes vitesses, sans dissolution ni diffusion, l'angle de contact ne va dépendre que de la quantité

d'eau dans le film de polymère. Nous appellerons ce phénomène "préhydratation" (par la phase vapeur).

Au chapitre 3 (figure 3.10), nous avons observé qu'il existe une vitesse U^* de la ligne de contact en-dessous de laquelle le polymère se dissout dans la goutte (effet de la masse molaire du polymère) comme le résume le schéma 5.2 :

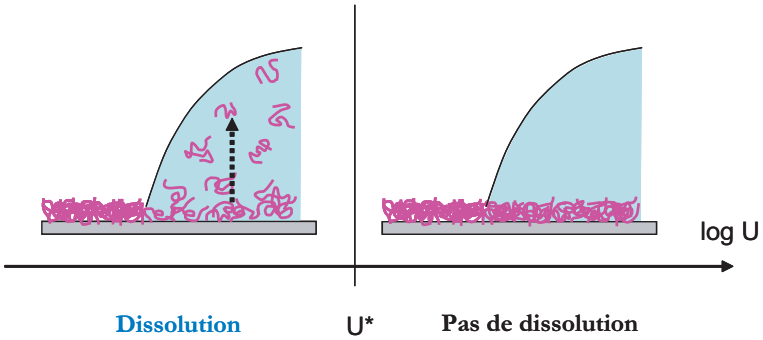


FIGURE 5.2 – *Il existe une vitesse critique U^* en-dessous de laquelle le polymère se dissout dans la goutte d'eau.*

De plus, les expériences dans lesquelles nous avons ajouté une sonde fluorescente dans la goutte (page 76) ont montré qu'il existe une autre vitesse U^{**} en-dessous de laquelle un front de diffusion apparaît devant la ligne de contact macroscopique (figure 5.3) :

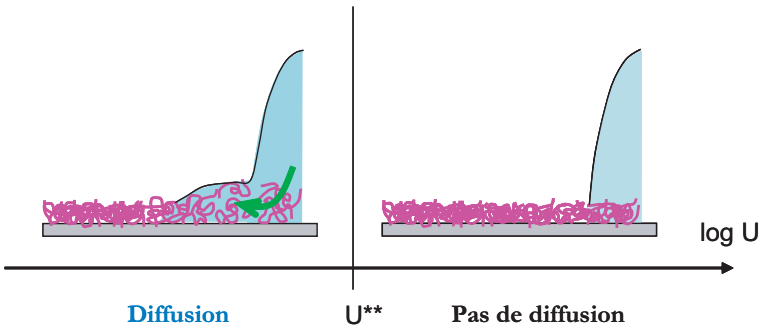


FIGURE 5.3 – *Il existe une vitesse critique U^{**} en-dessous de laquelle apparaît un front de diffusion d'eau devant la ligne de contact macroscopique.*

Nous avons vu expérimentalement que pour des films de $8\,nm$ d'épaisseur, la vitesse en-dessous de laquelle la dissolution a lieu est de l'ordre de $10\,mm/s$. La vitesse d'apparition du front de diffusion que nous avons mesurée ($U^{**} \sim 1\,\mu m/s$) est de quatre ordres de grandeur inférieure à U^*. On peut alors tracer le diagramme récapitulatif suivant (figure 5.4) :

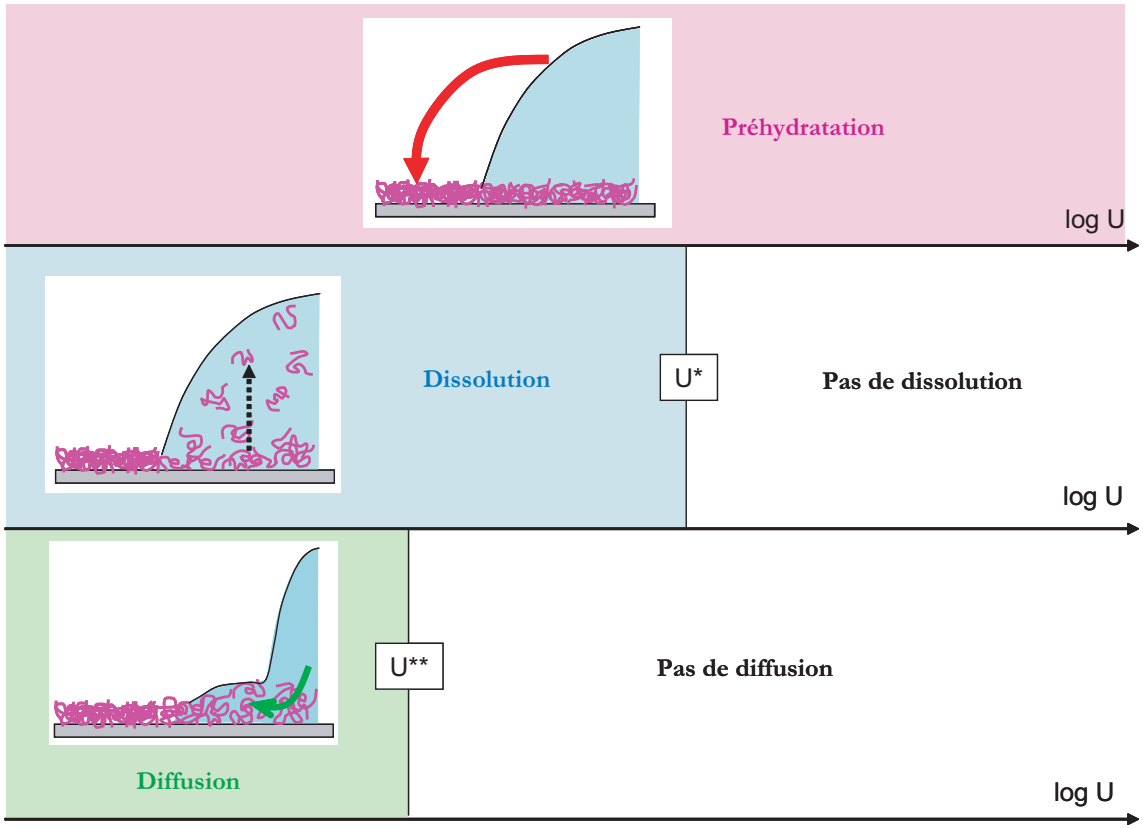


FIGURE 5.4 – *Diagramme des différents transferts de masse en fonction de la vitesse de la ligne de contact.*

Ce diagramme montre que la préhydratation par la phase vapeur a toujours lieu et que c'est un effet dominant aux hautes vitesses. Lorsque la vitesse de la ligne triple dimine, les effets de dissolution et de diffusion viennent s'ajouter.

Dans ce qui suit, nous traitons les différents transferts par vitesse décroissante de la ligne de contact. Nous discuterons également des vitesses critiques U^* et U^{**}.

Notons que nous appellerons "régime" tout le domaine où le transfert concerné a lieu. On gardera en tête que les autres phénomènes de transports peuvent avoir lieu en parallèle. Par exemple lorsqu'on parlera de "régime de diffusion", la dissolution et la préhydratation par la phase vapeur ont toujours lieu.

5.2 Vitesse élevée de la ligne de contact : Préhydratation du film de polymère par l'eau en phase vapeur

La figure 5.1 nous a montré qu'aux hautes vitesses de la ligne de contact, une goutte d'eau mouille difficilement un polymère neutre hydrosoluble. En revanche lorsque la vitesse diminue, l'angle de contact diminue fortement : on observe que le polymère présente un caractère hydrophile.

Par ailleurs, nous savons expérimentalement que l'angle de contact θ et la fraction de solvant dans le film de polymère ϕ_s sont liés (figure 5.5).

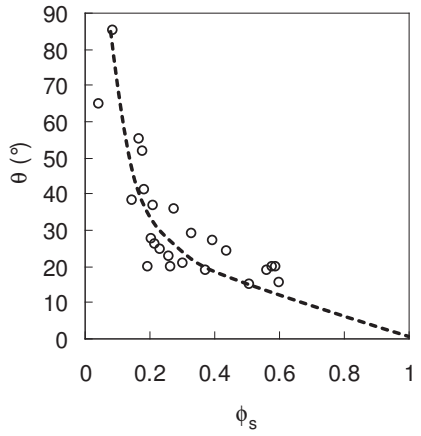


FIGURE 5.5 – *Plus un film de polymère contient d'eau, plus il est mouillant.*

En effet, plus le polymère contient d'eau, plus il est mouillant. Inversement, plus un polymère est sec moins il est mouillant.

Nous montrons dans ce paragraphe l'existence d'une relation entre le profil de fraction d'eau dans le film de polymère et la vitesse de la ligne triple. Dans le cas des films de polymère à l'équilibre avec l'air, la loi de Flory-Huggins permet de relier la fraction de solvant ϕ_s à l'activité de l'eau dans la phase vapeur a_{eau}^{vap} (dans notre cas assimilable à l'humidité relative, %rH). Pour simplifier les calculs, nous avons supposé que la goutte n'avance pas trop vite, de façon à ce que le film d'épaisseur e ait le temps de se mettre à l'équilibre avec le gradient d'humidité imposé par la goutte [a]. Nous supposons également pour le calcul de diffusion de la vapeur d'eau que l'angle de contact est nul. Le référentiel du modèle est celui de la ligne triple, le repère choisi est présenté à la figure 5.6.

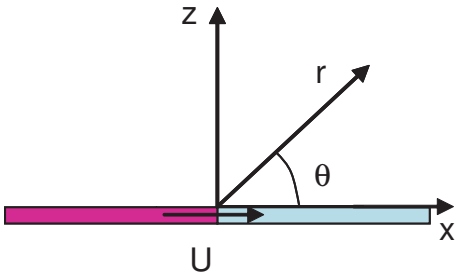


FIGURE 5.6 – *Repère choisi et conventions de notations. La couche de polymère est représentée en rose et la goutte d'eau en bleu.*

a. Cette condition s'exprime en écrivant que le temps de diffusion dans le film t_D est inférieur au temps caractéristique du mouvement de la ligne de contact t_U :

$$t_U < t_D \tag{5.1}$$

$$soit : \quad \frac{\xi}{U} < \frac{e^2}{D} \tag{5.2}$$

ξ est la distance sur laquelle l'hydratation est forte Ce qui conduit à la vitesse critique ($D = 10^{-10}\, m^2/s$, $\xi = 1\, nm$, $e = 10\, nm$) :

$$U < \frac{xi\, D}{e^2} \simeq 1\, mm/s \tag{5.3}$$

Faisons un bilan de quantité d'eau $e(r)$ dans le film. La variation de quantité d'eau vient d'une part à la variation de volume due au mouvement de la ligne de contact et d'autre part à la diffusion de l'eau de la phase vapeur dans le film. Le premier terme s'écrit :

$$-U\frac{\partial e(r)}{\partial r}$$

Soit pour $\theta = 0$:

$$-U\frac{\partial e(r)}{\partial x}$$

La quantité d'eau arrivant dans le film vient d'un flux diffusif de la phase vapeur. Le flux d'eau de la phase vapeur j_{vap} s'écrit :

$$j_{vap} = D_{gaz}\frac{\partial c}{\partial z} = D_{gaz}\frac{\partial c}{r\,\partial \theta} \tag{5.4}$$

où D_{gaz} est le coefficient de diffusion de l'eau dans la phase gazeuse et c la concentration d'eau dans cette même phase.
On en déduit que la quantité d'eau apportée est :

$$\frac{D_{gaz}}{\rho_L}\frac{\partial c}{r\,\partial \theta}$$

ce qui donne donc :

$$\frac{\partial e(r)}{\partial t} = -U\frac{\partial e(r)}{\partial r} + \frac{D_{gaz}}{\rho_L}\frac{\partial c}{\partial z} \tag{5.5}$$

En régime stationnaire, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial e(r)}{\partial r} = \frac{D_{gaz}}{U\,\rho_L}\frac{1}{r}\frac{\partial c}{\partial \theta} \tag{5.6}$$

Il s'agit maintenant de relier $e(r)$ à c. L'activité étant donné par $a_{eau}^{vap} = \dfrac{c}{c_{sat}}$ (c_{sat} est la concentration d'eau à vapeur saturante), la relation de Flory-Huggins permet de relier la fraction volumique de polymère ϕ_p (et donc de solvant ϕ_s) à c :

$$kT\,ln\left(\frac{c}{c_{sat}}\right) = kT\,\left(ln(1-\phi_p) + \phi_p + \chi\phi_p^2\right) \tag{5.7}$$

En remplaçant ϕ_p par $1-\phi_s$, l'équation précédente devient :

$$kT\,ln\left(\frac{c}{c_{sat}}\right) = kT\,\left[ln(\phi_s) + (1-\phi_s) + \chi(1-\phi_s)^2\right] \tag{5.8}$$

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$\frac{c}{c_{sat}} = \phi_s\,exp\left[(1-\phi_s) + \chi(1-\phi_s)^2\right] \tag{5.9}$$

Soit :

$$c = c_{sat}\,\phi_s\,exp\left[(1-\phi_s) + \chi(1-\phi_s)^2\right] \tag{5.10}$$

On constate alors que l'expression qui relie ϕ_s (et donc $e(r)$) en fonction de c n'est pas linéaire.

Afin d'obtenir une équation différentielle linéaire en c on suppose dans un premier temps $\phi_s \ll 1$ (film peu gonflé) et on développe l'équation (5.10) au premier ordre :

$$c = c_{sat}\,\phi_s\,exp(1+\chi) + \bigcirc(\phi_s^2) \tag{5.11}$$

Il reste à exprimer ϕ_s en fonction de $e(r)$. En première approximation, on suppose que l'épaisseur du film gonflé e_{tot} est égale à la somme de l'épaisseur initiale e_0 ajoutée d'une couche d'eau d'épaisseur $e(r)$:

$$e_{tot} = e_0 + e(r) \tag{5.12}$$

Dans ce cas la condition $\phi_s \ll 1$ s'écrit :

$$\phi_s \equiv \frac{e(r)}{e_0 + e(r)} \sim \frac{e(r)}{e_0} \qquad\qquad e(r) \ll e_0 \tag{5.13}$$

L'équation (5.11) s'écrit finalement :

$$e(r) \sim e_0\,exp(-1-\chi)\,\frac{c}{c_{sat}} \tag{5.14}$$

On peut alors remplacer $e(r)$ par son expression en fonction de c dans l'équation différentielle 5.34 :

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D_{gaz}\,c_{sat}\,exp(1+\chi)}{U\,\rho_L\,e_0}\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial c}{\partial \theta} \tag{5.15}$$

Cette équation permet de définir une grandeur sans dimension α :

$$\alpha = \frac{D\,c_{sat}\,e^{1+\chi}}{\rho_{liq}\,e_0\,U} \tag{5.16}$$

L'équation (D.3) devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \alpha\,\frac{1}{r}\,\frac{\partial c}{\partial \theta} \tag{5.17}$$

Dans l'air, en régime stationnaire, la condition limite pour $\theta = 0$ de la concentration en vapeur d'eau donne :

$$\Delta c = 0 \tag{5.18}$$

On essaie alors les solutions de la forme :

$$c(r,\theta) = \sum_k f_k(r)\,sin(k\theta) + \sum_k g_k(r)\,cos(k\theta) \tag{5.19}$$

où k n'est pas forcément un entier.
Sur la goutte (ie $\theta = 0$) on a la condition $\forall r$: $c(r,0) = c_{sat}$ qui permet de simplifier la solution en :

$$c(r,\theta) = c_{sat}\,\sum_k f_k(r)\,sin(k\theta) \tag{5.20}$$

La condition $\Delta c = 0$ impose :

$$f_k(r) = \beta_k r^k \text{ ou } f_k(r) = \delta_k r^{-k}$$

La divergence en $r = 0$ n'ayant pas de sens physique, on obtient alors :

$$c(r,\theta) = c_{sat} \sum_k r^k \, sin(k\theta) \tag{5.21}$$

En injectant cette solution dans l'équation différentielle (5.17), valable dans la couche de polymère ($\theta = \pi$) [b], on obtient l'égalité :

$$\sum_k r^k \, sin(k\pi) = \alpha \sum_k r^k \, cos(k\pi) \tag{5.22}$$

Ce qui impose une condition sur k :

$$\forall\, k \qquad tan(k\pi) = \alpha \tag{5.23}$$

Nous nous limitons au terme prépondérant qui est celui du premier ordre :

$$c(r,\theta) = c_{sat} + \beta \, r^k \, sin(k\theta) \tag{5.24}$$

où $k = \dfrac{1}{\phi}\, arctan(\alpha)$.

On suppose que sur le film, à une distance de l'ordre du rayon de la goutte R, loin de la goutte, $c = c_\infty$, ce qui donne la solution :

$$c(r,\theta) = c_{sat} \left(1 + \frac{c_\infty - c_{sat}}{c_{sat}} \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{\pi}\, arctan(\alpha)} \frac{sin\left(arctan(\alpha)\,\dfrac{\theta}{\pi}\right)}{sin(arctan(\alpha))} \right) \tag{5.25}$$

Au niveau du film de polymère : $\theta = \pi$, d'où [c] :

$$e^{1+\chi}\phi = \frac{c(r)}{c_{sat}} = 1 + \frac{c_\infty - c_{sat}}{c_{sat}} \left(\frac{r}{R}\right) \frac{arctan\left(\frac{D\, c_{sat}\, exp(1+\chi)}{\rho_{liq}\, e_0\, U}\right)}{\pi} \tag{5.26}$$

On remarque qu'en $r = 0$, $\dfrac{c}{c_{sat}} = 1$ (et par extension $\phi_s = 1$). Mathématiquement, on est est toujours à saturation à la ligne de contact. Ceci ne permet pas de justifier la forte variation de θ avec la vitesse de la ligne triple. Néanmoins, $\frac{c}{c_{sat}}$ varie très rapidement lorsque l'on s'éloigne de la ligne de contact. On introduit alors une distance de coupure a qui sera notre point d'intérêt et on appelera fraction à la ligne de contact ,ϕ_s, la valeur correspondant à $r = a$ où a est choisi de l'ordre du nanomètre. On constate alors que l'épaisseur initiale du film de polymère et la vitesse de la ligne de contact ont le même effet : plus la ligne de contact avance vite, ou plus le film est épais, moins ce dernier contient d'eau venant de la phase vapeur à la distance a de la ligne triple.

Cette expression de $\dfrac{c}{c_{sat}}$ n'est valable que pour $\phi_s \ll 1$. Néanmoins, on peut donner une asymptote pour les fractions volumiques en eau élevées : lorsque la ligne de contact avance très

b. dans le cas où la goutte fait un angle θ_e avec le substrat, l'angle est nul à l'interface eau air, il faut alors remplacer π par $\pi - \theta_e$.

c. Lorsque la vitesse est nulle, on a : $\dfrac{c(r)}{c_{sat}} \sim 1 + \dfrac{c_\infty - c_{sat}}{c_{sat}} \left(\dfrac{r}{R}\right)^{1/2}$ qui, près de la ligne de contact, est semblable à l'expression en statique (en *arcsin* éq.(4.1)). Cette dernière tient compte de la courbe de la goutte.

lentement, l'humidité relative est à 100% près de la ligne de contact, la fraction volumique de solvant est maximale : $\phi_s = 1$.

La courbe $\phi_s(U)$ peut alors être tracée (figure 5.7) pour $e_0 = 10\,nm$, $c_{sat} = 25 g/m^3$, $D = 4.10^{-5} m^2/s$, $c_\infty = 0$, $\rho_L = 10^6 g/m^3$, $a = 1\,nm$ et $\chi = 0.5471$:

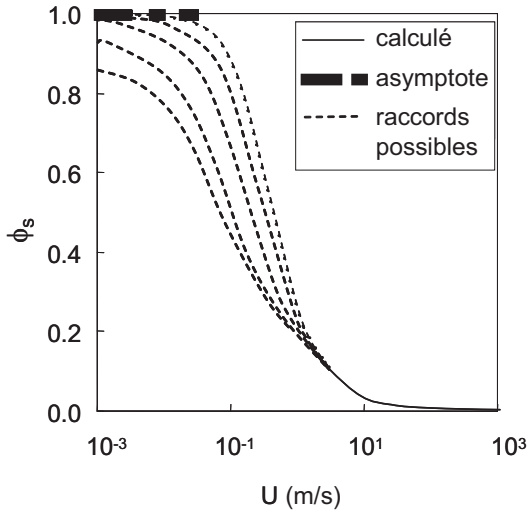


FIGURE 5.7 – *Variation de la fraction d'eau dans le film de polymère gonflé ϕ_s en fonction de la vitesse de la ligne de contact U.*

Nous avons reporté en trait continu la courbe théorique obtenue à partir de l'équation 5.26, en trait épais discontinu l'asymptote pour les très faibles vitesses. Nous avons tracé "manuellement" en ligne pointillée différents raccords possibles entre le modèle et l'asymptote.

Il existe une infinité de raccords possibles entre le modèle et l'asymptote, ceci n'est pas satisfaisant pour obtenir toute la courbe $\theta(U)$. Nous avons alors opté pour une résolution numérique de l'équation différentielle sans linéariser la relation de Flory-Huggins 5.8. La solution numérique de notre problème (cf annexe D pour les détails de l'obtention de la solution) est représentée à la figure 5.8 pour $c_{sat} = 25 g/m^3$, $D = 4.10^{-5} m^2/s$, $c_\infty = 10\,g/m^3$, $\rho_L = 10^6 g/m^3$, $a = 1\,nm$ et $\chi = 0.5471$ et est obtenue à partir de l'intégrale :

$$\int_{\phi_s(a)}^{\phi_s(L)} \frac{e_0\,\rho_L}{D\,c_{sat}} \frac{1}{(1-\phi_s)^2} \frac{1}{(1-\phi_s \exp\left[1-\phi_s+\chi\,(1-\phi_s)^2\right])}\,d\,\phi_s = \int_{t_a}^{t_L} \frac{1}{L-U\,t}\,d\,t \qquad (5.27)$$

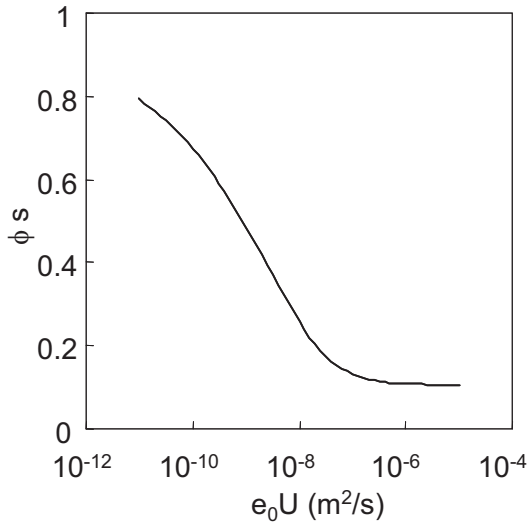


FIGURE 5.8 – *Variation théorique (solution numérique) de la fraction d'eau dans le film de polymère gonflé ϕ_s en fonction de la vitesse de la ligne de contact U multiplié par l'épaisseur initiale e_0 du film de polymère.*

On constate alors que la fraction d'eau dans le film de polymère, devant la ligne de contact, dépend fortement de la vitesse de la ligne de contact. En effet, plus la ligne triple avance rapidement, moins le substrat contient d'eau.

On peut alors vérifier si l'angle mesuré en fonction de ϕ_s au paragraphe 3.1 est thermodynamique. Cela revient à vérifier que la fraction volumique en eau vue par la ligne de contact lors du gonflement de la goutte, ne vient pas de l'absorption de l'humidité de l'air mais que de l'eau initialement présente dans le pied de polymère sec.

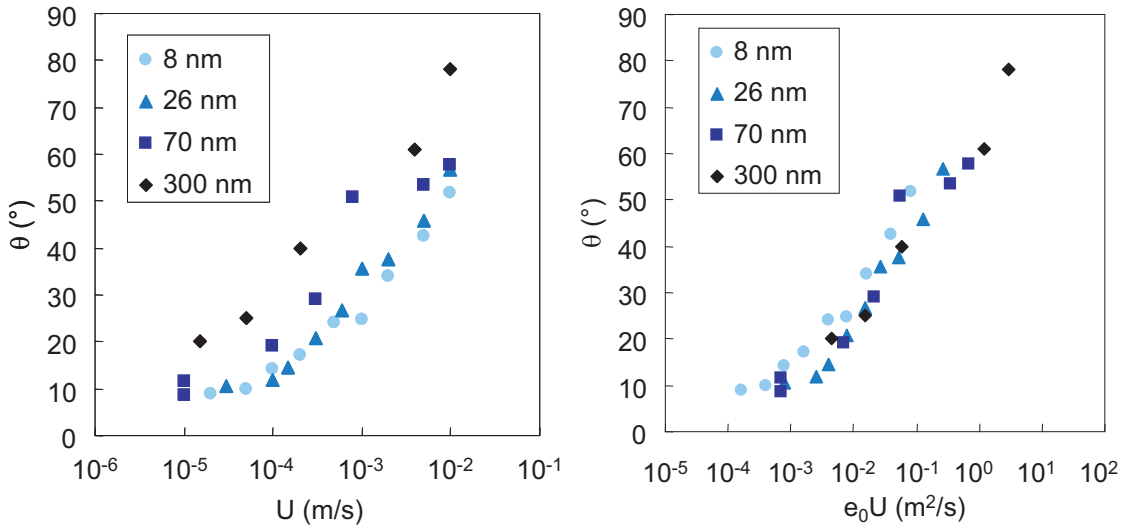
Application numérique :

$$e_0\, U = 10^{-5} \times 20^{-6} = 2.10^{-9}$$

Cette valeur de $e_0\, U$ se situe à la figure 5.8 dans un domaine où l'apport d'eau dans le film par la phase gazeuse n'est pas négligeable. En effet, une partie de l'eau contenue dans le pied de polymère séché vient de l'absorption de l'humidité de la phase vapeur. Ainsi si la relation expérimentale $\theta(\phi_s)$ n'est pas valable quantitativement, elle montre néamoins que l'angle de contact dépend fortement de la fraction d'eau dans le film.

Nous avons vu que l'expression théorique reliant ϕ_s à U (Eq. (5.26)) montre que l'épaisseur initiale du film de polymère et la vitesse de la ligne de contact ont exactement le même effet sur la fraction d'eau devant la ligne triple. C'est le produit $e_0\, U$ qui est le paramètre important. Dans l'absolu, ceci est vrai pour des épaisseurs petites ou des vitesses faibles. Il est possible d'obtenir un expression de $\phi_s(U)$ dans les autres cas (cf annexe D).

Bien que nous n'ayons pas de relation $\theta(\phi_s)$, cette équivalence entre e_0 et U est vérfiée lorsque nous traçons θ en fonction de $e_0\, U$ (figure 5.9).



(a) (b)

FIGURE 5.9 – *Variation de l'angle de contact pour différentes épaisseur de film de PDMA ($M = 231\,kg/mol$) en fonction (a) de la vitesse de la ligne triple (b) du paramètre $e_0\,U$*

Sachant que θ augmente quand la fraction d'eau dans le film diminue, le modèle permet d'expliquer qualitativement la forte variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple et donne le paramètre important de cet effet. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une courbe maîtresse après renormalisation de la vitesse de la ligne de contact.

CQFR

- La vitesse de la ligne de contact et l'épaisseur du film de polymère conditionnent le profil de fraction volumique en eau dans le film et donc l'angle de contact.

5.3 Vitesse intermédiaire : Dissolution du polymère dans la goutte

Les résultats obtenus montrent qu'il existe une vitesse critique en-dessous de laquelle la masse molaire du polymère constituant le film affecte l'angle de contact (figure 5.10).

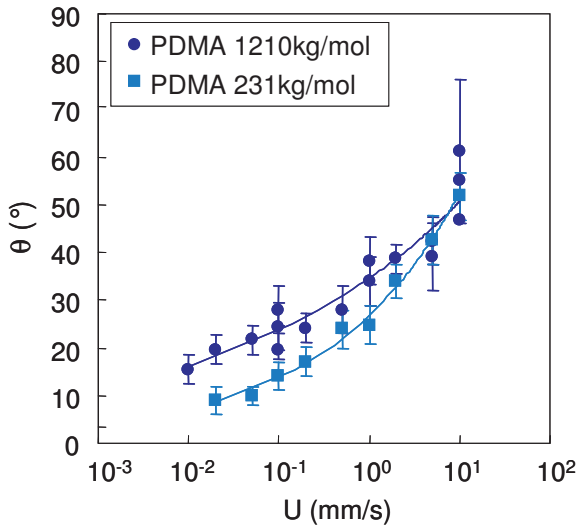


FIGURE 5.10 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des fims d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA.*

On en déduit alors qu'en-dessous de cette vitesse, le polymère se dissout dans la goutte et augmente localement la viscosité. Nous nous proposons ici de déterminer cette vitesse critique puis de la situer sur la figure 5.10.

Il a été montré [58] que comme la dissipation diverge à la ligne triple, il suffit d'accumuler du polymère et donc 'augmenter la viscosité sur $5\,nm$ pour bloquer la ligne de contact. Ainsi, nous pouvons nous limiter à une région proche de la ligne de contact pour étudier la dissolution. Nous supposons qu'avant de diffuser dans la goutte (avec un coefficient de diffusion du polymère dans le liquide $D_{liq} = 10^{-9}\,m^2/s$), le polymère doit d'abord être imbibé par l'eau (avec un coefficient de diffusion de l'eau dans le solide $D_{sol} = 10^{-11}\,m^2/s$).

La figure (5.11) présente le cadre du modèle. Les longueurs Λ et λ sont respectivement la

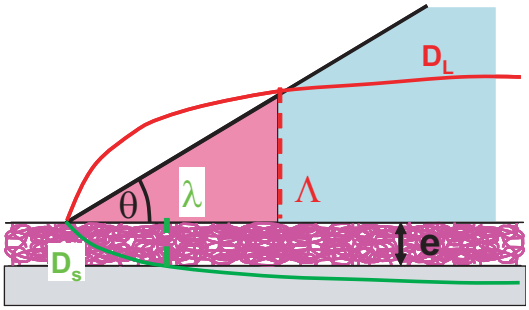


FIGURE 5.11 – *(—) profil de la goutte, (—) profil de diffusion du polymère dans le liquide avec un coefficient de diffusion $D_{liq} = 10^{-9}\,mm^2/s$, (—) profil de diffusion de l'eau dans le polymère avec un coefficient de diffusion $D_{sol} = 10^{-11}\,mm^2/s$*

distance à laquelle le profil de la goutte intercepte le profil de diffusion du polymère dans la goutte et celle à laquelle l'eau a diffusé dans toute l'épaisseur du film de polymère. On assimile

le bord de goutte à un dièdre d'angle θ. Ces égalités se traduisent par :

$$e^2 = D_{sol}\,\frac{\lambda}{U} \tag{5.28}$$

$$(\theta\Lambda)^2 = D_{liq}\,\frac{\Lambda}{U} \tag{5.29}$$

Les expressions de λ et Λ sont alors données par :

$$\lambda = \frac{U\,e^2}{D_{sol}} \tag{5.30}$$

$$\Lambda = \frac{D_{liq}}{\theta^2\,U} \tag{5.31}$$

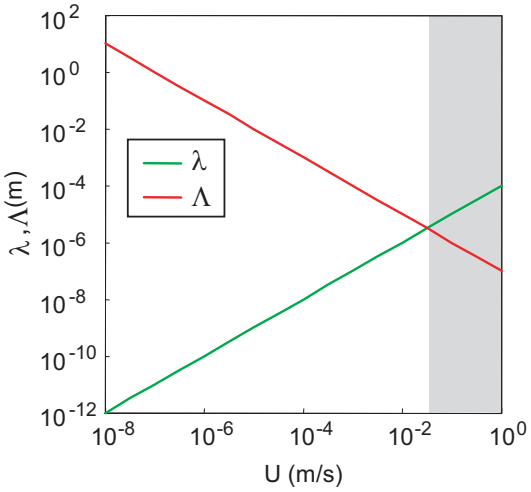


FIGURE 5.12 – *Variation des longueurs caractéristiques de diffusion en fonction de la vitesse de la ligne de contact. La zone non grisée représente le domaine où l'effet de viscosité est optimal.*

Λ représente la distance en dessous de laquelle le polymère imbibé a diffusé jusqu'à la surface libre : c'est la distance sur laquelle la viscosité est affectée. Au-delà de cette valeur, le polymère reste confiné près du substrat et n'affecte pas la viscosité. Ainsi, la viscosité ne peut varier que dans le dièdre de largeur Λ (figure 5.11).

Pour que la viscosité augmente significativement dans cette zone, il faut que suffisamment de polymère soit imbibé. Cette condition se traduit par :

$$\lambda < \Lambda \tag{5.32}$$

En remplaçant ces deux longueurs par leurs expressions respectives l'inégalité (5.32) peut s'écrire :

$$U < \frac{\sqrt{D_{sol}\,D_{liq}}}{\theta\,e} \equiv U^* \tag{5.33}$$

Ainsi, plus les coefficients de diffusion sont faibles, plus le polymère diffuse lentement dans la goutte, en conséquence, l'augmentation de la visosité par dissolution n'a lieu que lorsque la ligne de contact avance très lentement. Au contraire, si ces coefficients sont élevés, le polymère

a le temps de se dissoudre même aux vitesses plus élevées.

Application numérique :

$$\begin{aligned} \text{e=10 nm} \qquad & U^* \sim 3.10^{-2}\, m/s \\ \text{e=100 nm} \qquad & U^* \sim 3.10^{-3}\, m/s \\ \text{e=1 } \mu\text{m} \qquad & U^* \sim 3.10^{-5}\, m/s \end{aligned}$$

Reportons la vitesse critique en fonction de l'angle sur nos résultats.

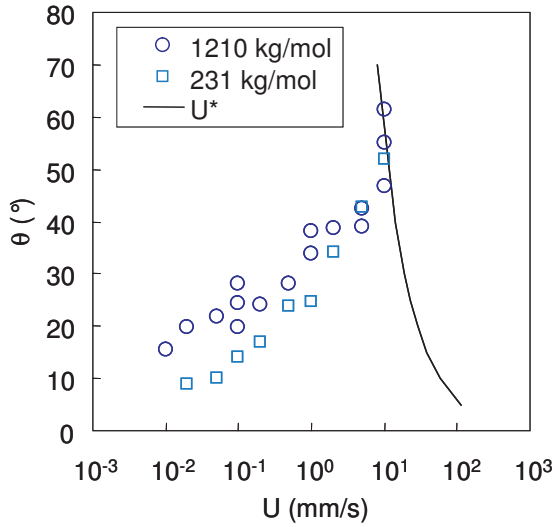


FIGURE 5.13 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des films d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA. La ligne continue représente la courbe de la vitesse critique en dessous de laquelle la dissolution est effective.*

On peut noter que les vitesses critiques séparant le régime de préhydratation du régime de dissolution sont cohérentes avec les résultats expérimentaux.

On remarquera que malgré l'augmentation de l'angle de contact avec la dissolution du polymère dans la goutte, les angles mesurés restent faibles comparés à ceux prédits par le modèle de Cox-Voinov. En effet, comme le montre la figure 5.14, à une vitesse donnée (ici, $3.10^{-3}\, mm/s$), la remontée de l'angle due à la dissolution (flèche bleue vers le haut) ne compense pas la diminution de l'angle (par rapport à la loi de Cox-Voinov) induite par la préhydratation (flèche rose vers le bas).

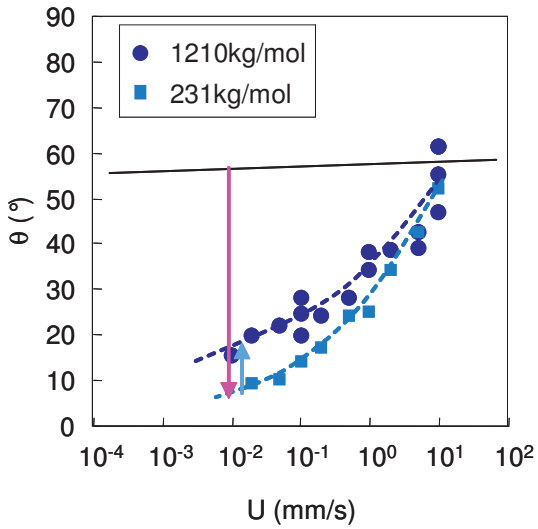


FIGURE 5.14 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple. (—) Loi de Cox-Voinov ($\theta_e = 55\ ^\circ$) (●) $M_n = 1210\,kg/mol$ (■) $M_n = 231\,kg/mol$ (↓) Amplitude de l'effet de préhydratation (↑) Amplitude de l'effet de dissolution.*

Si on reporte la valeur de $e_0\,U^* = \frac{\sqrt{D_{sol}\,D_{liq}}}{\theta}$ sur les courbes $\theta(e_0\,U)$ (figure 5.15), on constate que la vitesse critique en-dessous de laquelle la dissolution a lieu est relativement élevée.

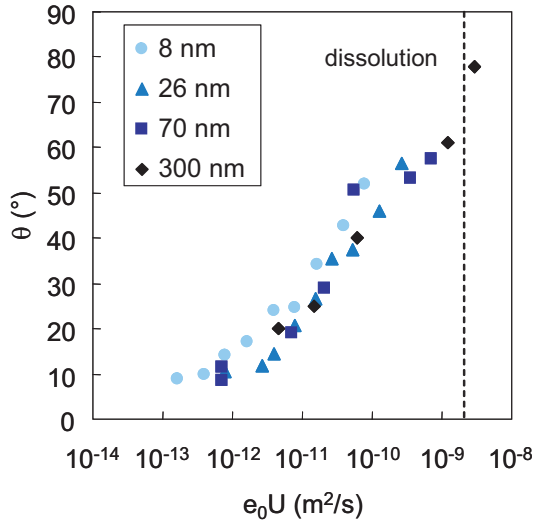


FIGURE 5.15 – *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des films d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA.*

Or on constate que la refocalisation des courbes est plutôt satisfaisante même en régime de dissolution. La faible amplitude de l'effet de dissolution par rapport à celle de l'effet d'hydratation explique la superposition des courbes $\theta(e_0\,U)$. Ceci confirme que le phénomène le plus important en ce qui concerne l'angle de contact est la préhydratation de la couche de polymère devant la ligne triple par la phase vapeur et que la dissolution est un effet additif de faible amplitude.

CQFR

- La dissolution du polymère dans la goutte augmente l'angle de contact.
- Cet effet apparaît pour des vitesses inférieures à une vitesse critique $U^* \sim \dfrac{\sqrt{D_{sol}\, D_{liq}}}{\theta\, e}$
- L'effet de la préhydratation sur l'angle de contact reste dominant par rapport à celui de la dissolution.

5.4 Faible vitesse : Diffusion de l'eau de la phase liquide dans le film de polymère

Nous avons vu au chapitre précédent que l'eau de la goutte peut diffuser dans le film de polymère devant la ligne de contact macroscopique. Nous nous proposons ici de déterminer la fraction d'eau apportée dans le film par la diffusion et la comparons avec le profil de fraction d'eau apportée par la phase vapeur. Nous estimerons également la taille du front de diffusion ainsi que la vitesse critique U^{**} en-dessous de laquelle celui-ci apparaît.

Afin de déterminer le profil de fraction volumique en eau dans le film de polymère, nous faisons un bilan de quantité d'eau dans le front de diffusion et supposons qu'il n'y a pas de préhydratation. Nous nous plaçons dans le repère de la goutte et prenons les notations de la figure (5.16). Dans ce cadre, le substrat avance avec une vitesse U. Le coefficient du taux d'évaporation vaut J_0 et l'eau de la goutte macroscopique diffuse dans le film de polymère avec un coefficient D. A l'abscisse x, la fraction d'eau est notée $\phi_s(x)$ et l'épaisseur du film de polymère gonflé, $h(x)$.

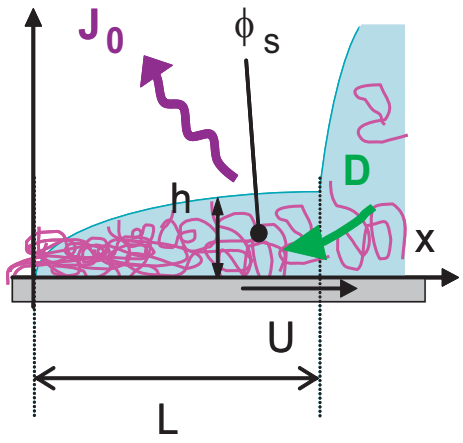


FIGURE 5.16 – *Conventions de notations.*

La quantité d'eau est donnée par $\phi_s(x)h(x)$. Un bilan de matière pour l'eau montre que celle-ci entre par diffusion avec un coefficient de diffusion D et qu'elle est perdue par évaporation avec un taux J_0. En tenant compte du mouvement de la ligne de contact, ce bilan s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_s\, h}{\partial t} = -U\, \frac{\partial \phi_s\, h}{\partial x} - \frac{J_0}{\sqrt{x}} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D\, h\, \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) \tag{5.34}$$

Pour résoudre cette équation, nous nous plaçons en régime stationnaire. Afin d'obtenir une équation différentielle linéaire, nous devons supposer que h et D sont constants. Sous cette approximation, on pose alors $h = e_0$ avec e_0, l'épaisseur initiale du film de polymère. L'équation à résoudre est alors la suivante :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} - \frac{U}{D}\frac{\partial \phi_s}{\partial x} = \frac{J_0}{D\,e_0}\frac{1}{\sqrt{x}} \tag{5.35}$$

On adimensionne cette équation en remplaçant : x par $\tilde{x}.\xi$ où $\xi = \dfrac{D}{U}$ ($\tilde{x}$ sera ensuite appelée position réduite). L'équation (5.35) devient :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{\partial \phi_s}{\partial \tilde{x}} = A\frac{1}{\sqrt{\tilde{x}}} \tag{5.36}$$

Cela fait apparaître un nombre sans dimension $A \equiv \dfrac{J_0}{D\,e_0}\left(\dfrac{D}{U}\right)^{3/2} = \left(\dfrac{U^{**}}{U}\right)^{3/2}$ où $U^{**} \equiv \left(\dfrac{J_0^2\,D}{e_0^2}\right)^{1/3}$. Ceci permet de distinguer deux cas dans la résolution de l'équation différentielle : $A \ll 1$ et $A \gg 1$. Sachant que le front de diffusion est de l'ordre de quelques dizaines de microns, on ne s'intéressera qu'au cas où $\tilde{x} \ll 1$. Nous verrons plus loin que l'expression de U^{**} que nous venons de définir, correspond bien à la vitesse critique en-dessous de laquelle le front de diffusion apparaît.

Cas $A \ll 1$ - $U \gg \left(\dfrac{J_0^2\,D}{e_0^2}\right)^{1/3}$

Dans ce cas, le terme d'évaporation peut être négligé et l'équation (5.36) s'écrit :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial \tilde{x}^2} - \frac{\partial \phi_s}{\partial \tilde{x}} = 0 \tag{5.37}$$

Sa résolution en posant comme conditions $\phi_s(x = L) = \phi_0$ et $\phi(0) = 0$, donne la solution suivante :

$$\phi_s(\tilde{x}) = \phi_0\,\frac{exp\,(\tilde{x}) - 1}{exp\left(\dfrac{L}{\xi}\right) - 1} \tag{5.38}$$

Cas $A \gg 1$ - $U \ll \left(\dfrac{J_0^2\,D}{e_0^2}\right)^{1/3}$

Le terme d'évaporation ne peut plus être négligé, la solution exacte de l'équation différentielle est :

$$\phi_s(\tilde{x}) = A\left(\sqrt{\pi}\,e^{\tilde{x}}\,erf\left(\sqrt{\tilde{x}}\right) - 2\sqrt{\tilde{x}}\right) \tag{5.39}$$

Un développement limité de la solution (5.39) pour $x \ll 1$ donne l'expression :

$$\phi_s(\tilde{x}) \simeq \frac{4}{3}A\,\tilde{x}^{3/2} \tag{5.40}$$

En posant la condition : $\phi_s(\frac{L}{\xi}) = \phi_0$, on obtient :

$$\phi_s(\tilde{x}) = \phi_0 \left(\frac{\xi}{L}\,\tilde{x}\right)^{3/2} \tag{5.41}$$

Résumé des différents cas

Les solutions $\phi_s(x, U)$ dimensionnées pour les différents cas sont résumées par le tableau qui suit. Nous avons changé le repère de façon à ce que l'orgine soit à la ligne de contact.

	$U \ll \left(\frac{J_0^2\, D}{e_0^2}\right)^{1/3}$	$U \gg \left(\frac{J_0^2\, D}{e_0^2}\right)^{1/3}$
$\phi_s(x)$	$\phi_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{3/2}$	$\phi_0 \frac{exp\left(\frac{U(L-x)}{D}\right) - 1}{exp\left(\frac{U\,L}{D}\right) - 1}$

TABLE 5.1 – *Tableau récapitulatif des expressions de la fraction volumique de l'eau dans le film de polymère.*

Dans le cas $U \ll \left(\frac{J_0^2\, D}{e_0^2}\right)^{1/3}$, la condition $\phi_s(\frac{L}{\xi}) = \phi_0$ introduit la grandeur caractérisitique :

$$L = \left(\frac{4}{3}\,\frac{D\, e_0 \phi_0}{J_0}\right)^{2/3} \tag{5.42}$$

Tandis que le cas $U \gg \left(\frac{J_0^2\, D}{e_0^2}\right)^{1/3}$ introduit la longueur :

$$L = \frac{D}{U} \tag{5.43}$$

Ce qui peut se résumer par la courbe de la figure 5.17. On voit alors clairement que lorsque $U > U^{**}$, le front de diffusion diminue avec la vitesse de la ligne de contact : on ne l'observe plus. U^{**} est donc bien la vitesse critique en-dessous de laquelle on observe un front de diffusion, nous la rappelons ci-dessous :

$$U^{**} = \left(\frac{J_0^2\, D}{e_0^2}\right)^{1/3} \tag{5.44}$$

Applications numérique :

$J_0 = 10^{-9}\, m^{3/2}/s$, $D = 10^{-10}\, m/s$, $e_0 = 10^{-7}\, m$

$$U^{**} \simeq 22\, \mu m/s$$

$$L = \simeq 5\, \mu m$$

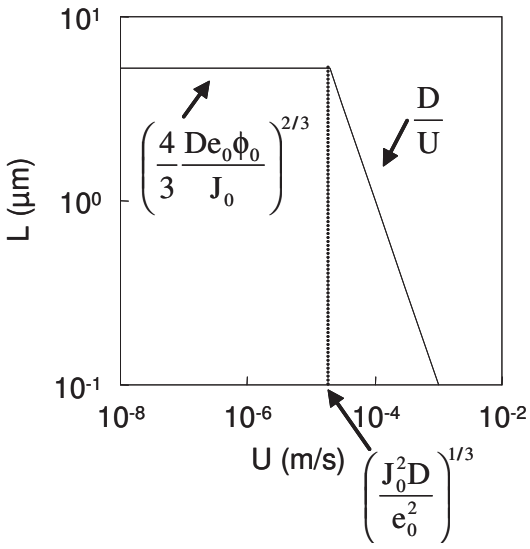


FIGURE 5.17 – *Variation de la taille du front de diffusion en fonction de la vitesse.*

On observe alors que comparé aux résultats expérimentaux U^{**} est surestimé d'un ordre de grandeur tandis que L est sous-estimé d'un ordre de grandeur également. Nous discuterons plus loin de cet écart par rapport aux mesures.

Intéressons-nous maintenant aux profils de fraction en eau apportée par la phase vapeur et la diffusion, dans le cas où chacun des transferts est le seul à contribuer au gonflement de la couche. Rappelons-nous que l'expression de $\phi_s(x)$ dans le cas du transfert par la phase vapeur est valable sous l'hypothèse $\phi_s \ll 1$. Afin de pouvoir comparer que les profils aux fortes fractions en eau (près de la ligne de contact) nous supposons que l'expression de ϕ_s est "normalisée" par ϕ_0 et non plus par $e^{1+\chi}$ [d].

La figure 5.18 représente la fraction volumique d'eau dans le film de polymère gonflé dans le cas où chacun des transferts est le seul à contribuer au gonflement de la couche. Les courbes colorées (discontinues) représentent le profil de ϕ_s venant de la diffusion et ce pour différentes vitesses de la ligne triple.

Aux hautes vitesses, le transfert par phase vapeur est peu efficace ($\phi_s < 0.5$). La quantité d'eau apportée par diffusion est plus importante mais sa portée est négligeable.

Au faibles vitesses, le transfert par la phase vapeur a une portée de l'ordre du rayon de la goutte. Par ailleurs, la portée de la diffusion est plus importante que dans le cas des hautes vitesses : sa contribution à la quantité d'eau dans le film de polymère ne peut plus être négligée. Ceci illustre bien l'existence d'une vitesse critique U^{**} en-dessous de laquelle on ne peut négliger la diffusion de l'eau dans le film de polymère. On observe également pour ces faibles vitesses, que la quantité d'eau apportée par diffusion est importante. Cependant, celle apportée par préhydratation l'est également et ce, sur une distance plus importante que dans le cas de la diffusion. Ainsi, si la contribution à la quantité d'eau dans le film de polymère de la diffusion n'est pas négligeable, celle de la préhydratation reste dominante.

d. En fait, lorsque le front de diffusion appraît, la vitesse de la ligne triple est tellement faible que l'on pourrait utiliser l'expression de $\phi_s(r)$ en régime statique

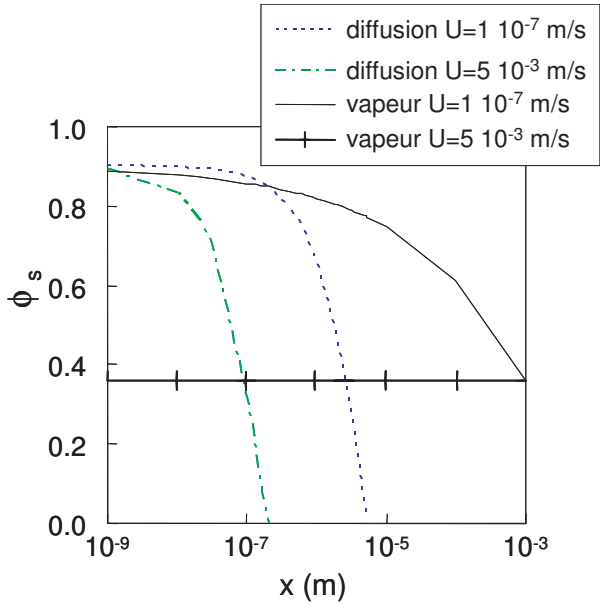


FIGURE 5.18 – *Profil de la fraction d'eau ϕ apportée par la phase vapeur ou la diffusion ($\phi_0 = 0.9$).*

Nous avons vu que la valeur de L ($\sim 5\,\mu m$) sous-estime d'un ordre de grandeur la mesure expérimentale (environ $60\mu m$) tandis que la valeur de U^{**} surestime d'un ordre de grandeur la valeur mesurée (cf tableau 5.2)

	modèle	mesure
U^{**} $(\mu m/s)$	22	1
L (μm)	5	60

TABLE 5.2 – *Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de U^{**} et L.*

Quelles sont les sources d'erreur possibles ? Nous savons qu'en réalité le film de polymère contient de l'eau (absorbée de la phase vapeur), le coefficient de diffusion est alors sous estimé. En effet, la diffusion de la sonde est facilitée par l'eau déjà présente dans le film préhydraté : la sonde diffuse plus loin que si le film avait été sec. Ceci expliquerait le fait que la longueur L mesurée soit plus importante que la valeur théorique.

Par ailleurs, rappelons que pour résoudre l'équation différentielle (5.34) nous avons supposé que l'épaisseur du film est constant et égal à l'épaisseur initiale. Or, le film de polymère gonfle au cours du temps. Si on suppose que près de la ligne de contact, le film gonflé est deux fois plus épais que le film sec, alors la vitesse critique et la taille du front de diffusion varient dans le bon sens, néamoins, l'exposant en jeu ne permet pas d'atteindre l'ordre de grandeur des valeurs expérimentales.

Enfin, la derrnière source d'erreur est J_0. On peut imaginer que localement, la pression de vapeur saturante dépend de la fraction en eau dans le film de polymère, ce qui aurait pour conséquence un taux d'évaporation qui dépend de la distance à la ligne de contact ainsi qu'un affaiblissement de la divergence du flux évaporatif.

Une amélioration du modèle pourra tenir compte des variations de D, h et J_0.

CQFR

- Aux très faibles vitesses de la ligne de contact, le profil de fraction en eau dans le film de polymère est modifié par la diffusion de l'eau venant directement de la goutte
- Cet effet apparaît en-dessous d'une vitesse critique U^{**}.
- L'effet de la préhydratation sur l'angle de contact est dominant par rapport à celui de la diffusion.

Conclusion

Lorsque l'on pose une goutte d'eau sur un film de polymère hydrophile, différents transferts (préhydratation, dissolution, diffusion) peuvent avoir lieu en fonction de la vitesse de la ligne de contact.

Aux très hautes vitesses seule l'absorption d'eau de la phase vapeur dans le film de polymère modifie la thermodynamique de la ligne de contact. L'humidité dans le film croît en une loi de puissance dont l'exposant dépend de la vitesse de la ligne triple. Ainsi, le film de polymère est d'autant plus sec (et donc moins mouillant) que la ligne de contact avance rapidement. Par conséquent, l'angle de contact augmente d'autant plus que la ligne triple avance vite. Quantitativement ce modèle surestime l'angle de contact mais rend bien compte qualitativement de sa variation en fonction de la vitesse de la ligne de contact.

Aux vitesses intermédiaires, le polymère se dissout dans la goutte et augmente localement la viscosité : l'angle de contact augmente d'autant plus que la viscosité près de la ligne triple augmente. La vitesse critique en dessous de laquelle la dissolution a lieu est donnée par l'expression $U^* = \dfrac{\sqrt{D_{sol}\, D_{liq}}}{\theta\, e}$ et est de l'ordre $U = 10\, mm/s$ ce qui est en accord avec nos mesures expérimentales. Le calcul de l'augmentation de l'angle de contact due à l'augmentation de la viscosité à la ligne triple reste à faire.

Aux très faibles vitesses, la diffusion de l'eau de la goutte dans le film de polymère préhydraté modifie le profil de fraction volumique près de la ligne de contact. Ce transfert est visible en dessous d'une vitesse critique U^{**} dont la valeur expérimentale est de l'ordre $U^{**} \simeq 1\mu\, m/s$. Notre modèle permet de prédire qualitativement cette vitesse critique : $U^{**} = \left(\dfrac{J_0^2\, D}{e_0^2}\right)^{1/3}$ ainsi que la distance L sur laquelle l'effet de la diffusion est significative : $L = \left(\dfrac{4}{3}\, \dfrac{D\, e_0 \phi_0}{J_0}\right)^{2/3}$.

Les effets de ces différents transferts peuvent être résumés à la figure 5.19. Pour faciliter la compréhension, nous avons ajusté l'angle à l'équilibre θ_e dans l'équation de Cox-Voinov (courbe noire) afin de raccorder cette dernière à la courbe de préhydratation (courbe rose).

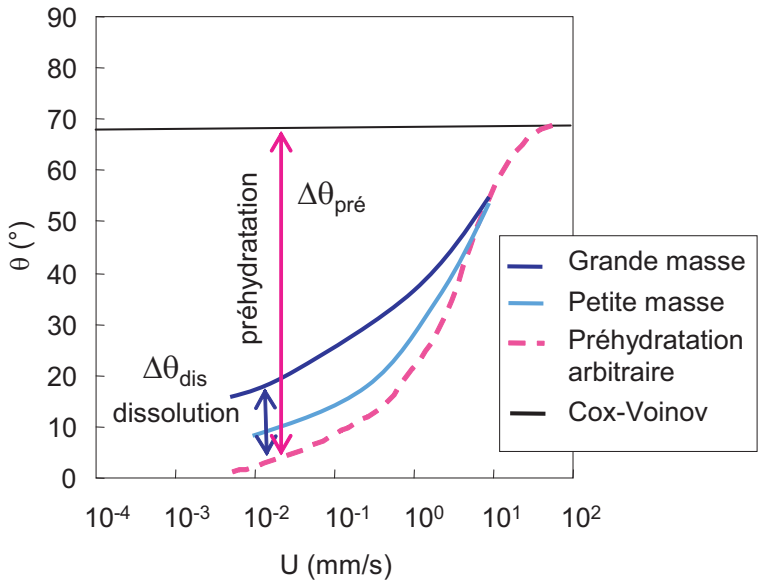


FIGURE 5.19 – *Effet de la préhydratation et de la dissolution sur l'angle de contact.*

Aux très hautes vitesses, c'est la préhydratation qui détermine l'angle de contact (courbe rose, courbe illustrative choisie arbitrairement) : celui-ci est bien inférieur à celui prédit par la relation de Cox-Voinov (courbe noire). Dans le régime de dissolution (courbes bleues), on observe que l'augmentation de la viscosité due à la dissolution affecte l'angle. Cet effet de dissolution (représenté par $\Delta\theta_{dis}$) se superpose à l'effet de préhydratation (représenté par $\Delta\theta_{pré}$). On remarque que ce dernier est le phénomène est dominant : $\Delta\theta_{pré} \gg \Delta\theta_{dis}$.

Lorsque qu'une ligne de contact avance sur un substrat hydrophile et hydrosoluble, il y a une déviation entre les résultats epérimentaux et la relation de Cox-Voinov rappelée ci-dessous :

$$\theta(x)^3 - \theta_e^3 = -9\frac{\eta U}{\gamma} ln\left(\frac{x}{a}\right), \tag{5.45}$$

Nous avons pu identifier quels termes de cette équation sont influencés par les différents transferts entre la goutte et le film.

1. Pré-hydratation par la phase vapeur : quand le film est très sec, θ_e est très élevé, mais dès qu'il s'hydrate par la phase vapeur, l'angle diminue.
2. Dissolution : cet effet se répercute sur le terme de viscosité η.
3. Diffusion : cet effet ne semble pas contribuer significativement aux valeurs de l'angle de contact. En effet, il apporte une faible quantité d'eau sur une distance également faible. Dans ce régime de faible vitesse, cet effet d'amplitude réduite se ressentirait alors dans θ_e.

5.5 Transition vers les vitesses négatives : Rayon maximal de la goutte et effets de sel

Nous venons de voir que la dissolution du polymère dans la goutte a pour conséquence l'augmentation l'angle de contact. Intuitivement, nous avons pensé qu'ajouter du sel dans la goutte diminuerait la viscosité une fois le polymère dissout et que la ligne de contact avancerait

plus loin. Cependant, les résultats expérimentaux rappelés à la figure 5.20 montrent que ce n'est pas le cas.

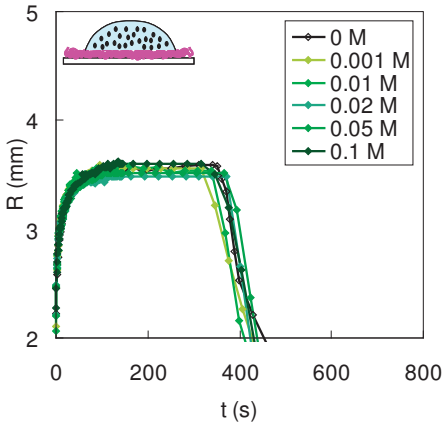


FIGURE 5.20 – *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes concentrations de sel dans la goutte. ($e \sim 100\,nm$)*

En effet, on constate que le rayon maximal atteint par la goutte ne dépend pas de la quantité de sel contenue dans la goutte.

Par ailleurs, lorsque le sel est directement ajouté dans le film de polymère, une augmentation de la concentration en sel devrait accroître la viscosité dans la goutte dans le cas du polyélectrolyte et la diminuer dans le cas du polyzwitterion. On s'attend alors que le rayon maximal de la goutte augmente pour le PDADMAC et diminue dans le cas du polyzwitterion. Expérimentalement, on constate que pour les deux polymères chargés, la goutte s'étale d'autant plus loin qu'il y a de sel (figure 5.21) dans le film.

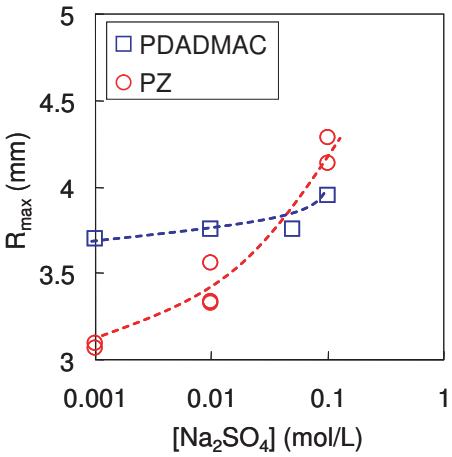


FIGURE 5.21 – *Rayon maximal atteint par une goutte d'eau posée sur un film de polyélectrolyte (□) et de polyzwitterion (○) à différentes teneurs en sel.*

Ce résultat contre-intuitif montre que la viscosité joue un rôle non significatif dans l'étalement de la goutte. Par élimination, il est raisonnable de penser que l'ajout de sel dans le film modifie l'énergie de surface du film de polymère et le rend très hygroscopique : il se préhydrate alors plus facilement améliorant sensiblement l'étalement de la goutte.

Nous avons vu précédemment que l'effet de préhydratation domine les effets de dissolution et de diffusion. Ceci explique alors la différence d'étalement entre le cas où le sel est ajouté dans la goutte et celui où il est ajouté dans le film. En effet, dans le premier cas, la viscosité est modifiée sans altérer significativement l'étalement de la goutte, car celle-ci est principalement influencée par la préhydratation (comme constaté dans le cas des polymères neutres). En revanche dès que l'on ajoute du sel dans le film, la préhydratation, qui est le mécanisme dominant, est facilitée : il y a une amélioration visible de l'étalement.

L'effet de préhydratation pourrait également expliquer les valeurs similaires de R_M dans le cas du polymère neutre et du polyzwitterion sans sel. L'eau est un solvant θ pour ces polymères, tandis qu'elle est un bon solvant pour le polyélectrolyte. On peut alors supposer qu'un film de PDADMAC se préhydrate plus facilement qu'un film de PDMA ou de PZ puisque l'interaction monomère/solvant est plus favorable pour le polyélectrolyte que pour les deux autres polymères.

Ainsi les résultats obtenus sur les trois régimes de mouillage permettent de compendre les différences de rayon maximum atteint par la goutte en fonction de la nature du polymère et du lieu d'ajout du sel (goutte ou film).

5.6 Vitesse négative : Figures de séchage et effet de pompe osmotique

5.6.1 Un problème complexe non totalement résolu

Nous venons de voir que lorsque la ligne de contact avance à très faible vitesse (de l'ordre de $1\mu m/s$), le film de polymère devant la ligne de contact macroscopique contient de l'eau. Cette eau vient, d'une part, de l'absorption de l'humidité de la phase vapeur (préhydratation) et d'autre part, de la diffusion de l'eau de la goutte. Ce domaine hydraté de viscosité importante, se raccorde à un domaine également visqueux où le polymère s'est dissout. Ainsi il existe toute une zone visqueuse qui se raccorde d'un côté, au film vitreux et de l'autre, à la goutte "fluide". Ces trois domaines sont représentés (notés respectivement ②, ① et ③) au schéma de la figure 5.22.

L'existence d'un domaine visqueux dont on ne connaît ni le profil de viscosité, ni le profil d'écoulement rend difficile la prévision exacte l'épaisseur du dépôt. Cependant, à l'aide de modèles simples, il est possible d'exprimer l'épaisseur d'un dépôt en fonction de divers paramètres tels que la vitesse de la ligne de contact, la fraction initiale de soluté ou encore le taux d'évaporation. Nous décrivons ci-dessous brièvement les modèles de Bodiguel *et al.* (similaire à celui de Le Berre *et al.* [59]) et Berteloot *et al.*, pour plus de détails, se référer à l'annexe E.

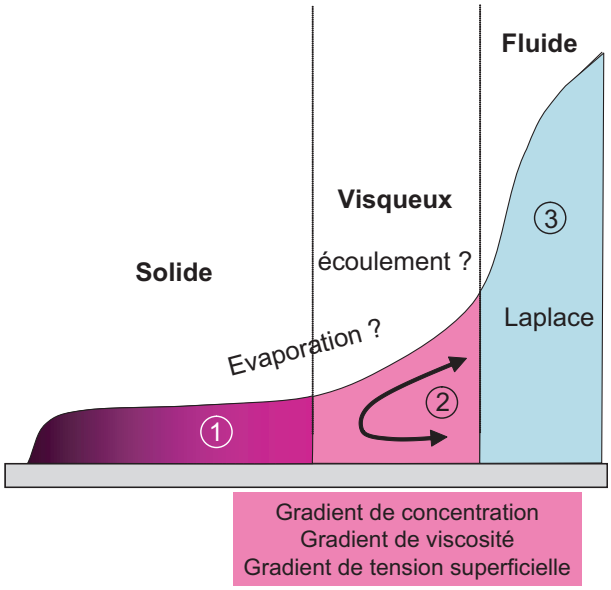


FIGURE 5.22 – *Il existe trois zones où les concentrations en soluté sont très différentes : ③ une zone fluide, qui peut être considérée comme celle de la goutte, ① une zone solide constituée du film de polymère non préhydraté et ② une zone intermédiaire qui raccorde les deux premières. Les profils de concentration, de taux d'évaporation et d'écoulement sont inconnus dans cette zone très visqueuse.*

Dans leur modèle Bodiguel *et al.* [60] ont déterminé en régime stationnaire l'épaisseur d'un dépôt dans le cas où un ménisque entre deux lames de verre parallèles descend à une vitesse U (figure 5.23).

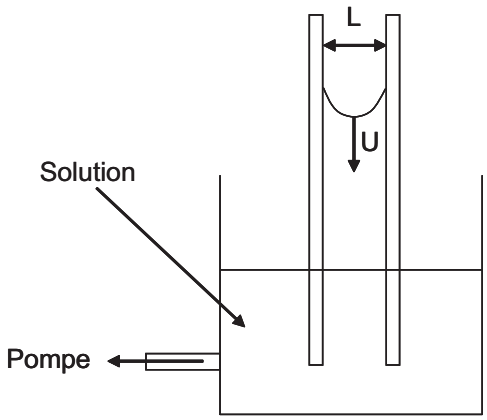


FIGURE 5.23 – *Montage d'étude de la reculée de la ligne de contact : deux plaques parallèles de verre sont trempées dans une solution de polymère ou une suspension colloïdale. Par capillarité, le liquide monte entre les deux plaques. Une pompe permet de vider le liquide.*

En faisant un bilan de matière qui tient compte de l'inhomogénéité de concentraion en soluté, ils obtiennent l'expression de l'épaisseur du dépôt h_d en fonction de la fraction initiale en soluté, ϕ_0, de la fraction de transition vitreuse en soluté, ϕ_g, du taux d'évaporation, J_0, de la vitesse de la ligne de contact, U et d'une longueur caractéristique ξ :

$$h_d = \frac{2\,J_0}{U}\,\frac{\phi_0\,\phi_g}{\phi_0 - \phi_g}\,\sqrt{\xi} \tag{5.46}$$

En choisissant ξ égal à la distance entre les deux lames de verre, leur modèle concorde avec leurs résultats expérimentaux.

Dans le cas similaire où une ligne de contact recule sur un substrat avec une vitesse U, Berteloot *et al.* montrent qu'il existe une abscisse x_d pour laquelle le flux hydrodynamique dû au mouvement de la ligne de contact est compensé par le flux induit par l'évaporation. Ils suggèrent alors que tout le soluté contenu dans cette zone morte est déposé [38]. L'épaisseur e_d du dépôt est obtenue en écrivant la conservation de la matière :

$$e_d = \frac{\phi_0}{2\,\theta}\left(\frac{J_0}{U}\right)^2 \tag{5.47}$$

où θ est l'angle de contact.

Le premier constat que l'on peut faire concerne la différence de l'épaisseur du dépôt entre les expressions obtenues par les deux approches. En effet les lois d'échelle ont des exposants différents par rapport à U (respectivement -2 et -1).

Dans notre cas, une goutte de volume inférieur à $10\mu L$ est posée sur un film de polymère. Dans cette géométrie, il n'y a pas d'équivalent pour la longueur caractéristique de l'approche de Bodiguel *et al.*, toutefois on peut calculer l'épaisseur en choisissant ξ égal au rayon de la goutte R.

Application numérique :

$J_0 = 10^{-9}\,m^{3/2}/s$, $U = 210^{-6}\,m/s$, $\phi_0 \simeq 510^{-3}$, $\phi_g = 0.87$, $\xi = 310^{-3}\,m$ et $\theta = 0.1$.

Approche Bodiguel

$$h_d \simeq 300\,nm$$

Approche Berteloot

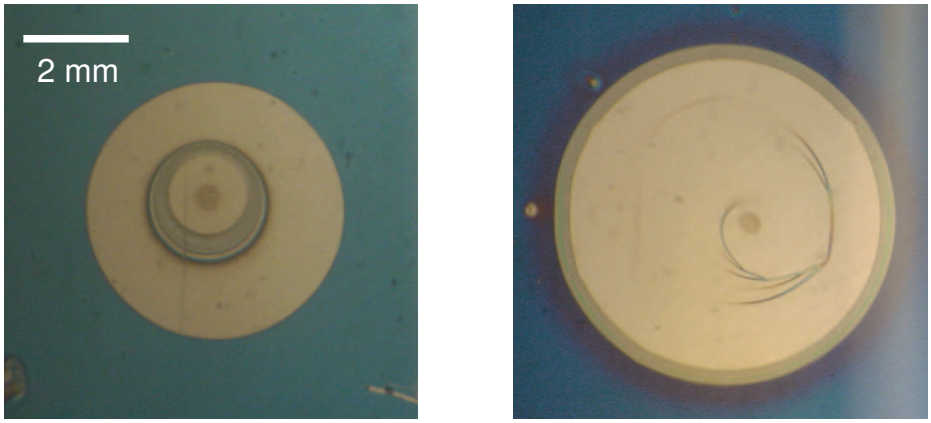
$$e_d \simeq 20\,nm$$

Les valeurs numériques obtenues sont inférieures à l'épaisseur expérimentale de l'anneau qui est de l'ordre de plusieurs microns. Dans ces modèles, la vitesse de reculée de la ligne de contact est fixée, ce qui n'est pas notre cas. Nos résultats expérimentaux de séchage de gouttes d'eau sur différentes natures de polymère ont montré que la ligne de contact peut s'accrocher tout en déposant du polymère (effet tache de café) ou reculer en déposant continûment du polymère. Aucun de ces deux modèles ne présente un moteur de la reculée "naturelle" de la ligne de contact.

En changeant la nature du polymère, nous avons souhaité trouver des indices sur la reculée de la ligne de contact. Nous discutons dans les paragraphes qui suivent de l'apport de nos résultats expérimentaux dans la compréhension de ce phénomène.

5.6.2 Rappels des résultats

Nous avons observé que l'allure des dépôts de polymère formés lors de l'évaporation de la goutte d'eau dépend de la nature du polymère. Dans le cas du polymère neutre un dépôt de type "volcan" se forme pendant la reculée de la ligne de contact, tandis que dans le cas des polymères chargés on observe un anneau périphérique de type tache de café (voir figure 5.24).



(a) (b)

FIGURE 5.24 – *Figures de séchage d'une goutte d'eau posée sur un film de (a) PDMA (b) PDADMAC.*

On peut alors se demander ce qui provoque l'accrochage de la ligne de contact.

Dans le cas des polymères chargés, nous avons constaté que l'ajout de sel modifie la durée d'accrochage de la ligne de contact (figure 5.25).

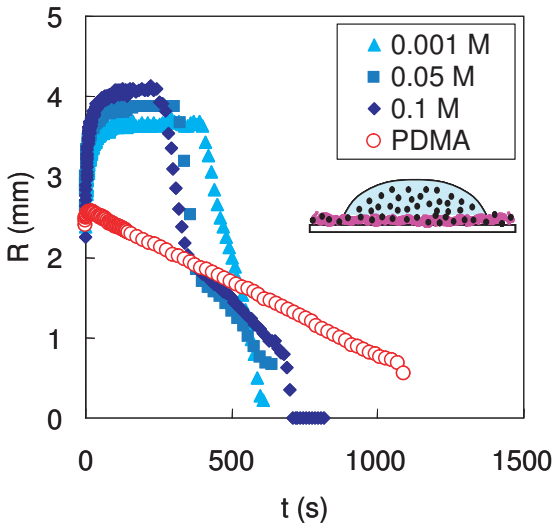


FIGURE 5.25 – *Evolution du rayon d'une goutte posée sur un film de PDADMAC à différentes teneur en sel et sur un film de PDMA.*

En effet, plus il y a de sel dans le film, plus la ligne de contact se décroche tôt. En ajoutant beaucoup de sel dans le film de polyélectrolyte (et à moindre mesure dans la goutte), on se rapproche du comportement d'un polymère neutre, à savoir une durée d'accrochage faible voire nulle de la ligne de contact.

5.6.3 Discussion

Afin de comprendre si les charges ont un rôle sur le blocage de la ligne de contact, nous nous intéressons aux deux flux qui existent en bord de goutte, à savoir :

- celui dû à la divergence d'évaporation à la ligne de contact, noté $j_{évap}$
- celui généré par le gradient de pression osmotique, noté j_{osmo}.

Ces flux sont schématisés à la figure 5.26.

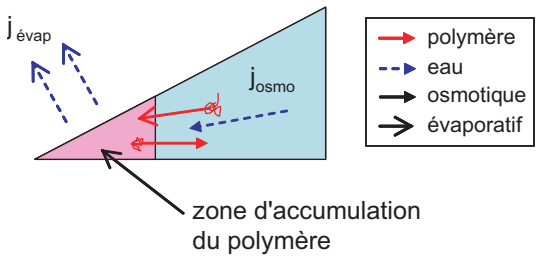


FIGURE 5.26 – *Notations près de la ligne de contact.*

Dès qu'un peu de polymère se concentre près de la ligne de contact, une différence de potentiel chimique est induite entre le centre et le bord de la goutte. En conséquence, un flux osmotique de liquide dirigé vers la ligne de contact et un flux de polymère dirigé vers le centre de la goutte sont induits. Nous cherchons à estimer l'ordre de grandeur de la portée de ce flux : est-il capable de bloquer la ligne de contact ?

Le flux dû au gradient de potentiel chimique s'écrit :

$$j_{osmo} = D \frac{\partial \mu}{\partial x} \tag{5.48}$$

où D est le coefficient de diffusion du polymère. Cette équation peut aussi s'écrire :

$$j_{osmo} = D \frac{\partial \mu}{\partial \phi_p} \frac{\partial \phi_p}{\partial x} \tag{5.49}$$

où ϕ_p est la fraction volumique de polymère.

$\frac{\partial \mu}{\partial \phi_p}$ s'exprime en fonction de la pression osmotique Π, de plus, en remplaçant D par l'expression de Stokes-Einstein, on obtient après simplification :

$$j_{osmo} = \frac{v}{6\pi\,\eta\,R} \frac{\partial\,\Pi}{\partial\,\phi_p} \frac{\partial\,\phi_p}{\partial\,x} \tag{5.50}$$

où R est en régime semi-dilué la taille de la maille du réseau, v le volume d'une chaîne de polymère, ϕ_p la fraction volumique en polymère et Π la pression osmotique.

Pour une solution idéale, la pression osmotique s'écrit :

$$\Pi = n\,kT \tag{5.51}$$

où n est le nombre d'entités par unité de volume. n et ϕ_p sont reliés par l'équation :

$$\phi_p.v = n \tag{5.52}$$

Ainsi, pour un polymère neutre, la pression osmotique s'écrit [e] :

$$\Pi = \frac{\phi_p}{v} kT \tag{5.53}$$

Lorsqu'on introduit des charges dans le système (charges du polymère ou du sel), le confinement de ces dernières dans le coin peut être à l'origine d'une pompe osmotique bien plus forte que lorsque le polymère n'est pas chargé. En effet, le confinement est entropiquement défavorable pour les charges. La pression osmotique est alors due aux charges libres de la chaîne (on supposera qu'un tiers d'entre elles sont libres) :

$$\Pi = \frac{\phi_p}{v} k\,T \frac{1}{3} \frac{M_{polymère}}{M_{motif}} \tag{5.54}$$

L'ajout de sel dans la goutte écrante les charges du polyélectrolyte et diminue la pression osmotique. Lorsque toutes les charges sont écrantées, on s'attend à ce que la pression osmotique tende vers celle d'un polymère neutre (figure 5.27).

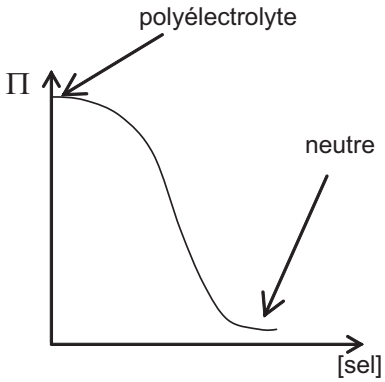


FIGURE 5.27 – *Variation schématique de la pression osmotique en fonction de la concentration en sel.*

Pour obtenir l'expression du flux osmotique, il reste à exprimer : $\frac{\partial \phi_p}{\partial x}$. Nous avons vu qu'en régime de reculée, il existe une zone visqueuse où les profils d'écoulement et de concentration sont inconnus. En conséquence, nous sommes obligés de faire une hypothèse sur le profil de concentration. Il est commode de faire une approximation de $\phi_p(x)$ à l'aide d'un argument géométrique : à chaque x, le polymère s'est dissout sur toute hauteur de la goutte (figure 5.28).

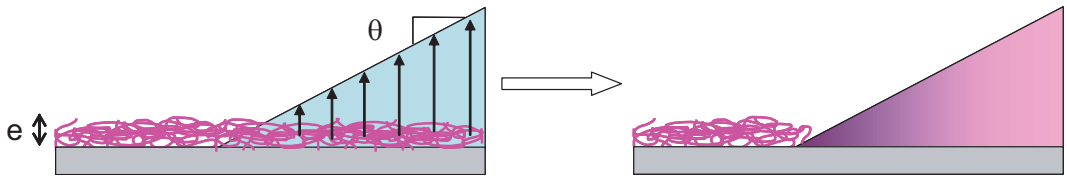


FIGURE 5.28 – *Profil de concentration de polymère : le polymère se dissout dans la goutte en diffusant verticalement.*

e. Cette relation n'est vraie qu'en régime dilué, en régime semi-dilué, on a : $\Pi \simeq \frac{kT}{\xi^3}$, où ξ est la longueur de corrélation. Celle-ci dépend de ϕ_p sur lequel nous avons déjà fait une hypothèse très simplificatrice. Pour notre raisonnement qualitatif, nous avons donc préféré garder une expression simple de Π qui ne dépend pas de ϕ_p.

Ceci revient à négliger la diffusion horizontale et ne tenir compte que de la diffusion verticale du polymère dans la goutte.

La fraction de polymère dissout s'écrit alors :

$$\phi_p \simeq \frac{e}{\theta\, x} \tag{5.55}$$

où e est l'épaisseur initiale du film de polymère et θ l'angle de contact (voir figure **??**).

On en déduit :

$$\frac{\partial \phi_p}{\partial x} \simeq \frac{e}{\theta\, x^2} \tag{5.56}$$

Ainsi le flux osmotique s'écrit : dans le cas d'un polymère neutre (neutre) :

$$j_{osmo}(x) = -\frac{kT}{6\pi\,\eta\,R}\,\frac{e}{\theta\, x^2} \tag{5.57}$$

et dans le cas d'un polyélectrolyte (PE) :

$$j_{osmo}(x) = -\frac{kT}{6\pi\,\eta\,R}\,\frac{M_{polymère}}{3\,M_{motif}}\,\frac{e}{\theta\, x^2} \tag{5.58}$$

Exprimons maintenant le flux total J_{osmo} :

$$J_{osmo}(x) = j_{osmo}.\theta\, x \tag{5.59}$$

Cas d'un polymère neutre (neutre) :

$$J_{osmo}(x) = -\frac{kT}{6\pi\,\eta\,R}\,\frac{e}{x} \tag{5.60}$$

Cas d'un polyélectrolyte (PE) :

$$J_{osmo}(x) = \frac{kT}{6\pi\,\eta\,R}\,\frac{e}{x}\,\frac{M_{polymère}}{3\,M_{motif}} \tag{5.61}$$

Il existe une distance d à laquelle le flux évaporatif est compensé par le flux osmotique (figure 5.29). C'est dans le domaine situé entre le bord de la goutte et d que le flux osmotique domine par rapport au flux d'évaporation : l'eau y est efficacement pompée.

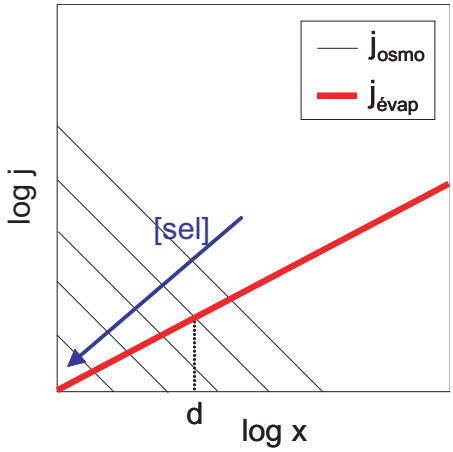


FIGURE 5.29 – *Flux osmotique et évaporatif en fonction de la distance au bord de la goutte.*

Si est d est faible, l'effet de pompe osmotique est négligeable, l'évaporation domine et la ligne de contact recule. En revanche, lorsque d est important, la pompe osmotique devient suffisamment efficace pour attirer l'eau du centre de la goutte et ainsi piéger la ligne de contact.
Cette distance s'obtient en écrivant que les flux se compensent :

$$J_{osmo}(d) + J_0 \sqrt{d} = 0 \tag{5.62}$$

On en déduit alors :
Cas d'un polymère neutre :

$$d = \left(\frac{kT}{6\pi\,\eta\,R} \frac{e}{J_0} \right)^{2/3} \tag{5.63}$$

Cas d'un polyélectrolyte :

$$d = \left(\frac{kT}{6\pi\,\eta\,R} \frac{e}{J_0} \frac{M_{polymère}}{3\,M_{motif}} \right)^{2/3} \tag{5.64}$$

Application numérique :
$kT = 4\,10^{-21}\,J$ (à 25 ° C), $\eta = 1\,mPa.s$, $R = 10\,nm$, $J_0 = 10^{-9}\,m^{3/2}/s$ $M_{polymère}/M_{motif} = 3000$

$$\begin{aligned} d_{neutre} &= 640\,nm \\ d_{PE} &= 64\,\mu m \end{aligned}$$

On constate alors que dans le cas du polyélectrolyte, d_{PE} a un ordre de grandeur macroscopique : la pression osmotique ne peut être négligée et la ligne de contact est piégée. Dans le cas du polymère neutre, d_{neutre} est trop faible pour pomper de l'eau : l'évaporation domine et la ligne de contact recule. Lorsque l'on ajoute du sel dans le film de PDADMAC, la force de la pompe osmotique diminue, et la ligne de contact peut reculer dès que la concentration en sel est suffisante pour neutraliser toute les charges (ie quand assez d'eau s'est évaporée).

Cette approche très simpliste ne permet pas de prévoir la taille du dépôt de polymère. Qualitativement, l'effet de la pompe osmotique, due à la présence de charges dans le système, permet d'expliquer pourquoi la ligne de contact recule dans le cas d'un polymère neutre mais reste accrochée dans le cas d'un polyélectrolyte fort. Cette pression osmotique dépend de la concentration

en sel présent dans le système, on retrouve le résultat qualitatif selon lequel la ligne de contact décroche d'autant plus tôt que la concentration initiale en sel dans le film est élevée.

CQFR

- Lors du séchage, la ligne de contact est accrochée dans le cas des polymères chargés mais recule dans le cas du polymère neutre.
- Lorsque le polymère s'accumule, la présence de charge induit une pompe osmotique qui crée un flux d'eau dirigé du centre de la goutte vers sa périphérie.
- Lorsqu'il est suffisamment fort, le flux osmotique piège la ligne de contact.

Conclusion

Afin d'éviter l'apparition de traces de type tache de café, une stratégié consiste à hydrophiliser les surfaces en déposant une couche de polymère hydrophile. La question qui s'est alors posée est : que se passe-t-il lorsque l'on mouille cette surface avec de l'eau ? La surface ainsi hydrophilisée empèche-t-elle la formation de traces ?

Pour répondre à ces questions, nous avons observé l'étalement de gouttes d'eau sur des films de polymère hydrophile. Nous avons alors constaté que la goutte s'étale d'autant mieux (angle de contact faible, rayon de goutte élevé) que la fraction d'eau dans le film de polymère est élevée. Ainsi, une préhydratation de la couche polymère aide à l'étalement de la goutte. Nous avons montré que l'absorption d'eau de la phase vapeur, issue du gradient d'humidité imposé par la goutte elle-même, est l'origine principale de la préhydratation de la couche de polymère. Cette préhydratation est d'autant plus efficace que la ligne de contact avance lentement. Nous avons modélisé qualitativement ce phénomène.

Cependant, lorsque la ligne triple ralentit, il existe des transferts de matière autres que celui par la phase vapeur : la dissolution du polymère dans la goutte aux vitesses intermédiaires de la ligne triple et la diffusion de l'eau dans le film de polymère, devant la ligne de contact, aux très faibles vitesses. Ces deux transferts modifient également la dynamique de la ligne de contact. Nous avons estimé à l'aide d'arguments simples, les vitesses critiques en-dessous desquelles la dissolution du polymère dans la goutte, puis la diffusion de l'eau dans le film de polymère affectent l'angle de contact. Ces vitesses dépendent de différents paramètres dont l'épaisseur de la couche de polymère ou encore les coefficients de diffusion de l'eau dans le film de polymère ou du polymère dans l'eau.

En variant la physico-chimie du polymère, nous avons observé deux comportements de la ligne de contact lors du séchage de la goutte d'eau :

1. la ligne recule et laisse un dépôt continu de type volcan (cas du polymère neutre)
2. la ligne est accrochée et un anneau de polymère de type tache de café se forme (cas des polymères chargés).

Nous donnons des arguments qui laissent à penser que la forte pression osmotique due à la présence des charges confinées non écrantées sur le squelette du polymère est une des raisons possibles du blocage de la ligne de contact.

En pratique, le fait que la préhydratation par la phase vapeur soit le mécanisme dominant pour l'étalement d'une goutte posée sur un film fin de polymère, signifie que pour que la ligne de contact avance le plus loin possible, il faut un polymère qui s'hydrate très facilement, donc

très hygroscopique. On pourra alors choisir un polymère chargé déposé en une couche de faible épaisseur. Cependant, le choix d'un polymère chargé pour favoriser l'étalement provoque un blocage de la ligne triple non désiré en condition de séchage. L'ajout de sel permettrait alors une reculée à vitesse constante avec un dépôt de taille réduite.

Perspectives

Au cours de notre travail, le coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère était relativement élevé ($D \simeq 10^{-10}\, m^2/s$) et nous n'avons pas tenu compte du passage de la transition vitreuse par ajout de solvant. Il serait intéressant de connaître l'influence de cette transition de phase sur le mouillage.

On peut également se demander ce qui se passe dans le cas d'un dépôt de polymère d'épaisseur infinie : la goutte s'immobilise-t-elle dès qu'elle est posée ? la dissolution devient-elle le mécanisme dominant ?

Enfin, il est clair que beaucoup de choses restent à comprendre sur les mécanismes de reculée de la ligne de contact.

Annexe A

Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique classique [61] qui permet de caractériser l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un film mince. Un faisceau laser polarisé est envoyé sur l'échantillon (figure A.1). Le champ électrique de l'onde incidente $\overrightarrow{E_i}$ est caractérisé par une composante parallèle au plan d'incidence $\overrightarrow{E_{pi}}$ et une composante perpendiculaire à ce même plan $\overrightarrow{E_{si}}$. Après réflexion sur l'échantillon, le champ électrique $(\overrightarrow{E_r})$ et par conséquent sa polarisation sont modifiés. Cette modification est caractérisée par

$$\rho = \frac{R_p}{R_s}, \tag{A.1}$$

avec :

- $R_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}$, le coefficient de réflexion de la composante parallèle
- $R_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$, le coefficient de réflexion de la composante perpendiculaire .

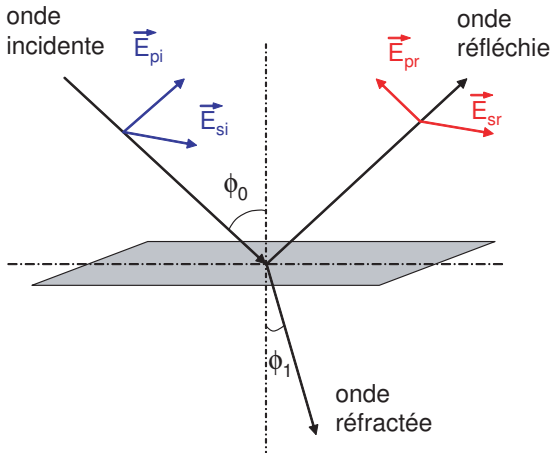


FIGURE A.1 – *La polarisation du champ électrique est modifiée après réflexion sur une surface.*

Le rapport ρ peut aussi s'écrire :

$$\rho = tan\,\Psi\, e^{i\Delta}. \tag{A.2}$$

L'ellipsomètre mesure la variation d'amplitude du champ électrique Ψ_{exp} et le déphasage Δ_{exp} induits par la réflexion.

Le cas qui nous intéresse est celui où un substrat, d'indice complexe n_2 connu, est recouvert un film transpaent d'épaisseur e et d'indice de réfraction réel n_1. Le système est placé dans un environnement d'indice de réfraction connu n_0. Dans notre cas, le substrat est le silicium et l'environement est l'air. Dans cette configuration, l'onde incidente se réfléchit plusieurs fois comme le montre la figure A.2. Le déphasage $\Delta\Phi$ entre deux ondes réfléchies successives s'écrit :

$$\Delta\Phi = 2\beta = 2 \times \frac{2\,\pi\,n_1\,e\,cos(\phi_0)}{\lambda}, \tag{A.3}$$

où λ est la longueur d'onde de l'onde incidente.

R_p et R_s s'écrivent alors en fonction des coefficients de réflexion parallèles et perpendiculaires de chaque interface : substrat/film (r_{12p}, r_{12s}) et film/air (r_{01p}, r_{01s}) :

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p}e^{-2i\beta}}{1 + r_{01p}r_{12p}e^{-2i\beta}} \tag{A.4}$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s}e^{-2i\beta}}{1 + r_{01s}r_{12s}e^{-2i\beta}} \tag{A.5}$$

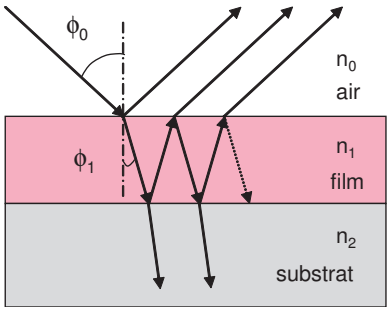


FIGURE A.2 – *Réflexions multiples sur une couche transparente.*

En posant $x = e^{-2i\beta}$, on obtient :

$$\rho = \frac{r_{01p} + (r_{12p} + r_{01p}\,r_{01s}\,r_{12s})\,x + r_{12p}\,r_{01s}\,r_{12s}\,x^2}{r_{01s} + (r_{12s} + r_{01p}\,r_{01s}\,r_{12p})\,x + r_{12s}\,r_{01p}\,r_{12p}\,x^2} = tan\Psi e^{i\Delta} \tag{A.6}$$

Le logiciel de l'ellipsomètre *SENTECH SE 400* dont nous disposons, permet de déterminer l'épaisseur d'une couche transparente si on connaît son indice de réfraction. L'équation (A.6) peut s'écrire sous la forme d'un trînome du seconde degré en x. n_1 étant connu, il est possible de calculer les différents coefficients de réflexion parallèles et perpendiculaires à partir de la continuité des composantes tangentielles du champ électromagnétique à chaque interface :

$$r_{ijp} = \frac{n_j\,cos\phi_i - n_i\,cos\phi_j}{n_j\,cos\phi_i + n_i\,cos\phi_j} \tag{A.7}$$

$$r_{ijs} = \frac{n_i\,cos\phi_i - n_j\,cos\phi_j}{n_i\,cos\phi_i + n_j\,cos\phi_j}. \tag{A.8}$$

Le programme trace la courbe théorique $e\,(\Psi_{th}, \Delta_{th})$ comme donné en exemple à la figure A.3.

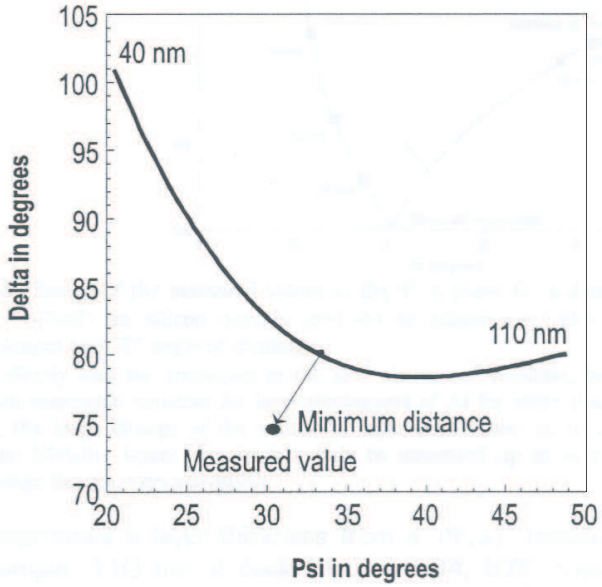


FIGURE A.3 – *Adaptation d'une épaisseur de couche avec un indice de réfraction fixé à n=1.46. (Extrait de Device Driver for the Ellipsometer - SENTECH)*

L'épaisseur est alors obtenue à partir du point de la courbe le plus proche du point de mesure expérimental. Ce point est repéré en minimisant la fonction d'erreur :

$$F = \sqrt{(\Psi_{exp} - \Psi_{th})^2 + (\Delta_{exp} - \Delta_{th})^2}.$$

La mesure est acceptable lorsque $F < 0.5\,^{\circ}$.

Dans le cas où l'indice de réfraction de la couche transparente est inconnu, il est possible de demander au logiciel de le déterminer en même temps que l'épaisseur. Dans une première étape, un indice arbitraire n_1 est pris, l'épaisseur e_1 est alors déterminée de la même façon que précédemment. Par itération, le programme fait varier $n_1^{(i)}$ et en déduit $e^{(i)}$. Le couple (n, e) retenu est celui pour lequel la fonction d'erreur F est minimale.

Pour obtenir les caractéristiques du film, n_1 est déterminé en premier. Pour cela, le procédé est itératif. Dans un premier temps, n_1 est pris comme égal à n, un indice réel arbitraire et hypothétique. L'équation (A.6) peut s'écrire sous la forme d'un trînome du seconde degré en x. n étant fixé, il est possible de calculer les différents coefficients de réflexion parallèles et perpendiculaires à partir de la continuité des composantes tangentielles du champ électromagnétique à chaque interface :

$$r_{ijp} = \frac{n_j\, cos\phi_i - n_i\, cos\phi_j}{n_j\, cos\phi_i + n_i\, cos\phi_j} \tag{A.9}$$

$$r_{ijs} = \frac{n_i\, cos\phi_i - n_j\, cos\phi_j}{n_i\, cos\phi_i + n_j\, cos\phi_j}. \tag{A.10}$$

L'équation du second degré en x peut alors être résolue puisque tous les paramètres sont "connus". Par itération, n est varié et vaut l'indice n_1 réel, lorsque la condition : $|x| = 1$ est

remplie (puisque $x = e^{-2i\beta}$). Enfin, connaissant n_1 on peut facilement déterminer e puisque x est désormais connu et dépend directement de e et n_1 :

$$e = \frac{\lambda\, arg(x)}{2\,\pi\, n_1\, cos\phi_0} \tag{A.11}$$

Annexe B

Résonance Magnétique Nucléaire

Certains noyaux atomiques possèdent un moment cinétique $\hbar\vec{I}$ de spin non nuls (où $\hbar$ est la constante de Planck réduite). Ce moment est caractérisé par un nombre quantique I entier ou demi-entier. Ce moment de spin est colinéaire au moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$: $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$.

On appelle aimantation $\vec{M}$, la somme des moments magnétiques sur tous les spins de l'échantillon : $\vec{M} = \sum \vec{\mu}$. Hors champ magnétique, les moments de spins sont orienté aléatoirement, en conséquence, l'aimantation est nulle. Si on applique un champ magnétique $\vec{H_0} = H_0\vec{z}$, les moments cinétiques s'orientent et précessent avec un angle fixe autour de $\vec{H_0}$ à une pulsation ω_0 appelée pulsation de Larmor : $\omega_0 = \gamma H_0$. En raison de cette précession, les composantes orthogonales au champ sont nulles : $M_{x,y} = 0$.

L'application d'un champ lève la dégénérescence des niveaux d'énergie de spin. L'écart d'énergie entre deux niveaux successifs ΔE dépend du champ magnétique appliqué : $\Delta E = \hbar\gamma H_0$ et est directement lié à la pulsation de Larmor : $\Delta E = \hbar\omega_0$. Pour mmodifier l'aimantation, il fait donc appliquer un champ radiofréquence (RF) de pulsation $omega_0$. Lors de l'application de ce champ RF, la précession se fait alors autour de $\vec{H_0} + \vec{H_{RF}}$. On peut alors changer de repère et se placer dans le repère tournant à la pulsation $omega_0$ afin que de ne voir que l'effet du champ RF.

Supponson qu'avant l'application de $\vec{H_{RF}}$, l'aimantation est colinéaire à $\vec{z}$, l'impulsion RF dirigé suivant $-Ox$ va basculer $\vec{M}$ autour de Ox. A la fin d'une impulsion de 90 ° par exemple, $\vec{M}$ est aligné avec Oy (figure B.1).

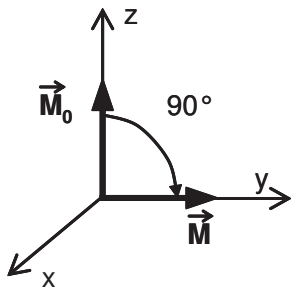


FIGURE B.1 – *Application d'un pulse à 90 ° à l'aimantation $\vec{M}$.*

Après l'arrêt du champ $\vec{H_{RF}}$, l'aimantation relaxe vers son état d'équilibre. Bloch [**?**] introduit alors deux façons phénoméologiques de relaxer.

La première, appelée relaxation longitudinale, plus connue sous le nom de relaxation spin-réseau, décrit le retour à l'équilibre de la composante z (M_z), elle est caractérisée par une constante de temps T_1 :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{B.1}$$

La deuxième, appelée relaxation spin-spin (ou transverse), caractérisé le temps T_2 rend compte du retour à l'équilibre des composantes M_c et M_y :

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2} \tag{B.2}$$

En réalité, H_0 est inhomogène (ou la susceptibilité magnétique e l'échatillon est inhomogène), on a une distribution de ω_0. Ainsi, après le pulse, les différents moments magnétiques se déphasent : on parle alors de défocalisation des spins (figure B.2).

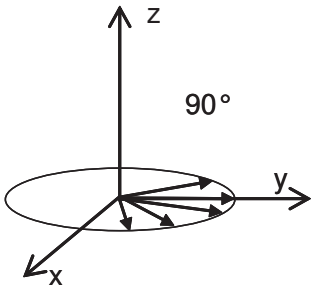


FIGURE B.2 – *En raison de l'inhomogénéité du champ H_0, les spins sont déphasés.*

Dans notre expérience, pour mesurer le coeffcient de diffusion, nous nous plaçons volontairement dans un gradient de champ très important ($\simeq 50\,T/m$). Le déphasage induit diminue l'intensité du signal, afin de limiter cet effet, on applique une séquence appelée spin-écho. Après avoir basculé $\vec{M}$, au bout d'un temps $T_E/2$, on applique une impulsion de 180 °. Les phases sont alors inversées, les spins les plus lents se retrouvent en avance tandis que les spins les plus rapides deviennent les plus retardés (figure B.3). En conséquence, au bout d'un autre temps $T_E/2$, les spins se refocalisent et un écho apparaît.

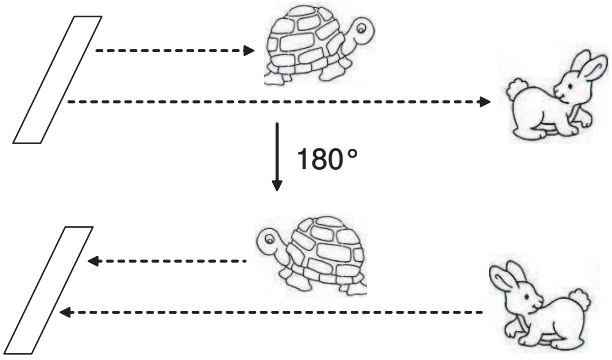


FIGURE B.3 – *L'application d'un pulse de 180 ° permet de defocaliser les spins.*

Quand un noyau diffuse dans un gradient de champ magnétique, sa pulsation de Larmor varie (puisque le champ subit varie) de façon aléatoire. Même après un écho de spin, ce spin ne

va pas se refocaliser complètement du fait de cette phase additionnelle aléatoire. Il en résulte une aténuation globale du signal. Cette dernière dépend de la durée pendant laquelle le spin a diffusé. La distance L sur laquelle le spin a diffusé se traduit grâce au gradient de champ connu, par une variation de pulsation $\Delta\omega$. Ainsi en faisant varier la durée de diffusion on varie $\Delta\omega$, on peut alors en tirer le coefficient de diffusion D.

Afin de déterminer D nous avons utilisé une variante de la séquence d'écho de spin : l'écho stimulé. Cette séquence, que nous ne détaillons pas, permet de façon astucieuse d'avoir un signal amplifié.

Annexe C

Expression du profil de concentration d'eau dans la phase vapeur

Nous explicitons ici l'obtention du profil de concentration d'eau dans la phase vapeur imposé par une goutte d'eau dans le cas simple où l'angle de contact est nul.

Soit une fonction radiale $f(r)$. Sa transformée de Henkel (notée $H[f](q)$) est en fait sa transformée de Fourier à deux dimensions :

$$H[f](q) = \frac{1}{2\pi} \int_{r>0} \int_{2\pi>\theta>0} f(r)\, e^{i\, q\, r\, cos(\theta)}\, r\, dr\, d\theta = \int_0^\infty J_0(q\, r)\, f(r)\, r\, dr \tag{C.1}$$

La transformée inverse est donc la transformée de Henkel elle-même avec la convention précédente de noramlisation :

$$H[H[f](q)](r) = f(r) \tag{C.2}$$

Considérons maintenant une fonction c(r,z) à Laplacien nul c'est-à-dire $\Delta c = 0$ partout. Le Laplacien en coordonnées cylindriques à symétrie cylindrique s'écrit :

$$\Delta f = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r f \right) + \frac{\partial^2}{\partial r^2} f \tag{C.3}$$

Après calcul, il est possible de montrer que l'équation $\Delta c = 0$ s'écrit :

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} H[c' z)](q) - q^2\, [Hc(z)](q) = 0 \tag{C.4}$$

qui s'intègre en - en supposant comme condition limite $\lim_{r \to 0} c = 0$:

$$H[c(z)](q) = \hat{c}(q)\, e^{-qz} \tag{C.5}$$

On en déduit la forme générale de la solution :

$$c(r, z) = \int_0^\infty J_0(qr)\, e^{-qz}\, \hat{c}(q)\, r\, dr \tag{C.6}$$

En condition d'évaporation stationnaire, le séchage est déterminé par le champ de concen-

tration en vapeur c_{vap}. Le flux de vapeur est donné par :

$$\vec{j} = -D_{vap}\,\vec{\nabla} c_{vap} \tag{C.7}$$

Au contact d'une surface d'eau liquide, étant donné que les échanges eau liquide/eau vapeur sont très rapides, on a la condition limite suivante :

$$c_{vap} = c_{vap}^{sat} \tag{C.8}$$

Considérons maintenant la géométrie suivante : Un disque d'eau de rayon a, est posé sur une surface solide.

Calculons alors la vitesse d'évaporation. La difficulté vient du fait que les conditions limites sont compliquées, on a :

$$c_{vap}(r,0) = c_{vap}^{sat} \text{ pour } r < a, \text{ et } j_z(r,0) = 0 \text{ pour } r > a.$$

Pour résoudre ce problème on utilise l'astuce de Ian N. Sneddon, en partant de la remarque suivante :

$$\int_0^\infty J_0(qr)\,cos(qt)\,dq = \frac{1}{\sqrt{r^2 - t^2}} \qquad \text{si} |t| < r \tag{C.9}$$

et

$$\int_0^\infty J_0(qr)\,cos(qt)\,dq = 0 \qquad \text{si} |t| > r \tag{C.10}$$

Ainsi toute fonction $\hat{c}(q) = \int_0^a cos(qt)\,f(t)\,dt$, aura son gradient dans la direction z, avec $q.c(q) = 0$ pour $a > r$.

Il reste maintenant à résoudre la condition limite à l'intérieur du disque d'eau :

$$\int_0^r f(t)\,dt\,.\int_0^\infty J_0(qr)\,cos(qt)\,dq = \int_0^r \frac{f(t)\,dt}{\sqrt{r^2 - t^2}} = c_{vap}^{sat} \qquad \text{si } r < a \tag{C.11}$$

La solution est alors :

$$f(t) = \frac{2}{\pi}\frac{d}{dt}\int_0^x \frac{x\,dx}{\sqrt{t^2 - x^2}} = \frac{2}{\pi} c_{vap}^{sat} \tag{C.12}$$

D'où l'expression de la concentration en vapeur sur la zone sèche :

$$c(r) = \int_0^\infty J_0(qr)\,dq \int_0^a cos(qt)\;\; c = \; c\,arcsin\left(\frac{a}{r}\right) \tag{C.13}$$

Si à l'infini, on a une concentration de vapeur saturante non nulle, c_{sat}^{∞}, on obtient :

$$c(r) = \frac{2}{\pi}\left(c_{vap}^{sat} - c_{vap}^{\infty}\right)\; arcsin\left(\frac{R}{r}\right) + c_{vap}^{\infty} \tag{C.14}$$

Annexe D

Solution numérique $\phi_s(U)$

La géométrie du modèle pour résoudre l'équation est légèrement différent du modèle d'origine (figure D.1)

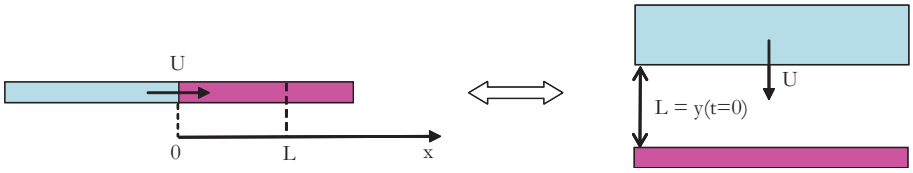


FIGURE D.1 – *Deux géométries différentes pour un même modèle.*

On se place à un point du film de polymère situé à une distance L de la ligne de contact. On regarde le flux qui arrive à ce point avec une ligne triple avançant à une vitesse U (schéma de gauche). Dans le modèle précédent, les coordonnées choisies étaient polaires. Dans ce modèle, pour faciliter la résolution de l'équation différentielle, on utilise des coordonnées cartésiennes. Le modèle précédent est équivalent à un modèle où on considère qu'une interface d'eau à une distance L approche à vitesse U du film selon une direction orthogonale au plan du film (schéma de droite). Soit y(t) la distance d'un point à la ligne de contact, le flux entre ce point et le solvant est approximé par :

$$j = D\frac{c_{sat} - c_{vap}}{y(t)} \tag{D.1}$$

où c_{vap} est la concentration en eau dans la vapeur au voisinage du point $y(t)$. L'accroissement d'épaisseur de la couche est donné, comme précédemment, par :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{D}{\rho_L}\frac{c_{sat} - c_{vap}}{y(t)} \tag{D.2}$$

En posant $y(t) = L - Ut$ où L est la position initiale et U la vitesse, t le temps, l'équation précédente peut se réécrire :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{D}{\rho_L}\frac{c_{sat} - c_{vap}}{L - U\,t} \tag{D.3}$$

où e est la quantité d'eau assimilée à une épaisseur d'eau comme dans le modèle de couche de polymère gonflé de la figure 4.5. Nous avons maintenant besoin d'exprimer e en fonction de c. Pour cela, nous passons par une grandeur intermédiaire ϕ_s qui est la fraction d'eau dans le film.

e et ϕ_s sont reliés par la relation :

$$\phi_s = \frac{e}{e + e_0} \tag{D.4}$$

où e est l'épaisseur du polymère. En exprimant ϕ_s en fonction de e, on peut écrire l'accroissement d'épaisseur de film par condensation de solvant :

$$d\,e = \frac{e_0}{(1-\phi_s)^2}\,d\,\phi_s \tag{D.5}$$

En remplaçant dans l'équation (D.3) on obtient :

$$\frac{e_0}{(1-\phi_s)^2}\,\frac{\partial \phi_s}{\partial t} = \frac{D}{\rho_L}\,\frac{c_{sat} - c_{vap}}{L - U\,t} \tag{D.6}$$

Soit :

$$\frac{e_0\,\rho_L}{D\,c_{sat}}\,\frac{1}{(1-\phi_s)^2}\,\frac{1}{1 - \dfrac{c_{vap}}{c_{sat}}}\,d\,\phi_s = \frac{1}{L - U\,t}\,d\,t \tag{D.7}$$

La relation entre $\dfrac{c_{vap}}{c_{sat}}$ et ϕ_s est donnée par la relation de Flory-Huggins :

$$kT\left[ln(\phi_s) + 1 - \phi_s + \chi\,(1-\phi_s)^2\right] = kT\,ln\left(\frac{c_{vap}}{c_{sat}}\right) \tag{D.8}$$

L'équation (D.7) devient alors :

$$\frac{e_0\,\rho_L}{D\,c_{sat}}\,\frac{1}{(1-\phi_s)^2}\,\frac{1}{1 - \phi_s \exp\left[1 - \phi_s + \chi\,(1-\phi_s)^2\right]}\,d\,\phi_s = \frac{1}{L - U\,t}\,d\,t \tag{D.9}$$

Ainsi la solution $\phi_s(U)$ de notre problème est obtenue obtenue par le calcul numérique de :

$$\int_{\phi_s(a)}^{\phi_s(L)} \frac{e_0\,\rho_L}{D\,c_{sat}}\,\frac{1}{(1-\phi_s)^2}\,\frac{1}{1 - \phi_s \exp\left[1 - \phi_s + \chi\,(1-\phi_s)^2\right]}\,d\,\phi_s = \int_{t_a}^{t_L} \frac{1}{L - U\,t}\,d\,t \tag{D.10}$$

Dans le cas des films très épais qui ne sont pas à l'équilibre avec la phase vapeur, l'eau ne pénètre qu'en surface du film de polymère. Le temps nécessaire, τ pour qu'un film d'épaisseur initiale e_0, s'équilibre est donné par :

$$\tau = \frac{e_0^2}{D_{sol}} \tag{D.11}$$

Si la ligne de contact avance avec une vitesse U, le temps caractéristique τ_u est donnée par :

$$\tau_u = \frac{y}{U} \tag{D.12}$$

Le film a le temps de s'équilibrer si $\tau_u > \tau$ ie : $y > \dfrac{e_0^2\,U}{D_{sol}} \equiv y_c$

Si la ligne de contact avance plus vite que le film n'ait le temps de s'équilibrer totalement, l'eau n'a pu pénétrer dans film que d'une distance $e(y)$ donnée par :

$$e(y) = \sqrt{D_{sol}\,t} \tag{D.13}$$

$$\text{Soit :} \qquad e(y) = \sqrt{\frac{D\,y}{U}} \tag{D.14}$$

$$\text{D'ou :} \qquad e(y) = \sqrt{\frac{y}{y_c}}\, e_0 \tag{D.15}$$

En effectuant le changement de variable : $y = U\, t$, l'équation (D.10) devient alors :

$$\int_{\phi_s(a)}^{\phi_s(L)} \frac{e_0\, \rho_L}{D\, c_{sat}}\, \frac{1}{(1-\phi_s)^2}\, \frac{1}{1-\phi_s \exp\left[1-\phi_s+\chi\,(1-\phi_s)^2\right]}\, d\,\phi_s = \int_{y_c}^{L} \frac{1}{y}\, d\,y + \int_{a}^{y_c} \frac{y_c}{y^{3/2}}\, d\,y \tag{D.16}$$

Annexe E

Epaisseur de dépôt d'un soluté en régime de reculée de la ligne de contact

Du point de vue théorique, il existe deux façons d'aborder la reculée. La première est basée sur un bilan de matière tandis que la seconde est une approche hydrodynamique.

E.1 Approche 1 : Bilan de matière

L'objectif est de déterminer en régime stationnaire l'épaisseur d'un dépôt de colloïdes connaissant divers paramètres, c'est l'approche proposée par Bodiguel *et al.* [60]. Le repère et les notations choisis sont présentés à la figure E.1, le référentiel est celui du substrat.

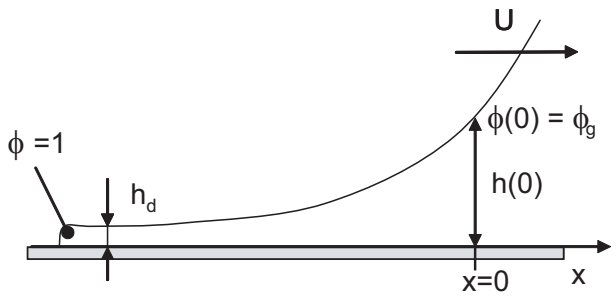


FIGURE E.1 – *Notations et repère choisis pour faire un bilan de matière.*

Les différents paramètres utilisés sont :
- ϕ : Fraction volumique de soluté
- $h(x)$: Position de la surface libre
- h_d : Epaisseur du dépôt
- Q : Débit volumique total
- J_0 : Taux d'évaporation
- U : Vitesse de la ligne de contact.
- ϕ_0 : Fraction initiale de soluté dans la solution

Les conditions aux limites sont :
- Là où le polymère est déposé, il n'y a plus d'eau : $\phi = 1$, l'épaiseur vaut h_d.

– En $x = 0$, la fraction de polymère est celle à la transition vitreuse : $\phi(0) = \phi_g$, la hauteur de la surface libre est $h(0)$.

Le bilan d'eau s'écrit :

$$\frac{\partial(1-\phi)Q}{\partial x} = \frac{J_0}{\sqrt{x}} \tag{E.1}$$

La conservation du soluté s'écrit :

$$\frac{\partial \phi Q}{\partial x} = 0 \tag{E.2}$$

En tenant compte de l'équation (E.2), l'équation (E.1) s'écrit alors :

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{J_0}{\sqrt{x}} \tag{E.3}$$

En écrivant qu'à $x = 0$, $Q(0) = Uh(0)$, l'intégration de l'équation (E.3) permet d'obtenir l'expression du flux total :

$$Q(x) = 2J_0\sqrt{x} + Uh(0) \tag{E.4}$$

Si on tient compte des conditions limites en $x = 0$, l'équation (E.2) permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \phi(x)Q(x) &= \phi_g Q(0) \\ \phi(x)Q(x) &= \phi_g Uh(0) \end{aligned} \tag{E.5}$$

Ceci permet d'obtenir l'expression de la fraction de soluté en remplaçant le flux par son expression (éq. E.4) :

$$\phi(x) = \frac{\phi_g Uh(0)}{2J_0\sqrt{x} + Uh(0)} \tag{E.6}$$

On suppose qu'à une distance ξ la fraction de particules est celle de la solution (*bulk*) ϕ_0. En injectant cette condition dans l'équation (E.6), on peut exprimer xi :

$$\xi = \left(\frac{\phi_g - \phi_0}{\phi_0}\,\frac{Uh(0)}{2J_0}\right)^2 \tag{E.7}$$

La conservation du flux permet d'écrire : $1.h_d = \phi(g).h(0)$. En remplaçant $h(0)$ par son expression en fonction de ξ (éq. (E.7)), on obtient l'expression de l'épaisseur de soluté déposé h_d :

$$h_d = \frac{2J_0}{U}\frac{\phi_0\phi_g}{\phi_g - \phi_0}\sqrt{\xi} \tag{E.8}$$

L'inconvénient de ce modèle réside dans le fait qu'il y a trois inconnues : h_d, U et ξ. Seule un traitement hydrodynamique peut compléter ce modèle simple en nous donner le profil de fraction volumique et de vitesse. Expérimentalement, on peut mesurer h_d et U. Les auteurs de ce modèle, Jing *et al.*, ont montré un bon accord avec leurs résultats expérimentaux. Le montage de leur expérience est présenté à la figure E.2.

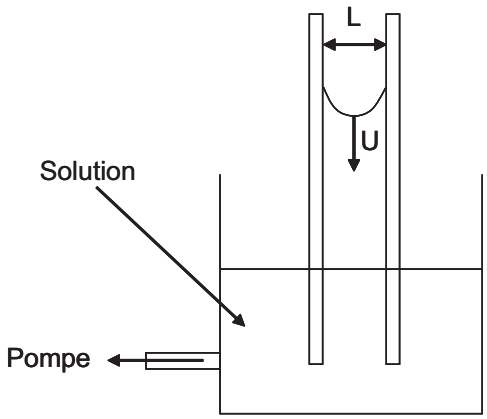


FIGURE E.2 – *Montage d'étude de la reculée de la ligne de contact : deux plaques parallèles de verre sont trempées dans une solution de polymère ou une suspension colloïdale. Par capillarité, le liquide monte entre les deux plaques. Une pompe permet de vider le liquide.*

Dans cette expérience, deux plaques parallèles sont plongées dans un bain contenant un soluté. Le liquide monte entre les deux plaques par carpillarité. Une pompe permet de vider le réservoir à débit constant : la vitesse U est alors fixée. L'épaisseur du dépôt est mesurée à la fin de l'expérience. En choisissant ξ égal à la distance entre les deux lames de verre, les résultats expérientaux concordent avec le modèle.

Dans notre cas, une goutte de volume inférieur à $10\mu L$ est posée sur un film de polymère. Même en prenant pour ξ le rayon de la goutte, ce modèle ne permet pas d'expliquer pourquoi l'épaisseur des dépôts sont différents pour le polymère neutre et pour les polymères chargés, ni les différents modes de reculée de la ligne de contact.

E.2 Approche 2 : Modèle hydrodynamique simple [38]

L'objectif est ici de déterminer l'épaisseur du dépôt. Nous résumons ici l'approche de Berteloot *et al.* qui consiste à considérer les flux. Les notations du modèle sont présentées à la figure E.3.

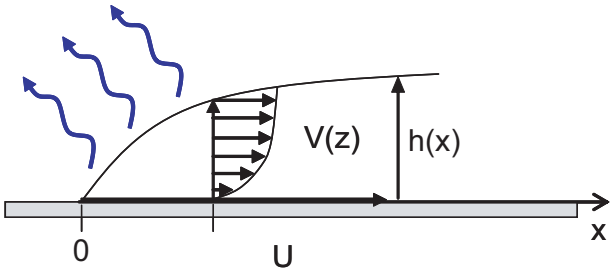


FIGURE E.3 – *Notations et repère choisis pour un modèle hydrodynamique simple.*

Dans ce cadre, l'origine du repère est prise à la ligne de contact. Cette dernière recule à une vitesse U, le taux d'évaporation vaut J_0. Enfin, la hauteur de la surface libre à une abscisse x est notée $h(x)$. Dans le repère du substrat, il existe une abscisse x_d où le flux hydrodynamique dû au mouvement de la ligne de contact est compensé par le flux induit par l'évaporation :

$$Uh(x_d) = J_0\sqrt{x_d} \tag{E.9}$$

Le flux total étant nul, on peut considérer que le soluté capturé dans cette zone sera déposé. En supposant que le bord de goutte peut être considéré comme un dièdre, la conservation du soluté avant et après évaporation du solvant s'écrit :

$$\phi\,\theta\,\frac{x_d^2}{2} = e x_d. \tag{E.10}$$

En remplaçant x_d par son expression obtenue à l'équation (E.9), on obtient l'épaisseur du dépôt e_d :

$$e_d = \frac{\phi}{2\theta}\left(\frac{J_0}{U}\right)^2 \tag{E.11}$$

Le premier constat est que cette expression de e_d et celle de h_d du modèle précédent ne sont pas en accord, en effet les lois d'échelle obtenues ont des exposants différents en U (respectivement -2 et -1). Dans leur publication, Berteloot *et al.* [38] ne présentent pas de résultats expérimentaux pouvant confirmer leur modèle. Dans cette approche la fraction de soluté est considéré comme constante dans le coin, ce qui peut être une hypothèse très forte. De plus, même en considérant une équation de Cox-Voinov améliorée (tenant compte de l'évaporation) nous ne connaissons pas le profil de viscosité pour pouvoir relier θ et U.

E.3 Conclusion

Dans les deux approches que nous avons abordées, il manque un profil de vitesse et de viscosité dans le coin (approche 1) et une relation entre l'angle de contact apparent et la vitesse de la ligne de contact dans le cas de la deuxième approche pour pouvoir expliquer de façon complète le profil de la tache de séchage.

Bibliographie

[1] PJ Flory. Principles of polymer chemistry. Cornell Univ Pr, 1953.

[2] L Leibler and K Sekimoto. On the sorption of gases and liquids in glassy polymers. Macromolecules, 26(25) :6937–6939, 1993.

[3] G. Rossi, P. Pincus, and P.G. De Gennes. A phenomenological description of case-II diffusion in polymeric materials. EPL (Europhysics Letters), 32 :391–396, 1995.

[4] M. Souche and D. Long. Case-II diffusion and solvent-polymer films drying : A meso-scale model. Europhysics Letters, 77(4) :48002, 2007.

[5] M. Rubinstein and R.H. Colby. Polymer physics. Oxford University Press, USA, 2003.

[6] JL Barrat and JF Joanny. Theory of polyelectrolyte solutions. Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems, page 1, 1997.

[7] AV Dobrynin, RH Colby, and M Rubinstein. Scaling theory of polyelectrolyte solutions. Macromolecules, 28(6) :1859–1871, 1995.

[8] AV Dobrynin and M Rubinstein. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. Progress in Polymer Science, 30(11) :1049–1118, 2005.

[9] G.S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties. The Journal of Chemical Physics, 51 :924, 1969.

[10] F. Oosawa. Counterion fluctuation and dielectric dispersion in linear polyelectrolytes. Biopolymers, 9(6), 1970.

[11] D.C. Boris and R.H. Colby. Rheology of sulfonated polystyrene solutions. Macromolecules, 31(17) :5746–5755, 1998.

[12] A.V. Dobrynin, R.H. Colby, and M. Rubinstein. Polyampholytes. Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 42(19), 2004.

[13] S. Kudaibergenov, W. Jaeger, and A. Laschewsky. Polymeric Betaines : Synthesis, Characterization, andApplication. Adv Polym Sci, 201 :157–224, 2006.

[14] P. Mary, D.D. Bendejacq, M.P. Labeau, and P. Dupuis. Reconciling low-and high-salt solution behavior of sulfobetaine polyzwitterions. J. Phys. Chem. B, 111(27) :7767–7777, 2007.

[15] LH Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. J. Phys. D : Appl. Phys, 12(9) :1473–1484, 1979.

[16] WB Hardy. The spreading of fluids on glass. Philos. Mag, 38 :49, 1919.

[17] A Halperin and PG de Gennes. Wetting of polymer covered surfaces. J. Phys., 47(7) :5 pages, 1986.

[18] L Leibler, A Ajdari, A Mourran, G Coulon, and D Chatenay. Ordering in macromolecular systems. Springer-Verlag, May 1994.

[19] G. Reiter, P. Auroy, and L. Auvray. Instabilities of thin polymer films on layers of chemically identical grafted molecules. Macromolecules, 29(6) :2150–2157, 1996.

[20] C. Gay. Wetting of a polymer brush by a chemically identical polymer melt. Macromolecules, 30(19) :5939–5943, 1997.

[21] JH Maas, GJ Fleer, FAM Leermakers, and M.A.C. Stuart. Wetting of a polymer brush by a chemically identical polymer melt : Phase diagram and film stability. Langmuir, 18(23) :8871–8880, 2002.

[22] V Nowak. Phd thesis. 2002.

[23] M.A.C. Stuart, WM De Vos, and FAM Leermakers. Why surfaces modified by flexible polymers often have a finite contact angle for good solvents. Langmuir, 22(4) :1722–1728, 2006.

[24] P. Muller, G. Sudre, and O. Theodoly. Wetting Transition on Hydrophobic Surfaces Covered by Polyelectrolyte Brushes. Langmuir, 24(17) :9541–9550, 2008.

[25] T. Yasuda, T. Okuno, and H. Yasuda. Contact angle of water on polymer surfaces. Langmuir, 10(7) :2435–2439, 1994.

[26] K. Haraguchi, H.J. Li, and L. Song. Unusually high hydrophobicity and its changes observed on the newly-created surfaces of PNIPA/clay nanocomposite hydrogels. Journal of Colloid And Interface Science, 326(1) :41–50, 2008.

[27] M. Banaha, A. Daerr, and L. Limat. Spreading of liquid drops on Agar gels. The European Physical Journal-Special Topics, 166(1) :185–188, 2009.

[28] F.J. Holly and M.F. Refojo. Wettability of hydrogels I. Poly (2-hydroxyethyl methacrylate). Journal of Biomedical Materials Research, 9(3), 1975.

[29] D. Long, A. Ajdari, and L. Leibler. How Do Grafted Polymer Layers Alter the Dynamics of Wetting ? Langmuir, 12(6) :1675–1680, 1996.

[30] M.E.R. Shanahan and A. Carre. Spreading and dynamics of liquid drops involving nanometric deformations on soft substrates. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 206(1-3) :115–123, 2002.

[31] RV Sedev, JG Petrov, and AW Neumann. Effect of swelling of a polymer surface on advancing and receding contact angles. Journal of Colloid and Interface Science, 180(1) :36–42, 1996.

[32] RD Deegan, O Bakajin, TF Dupont, G Huber, SR Nagel, and TA Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. Physical Review E, 62(1) :756–765, 2000.

[33] H. Hu and R.G. Larson. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. J. Phys. Chem. B, 106(6) :1334–1344, 2002.

[34] H. Hu and R.G. Larson. Analysis of the microfluid flow in an evaporating sessile droplet. Langmuir, 21(9) :3963–3971, 2005.

[35] H. Hu and R.G. Larson. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet. Langmuir, 21(9) :3972–3980, 2005.

[36] H. Hu and R.G. Larson. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. J. Phys. Chem. B, 110(14) :7090–7094, 2006.

[37] WD Ristenpart, PG Kim, C. Domingues, J. Wan, and HA Stone. Influence of substrate conductivity on circulation reversal in evaporating drops. Physical Review Letters, 99(23) :234502, 2007.

[38] G Berteloot, CT Pham, A Daerr, F Lequeux, and L Limat. Evaporation-induced flow near a contact line : Consequences on coating and contact angle. EPL (Europhysics Letters), 83 :14003, 2008.

[39] RD Deegan, O Bakajin, TF Dupont, G Huber, SR Nagel, and TA Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. Nature, 389(23) :827–829, 1997.

[40] E Adachi, AS Dimitrov, and K Nagayama. Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation. Langmuir, 11(4) :1057–1060, 1995.

[41] L Shmuylovich, AQ Shen, and HA Stone. Surface morphology of drying latex films : Multiple ring formation. Langmuir, 18(9) :3441–3445, 2002.

[42] Y. Morozumi, H. Ishizuka, and J. Fukai. Solute deposit during evaporation of a sessile binary liquid micro-droplet on a substrate. J. Chem. Eng. Jpn, 37(6) :778–784, 2004.

[43] T. Okubo, T. Yamada, K. Kimura, and A. Tsuchida. Drying dissipative structures of aqueous solution of poly (ethylene glycol) on a cover glass. Colloid & Polymer Science, 284(4) :396–404, 2006.

[44] T. Kajiya, D. Kaneko, and M. Doi. Dynamical Visualization of "Coffee Stain Phenomenon" in Droplets of Polymer Solution via Fluorescent Microscopy. Langmuir, 24(21) :12369–12374, 2008.

[45] T. Okubo, A. Hagiwara, H. Kitano, J. Okamoto, S. Takahashi, and A. Tsuchida. Dissipative crystallization of aqueous solution of sodium polymethacrylate. Colloid & Polymer Science, pages 1–11, 2009.

[46] T. Okubo, S. Kanayama, H. Ogawa, M. Hibino, and K. Kimura. Dissipative structures formed in the course of drying an aqueous solution of poly (allylamine hydrochloride) on a cover glass. Colloid & Polymer Science, 282(3) :230–235, 2004.

[47] L. Pauchard and C. Allain. Buckling instability induced by polymer solution drying. Europhysics Letters, 62(6) :897–903, 2003.

[48] T. Kajiya, E. Nishitani, T. Yamaue, and M. Doi. Piling-to-buckling transition in the drying process of polymer solution drop on substrate having a large contact angle. Physical Review E, 73(1) :11601, 2006.

[49] PG De Gennes. Solvent evaporation of spin cast films :"crust" effects. The European Physical Journal E-Soft Matter, 7(1) :31–34, 2002.

[50] C. Poulard and P. Damman. Control of spreading and drying of a polymer solution from Marangoni flows. EPL (Europhysics Letters), 80 :64001, 2007.

[51] C Marangoni. Ann. Phys. Chem., 1871.

[52] T. Kajiya, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux, and M. Doi. Contact-Line Recession Leaving a Macroscopic Polymer Film in the Drying Droplets of Water- Poly (N, N-dimethylacrylamide)(PDMA) Solution. Langmuir, 25(12) :6934–6939, 2009.

[53] J.H. Kim, S.I. Ahn, J.H. Kim, J.S. Kim, K. Cho, J.C. Jung, T. Chang, M. Ree, and W.C. Zin. Evaporation of Sessile Droplets of Dilute Aqueous Solutions Containing Sodium n-Alkylates from Polymer Surfaces : Influences of Alkyl Length and Concentration of Solute. Langmuir, 24(20) :11442–11450, 2008.

[54] C Bouchard, B Guerrier, C Allain, A Laschitsch, A.C. Saby, and D Johannsmann. Drying of glassy polymer varnishes : a quartz resonator study. Journal of Applied Polymer Science, 69 :2235–2246, 1998.

[55] F Doumenc, B Guerrier, and C Allain. Coupling between mass diffusion and film temperature evolution in gravimetric experiments. Polymer, 46(11) :3708–3719, 2005.

[56] C Monteux, A Tay, T Narita, Y De Wilde, and F Lequeux. The role of hydration on the wetting of a soluble polymer. Soft Matter, accepted, 2009.

[57] C Monteux. The role of hydration on the wetting of a soluble polymer, accepted.

[58] C. Monteux, Y. Elmaallem, T. Narita, and F. Lequeux. Advancing-drying droplets of polymer solutions : Local increase of the viscosity at the contact line. Europhysics Letters, 83(3) :34005, 2008.

[59] M. Le Berre, Y. Chen, and D. Baigl. From convective assembly to Landau-Levich deposition of multilayered phospholipid films of controlled thickness. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 25(5) :2554, 2009.

[60] G Jing, H Bodiguel, F Doumenc, and B Guerrier. Private communication.

[61] F Defranoux, J-P Piel, F Bernoux, P Boher, J-L Stehlé, J-H Lecat, and B Castellon. Ellipsométrie. *in Techniques de l'Ingénieur*.

Table des figures

1 *Différentes traces de la vie quotidienne* 7

1.1 *La relation de Flory-Huggins en pratique : Isotherme d'absorption de l'eau par du PDMA à 25 °.* 11
1.2 *Mise en évidence de T_g.* 12
1.3 *Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction en solvant.* 13
1.4 *Régimes de concentration des polymères.* 13
1.5 *Définition de ϕ^*.* 14
1.6 *Isotherme d'absorption de l'eau par du PDMA à 25 °.* 14
1.7 *Variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polymère. [5]* 15
1.8 *Schéma d'un enchevêtrement.* 16
1.9 *Lois d'échelle de viscosité dans les différents régimes de dilution en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ et la masse molaire M.* 16
1.10 *Chaîne de polyélectrolyte en régime dilué sans sel.* 17
1.11 *Chaîne de polyélectrolyte en régime semi-dilué sans sel.* 18
1.12 *Diagramme de phase d'une solution de polyélectrolyte contenant du sel.* 18
1.13 *Diminution de la viscosité d'une solution de polyélectrolyte par ajout de sel.* . . . 19
1.14 *Différentes interactions dans les polyzwitterions.* 20
1.15 *Régimes de mouillage d'une goutte posée sur un substrat.* 21
1.16 *Film précurseur en condition de mouillage total.* 21
1.17 *Mouillage partiel et angle de contact.* 22
1.18 *Angle d'avancée et de reculée.* 22
1.19 *Repère choisi pour les relations d'hydrodynamiques.* 22
1.20 *Variation de l'angle de contact de l'eau sur un gel en fonction de la teneur en eau.* 24
1.21 *Angles d'avancée et de reculée de l'eau sur des brosses de polymères de différentes épaisseurs.* 24
1.22 *Modèle inspiré de l'équation de Young-Dupré tenant compte de l'énergie d'hydratation des brosses. [24]* 25
1.23 *Freinage de l'avancée de la ligne triple due à la déformation du substrat.* 25
1.24 *Analogie entre l'évaporation et l'électromagnétisme.* 26
1.25 *Profil de concentration d'eau autour d'une goutte d'eau posée sur un substrat [33].* 27
1.26 *Lignes de courant dirigées vers la ligne de contact dans une goutte d'eau au cours de l'évaporation [34].* 28
1.27 *Lignes de courant d'une goutte d'octane soumise à l'évaporation.* 28

1.28 *Flux de liquide induit par un gradient de tension de surface ou de température.* . . . 29
1.29 *Diagramme du sens lignes de courant en fonction de* $k_R et \theta$. 29
1.30 *Tache de café.* 30
1.31 *Anneaux multiples [40].* 31
1.32 *Mouvements de particules colloïdales dus à la divergence d'évaporation et au mouvement de la ligne de contact.* 31
1.33 *Profils de dpôt de colloïdes obtenus par simulation numérique [42].* 32
1.34 *Profils de dépôt obtenus expérimentalement après séchage d'une solution polystyrène dans l'anisole [44].* 32
1.35 *Différentes figures de séchage de solution de polymère.* 33

2.1 *Formules chimiques du PDMA et du PDADMAC.* 35
2.2 *Cellule permettant de mesurée la variation d'épaisseur d'un film de polymère en fonction de l'humidité relative.* 40
2.3 *Conditions expérimentales.* 41
2.4 *Expérience de goutte étalée.* 41
2.5 *Montage d'étude de l'angle en fonction de la vitesse pour les grandes vitesses.* . . . 42
2.6 *Teintes de films de PDMA de différentes épaisseurs.* 42
2.7 *Inteférences après réflexion sur le film de polymère.* 42

3.1 *Protocole expérimental de la goutte séchée puis gonflée.* 45
3.2 *Augmentation de l'angle le long du pied de polymère sec.* 46
3.3 *Variation de la fraction de polymère le long d'un pied de polymère sec.* 47
3.4 *Variation de l'angle de contact en fonction de la fraction en polymère dans le substrat. (La ligne en pointillés est un guide pour l'oeil)* 47
3.5 *Domaines* (θ, U) *explorés par les expériences.* 48
3.6 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour des PDMA de différentes masses molaires.* 49
3.7 *Evolution de l'angle de contact (mesuré) en fonction de la vitesse de la ligne triple pour différentes épaisseurs de films de PDMA* $M_n = 1210\, kg/mol$. 49
3.8 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour des fims de PDMA à différentes masses molaires et d'épaisseur* $e \sim 80\, nm$. 50
3.9 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des films d'épaisseur* $e \sim 150\, nm$ *à différentes masses molaires de PDMA.* 50
3.10 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des fims d'épaisseur* $e = 8\, nm$ *à différentes masses molaires de PDMA. Courbe obtenue en poussant une goutte de volume* $20\, \mu L$. 51
3.11 *Evolution du rayon R d'une goutte d'eau posée sur une film de PDMA.* 51
3.12 *Profil (b) et figure (a) de séchage sur un film de PDMA après évaporation de la goutte.* 52
3.13 *Image en contraste ellipsométrique dans la trace laissée par une goutte d'eau sur un film de PDMA.* 52
3.14 *Vitesse critique* U^* *en-dessous de laquelle la masse molaire du polymère affecte l'angle de contact.* 53

3.15 *Lieux d'ajout de sel dans le système d'étude.* 54
3.16 *Protocole de préparation d'un film de polymère contenant du sel et mouillage de ce film par une solution salée.* 54
3.17 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour le PDADMAC.* 55
3.18 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour le PDMA et le PDADMAC.* 55
3.19 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes concentration de sel dans la solution de préparation du film de PDADMAC et dans la goutte.* . 56
3.20 *Evolution du rayon de la goutte en fonction de la concentration en sel dans la goutte ou la solution de PDADMAC de préparation des films.* 57
3.21 *Figures de séchage d'une goutte d'eau posée sur un film de PDMA et de PDADMAC.* 57
3.22 *Variation du rayon du goutte d'eau salée posée sur un film de PDADMAC pour différentes concentrations en sel dans la goutte.* 58
3.23 *Figures de séchage d'une goutte d'eau salée posée sur un film de PDADMAC à différentes concentrations en sel.* 58
3.24 *Variation de la masse au cours du temps d'une goutte d'eau posée sur un film de polymère neutre avec volume initial de* $3\,\mu L$. 59
3.25 *Variation de l'angle de décrochage de la ligne de contact en fonction de la concentration en sel dans le film de PDADMAC.* 60
3.26 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour le PDMA, le PDADMAC et le polyzwtterion (noté PolyZ).* 61
3.27 *Variation du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes épaisseurs de film de polymère.* 62
3.28 *Evolution de l'angle de cotnact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour différentes épaisseurs de film de PZ.* 62
3.29 *Variation du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes teneurs en sel pour une épaisseur de film de polyzwitterion de* $15\,nm$. 63
3.30 *Evolution du rayon maximal de la goutte en fonction de la concentration en sel dans la solution de préparation d'un film de polyzwitterion (*$e \simeq 15\,nm$*).* 63
3.31 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour différentes concentrations en sel dans la solution de préparation d'un film de polyzwitterion (*$e \simeq 15\,nm$*).* 64
3.32 Figures de séchage d'une goutte d'eau posée sur un film de PDMA, PDADMAC et de polyzwitterion. 64
3.33 *Variation de l'angle de décrochage de la ligne de contact en fonction de l'épaisseur du film et de la concentration en sel dans la solution de péréparation des films de PZ.* 65

4.1 *Aspect d'un film de PDMA avant et après le dépôt d'une goutte d'eau puis après son évaporation totale ;* 67
4.2 *Mécanismes possibles de transfert d'eau dans le film de polymère.* 68
4.3 *Mise en évidence expérimentale du gonflement d'un film de PDMA.* 68
4.4 *Variation absolue et normalisée de l'épaisseur d'un film de PDMA en fonction de l'humidité relative.* 69

4.5 *Modèle choisi d'une couche gonflée de polymère pour déterminer la fraction d'eau.* 70
4.6 *Profil d'humidité à l'équilibre avec un film de PDMA sur lequel est posé une goutte d'eau.* . . . 71
4.7 *Distances de diffusion d'une molécule d'eau dans l'air et dans la couche de polymère.* . . . 71
4.8 *Evolution au cours du temps la position du front de diffusion du glycérol dans le film de PDMA devant la ligne de contact macroscopique.* . . . 73
4.9 *Carré de la position du front de glycérol gonflant le polymère sec au cours de temps.* 74
4.10 *Observation par microscopie de fluorescence du front de diffusion de l'eau dans le PDMA.* . . . 75
4.11 *Profils de fluorescence d'une goutte de solution de Rhodamine au cours du temps.* 76
4.12 *Croissance du front précurseur au cours du temps et vitesse de la linge de contact.* 76
4.13 *Point d'apparition du front de diffusion sur la courbe $\theta(U)$.* . . . 77

5.1 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple.* . . . 79
5.2 *Vitesse critique U^* en-dessous de laquelle le polymère se dissout dans la goutte d'eau.* . . . 80
5.3 *Vitesse critique U^* en-dessous de laquelle apparaît un front de diffusion d'eau devant la ligne de contact macroscopique.* . . . 80
5.4 *Diagramme des différents transferts de masse en fonction de la vitesse de la ligne de contact.* . . . 81
5.5 *Plus un film de polymère contient d'eau, plus il est mouillant.* . . . 82
5.6 *Repère choisi et conventions de notations. La couche de polymère est représentée en rose et la goutte d'eau en bleu.* . . . 82
5.7 *Variation de la fraction d'eau dans le film de polymère gonflé ϕ_s en fonction de la vitesse de la ligne de contact U.* . . . 86
5.8 *Variation théorique (solution numérique) de la fraction d'eau dans le film de polymère gonflé ϕ_s en fonction de la vitesse de la ligne de contact U multiplié par l'épaisseur initiale e_0 du film de polymère.* . . . 87
5.9 *Variation de l'angle de contact pour différentes épaisseur de film de PDMA ($M = 231\,kg/mol$) en fonction (a) de la vitesse de la ligne triple (b) du paramètre $e_0\,U$* 88
5.10 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des fims d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA.* . . . 89
5.11 *Profils de diffusion de l'eau dans le film de polymère et du polymère dans la goutte d'eau.* . . . 89
5.12 *Variation des longueurs caractéristiques de diffusion en fonction de la vitesse de la ligne de contact.* . . . 90
5.13 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des fims d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA. La ligne continue représente la courbe de la vitesse critique en dessous de laquelle la dissolution est effective.* . . . 91
5.14 Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple. Comparaison des effets de préhydratation et de dissolution. . . . 92

5.15 *Variation de l'angle de contact en fonction de la vitesse de la ligne triple pour des fims d'épaisseur $e = 8\,nm$ à différentes masses molaires de PDMA.* 92
5.16 *Conventions de notations.* 93
5.17 *Variation de la taille du front de diffusion en fonction de la vitesse.* 96
5.18 *Profil de la fraction d'eau ϕ apportée par la phase vapeur ou la diffusion ($\phi_0 = 0.9$).* 97
5.19 *Effet de la préhydratation et de la dissolution sur l'angle de contact.* 99
5.20 *Evolution du rayon de la goutte au cours du temps pour différentes concentrations de sel dans la goutte. ($e \sim 100\,nm$)* 100
5.21 *Rayon maximal atteint par une goutte d'eau posée sur un film de polyélectrolyte et de polyzwitterion à différentes teneurs en sel.* 100
5.22 *Domaines solide, visqueux et liquide.* 102
5.23 *Montage d'étude de la reculée de la ligne de contact.* 102
5.24 *Figures de séchage d'une goutte d'eau posée sur un film de PDMA et de PDADMAC.* 104
5.25 *Evolution du rayon d'une goutte posée sur un film de PDADMAC à différentes teneur en sel et sur un film de PDMA.* 104
5.26 *Notations près de la ligne de contact.* 105
5.27 *Variation schématique de la pression osmotique en fonction de la concentration en sel.* 106
5.28 *Profil de concentration de polymère : le polymère se dissout dans la goutte en diffusant verticalement.* 106
5.29 *Flux osmotique et évaporatif en fonction de la distance au bord de la goutte.* . . . 108

A.1 *La polarisation du champ électrique est modifiée après réflexion sur une surface.* . 113
A.2 *Réflexions multiples sur une couche transparente.* 114
A.3 *Adaptation d'une épaisseur de couche avec un indice de réfraction fixé à n=1.46.* 115

B.1 *Application d'un pulse à 90 ° à l'aimantation $\vec{M}$.* 117
B.2 *En raison de l'inhomogénéité du champ H_0, les spins sont déphasés.* 118
B.3 *L'application d'un pulse de 180 ° permet de defocaliser les spins.* 118

D.1 *Deux géométries différentes pour un même modèle.* 123

E.1 *Notations et repère choisis pour faire un bilan de matière.* 127
E.2 *Montage d'étude de la reculée de la ligne de contact.* 129
E.3 *Notations et repère choisis pour un modèle hydrodynamique simple.* 129

Liste des tableaux

1.1 *Analogies entre l'évaporation et l'électromagnétisme.* 26

2.1 *Températures de transition vitreuse de différents polymères.* 37
2.2 *Fraction de solvant et activité à la transition vitreuse pour 20 ° C et 25 ° C.* 37
2.3 *Coefficients de diffusion de l'eau dans différents polymères à différentes fractions massiques de polymère dans la matrice.* 38

5.1 *Tableau récapitulatif des expressions de la fraction volumique de l'eau dans le film de polymère.* 95
5.2 *Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de U^{**} et L.* 97