

# UNIVERSITE DE STRASBOURG

*Ecole Doctorale de Physique et Chimie-Physique*

*Institut Charles SADRON CNRS UPR22*

## THESE

Présentée par :

**Mohammad NASSAR**

Date de soutenance : 08/06/2017

Pour obtenir le grade de : **Docteur à l'Université de Strasbourg**

Discipline/Spécialité : Physique et Chimie-Physique/ systèmes colloïdaux

***Simulation de la Formation de Films Polymères  
par Séchage de Colloïdes Aqueux***

**THESE dirigée par :**

**M. HOLL Yves**

Professeur, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**M. PAUCHARD Ludovic**

Directeur de recherche, Université Paris Sud

**M. CHEVALIER Yves**

Directeur de recherche, Université Lyon 1

**EXAMINATEURS :**

**M. LACROIX-DESMAZES Patrick**

Directeur de recherche, Université Montpellier 1

**M. BROGLY Maurice**

Professeur, Université de Haute Alsace

**M. THALMANN Fabrice**

Maitre de conférence, Université de Strasbourg



## REMERCIEMENTS

*Cette Thèse a été réalisée à l'institut Charles SADRON ICS à Strasbourg, CNRS – Université de Strasbourg.*

*Honoré de l'accueil qui m'a été réservé, je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Yves HOLL pour la confiance qu'il m'a accordée. La liberté et l'autonomie dont j'ai pu bénéficier durant mes travaux m'ont particulièrement touché.*

*Axel GROMER et Véronique Divry, je voudrais vous remercier pour vos nombreux conseils et enseignements tout au long de ces trois ans. Merci, j'ai particulièrement apprécié toutes nos conversations, vos disponibilités et vos entrains.*

*Reconnaissant et honoré, je témoigne ma gratitude à M. Yves CHEVALIER, M. Ludovic PAUCHARD, M. Patrick LACROIX-DESMAZES, M. Maurice BROGLY, M. Fabrice THALMANN pour avoir accepté de juger ce travail doctoral.*

*Je souhaite également adresser mes remerciements à Pascal HEBRAUD, Damien FAVIER, Leandro JACOMINE et Marc SCHMUTZ pour leurs aides précieuses et toutes les discussions scientifiques.*

*Outre ces personnes, je remercie le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche pour l'attribution d'une bourse m'ayant permis de réaliser cette thèse, ainsi que l'Université de Strasbourg pour le poste de moniteur qui m'a été confié durant ces trois années. Cette expérience m'a beaucoup apporté et conforté dans mon envie de partager ma passion.*

*Je tiens aussi à témoigner ma reconnaissance aux membres des différents services de l'institut Charles SADRON, notamment l'administration et le magasin: Jean-Marc, Odile.*

*Tous mes collègues et amis physiciens, non-physiciens, mes anciens camarades de promotion, je souhaite vous remercier particulièrement pour les moments de décompression, sportifs et festifs.*

*Mes derniers mots seront pour mes parents, ALI et MARIAM, mes sœurs, mon frère. Un grand merci du fond du cœur pour votre présence, votre patience et votre soutien. Merci.*

*Enfin, je remercie JANWA, AMANIE, JANAHA, HAMZA, ASSI, HASSAN, ALI...sans vous je n'aurais pas fait ce travail.*



# TABLES DES MATIERES

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Tables des matières</b>	<b>2</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>La problématique "Séchage"</b>	<b>8</b>
Phénomènes thermiques	9
La mécanique du séchage	10
Transport de matière pendant le séchage	12
Séchage vertical	13
Séchage horizontal	14
Précisions sur la convection	17
Stratification	19
"Evaporative lithography"	20
<b>Notre approche par simulation</b>	<b>21</b>
<b>Plan du manuscrit</b>	<b>23</b>
<b>Références</b>	<b>25</b>
<b>1. Chapitre 1 : Bibliographie</b>	<b>30</b>
<b>1.2. Fondamentaux du séchage</b>	<b>31</b>
1.2.1. Cas de l'eau pure	33
1.2.1.1. Evaporation d'une goutte d'eau	34
1.2.2. Paramètres affectant le séchage	35
1.2.2.1. Flux d'air	35
1.2.2.2. Humidité relative de l'air	36
1.2.2.3. Perte de chaleur	37
1.2.2.4. Condensation et évaporation	38
<b>1.3. Transition liquide-gaz</b>	<b>41</b>
1.3.1. Energie d'interaction par molécule	41
1.3.2. Energie libre par molécule	42
1.3.3. Equation d'état du fluide	43
1.3.4. Coexistence liquide-gaz	44
<b>1.4. Généralité sur les colloïdes et les tensioactifs</b>	<b>46</b>
1.4.1. Définition de l'état colloïdal	46
1.4.2. Classification des systèmes colloïdaux	47
1.4.2.1. Dispersion	47
1.4.2.2. Les dispersions de colloïdes lyophiles	47
1.4.2.3. Les colloïdes lyophobes	48
1.4.2.4. Mouvement des particules dans un milieu liquide	48

1.4.2.5.	Vitesse de sédimentation _____	48
1.4.2.6.	Phénomène de diffusion _____	49
1.4.3.	Définition des tensioactifs _____	49
1.4.3.1.	Structures chimiques et différentes classes de tensioactifs _____	49
1.4.4.	Concepts de base et propriétés des composés tensioactifs _____	50
1.4.4.1.	Adsorption aux interfaces _____	50
1.4.4.2.	Auto-agrégation ou micellisation _____	51
<b>1.5.</b>	<b>La stabilisation-déstabilisation des latex _____</b>	<b>51</b>
1.5.1.	Interactions particules-particules _____	52
1.5.2.	Mécanismes de stabilisation des systèmes colloïdaux _____	52
1.5.2.1.	La stabilisation stérique ou entropique _____	53
1.5.2.2.	La stabilisation électrostatique _____	53
<b>1.6.</b>	<b>Séchage des dispersions colloïdales-Latex _____</b>	<b>54</b>
1.6.1.	Le séchage homogène _____	55
1.6.2.	Le séchage vertical _____	55
1.6.3.	Le séchage horizontal _____	57
<b>1.7.</b>	<b>Le phénomène d'osmose _____</b>	<b>61</b>
1.7.1.	Potentiel chimique du solvant dans une solution _____	62
1.7.2.	Relation entre la pression osmotique et la pression de vapeur dans une solution concentrée _____	63
<b>1.8.</b>	<b>La Diffusion _____</b>	<b>65</b>
1.8.1.	Homogénéisation : courants de diffusion _____	65
1.8.2.	Lois phénoménologiques de Fick _____	65
1.8.2.1.	Loi de Fick : coefficient de diffusion _____	66
1.8.3.	Equations de la Diffusion _____	66
1.8.3.1.	Bilan énergétiques dans un conducteur thermique unidimensionnel _____	66
1.8.3.2.	Bilan de particules dans un milieu unidimensionnel _____	67
1.8.4.	Généralisation à 3 dimensions : équation de la diffusion _____	68
<b>1.9.</b>	<b>La capillarité _____</b>	<b>69</b>
1.9.1.	Tension superficielle _____	69
1.9.2.	Loi de Young-Dupré et mouillage _____	70
1.9.3.	Loi de Laplace _____	71
1.9.4.	Longueur capillaire _____	71
1.9.4.1.	La capillarité au cœur de nombreuses observations quotidiennes _____	72
<b>1.10.</b>	<b>Références _____</b>	<b>73</b>
<b>2.</b>	<b>Chapitre 2 : matériels et méthodes _____</b>	<b>78</b>
<b>2.1.</b>	<b>Formulation des suspensions colloïdales : _____</b>	<b>78</b>

2.1.1.	Le latex	78
2.1.2.	Dispersions colloïdales de silice	78
<b>2.2.</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>79</b>
2.2.1.	Caractérisations physico-chimiques	79
2.2.1.1.	Diffusion dynamique de la lumière	79
2.2.1.2.	Microscopie électronique à balayage MEB	82
2.2.1.2.1.	Principe de base	82
2.2.1.2.2.	Le canon à électrons	82
2.2.1.2.3.	L'optique de focalisation	82
2.2.1.2.4.	Le balayage	82
2.2.1.2.5.	Formation des images	83
2.2.1.2.6.	Images en électrons secondaires (SEI)	83
2.2.1.2.7.	Utilisation d'un détecteur spécifique	84
2.2.1.2.8.	Spécificités du MEB	84
2.2.1.3.	Microscopie à force atomique	88
2.2.1.3.1.	Interaction surface-pointe	88
2.2.1.3.2.	Boucle d'asservissement et contraste	89
2.2.1.4.	Profilométrie optique	90
2.2.2.	Etude du séchage	91
2.2.2.1.	Etude par gravimétrie	91
2.2.2.2.	Traitement d'images	93
<b>2.3.</b>	<b>Simulation</b>	<b>94</b>
2.3.1.	Modèle théorique de Routh-Russel	94
2.3.2.	Description du programme	98
<b>2.4.</b>	<b>Références</b>	<b>101</b>
<b>3.</b>	<b><i>Chapitre 3: Horizontal drying fronts in films of colloidal dispersions: influence of hydrostatic pressure and collective diffusion</i></b>	<b>103</b>
3.1.	<b>Introduction</b>	<b>103</b>
3.2.	<b>Theoretical considerations</b>	<b>106</b>
3.3.	<b>Program description</b>	<b>109</b>
3.4.	<b>Experimental</b>	<b>111</b>
3.4.1.	Silica dispersions and film formation	111
3.4.2.	Gravimetry and image processing	111
3.4.3.	Profilometry	113
3.5.	<b>Results and discussion</b>	<b>113</b>
3.5.1.	Routh and Russel model	113
3.5.2.	Contribution of hydrostatic pressure	115
3.5.3.	Introduction of cooperative diffusion	118
3.5.4.	Comparisons with experiments	120
3.6.	<b>Conclusion</b>	<b>122</b>
3.7.	<b>References</b>	<b>124</b>
<b>Appendix 1</b>		<b>127</b>
<b>4.</b>	<b><i>Chapitre 4: Velocity of Lateral Particle Fronts in Film Formation by Drying of Colloidal Dispersions. A 2D simulation.</i></b>	<b>133</b>

<b>4.1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>133</b>
<b>4.2.</b>	<b>Experimental</b>	<b>135</b>
4.2.1.	Silica dispersions and film formation	135
4.2.2.	Gravimetry and image processing	136
4.2.3.	Profilometry	137
<b>4.3.</b>	<b>Theoretical considerations</b>	<b>137</b>
4.3.1.	1D model	137
4.3.2.	2D model	139
4.3.3.	Numerical method	139
<b>4.4.</b>	<b>Results and discussion</b>	<b>141</b>
4.4.1.	Front positions versus various parameters	141
4.4.2.	2D simulation	144
<b>4.5.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>150</b>
<b>4.6.</b>	<b>References</b>	<b>151</b>
	<i>Annexe A: Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying</i>	<b>153</b>
	<i>Annexe B: Drying Mechanisms in Plasticized Latex Films: Role of Horizontal Drying Fronts</i>	<b>166</b>
	<i>Conclusion générale</i>	<b>180</b>



# INTRODUCTION GENERALE



## INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le contexte général de l'étude des films minces polymères issus de colloïdes aqueux (latex) : mécanismes de formation et relations structure – propriétés, thème traité à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg depuis de nombreuses années. Notons que le terme "colloïde" désigne dans ce document *l'ensemble phase continue plus phase dispersée* (sous forme de particules) et non, comme on peut le lire parfois, une particule de ce type de systèmes. La formation des films de latex est classiquement divisée en trois étapes principales (voir figure 1 et référence 1).

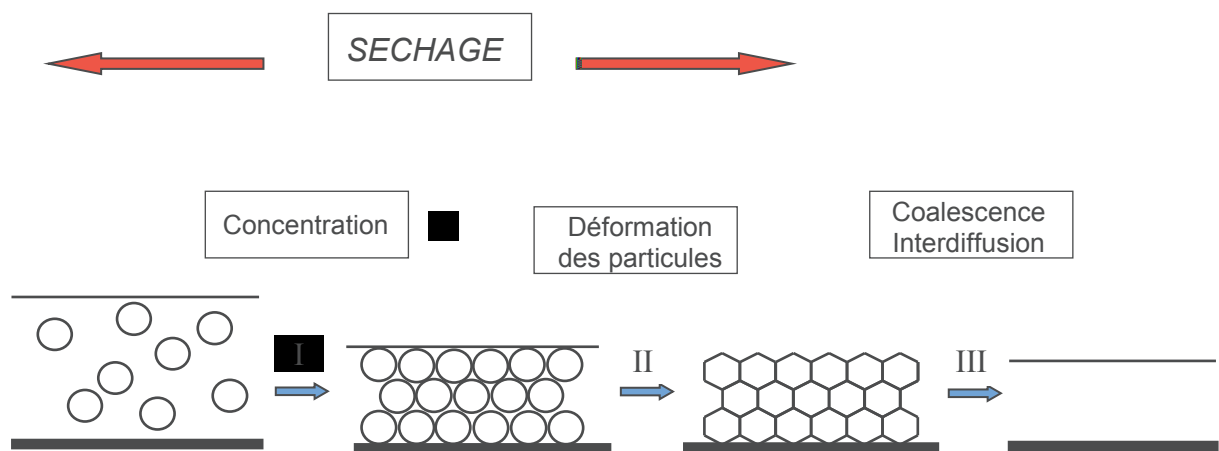


Figure 1: Mécanismes de formation des films minces polymères à partir d'un latex.

Le livre de Keddie et Routh [1], remarquable, présente cinq décennies de recherche fondamentale et appliquée dans le domaine des films de latex. Les trois étapes sont la concentration du latex par évaporation de l'eau, la déformation des particules [2] et leur coalescence par interdiffusion des chaînes macromoléculaires de part et d'autre des interfaces (on parle alors de "cicatrisation" des interfaces) [3, 4]. La figure 2 schématise l'évolution de propriétés fondamentales du film au cours du séchage [5].

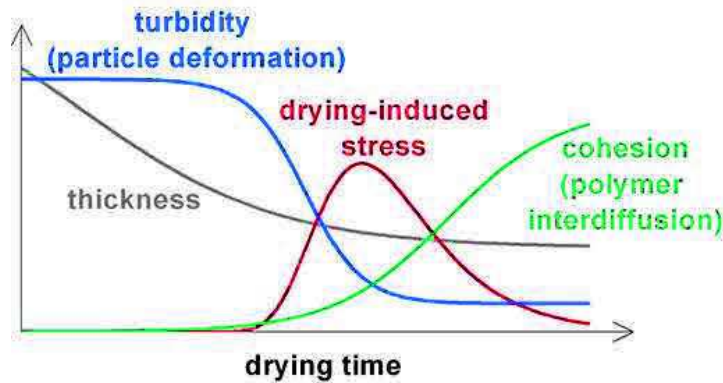


Figure 2: Evolution de la turbidité, de l'épaisseur, de la contrainte moyenne et de la cohésion du film en cours de formation (d'après [5]).

Un grand nombre de techniques expérimentales ont été mises en œuvre pour explorer les différentes facettes des mécanismes de formation des films à partir de colloïdes polymères, y compris parmi les plus sophistiquées : diffusion des neutrons aux petits angles [6] et imagerie par résonance magnétique nucléaire [7]. L'effort théorique a aussi été conséquent, notamment par Routh et Russel, puis Routh et ses collaborateurs [1]. Néanmoins, malgré toutes les avancées, des zones d'ombres conséquentes demeurent, principalement liées aux mécanismes du séchage qui recouvre les deux premières étapes (voire au-delà) et interfère avec elles. Dans son article de revue sur les films de latex paru en 1997 [8], le canadien Mitchell Winnik, acteur majeur du domaine, écrit : " The mechanism of water loss from latex dispersions is surprisingly complex. It is this stage of film formation that is, at present, the least understood." Vingt ans plus tard, la surprise est passée mais la deuxième partie de la déclaration reste exacte [9]. Toute la suite de ce document le démontrera.

## LA PROBLEMATIQUE "SECHAGE"

Le séchage est parfois considéré comme un sujet trivial, ancien, réglé de longue date. Cet apriori provient du fait, qu'en effet, nos grands-mères et leurs grands-mères savaient, depuis des temps immémoriaux, que, pour sécher une lessive, il fallait étendre le linge (augmenter l'aire de l'interface eau – air) et l'exposer au soleil (augmenter la température) et au vent (éviter la stagnation de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau liquide). D'autre part, il est vrai que le séchage des liquides simples est compris depuis longtemps et que l'équation fondamentale de la vaporisation (Clausius Clapeyron) date du XIX siècle. Cela étant, le séchage des fluides complexes tels que les colloïdes et, plus généralement, de tous les systèmes contenant un liquide volatil, demeure un problème d'actualité en raison de son extrême complexité et de son

importance pratique dans un grand nombre de domaines. La formation des matériaux en couches minces et les secteurs agroalimentaire, pharmaceutique et architecturaux fournissent d'innombrables exemples où le séchage est mis en œuvre. Pour preuve, le mot clé "drying" génère 364 500 réponses dans la base de données "ISI Web of Science" entre l'année 2000 et le début 2017. Bien évidemment, de nombreuses revues plus ou moins spécialisées existent. Dans les domaines qui nous intéressent plus spécifiquement, les colloïdes en général et les latex en particulier, citons l'excellent article de Routh [10].

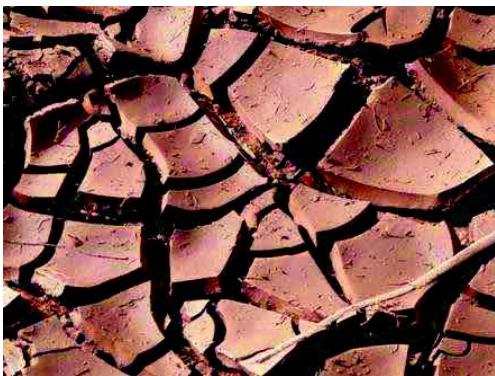
*La complexité du séchage des fluides colloïdaux provient de l'interdépendance de phénomènes thermiques, mécaniques et de transport de matière, sur des échelles de temps et d'espace extrêmement étendues.* Une complication supplémentaire est due au fait que la géométrie du dépôt (films de différentes tailles et épaisseurs, présentant des angles de contact différents avec le substrat, gouttes de différentes tailles et formes, systèmes plus ou moins confinés) a également une influence cruciale sur les mécanismes de séchage.

### **Phénomènes thermiques**

Les phénomènes thermiques sont dus au caractère endothermique de la transition de phase liquide / gaz. L'eau, le liquide dont l'évaporation est l'objet de nos travaux, a une chaleur latente de vaporisation particulièrement élevée (2260 kJ/kg). Le séchage d'un kilogramme de latex à 60% d'extrait sec nécessite un apport d'énergie de 904 kJ. Sans contribution extérieure, la température du système chuterait de 350°C (exemple cité dans la référence 1). Evidemment, l'environnement contribue fortement à la fourniture de la chaleur nécessaire à l'évaporation. Néanmoins, le système peut subir localement une diminution de température susceptible d'affecter la vitesse de séchage [11], la diffusion des espèces présentes [12] et, surtout, les propriétés mécaniques des particules de polymère dans le cas des latex [13]. En effet, le séchage des latex s'effectue souvent à une température proche de la température de transition vitreuse du polymère, domaine où les propriétés viscoélastiques sont sensibles à des variations de quelques degrés. Des modèles de séchage prennent en compte ces effets thermiques [14] mais ils sont aussi souvent négligés dans le cas des films minces avec l'argument que la diffusion thermique et l'équilibrage des températures dans l'épaisseur du film et entre le dépôt et son environnement (air ambiant et substrat) sont alors très rapides. Nous ferons également l'hypothèse de l'équilibre thermique quasi instantané dans tous nos travaux.

## La mécanique du séchage

Les phénomènes mécaniques pertinents dans notre problématique sont de deux ordres : l'un concerne la déformation des particules colloïdales sous l'effet des forces capillaires, l'autre les contraintes intrinsèquement inhérentes au séchage, en relation avec la diminution de volume due à l'élimination de l'eau. On a vu plus haut que la déformation des particules était une étape clé de la formation des films minces polymères à partir des latex. Cet aspect a été abordé dans une partie de ce travail [15], mais n'en constitue pas le cœur, et n'apparaît dans ce document que sous la forme d'une annexe. Malgré son importance, il ne sera pas commenté davantage dans cette introduction. Développons plutôt la mise sous contrainte globale du film en cours de séchage lorsque la perte de volume ne peut pas s'opérer de manière isotrope. C'est ce que l'on observe dans le cas bien connu du séchage des sols, où les contraintes sont souvent relaxées par des craquelures macroscopiques, éventuellement de grande taille [16] ( Figure 3).



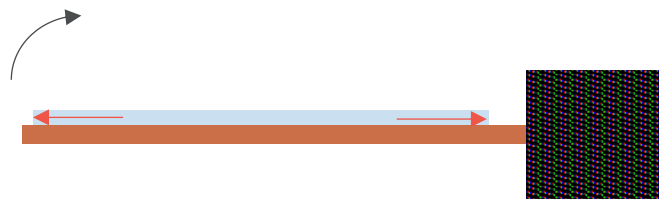
*Figure 3: Sol argileux craquelé par le séchage.*



*Figure 4: Rogier van der Weyden (1400 – 1464). Musée du Prado. Madrid.*

Un autre exemple est celui des peintures d'art anciennes (Figure 4). L'étude de ces craquelures permet d'obtenir des informations intéressantes sur la matière et les techniques utilisées par l'artiste, les conditions de conservation, le rôle du substrat et des sous-couches [17]. "Peindre gras sur maigre" était une recommandation des maîtres de la renaissance pour éviter les craquelures apparentes : les contraintes des couches externes, visibles étaient transférées à des sous-couches recouvertes dont les défauts éventuels étaient sans conséquences esthétiques [18]. Les contraintes liées au séchage sont dues à l'ancrage du dépôt sur son substrat. Si la contraction de volume peut s'opérer librement dans le sens de l'épaisseur, il n'en est pas de même parallèlement au substrat. Cela met le film sous contrainte de traction dans la direction longitudinale mais devenant rapidement tridimensionnelle et susceptible de se relaxer en

craquelures et délamination [19]. En effet, un système colloïdal séché sur substrat très déformable et non adhérent (l'exemple extrême étant le cas d'un dépôt sur mercure) ne craquera pas [20]. Les contraintes moyennes ont été mesurées par déflexion d'une lame élastique souple sur laquelle le colloïde était déposé [21]. Les contraintes (Figures 5, flèches rouges) générées dans le film dans sa tentative de réduire son volume longitudinalement sont partiellement relaxées par une courbure vers le haut du "bilame" constitué du substrat élastique et du dépôt.



*Figure 5: Etude des contraintes latérales dans les colloïdes en cours de séchage par déflexion d'une lame élastique.*

Néanmoins, une courbure de la lame en sens opposé peut aussi être observée, phénomène dont l'interprétation a donné lieu à controverse. Tirumkudulu et Russel [22] ont soutenu que la pression capillaire verticale, perpendiculaire à la surface, pouvait expliquer la contrainte en traction dans le plan du film (qualifiée de "dilatational stress" dans la littérature), responsable de la courbure de la lame vers le bas. On comprend facilement l'argument : un objet suffisamment mou et incompressible, écrasé dans un sens, se dilate dans le sens perpendiculaire. Cette explication a été reprise par Russel dans sa revue de 2011 [13]. Elle est contestée par Routh et Johannsmann [23] qui attribuent plutôt le "dilatational stress" à la relaxation de la compression des bords du film par la convection latérale du fluide durant le séchage (voir plus bas, les considérations sur les transports de matière en cours de séchage). Un perfectionnement à la mesure des contraintes a été introduit par Johannsmann et al. [24] en remplaçant la lame par une membrane élastique dont la déformation est mesurée par une méthode optique. Cela a permis une cartographie des contraintes en deux dimensions. La distribution des craquelures produit des "dessins" très divers selon les systèmes et les conditions de séchage, depuis le schéma évoquant un mur en briques irrégulières et ondulantes [25] jusqu'à la spirale [26]. Néanmoins, l'espacement régulier des craquelures a été noté à de nombreuses reprises, donnant lieu à des efforts soutenus d'interprétation [27, 28] (Figure 6).

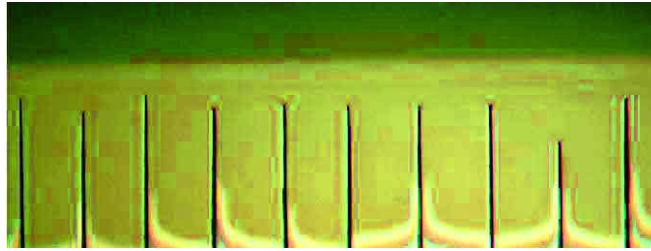


Figure 6: Espacement régulier des craquelures à proximité du front de séchage d'une dispersion de particules de polystyrène de 400 nm de diamètre (d'après [10]).

La mécanique du séchage et la formation des craquelures a été mise en relation avec un ensemble de paramètres tels que la température, l'épaisseur du film, la nature des particules et d'autres [10]. L'effet le plus connu est celui de l'épaisseur : en dessous d'une épaisseur critique, le film ne craque plus car l'énergie élastique relaxée par la craquelure n'est plus suffisante pour la propager. Cette épaisseur critique dépend de plusieurs paramètres : le module de cisaillement de la particule, son rayon, la fraction volumique et l'arrangement à l'empilement compact et la tension de surface de la dispersion [29]. Pour finir ce bref développement sur les craquelures, mentionnons que lorsque les particules sont déformables, les contraintes liées au séchage peuvent être relaxées par la déformation, ce qui conduit à un film intègre (Figure 7).

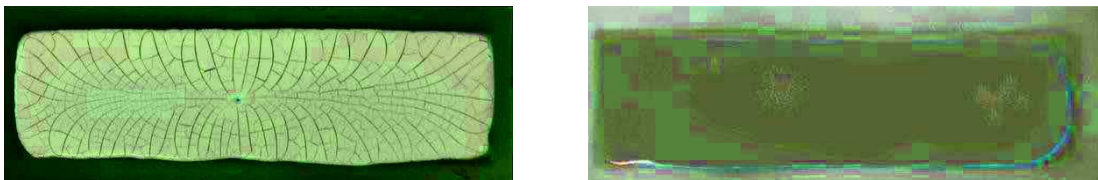


Figure 7: Films de latex acrylique séchés à température ambiante sur lame de verre (elle-même déposée sur fond noir). A gauche : particules indéformables à température ambiante ( $T_g = 45^\circ\text{C}$ ). A droite : le même polymère plastifié par 10% de Texanol ( $T_g$  abaissée à  $18^\circ\text{C}$ ). La plastification permet la déformation des particules et la formation d'un film continu, transparent, libre de craquelure. D'après [30].

### Transport de matière pendant le séchage

Une caractéristique fondamentale du séchage des colloïdes est qu'il est rarement homogène, c'est-à-dire que, très rapidement, la concentration de l'eau et des particules (et des autres constituants) est différente selon l'endroit dans le film. Une exception est le cas où le système s'ordonne et maintient l'ordre jusqu'à l'empilement compact des particules grâce au caractère monodisperse de la distribution des tailles et à une répulsion interparticulaire très intense [31]. Dans le cas général, des hétérogénéités apparaissent avec des zones plus sèches et des zones plus riches en eau, séparées par des interfaces plus ou moins diffuses appelées "front de



séchage". Le séchage progresse par déplacement de ces fronts dans différentes directions, à différentes vitesses, sous l'effet de phénomènes de convection d'origines diverses. Des "modes de séchage" sont définis selon la direction de propagation des fronts [32]. Dans le mode "normal" (au sens perpendiculaire à la surface) ou vertical, le front se déplace vers le substrat ; dans le mode "latéral" ou horizontal, le front se déplace du bord du film vers le centre (Figure 8). On parle de directions verticale et horizontale car, en général, le substrat est disposé horizontalement. Evidemment, des exceptions existent, par exemple lorsque l'on peint un mur ou dans le cas du "dip coating". Le plus souvent, les deux types de fronts coexistent et la vitesse du front latéral est très supérieure à celle du front normal. Les deux modes de séchage ne sont pas de même nature.

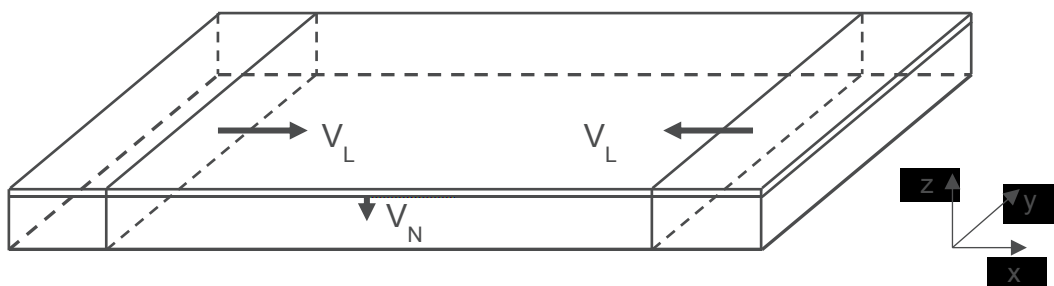


Figure 8: Schéma d'un colloïde en cours de séchage montrant les deux fronts : "normal" (vertical, direction  $z$ ) et "latéral" (horizontal, direction  $x$ ) se déplaçant aux vitesses  $V_N$  et  $V_L$ , respectivement. Les zones les plus concentrées sont du côté de la surface et des bords.  $V_L \gg V_N$ . Pour la clarté du schéma, les fronts dans la direction  $y$  n'ont pas été représentés mais existent également.

### Séchage vertical

Dans la direction verticale, l'hétérogénéité apparaît lorsque la convection, qui concentre les particules au sommet du film en raison du déplacement de l'interface eau – air vers le substrat, l'emporte sur la diffusion qui tend à redisperser les particules dans toute l'épaisseur du dépôt. La compétition convection / diffusion est décrite par le nombre adimensionnel de Peclet, rapport de l'importance relative des deux phénomènes de transport :  $Pe = \frac{\text{convection}}{\text{diffusion}}$ . La forme quantitative du nombre de Peclet dépend du contexte. Dans celui du séchage des colloïdes polymères, il a été défini par Routh et Russel [33] par  $Pe = H_0 \frac{\dot{E}}{D_0}$ , avec  $H_0$  l'épaisseur initiale du film déposé,  $\dot{E}$  la vitesse de séchage et  $D_0$  le coefficient de diffusion des particules (Stokes Einstein). Lorsqu'il est supérieur à 1, la convection domine, les particules se concentrent à la

surface, dans le cas contraire, la distribution des particules est homogène, le front vertical n'apparaît pas. Cela a été illustré par l'équipe de Scriven [34] par des images de cryo-microscopie de latex en cours de séchage, sous différentes conditions. Lorsque  $Pe$  est supérieur à 1 (vitesse de séchage élevée), on constate clairement et rapidement l'accumulation de particules à la surface (Figure 9). Au contraire, le même latex séché à vitesse faible ( $Pe < 1$ ) ne présente pas cette hétérogénéité de concentration (Figure 10) : la diffusion domine, les particules restent dispersées, on ne distingue pas de front de séchage. Il est possible qu'un changement de régime s'opère en cours de séchage.

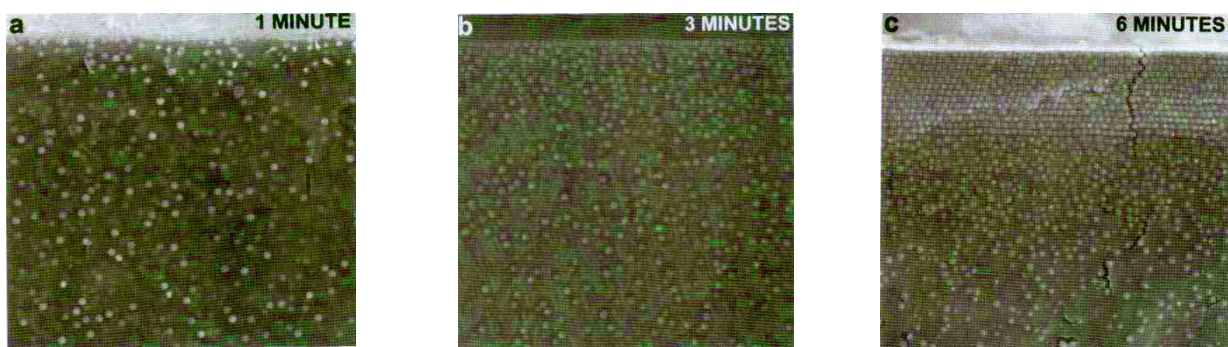


Figure 9: Latex en cours de séchage à vitesse élevée. Le nombre de Peclet est supérieur à 1 (la convection domine), les particules s'accumulent à la surface. D'après [34].

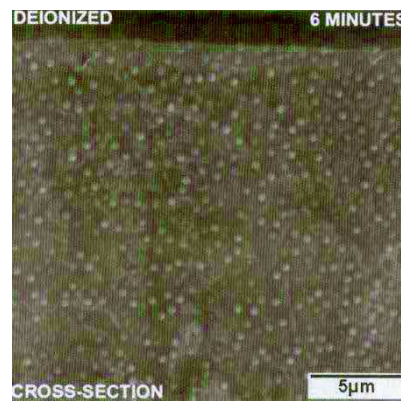
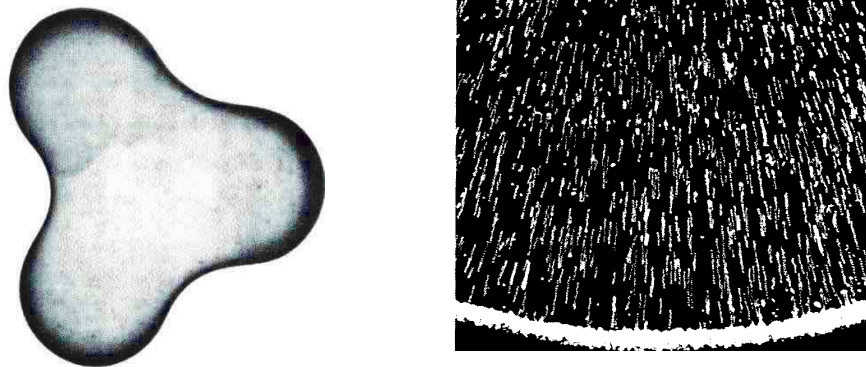


Figure 10: Latex en cours de séchage à vitesse faible.  $Pe < 1$ . A comparer avec l'image de droite de la Figure 9. D'après [34].

### Séchage horizontal

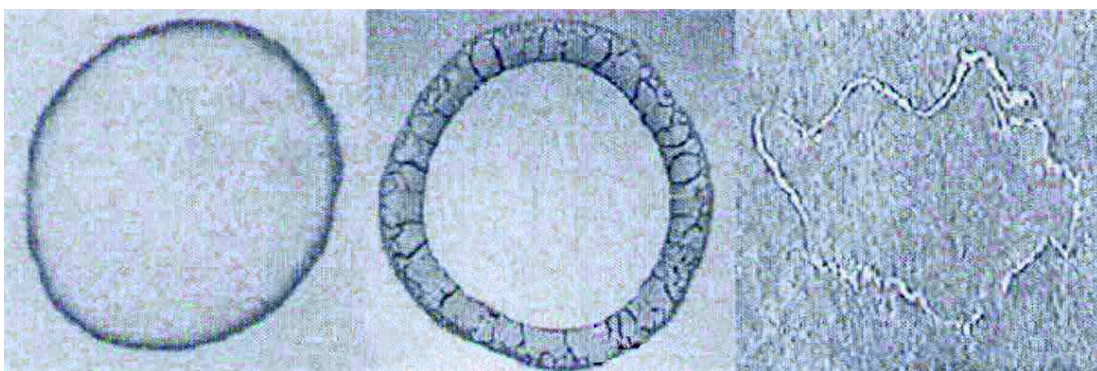
Dans la direction horizontale, la convection a une origine différente et peut, éventuellement, générer des flux de grande ampleur. L'exemple le plus célèbre est celui de la goutte de café, popularisé par un article de Deegan et al. dans Nature en 1997 [35]. Lors du séchage d'une

goutte de café, les particules sont entraînées par convection vers le bord et forment un liséré sombre en périphérie de la tache alors que le centre devient clair. Le café a été modélisé par un latex dilué de polystyrène et le mouvement des particules du centre vers le bord clairement identifié (Figure 11).



*Figure 11: A gauche, tache de café après séchage. A droite, superposition de photographies instantanées indiquant le mouvement de particules de polystyrène du centre de la goutte (milieu du bord haut de l'image) vers le bord (bas de l'image). D'après [35].*

Il a été montré par la même équipe que le phénomène est assez général et peut concerner jusqu'à des solutions d'ions (Figure 12) [36]. L'interprétation proposée est basée sur l'ancrage de la ligne triple, une vitesse d'évaporation plus élevée au bord et le fait que la goutte cherche à maintenir sa forme de calotte sphérique.



*Figure 12: Dépôts après séchage : à gauche, goutte de café, au milieu, latex de polystyrène, à droite, solution de sel. D'après [36].*

Routh [10] et plusieurs autres auteurs ont considéré que la condition d'évaporation plus rapide au bord n'était pas nécessaire et expliqué que le flux horizontal du centre vers le bord était dû à l'épaisseur plus faible au bord qui permettait de créer plus rapidement une région où les

particules étaient en contact. Cette zone d'empilement compact d'où l'eau continuait à s'évaporer créait un pompage capillaire sur l'eau du fluide et, par suite, une convection des particules (Figure 13).

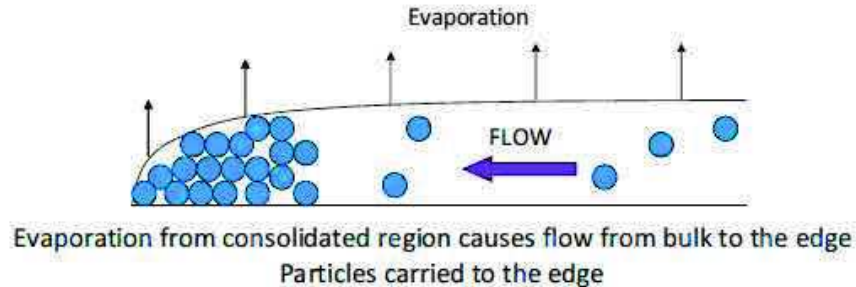


Figure 13: Pompage par le bord où le colloïde s'est concentré plus vite (simplement parce que le dépôt initial y était plus fin) pour former une zone d'empilement compact [10].

L'accumulation des particules apportée par le flux fait progresser l'interface solide / fluide du bord vers le centre. Cette interface est appelée front de compaction. Dans des conditions données, lorsque la zone compactée dépasse une certaine longueur, le pompage n'est plus assez puissant pour amener l'eau jusqu'à la ligne triple où le dépôt est ancré, l'air pénètre alors dans le film, formant un deuxième front qui suit le premier, appelé front de séchage (figure 14).

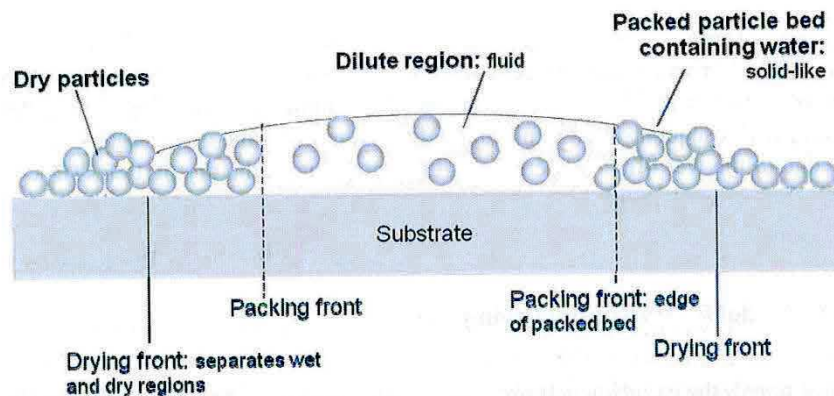


Figure 14 Front de compaction et front de séchage dans un colloïde à particules indéformables [1].

Lorsque les particules sont suffisamment molles, elles se déforment progressivement dans la zone compactée et le bord du film devient transparent. On parle alors de front de compaction et de front de déformation (Figure 15) : on distingue, du côté du fluide, le front de compaction (les particules convoyées par le flux d'eau viennent s'agglomérer et font progresser le front vers le centre) et, du côté opposé, le front de déformation. La zone notée "film sec" est transparente.

Le schéma de la Figure 15 est complété par un exemple réel avec un latex à particules plastifiées par un solvant (Figure 16) : la zone centrale blanche est fluide, la zone bleue correspond à des particules formant un empilement compact encore imprégné d'eau, la zone noire à l'extrême bord est en réalité transparente (le film est déposé sur un support noir). Le front de compaction est à l'interface blanche / bleue, le front de déformation à l'interface bleue / noire.

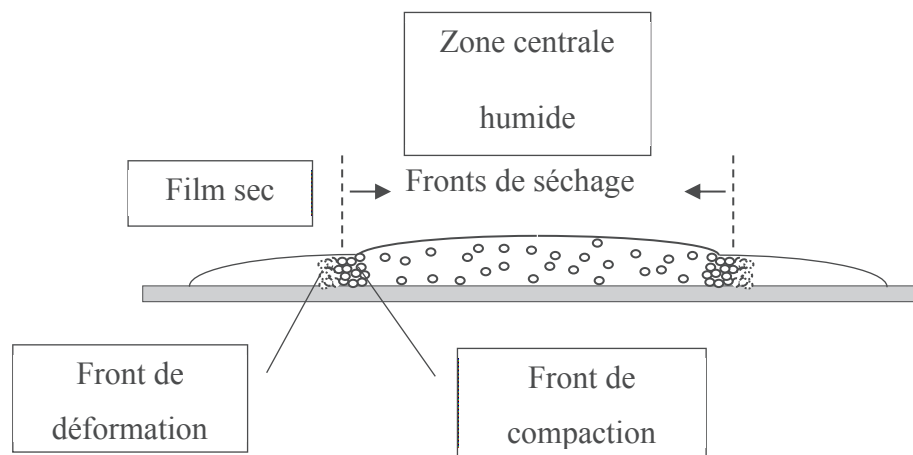


Figure 15: Détails des fronts de séchage dans le cas de particules déformables.



Figure 16: Latex acrylique à particules déformables en cours de séchage. D'après [30].

### Précisions sur la convection

La convection dont il a été question jusque-là est un phénomène de volume. Dans la direction verticale, elle est due au déplacement de l'interface film / air vers le substrat en raison de l'évaporation de l'eau. Dans la direction horizontale, elle résulte du pompage capillaire par la zone compactée. L'interface liquide / air dans les interstices entre particules en contact est concave. La loi de Laplace indique alors qu'il règne dans le liquide une dépression, par rapport à la pression atmosphérique, proportionnelle à la tension de surface du liquide et à la courbure de l'interface. Cette dépression aspire le liquide de la zone fluide centrale (Figure 13).

Dans les situations de convection horizontale décrites plus haut, concernant des films minces ou des gouttes dont l'angle de contact avec le substrat était inférieur à  $90^\circ$ , les bords du dépôt

étaient plus fins que la partie centrale. Ces bords se concentraient plus rapidement et la fraction volumique d'empilement compact en particules s'y formait plus tôt qu'au centre. Le pompage capillaire se mettait donc en place dans le sens du centre vers le bord. Ce cas est le plus fréquent. Néanmoins, des flux de sens opposés sont aussi possibles, par exemple dans le cas simple où le colloïde est contenu dans un récipient dont les parois sont mouillées par le fluide. L'ascension capillaire sur les parois produit une surépaisseur au bord. C'est alors le centre qui se concentre plus rapidement, le flux de convection est dirigé vers le centre et les fronts horizontaux vers les bords. On retrouve ces phénomènes de convection latérale, même loin des bords, dans les films de grande taille (par exemple lors de la mise en peinture d'un mur) présentant des fluctuations d'épaisseur : les zones de plus faible épaisseur atteignent le stade de l'empilement compact des particules avant les zones voisines plus épaisses ce qui provoque la convection vers elles.

En plus de la convection en volume développée jusqu'ici, on peut observer également des phénomènes de convection initiés en surface par des gradients de tension de surface (effet Marangoni) [37]. Bien que la tension de surface ne concerne que l'extrême surface, sur des épaisseurs de l'ordre de la taille moléculaire, les flux Marangoni présentent une certaine extension (plusieurs micromètres) dans la direction de l'épaisseur en raison des forces de cohésion du fluide. Les gradients de tension de surface peuvent être dus à des variations locales de concentration ou de température dans le fluide. Par exemple, l'évaporation préférentielle de l'alcool d'un mélange eau – alcool augmente localement la tension de surface et déclenche un flux Marangoni vers l'endroit plus riche en eau (phénomène à l'origine des "larmes du vin"). Très naturellement, les effets Marangoni dus aux variations locales de concentration en tensioactif ont été très étudiés. Ils conduisent à des fluctuations d'épaisseurs du film sur des longueurs horizontales caractéristiques de deux ordres, millimètre et micromètre, très apparentes à l'œil nu et en AFM et dont la théorie, basée ou non sur l'approximation de la lubrification, rend compte de manière satisfaisante [38]. Dans des films suffisamment épais (de l'ordre du millimètre), les effets Marangoni, couplés à une convection verticale d'origine thermique, peuvent générer des cellules de recirculation analogues à des vortex verticaux (l'axe du vortex est parallèle à la surface) également appelées cellules de Bénard avec pour conséquence une surface après séchage présentant des cratères disposés périodiquement. L'espacement et la profondeur des cratères sont linéairement corrélés à l'épaisseur déposée et à la vitesse de séchage, respectivement [39].

Une dernière remarque dans ce paragraphe pour signaler que la convection horizontale lors du séchage des colloïdes, bien que très fréquente, n'est pas totalement universelle. Elle peut être

absente et donner lieu à un séchage homogène, comme cela a été clairement démontré par une étude relativement récente en diffusion des rayons X aux petits angles par Cabane et al. [40]. Les facteurs conduisant à ce cas, outre la formation d'un cristal colloïdal évoquée plus haut, ne sont pas entièrement clairs. Il est probable qu'une épaisseur faible, inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , soit un élément déterminant. Cette question sera discutée plus en détail dans le chapitre 3 de cette thèse.

### Stratification

Le séchage des colloïdes donne lieu à des phénomènes spontanés de structuration des films et dépôts dont il sera question dans ce paragraphe et le suivant. On désigne par stratification le fait que, après séchage, les espèces initialement présentes dans le colloïde sont distribuées de manière hétérogène, aussi bien dans les directions verticale et horizontale. Le premier cas est la stratification verticale de deux types de particules de tailles différentes mise en évidence expérimentalement par cryomicroscopie par l'équipe Scriven / Francis [41, 42]. L'interprétation la plus simple est basée sur la diffusivité plus élevée des petites. Dans certaines conditions, lorsque le Peclet des grosses est supérieur à 1 et celui des petites inférieur à 1, on observe une surconcentration en grosses à la surface où elles sont ramenées par convection alors que les petites restent distribuées de manière plus homogène car moins sensibles à la convection qu'à la diffusion [43, 44] (Figure 17).

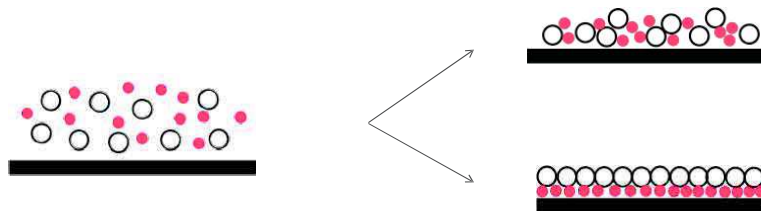


Figure 17: Stratification selon la taille lorsque  $Pe(\text{grosses particules}) > 1$  et  $Pe(\text{petites particules}) < 1$  (à droite, en bas). D'après [10].

Atmuri et al. [45] ont affiné l'analyse du phénomène en introduisant le rôle des interactions entre particules, mis en évidence préalablement par l'équipe de Johannsmann [46]. Lorsque le colloïde comporte des particules de même taille mais les unes neutres et les autres chargées, la surface est enrichie en neutres car les chargées rediffusent plus rapidement depuis la surface où la convection les a concentrées, en raison de leur répulsion qui se traduit par un coefficient de diffusion collectif plus élevé. Le concept de diffusion collective sera explicité plus bas. Une complication a été introduite par Keddie et al. [47] dans une étude montrant un effet inverse :

une surconcentration en petites à la surface, interprétée par une plus grande sensibilité des petites à des gradients de pression osmotique.

Les particules colloïdales ne sont pas les seules espèces à pouvoir être convoyées par les flux convectifs. Toutes les molécules, simplement solubles ou tensioactives, contenues dans la phase liquide sont également affectées par la convection (de même que par la diffusion, du reste). Il en résulte souvent des distributions hétérogènes de molécules ou d'ions, très étudiées dans le cas des tensioactifs [48, 49]. Ces distributions hétérogènes de petites molécules affectent notamment les propriétés finales du film sec, par exemple les propriétés de surface et d'adhésion [50, 51]. Les travaux venant d'être cités concernent surtout la direction verticale. Dans la direction horizontale, les exemples sont plus rares [52].

### "Evaporative lithography"

On a vu que les bords des films et gouttes où les particules se concentraient plus rapidement qu'ailleurs devenaient attractifs par capillarité pour le fluide environnant ce qui pouvait provoquer des surépaisseurs à ces endroits. Ce phénomène a été mis à profit pour structurer des dépôts. Il semble que l'idée d'évaporer un colloïde sous un masque à trous soit due à Routh et Russel [53]. Sous les trous, l'évaporation plus rapide fait apparaître une zone d'empilement compact qui attire le fluide avec ses particules. Le résultat final est un dépôt présentant des reliefs sous les trous. Cela a initié une série de travaux sur cette technique de structuration appelée évaporative ou drying lithography [54]. La Figure 18 illustre bien le procédé, où les variables sont la disposition, la taille des trous et la distance entre le masque et la surface du dépôt.

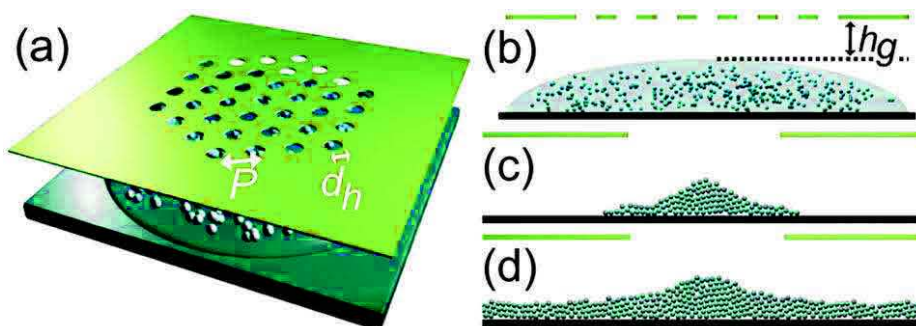


Figure 18: "Evaporative lithography" : le séchage d'un colloïde sous un masque permet de structurer le dépôt sec. D'après [55].

Un autre exemple intéressant est le cas d'un colloïde bimodal à fort contraste de taille (0,59  $\mu\text{m}$  et 10 nm) d'abord séché de manière uniforme jusqu'à obtenir l'empilement compact des grosses.



L'interposition ensuite d'un masque à trous se traduit par un flux du fluide résiduel à travers les interstices de l'empilement des grosses, entraînant les petites dans les zones sous les trous où elles se trouvent toutes concentrées à la fin du séchage [56]. Inversement, imposer des obstacles à l'évaporation crée des dépressions dans les films [57] (Figure 19). La Figure 20 montre un autre exemple spectaculaire de lithographie utilisant une source infrarouge permettant de fournir l'énergie thermique nécessaire à la formation de reliefs de particules coalescées à partir d'un colloïde dont les particules ont une  $T_g$  supérieure à la température ambiante [58].

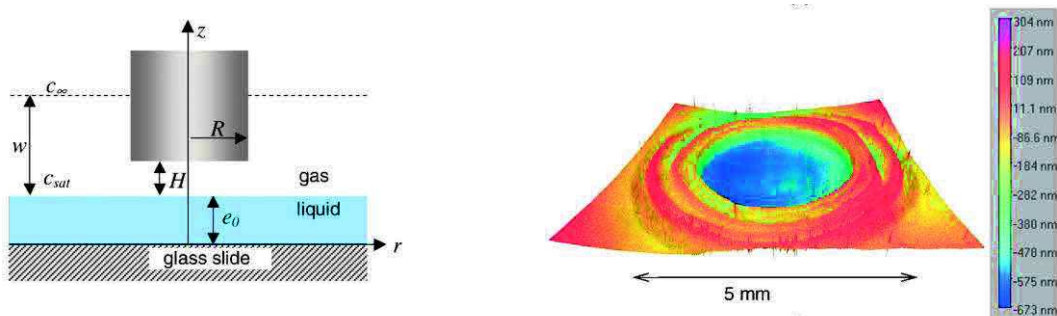


Figure 19: "Evaporative lithography" : le séchage d'un colloïde sous un masque permet de structurer le dépôt sec. D'après [55].

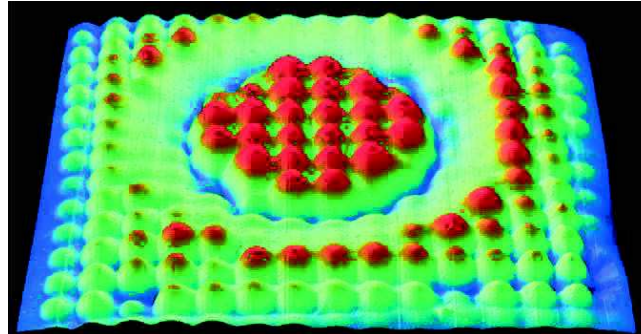


Figure 20: Séchage sous masque et sous rayonnement IR pour coalescer des particules rigides. D'après [58].

## NOTRE APPROCHE PAR SIMULATION

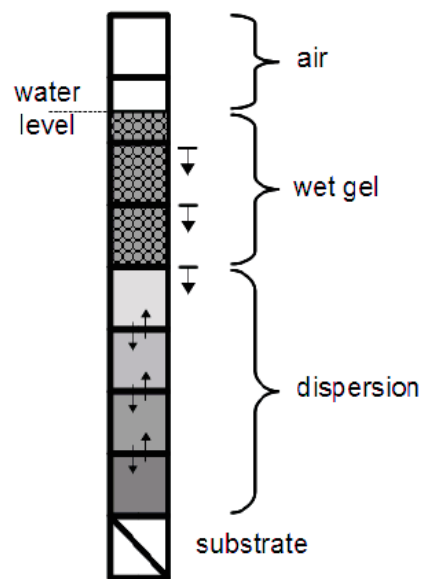
Les multiples aspects des mécanismes de séchage des fluides complexes imposent de les aborder conjointement par les trois approches complémentaires de la démarche scientifique : expérimentale, théorique et par simulation numérique. Les résultats expérimentaux abondent dans la littérature, les paragraphes précédents et le chapitre 1 de la thèse en donnent un aperçu. Mais, d'une manière générale, malgré des progrès continus des techniques expérimentales, celles-ci restent limitées en termes de résolution, sensibilité et temps de réponse. En extrapolant le rythme actuel des avancées d'une démarche limitée aux techniques expérimentales existantes,

on estime à plusieurs dizaines d'années la durée des efforts encore requis pour comprendre réellement le séchage des colloïdes. Les contributions de la théorie et de la simulation sont donc potentiellement primordiales.

Au niveau théorique, les travaux les plus remarquables sont ceux de A.F. Routh, d'abord doctorant de W.B. Russel à Princeton à la fin des années 90, aujourd'hui professeur à Cambridge. Ses modèles seront abondamment cités et utilisés dans nos approches. Des trois domaines précités, le moins développé est incontestablement la simulation. Il existe néanmoins quelques exemples sur des sujets d'intérêt pour nous, tels que l'agrégation des tensioactifs et leur adsorption sur les particules colloïdales [59], les interactions entre particules [] et leur floculation [61], l'auto-assemblage de nanoparticules lors du séchage [62], le séchage de gouttelettes [63, 64]. *Notre objectif est d'apporter une contribution originale à ce champ de la simulation.*

La plupart des simulations existantes sont basées sur la technique de Monte Carlo [65] ou sur la dynamique brownienne [66]. Elles cherchent à corréler les distributions des particules avec des propriétés des films, par exemple la perméabilité et la rugosité [67, 68]. Duda et Reyes [69] ont été particulièrement actifs sur ce créneau. Plus récemment, une contribution de Asua et al. [70] a cherché à mettre en évidence les relations entre les morphologies des particules et des films dans le cas de nanoparticules composites alkyde / acryliques. Notre approche est radicalement différente.

La simulation que nous développons, inspirée de la technique des automates cellulaires [71], est basée sur une discrétisation de l'espace réel en cellules échangeant de la matière par convection, diffusion et/ou sous l'effet d'une contrainte. Les échanges concernent, pour le moment, un nombre limité d'espèces : particules et eau dans un premier temps [15] et particules, eau et tensioactif [49]. Les cellules sont dans différents états (dispersion fluide de différentes fractions volumiques, particules compactées non déformées ou plus ou moins déformées, plus ou moins imprégnées d'eau) en fonction de l'avancement du séchage et de l'état de contrainte au niveau local. Selon l'état de la cellule (et de ses voisines) des lois physiques s'appliquent qui modifient ses caractéristiques et régissent les échanges avec ses voisines. A chaque pas de temps, les flux de matière en entrée et en sortie de la cellule dépendent de l'état de ses voisines. L'évolution de l'ensemble du système est décrite par intégration des états dynamiques des cellules sur l'espace et le temps. La Figure 21 montre une colonne de cellules dans différents états, dans la direction de l'épaisseur d'un film en cours de séchage



*Figure 21: Discrétisation de l'espace en cellules carrées dans la direction verticale d'une dispersion colloïdale en cours de séchage. "wet gel" désigne un état de particules compactées, non déformées, imprégnées d'eau. D'après [15].*

Les avantages de cette approche sont de plusieurs ordres. Elle permet de gérer plus facilement les hétérogénéités du système car une cellule n'est influencée que par ses voisines directes. La sophistication de la simulation peut être augmentée progressivement, en termes de dimensionnalité (des systèmes unidirectionnels aux bi et tridimensionnels), de complexité des lois physiques prises en compte (par exemple ajouter les flux thermiques aux échanges de matière) et du nombre d'espèces présentes dans le colloïde, du cas très simple du latex modèles à particules monodisperses et homogènes aux dispersions formulées des systèmes réels. La programmation est basée sur le langage "Python" en accès libre et ne nécessite pas, dans les premiers stades, de moyens informatiques lourds.

Les premiers résultats obtenus dans cette direction, déjà cités plus haut ([15, 49]), ont concerné la distribution des particules et des tensioactifs dans la direction verticale, pour des latex à particules déformables. Cette thèse présente les premiers travaux 1D et 2D dans la direction horizontale, où les phénomènes convectifs sont plus complexes.

## PLAN DU MANUSCRIT

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres et deux annexes. Le premier chapitre présente des considérations générales sur le séchage et les dispersions colloïdales avec l'essentiel des

phénomènes qui s'y rapportent tels que la transition liquide – gaz, l'osmose, la diffusion et la capillarité.

Le deuxième chapitre est consacré aux caractéristiques de la simulation utilisée dans ce travail et aux techniques expérimentales mises en œuvre pour la validation de ses résultats. Le système colloïdal modèle utilisé est une suspension de particules rigides de silice. Les techniques sont la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie à force atomique (AFM), la profilométrie optique. Les vitesses globales de séchage ont été obtenues par gravimétrie sous atmosphère contrôlée et les positions et vitesses de fronts de séchage par caméra vidéo et traitement d'images.

Les chapitres 3 et 4 sur les fronts de séchage latéraux constituent le cœur de ce travail. Il s'agit de deux projets de publications, présentés comme tels. Le chapitre 3 revisite la théorie des mécanismes à l'origine des hétérogénéités latérales, essentiellement basée sur la pression de Laplace et l'aspiration capillaire de la dispersion concentrée rapidement présente aux bords du dépôt, en lui adjoignant les contributions jusqu'ici négligées de la pression hydrostatique et de la diffusion dans la direction horizontale.

Le chapitre 4 est un complément d'étude expérimentale des fronts latéraux sur l'influence des tailles de particules, de la force ionique du milieu et de la forme géométrique du dépôt. Une question classique dans la communauté "séchage" est la raison des vitesses différenciées des fronts dans des directions perpendiculaires en cas de dépôts de formes carrée ou rectangulaire. Une simulation en 2D rend compte de ces résultats.

Enfin, deux annexes sous forme de publications parues sont placées en fin de manuscrit. La première, "Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying", parue dans *Langmuir* (**31**, 2015, 10983–10994) m'a permis une initiation à la simulation de type "cellular automaton" et à la programmation en Python. Ma contribution a principalement concerné la partie diffusion collective et influence de la longueur de Debye sur celle-ci.

La deuxième, "Drying Mechanisms in Plasticized Latex Films: Role of Horizontal Drying Fronts", parue dans *Journal of Physical Chemistry B* (120, 2016, 6791–6802) traite du séchage de dispersions à particules déformables. Ma contribution a été une étude par microscope électronique à balayage environnemental, seulement partiellement publiée dans cet article.

## REFERENCES

- [1] J. Keddie, A. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*, Springer: Dordrecht. The Netherlands, 2010.
- [2] M. Vischers, J. Laven, A.L. German, Current understanding of the deformation of latex particles during film formation, *Prog. Org. Coat.* **30** (1997) 39-49.
- [3] M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, P. Lindner, L. Rios, B. Cabane. Ordering of Latex Particles during Film Formation. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **81** (1990) 175-183.
- [4] Y. Chevalier, M. Hidalgo, J.Y. Cavaillé, B. Cabane. Structure of waterborne organic composite coatings. *Macromolecules* **32** (1999) 7887-7896.
- [5] K. Pohl, J. Adams, D. Johannsmann. Correlation between Particle Deformation Kinetics and Polymer Interdiffusion Kinetics in Drying Latex Films. *Langmuir* **29** (2013) 11317 – 11321.
- [6] Y Chevalier. Small-angle neutron scattering for studying latex film structure. *Trends Polym. Sci.* **4** (1996) 197-202.
- [7] B. Newling, P.M. Glover, J.L. Keddie, D.M. Lane, P.J. McDonald. Concentration profiles in creaming oil in water emulsion layers determined with stray field magnetic resonance imaging. *Langmuir* **13** (1997) 3621-3626
- [8] M.A. Winnik. Latex film formation. *Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.* **2** (1997) 192-199.
- [9] H.M. van der Kooij, G.T. van de Kerkhof, J. Sprakel. A mechanistic view of drying suspension droplets. *Soft Matter* **12** (2016) 2858-2867.
- [10] A.F. Routh. Drying of Thin Colloidal Films. *Rep. Prog. Phys.* **76** (2013) 46603.
- [11] S. Erkselius, L. Wadsö, O.J. Karlsson. A sorption balance-based method to study the initial drying of dispersion droplets. *Colloid Polym Sci.* **285** (2007) 1707–1712.
- [12] A. Wuerger. Thermal non-equilibrium transport in colloids. *Rep. Prog. Phys.* **73** (2010) 126601.
- [13] W. B. Russel. *Mechanics of Drying Colloidal Dispersions: Fluid/Solid Transitions, Skinning, Crystallization, Cracking, and Peeling.* *AIChE J.* **57** (2011) 1378–1385.
- [14] N.M. Kovalchuk, A. Trybala, V.M. Starov. Evaporation of sessile droplets. *Curr. Opinion Colloid Interf. Sci.* **19** (2014) 336–342.
- [15] A. Gromer, M. Nassar, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl. Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying. *Langmuir* **31** (2015) 10983–10994.
- [16] L. Goehring, R. Conroy, A. Akhter, W.J. Clegg, A.F. Routh. Evolution of mud-crack patterns during repeated drying cycles. *Soft Matter* **6** (2010) 3562–3567.
- [17] F. Giorgiutti-Dauphine, L. Pauchard. Painting cracks: A way to investigate the pictorial matter. *J. Appl. Phys.* **120** (6) (2016) 065107.
- [18] N. Constans, F. Graner. Carrelé de craquelures. *La Recherche* **383** (2005) 85.

- [19] F. Giorgiutti-Dauphine, L. Pauchard. Dynamic delamination of drying colloidal films: Warping and creep behavior. *Colloid Surf. A* **466** (2015) 203-209.
- [20] R.C. Chiu, M.J. Cima. Drying of granular ceramic film. Drying stress and saturation uniformity. *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2769-2777.
- [21] C. Petersen, C. Heldmann, D. Johannsmann. Internal Stresses during Film Formation of Polymer Latices. *Langmuir* **15** (1999) 7745-7751.
- [22] M.S. Tirumkudulu, W.B. Russel. Cracking in Drying Latex Films. *Langmuir* **21** (2005) 4938-4948.
- [23] A.M. Koenig, E. Bourgeat-Lami, V. Mellon, K. von der Ehe, A.F. Routh, D. Johannsmann. Dilational Lateral Stress in Drying Latex Films. *Langmuir* **26** (2010) 3815-3820.
- [24] K. von der Ehe, D. Johannsmann. Maps of the stress distributions in drying latex films. *Rev. Sci. Instrum.* **78** (11) (2007) 113904.
- [25] L. Goehring, W.J. Clegg, A.F. Routh. Wavy cracks in drying colloidal films. *Soft Matter* **7** (2011) 7984- 7987.
- [26] V. Lazarus, L. Pauchard. From craquelures to spiral cracks patterns : influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation. *Soft Matter* **7** (2011) 2552-2559.
- [27] L. Pauchard, M. Adda-Bedia, C. Allain, Y. Couder. Morphologies resulting from the directional propagation of fractures. *Phys. Rev. E* **67** (2) (2003) 027103.
- [28] W.P. Lee, A.F. Routh. Temperature Dependence of Crack Spacing in Drying Latex Films. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** (2006) 6996-7001.
- [29] K.B. Singh, M.S. Tirumkudulu. Cracking in drying colloidal films. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 218302.
- [30] V. Divry, A. Gromer, M. Nassar, C. Lambour, D. Collin, Y. Holl. Drying Mechanisms in Plasticized Latex Films: Role of Horizontal Drying Fronts. *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 6791-6802.
- [31] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane. Film Formation with Latex Particles. *Colloid Polym. Sci.* **270** (1992) 806-822.
- [32] Y. Holl, J. Keddie, M. Winnik. Film Formation in coatings. *ACS Symposium series* **790** (2001) 2-26.
- [33] Routh, A.F.; Russel, W.B. A process model for latex film formation: limiting regimes for individual driving forces. *Langmuir* **15** (1999) 7762-7773.
- [34] Y. Ma, H.T. Davis, L.E. Scriven. Microstructure development in drying latex coatings. *Prog.Org. Coat.* **52** (2005) 46-62
- [35] R.D. Deegan, O. Bakijin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389** (1997) 827-829.
- [36] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E* **62** (2000) 756-765.
- [37] S.G. Yiantsios, B.G. Higgins. Marangoni flows during drying of colloidal films. *Phys. Fluid.* **18** (2006) 082103.

- [38] V. Gundabala, C.H. Lei, K. Ouzineb, O. Dupont, J.L. Keddie, A. Routh. Lateral surface non-uniformities in drying latex films. *AIChE J.* **54** (2008) 3092-3105.
- [39] N. Bassou, Y. Rharbi. Role of Bénard-Marangoni Instabilities during Solvent Evaporation in Polymer Surface Corrugations. *Langmuir* **25** (2009) 624-632.
- [40] J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel, L. Goehring. Drying Dip-Coated Colloidal Films. *Langmuir* **28** (2012) 200–208.
- [41] H. Luo, C.M. Cardinal, L.E. Scriven, L.F. Francis. Ceramic Nanoparticle/Monodisperse Latex Coatings. *Langmuir* **24** (2008) 5552-5561.
- [42] C.M. Cardinal, Y.D. Jung, K.H. Ahn, L.F. Francis. Drying Regime Maps for Particulate Coatings. *AIChE J.* **56** (2010) 2769-2780.
- [43] R.E. Trueman, E. Lago Domingues, S.N. Emmett, M.W. Murray, A.F. Routh. Auto-stratification in drying colloidal dispersions: A diffusive model. *J. Colloid Interf. Sci.* **377** (2012) 207–212.
- [44] R.E. Trueman, E.L. Domingues, S.N. Emmett, M.W. Murray, J.L. Keddie, A.F. Routh. Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Experimental Investigations. *Langmuir* **28** (2012) 3420–3428.
- [45] A.K. Atmuri, S.R. Bhatia, A.F. Routh. Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Effect of Particle Interactions. *Langmuir* **28** (2012) 2652–2658.
- [46] I. Nikiforow, J. Adams, A.M. König, A. Langhoff, K. Pohl, A. Turshatov, D. Johannsmann. Self-Stratification During Film Formation from Latex Blends Driven by Differences in Collective Diffusivity. *Langmuir* **26** (2010) 13162–13167.
- [47] A. Fortini, I. Martín-Fabiani, J.L. De La Haye, P.Y. Dugas, M. Lansalot, F. D’Agosto, E. Bourgeat-Lami, J.L. Keddie, R.P. Sear. Dynamic Stratification in Drying Films of Colloidal Mixtures. *Phys. Rev. Lett.* **116** (2016) 118301.
- [48] A. Tzitzinou, P.M. Jenneson, A.S. Clough, J.L. Keddie, J.R. Lu, P. Zhdan, K.E. Treacher, R. Satguru. Surfactant concentration and morphology at the surface of acrylic latex films. *Prog. Org. Coating* **35** (1999) 89-99.
- [49] A. Gromer, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl. Simulation of Vertical Surfactant Distributions in Drying Latex Films. *Langmuir* **33** (2017) 561–572.
- [50] B. Rixens, R. Severac, B. Boutevin, P. Lacroix-Desmazes. Migration of additives in polymer coatings: fluorinated additives and poly(vinylidene chloride)-based matrix. *Polymer* **46** (2005) 3579-3587.
- [51] J.Y. Charneau, E. Kientz, Y. Holl. Adhesion of latex films: influence of surfactants. *Prog. Org. Coat.* **27** (1996) 87-93.
- [52] M. Schulz, H. Römermann, K. Pohl, C. Chindawong, D. Johannsmann. Latex Films with In-Plane Composition Gradients Caused by Lateral Drying. *Soft Mater.* **13** (2015) 138-143.
- [53] A.F. Routh, W.B. Russel. Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AIChE J.* **44** (1998) 2088-2098.
- [54] W. Han, Z. Lin. Learning from “Coffee Rings”: Ordered Structures Enabled by Controlled Evaporative Self-Assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 1534-1546.

- [55] D.J. Harris, H. Hu, J.C. Conrad, J.A. Lewis. Patterning Colloidal Films via Evaporative Lithography. *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 148301.
- [56] D.J. Harris, J.C. Conrad, J.A. Lewis. Evaporative lithographic patterning of binary colloidal films. *Phil. Trans. R. Soc. A* **367** (2009) 5157–5165.
- [57] C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V.S. Nikolayev, D. Quéré, J. Li, B. Cabane. Dips and Rims in Dried Colloidal Films. *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 266103-266106.
- [58] A. Georgiadis, A.F. Routh, M.W. Murray, J.L. Keddie. Bespoke periodic topography in hard polymer films by infrared radiation-assisted evaporative lithography. *Soft Matter* **7** (2011) 11098–11102.
- [59] C. Arnold, S. Ulrich, P. Marie, Y. Holl. Monte Carlo simulations of surfactant aggregation and adsorption on soft hydrophobic particles. *J. Colloid Interface Sci.* **353** (2011) 188–195.
- [60] P. Linse. Simulation of charged colloids in solution. *Adv. Polym. Sci.* **185** (2005) 111 – 162.
- [61] F. Pierce, A. Chakrabarti, D. Fry, C.M. Sorensen. Computer Simulation of Selective Aggregation in Binary Colloids. *Langmuir* **20** (2004) 2498-2502.
- [62] E. Rabani, D.R. Reichman, P.L. Geissler, L.E. Brus. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. *Nature* **426** (6964) (2003) 271–274.
- [63] K.L. Maki, S. Kumar. Fast Evaporation of Spreading Droplets of Colloidal Suspensions. *Langmuir* **27** (2011) 11347–11363.
- [64] S. Semenov, V.M. Starov, M.G. Velarde, R.G. Rubio. Evaporation of pinned sessile microdroplets of water: computer simulations. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **139** (2012) 79-84.
- [65] N. Metropolis, S. Ulam. The Monte Carlo Method. *J. Am. Stat. Assoc.* **44** (1949) 335-341.
- [66] Q. Liao, L. Chen, X. Qu, X. Jin. Brownian dynamics simulation of film formation of mixed polymer latex in the water evaporation stage. *J. Colloid Interface Sci.* **227** (2000) 84 – 94.
- [67] M. Moon. Monte Carlo computer simulations of the structure of organic coatings. *Trends Polym. Sci.* **5** (1997) 80-85.
- [68] Y. Reyes, J. Campos-Terán, F. Vázquez, Y. Duda. Properties of films obtained from aqueous polymer dispersions: study of drying rate and particle polydispersity effects. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **15** (2007) 355–368.
- [69] Y. Reyes, Y. Duda. Modeling of Drying in Films of Colloidal Particles. *Langmuir* **21** (2005) 7057-7060.
- [70] M. Goikoetxea, Y. Reyes, C.M. de las Heras Alarcón, R.J. Minari, I. Beristain, M. Paulis, M.J. Barandiaran, J.L. Keddie, J.M. Asua. Transformation of waterborne hybrid polymer particles into films: Morphology development and modeling. *Polymer* **53** (2012) 1098-1108.
- [71] B. Chopard, M. Droz. Cellular automata modeling of physical systems. Cambridge University Press, 1998.



# CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE



# 1. CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

## 1.1.INTRODUCTION

Le séchage est une opération importante dans le processus de fabrication. Par exemple la formation d'un film, où il est nécessaire d'enlever l'eau pour permettre aux particules de s'empiler et de former un film cohérent. Cette perte d'eau est atteinte par évaporation. Il existe plusieurs exemples pour lesquels la perte d'eau d'un produit est indispensable :

- Pour réduire les frais de transport de produits tels que les poudres de lavage, qui sont utilisées normalement dans l'état humide, mais sont expédiées sous forme sèche.
- Pour maintenir des propriétés de manipulation appropriées. Par exemple, le sable coule beaucoup plus facilement sous forme sèche que sous forme humide.
- Pour arrêter la corrosion et la croissance de microorganismes.

La perte d'eau d'un produit demande l'application d'une énergie qui surpasse la chaleur latente du solvant. Dans ce qui suit, on s'intéresse à l'évaporation de l'eau dans l'air. Il faut alors prendre en considération la quantité d'eau qu'un échantillon d'air peut supporter, les énergies mises en jeu, et les vitesses de transfert de masse. Il existe aussi plusieurs termes liés à l'eau dissoute dans l'air.

La quantité d'eau dissoute dans l'air s'appelle humidité. Un milieu où l'humidité est élevée peut gêner ceux qui sont dans ce milieu, et ceux qui essaient de faire des exercices physiques dans une atmosphère chaude et humide savent combien il est difficile de rester frais dans ces conditions. Le corps régule sa température en transpirant et en utilisant la chaleur latente de l'eau évaporée pour se rafraîchir. Dans des conditions humides, la vitesse d'évaporation diminue, et par suite l'effet de refroidissement de la transpiration est réduit. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est de 2260 kJ/kg à température ambiante. Si 1 kg de latex, déposé sur un substrat, contient 400 g de l'eau, 904 kJ énergie est nécessaire pour évaporer l'eau. Les 600 g de latex restant auront besoin d'être refroidi de 350°C pour fournir cette énergie. Cela n'est pas observé en pratique car l'environnement fournit l'énergie nécessaire. Mais il est important de noter la valeur élevée de la chaleur latente de vaporisation de l'eau. Les effets thermiques liés à l'évaporation sont détaillés notamment par Erskelius en 2007 [1].

## 1.2.FONDAMENTAUX DU SECHAGE

L'évaporation de l'eau est un changement d'état liquide/gaz. Ce changement est lié à la différence de potentiel chimique entre la vapeur d'eau et l'eau liquide. Ce changement d'état s'exprime par une variation d'enthalpie :

$$H_{(vapeur\ d'eau)}(T, P) - H_{eau}(T, P) = L_{l-v}(T)$$

$L_{l-v}(T)$ , est la chaleur latente de vaporisation, quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1kg d'eau liquide (à pression et température constantes) pour obtenir 1kg de vapeur d'eau.

Le phénomène d'évaporation de l'eau peut aussi se comprendre en termes de pression partielle. La diffusion de la vapeur d'eau est liée à la différence entre la pression de vapeur d'eau immédiatement au-dessus du liquide : la pression de vapeur saturante notée  $P_{sat}^*$  et la pression de vapeur d'eau loin du liquide notée  $P_{v,e}^\infty$ . La pression de vapeur saturante est, à pression atmosphérique, fonction de la température du liquide. La lecture d'un diagramme psychrométrique ou diagramme de l'air humide donne accès aux grandeurs telles que  $P_{sat}^*$ ,  $P_{v,e}^\infty$ ,  $H_{(vapeur\ d'eau)}(T, P)$ , l'humidité, la température humide (température enregistrée sur une surface d'eau qui s'évapore)...connaissant la température et l'humidité relative.

A 75%RH et 23°C (conditions de séchage de nos études expérimentales) ces grandeurs sont égales à :

- Humidité = 13.5g H<sub>2</sub>O par kg d'air
- Humidité saturée = 14.5g H<sub>2</sub>O par kg d'air
- $T_{humide} = 20^\circ\text{C}$
- $P_{v,e}^\infty = 21.5\text{mBar}$
- $P_{sat}^* = 28.5\text{mBar}$
- $H_{v,e}(T_{amb}, P_{v,e}^\infty) = 57.25\text{kJ/kg}$

Dans une représentation simple de l'évaporation de l'eau, on introduit la notion de couche limite d'épaisseur  $L_b$ . La pression de vapeur  $P_{v,e}$  varie linéairement dans cette couche, de  $P_{sat}^*$  à la surface liquide jusqu'à  $P_{v,e}^\infty$  à la limite supérieure de la couche.

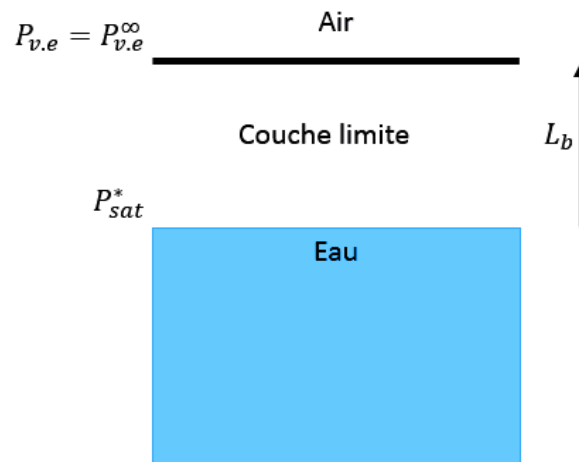


Figure 1 : Représentation de la couche limite[2].

Le flux de vapeur d'eau  $E$ , s'écrit alors comme le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air,  $D$ , multiplié par le gradient de concentration de la vapeur d'eau. Celui-ci correspond à la différence de pression partielle divisée par l'épaisseur de la couche limite. On définit alors un coefficient de transfert de masse égal au coefficient de diffusion divisé par l'épaisseur de la couche limite :  $k_m = \frac{D}{L_b}$

$$E = D \frac{\Delta c}{\Delta y} = \frac{D}{L_b} \Delta P \frac{M_w}{RT}$$

$$E = k_m (P_{sat}^* - P_{v,e}) \frac{M_w}{RT}$$

Avec  $M_w$  la masse molaire de la vapeur d'eau (0.018kg/mol).

Une quelconque résistance au transfert de masse global (ralentissement de l'évaporation) se traduit alors par l'addition d'étapes par lesquelles doit passer l'eau avant de s'évaporer. Chaque étape possède son propre coefficient de transfert  $k_i$ . Le coefficient de transfert global s'exprime alors comme  $\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots$

Expérimentalement, la vitesse d'évaporation de l'eau pure (75%HR, 23°C) a été mesurée égale à  $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ . Avec un coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air stagnant de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , la couche limite a une épaisseur  $L_b = 17.6 \text{ mm}$  [3].

En jouant sur les conditions de séchage, il est possible d'augmenter ou diminuer la vitesse d'évaporation de l'eau. Un flux d'air permet de réduire  $L_b$  et d'augmenter  $k_m$ . En réduisant l'humidité relative,  $P_{v,e}^{\infty}$  diminue. Une augmentation de la température du milieu eau et air permet de diminuer  $L_{l-v}$  et d'augmenter  $P_{sat}^*$ .

### 1.2.1. Cas de l'eau pure

L'évaporation est le passage de la phase liquide d'une substance à sa phase gazeuse. Comme toutes les matières, l'eau est constituée de molécules qui s'attirent mutuellement et vibrent plus ou moins fort selon leur énergie cinétique. La force d'attraction des molécules du liquide rend difficile l'échappement des molécules de la surface du fluide vers l'atmosphère. En fait les pôles négatifs des molécules (oxygène) ont tendance à s'approcher des pôles positifs (hydrogène) pour former un réseau. Ce réseau est instable et se réorganise sans cesse car les molécules se lient et se délient en permanence : c'est ce qui différencie un liquide d'un solide.

La durée moyenne d'une liaison entre deux molécules est de  $10^{-11}$  s.

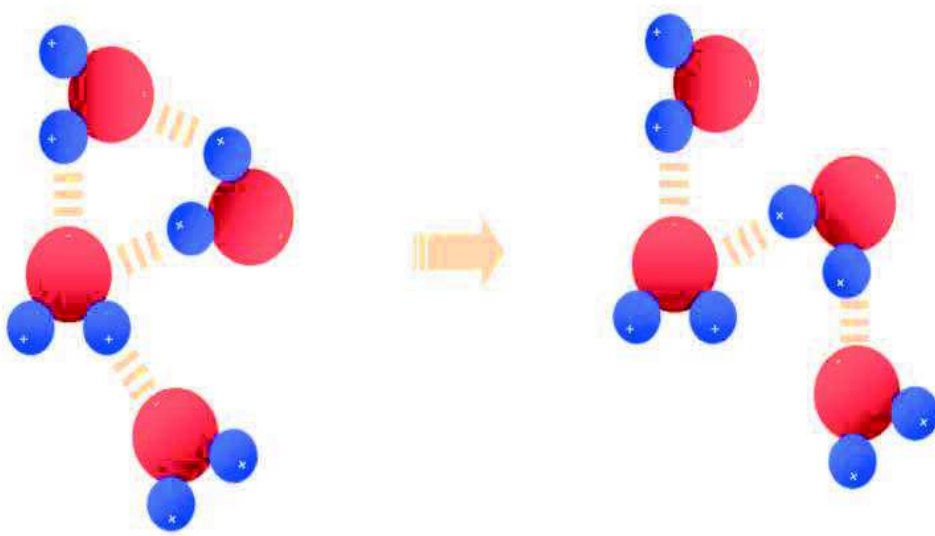


Figure 2 : attraction entre les molécules d'eau et changement permanent.

L'augmentation de l'agitation thermique accroît l'énergie cinétique des molécules. Lorsque cette énergie est suffisante, la distance entre les molécules augmente et la force d'attraction diminue. Cela renforce la possibilité d'échappement des molécules de la surface liquide vers l'atmosphère.

Une fois les molécules d'eau dans l'air, elles subissent un mouvement de diffusion.

Le mouvement Brownien est un mouvement aléatoire des particules dispersées dans un fluide, qui résulte de la collision entre ces particules et les molécules présentes dans le même fluide.

Une conséquence fondamentale de la théorie cinétique des gaz est que, en absence de toute force extérieure, toutes les particules en suspension, quelle que soit leur taille, possèdent la même énergie cinétique de translation moyenne. La moyenne de l'énergie cinétique est égale à :

$$\epsilon = \frac{3}{2} kT$$

Et selon les trois axes :

$$\epsilon_x = \frac{1}{2}kT \quad \epsilon_y = \frac{1}{2}kT \quad \epsilon_z = \frac{1}{2}kT$$

On peut donc écrire :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

En d'autres termes, la vitesse moyenne de la particule augmente lorsque sa masse diminue. Le déplacement des particules individuelles change constamment de direction à la suite des collisions au hasard avec les autres particules, les molécules du milieu dispersant et les parois du récipient.

Si l'on traite le mouvement brownien comme un cheminement tridimensionnel au hasard, le déplacement moyen est :

$$x = \sqrt{2Dt}$$

Où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $t$  est la différence de temps entre deux chocs.

Le coefficient de diffusion de la matière dispersée est relié au coefficient de friction  $F$  des particules par la loi de diffusion d'Einstein :

$$DF = kT$$

Ainsi, pour les particules sphériques, on a :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} = \frac{RT}{6\pi\eta aN}$$

Où  $N$  est le nombre d'Avogadro,  $a$  le rayon d'une particule et  $\eta$  la viscosité de la dispersion.

On a :

$$x = \left( \frac{RTt}{3\pi\eta aN} \right)^{\frac{1}{2}}$$

### 1.2.1.1. Evaporation d'une goutte d'eau

L'observation de l'évaporation d'une goutte d'eau avec mouillage très important sur une surface plane parfaitement lisse, montre que la ligne de contact n'est pas fixe et varie avec le temps. Le rayon  $r$  de la goutte diminue progressivement pour disparaître au temps  $t_0$ . Deegan et al montrent que  $r(t)$  s'écrit :  $r = (t_0 - t)^{0.5}$  [4].

Bonnet al [5] montrent que pour une goutte d'eau sous une température de 20°C et une humidité relative de 40 % on a  $r(t) = c(t_0 - t)^a$  avec  $a = 0.61$  et  $c = 0.1$ , (alors que pour un liquide organique  $a = 0.47$ ). Simultanément, ils mesurent la masse de la goutte. Les résultats montrent que le volume est proportionnel à  $r^3$  dans le cas d'un liquide organique, ce qui n'est pas le cas

pour l'eau et le volume est proportionnel à  $r^{2,3}$ , ce qui implique que la hauteur de la goutte diminue moins vite que le rayon. Cette différence numérique sûr a montré une différence qualitative au niveau de l'évaporation d'une goutte d'eau et d'une goutte d'un liquide organique.

Les auteurs proposent d'étudier le flux d'évaporation qui est déterminé par la saturation de l'atmosphère. D'après la loi des gaz parfaits, la vapeur d'eau est moins dense que l'air et la vapeur du liquide organique est plus dense que l'air. Ce qui conduit à un milieu saturé au-dessus de la goutte dans le cas du liquide organique et un milieu insaturé dans le cas de la goutte d'eau. Pour confirmer ces hypothèses, les auteurs examinent l'évaporation d'une goutte d'eau mise dans une petite enceinte pour maintenir une atmosphère avec une saturation élevée. Les résultats montrent une valeur de  $a = 0.53$ . De l'autre côté, ils observent l'évaporation dans le cas du liquide organique sous un flux d'air de vitesse 2m/s. Les résultats montrent qu'avec une convection forcée la valeur de  $a = 0.61$ .

Ces deux expériences montrent que les vapeurs sont sujettes à convection et diffusion au-dessus de la goutte.

## 1.2.2. Paramètres affectant le séchage

### 1.2.2.1. Flux d'air

Le flux d'air joue un rôle essentiel dans les processus d'évaporation. En effet, l'air au voisinage de la surface évaporant se sature plus ou moins rapidement et peut arrêter le processus d'évaporation. L'air saturé est remplacé par de l'air plus sec au voisinage de la surface évaporante en raison des mélanges et mouvements créés par le flux d'air. Ainsi de nombreuses corrélations existent permettant d'estimer l'influence de la vitesse du vent.

Pour tenir compte du vent, la figure qui suit évalue un coefficient multiplicateur  $k$  à appliquer à la valeur de la vitesse d'évaporation par vent nul ( $V_e$ ). Ainsi, quand on double la vitesse du vent, on double la vitesse d'évaporation, ce qui montre l'importance du vent pour réaliser l'évaporation. Le facteur multiplicateur  $f(u)$ , est une fonction linéaire de la vitesse du vent et doit être appliqué au taux d'évaporation estimé pour un vent nul. On obtient alors la formule simple suivante pour déterminer la vitesse d'évaporation :

$$\text{Vitesse d'évaporation} = V_e (\text{sans vent}) \times k (\text{dépendant du vent})$$

-  $k$  étant déterminé sur la courbe linéaire



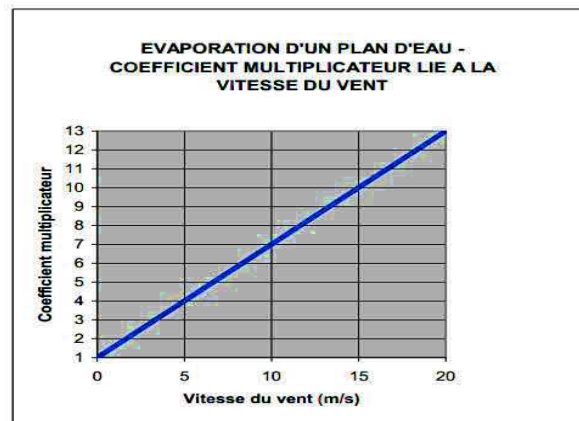


Figure 3: Coefficient multiplicateur en fonction de la vitesse du vent.

En première approche, le facteur de proportionnalité de la formule de Dalton (dépendant de la vitesse du vent  $u$  [m/s]) peut s'exprimer ainsi :

$$f(u) = 1 + 0,6u$$

Avec  $u$  : vitesse du vent [m/s]

Selon la loi de Dalton (1802), le taux d'évaporation d'un plan d'eau s'exprime en fonction du déficit de saturation (quantité d'eau ( $p_s - p_e$ ) que l'air peut stocker, ce qui correspond à la sécheresse de l'air), et de la vitesse du vent. Cette loi est formulée selon la relation suivante :

$$E = k \cdot f(u) \cdot (p_s - p_e)$$

Avec  $E$  le taux d'évaporation en (mm/jour),  $p_e$  est la pression effective ou réelle de vapeur d'eau dans l'air en kPa,  $p_s$  est la pression de vapeur saturante ou tension de vapeur à la température de la surface évaporante en kPa,  $k$  est une constante,  $f(u)$  est le facteur de proportionnalité, dépendant de la vitesse du vent  $u$  en m/s.

La relation de Dalton exprime, en théorie et dans des conditions de pression et de température données, que le processus d'évaporation est possible jusqu'à ce que la pression de vapeur effective atteigne une limite supérieure qui n'est autre que la pression de vapeur saturante alors que l'évaporation cesse dès que  $p_s = p_e$ .

#### 1.2.2.2. Humidité relative de l'air

L'humidité relative est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante pour une température donnée dans un volume d'air donné :  $H_r(\%) = 100p_e/p_s$ .

Il arrive à un moment donné qu'une masse d'air soit saturée en vapeur d'eau mais pas tout le temps ; l'humidité relative est donc, à une température donnée, le rapport entre la quantité effective d'eau contenue dans une masse d'air et la quantité maximale d'eau que peut contenir cette masse d'air. Ainsi, lorsqu'une masse d'air se refroidit, elle garde la même quantité d'eau. Par contre, la quantité maximale d'eau qu'elle peut contenir diminue avec la température et son

humidité relative augmente. Cette diminution implique qu'à un certain moment, l'air devient saturé car  $H_r = 100\%$ .

Le rayonnement solaire est l'élément moteur de la vaporisation de l'eau en augmentant la température de la surface évaporante. Le taux d'évaporation est ainsi une fonction croissante de la température de l'eau. Etant donné que la température de l'eau varie dans le même sens que la température de l'air, la température de l'air plutôt que celle de l'eau est utilisée dans les formules. Ainsi la pression de vapeur saturante  $p_s$  augmente avec la température selon la relation suivante (avec  $T$  en ° Celsius et  $p_s$  en kPa) :

$$P_s = 0,611 \exp (17,27 \cdot T / (237,3 + T))$$

Ainsi une température élevée augmente la pression de vapeur saturante, ce qui, suivant la loi de Dalton, favorise l'évaporation de l'eau.

### 1.2.2.3. Perte de chaleur

La chaleur latente de vaporisation est la quantité de chaleur qu'il faut apporter par unité de masse à un corps pur liquide pour l'obtenir à l'état gazeux à la même température sous pression constante.

L'évaporation récupère de la chaleur dans le liquide ce qui cause une baisse de sa température.

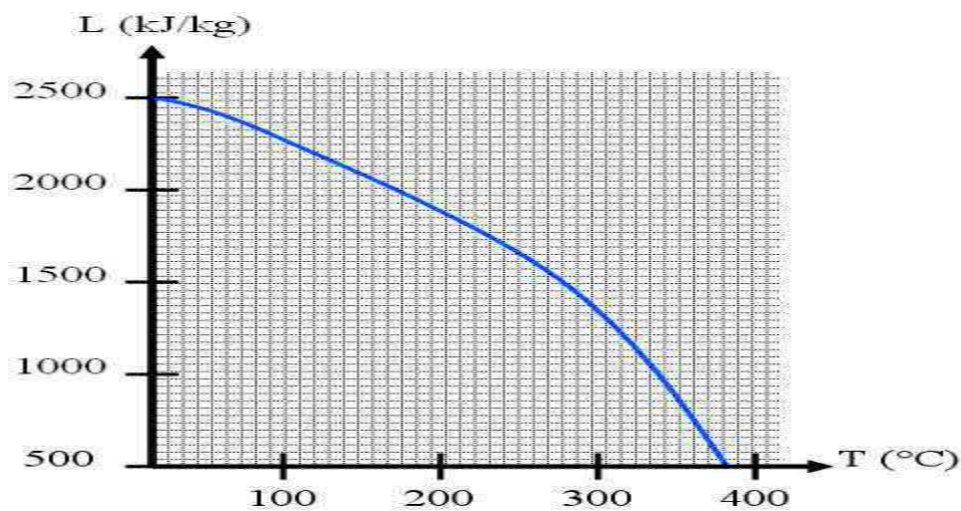


Figure 4 : variation de la chaleur latente d'évaporation avec la température.

Il est montré que la procédure d'évaporation et de diffusion de la vapeur d'eau à partir de n'importe quelle surface d'eau vers l'air est similaire à la conduction de la chaleur à partir de la surface d'eau vers le même milieu.

En 1926, Bowen a étudié la perte de chaleur par conduction et par évaporation de n'importe quelle surface d'eau [6]. La masse  $m$  de la vapeur d'eau diffusant par unité de temps à travers une surface  $a$  et sur une longueur  $l$  :

$$m = D_1 a (\rho_1 - \rho_2) / l$$

$\rho_1$  et  $\rho_2$  sont les densités de la vapeur d'eau sur les deux faces de l'espace,  $D_1$  est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

Multiplions cette équation par  $L$  la chaleur latente de l'évaporation :

$$Lm = D_1 a (L\rho_1 - L\rho_2) / l$$

Si  $\theta_1$  et  $\theta_2$  représentent l'énergie par unité de volume dans la forme de la chaleur latente, l'énergie  $Q_1$  transférée à partir de la surface de l'eau vers l'air est :

$$Q_1 = D_1 a (\theta_1 - \theta_2) / l$$

Le même raisonnement peut être utilisé pour l'énergie transférée par conduction :

$$Q_s = D_2 a (\phi_1 - \phi_2) / l$$

$D_2$  est le coefficient de diffusion de l'énergie,  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont les densités de l'énergie spécifique sur les deux faces de l'espace.

En raison de la similarité de la perte de l'énergie entre l'évaporation et la conduction, que le rapport de la perte peut s'écrire comme :

$$R = \frac{0.46(T_w - T_a)}{P_w - P_a} \frac{P}{760}$$

Où  $T_a$  et  $P_a$  sont la température et la pression de vapeur originales de l'air,  $T_w$  et  $P_w$  sont les quantités correspondantes pour la surface d'air en contact avec l'eau.

#### 1.2.2.4. Condensation et évaporation

La pression atmosphérique de l'air est la somme des pressions de tous les gaz qui composent l'atmosphère. Le gaz qu'est la vapeur d'eau exerce donc une partie de la pression atmosphérique totale.

Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, on détecte une faible augmentation de la pression de l'air au-dessus de la surface de l'eau. Cette augmentation de la pression est due au mouvement

des molécules d'eau qui sont ajoutées à l'air par l'évaporation. Cette fraction de la pression due à la vapeur d'eau est appelée « pression de vapeur d'eau ».

Toutefois, si on chauffe l'eau encore plus, les molécules deviendront plus énergétiques et une plus grande quantité d'eau pourra s'évaporer avant que l'air ne soit saturé. Cela veut dire que, à des températures plus élevées, il doit y avoir plus de vapeur d'eau dans l'air pour que la saturation soit atteinte.

On parle d'évaporation quand le nombre de molécules qui quittent la surface de l'eau est supérieur au nombre de molécules qui réintègrent la surface de l'eau.

Les scientifiques définissent  $K_E$  et  $K_C$  comme étant les coefficients d'évaporation et de condensation respectivement. En effet :

$K_C$  = nombre de molécules absorbées par la phase liquide/nombre de molécules qui heurtent la phase liquide.

Si  $K_C < 1$  la condensation est incomplète, des molécules de vapeur frappent l'interface mais elles ne sont pas absorbées par la phase liquide.

$K_E$  = nombre de molécules transférées à la phase vapeur/nombre de molécules émises à partir de la phase liquide.

Si  $K_E < 1$  l'évaporation est incomplète avec une partie des molécules émises dans la phase vapeur ne peuvent pas persister dans cette phase.

A partir de la théorie cinétique, la masse nette transférée à travers une phase plane s'écrit [6] :

$$m_{\text{Net}} = \frac{2}{2 - K_C} \left( \frac{M}{2\pi R} \right)^{0.5} \left( K_C * \frac{P_v}{T_v^{0.5}} - K_E * \frac{P_1}{T_1^{0.5}} \right)$$

Cette équation est connue comme l'équation de Hertz-Knudsen-Scharge [7], ou bien l'équation de Kurcherov-Rikenglaz[8]. Une équation similaire a été dérivée pour les interfaces courbées[9].

Par contre, Finkelstein et Tamir [10] montrent que le coefficient de condensation s'écrit :

$$K_C = 5.9083 * 10^{-3} * \left( \frac{P}{P_0} \right)^{-1.3686}$$

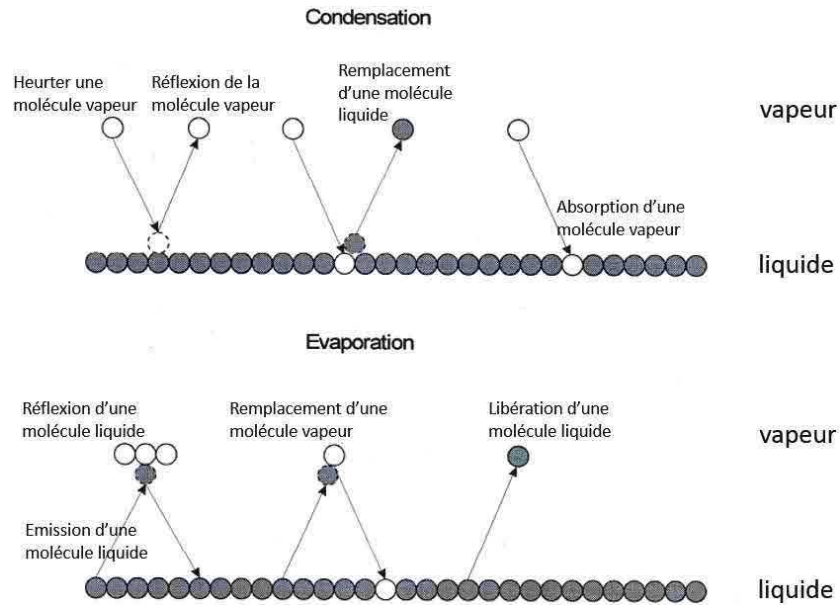


Figure 5 : Mécanisme moléculaire de la condensation et de l'évaporation à l'interface liquide-vapeur [6].

Les auteurs montrent que ce coefficient dépend bien de la pression et au contraire de la prédiction théorique les deux coefficients diminuent avec l'augmentation de la pression, cela peut être expliqué par les effets de gaz réels.

Komnos [11] montre que le coefficient de condensation dépend du volume spécifique de la vapeur :

$$K_C = 0.05 * \frac{Vv(p)}{Vv(P_0=1)}$$

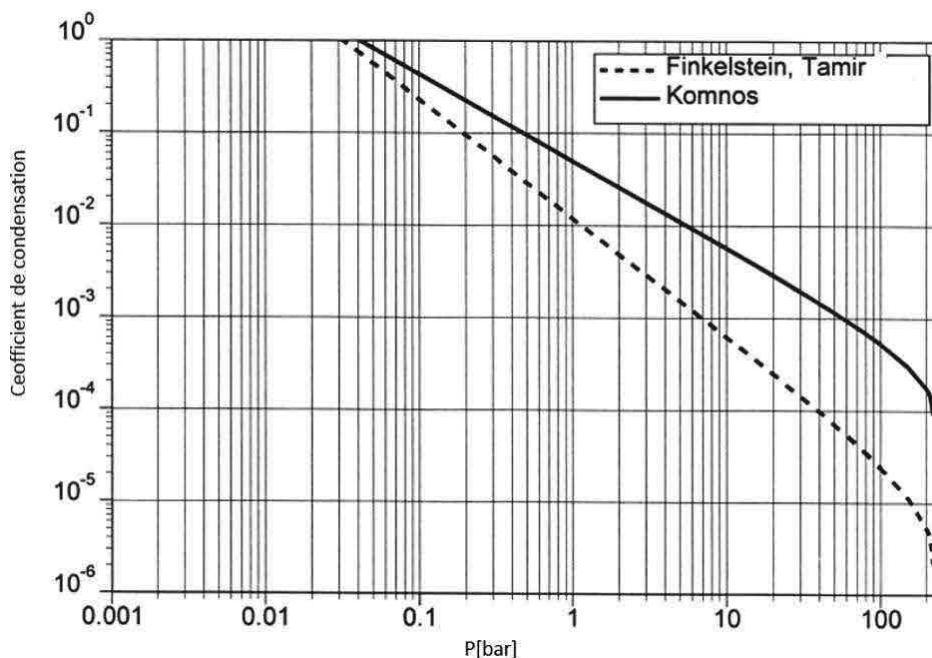


Figure 6: coefficient de condensation de l'eau à différentes pressions.

### 1.3. TRANSITION LIQUIDE-GAZ

Parmi tous les liquides moléculaires, les plus simples sont ceux formés de molécules qui sont apolaires. Ces molécules interagissent uniquement par les répulsions qui empêchent leur recouvrement, et par les attractions de London, qui sont dans ce cas la seule composante active des forces de Van der Waal.

Une approche thermodynamique est utilisée pour prédire la transition liquide-gaz. Afin d'évaluer les grandeurs physiques moyennes associées aux molécules (énergie d'interaction moyenne, énergie cinétique moyenne et entropie moyenne par molécule), un système macroscopique contenant un très grand nombre de molécules est utilisé. Ensuite, l'énergie libre du système est calculée, ainsi que ses dérivées partielles, principalement la pression et le potentiel chimique.

#### 1.3.1. Energie d'interaction par molécule

L'évaluation de l'énergie de cohésion est faite en prenant en compte des interactions de paires et la sommation des interactions d'une molécule centrale avec toutes les molécules situées à des distances comprises entre  $r$  et  $r+dr$ , dont la densité en nombre est  $\rho(r)$  :

$$U1 = \int_{r=0}^{r=\infty} U(r)\rho(r)4\pi r^2 dr$$

La densité de molécules autour de celle de référence est supposée uniforme ( $\rho(r) = \rho$ ) : c'est une hypothèse de champ moyen. Le potentiel est le potentiel de sphères dures avec attraction de London. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction d'une molécule avec toutes les autres vaut :

$$U1 = -\frac{4\pi}{3} \omega \rho (2a)^3$$

Pour calculer l'énergie potentielle totale, il faut sommer sur les  $N$  molécules :

$$UN = -\frac{N4\pi}{3 \cdot 2} \omega \rho (2a)^3 = -NA\rho \text{ Avec } A = \frac{2\pi}{3} \omega (2a)^3$$

Pour l'étude des équilibres entre liquide et gaz, il est utile d'exprimer l'énergie potentielle d'interaction par molécule,  $Um = UN/N$ , en fonction du volume  $Vm = 1/\rho$  par molécule dans le fluide :

$$Um = -\frac{A}{Vm}$$

Si les molécules sont empilées de manière dense le taux de remplissage maximal de l'espace est 0.74. Le volume par molécule vaut alors  $Vm = \left(\frac{1}{0.74}\right)\left(\frac{4\pi}{3}\right)(a^3)$  et l'énergie de cohésion est  $UN = -5.4 N \omega$ . On peut retrouver ce résultat en sommant directement les interactions

d'une molécule avec ses premiers voisins. En supposant que chaque molécule a 12 voisines (empilement cfc) on trouve :

$$UN = -\frac{N}{2} 12 U(r = 2a) = -6 N \omega$$

On conclut que pour un empilement dense  $UN/N$  vaut environ 6 fois l'énergie au contact  $\omega$ . Si les interactions attractives sont celles de London, l'énergie de paire  $\omega$  vaut  $0.5kT$  pour 2 CH<sub>2</sub> en contact. L'énergie cohésive par molécule  $UN/N$  est ainsi de l'ordre de quelques  $KT$ , ce qui peut permettre d'assurer la cohésion du liquide à température ambiante. L'existence d'un état liquide n'est donc pas impossible, mais pas non plus certaine.

### 1.3.2. Energie libre par molécule

Une description complète des états d'un fluide moléculaire suppose qu'on connaisse non seulement les interactions, mais aussi les effets de l'agitation thermique.

L'énergie cinétique moyenne par molécule est donnée par l'équipartition de l'énergie entre les trois degrés de liberté de translation :

$$Km = 3 \left( \frac{KT}{2} \right)$$

L'entropie est définie d'après le nombre d'états  $\Omega$  de l'espace des phases, accessibles pour une énergie  $E$  donnée :

$$SN = K \text{Ln } \Omega$$

Pour un gaz parfait, le nombre d'états accessibles à une molécule est proportionnel au volume  $V$ , et le nombre d'états accessibles aux  $N$  molécules est proportionnel à  $V^N$ . Si on ne s'intéresse qu'à la dépendance en  $V$ , on peut écrire l'entropie, à une constante additive près :

$$S = K \text{Ln} \left( \frac{V}{V^0} \right)^N = N K \text{Ln} \left( \frac{V}{V^0} \right)$$

Où  $V^0$  est un état de référence. L'entropie par molécule est ainsi :

$$Sm = K \text{Ln} \left( \frac{Vm}{Vm^0} \right)$$

Où  $Vm$  est le volume moyen par molécule et  $Vm^0$  le volume moyen par molécule dans l'état de référence du gaz.

Pour les fluides moléculaires que nous considérons, certaines configurations sont exclues : ce sont les configurations qui correspondent à un recouvrement des molécules. On peut en tenir compte en diminuant d'autant le volume accessible par molécule :

$$Sm = K \text{Ln} \left[ \frac{(Vm - B)}{Vm^0} \right]$$

L'expression de B dépend de la description qu'on fait des configurations exclues :

- $B = \left(\frac{4\pi}{3}\right)(2a)^3$  correspond au volume exclu par molécule en régime dilué, mais suppose que les volumes exclus par deux molécules ne se recouvrent pas.
- $B = \left(\frac{1}{0.65}\right)\left(\frac{4\pi}{3}\right)a^3$  correspond au volume par molécule dans un empilement désordonné compact : cette valeur est bien adaptée à la description d'un liquide dense.

En sommant les termes énergétiques et entropiques, nous obtenons l'énergie libre du fluide :

$$Fm = Km + Um - TSm = \frac{3}{2} KT - \frac{A}{Vm} + KT \ln \left[ \frac{(Vm^0)}{(Vm - B)} \right]$$

### 1.3.3. Equation d'état du fluide

L'équation d'état relie pression, volume et température. On l'obtient en calculant la pression comme une dérivée partielle de l'énergie libre par rapport au volume :

$$P = - \left( \frac{\partial Fm}{\partial Vm} \right)_T = - \frac{A}{Vm^2} + KT \left( \frac{1}{Vm - B} \right)$$

En introduisant le volume total, on retrouve l'équation classique de Van der Waals :

$$P = \frac{NKT}{V - NB} - \frac{N^2A}{V^2}$$

Les coefficients A et B ont une interprétation simple, puisque A est proportionnel à l'énergie potentielle d'une paire au contact et B est le volume exclu par molécule.

Le comportement du fluide est étudié, notamment sa séparation en un liquide et sa vapeur, en traçant les isothermes (courbes  $P=f(v)$  à température constante). A température élevée, la pression d'origine thermique  $P = NKT$  est dominante, et les isothermes ressemblent à celles du gaz parfait, mais décalées par le terme de volume exclu ( $P$  diverge à  $V = NB$ ). A température suffisamment basse, la pression interne  $-N^2A/V^2$  (négative, c'est-à-dire cohésive), devient forte et on obtient le comportement d'une équation cubique en  $V$ , avec trois régimes : deux régimes où la pression décroît quand on augmente le volume, et un régime où elle décroît quand on diminue le volume. Ce régime intermédiaire correspond à une instabilité du fluide : si on prépare le fluide avec un volume dans cette gamme, il se séparera immédiatement en deux phases.



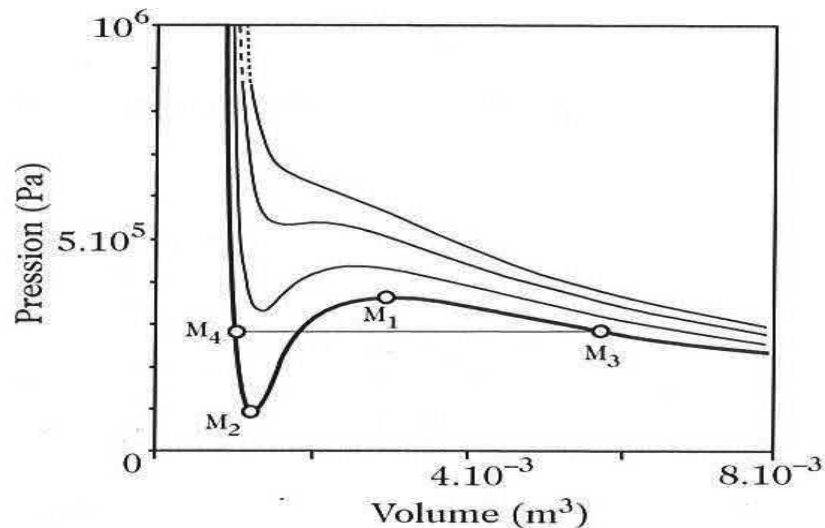


Figure 7: isothermes de Van der Waal pour un corps pur ayant un point critique proche de la température ambiante.

Le régime de faible densité ( $V$  grand) correspond à l'état gazeux : la pression thermique domine, l'entropie est grande et la cohésion est presque nulle. Lors d'une compression, cet état devient totalement instable au point M1.

Le régime de forte densité ( $V$  petit) correspond à l'état liquide : la pression est la différence de deux termes, la pression thermique d'une part, et la pression interne d'autre part. Pour le volume le plus faible représenté sur la figure, la pression interne vaut  $6,7^{10}$  et le volume est pratiquement égal au volume des molécules (NB). L'expansion maximale que le liquide supporte est atteinte au point M2, où la pression interne ne vaut plus que le  $37^{10}$ . Au-delà de ce point, la pression interne du liquide devient trop faible pour équilibrer sa pression thermique, et il devient instable.

Dans les expériences usuelles, on n'arrive pas à conserver le liquide jusqu'au point M2 : à partir du point M4, le liquide se transforme en un gaz correspondant au point M3. En effet, l'enthalpie libre du gaz varie plus vite avec la pression que celle du liquide, donc elle devient plus élevée pour les pressions plus basses. Le liquide est donc métastable entre M4 et M2, tout comme la vapeur est métastable (sursaturée) entre M3 et M1.

#### 1.3.4. Coexistence liquide-gaz

La coexistence du liquide et du gaz ne se produit que pour une seule pression, à température fixée, ou pour une seule température, à pression fixée. En effet, la coexistence a lieu lorsque les enthalpies libres par molécule dans le liquide et dans la vapeur sont égales (sinon, en transférant  $N$  molécules d'une phase à l'autre, on abaisserait l'enthalpie libre du système). Pour déterminer ces conditions de coexistence, on doit donc calculer, dans le liquide et dans le gaz, l'enthalpie libre par molécule (qui est aussi le potentiel chimique) :

$$Gm = Fm + PVm$$

La condition d'équilibre est :

$$(Gm)^{liq} = (Gm)^{gaz}$$

En utilisant l'énergie libre, on obtient une relation entre P et T :

$$P[(Vm)^{gaz} - (Vm)^{liq}] + A \left[ \left( \frac{1}{Vm} \right)^{liq} - \left( \frac{1}{Vm} \right)^{gaz} \right] = KTLn \left[ \frac{(Vm)^{gaz} - B}{(Vm)^{liq} - B} \right]$$

Pour estimer les valeurs des volumes qui dépendent de P et T, des approximations sont faites. D'une part, le gaz est peu dense, proche d'un gaz parfait, donc  $P(Vm)^{gaz} \sim KT$ . D'autre part, le liquide est beaucoup plus dense : nous pouvons donc négliger  $(Vm)^{liq}$  par rapport à  $(Vm)^{gaz}$ , et  $\left(\frac{1}{Vm}\right)^{gaz}$  par rapport à  $\left(\frac{1}{Vm}\right)^{liq}$ . Enfin,  $(Vm)^{liq}$  est proche du volume exclu B, et A est proche de  $4wB$ . Avec ces simplifications :

$$KT = \frac{4w}{\left[ Ln \left( \frac{(Vm)^{gaz}}{(Vm)^{liq} - B} \right) - 1 \right]}$$

Pour un liquide dense, le volume du liquide est supérieur de 10% à son volume exclu. D'autre part, le volume d'une mole de gaz est de l'ordre de  $22400 \text{ cm}^3$  à  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ atm}$ . Le volume d'une mole de liquide est, pour des petites molécules, de l'ordre de  $20 \text{ cm}^3$ . Ces estimations donnent pour la température de coexistence  $T_b$  qui correspond à la pression atmosphérique :  $KT_b = 0.5w$

Pour des groupes  $CH_2$ , ou pour des atomes d'argon, l'énergie de paires au contact  $w$  vaut approximativement  $0.5KT$ , où  $T$  est la température ambiante. L'estimation faite par l'équation donne alors des températures d'ébullition de l'ordre de 70 K, proches des températures effectivement mesurées pour le méthane (112K) et pour l'argon (87K).

Donc la transition liquide-gaz est déterminée par la compétition entre la perte d'énergie de cohésion due à la séparation des molécules, et leur gain d'entropie dû à l'accroissement du volume qui leur est accessible [12].

## 1.4.GENERALITE SUR LES COLLOIDES ET LES TENSIOACTIFS

### 1.4.1. Définition de l'état colloïdal

Les systèmes colloïdaux peuvent être définis comme des systèmes contenant au minimum deux composants :

- Un milieu dispersant
- Une phase dispersée

Il y a de nombreuses années, la science des colloïdes s'intéressait à la description du comportement de très petites particules. La définition classique d'un système colloïdal correspond à une phase dispersée dont le diamètre des particules est compris entre 1nm et 1 $\mu$ m. Des particules plus petites que 1 $\mu$ m n'existent pas comme phase discrète ou séparée, et les systèmes où elles existent ne peuvent être considérés comme hétérogènes. Cette définition dépend en fait du pouvoir de résolution du microscope optique et du diamètre des pores d'un papier filtre. Le terme colloïde est utilisé pour la matière très finement divisée et pour les très grosses molécules.

Quand un solide est divisé en morceaux de plus en plus petits, la surface totale augmente lorsque le diamètre de la particule diminue. Les lois définissant le comportement de la matière dans son état ou dans sa masse peuvent être appliquées à l'état colloïdal. Les deux phénomènes importants qui différentient le comportement de petites particules d'autres particules non colloïdales sont :

- La dispersion du matériau
- Les réactions chimiques à la surface des colloïdes

La Physico-chimie colloïdale traite de ces deux phénomènes. Elle traite également des méthodes de préparation et de la stabilité des systèmes colloïdaux.

Il faut néanmoins se rendre à l'évidence que les limites de la classification ne sont pas rigides. La limite supérieure définie précédemment est un peu ambiguë. La taille de 1 $\mu$ m a été définie pour des particules sphériques et si le rapport surface/volume est supérieur à celui d'une particule sphérique ou encore si l'activité chimique de la surface de la particule est très grande, alors des particules dont le diamètre est supérieur au micron peuvent se comporter comme des particules colloïdales. Ainsi, peut-on considérer les particules argileuses comme colloïdales avec un diamètre voisin de 2 $\mu$ m.

Les systèmes colloïdaux se caractérisent par des réactions rapides d'adsorption, d'échange d'ions et de dispersion. Ces réactions peuvent être facilement étudiées en laboratoire. Les

mêmes réactions existent avec les grosses particules, mais l'étendue et la vitesse sont faibles, de sorte qu'on ne peut pas les suivre expérimentalement.

Les facteurs qui contribuent à la formation d'un système colloïdal sont principalement :

- La taille de la particule
- La forme et la flexibilité de la particule
- Les propriétés de surface (électriques comprises)
- Les interactions particule-particule
- Les interactions particule solvant

### **1.4.2. Classification des systèmes colloïdaux**

Les systèmes colloïdaux peuvent être classés en trois groupes :

- Les dispersions colloïdales
- Les solutions vraies de matériaux macromoléculaires
- Les associations colloïdales (électrolytes colloïdaux)

#### **1.4.2.1. Dispersion**

Les particules dans la dispersion colloïdale sont suffisamment grandes pour qu'il existe une surface de séparation nette entre les particules et le milieu dans lequel elles sont dispersées. On se trouve donc en présence de système à deux phases. On distingue entre la phase dispersée (particules) et le milieu dispersant.

Le caractère essentiel et commun de toutes les dispersions colloïdales est leur grand rapport surface/volume des particules dispersées. A l'interface entre la phase dispersée et le milieu dispersant apparaissent des propriétés telles que l'adsorption ou des effets de double couche électrique qui jouent un rôle important dans les propriétés physiques du système dans son ensemble. C'est pour cette raison que la chimie de surface est intimement liée à la chimie colloïdale.

La comparaison de la stabilité et de la structure particulaire des suspensions colloïdales montre que ces substances peuvent être séparées en deux groupes, les systèmes ou colloïdes lyophiles (stables) et les colloïdes lyophobes (métastable).

#### **1.4.2.2. Les dispersions de colloïdes lyophiles**

Elles se forment quand des macromolécules se dissolvent dans des solvants convenables ou quand de petites molécules dissoutes s'associent spontanément pour former des micelles. L'énergie libre du système décroît au cours de la dissolution et le système formé est thermodynamiquement stable.

### 1.4.2.3. Les colloïdes lyophobes

Ils présentent la propriété caractéristique d'une interface « vrai » avec une tension de surface  $\sigma$  bien définie qui s'établit entre les particules, gouttelettes ou bulles et le milieu dispersant. L'énergie libre du système dépendra de la surface spécifique de la substance constituant la particule.

### 1.4.2.4. Mouvement des particules dans un milieu liquide

L'agitation thermique et le champ de gravitation de la terre sont à l'origine du déplacement des particules dispersées dans un milieu aqueux.

L'agitation thermique est visible à l'échelle macroscopique par les différentes formes de diffusion ou d'osmose. Le champ de force de la terre (gravité) introduit la force de sédimentation.

### 1.4.2.5. Vitesse de sédimentation

Considérons la sédimentation d'une particule non chargée de masse  $m$ , de volume spécifique  $V$  dans un liquide de masse volumique  $\rho$ . La force de sédimentation de la particule qui est indépendante de la forme ou de degré de solvation de la particule est égale à :

$$f = m(1 - V\rho)g$$

Où  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

Le facteur  $(1 - V\rho)$  traduit la flottabilité dans le liquide. Le liquide s'oppose au mouvement de la particule et cette résistance augmente avec la vitesse. En admettant que la vitesse de chute n'est pas trop grande (ce qui est le cas pour les particules colloïdales) la résistance du liquide est, en première approximation, proportionnelle à la vitesse de sédimentation.

Dans un temps très court, une vitesse instantanée  $dx/dt$  est atteinte, quand la force de sédimentation et la résistance du liquide sont égales.

$$m(1 - V\rho)g = F \frac{dx}{dt}$$

Avec  $F$  le coefficient de friction de la particule dans le milieu pour des particules sphériques, ce coefficient est donné par la loi de Stokes :

$$F = 6\pi\eta a$$

Où  $\eta$  est la viscosité du milieu et  $a$  le rayon de la particule.

Par conséquent, si  $\rho_2$  est la densité de la particule sphérique alors  $\rho_2 = 1/V$ , et :

$$\frac{4}{3}\pi a^3(\rho_2 - \rho)g = 6\pi\eta a \frac{dx}{dt}$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2a^2(\rho_2 - \rho)g}{9\eta}$$

### 1.4.2.6. Phénomène de diffusion

La diffusion est la tendance des molécules à migrer d'une région à forte concentration vers une région à faible concentration ; c'est une conséquence directe du mouvement brownien.

La première loi de diffusion de Fick montre que la masse  $dm$  de substance qui diffuse dans la direction  $x$  dans un temps  $dt$  à travers une section est proportionnelle à  $dC/dx$  :

$$dm = -DA \frac{dC}{dx} dt$$

Où  $C$  : la concentration des particules au point considéré.

La vitesse de variation de la concentration à n'importe quel point est donnée par une expression équivalente (la deuxième loi de Fick) :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

Le facteur de proportionnalité  $D$  est appelé coefficient de diffusion. Ce n'est pas réellement une constante car il dépend de la concentration.

Ce concept est détaillé dans la section 7.

### 1.4.3. Définition des tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de surface active agents) ont, du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales...

Le terme de composés amphiphiles s'applique aux molécules comportant deux parties de polarités différentes. Un tensioactif est toujours amphiphile ; par contre, un composé amphiphile n'est pas forcément tensioactif.

#### 1.4.3.1. Structures chimiques et différentes classes de tensioactifs

Les molécules tensioactives comportent deux parties de polarités différentes.

- Une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (solubles dans l'huile).
- Une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau (solubles dans l'eau).

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ou aromatiques ou encore alkyl aromatiques.

Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques. Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés.

On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques) et les non ioniques.

- Les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse. Ce sont les agents les plus utilisés industriellement.
- Les tensioactifs cationiques comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire.
- Les tensioactifs zwitterioniques comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ionique.
- Les tensioactifs non ioniques, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels : polyéthers ou polyols.

La majeure partie des tensioactifs commerciaux comportent des chaînes hydrocarbonées linéaires afin d'assurer leur biodégradabilité. Le nombre d'atomes de carbone est le plus souvent compris 10 et 16 puisque ces longueurs de chaînes conduisent généralement à de bonnes propriétés de détergence, d'adsorption, de mouillage et d'émulsification.

#### **1.4.4. Concepts de base et propriétés des composés tensioactifs**

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces
- L'auto-agrégation

##### **1.4.4.1. Adsorption aux interfaces**

Les molécules de tensioactifs comportent une partie hydrophile et une partie lipophile et ont une tendance à s'orienter, à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieure de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide, qu'aux interfaces liquide-gaz. La diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès

superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante.

L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes qui suivent :

- La dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est réduite. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide, aux dispersions solide-liquide, qu'aux dispersions air-liquide.
- Le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile.

#### **1.4.4.2. Auto-agrégation ou micellisation**

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactifs en excès s'auto associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau. La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouche, etc.) est fonction de la nature du tensioactif et de sa concentration.

Cette propriété de micellisation des tensioactifs est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées.

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles par rapport aux tensioactifs ioniques.

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC).

### **1.5.LA STABILISATION-DESTABILISATION DES LATEX**

La formation d'un film à partir d'un colloïde polymère a été étudiée pendant plus de 80 ans [13] [14]. Parallèlement au développement des nanotechnologies, la distribution contrôlée des particules colloïdales a été largement étudiée [15]. L'ensemble ordonné de particules, créé par le transport de particules convectives pendant le séchage et des forces capillaires [16], a des applications potentielles dans les dispositifs optiques et le stockage de données. Même des dispositifs semi-conducteurs structurés, tels que des points quantiques, ont été déposés par l'intermédiaire de la voie colloïdale [17].



Les formulations des films à l'eau sont faites à partir de latex. Ces dispersions colloïdales de particules de polymère sont stabilisées par voie électrostatique et/ou stérique. Par évaporation de l'eau, les particules se concentrent, le système se déstabilise.

La formation d'un film sec issu d'un latex est basée sur l'évaporation d'une dispersion ou d'une émulsion colloïdale de polymère. Par l'existence d'interface solide/liquide ou liquide/liquide, les dispersions ne sont pas stables. Tous les procédés impliquant une diminution des énergies libres de ces interfaces, sont favorables au système. Ils peuvent être réversibles (la floculation) ou irréversibles (la coagulation).

Dans le processus de stabilisation-déstabilisation, plusieurs aspects sont à considérer : les interactions particules-particules, les mécanismes mis en œuvre afin de stabiliser une dispersion colloïdale...

### **1.5.1. Interactions particules-particules**

Les interactions particules-particules sont de plusieurs types : forces d'attraction à courte portée de Van-der-Waals, forces de déplétion et interaction hydrophobes.

Les forces attractives de Van-der-Waals correspondent aux interactions de type dipôle-dipôle : interactions de Keesom, Debye, London.

La force de déplétion est due à la présence, autour des particules, de régions appauvries en espèces hydrosolubles ajoutées lors de la formulation.

La plupart de latex sont susceptibles de se coller par des interactions hydrophobes si elles arrivent en contact. Lorsque deux particules se rapprochent, l'eau structurée qui les sépare est expulsée, et l'aire interfaciale entre l'eau et les particules hydrophobes diminue. L'énergie libre du système diminue et favorise ainsi la cohésion des particules.

Les forces répulsives de type interactions électrostatiques et stériques. Les interactions électrostatiques sont liées à la présence de charges de même signe à la surface des particules. Elles augmentent quand la distance séparant les particules diminue.

### **1.5.2. Mécanismes de stabilisation des systèmes colloïdaux**

En réalité, on ne parle pas de stabilité colloïdale mais d'un état métastable. Cet état correspond à une stabilité cinétique et non à une stabilité thermodynamique. Le système ne se modifie qu'au bout d'un certain temps qui peut être long, ni l'agitation thermique, ni les contraintes appliquées ne le modifieront. On s'intéresse alors à la barrière énergétique correspondant à l'état métastable de la dispersion. Cette barrière est créée par deux mécanismes de stabilisations stérique et électrostatique.

### 1.5.2.1. La stabilisation stérique ou entropique

La stabilisation stérique se fait par adsorption de polymères à la surface des particules de latex. Lorsque deux particules se rapprochent, les chaînes greffées à leur surface vont augmenter la concentration locale en chaînes de polymère entre particules et conduire à une forte pression osmotique. Si les chaînes greffées des deux particules venaient à s'interpénétrer, elles perdraient en degré de liberté (diminution de l'entropie) par restriction de volume et interaction.

Pour compenser ces deux effets, les molécules bougent afin d'acquérir plus de degré de liberté et diminuer la pression osmotique. La présence des chaînes de polymères crée ainsi une barrière d'énergie suffisante à l'approche des particules.

### 1.5.2.2. La stabilisation électrostatique

Les particules colloïdales portent souvent des charges électriques ce qui les fait s'attirer ou se repousser par interactions électrostatiques. Ces charges peuvent provenir des groupements ionisables des chaînes de polymère formant les particules et des tensio-actifs permettant de stabiliser le latex. Les charges contenues dans la phase continue affectent aussi cette interaction. L'interaction électrostatique entre deux particules chargées s'exprime par la loi de Coulomb, elle est proportionnelle au produit des charges des deux particules et inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux particules.

La théorie de Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (DLVO) résume de manière simplifiée la stabilisation électrostatique des particules de latex. Dans cette théorie, les particules colloïdales possèdent toutes des charges à leur surface. La stabilité de la dispersion dépend alors de la compétition entre les forces attractives de Van-der-Waals et les forces répulsives des interactions électrostatiques.

Dans la théorie de DLVO, le potentiel d'interaction  $V$  entre deux particules s'exprime comme la somme des potentiels d'interaction de Van-der-Waals  $V_A$  et électrostatique  $V_R$ . Il dépend entre autres du rayon des particules, de la distance entre particule  $r$ , du potentiel Zeta et de la longueur de Debye  $k^{-1}$ .

Le potentiel Zeta représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent et qui forment une double couche électronique. Ce potentiel est déterminé par mesure de la mobilité électrophorétique.

La longueur de Debye est la distance sur laquelle les ions présents en solution font écran aux parois chargées de particules. La longueur de Debye caractérise l'épaisseur de la double couche électronique. Elle est modifiable par ajout d'électrolyte dans le latex. Il est d'ailleurs possible

de calculer une concentration critique de coagulation dépendante de la concentration en électrolyte.

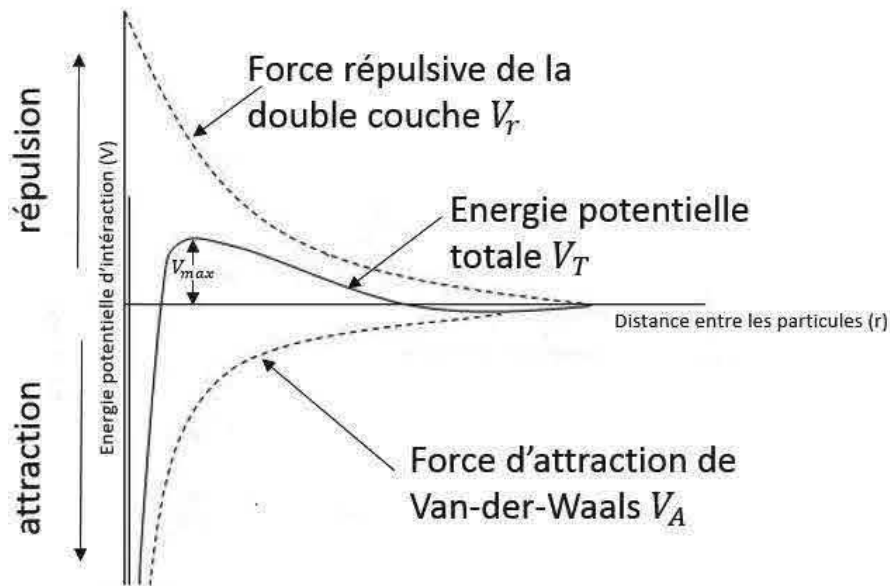


Figure 8 : Le potentiel d'interaction entre deux surfaces planes selon la théorie de DLVO [18].

## 1.6. SECHAGE DES DISPERSIONS COLLOÏDALES-LATEX

La formation de film de latex a été décrite comme un mécanisme de trois étapes processus consistant en: 1) L'évaporation à partir d'une dispersion de fluide initiale conduisant à la concentration de particules jusqu'à ce qu'elles forment un ensemble étroitement emballé. 2) Une évaporation supplémentaire avec déformation des particules éliminant les vides, bien que les particules d'origine restent distinctes. 3) Diffusion du polymère à travers l'interface entre particules résultant en une structure avec intégrité mécanique alors que les particules individuelles ne sont plus distinguables [2]. Lors de la formation du film à des températures supérieures à la température minimale de formation du film, un latex sans pigment devient transparent [19]. L'aspect visuel est une forte fonction de la taille des particules et de l'emballage des particules [20].

Comme on l'a souvent souligné dans la littérature, la formation du film se déroule habituellement d'une manière spatiale hétérogène [21]. L'hétérogénéité se produit à la fois dans le plan du film [22] [23] et perpendiculairement au substrat. Dans ce contexte, l'existence d'un front de séchage [22]. Winnik et Feng ont proposé un procédé de séchage dans lequel le flux latéral de fluide dû à l'évaporation à partir d'un bord sec propage une telle région dans la dispersion restante [24]. Le séchage des films planaires [24] et des gouttes convexes [25] [26] formés à partir des colloïdes à base aqueuse a été observée d'avoir lieu à partir des bords minces.

Le séchage des latex donne lieu à des phénomènes interdépendants d'une extrême complexité tels que la diffusion, la convection des particules, la déformation. Une des causes majeures de la complexité provient du caractère essentiellement hétérogène du séchage, se traduisant par des différences de concentration en eau très marquées selon la position dans le film et par l'apparition de fronts de séchage. On peut distinguer trois modes principaux de séchage des latex [27]. Ces modes peuvent s'observer successivement ou simultanément sur le même système. Ce sont le séchage homogène, le séchage vertical et le séchage horizontal, illustrés par la figure ci-dessous :

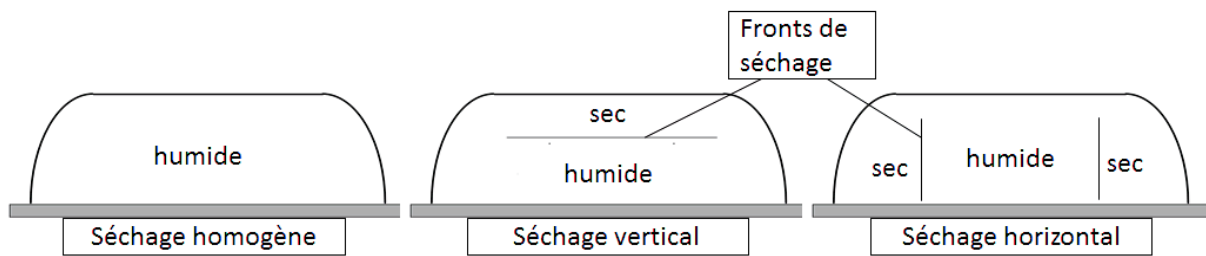


Figure 9: les trois modes de séchage de latex.

### 1.6.1. Le séchage homogène

Ce type de séchage implique une répartition uniforme de l'eau dans le film du latex. Tous les systèmes tendent à avoir un séchage homogène par compensation de leur hétérogénéité de concentration. Cependant lorsque la vitesse d'évaporation de l'eau est trop élevée, le système n'a plus le temps de s'équilibrer et les hétérogénéités se maintiennent et s'amplifient. C'est pourquoi le séchage homogène s'observe au début du procédé lorsque la concentration du latex et la vitesse d'évaporation sont faibles. Pour évaluer la tendance du système au séchage homogène, on utilise le nombre de Biot  $Bi$ . Celui-ci est défini comme le rapport de la résistance au transport de matière à l'extérieure et à l'intérieure du film [28] [29], ici la diffusion de l'eau dans le film et dans l'air au-dessus de lui. Quand le séchage est homogène, c'est-à-dire la diffusion de la vapeur dans l'air est l'étape lente, le nombre de Biot est supérieur à 1. Quand le séchage est très hétérogène, le nombre de Biot est inférieur à 1.

### 1.6.2. Le séchage vertical

Le séchage vertical se caractérise par une hétérogénéité dans la répartition de l'eau au sein du film, de manière à ce que la partie du film en contact avec l'air soit plus sèche que la partie du film en contact avec le substrat. Ce type de séchage se caractérise par un front de séchage qui se propage parallèlement à la surface, en direction du substrat résultant d'un gradient de concentration en eau. Une conséquence importante de ce séchage est le transport d'espèces

hydrophiles (tensio-actifs, ions, polymères hydrosolubles...) vers le substrat, fragilisant les propriétés d'adhésion du film [30] [31].

En réalité trois cas de séchage ont été trouvés dans la littérature [2] [32] [33]. Dans le cas A, la distribution des particules reste uniforme et la vitesse d'évaporation de l'eau est constante. C'est le séchage uniforme dans la direction verticale. Dans le cas B, une accumulation des particules rigides à l'interface modifie très faiblement le coefficient de transfert de masse global  $k_m$  et la vitesse d'évaporation de l'eau reste inchangée. Dans le cas C, les particules sont molles, elles se déforment et coalescent à l'interface liquide/air et forment ce que l'on appelle une peau. L'élimination de l'eau devient plus difficile, elle requiert une diffusion à travers un milieu plutôt hydrophobe. Le coefficient de transfert de masse augmente et la vitesse d'évaporation diminue de manière significative.

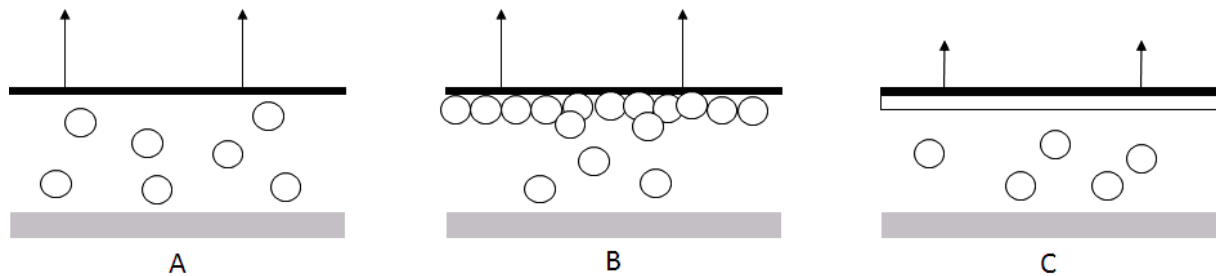


Figure 10: Le séchage vertical selon Croll [23] pour le cas A et B, et par Vanderhoff [33] pour le cas C.

Dans le séchage vertical, le paramètre important est donc l'accumulation ou la non accumulation des particules à l'interface film-air. Cette accumulation est évaluée grâce au nombre adimensionnel de PECLET  $Pe$  habituellement utilisé dans l'étude des phénomènes de transport de matière ou de chaleur [27]. Ce nombre est défini comme le rapport de l'importance des mécanismes de convection et de diffusion : ici, mécanisme de convection, engendré par l'évaporation de l'eau, qui provoque une accumulation des particules à la surface et mécanisme de diffusion des particules dans le film, qui tend à homogénéiser la distribution des particules [34]. Routh et Russel [35], ont utilisé le nombre de Peclet dans les modèles de séchage des colloïdes sous la forme :

$$Pe = \frac{\text{convection}}{\text{diffusion}} = \frac{HE}{D_0}$$

Avec  $H$  l'épaisseur du film,  $E$  la vitesse d'évaporation (m/s) , représentant la vitesse de déplacement de la surface du film vers le substrat lors du séchage,  $D_0$  le coefficient de diffusion d'une particule.

Lorsque  $Pe > 1$ , il y a accumulation des particules à l'interface tandis que si  $Pe < 1$ , les particules sont dispersées de manière uniforme. La vitesse d'évaporation de l'eau diminuera lorsque

$Pe > 1$  en présence de particules déformables. Il faut tenir compte également des interactions entre particules, un potentiel très répulsif et un excès de tensio-actifs non ioniques contrarient évidemment l'agrégation en surface, ce qui conduit à une distribution plus homogène des particules dans l'eau [27]. Des données expérimentales récentes [36] montrent que le gradient de concentration en eau dans la direction verticale est proportionnel à  $Pe^{0,8}$ . En utilisant une approche de simulation combinant automates cellulaires et différences finies, Gromer et al ont trouvé  $Pe^{0,95}$  [37].

Deegan et al [3] négligent la diffusion des particules, mais ils ont remarqué que si la taille des particules est faible, les courants diffusifs seront comparables au flux advectif.

Un gradient de concentration des particules est établi. Suivant la loi de Fick, un flux vers l'intérieur du système (goutte à goutte, film ...) est créé par la diffusion de particules coopérative. Ce flux tend à homogénéiser la concentration dans la masse. Au moins deux écoulements opposés peuvent se produire dans un système colloïdal soumis à l'évaporation et épinglés. La concurrence entre les flux convectifs et diffusifs pourrait dicter la forme finale du système [38] [39] ou bien la disparition du film si la majorité des particules diffuse loin de la ligne de contact [40].

Pour les suspensions concentrées, nous considérons le coefficient de diffusion coopératif au lieu du coefficient de diffusion unique. Plusieurs interactions doivent être étudiées à des concentrations élevées pour décrire correctement le comportement du coefficient de diffusion. Dans des suspensions fortement chargées et à de faibles concentrations, les interactions hydrodynamiques peuvent même améliorer la diffusion [41]. La répulsion entre les particules conduit à une diffusion collective plus forte [42] [43]. Le coefficient de diffusion collectif diverge autour de l' "empilement aléatoire " où les particules ont encore une perméabilité finie due à la divergence de la pression osmotique [44] [45].

Les interactions électrostatiques interparticule et substrat-particule peuvent modifier le motif dépôt [46] [47] [48]. Récemment, plusieurs études expérimentales ont souligné le rôle de la charge électrique des particules colloïdales dans la solidification des suspensions tenant compte de la diffusion collective [49] [50]. La transition entre les structures de nanoparticules de silice chargées formées en faisant varier la pression environnementale des gouttes d'évaporation [51], pourrait également révéler la concurrence entre les flux convectifs et diffusifs.

### 1.6.3. Le séchage horizontal

Le séchage horizontal s'observe visuellement par la propagation horizontale de fronts de séchage de forme complexe. Le phénomène est décrit par Hwa [52], avec une zone périphérique

transparente et sèche, une zone centrale turbide, concentrée en eau et une zone intermédiaire de particules floculées sous forme de gel.

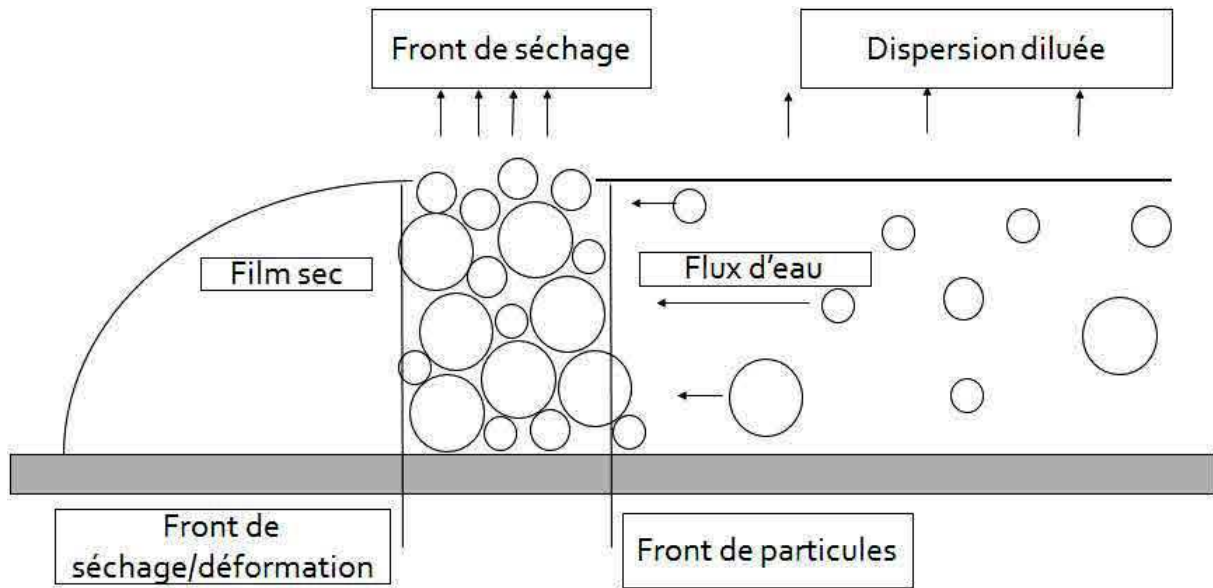


Figure 11: Schéma du séchage horizontal des latex.

Ce séchage est caractérisé par des fronts de séchage perpendiculaires à la surface qui combinent un front de particules du côté turbide (empilement compact de particules par agrégation) et un deuxième front du côté sec. Ce deuxième front est nommé front de séchage pour des particules rigides car il correspond à l'entrée de l'air dans le film. Pour des particules déformables, il est nommé front de déformation car il correspond à la disparition des espaces entre les particules. Le déplacement de ces fronts se fait le plus souvent du bord vers le centre du film. Deux explications sont à l'origine de ce déplacement :

- Apparition d'une zone plus concentrée en particules au bord :

Pendant le séchage de latex déposé sur un substrat horizontal, la concentration en particules va augmenter plus rapidement au bord qu'au centre du film et les particules s'y empileront de manière compacte plus vite. L'apparition de cette zone plus concentrée en particules au bord s'explique par :

La présence d'une sous-épaisseur au bord du film, créée par l'angle de contact formé entre le latex et le substrat. Pendant le séchage la concentration en particules va ainsi augmenter plus rapidement au bord qu'elle n'augmentera au centre du film.

Le fait que le séchage d'un liquide pur est intrinsèquement plus rapide au bord d'une goutte qu'au centre. En effet, le nombre de molécules d'eau quittant le liquide par unité d'aire et de temps est plus élevé qu'au centre du film car la surface tronquée du bord limite les recaptures possibles des molécules de gaz par l'eau [3].

Dans leurs modèles, Routh et Russel [22] [53], ont imaginé un processus dans lequel la tension de surface va contribuer à la diminution de l'épaisseur du film au bord en créant un courant d'eau de ce bord vers le centre. Ils introduisent d'ailleurs une longueur caractéristique, la longueur capillaire, qui représente la distance sur laquelle la tension de surface crée ce courant. La vitesse d'évaporation est supposée constante dans tout le film et, lorsque le bord du film diminue en épaisseur, les particules vont s'y compacter plus rapidement qu'au centre. Le processus proposé par Routh et Russel a été validé expérimentalement par Salamanca et al [21].

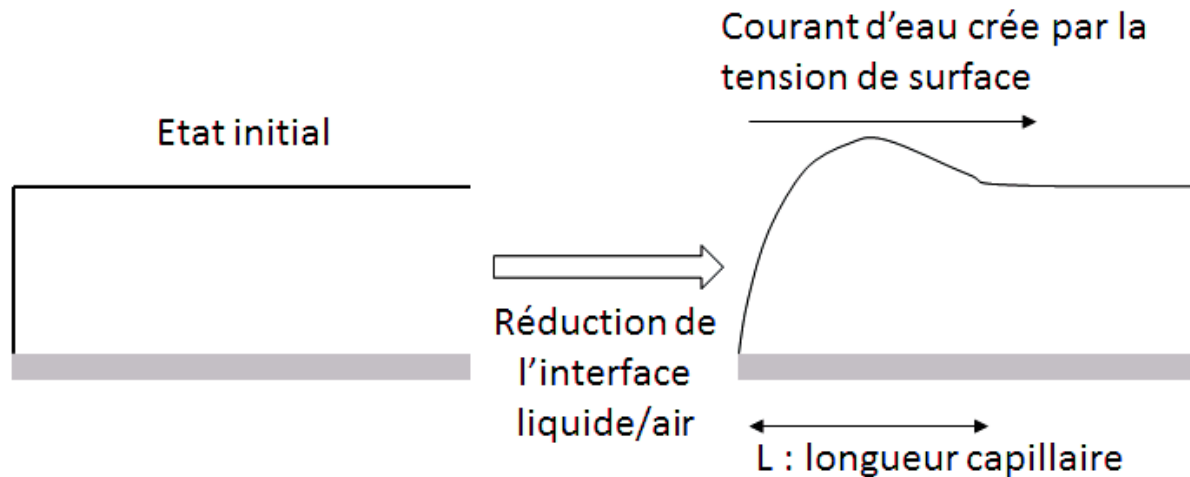


Figure 12: l'effet de la tension de surface sur le profil proposé par Routh et Russel [26].

- Pompage de l'eau par la zone gel (particules empilées de manière compact) :

Winnik et Feng [24], ont proposé en 1996 l'idée que l'eau continue à s'évaporer de la zone gel, formée par l'empilement compact des particules. La vitesse d'évaporation de la zone gel est identique à celle de l'eau pure quand les particules ne sont pas déformées. On parle de pompage d'eau par la zone gel. Ce pompage entraîne les particules du centre vers le bord et fait progresser les fronts du bord vers le centre. Il y a deux explications à ce phénomène de pompage :

La première explication repose sur les différences de pressions en eau qui existent dans le film. La pression osmotique favorise le déplacement de l'eau de zones diluées en particules vers les zones concentrées en particules. La pression capillaire, qui correspond à la différence de pression de part et d'autre des ménisques formés à l'interface entre l'air et l'eau dans la zone gel, entraîne l'eau vers cette interface. La loi de Laplace Young relie la pression capillaire à la courbure locale de l'interface et à la tension de surface de l'eau. La loi de Darcy, qui exprime le débit d'un fluide incompressible dans un milieu poreux, indique que la vitesse d'écoulement de l'eau dans la zone gel poreuse est fonction du gradient de pression de l'eau dans cette zone. Ce gradient de pression résulte de l'augmentation de tortuosité avec l'épaisseur de la zone gel : l'eau a de plus en plus de mal à se frayer un chemin à travers les particules empilées.



La deuxième explication est de nature géométrique, elle a été donnée par Deegan et al [3] lors de l'étude du séchage d'une goutte de café. Une goutte cherche à maintenir une forme sphérique et son angle de contact d'équilibre avec le substrat. Idéalement, le séchage provoque un recul de la ligne triple mais lorsqu'elle demeure ancrée à sa position initiale, le maintien de la forme sphérique impose un mouvement d'eau du centre vers la périphérie [54].

Le séchage a été modélisé par Routh et Russel pour les particules rigides [22]. Dans leurs modèles, ils considèrent que lorsque le gradient de pression de l'eau dans la zone gel (loi de Darcy)  $\Delta P$  atteint la pression capillaire maximale  $P_{max}$  supportable par le lit de particules, l'air commence à rentrer dans le film. En effet, la pression est alors insuffisante pour amener l'eau au bord du film. Ils introduisent un nombre adimensionné, la pression capillaire réduite  $P_{cap}$  qui s'exprime par :

$$P_{cap} = \frac{P_{max}}{\Delta P}$$

$$P_{max} = \frac{10\gamma}{R}$$

Avec  $\gamma$  la tension de surface de l'eau et  $R$  le rayon des particules.

Lorsque  $P_{cap}$  est inférieure à 1, un front de séchage apparaît et les particules deviennent sèches. Par contre lorsque  $P_{cap}$  est supérieure à 1, le latex reste humide aux bords et ce jusqu'à la fin du séchage.

Routh et Russel ont ensuite modifié ce modèle pour prendre en compte la déformabilité des particules [53].

Il est intéressant de mentionner que les fronts de séchage horizontaux ne se propagent pas toujours du bord vers le centre du film ; lorsqu'il y a une sous-épaisseur au centre du film, comme cela est montré dans la figure, les fronts vont se propager du centre vers le bord pour les mêmes raisons que précédemment.

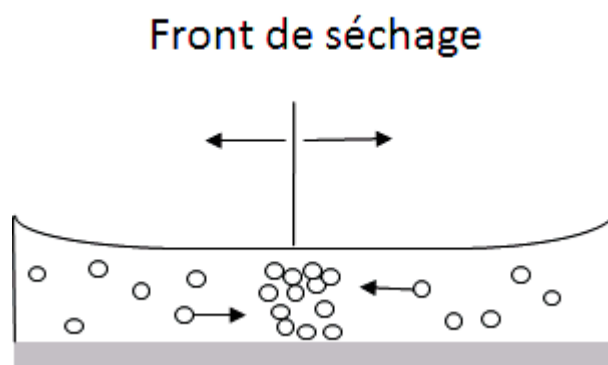


Figure 13: Déplacement des fronts horizontaux du centre vers le bord.

Harris et al [55] ont pu montrer qu'en contrôlant le déplacement des fronts de séchage par un procédé de lithographie ils peuvent former des motifs dans le film sec.

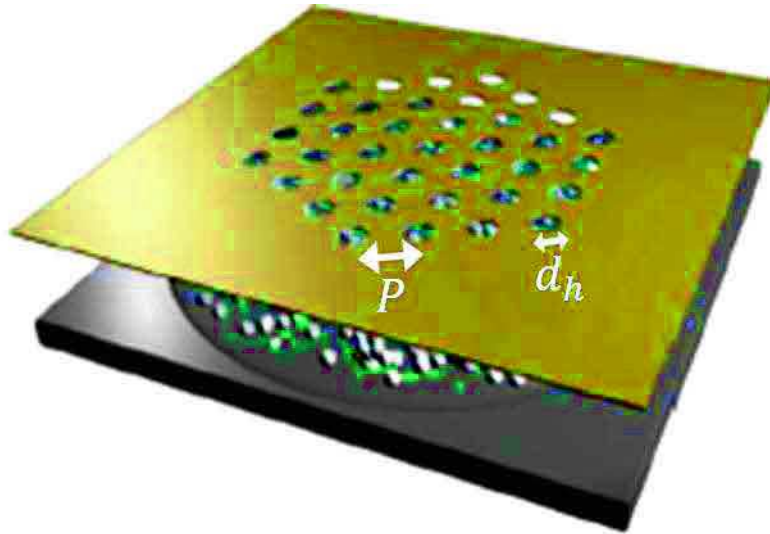


Figure 14: Représentation schématique du procédé d'évaporation par lithographie.

Il faut noter que, étonnamment, à côté de nombreux travaux expérimentaux et théoriques, la simulation a été à peine explorée. En effet, si de nombreuses simulations concernant certains aspects de la formation d'un film de latex tels que l'agrégation de tensioactifs et l'adsorption sur des particules de polymère [56], les interactions entre les particules colloïdales [57] et l'agrégation des particules [58] l'auto-assemblage des nanoparticules lors du séchage [59], et le séchage des gouttelettes [60], peuvent être trouvés, alors seulement quelques-uns traitent avec le processus en trois étapes. La plupart des simulations existantes sont basées sur des simulations Monte Carlo [61], ou la dynamique brownienne étroitement liée [62] et essayent de calculer la distribution de particules en fonction des taux de séchage. L'approche de simulation proposée dans cette thèse est radicalement différente. Il s'agit d'une route discrète de gauche à droite inspirée par des automates cellulaires [63].

## 1.7. LE PHÉNOMÈNE D'OSMOSE

Le phénomène a été observé initialement par Abbé Nollet en 1748 et puis par Dutrochet en 1827. Dutrochet a considéré la pression osmotique comme une pression hydrostatique. En 1877 Pfeffer a réalisé les recherches classiques concernant la pression osmotique. Il a mis des membranes de ferrocyanure de cuivre sur les parois d'un vase poreux auquel un tube de verre est attaché verticalement et dans lequel une solution diluée de sucre de canne est placée. Le vase a été placé dans l'eau. L'eau commence à entrer à partir des parois et la solution sucrée commence à monter dans le tube. Un tube en U, plein de mercure est connecté au vase. On a remarqué que l'eau entre dans le tube et soutient le mercure pour conserver une hauteur

importante. Pfeffer considère que la pression de l'eau qui soutient le mercure est la pression osmotique.

Van 't Hoff [64] a étudié les résultats de Pfeffer et il a conclu que les matières dissoutes ont des pressions qui ressemblent à la pression d'un gaz, et que l'osmose est un phénomène moléculaire comparable à la pression exercée par les gaz. Dans des conditions standards de température et de pression, un gramme de canne de sucre dissous dans 22.4 litres d'eau à 0°C doit fournir une pression osmotique de 1 atmosphère, et si le sucre est dissous dans un litre d'eau, on doit normalement avoir une pression de 22.4 atmosphères. Van 't Hoff a montré que ces valeurs sont correctes. Les scientifiques se basent sur ces résultats pour assumer que la pression osmotique est la conséquence directe de l'impact des molécules du soluté sur la membrane. McCutcheon and Seltz [65] décrivent très clairement l'idée en déclarant que quand une solution est séparée d'un solvant pur par une membrane semi-perméable, les molécules du soluté, par l'impact sur la membrane, exerce une pression similaire à la pression des molécules gazeuses sur les parois du récipient... les auteurs nomment la pression dans ce cas la pression osmotique. L'osmose est une manifestation du second principe de la thermodynamique : la situation la plus probable est celle du mélange maximal, c'est-à-dire d'entropie maximale. Plus précisément, la condition d'équilibre de l'eau entre deux milieux séparés par une membrane qui lui est perméable est l'uniformité de son potentiel chimique.

Raoult-Wack (1994) ont montré que le moteur de ce transfert est une différence de concentration entre la solution et le matériau à traiter [66].

### 1.7.1. Potentiel chimique du solvant dans une solution

Nous considérons une solution qui est en équilibre osmotique avec un réservoir de solvant à travers une membrane sélective. Nous appelons A le composé qui traverse la membrane (le solvant) et B celui qui ne la traverse pas (le soluté). Pour cette solution, le nombre de moles de solvant,  $n_A$ , est ainsi variable, et le nombre de moles de soluté,  $n_B$ , est fixe. Le nombre total de moles dans la solution,  $n = n_A + n_B$ , est donc lui aussi variable. Le potentiel chimique du solvant dans la solution est la dérivée par rapport à  $n_A$  de l'enthalpie libre du système :

$$\mu_A = \frac{\partial G_{A+B}}{\partial n_A} = \mu_A^0 + \frac{\partial \Delta G}{\partial n_A}$$

Dans cette expression,  $G_{A+B}$  est l'enthalpie libre de la solution,  $\mu_A^0$  est le potentiel chimique de A dans le liquide pur et  $\Delta G$  l'enthalpie libre du mélange. Pour des solutions régulières la valeur de  $\Delta G$ , en fonction des fractions molaires  $X_A$  et  $X_B$  en solvant et en soluté, et de l'énergie  $W$  de remplacement d'une demi mole de paires AA et d'une demi mole de paires BB par une mole de paires AB :

$$\Delta G = nWX_A X_B + nRT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]$$

$$\Delta G = W \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} + RT \left[ n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right]$$

D'où on calcule sans difficultés :

$$\mu_A = \mu_A^0 + W \left( \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)^2 + RT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} = \mu_A^0 + WX_B^2 + RT \ln X_A$$

Pour une solution diluée ( $X_B \ll 1$ ), en notant  $\mathcal{X} = \frac{W}{RT}$  :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \left\{ -X_B + \left( \mathcal{X} - \frac{1}{2} \right) X_B^2 \right\}$$

Par ailleurs, on obtient de même pour le potentiel chimique du soluté :

$$\mu_B = \mu_B^0 + WX_A^2 + RT \ln X_B$$

Les variations du potentiel chimiques du solvant vont indiquer si le solvant a intérêt à venir gonfler ou disperser le soluté. Les variations du potentiel chimique du soluté vont préciser si le soluté a intérêt à se déplacer, ou à se concentrer dans un endroit particulier du système.

L'enthalpie libre de mélange d'un solvant A et d'un polymère B, de degré de polymérisation  $m_B$ , en fonction des fractions volumiques  $\phi_A$  et  $\phi_B$  :

$$\Delta G = nW\phi_A\phi_B + RT[\phi_A \ln \phi_A + (\phi_B/m_B) \ln \phi_B]$$

$$\Delta G = W(n_A n_B m_B)/(n_A + m_B n_B) + RT \left[ n_A \ln \frac{n_A}{n_A + m_B n_B} + n_B \ln \frac{m_B n_B}{n_A + m_B n_B} \right]$$

En dérivant par rapport à  $n_A$ , on trouve :

$$\mu_A = \mu_A^0 + W\phi_B^2 + RT \left[ \ln \phi_A + \phi_B \left( 1 - \frac{1}{m_B} \right) \right]$$

Pour une solution diluée ( $\phi_B \ll 1$ ) :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \left\{ -\frac{\phi_B}{m_B} + \left( \mathcal{X} - \frac{1}{2} \phi_B^2 \right) \right\}$$

### 1.7.2. Relation entre la pression osmotique et la pression de vapeur dans une solution concentrée

Cabane calcule, d'un point de vue thermodynamique, la pression osmotique. A l'équilibre osmotique, le potentiel chimique du solvant a la même valeur dans les deux compartiments, donc :

$$\mu_A(T, P, X_B = 0) = \mu_A(T, P + \pi, X_B) \sim \mu_A(T, P, X_B) + \pi \frac{\partial \mu_A}{\partial P}$$

On obtient une expression de  $\pi$  en utilisant le fait que la dérivée partielle de  $\mu_A$  par rapport à la pression est égale au volume molaire  $v_A$  de A :

$$\pi = \left( \frac{1}{v_A} \right) [\mu_A(X_B = 0) - \mu_A(X_B)]$$

Dans cette expression,  $v_A$  est le volume molaire de A dans la solution. On considère généralement en 1<sup>er</sup> approximation qu'il est égal au volume molaire de A pur [12].

La relation entre la pression de vapeur et la pression osmotique d'une solution est souvent étudiée, en considérant une colonne de solution à l'équilibre, séparée du solvant au fond par une membrane semi-perméable, et placée dans un milieu où règne la vapeur du solvant. L'équilibre hydrostatique de la vapeur donne :

$$\delta p = g s^{-1} \delta h$$

Où  $p$  est la pression de vapeur du solvant pur,  $g$  est l'accélération due à la gravité,  $h$  est la hauteur au-dessus de la surface du solvant et  $s$  est le volume spécifique de la vapeur. Considérons l'équilibre de la colonne du liquide, on aura :

$$P + p - P' = \rho g h = \rho \int_{p'}^p s dp$$

Où  $P$  est la pression osmotique,  $P'$  la pression de vapeur de la solution,  $p$  celle du solvant pur et  $\rho$  est la densité moyenne effective de la colonne liquide.

Spens en 1905 [67], avait des doutes concernant cette approche lorsque la solution est concentrée, surtout quand il a trouvé que les résultats diffèrent de ceux trouvés par l'approche de Van 't Hoff. L'auteur décrit dans son papier un protocole expérimental qui permet de retrouver l'équation de Van 't Hoff :

$$P v_s + p v_s - P' v'_s + W - c \frac{dW}{dc} = \int_{p'}^p s dp$$

$v_s$ ,  $v'_s$  est l'augmentation dans le volume d'une solution à une pression hydrostatique  $P + p$  et  $P'$  respectivement quand une quantité de solvant est ajoutée,  $W$  est le travail résultant à partir de la compression de la solution due à une différence de la pression de  $P'$  jusqu'à  $P + p$  et  $c$  est la concentration des solutés.

Comme  $v_s - v'_s$  est en général très faible, ainsi que  $W$  et  $c \frac{dW}{dc}$ , et comme  $p - p'$  est négligeable si on la compare à  $P$ , l'équation s'écrit :

$$P = \int_{p'}^p s dp$$

Ou bien selon la loi de Boyle :

$$P v_s = s p \log \left( \frac{p}{p'} \right)$$

## 1.8.LA DIFFUSION

### 1.8.1. Homogénéisation : courants de diffusion

Les phénomènes de diffusion se manifestent lorsque, dans un milieu donné, existe une inhomogénéité : de température  $T$  dans le cas de la diffusion thermique, de densité particulaire  $n$  dans le cas de la diffusion de particules.

Il se crée alors un courant thermique (resp.de particules) qui tend à uniformiser cette grandeur intensive même en l'absence de mouvement macroscopique du milieu.

Si on débouche un flacon de parfum, on en ressent l'odeur au bout de quelques temps (pour être dans les conditions de la diffusion, il faut éviter tout courant d'air qui mettrait en jeu de la convection) ; une goutte d'encre versée dans un verre d'eau tendra à se répandre et colorer la totalité de l'eau contenue dans le verre (même si on ne touille pas, ce qui prendra évidemment plus de temps que si on agite le mélange) ; les poignées d'une cocotte métallique dans laquelle boue de l'eau sont chauffées par conduction par le dessous de cette cocotte.

Ces courants sont caractérisés par des vecteurs dont la direction donne le sens des échanges et la norme de l'intensité surfacique de ces échanges.

**Vecteur densité de courant de particules :**  $\vec{j}_N$  tel que le flux de ce vecteur à travers une surface représente le nombre de particules traversant cette surface par unité de temps.

Si  $dN$  désigne le nombre de particules traversant la surface  $A$  pendant un temps  $dt$ , on a :

$$dN = \iint_{M \in A} \vec{j}_N(M) \overrightarrow{ds} dt$$

$\vec{j}_N$  a pour dimension  $L^{-2}T^{-1}$  et s'exprime en  $m^{-2} \cdot s^{-1}$ .

**Vecteur densité de courant thermique :**  $\vec{j}_Q$  tel que le flux de ce vecteur à travers une surface représente la puissance thermique traversant cette surface,

Si  $\partial Q$  désigne le transfert thermique traversant la surface  $A$  pendant un temps  $dt$ , on a :

$$\partial Q = \iint_{M \in A} \vec{j}_Q(M) \overrightarrow{ds} dt$$

### 1.8.2. Lois phénoménologiques de Fick

Le phénomène de diffusion de particules (resp.de la chaleur) naît de l'inhomogénéité des concentrations (resp.des températures) et le courant de particules (resp.de chaleur) tend à

homogénéiser ces grandeurs. Fick, pour la diffusion de particules et Fourier pour la diffusion de chaleur, ont proposé des lois similaires :

### 1.8.2.1. Loi de Fick : coefficient de diffusion

$$\vec{j}_N(M) = -D \overrightarrow{\text{grad}}_M n$$

Dans laquelle  $n$  désigne la densité volumique de particules ( $m^{-3}$ ) et  $D$  le coefficient de diffusion qui s'exprime en  $m^2 \cdot s^{-1}$ .

Cette loi phénoménologique traduit les faits suivants :

Le courant de particules est d'autant plus grand que l'inhomogénéité de concentration est importante (cf. la proportionnalité au gradient de la concentration).

Le courant de particules a le sens des concentrations décroissantes (cf. le signe  $-$  de la loi) : le mouvement microscopique de diffusion de particules a lieu des zones les plus riches en particules vers les zones les plus pauvres et tend à homogénéiser le milieu.

Le coefficient  $D$  dépend de la nature des particules et du milieu support. Plus  $D$  est important, plus les particules diffusent facilement dans le support.

## 1.8.3. Equations de la Diffusion

### 1.8.3.1. Bilan énergétique dans un conducteur thermique unidimensionnel

Considérons un conducteur cylindrique, de section  $s$  constante, d'axe  $x$  : toutes les grandeurs du problème ne dépendront que du temps et de la variable d'espace  $x$  :

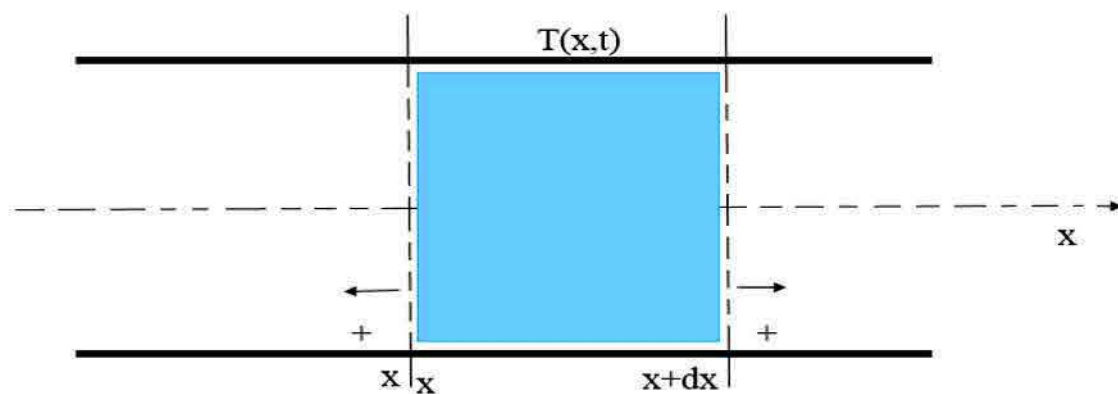


Figure 15 : Schéma représentant un conducteur thermique unidimensionnel.

Le bilan énergétique entre les instants  $t$  et  $t+dt$  sur la tranche élémentaire de conducteur comprise entre les abscisses  $x$  et  $x+dx$  est donné par :

Le transfert thermique entrant dans la tranche de conducteur est :

$$\partial Q = [j_Q(x, t)S - j_Q(x + dx, t + dt)S]dt$$

Le volume  $Sdx$  de conducteur, de capacité thermique massique  $c$ , de masse volumique  $\rho$ , voit son énergie interne varier de  $dU = \rho c S dx dt$

On peut finalement imaginer que le conducteur thermique est le siège de phénomènes producteurs ou dissipateurs d'énergie : s'il est également conducteur électrique et parcourue par un courant par exemple, on aura production d'énergie par effet Joule au sein du conducteur.

Ce terme sera modélisé par une puissance volumique  $p$  algébrique : si  $p$  est positive la tranche  $Sdx$  reçoit de l'énergie, si  $p$  est négatif elle en dissipe. Pendant  $dt$ , l'énergie associée à ces phénomènes est donc  $dE = p S dx dt$ . Dans le cas de l'effet Joule par exemple on aura  $p = \vec{j}_e \vec{E}$ .

Le bilan énergétique associé à la tranche  $Sdx$  s'écrit :

$$dU = \partial Q + dE$$

Soit :

$$\rho c S dx dt = j_Q(x, t)S - j_Q(x + dx, t + dt)S dt + p S dx dt$$

La température dans le conducteur est de la forme  $T(x, t)$  et la variation  $dT$  envisagée ici est associée à une évolution temporelle. On a donc :  $dT = \frac{\partial T}{\partial t} dt$

Enfin  $j_Q(x + dx, t) - j_Q(x, t) = \frac{\partial j_Q}{\partial x} dx$ . Après simplification par  $S$  et  $dx$ , il reste :

$$\frac{\partial j_Q}{\partial x} + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = p$$

Si  $u_v = \rho c T$  l'énergie interne volumique du conducteur :

$$\frac{\partial j_Q}{\partial x} + \frac{\partial u_v}{\partial t} = p$$

### 1.8.3.2. Bilan de particules dans un milieu unidimensionnel

On peut déterminer le même type d'équation en diffusion de particules, en introduisant un éventuel terme de création ou disparition de particules sous forme d'une densité volumique  $v$  :

$$\frac{\partial j_N}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = v$$

En l'absence de facteur de production, les équations précédentes deviennent, en régime permanent :



$$\frac{\partial j}{\partial x} = 0$$

Relation qui, associée aux lois de Fick ou de Fourier, devient :  $\frac{d^2c}{dx^2} = 0$  ou  $\frac{d^2T}{dx^2} = 0$ .

#### 1.8.4. Généralisation à 3 dimensions : équation de la diffusion

Soit une dispersion occupant un volume donné tel qu'en M (x, y, z), la densité des particules et courant de particules s'écrivent :

$$n(x, y, z, t) \text{ et } \vec{j}_N (j_{Nx}(x, y, z, t), j_{Ny}(x, y, z, t), j_{Nz}(x, y, z, t))$$

La variation de la densité des particules dans ce volume est  $dn = \frac{\partial n}{\partial t} dt dx dy dz$ .

Les flux de particules traversant les parois de ce volume s'obtiennent en sommant les flux traversant les 6 faces du cube, faces qu'on peut associer 2 par 2.

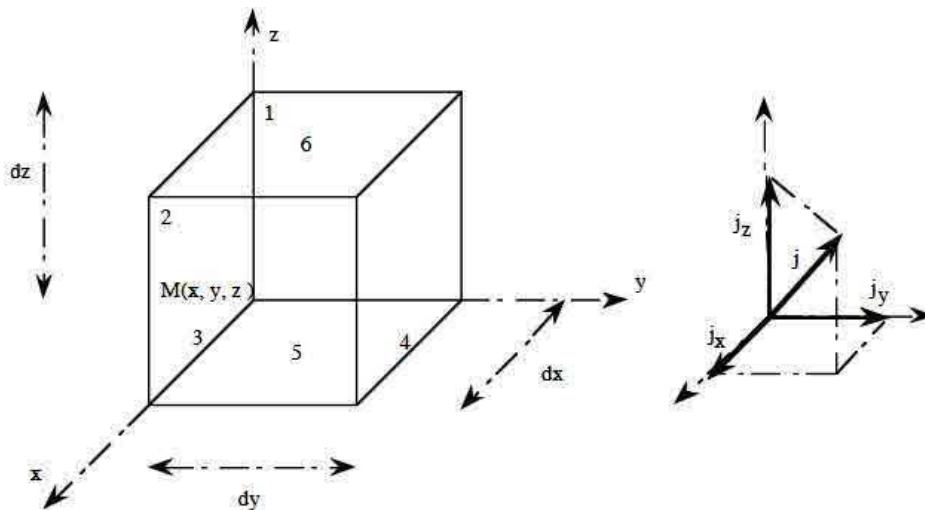


Figure 16: Flux de courant dans l'espace.

Ainsi pour les faces 1 et 2, de surface  $dy \cdot dz$ , la seule composante de  $\vec{j}_N$  contribuant au produit scalaire  $\vec{j}_N \cdot \vec{dS}$  est  $j_{Nx}$ . La contribution de ces 2 faces au flux  $\Phi$  traversant les parois du cube est :

$$-j_{Nx}(x, y, z, t) dy \cdot dz + j_{Nx}(x + dx, y, z, t) dy \cdot dz = \frac{\partial j_{Nx}}{\partial x} dx \cdot dy \cdot dz$$

La contribution de 2 autres paires s'obtient de façon identique :

$$\text{Faces 3 et 4 : } \frac{\partial j_{Ny}}{\partial x} dx \cdot dy \cdot dz \text{ et faces 5 et 6 : } \frac{\partial j_{Nz}}{\partial x} dx \cdot dy \cdot dz$$

L'application de l'équation de conservation des particules donne, après simplification :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial j_{Nx}}{\partial x} + \frac{\partial j_{Ny}}{\partial x} + \frac{\partial j_{Nz}}{\partial x} = v$$

Où  $v$  représente la création des particules sous forme de densité volumique.

Donc l'équation de diffusion de particules sera :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}_N) = v$$

## 1.9.LA CAPILLARITE

La capillarité est le mécanisme physico-chimique d'origine moléculaire qui est entre autres responsable de la forme sphérique des gouttelettes de liquides en l'absence de gravité. Elle agit à l'interface entre deux liquides non miscibles, entre un liquide et un gaz. Les premiers travaux concernant la capillarité sont apparus au début du XIXe siècle avec deux scientifiques : Pierre Simon de Laplace et Thomas Young.

Dans les prochaines sections, nous définissons divers concepts liés à la capillarité, tels que la tension de surface, le mouillage, la pression capillaire.

### 1.9.1. Tension superficielle

Au cœur d'un liquide au repos, phase condensée, les molécules sont soumises à des forces cohésives qui s'équilibrent entre elles, donnant une résultante des forces nulles. Par contre, dans le cas où le liquide est limité par une interface, comme représenté à la figure 17, une partie de ces interactions n'est plus présente.

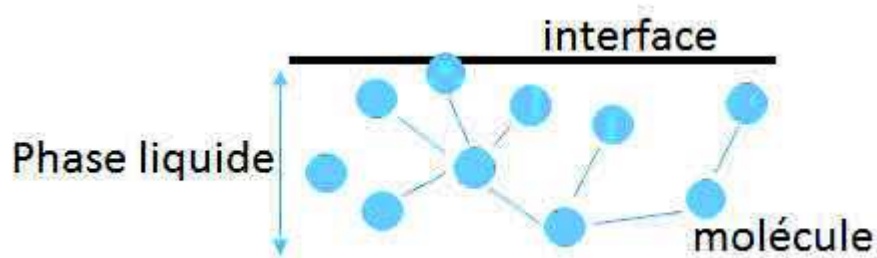


Figure 17 : interaction particule-particule dans le bulk et sur l'interface liquide-gaz.

Cela engendre, d'une part, une résultante des forces non nulle sur les molécules de l'interface qui est dirigée vers l'intérieur du liquide, et, d'autre part, une augmentation de l'énergie du système. Ce surplus d'énergie entre l'énergie d'interaction des molécules à l'interface et celle des molécules dans le liquide est appelé énergie de surface ou **tension superficielle**. La tension superficielle est définie comme la force par unité de longueur exercée par une interface. C'est une propriété intensive, qui présente une valeur caractéristique pour chaque liquide. Lorsque l'interface est isotherme, elle a la même valeur en tout point de l'interface, et elle s'exprime, dans le système SI, en N/m. En plus d'être propre à chaque liquide, la tension superficielle dépend de la température et, dans le cas de mélanges, de la concentration. Ces variations peuvent être à la base de mouvements de convection, qui sont également susceptibles d'entraîner des instabilités. On parle d'effet Marangoni thermique (ou de thermo capillarité)

lorsqu'elles sont provoquées par un gradient de température, et d'effet Marangoni solutal si elles sont dues à la formation d'un gradient de concentration.

### 1.9.2. Loi de Young-Dupré et mouillage

La figure 18 montre les trois tensions superficielles associées à une ligne de contact :  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{lv}$ , qui sont respectivement les tensions superficielles aux interfaces solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur. Par la suite, nous allégerons l'écriture en représentant la tension superficielle à l'interface liquide-vapeur par  $\gamma$ .

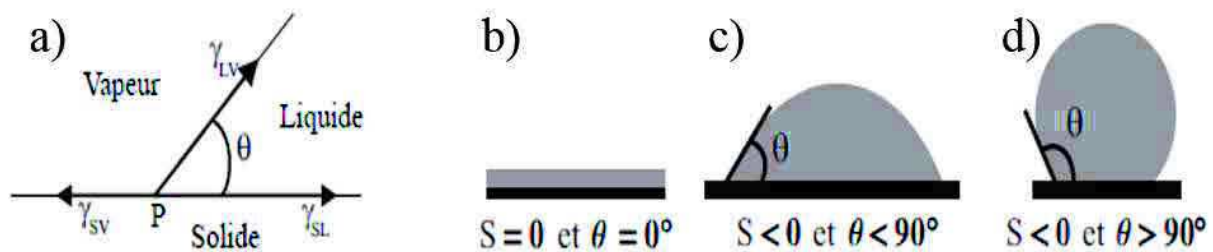


Figure 18 : variation de l'angle de contact selon la tension de surface.

Considérant une paroi solide plane, la ligne de contact est à l'équilibre mécanique si la somme des forces s'exerçant au point où se rencontrent les trois phases (point P) s'annule. Mathématiquement, cette propriété est traduite par la loi de Young-Dupré, qui l'énonça en 1856 :

$$\gamma_{sl} + \gamma \cos \theta = \gamma_{sv}$$

Avec  $\theta$  l'angle qui correspond à l'angle de contact apparent. Dans la direction normale à la surface, la somme des forces des tensions superficielles n'est pas nulle. Le solide se déforme en exerçant une force de rappel élastique. Néanmoins, cette force est négligeable pour les composés courants. Le mouillage, étant donné sa complexité, représente une discipline à part entière de la physique. Il consiste à étudier l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide ou liquide. Ce phénomène touche un grand nombre de domaines, allant des sciences de la vie à l'ingénierie[68]. Le mécanisme de mouillage dépend des propriétés du liquide, du solide ainsi que de la vapeur. De par la complexité du phénomène, on définit généralement trois états de mouillage, qui sont caractérisés par un paramètre d'étalement  $S$  et par un angle de contact  $\theta$ , comme illustré à la figure 18. Le **paramètre d'étalement** est défini comme la différence entre l'énergie du substrat sec et celle du substrat mouillé (c'est-à-dire recouvert d'un film de liquide), à savoir

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma) = \gamma(\cos \theta - 1)$$

Si  $S$  est nul, le liquide s'étale complètement pour diminuer l'énergie superficielle, et le mouillage est dit total. L'angle de contact est donc nul. Dans le cas contraire, si  $S$  est négatif, deux situations sont à distinguer :

Lorsque  $\theta < 90^\circ$ , on dit que le liquide mouille partiellement la surface ou qu'il est hydrophile, tandis que

Lorsque  $\theta > 90^\circ$ , il est dit non mouillant ou hydrophobe.

### 1.9.3. Loi de Laplace

Lorsque l'interface entre deux milieux est courbée, il se produit une surpression du côté concave de l'interface à cause de la tension de surface. Cette discontinuité de la pression de part et d'autre de l'interface, est également appelée **pression capillaire**.

Mathématiquement, cette loi s'écrit :

$$\Delta P = P_2 - P_1 = -2\gamma K$$

Avec  $K$  la courbure moyenne de l'interface (comptée positivement ici) et où  $P_1$  est la pression du côté concave et  $P_2$  la pression du côté convexe, comme schématisé à la figure 19.

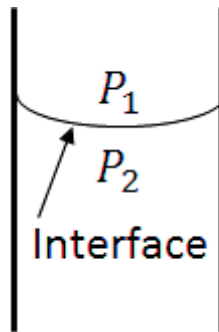


Figure 19: courbure du liquide mettant en évidence la loi de Laplace.

### 1.9.4. Longueur capillaire

Sur terre, la tension de surface et la gravité influencent toutes deux la forme des interfaces. Néanmoins, ces deux forces n'agissent pas aux mêmes échelles. La longueur capillaire  $l_c$  est la taille caractéristique pour laquelle les forces capillaires sont du même ordre de grandeur que les forces gravitationnelles. Elle est exprimée en comparant la pression de Laplace à la pression hydrostatique :  $l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{0.5}$  [68]. À des échelles de grandeur très inférieures à  $l_c$ , la gravité n'est plus dominante, et les effets capillaires deviennent significatifs.

Dès lors, le liquide se trouve dans une situation similaire à la microgravité. Dans ce cas, les gouttes adoptent une forme sphérique en l'absence d'autres forces (intermoléculaires, électriques, . . .). Dans le cas contraire, pour des échelles de grandeur supérieures à  $l_c$ , la gravité

provoque une déformation de la forme des gouttes. Par exemple, sur un substrat solide, celles-ci s'étalent et deviennent des flaques. À titre d'exemple, avec une tension superficielle de 72 mN/m à 25°C, l'eau a une longueur capillaire de 2.28 mm.

#### 1.9.4.1. La capillarité au cœur de nombreuses observations quotidiennes

Bien que pouvant nous sembler fort abstraite à ce stade, la capillarité est un phénomène auquel nous sommes quotidiennement confrontés. Nous avons déjà fait remarquer qu'elle est à l'origine de la forme sphérique des petites gouttes (voir figure 20(A)), mais son action ne s'arrête pas là. Elle est notamment à l'origine (au moins en partie) des observations suivantes :

- Le jet d'eau cylindrique qui coule du robinet et qui se fragmente en gouttelettes comme l'observa le physicien belge Joseph Plateau (voir figure 20(B)),
- Les insectes qui se déplacent en "marchant" sur la surface de l'eau, comme illustré à la figure 20(C),
- L'absorption, d'une part, d'un liquide par une serviette éponge et, d'autre part, du café par un morceau de sucre.
- La montée de la sève dans les plantes.

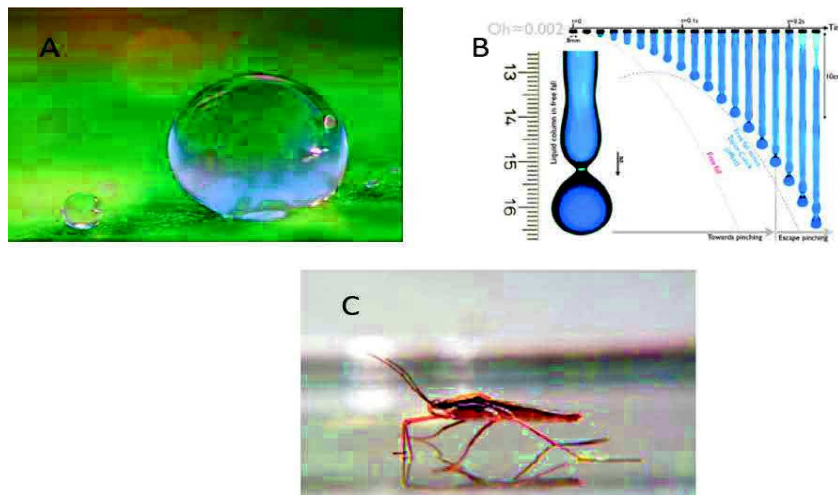


Figure 20 : Effet de la tension de surface et la capillarité dans la nature [69].

## 1.10. REFERENCES

- [1] S. Erkselius, L. Wadsö, et O. J. Karlsson, « A sorption balance-based method to study the initial drying of dispersion droplets », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 285, n° 15, p. 1707-1712, déc. 2007.
- [2] J. L. Keddie et A. F. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.
- [3] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, et T. A. Witten, « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops », *Nature*, vol. 389, n° 6653, p. 827-829, oct. 1997.
- [4] N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafäi, A. Azouni, et D. Bonn, « Evaporating droplets », *Journal of Fluid Mechanics*, févr-2006. [En ligne]. Disponible sur: /core/journals/journal-of-fluid-mechanics/article/div-classtitleevaporating-dropletsdiv/4C1F69A8743AF186A1BBE472ADB4BC49. [Consulté le: 01-mars-2017].
- [5] I. Bowen, S. Bowen, M. D. Bowen, et I. D. Bowen, « The ratio of heat losses by conduction and by evaporation from any water surface », janv. 1926.
- [6] R. Marek et J. Straub, « Analysis of the evaporation coefficient and the condensation coefficient of water », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, n° 1, p. 39-53, janv. 2001.
- [7] R. W. Schrage, *A theoretical study of interphase mass transfer*. New York: Columbia University Press, 1953.
- [8] “Laboratory Services - Histology & Immunohistochemistry Laboratory: UT Health Science Center - Graduate School of Biomedical Science.” [Online]. Available: <http://pathology.uthscsa.edu/strl/histology/services-immunohisto.shtml>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [9] “Merek and Straub 2001 the Origin of Thermocapillary Convection in Subcooled Nucleate Pool Boiling.” [Online]. Available: <https://www.scribd.com/doc/316452464/Merek-and-Straub-2001-the-Origin-of-Thermocapillary-Convection-in-Subcooled-Nucleate-Pool-Boiling>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [10] Y. Finkelstein et A. Tamir, « Interfacial heat transfer coefficients of various vapors in direct contact condensation », *Chem. Eng. J.*, vol. 12, n° 3, p. 199-209, 1976.
- [11] “Fakultät für Architektur: Doctoral studies.” [Online]. Available: <https://www.ar.tum.de/en/doctoral-studies/>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [12] “Liquides - Solutions, dispersions, émulsions, gels - B. Cabanes, S.... - Librairie Eyrolles.” [Online]. Available: <http://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/liquides-9782701130255>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [13] W. A. Henson, D. A. Taber, et E. B. Bradford, « Mechanism of Film Formation of Latex Paint », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, n° 4, p. 735-739, avr. 1953.
- [14] D. P. Sheetz, « Formation of films by drying of latex », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, n° 11, p. 3759-3773, nov. 1965.
- [15] C. Schmidt, « Incorporation of polymeric nanoparticles into solid dosage forms », *J. Controlled Release*, vol. 57, n° 2, p. 115-125, févr. 1999.
- [16] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, et K. Nagayama, « Two-dimensional crystallization », *Nature*, vol. 361, n° 6407, p. 26-26, janv. 1993.
- [17] S. Maenosono, C. D. Dushkin, S. Saita, et Y. Yamaguchi, « Growth of a Semiconductor Nanoparticle Ring during the Drying of a Suspension Droplet », *Langmuir*, vol. 15, n° 4, p. 957-965, févr. 1999.
- [18] J. H. Fendler, “The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet. By D. Fennell Evans and Hakån Wennerström. VCH Publishers, New

- York 1994, XXXII, 515 pp., hardcover, \$65.00, DM 980, ISBN 1-56081-525-6,” *Adv. Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 260-260, Mar. 1996.
- [19] J. V. Champion, A. Killey, et G. H. Meeten, « Small-angle polarized light scattering by spherulites », *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 23, n° 7, p. 1467-1476, juill. 1985.
- [20] A. Van Tent et K. Te Nijenhuis, « Turbidity study of the process of film formation of thin films of aqueous acrylic dispersions », in *Progress in organic coatings*, 1992, vol. 20, p. 459-470.
- [21] J. M. Salamanca *et al.*, « Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles », *Langmuir*, vol. 17, n° 11, p. 3202-3207, mai 2001.
- [22] A. F. Routh et W. B. Russel, « Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films », *AIChE J.*, vol. 44, n° 9, p. 2088-2098, sept. 1998.
- [23] S. G. Croll, « Drying of latex paint », *J. Coat. Technol.*, vol. 58, n° 734, p. 41-49, 1984.
- [24] M. A. Winnik et J. Feng, « Latex blends : an approach to zero VOC coatings », *JCT J. Coat. Technol.*, vol. 68, n° 852, p. 39-50, 1996.
- [25] F. Parisse et C. Allain, « Shape Changes of Colloidal Suspension Droplets during Drying », *J. Phys. II*, vol. 6, n° 7, p. 1111-1119, juill. 1996.
- [26] E. Ciampi, U. Goerke, J. L. Keddie, et P. J. McDonald, « Lateral Transport of Water during Drying of Alkyd Emulsions », *Langmuir*, vol. 16, n° 3, p. 1057-1065, févr. 2000.
- [27] “Les latex synthétiques,” Librairie Lavoisier. [Online]. Available: <http://www.lavoisier.fr/livre/industries-chimiques/les-latex-synthetiques/daniel/descriptif-9782743008208>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [28] R. A. Cairncross, S. Jeyadev, R. F. Dunham, K. Evans, L. F. Francis, et L. E. Scriven, « Modeling and design of an industrial dryer with convective and radiant heating », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 58, n° 8, p. 1279-1290, nov. 1995.
- [29] R. A. Cairncross et C. J. Durning, « A model for drying of viscoelastic polymer coatings », *AIChE J.*, vol. 42, n° 9, p. 2415-2425, sept. 1996.
- [30] J. Y. Charneau, P. A. Gerin, L. Vovelle, R. Schirrer, et Y. Holl, « Adhesion of latex films. Part III. Surfactant effects at various peel rates », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 13, n° 2, p. 203-215, janv. 1999.
- [31] P. A. Gerin, Y. Grohens, R. Schirrer, et Y. Holl, « Adhesion of latex films. Part IV. Dominating interfacial effect of the surfactant », *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 13, n° 2, p. 217-236, janv. 1999.
- [32] S. G. Croll, « Heat and mass transfer in latex paints during drying », *JCT J. Coat. Technol.*, vol. 59, n° 751, p. 81-92, 1987.
- [33] J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, et W. K. Carrington, « The transport of water through latex films », *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, vol. 41, n° 1, p. 155-174, janv. 1973.
- [34] A. F. Routh et W. B. Zimmerman, « Distribution of particles during solvent evaporation from films », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, n° 14, p. 2961-2968, juill. 2004.
- [35] A. F. Routh et W. B. Russel, « A Process Model for Latex Film Formation: Limiting Regimes for Individual Driving Forces », *Langmuir*, vol. 17, n° 23, p. 7446-7447, nov. 2001.
- [36] P. Ekanayake, P. J. McDonald, et J. L. Keddie, « An experimental test of the scaling prediction for the spatial distribution of water during the drying of colloidal films », *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 166, n° 1, p. 21-27, janv. 2009.
- [37] A. Gromer, M. Nassar, F. Thalmann, P. Hébraud, et Y. Holl, « Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying », *Langmuir*, vol. 31, n° 40, p. 10983-10994, oct. 2015.

- [38] E. Widjaja et M. T. Harris, « Particle deposition study during sessile drop evaporation », *AIChE J.*, vol. 54, n° 9, p. 2250-2260, sept. 2008.
- [39] F. Doumenc et B. Guerrier, « Drying of a Solution in a Meniscus: A Model Coupling the Liquid and the Gas Phases », *Langmuir*, vol. 26, n° 17, p. 13959-13967, sept. 2010.
- [40] L. Frastia, A. J. Archer, et U. Thiele, « Dynamical Model for the Formation of Patterned Deposits at Receding Contact Lines », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, n° 7, févr. 2011.
- [41] G. Nägele, « On the dynamics and structure of charge-stabilized suspensions », *Phys. Rep.*, vol. 272, n° 5-6, p. 215-372, juill. 1996.
- [42] G. K. Batchelor, « Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction », *J. Fluid Mech.*, vol. 74, n° 01, p. 1, mars 1976.
- [43] D. N. Petsev et N. D. Denkov, « Diffusion of charged colloidal particles at low volume fraction: Theoretical model and light scattering experiments », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 149, n° 2, p. 329-344, mars 1992.
- [44] S. S. L. Peppin, J. A. W. Elliott, et M. G. Worster, « Solidification of colloidal suspensions », *J. Fluid Mech.*, vol. 554, n° 1, p. 147, mai 2006.
- [45] L. Daubersies et J.-B. Salmon, « Evaporation of solutions and colloidal dispersions in confined droplets », *Phys. Rev. E*, vol. 84, n° 3, sept. 2011.
- [46] R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran, et D. Attinger, « Self-Assembly of Colloidal Particles from Evaporating Droplets: Role of DLVO Interactions and Proposition of a Phase Diagram », *Langmuir*, vol. 26, n° 11, p. 7833-7842, juin 2010.
- [47] S. Das, S. Chakraborty, et S. K. Mitra, « Ring stains in the presence of electrokinetic interactions », *Phys. Rev. E*, vol. 85, n° 4, avr. 2012.
- [48] F. Carle et D. Brutin, « How Surface Functional Groups Influence Fracturation in Nanofluid Droplet Dry-Outs », *Langmuir*, vol. 29, n° 32, p. 9962-9966, août 2013.
- [49] A. Sarkar et M. S. Tirumkudulu, « Consolidation of Charged Colloids during Drying », *Langmuir*, vol. 25, n° 9, p. 4945-4953, mai 2009.
- [50] I. Nikiforow *et al.*, « Self-Stratification During Film Formation from Latex Blends Driven by Differences in Collective Diffusivity », *Langmuir*, vol. 26, n° 16, p. 13162-13167, août 2010.
- [51] A. Askounis, K. Sefiane, V. Koutsos, et M. E. R. Shanahan, « The effect of evaporation kinetics on nanoparticle structuring within contact line deposits of volatile drops », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 441, p. 855-866, janv. 2014.
- [52] J. C. H. Hwa, « Mechanism of film formation from latices. Phenomenon of flocculation », *J. Polym. Sci. A*, vol. 2, n° 2, p. 785-796, févr. 1964.
- [53] A. F. Routh, W. B. Russel, J. Tang, et M. S. El-Aasser, « Process model for latex film formation: Optical clarity fronts », *J. Coat. Technol.*, vol. 73, n° 916, p. 41-48, mai 2001.
- [54] F. Parisse et C. Allain, « Drying of Colloidal Suspension Droplets: Experimental Study and Profile Renormalization », *Langmuir*, vol. 13, n° 14, p. 3598-3602, juill. 1997.
- [55] D. J. Harris, J. C. Conrad, et J. A. Lewis, « Evaporative lithographic patterning of binary colloidal films », *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, n° 1909, p. 5157-5165, déc. 2009.
- [56] C. Arnold, S. Ulrich, S. Stoll, P. Marie, et Y. Holl, « Monte Carlo simulations of surfactant aggregation and adsorption on soft hydrophobic particles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 353, n° 1, p. 188-195, janv. 2011.
- [57] C. Holm et K. Kremer, *Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences II*. Springer Science & Business Media, 2005.



- [58] F. Pierce, A. Chakrabarti, D. Fry, et C. M. Sorensen, « Computer Simulation of Selective Aggregation in Binary Colloids », *Langmuir*, vol. 20, n° 6, p. 2498-2502, mars 2004.
- [59] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, et L. E. Brus, « Drying-mediated self-assembly of nanoparticles », *Nature*, vol. 426, n° 6964, p. 271-274, nov. 2003.
- [60] K. L. Maki et S. Kumar, « Fast evaporation of spreading droplets of colloidal suspensions », *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 27, n° 18, p. 11347-11363, sept. 2011.
- [61] K. Binder et D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, vol. 0. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [62] Q. Liao, L. Chen, X. Qu, et X. Jin, « Brownian Dynamics Simulation of Film Formation of Mixed Polymer Latex in the Water Evaporation Stage », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 227, n° 1, p. 84-94, juill. 2000.
- [63] B. Chopard, « Cellular Automata Modeling of Physical Systems », in *Encyclopedia of Complexity and Systems Science*, R. A. Meyers, Éd. New York, NY: Springer New York, 2009, p. 865-892.
- [64] J. H. van 't Hoff and S. Arrhenius, *The Foundations of the theory of dilute solutions; papers on osmotic pressure by J.H. van't Hoff and on electrolytic dissociation by Svante Arrhenius*, 1887. Edinburgh: Alembic club, 1929.
- [65] “General Chemistry: Theoretical and Descriptive: Amazon.com: Books.” [Online]. Available: <https://www.amazon.com/General-Chemistry-Theoretical-and-Descriptive/dp/B00152KUTS>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [66] A. L. Raoult-Wack, « Recent advances in the osmotic dehydration of foods », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 5, n° 8, p. 255-260, août 1994.
- [67] W. Spens, « The Relation between the Osmotic Pressure and the Vapour Pressure in a Concentrated Solution », *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 77, n° 516, p. 234-240, mars 1906.
- [68] “P1.64 - Numerical Investigation of Bubble Growth in Subcooled Flow Boiling.” [Online]. Available: <http://ufdc.ufl.edu/UF00102023/00460>. [Accessed: 10-Oct-2016].
- [69] “Liquid Vapor Phase Change Phenomena [Taylor & Francis: Second edition].” [Online]. Available: <https://www.book-info.com/isbn/1-59169-035-8.htm>. [Accessed: 11-Oct-2016].



# CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES



## 2. CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

### 2.1.FORMULATION DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES :

Dans cette thèse, le séchage de deux systèmes de dispersion colloïdale à base aqueuse a été étudié expérimentalement : un latex où le polymère est le constituant principal et une dispersion colloïdale où les particules sont des particules de silice.

#### 2.1.1. Le latex

Les latex sont des dispersions colloïdales de particules de polymère dont la taille est nanométrique. On distingue le latex naturel issu de plantes et les latex synthétiques. Les latex synthétiques sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles et sont particulièrement appréciés dans les secteurs des peintures, des adhésifs, du papier, du textile et du génie civil. Les latex synthétiques possèdent des qualités intéressantes, surtout au niveau formation des films de polymère où les particules sont bien soudées entre elles par coalescence lors du séchage.

Le polymère est le constituant principal du latex. Dans des systèmes complexes tels que des peintures, il assure le lien entre tous les constituants. Les principaux paramètres qui conditionnent l'emploi de ces polymères sont leur température de transition vitreuse  $T_g$ , leur résistance aux UV, aux acides et aux bases.

Pour la plupart des applications, on fait appel à des dispersions à particules de finesse moyenne. Pour une meilleure pénétration dans les pores du substrat, des dispersions à très fines particules peuvent être utilisées.

Dans notre latex, les monomères utilisés sont l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle et l'acide acrylique. Le tensio-actif utilisé est le dodecyl sulfate de sodium SDS et l'amorceur de polymérisation est le persulfate de sodium.

Les synthèses sont réalisées dans notre laboratoire par une doctorante qui a travaillé sur un sujet voisin. Une description détaillée des synthèses se trouve dans la thèse de Céline Arnold[1].

#### 2.1.2. Dispersions colloïdales de silice

Le dioxyde de silicium (silice) est un composé chimique composé d'une proportion d'un atome de silicium pour deux atomes d'oxygène et dont la formule peut s'écrire  $\text{SiO}_2$ .

Le dioxyde de silicium existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes  $\text{SiO}_2$  étant alors liés à d'autres atomes (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K...).

Les silicates sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. Le dioxyde de silicium libre est également très abondant dans la nature, notamment sous forme de quartz et de calcédoine. Il représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale.

La dispersion utilisée dans ce travail est une dispersion de silice, préparée à base aqueuse. La poudre de silice est d'origine AngströmSphere (Silica Sphere), fournie par Fiber Optic Center. Les particules sont parfaitement sphériques, de taille 250 nm en diamètre et de densité 1.8g/cc. L'indice de réfraction est de 1,38-1,46. La surface spécifique est entre 2 et 6  $\text{m}^2/\text{g}$ . La température de fusion est 1840°C.

La poudre est mélangée avec de l'eau sous agitation mécanique pendant 10 minutes. Puis le mélange est soniqué pendant 3 minutes en utilisant une sonde à ultra-sons. La fraction volumique initiale visée est de 0,3.

Le système préparé ne présente aucune agrégation à l'échelle macroscopique. Pour s'assurer que notre système est bien stable, non seulement au niveau macroscopique, mais aussi à l'échelle microscopique, on a utilisé la Diffusion dynamique de la lumière pour mesurer la taille des particules. Cette expérience a été utilisée tout de suite après la préparation de la suspension et huit heures plus tard, un temps correspondant à la durée du séchage totale. Les résultats montrent que notre système reste toujours stable.

## 2.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 2.2.1. Caractérisations physico-chimiques

#### 2.2.1.1. Diffusion dynamique de la lumière

Cette technique permet de déterminer le rayon hydrodynamique des particules. Elle s'intéresse aux fluctuations temporelles d'intensité qui reflètent les fluctuations de concentration. Celles-ci sont dues au mouvement brownien des particules dans la solution et sont caractérisées par une fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée :

$$G^2(\Delta t) = \langle I(t) * I(t + \Delta t) \rangle$$

La notation  $\langle \rangle$  désigne une moyenne temporelle,  $\Delta t$  représentant la fenêtre d'observation. Cette fonction mesure la corrélation de l'intensité entre l'instant  $t$  et l'instant  $(t+\Delta t)$ . Elle décroît

continûment de  $G^2(0) = \langle I^2 \rangle_t$  à  $G^2(\infty) = \langle I^2 \rangle_t$  car on peut considérer qu'aux temps longs  $I(t)$  et  $I(t + \Delta t)$  sont indépendantes ; aussi la moyenne de leur produit est égale au produit de leur moyenne.

Dans le cas de sphères monodisperses, la fonction d'autocorrélation prend une forme simple :

$$G^2(x) = A \exp(-2Dq^2x) + B$$

Avec  $x = \Delta t$ ,  $D$  est le coefficient de diffusion,  $A$  le facteur d'appareillage ( $0 < A < 1$ ) et  $B$  a une valeur proche de 0, symbolisant la ligne de base.

Le temps de relaxation  $\tau$  est directement relié au coefficient de diffusion  $D$  par la relation de Stokes-Einstein :

$$\frac{1}{\tau} = 2Dq^2$$

Le rayon hydrodynamique  $R_h$  de la particule correspondant au rayon d'une sphère dure ayant le même coefficient de diffusion que celui de la particule est donné par de la relation de Stokes-Einstein :

$$R_h = \frac{K_b T}{6\pi\mu D}$$

$K_b$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\mu$  la viscosité du milieu. En pratique pour s'affranchir des interactions, il convient d'extrapoler le coefficient de diffusion à concentration nulle pour déterminer la valeur vraie du rayon hydrodynamique.

La taille des particules présentes dans nos suspensions, ainsi que leur potentiel zêta, sont mesurés par diffusion quasi-élastique de la lumière avec le Zetasizer 3000HS (Malvern Instrument). Le diamètre des particules est donné par la valeur moyenne de la distribution en nombre de la taille des particules. Trois types de suspensions sont préparés avec les particules de silice selon leurs tailles : particules de taille 30 nm, 250 nm et 500 nm. Le potentiel trouvé est de  $\sim -45 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$ .

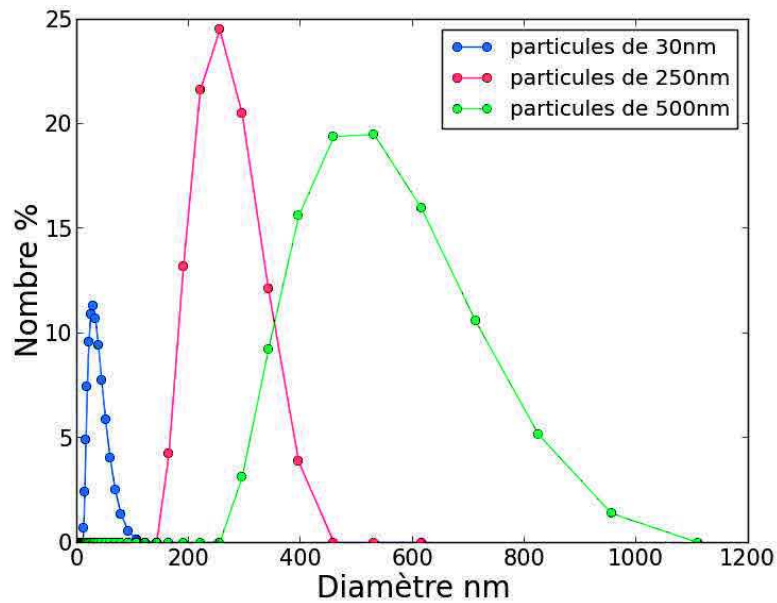


Figure 1: Distribution en taille des particules de silice donnée par la technique DLS.

Dans le but d'étudier le phénomène de diffusion et son effet sur l'avancement des fronts lors du séchage, on a ajouté du sel (NaCl) dans les dispersions. Le défi est de préparer une dispersion salée stable à l'échelle du temps du séchage. La figure suivante montre la distribution en taille des particules pour l'échantillon 30 nm, sans sel, avec sel au temps  $t=0$  s c'est-à-dire tout de suite après l'ajout du sel et au temps  $t=8$  heures après. Les résultats de la DLS montrent un système qui ne présente pas d'agrégats suite à l'ajout du sel.

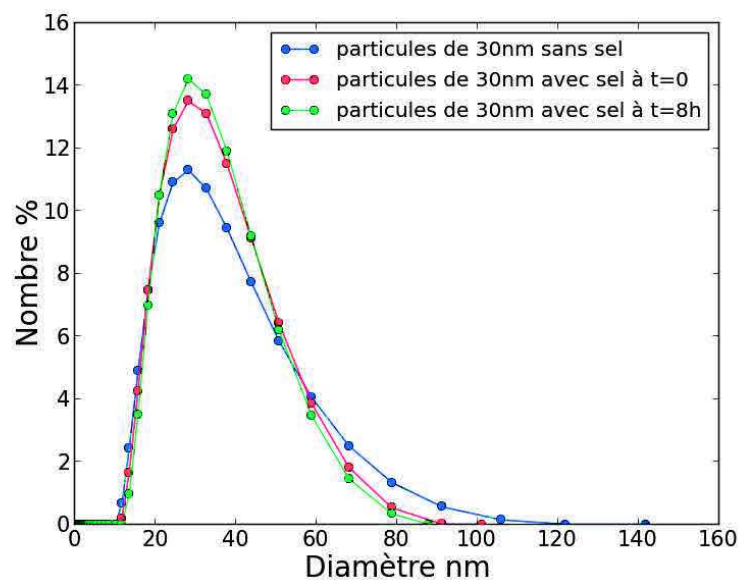


Figure 2: Effet du sel sur la distribution en taille des particules de silice.



## 2.2.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB

### 2.2.1.2.1. Principe de base

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Ce dernier contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

### 2.2.1.2.2. Le canon à électrons

Les électrons sont produits par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température puis extraits à certain niveau qui, grâce au dessin de ses lignes de champ, a aussi pour fonction de focaliser les électrons en un point qui sera l'équivalent d'une source lumineuse ponctuelle dans la suite.

### 2.2.1.2.3. L'optique de focalisation

On sait que la trajectoire d'un électron en mouvement est déviée en traversant un champ électrique ( $F = -e.E$ ) ou magnétique ( $F = m.dv/dt = -ev \wedge B$ ). Dans le microscope électronique, on utilise habituellement des bobines magnétiques qui introduisent moins d'aberrations. Elles sont constituées d'un enroulement enroulé dans une armature en acier canalisant le flux et comportant une ouverture. La forme des lignes de champ magnétique est telle qu'un électron sera d'autant plus dévié que sa trajectoire diverge plus par rapport à l'axe du système qui se comporte donc comme une lentille convergente : on parle donc de lentilles magnétiques, dont on peut faire varier aisément la distance focale en variant le courant passant dans la bobine.

La longueur focale varie avec la vitesse (énergie) des électrons : un diaphragme placé à proximité du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou qui divergent trop par rapport à l'axe du système.

### 2.2.1.2.4. Le balayage

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviation en x) et un courant en escalier (déviation en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes  $xx'$  qui se décalent parallèlement à elles-mêmes selon la direction y.

Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : on applique simplement un courant provenant de la même source aux bobines de déflexion de la colonne et de l'oscilloscope. Il y a donc une relation biunivoque entre un point de l'échantillon et un point de l'écran. Le grossissement obtenu est le rapport des dimensions balayées sur l'échantillon et sur l'écran ; il peut atteindre 400 000 sur les instruments récents. On le contrôle simplement à l'aide

d'une boîte de résistances qui permettent de modifier la tension appliquée aux bornes des bobines de la colonne.

#### 2.2.1.2.5. Formation des images

Les signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon sont :

- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents - les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible.
- Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide - les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.
- Les photons X, donnant accès à l'analyse.

Ces électrons sont les résultats des interactions élastiques ou inélastiques.

L'interaction élastique avec le noyau et le nuage électronique :

- Dans le cas de l'interaction élastique avec le noyau, les électrons sont rétrodiffusés selon un angle de déviation très important.
- Dans le cas de l'interaction avec le nuage électronique, les électrons sont rétrodiffusés avec faible déviation.

Dans le cas de l'interaction inélastique les électrons de conduction sont éjectés. La désexcitation de ces électrons est à l'origine des photons X Auger.

A noter que l'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface ; ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur ; par contre dans le cas d'un isolant leur accumulation déforme le faisceau d'électrons et modifie son énergie effective : il faut donc déposer une couche-mince conductrice à la surface (or, or-palladium, carbone).

#### 2.2.1.2.6. Images en électrons secondaires (SEI)

Les électrons secondaires (ES) (d'énergie d'environ quelques dizaines d'eV) émis en chaque point sous l'impact du faisceau (d'un diamètre de l'ordre de quelques nm) sont collectés (grâce à un champ électrique positif de l'ordre de 500 V) sur un scintillateur. Les photons produits sont transmis à l'aide d'une fibre optique jusqu'à la couche sensible d'un photomultiplicateur situé à l'extérieur du système et le signal, ainsi amplifié, module la brillance de l'oscilloscope cathodique.

Le rendement d'émission des électrons secondaires (produits sur une profondeur inférieure à 5 nm) est fonction du numéro atomique des atomes constitutifs du spécimen, mais surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée.

En effet, si  $R_0$  est la profondeur maximale d'échappement des ES à incidence normale et si la surface est inclinée d'un angle  $q$ , alors la longueur de parcours efficace des électrons primaires dans l'échantillon augmente et devient  $R = R_0 / \cos q$ . Comme la vitesse de production des ES est constante le long du trajet, une surface inclinée apparaîtra plus claire sur l'image. Le signal  $S$  sera relié à  $S_0$  à incidence normale par  $S = S_0 / \cos q$ .

Ce que l'on observe en SEI est en fait une série de changements de pentes au niveau du spécimen, et il est parfois difficile de définir sans ambiguïté si un motif est en relief ou en creux. Cependant l'échantillon émet également des électrons rétrodiffusés, dont l'énergie est de l'ordre de grandeur de celle des électrons incidents : ils se déplacent donc en ligne droite. Si l'on supprime la polarisation du collecteur, ils sont pratiquement les seuls à atteindre le détecteur : on visualise alors nettement le relief de l'échantillon (on observe l'équivalent d'une image en éclairage rasant, le détecteur se trouvant en général approximativement dans le plan de l'échantillon).

#### 2.2.1.2.7. Utilisation d'un détecteur spécifique

Les électrons rétrodiffusés étant énergétiques, ils peuvent être détectés à partir de la formation de paires électrons-trous dans un cristal semi-conducteur. L'intérêt de ces détecteurs à semi-conducteurs vient essentiellement de la possibilité de les associer par paires (situées juste sous les pièces polaires) et par traitement du signal, d'amplifier ou au contraire supprimer le contraste topographique.

#### 2.2.1.2.8. Spécificités du MEB

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ; cependant celui-ci doit être conducteur électrique (ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince d'or ou de graphite) afin d'éviter l'accumulation de charges.
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite).
- Matériel assez courant malgré un coût relativement élevé.
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas. - Donne accès à la microanalyse.

Nous utilisons cette technique dans le but d'observer la forme, la taille et la déformabilité des particules présentes dans les suspensions durant et après le séchage, et à différents endroits dans le film. Les particules sont observées à l'aide d'un microscope Hitachi SU 8010. Pour observer les films de latex dans leur épaisseur, le long d'une coupe transversale, un porte échantillon spécifique a été usiné à l'institut Charles Sadron. Un morceau du film de latex est tout d'abord fixé sur le porte échantillon puis rapidement plongé dans l'azote liquide (Quorum PT 3010T). Après introduction dans la chambre de préparation, une coupe transversale est réalisée sous vide et à froid (-150°C) avec une lame de rasoir. L'échantillon est ensuite métallisé avec une fine couche d'or et introduit dans le microscope. Les observations se font à faibles températures et à 1 ou 10kv selon les problèmes d'accumulation de charges à la surface des échantillons.

Les images sont prises dans différents endroits dans le film durant le séchage selon l'état de celui-ci. La figure ci-dessous représente la distribution des particules dans la partie gel la plus sèche du film.

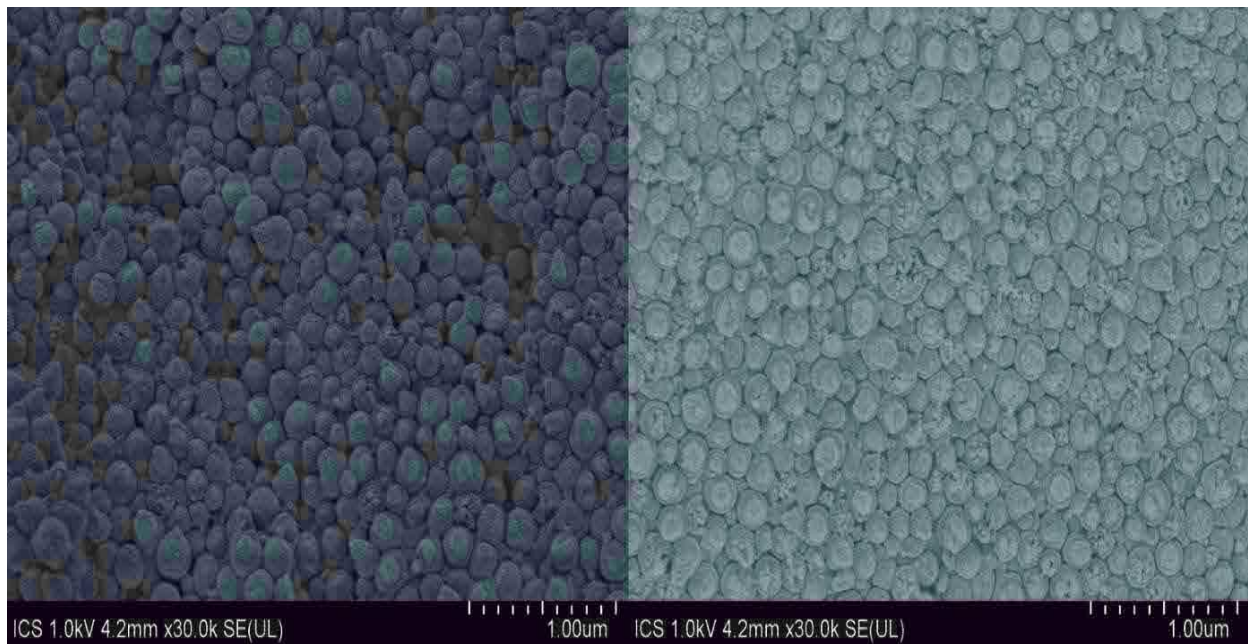


Figure 3: Images Cryo-MEB montrant la distribution des particules de latex dans la partie gel sec.

D'autres images sont acquises dans la partie gel humide, près du front des particules. La figure ci-dessous représente la distribution des particules dans cette région du film.

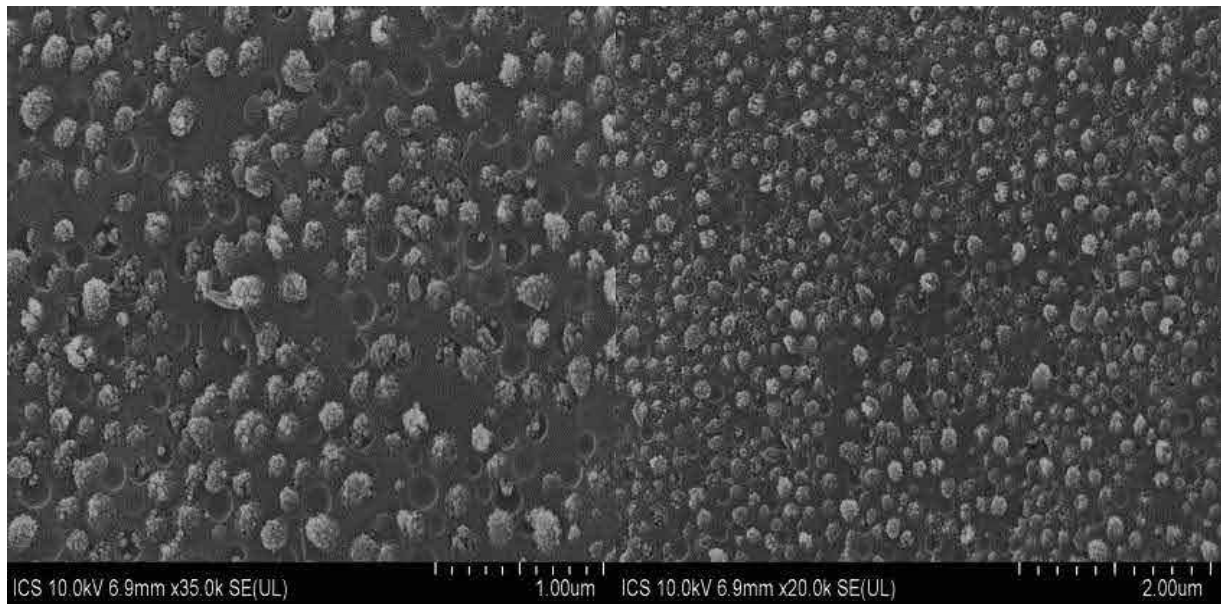


Figure 4: Image Cryo-MEB montrant la distribution des particules de latex dans la partie gel humide.

La figure 3, montre très clairement une quantité d'eau faible, ce qui est validé aussi macroscopiquement par un changement de couleur entre les différentes régions durant le séchage. Selon la température de l'enceinte où se trouve l'échantillon, la couleur de la région la plus sèche pourrait être variable entre la blanche et la transparente, alors que la zone humide est plutôt bleue turbide, dans le cas du latex, alors que pour la suspension de silice la partie gel humide a la couleur verte. La différence des apparences est montrée dans la figure suivante :

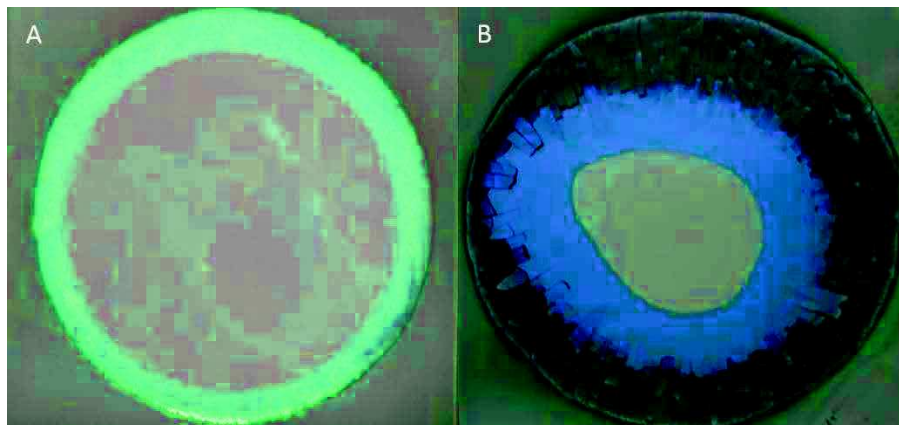


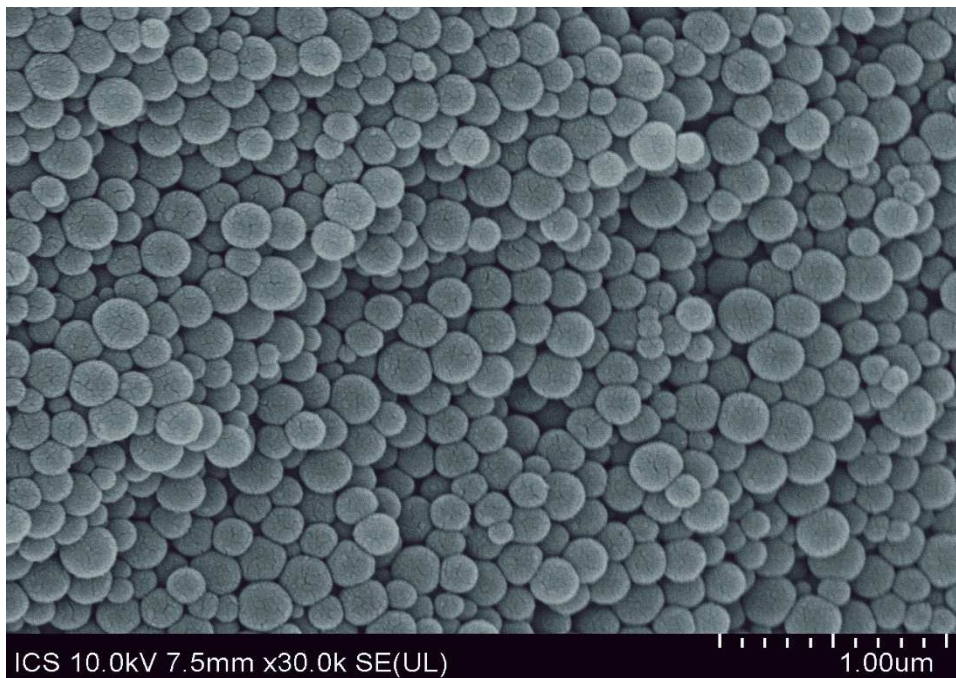
Figure 5: L'avancement des fronts de particules et de séchage. La ligne séparant la zone blanche (liquide) de la zone verte (gel) représente le front de particules dans l'image A (suspension de silice), l'image B montre un latex durant le séchage ; trois zones très bien définies, la zone blanche correspond à la partie liquide, la zone bleue à la partie gel humide, la zone transparente à la partie la plus sèche du film.

La deuxième série d'images de Cryo-MEB près du front de particules, montre une quantité importante d'eau. Lors de la fracture, certaines particules sont arrachées de l'eau congelée laissant un trou à leurs endroits, d'autres sont coupées en deux parties.

Les images montrent des particules déformées bien que la Tg de ce latex est plus élevée que la température qui règne dans le microscope. Cette déformation est dite plastique et complètement indépendante de la déformation viscoélastique des particules.

Suite à une fracture à froid, la déformation plastique des particules, donne naissance à plusieurs formes : champignons, clous... Plusieurs paramètres affectent ces formes tels que : la masse molaire des particules de latex, la densité de réticulation des particules, la Tg, la taille des particules... une description bien détaillée de ce phénomène a été donnée en 2006 par Scriven [2] [3] .

Une deuxième série d'images de Cryo-MEB a été prise dans un film de latex complètement sec et âgé de 24 heures.



*Figure 6: Images Cryo-MEB représentant les particules de latex dans un film sec âgé de 24 heures.*

Les images de Cryo-MEB montrent des particules sphériques. Les particules ont une taille de 200 nm pour cet échantillon de latex. Les images montrent aussi un système polydisperse.

Les particules présentent une certaine déformation dans ces images bien que ce soient des particules dures et sans agent plastifiant. Plusieurs interprétations sont possibles pour expliquer ce phénomène... En effet, la température (25°C) durant la manipulation est proche de la température de transition vitreuse  $T_g$  (40°C), cela pourrait rendre les particules plus ou moins déformables. L'eau autour des particules durant le séchage pourrait jouer le rôle d'un agent plastifiant, ce qui abaisse la  $T_g$  du polymère et facilite la déformation des particules.

### 2.2.1.3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde. Le premier microscope à champ proche qui ait vu le jour est le microscope à effet tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM Zurich (prix Nobel de physique en 1986). Dans ce cas, la sonde est une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface. Aussi, l'échantillon doit être conducteur. L'image s'obtient par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface, par effet tunnel. La résolution verticale est de 0,01  $\mu\text{m}$ . L'inconvénient majeur du microscope à effet tunnel, est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux non conducteurs tels que les polymères et les systèmes biologiques. En 1986, Binnig, Quate et Berger ont inventé le microscope à force atomique en mode contact pour remédier à cet inconvénient. L'échantillon peut être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interactions interatomiques entre une pointe et la surface.

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour en avoir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre. La troisième dimension est égale au déplacement vertical ( $z$ ) de la cale piézoélectrique, si la hauteur ( $h$ ) entre le support fixe du levier et le point de contact  $M$  est constante.

Or  $h$  dépend de la déflexion ( $f$ ) mesurée par le système. Le couplage de tous ces éléments permet de balayer la surface à  $h$  constant en asservissant  $z$ .

#### 2.2.1.3.1. Interaction surface-pointe

L'ensemble des forces rencontrées lors de l'engagement sont principalement :

- La tension de surface ( $10^{-7} N$ ) : c'est la conséquence de la présence d'une couche fluide, contaminant la surface de l'échantillon (couche de vapeur d'eau condensée). En fonction de la quantité de vapeur d'eau présente sur l'échantillon, l'effet de tension de surface commence entre 10 et 200 nm au-dessus de la surface.
- Les forces de Van Der Waals ( $10^{-9} N$ ) : forces attractives qui opèrent à quelques Angströms de la surface.
- Les forces colombiennes ( $10^{-9}$  à  $10^{-12} N$ ) : forces répulsives qui sont actives lorsque la pointe est en contact avec la surface.

### 2.2.1.3.2. Boucle d'asservissement et contraste

En AFM, la consigne  $C(t)$  peut être, la déflection  $f_c$  en mode Contact, ou une amplitude de déflection  $A_c$  en mode Tapping. En faisant varier la hauteur  $Z$  de la cale, la force entre la pointe et la surface  $F(h)$  est maintenue constante. Le contrôle se fait par l'intermédiaire d'un capteur photodiode segmenté. Le correcteur à correction Proportionnelle, Intégrale et Dérivée (PID) permet d'optimiser le temps de réponse et la bande passante de la boucle d'asservissement, afin de limiter le temps d'acquisition des images et l'influence du bruit. Il est possible par l'intermédiaire d'un courant électrique d'exercer une force extérieure  $F_{ext}$  sur la pointe pour imposer un mouvement d'oscillation à la pointe en mode Tapping.

L'AFM permet de mesurer l'interaction  $F$  entre la pointe et la surface, par l'intermédiaire de la déflection  $f$ . En imposant une consigne de déflection constante en tout point  $(X, Y)$  ( $C(t) = f_c$ ), par l'intermédiaire de la boucle d'asservissement, le déplacement de la cale piézoélectrique  $z$ , nous donne une image en trois dimensions d'une surface  $M(X, Y, z)$  à  $F$  constant. En émettant l'hypothèse que la force  $F$  est constante en tout point  $(X, Y)$  donc qu'elle ne dépend que de la distance  $z$ , la surface  $M(X, Y, z)$  est une image topographique que l'on appelle hauteur.

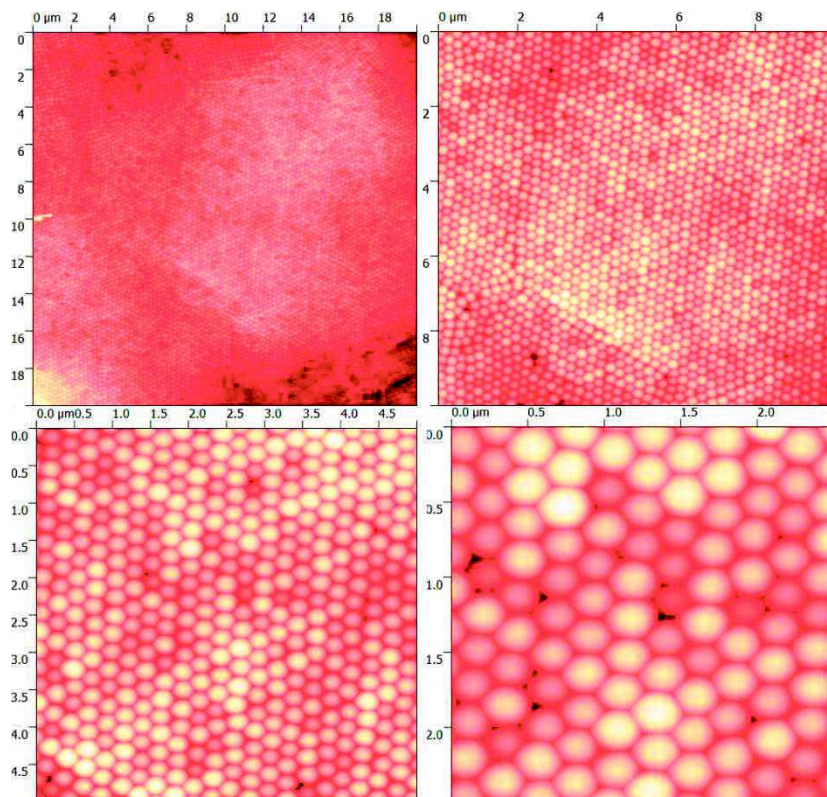


Figure 7: Images AFM montrant la forme et l'organisation des particules de silice sous différent grossissement.

La figure ci-dessus montre la distribution des particules de silice dans un film sec âgé de quelques semaines. La vue globale des particules, vu l'arrangement ordonné, montre que le



système pourrait être considéré comme un cristal. Les particules, selon l'image, sont déformées bien que ce soient des particules de silice très rigides avec une température de fusion très élevée ( $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ ).

Cette déformation correspond à un artefact de l'instrument.

#### 2.2.1.4. Profilométrie optique

Lors du séchage, le profil de la suspension joue un rôle crucial sur la dynamique du fluide et par suite sur la dynamique des particules. En effet, le profil affecte la vitesse du séchage en favorisant ou non un flux, du centre fluide du film vers le bord sec de l'échantillon. Dans le but d'observer et de suivre l'évolution du profil lors du séchage, une machine développée à l'ICS, a été utilisée. C'est une technique optique, sans contact, donc toute modification du profil, ou détérioration de l'échantillon, est évitée.

Afin de contrôler la hauteur du film, un volume du latex (ou suspension de silice), est déposé sur une surface bien connue d'une lame de verre. Le dépôt de l'échantillon est détaillé dans la partie 2.2.1. L'échantillon bouge, sous une caméra CCD fixe, automatiquement selon des vitesses convenables (très lentes pour ne pas perturber la suspension) le long d'un axe horizontal. A l'aide d'un miroir placé au-dessus de l'échantillon, la tête de mesure topographique Polymap de Holo3 (caméra CCD) capte, par réflexion, des images de la suspension durant le séchage.

La surface non plane de l'objet crée une déformation de son image sur le miroir et par suite les images acquises par la caméra sont déformées.

Ensuite le traitement d'image permet de transformer la grille déformée à une information quantifiée de la pente locale de la surface aussi bien que les coordonnées XYZ [4].

La taille de la surface d'acquisition est 2.5 mm x 2.5 mm pour plus que 2.8 million points mesurés. La résolution verticale de la technique dépend de l'échantillon et pourrait atteindre dans notre cas quelques microns.

Les images fournies par la technique sont de format.ascii et sont analysées par le logiciel de traitement d'image Gwyddion.

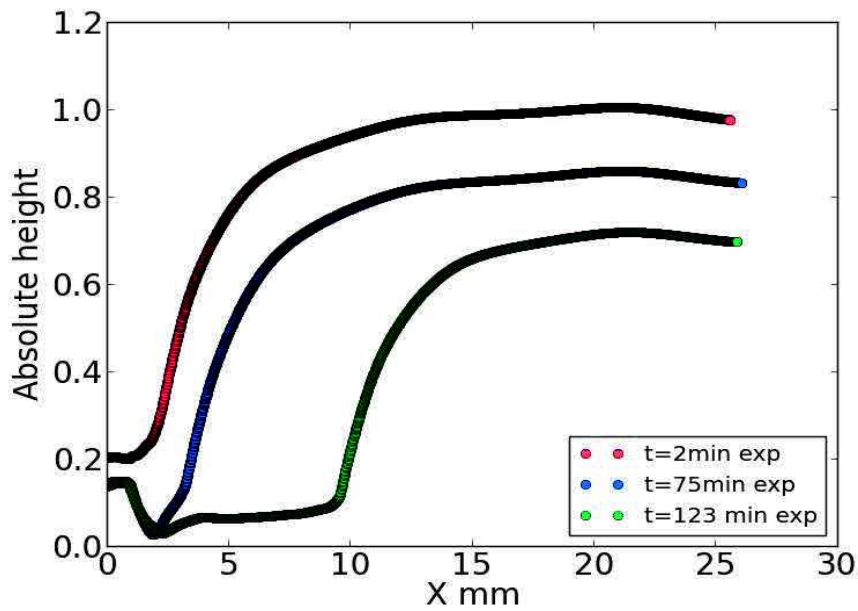


Figure 8: Evolution du profil lors du séchage d'une dispersion de latex ayant une surface circulaire de rayon 3cm.

La figure ci-dessus montre l'évolution du profil, en fonction de la longueur du film, et du temps lors du séchage, Cette partie est détaillée dans le chapitre 3.

## 2.2.2. Etude du séchage

Un montage expérimental original a été mis en place par notre équipe pour étudier le séchage des dispersions. Ce montage permet de suivre le séchage par gravimétrie et à l'aide de caméras.

### 2.2.2.1. Etude par gravimétrie

L'étude de la cinétique de séchage par gravimétrie consiste à suivre l'évolution de la masse d'échantillons de dispersions déposés sur lame de verre. La mesure se fait en atmosphère statique, contrôlée en température et humidité relative, dans une enceinte de plexiglas fermée possédant une porte étanche.

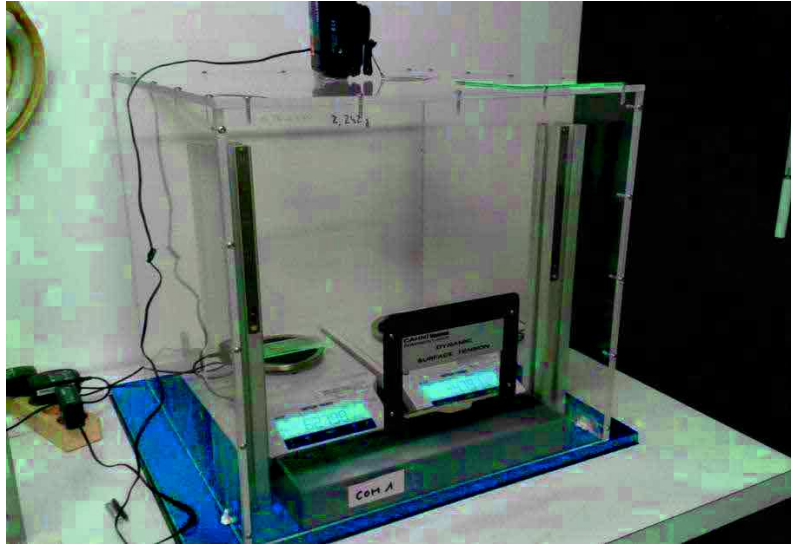


Figure 9: Séchage du latex dans un environnement où la température et l'humidité relative sont contrôlées.

La température est contrôlée par le système de climatisation de la pièce où se trouve l'enceinte. L'humidité relative est maintenue à 75% par l'ajout de solutions saturées en NaCl dans des cristallisoirs. L'effet de l'humidité relative sur le séchage est étudié en utilisant le  $K_2SO_4$ , un sel qui peut fournir une humidité élevée (95%) [5], au lieu du NaCl. Nous avons choisi de travailler à forte humidité pour se mettre dans des conditions extrêmes, ralentir les mécanismes de séchage et mieux les observer.

La masse est enregistrée au cours du temps via l'acquisition sur un ordinateur des données numériques envoyées par une balance Metler ME103E de précision 0,001g.

L'acquisition se fait par un programme « maison » réalisé au sein de l'institut Charles Sadron ICS. Le programme permet de choisir l'intervalle de temps entre deux mesures. Celui-ci est choisi égal à 10 secondes. Une sonde de température et d'humidité relative portative avec interface USB (dataloger LOG32) est mise dans l'enceinte afin d'enregistrer les variations de température et d'humidité relative (précision 1°C et 3%HR).

Un volume bien déterminé (1ml, 2,1ml ...) de latex ou de suspension de silice est déposé à l'aide d'une micropipette sur une lame de verre de surface connue (76x26mm, disque de rayon 3 cm...). La lame est préalablement traitée une nuit dans l'acide sulfurique concentré, puis stockée dans l'éthanol avant d'être séchée au diazote. Ce traitement augmente l'hydrophilie de la lame de verre. L'étalement des solutions déposées est plus aisé, plus uniforme et ne nécessite aucune contrainte pouvant perturber le séchage. Le dépôt de l'échantillon sur la lame de verre se fait directement sur la balance dans l'enceinte. La planéité du plateau de la balance est contrôlée au préalable à l'aide d'un niveau à bulle de plus grande précision (0.05mm/m en x et y) que celui déjà présent sur l'appareil.

La surface d'étalement de l'échantillon est contrôlée par un cadre de Téflon sur la lame de verre. Ce cadre, de quelques micromètres d'épaisseur, est déposée avec un aérosol à base de Téflon (Sprayflon plus 3). Le Téflon hydrophobe arrête l'étalement de la solution sur la lame de verre. Les surfaces de séchage sont ainsi identiques entre chaque échantillon. L'épaisseur initiale déposée fait en moyenne  $770\mu\text{m}$  pour toutes les surfaces utilisées.

On considère que les particules se déposent au bord du film, dès le début du séchage, et viennent former un « pied de séchage » comme le décrit la figure ci-dessous. Dans ce cas la présence de Téflon ne modifie pas l'angle de contact entre le latex et son support, puisque l'angle de contact est celui formé entre le latex « humide » et le film déjà « sec ».

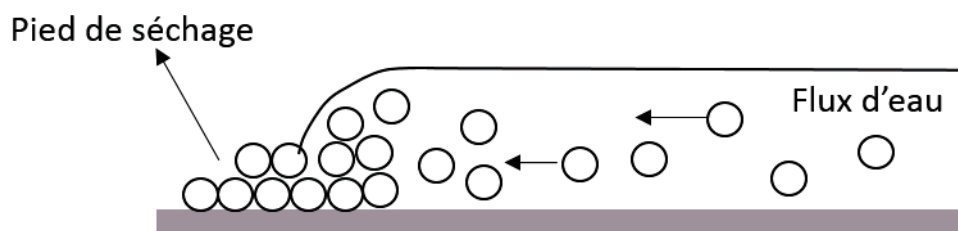


Figure 10: Illustration de la notion de pied de séchage.

#### 2.2.2.2. Traitement d'images

L'aspect du film en cours de séchage est suivi à l'aide d'une caméra numérique placée dans l'enceinte, au-dessus de la balance. Une image est prise toutes les 80 secondes jusqu'à l'arrêt de la mesure de gravimétrie. Pour améliorer le contraste des photos, du papier Canson noir est préalablement mis entre les lames de verre et le plateau de la balance.

Les images du film en cours de séchage sont analysées avec le logiciel de traitement d'images ImageJ. Après conversion en fichier .AVI (codage en MJPEG) la pile d'images est passée en niveau de gris et travaillée (coupage, contraste, seuillage, nettoyage, création de masque, détection de bords...) afin d'avoir accès aux aires humides et à l'avancée des fronts de séchage que l'on peut voir sur la figure ci-contre. La démarche, longue et fastidieuse, du traitement d'images à l'aide de macros sur ImageJ, est adaptée à chaque pile d'images en fonction de la qualité des images.

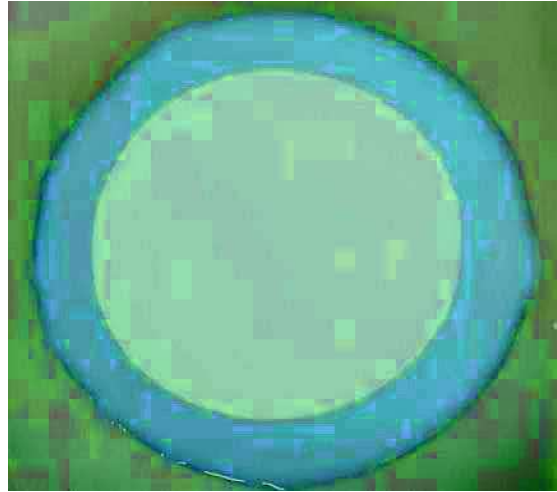


Figure 11: Photo, vue de dessus, d'un latex avec particules dures en cours de séchage.

## 2.3.SIMULATION

### 2.3.1. Modèle théorique de Routh-Russel

Nous considérons la dynamique de la suspension dans le régime où la fraction volumique des particules est inférieure à celle de l'empilement compact aléatoire. Pour une dispersion en équilibre, la fraction volumique locale  $\phi$  est donnée par l'équation de conservation :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \phi U = 0$$

où  $U$  est la vitesse d'une particule relative à des coordonnées fixes.

Dans une suspension de viscosité  $\mu$ , les particules de rayon  $a$  se déplacent en raison du mouvement du fluide, du gradient du potentiel chimique  $\nabla \mu'$  et d'autres forces extérieures  $F$  selon la relation :

$$U = u + \frac{K(\phi)}{6\pi\mu a} (F - \nabla \mu')$$

où  $u$  est la vitesse moyenne de la dispersion,  $K(\phi)$  est le facteur de mobilité.

Sous des forces extérieures négligeables le flux des particules est :

$$\phi U = \phi u - D_0 K(\phi) \frac{d[\phi Z(\phi)]}{d\phi} \nabla \phi$$

Où  $D_0$  est le coefficient de diffusion individuel défini par Stokes et Einstein. Par suite l'équation de conservation des particules s'écrit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \phi u = \nabla \cdot D_0 K(\phi) \frac{d[\phi Z(\phi)]}{d\phi} \nabla \phi$$

Routh et Russel ont proposé un modèle unidirectionnel [6], basé sur l'approximation de lubrification où le rapport  $H^2/L^2 \ll 1$ , pour observer l'évolution du profil du film et de calculer la distribution de la fraction volumique de particules indéformables dans la suspension durant le séchage. Après avoir adimensionné tous les paramètres (hauteur  $h$ , longueur  $L$ , pression...) et appliqué l'approximation de lubrification, l'équation de conservation du fluide s'écrit :

$$1 + \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} [h^3 (\partial^3 h / \partial x^3)] = 0$$

L'équation de conservation des particules s'écrit :

$$\frac{\partial h\phi}{\partial t} + \frac{\partial \phi h \hat{u}}{\partial x} = 0$$

où  $\hat{u}$  est la vitesse du fluide horizontale moyenne en  $y$  adimensionnée.

La combinaison des deux équations permet de calculer la fraction volumique des particules et le volume du fluide localement dans le film à tout instant  $t$  durant le séchage.

L'équation unidirectionnelle de conservation des particules qui décrit la variation temporelle de la fraction volumique par la convection et la diffusion s'écrit en appliquant l'approximation de lubrification :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial u_x \phi}{\partial x} = \frac{H^2}{L^2} \left( \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{D_{coop}}{D_0} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \right)$$

où  $\phi$  est la fraction volumique des particules,  $u_x$  est la vitesse horizontale du fluide,  $H$  est la hauteur initiale du film,  $L$  est la longueur du film,  $D_{coop}$  est le coefficient de diffusion coopératif,  $D_0$  est le coefficient de diffusion individuel de Stokes-Einstein.

Selon Routh et Russel, le terme de droite dans l'équation précédente correspondant à la diffusion est négligeable.

Or en prenant en considération des particules chargées, on peut trouver un coefficient de diffusion coopératif important [7], qui pourrait compenser la faible valeur du rapport  $\frac{H^2}{L^2}$  et par suite la diffusion ne serait plus négligeable.

Le coefficient de diffusion d'une particule dans une suspension concentrée, défini selon la loi de Fick s'écrit :

$$D(\phi) = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{\phi}{1-\phi} \frac{\partial\mu_p}{\partial\phi} = -\frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{4\pi R_0^3}{3v_s} \frac{\partial\mu_s}{\partial\phi}$$

Utilisant l'équation de Gibbs Duhem, où  $R_0$  est le rayon de particule,  $\mu_s$  est le potentiel chimique du solvant,  $v_s$  est le volume moléculaire du solvant, et prenant en compte que la pression osmotique est la variation du potentiel chimique du solvant par rapport au volume moléculaire du solvant, on trouve :

$$D(\phi) = -\frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{4\pi R_0^3}{3} \frac{\partial\pi}{\partial\phi} = -k_b T \frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{\partial\phi Z(\phi)}{\partial\phi}$$

Où  $Z(\phi)$  est le facteur de compressibilité. Le facteur de mobilité pour des potentiels d'interaction de particules dures est donné par Bachelor [8],  $K(\phi) = 1 - 6,55\phi + O(\phi^2)$ . Il a été démontré empiriquement que  $K(\phi) = (1 - \phi)^{6,55}$  pour des fractions volumiques élevées. Dans le cas des potentiels d'interactions électrostatiques, une expression plus raffinée est utilisée :

$$K(\phi) = \frac{\left(1 - \frac{3}{2}\phi^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{2}\phi^{\frac{5}{3}} - \phi^2\right)}{1 + \frac{2}{3}\phi^{\frac{5}{3}}}$$

Le facteur de compressibilité diverge à  $\phi = 0,64$ , et on va considérer qu'il varie selon [9] :

$$Z(\phi) = \frac{1}{\phi_{rcp} - \phi}$$

Lorsqu'il s'agit de particules chargées, la pression osmotique est la somme de trois contributions : électrostatique, Van Der Waals et entropique.

$$\pi = \pi_e + \pi_{vdW} + \pi_s$$

La contribution électrostatique s'écrit :

$$F_e(D) = \frac{\pi R_0 64 k_B T \rho_0}{k^2} \tau_0^2 e^{-kD}$$

avec  $\tau = \tanh\left(\frac{e\Psi_0}{k_B T}\right)$ . Cette équation est valide dans le cas des faibles potentiels de surface  $\Psi_0$ ,  $k_B T$  l'énergie thermique,  $e$  la charge électronique,  $\rho_0$  la concentration ionique  $\rho_0 = (k^2 \in$

$\epsilon_0 k_B T / (\sum e^2 z_i^2)$  loin de la surface chargée,  $k^{-1}$  la longueur de Debye,  $\epsilon$  la permittivité relative,  $\epsilon_0$  la permittivité de vide,  $z_i$  la valence de l'ion  $i$  et  $D$  la distance entre les surfaces des particules voisines.  $D$  est relié à la fraction volumique des particules  $\phi$  via :  $D \sim \frac{R_0}{3} \left( \frac{\phi_{rcp}}{\phi} - 1 \right)$ .

D'autre part, les auteurs proposent que des interactions hydrodynamiques soient présentes entre les particules de la suspension et que la pression totale locale dans le film soit égale à la pression de Laplace à l'interface liquide/air:

$$P + \pi \propto \gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2}$$

Selon le modèle, les courbures présentes dans le profil du film sont les résultats de cette interaction hydrodynamique. Par suite un gradient de pression est présent dans la suspension assurant un flux de fluide et donc un flux des particules :

$$u \propto \frac{\partial p}{\partial x} \text{ et } u = h^2 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3}$$

Suite à ce raisonnement, la convection des particules vers le bord du film est présente sur une longueur caractéristique nommée longueur capillaire et définie comme étant la longueur sur laquelle la tension de surface peut créer un flux de fluide :

$$L_{cap} = H \left( \frac{\gamma}{3\eta_0 E} \right)^{\frac{1}{4}}$$

A partir de ce modèle, on peut aussi prédire les positions des fronts des particules et de séchage dans les cas d'une pression capillaire infinie et finie. En effet, une fois que la concentration des particules dépassent le seuil  $\phi_m = 0,64$ , en raison de l'accumulation dû à la convection, le système passe de l'état liquide à l'état gel irréversible et les fronts progressent vers le centre du film.

Routh et Russel prédisent l'existence d'un bourrelet, près du front des particules, qui évolue en fonction du temps. La présence de ce bourrelet est attribuée à la dynamique de la dispersion lors du séchage. En utilisant une technique de Profilométrie optique, fabriquée à l'institut Charles Sadron, et suite à plusieurs essais ce phénomène n'a pas été observé bien que la résolution de la technique peut atteindre quelques microns selon le système à étudier. Une description détaillée est donnée par Rubin et al [4].



### 2.3.2. Description du programme

Dans cette thèse, la simulation est discrète, basée sur le principe de l'automate cellulaire. Il consiste à diviser le système (dispersion en train de sécher) en cellules cubiques pouvant contenir différents composés. Ces composés peuvent être dans plusieurs états dépendants de l'avancement du processus de séchage. Selon ces états, différentes règles d'évolution sont appliquées affectant soit les changements organisationnels de matière dans les cellules (updates rules) soit les échanges de matières entre les cellules voisines (transport rules). Cette approche nous permet d'appliquer un grand nombre de paramètres et de règles pour les cellules et ses composés. Notre objectif est autant de créer un environnement adéquat pour implémenter et améliorer la simulation en ajoutant de nouvelles variables et règles que de résoudre des équations différentielles avec une précision élevée. Utilisant ce principe dans la simulation rend le calcul beaucoup moins coûteux.

La programmation est de type « Object Oriented Programming » en langage Python.

Dans la première partie de ce travail, on considère le séchage unidirectionnel fini, contenant des particules dures et de l'eau. Tous les phénomènes se déroulent dans la direction horizontale en supposant qu'ils sont moyennés dans la direction verticale.

Pour calculer la distribution horizontale des particules, on suppose que, le latex peut être dans trois états différents : dispersion, gel humide et gel sec. Des règles d'évolution différentes sont appliquées dans chaque cas. Ces règles sont basées sur le principe des différences finies appliqué sur des modèles théoriques.

Dans notre simulation, on utilise des règles locales affectant au maximum deux cellules voisines en même temps. Initialement, la distribution horizontale de la fraction volumique est uniforme. L'évaporation est considérée comme une constante. Elle force la surface libre du film, initialement à la hauteur  $H_0$ , à se déplacer vers le substrat avec une vitesse  $E$ .

Les cellules sont représentées par des classes qui ont leurs variables et fonctions agissant sur les composants qui représentent les objets de ces classes. Les composants ont des règles d'évolution qui agissent localement et sont de deux types : des règles de transport et des règles de mise à jour. Les règles de transport s'appliquent aux échanges de matière entre une cellule et ses voisines et sont fonctions des variables d'état des composants.

Les règles de mise à jour correspondent à la modification des variables d'état des composants dans la cellule. A chaque intervalle de temps, les règles de transport de tous les composants

sont appliquées dans chaque cellule avant d'appliquer les règles de mis à jour : cela assure l'évolution synchronisée du système.

Le système est unidirectionnel et est formé de N cellules de taille dx. Chaque cellule a deux voisines (à gauche et à droite), à part les deux cellules sur les extrémités gauche et droite du film qui ont juste une cellule voisine chacune.

Lorsque l'eau s'évapore, l'interface air/liquide se déplace vers le bas dans la cellule et la fraction volumique augmente d'un coefficient  $\frac{h}{h-E*dt}$  correspondant au volume perdu par évaporation. Les règles d'évolution, basées sur la perte d'eau, et les règles de mis à jour sont appliquées sur les particules dans l'état dispersion (liquide). Une fois la cellule dans l'état liquide atteint la fraction volumique maximale, les règles de mis à jour changent l'état de la cellule en gel humide, puis la position du front de particules avance d'une cellule. A  $t=0$ , le bord du film a la forme d'un arc de cercle de rayon 0.5 cm. Par conséquent les cellules près du bord changent d'état vers le gel plus vite que les cellules distantes vu leurs volumes.

Quand les cellules sont dans l'état gel humide, on considère que les particules sont en contact et leur concentration est constante et égale à 0,64, valeur correspondante à l'empilement aléatoire des particules dans un volume donné. Lorsque les deux états liquide et gel sont présents dans le film lors du séchage, d'autres règles d'évolution s'ajoutent à celle basée sur la perte d'eau. Ces nouvelles règles nommées règles de transport décrivent la convection et la diffusion des particules dans la partie liquide du film. Selon le modèle théorique de Routh, l'évaporation dans la partie gel et le changement de pression dans la partie liquide engendrent un flux d'eau orienté du centre du film liquide vers le bord gel. Les ménisques dans le gel humide induisent une pression capillaire négative par rapport à la pression nulle dans la partie liquide [10]. Cette différence de pression entre le bord et l'interface liquide/gel est à l'origine d'un flux d'eau globale dans le gel. Ce flux, selon Routh, est considéré, dans la suspension, comme une condition au limite pour pouvoir calculer la vitesse du fluide sur l'interface liquide/gel et par la suite calculer la vitesse dans le volume. Dans ce travail, on suppose que la vitesse de l'eau et celle des particules sont équivalentes. La vitesse de ce flux, sur l'interface liquide/gel est supposée proportionnelle à la vitesse d'évaporation au-dessus de la surface gel :

$$u_x = x_f * \frac{E}{H}$$

où  $x_f$  est la longueur de la partie gel. (Ce qui correspond à la position du front de particules)

En tenant compte de l'approximation de lubrification, la vitesse horizontale du fluide est le gradient de pression dans la suspension. Théoriquement, on suppose que cette vitesse est la somme du gradient de la pression de Laplace et la pression hydrostatique par rapport à la longueur  $x$  du film :

$$u_x = h^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - h^2 \frac{\partial h}{\partial x}$$

En appliquant cette règle de transport, des particules de latex sont convectées dans la même direction que ce flux et par suite des particules s'accumulent sur le front. Cette augmentation de la fraction volumique des particules dans la cellule voisine de l'interface liquide/gel s'accompagne d'une migration des particules vers des zones moins concentrées, ce qui est connue par la diffusion. La quantité des particules transportées selon cette règle de transport est donnée par :

$$d\phi = \frac{h_t}{h_{t+dt}} \frac{D_{i+1} + D_i}{2} \frac{\phi_i - \phi_{i+1}}{2} * dt$$

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion coopératif appliqué dans la cellule  $i$ .

Connaissant la valeur de la pression capillaire maximale au bord du film (sur les ménisques), et la taille de la zone gel, on peut calculer la pression dans l'eau lors du séchage. Cette dernière ne pourrait pas dépasser la pression capillaire maximale. Supposons dans un premier temps que la pression capillaire maximale soit infinie, cela veut dire que la force motrice qui ramène l'eau vers le bord est infinie. Par suite, les cellules dans l'état gel humide restent dans cet état jusqu'à ce que le front des particules atteigne le centre du film.

L'hypothèse d'une pression capillaire maximale infinie est irréaliste. Lorsqu'une pression finie est atteinte par la pression dans l'eau, la force motrice n'est plus capable d'amener l'eau jusqu'au bord.

La poursuite de l'évaporation élimine alors l'eau résiduelle et l'air entre dans le film par le bord. A ce moment, les règles de mise à jour interviennent pour changer l'état de ces cellules de l'état gel humide à l'état gel sec. Un deuxième front avance alors dans le film nommé front de séchage. Il a été démontré expérimentalement que le temps où le front de séchage avance dans le film est proportionnel à la pression capillaire réduite [11].

## 2.4. REFERENCES

- [1] C. Arnold, « Formation de films minces polymères à partir de nanocolloïdes composites », *Université de Strasbourg*, 2009.
- [2] H. Ge, C.-L. Zhao, S. Porzio, L. Zhuo, H. T. Davis, et L. E. Scriven, « Fracture Behavior of Colloidal Polymer Particles in Fast-Frozen Suspensions Viewed by Cryo SEM », *Macromolecules*, vol. 39, n° 16, p. 5531-5539, août 2006.
- [3] H. Luo, L. E. Scriven, et L. F. Francis, « Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 316, n° 2, p. 500-509, déc. 2007.
- [4] A. Rubin, D. Favier, P. Danieau, M. Giraudel, J.-P. Chambard, et C. Gauthier, « Direct observation of contact on non transparent viscoelastic polymers surfaces: A new way to study creep and recovery », *Prog. Org. Coat.*, vol. 99, p. 134-139, oct. 2016.
- [5] « Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions - jresv81An1p89\_A1b.pdf ». .
- [6] A. F. Routh et W. B. Russel, « Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films », *AIChE J.*, vol. 44, n° 9, p. 2088-2098, sept. 1998.
- [7] A. M. König, T. G. Weerakkody, J. L. Keddie, et D. Johannsmann, « Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Films: Dependence on Added Salt », *Langmuir*, vol. 24, n° 14, p. 7580-7589, juill. 2008.
- [8] G. K. Batchelor, « Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction », *J. Fluid Mech.*, vol. 74, n° 1, p. 1, mars 1976.
- [9] A. F. Routh et W. B. Zimmerman, « Distribution of particles during solvent evaporation from films », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, n° 14, p. 2961-2968, juill. 2004.
- [10] A. F. Routh, « Drying of thin colloidal films », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 76, n° 4, p. 46603, avr. 2013.
- [11] J. M. Salamanca *et al.*, « Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles », *Langmuir*, vol. 17, n° 11, p. 3202-3207, mai 2001.

**CHAPITRE 3: HORIZONTAL DRYING  
FRONTS IN FILMS OF COLLOIDAL  
DISPERSIONS: INFLUENCE OF  
HYDROSTATIC PRESSURE AND  
COLLECTIVE DIFFUSION**



### 3. CHAPITRE 3: HORIZONTAL DRYING FRONTS IN FILMS OF COLLOIDAL DISPERSIONS: INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE AND COLLECTIVE DIFFUSION

#### 3.1. INTRODUCTION

Drying mechanisms of volatile liquids containing nonvolatile compounds (essentially particles but also salts and heavy molecules) is the research topic of many groups worldwide. A quick literature survey with the keywords "drying" and "colloid\*" brings up around 2700 results over the last ten years in the "Web of Science" data base. The reason for this interest is twofold: the vast diversity of domains making use of colloid drying and the extreme complexity of phenomena involved. Applications include forming templates on solid surfaces, ink-jet printing, spraying of pesticides, micro/nano material fabrication, coatings and adhesives, biochemical assays, deposition of DNA/RNA micro-arrays, manufacture of novel optical and electronic materials, as mentioned by Erbil in his review on deposits formed by evaporation of dispersions.<sup>1</sup> Drying mechanisms refer to all events influencing drying rates and structure of dry films left after evaporation of the liquid. *They consist of thermal, mechanical and transport phenomena in complex interplay over large time and space scales.*<sup>2, 3</sup> The main factors influencing mechanisms are drying conditions (temperature, relative humidity and air flux), nature and basic characteristics of the dispersed and continuous phases of the drying system (particle shape, size distribution and volume fraction; viscosity of the liquid), nature of the substrate, and size and shape of the wet deposit (droplet or film with various contact angles with the substrate). Some examples of subtle effects studied recently are curvature of the liquid / air interface (Kelvin effect),<sup>4</sup> uniform spacing of nanocracks<sup>5</sup> and influence of a wet substrate on drying dynamics.<sup>6</sup> Also worth mentioning is the continuing effort for understanding and controlling the well-known "coffee ring effect".<sup>7, 8, 9, 10</sup>

A general characteristic of colloid drying, with only few exceptions, is *heterogeneity*: soon appear drier regions on top and on edges of the film or drop, separated from wetter regions by more or less diffuse interfaces called "drying fronts" and moving toward the substrate and the center at different speeds. The front parallel to the substrate and moving in the vertical direction is much slower than the fronts perpendicular to the substrate moving laterally. [In the following, let us consider the most usual case of a system on a horizontal substrate.] These fronts were observed a long time ago<sup>11, 12, 13</sup> and nicely visualized by cryomicroscopy by Scriven *et al.*<sup>14</sup> The drying fronts are associated with transport phenomena.

Transport of matter, by convection and diffusion, occurs in the vertical and/or in the horizontal directions. In the vertical direction, convection is due to the liquid / air interface moving downward due to drying.<sup>15</sup> In the horizontal directions, convection is generated by pressure gradients in the bulk of the film<sup>16</sup> or by surface tension gradients (Marangoni flow).<sup>17</sup> Convection of particles and other components of the colloid has important consequences in terms of film morphology<sup>18</sup> and distribution of additives,<sup>19, 20, 21</sup> which, in turn, strongly influence application properties. An interesting example is stratification in the vertical direction

according to particle sizes<sup>22, 23</sup> or charges.<sup>24</sup> A whole technique based on drying driven convection called "Evaporative lithography" has been developed in order to manipulate the final film topography.<sup>25, 26, 27</sup>

Let us now concentrate on lateral drying fronts and associated convection. The best-known example of such a phenomenon is the coffee stain left after drying, popularized by a paper in Nature by Deegan *et al.*<sup>7</sup> In this case, the sample is in the form of a drop of a very dilute colloid and, importantly, the contact line is pinned onto the substrate during the whole drying process. Even though not systematic, contact line pinning very often happens when drying a colloid. According to Deegan *et al.*, convection carrying particles from the center to the edge is due to a higher evaporation rate at the edge and to the behavior of the drop trying to keep its spherical shape.<sup>28</sup> This condition of higher evaporation rate at the edge does not appear in all models of lateral convection.<sup>16</sup> In films, similar behaviors can be observed. There are many examples in the field of latex (polymer colloid) drying.<sup>29</sup> Winnik and Feng proposed a drying process where propagation of a lateral front in films was due to evaporation from a region at the edge where particles had concentrated to form a close packed structure.<sup>30</sup> Routh and Russel mathematically elaborated on this picture.<sup>16</sup> Their model was based on the following scenario. They first considered colloids with non-deformable particles. Casting the colloid on an appropriate substrate results in a contact angle less than 90° because, otherwise, dewetting would occur. In the region near the edge, the fluid will also present a convex curvature leading to a pressure gradient (originating from Laplace pressure) in the lateral direction. On the other hand, the edge will be thinner than the center of the deposit and, for this reason, even without considering a faster evaporation rate at the edge; it will concentrate faster than the center and sooner reach the state of particle close packing. The close packed area (which can also be called a "wet gel"), where water still evaporates, exerts a capillary aspiration on the nearby fluid. The combination of flows due to aspiration and curvature leads to a profile of the deposit, the shape and time evolution of which Routh and Russel could calculate (details of this calculation will be given in next sections). The profile presents a bulge close to the contact line, higher than the level at the film center, and oscillations. Knowing the deposit profile at each time together with the evaporation rate, allowed them to calculate the velocity field in the fluid, the particle concentration profile and the speed of the inward moving interface between the close packed and the fluid areas in the film (called "particle front" or sometimes "compaction front"). A quick look at Fig. 4 below will help a better understanding the last few sentences.

Another point is that the aspiration strength of the close packed area depends on its width and porosity. Inside the porous medium constituted by the gel, there is a competition between capillarity which sucks the fluid toward the edge and flow hindering by porosity (Darcy's law accounts for this flow reduction). A ratio of these two effects, called reduced capillary pressure, was introduced by Routh and Russel<sup>16</sup> to account for this competition (see also reference 29 for a simplified description of the model, as compared to the original paper):

$$\bar{p} = \frac{10\gamma k_p H_0}{R_0 \mu \dot{E} L_{cap}^2}$$

with  $\gamma$  = water-air interfacial tension,  $k_p$  = permeability of the wet gel,  $H_0$  = initial film thickness,  $R_0$  = particle radius,  $\mu$  = viscosity of the solvent,  $\dot{E}$  = evaporation rate, and  $L_{cap}$  the capillary length defined in reference 16 as the length for which the flow due to surface tension is balanced by that caused by evaporation:

$$L_{cap} = H_0 \left( \frac{\gamma}{3\eta_0 \dot{E}} \right)^{1/4}$$

with  $\eta_0$  the zero shear viscosity of the dispersion.



With non-deformable particles, the higher the reduced capillary pressure the longer the wet gel area can get (if it is infinite, water will be driven to the edge during the whole drying process). When the ratio reaches one, the capillary pressure is no longer strong enough to drive water further toward the edge and the wet gel transforms into a dry gel, defining a second interface in the film between the wet and dry parts of the gel, called the "water front". With deformable particles, it is more complicated because the permeability of the wet gel is not constant but progressively decreases ( $k_p \downarrow$ ) until closing the total porosity, leading to a transparent film, and defining the "optical clarity front".<sup>31</sup> The different fronts introduced so far ("particle front", "water front", "optical clarity front") are macroscopically detectable through color changes.<sup>32</sup> The fluid zone in the center of the film is white (except for dispersions with narrow particle size distributions where other colors can occur), the wet gel is blue, the dry gel is white again, and the zone of totally deformed particles, when present, is transparent. The blue color is attributed to the fact that the objects scattering visible light are no longer colloidal particles like in the fluid zone but the interstices between particles, here full of water.<sup>33</sup> The dry gel is white and not blue because the scattering object is now air with a refractive index different from water. The zone where particles are deformed is transparent because it forms a medium with no visible light scatterers inside. The interpretations of the different colors are based on Magnetic Resonance Profiling (MRP) experiments by Keddie *et al.*<sup>34</sup> and cryo-SEM by Scriven and coworkers.<sup>14</sup> The later team proposed a well-illustrated example of horizontal drying fronts for ceramic containing latexes in reference 35. Some papers were devoted to a more or less successful experimental validation of the Routh and Russel model.<sup>34,36</sup>

This paper deals with lateral heterogeneities<sup>37</sup> due to transport of matter by convection and diffusion, accompanying drying. Thermal effects<sup>38</sup> were neglected with the argument that only thin deposits are considered in which thermal equilibrium is reached rapidly; and film cracking<sup>39, 40</sup> was avoided as much as possible. A surfactant free, model colloid with monodisperse, non-deformable silica particles in water was used. Drying was considered until the center of the film reached the state of close packing with water in the interstices (wet gel). Results from the new simulation tool developed in our group<sup>41, 42</sup> are presented and compared to experiments. Our approach consists of dividing the drying system in space filling cells exchanging matter according to physical laws of increasing complexity. It is inspired by cellular automata<sup>43</sup> and uses finite difference methods. At each time step, the flux of matter in and out one cell depends on the state of its direct neighbors and obeys local rules. The evolution of the whole system is described by integrating the changing states of all cells over space and time. This kind of simulation allows an easier handling of the heterogeneous nature of drying colloids. It has also the advantage of progressivity in increasing the complexity of treated cases in terms of dimensionality (1, 2 and 3D), number of constituents taken into account and nature of the considered physical laws (exchange of matter, but subsequently heat and stress). In our two first publications, the vertical direction was considered. Here, horizontal transport and drying fronts are studied. The simulation is based on the equations of the Routh and Russel's model<sup>16</sup> with improvements consisting of taking into account the hydrostatic pressure in the film together with the Laplace pressure and the collective diffusion of interacting particles.

### 3.2. THEORETICAL CONSIDERATIONS

Routh and Russel<sup>16</sup> designed a theoretical model for horizontal fronts propagating through drying colloidal films. Here we summarize the main features of this model. A semi-infinite film is considered extending in the direction of  $x > 0$ , with  $x = 0$  corresponding to the film edge. The film is divided into a wet gel domain, which extends from  $x = 0$  up to  $x = x_f$ , the position of the particle front, and a fluid domain, for  $x > x_f$ . Vertical inhomogeneities in the particle volume fraction are neglected. Using the Navier-Stokes equation and the lubrication approximation, vertically averaged equations for particle and fluid conservation can be derived in the fluid and wet gel domains (see Table below).

	Gel domain	Fluid domain
Particle conservation	$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} = 0$	$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \phi \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} = 0$
Fluid conservation	$1 + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_x (1 - \phi)}{\partial \bar{x}} = 0$	$1 + \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} = 0$
Fluid velocity	$\bar{u}_x = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{x}}$	$\bar{u}_x = \bar{h}^2 \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x}^3}$

In these equations, the film height is scaled on the initial height:  $H_0$ , time is scaled on a characteristic time:  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ , with  $\dot{E}$  the drying rate, and horizontal distances are scaled on a characteristic length that RR called the "capillary length", already defined in the introduction. Finally, pressure is scaled on a characteristic pressure:  $P = \frac{\eta_0 L_{cap}^2 \dot{E}}{H_0^3}$ . The conservation equations involve the fluid velocity, which is calculated using a different expression in the gel and fluid domains: in the gel domain, the velocity is proportional to the pressure gradient (Darcy law), whereas in the fluid domain, it involves the third derivative of the film height (gradient of the Laplace pressure at the film surface).

In the case of purely non deformable particles, the film height in the gel is independent of time and the volume fraction is equal to  $\phi_{max}$  (close packed network). Integrating the conservation equation of the fluid in the gel domain allows one to calculate the pressure and the fluid velocity in the gel.

The film height, volume fraction and dispersion velocity in the fluid domain can be calculated by integrating the equations from the fluid domain using the condition that, near the particle front, the velocity of the dispersion must be equal to the velocity of the solvent on the wet gel side multiplied by  $(1 - \phi_{max})$ . Then, a particle balance allows one to calculate the advancement of the particle front knowing the particle volume fraction and dispersion velocity near the front (on the fluid domain side):  $\frac{d\bar{x}_f}{dt} = \frac{-\phi(\bar{x}_f)\bar{u}_x(\bar{x}_f)(1-\phi_m)}{\phi_m - \phi(\bar{x}_f)}$ .

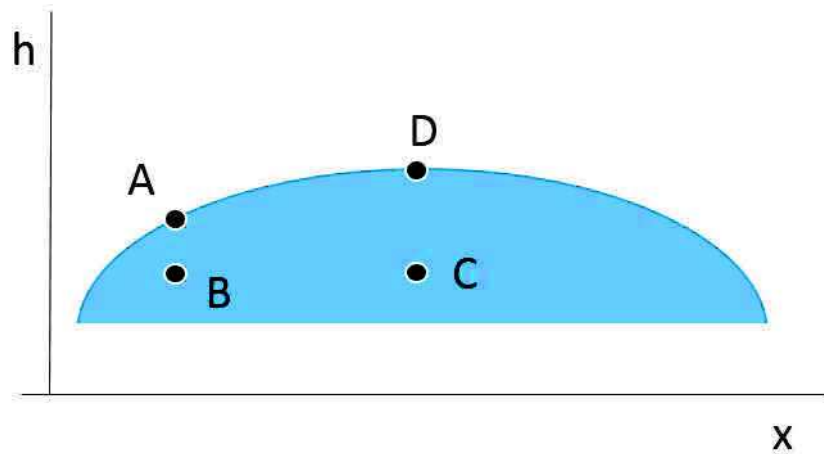
As the wet gel domain grows in size, the pressure differential across it,  $\Delta \bar{p}$ , increases. When it reaches the maximum capillary pressure sustainable by the particle network, the pressure becomes insufficient to bring water up to the edge and the water front appears. The

advancement of the water front can be calculated by using the velocity of the solvent at that position.

In this work, the drying process is considered up to the time when close packing is reached in the whole film. For simplicity, we assume an infinite capillary pressure (thus, no water front appears in the gel domain). In this case, the fluid velocity near the particle front, on the gel domain side, is simply equal to:  $\frac{\bar{x}_f}{\bar{h}(1-\phi_{max})}$  ( $\bar{x}_f$  is equal to the total evaporation from the packed region). Finally, hydrostatic pressure is taken into account when calculating the fluid velocity in the fluid domain.

In the following, we derive the conservation equation of fluid within the lubrication approximation in presence of hydrostatic pressure, for a simple case (1D) of a film spreading on a substrate with  $P_A, P_B, P_C, P_D$  the pressures at different points in the film:

$$P_A - P_B + P_B - P_C + P_C - P_D + P_D - P_A = 0$$



*Schematic sample of fluid during drying. Each point on the schematic has a specific pressure.*

Where:

- $P_A - P_D \sim 0$ ,
- $P_A - P_B \sim \gamma \frac{d^2 h}{dx^2}$ ,
- $P_B - P_C \sim \int_C^B \vec{\nabla} p \cdot \vec{dl} = \int_{x_C}^{x_B} \frac{dp}{dx} \cdot dx$ ,
- $P_C - P_D \sim + \rho g(h_\infty - h_C) = \rho g(h_\infty - h_B) = \rho g(h_\infty - h(x_B))$

The characteristic time of establishment of hydrostatic pressures is  $\sim H/C_s$ . Where  $H$  is the initial height of the sample and  $C_s$  is a constant.

The integral of the pressure circuit gives:

$$\gamma \frac{d^2 h(x_B)}{dx^2} + \int_{x_C}^{x_B} \frac{dp}{dx} \cdot dx + \rho g(h_\infty - h(x_B)) = 0$$

Within the lubrication approximation, the profile of horizontal fluid velocity is given by Poiseuille's law. The mean velocity in the vertical direction ( $y$ ) is

$$\langle v \rangle = -K \frac{dP}{dx}$$

The characteristic time of Poiseuille is:

$$\frac{H^2}{\mu} = \frac{\rho H^2}{\eta} = \tau_P$$

With  $\mu$  the kinematic viscosity and  $\eta$  the dynamic viscosity. It has to be noted that every relaxation faster than  $\tau_P$  is likely not to be well described using the lubrication approximation.

$$K = \frac{h^2}{3\eta}$$

$$\tau_P = 3\rho K = \frac{\rho h^2}{\eta}$$

Using these equations in the pressure circuit gives:

$$\gamma \frac{d^2 h(x_B)}{dx^2} + \int_{x_C}^{x_B} -\frac{\langle v \rangle (x)}{K(x)} dx + \rho g (h_\infty - h(x_B)) = 0$$

$$\gamma \frac{d^3 h(x_B)}{dx^3} - \frac{\langle v \rangle (x_B)}{K(x_B)} - \rho g \frac{dh}{dx_B} = 0$$

Therefore:

$$h \langle v \rangle = K \left[ \gamma \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g \frac{dh}{dx} \right] h = \frac{h^3}{3\eta} \left[ \gamma \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g \frac{dh}{dx} \right]$$

The variation of  $h$  within an elementary volume with respect to time is given by:

$$dx(h(x, t + dt) - h(x, t))dt = dt(h \langle v \rangle (x + dx, t) + h \langle v \rangle (x, t)) - \dot{E} dt dx$$

Thus:

$$\frac{\partial h}{\partial t} dx dt = -dt dx \frac{\partial}{\partial x} (h \langle v \rangle) - \dot{E} dt dx$$

$$\dot{E} + \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (h_\infty - h(x, t))$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (h_\infty - h(x, t)) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{h^3}{3\eta} \left[ \gamma \frac{d^3 h}{dx^3} - \rho g \frac{dh}{dx} \right] \right)$$

Therefore  $\bar{u}_x = \bar{h}^2 \left( \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial x^3} - \left( \frac{L_{cap}}{L_g} \right)^2 \frac{\partial \bar{h}}{\partial x} \right)$  with:  $L_g = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  the capillary length in the usual sense.<sup>44</sup>

This expression for the fluid velocity is easy to demonstrate since  $u_x = -\frac{h^2}{3\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x}$  within the lubrication approximation.

In their work, Routh and Russel<sup>16</sup> used for the local particle conservation equation:  $\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi u) = \nabla \cdot \left( D_0 K(\phi) \frac{d[\phi Z(\phi)]}{d\phi} \nabla \phi \right)$ .  $D_0$  is the individual diffusion coefficient of a particle

(Stokes - Einstein),  $K(\phi)$  is the sedimentation coefficient, calculated as in Ref. 45, and  $Z(\phi)$  the compressibility factor.

$$K(\phi) = \frac{1 - \frac{3}{2}\phi^{1/3} + \frac{3}{2}\phi^{5/3} - \phi^2}{1 + \frac{2}{3}\phi^{5/3}} \text{ and } Z(\phi) = \frac{1}{\phi_{max} - \phi}$$

Neglecting horizontal diffusion, assuming a uniform vertical concentration and integrating over the film thickness leads after scaling to:  $\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \phi \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} = 0$ , where  $\bar{u}_x$  is the dimensionless vertically averaged horizontal velocity. If horizontal diffusion is not neglected (but the vertical concentration is still assumed uniform), we obtain instead:

$$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left( \phi \bar{h} \bar{u}_x - \bar{h} \bar{D} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{x}} \right) = 0 \text{ with: } \bar{D} = \left( \frac{H_0}{\dot{E} L_{cap}^2} \right) D_{coop}.$$

### 3.3. PROGRAM DESCRIPTION

Details about the way equations of theoretical origin were implemented in a computer program were described in length in our previous articles.<sup>41, 42</sup> Let us briefly recall the main characteristics of our software.

The system is unidirectional. At time zero, the film is divided in  $N$  rectangular cells of height  $H_0$  (except at the edge) and width  $dx$  along the horizontal  $x$  axis. Above a certain value, the number of cell does not influence the results, typically,  $N = 100$ . The total length of the film is  $10 L_{cap}$  (capillary length in the RR sense) with a rounded edge of length  $0.5 L_{cap}$ . Initially, the horizontal distribution of particles is homogeneous. As stated above, the particle distribution in the  $z$  direction is considered uniform at all time. Each cell has two adjacent neighbors (left and right), except the two cells on the left and right ends of the film. In our simulation, we use local rules affecting only two adjacent cells at the same time.

The cells and the components (here only rigid particles and water) are represented by classes that have their own variables and functions. The components have specified evolution rules that act locally and are of two types: transport rules and update rules. Transport rules deal with exchange of matter between a cell and its neighbors and are function of the state variables of the components. Update rules act on changing the component state variables in each cell. In one time step, the transport rules of all components are applied in each cell before applying the update rules, ensuring that the system evolution is synchronized.

Evaporation is taken as a constant that forces the free surface of the film, initially at  $H_0$ , to move toward the substrate with a velocity  $\dot{E}$ . Consequently, the particle volume fraction increases by  $h(t) / (h(t) - \dot{E} * dt)$ , due to the volume lost by evaporation.  $h(t)$  is the height of a given cell at time  $t$ . Once a cell in the liquid state reaches the maximum volume fraction, the update rules change the state of the cell to wet gel. Obviously, this happens first in the cells at the edge. In the wet gel state, it is considered that particles are in contact with each other and their concentration is constant and equal to  $\phi_{max}$ . When both liquid and wet gel states coexist in the film, other evolution rules are taken into account in addition to the ones based on the loss of water. The new rules describe the convection and diffusion of particles in the fluid part of the film.

Evaporation in the gel generates a flow of water in the liquid zone, directed from the center of the film to the edge. The continuous evaporation in these wet gel cells induces a pressure imbalance in water. A negative pressure exists under the menisci at the water / air interface. Pressure at the liquid / gel interface is zero (atmospheric pressure is taken as zero). This difference between the pressure in the gel and at the liquid / gel interface is at the origin of an overall water flow in the gel. This flow is used as a boundary condition for solving the transport rules in the first liquid cell. In this work, it is assumed that the velocity of water and that of the particles are equivalent. The velocity of the fluid is given by the evaporation above the wet gel area:

$$u_x = x_f \frac{\dot{E}}{H_0}$$

$x_f$  is the distance over which the gel is spread (particle front position). The horizontal velocity of the fluid is the pressure gradient in the suspension. It is assumed that this velocity is proportional to the sum of the third derivative of the height with respect to  $x$  and the first derivative of this height. Applying this transport rule, particles are convected in the same direction as the flow and consequently they accumulate on the front. Here we assume that this increase in the particle volume fraction in the first fluid cell is accompanied by a back diffusion of the particles to less concentrated areas.  $D_i$  is the cooperative diffusion coefficient applied in cell  $i$ .

When the first fluid cell in contact with the wet gel reaches the maximum volume fraction, because of both the capillary suction of water by the neighboring gel cell and vertical drying, it is integrated to the gel zone and the particle front moves by  $dx$ . The front velocity tends to increase because the fluid zone is more and more concentrated due to vertical evaporation and the capillary suction of the gel zone increases as it becomes longer. Normally, the gel zone cannot grow in size indefinitely. When the maximum length is reached, water cannot be driven further to the edge and air penetrates in the film, on the edge side. However, if the capillary pressure is strong enough, and the total film length short enough, the wet gel size does not stop growing before the whole film has reached the gel state. This is the case considered in our work.

To sum up, this simulation is able to lead to the film profile, the fluid velocity field, the particle concentration profile and the front position along the  $x$  axis versus time during the drying process. The dependence of these characteristics can be established as a function of several parameters: drying rate, film thickness and shape at the edge, initial and final particle volume fractions, dispersion viscosity, particle size and ionic strength.

Alternatively, a purely numerical approach could also be used to solve the 1D model equations described in the above theoretical section with finite difference methods and an explicit scheme. The colloid film was divided into 60 to 120 spatial steps, and the time step was chosen in order to insure the stability of the integration method. We assumed that the film had an initial height  $H_0$  with a rounded edge (extending up to  $\bar{x} = 1/2$ ), and that a small gel region of size:  $\bar{x}_{gel} = 0.0001$  was formed initially at the film edge. Every time step, the particle front moved and the fluid domain was remeshed (the values at the new nodes were determined by linear interpolation). It was checked that the two approaches, this numerical calculation and the cellular simulation described above, led to identical results.

## 3.4. EXPERIMENTAL

### 3.4.1. Silica dispersions and film formation

Silica particles (diameter: 250 nm) were purchased in form of powder from AngströmSphere and used as received. Mean particle size, particle size distribution and zeta potential were determined by dynamic light scattering using a Zetasizer 3000HS from Malvern Instrument. Results are shown in Fig. 1. The size distribution was narrow, centered at 250 nm as expected, the measured zeta potential was -45 mV at pH = 9.

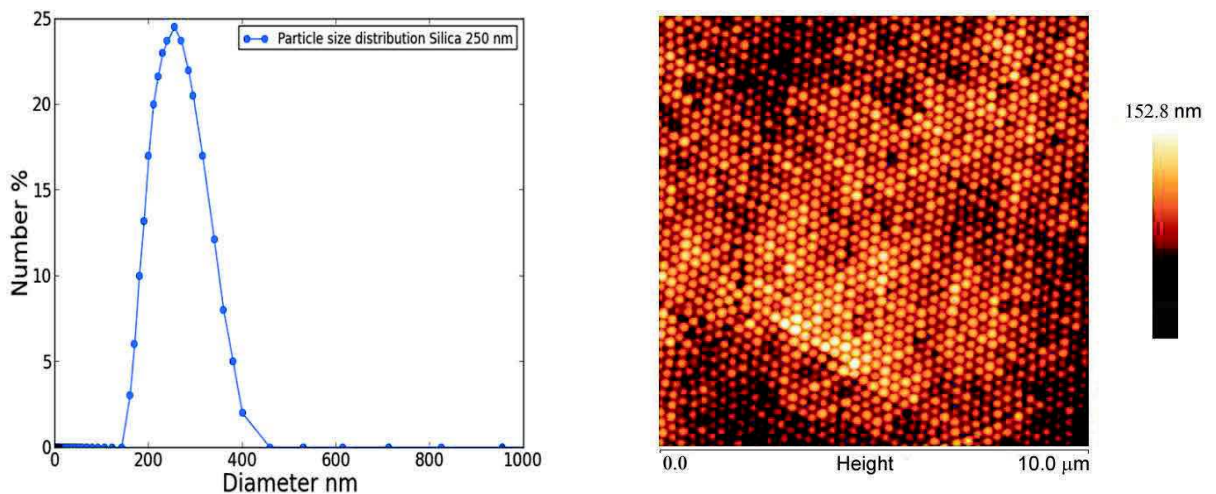


Fig. 1 Colloid of silica particles. Diameter 250 nm. Left: Particle size distribution (DLS). Right: AFM image of the dry deposit.

Prior to film preparation, the particles were dispersed in water and sonicated with a tip sonicator for 3 minutes. The initial volume fraction in our experiments was 0.3. The prepared colloid showed no macroscopic aggregation. To ensure that our system was stable, not only at the macroscopic level, DLS was used immediately after the preparation of the suspension and eight hours later, a time significantly longer than the longest drying time. No increase of the average particle size was noticed. Films were prepared on glass slides of different shapes and sizes, here a square of sides of 53 mm; a circle of diameter 6 cm; a rectangle of dimensions (120 x 20) mm; cleaned overnight in a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bath, rinsed in water and then in ethanol. A thin layer of polytetrafluoroethylene (PTFE) (Sprayflon®, Roth) was sprayed around the edges of the slides over a width of 3 mm creating a non wettable rim that confined the dispersion on a known area in the central part of the substrate. An adequate volume of dispersion was deposited on the PTFE free part of the slide, ensuring the same film thickness of 700 μm for all samples. Drying took place under controlled conditions in a Plexiglas box:  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75 \pm 2\% \text{RH}$ , still air.

### 3.4.2. Gravimetry and image processing

The weight loss of the film during drying was recorded with a digital microbalance (Mettler Toledo ME103E, precision 0.001g). Drying times could then be measured within an error range of  $\pm 2.0\%$ , allowing us to determine the drying rate of the suspensions. In the standard conditions and the system defined above, the drying rate was  $1.6 \times 10^{-8}$  m/s. Simultaneously, a video camera recorded the film optical changes during drying. The

displacements and velocities of the horizontal particle fronts were measured by image processing (ImageJ). In order to check for reproducibility of the front positions versus time, the same experiment was repeated 4 times in the same conditions. First, we wanted to show (Fig. 2), at least once, the direct outcome of an experiment: front position versus time in linear scales and real dimensions (length in centimeters, time in minutes). As can be seen, the front progressively accelerates, because the particle volume fraction increases in the fluid and the capillary suction of the wet gel zone becomes stronger as its length develops.

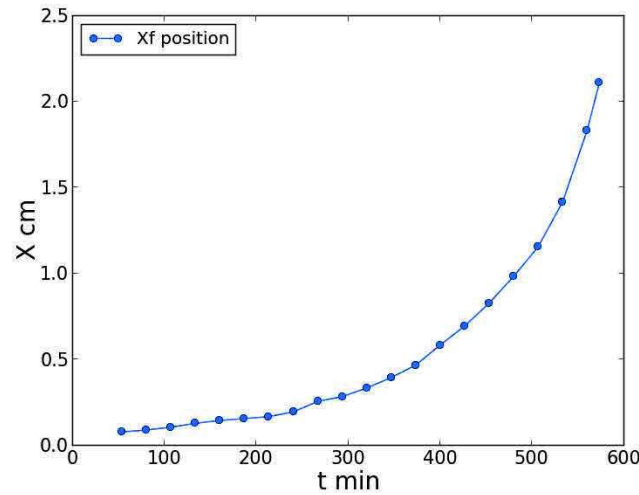


Fig. 2 Particle front position versus time for a silica suspension (particle diameter 250 nm; initial volume fraction 0.3) dried on a glass substrate under controlled conditions ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75\pm 2\%$  RH, still air). Initial deposit dimensions: 53 mm x 53 mm x 700  $\mu\text{m}$ .

Next, Fig. 3 shows four successive results, an average of the four measurements and the corresponding standard deviation. Errors are due to slight variations in temperature, humidity and contact angle of the deposit on the substrate. The corresponding error bar was extended to all following measurements.

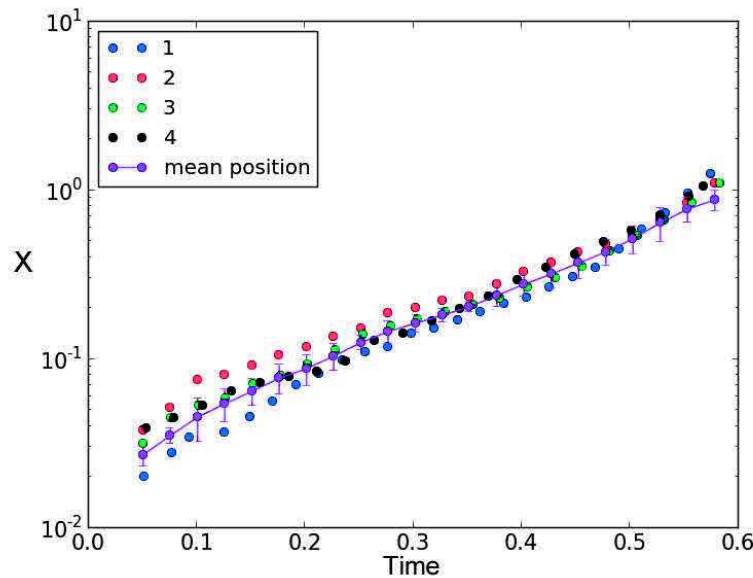


Fig. 3 Reproducibility check of drying front position versus time. Four repetitions. Time scaled on the characteristic time  $\frac{H_0}{E}$ ,  $X$  scaled on the capillary length  $L_{cap} = H_0 \left( \frac{\gamma}{3\eta_0 E} \right)^{1/4}$ . Conditions as in Fig. 2.



Atomic Force Microscopy was used to visualize the morphology of the top surface of the dried films. A multimode AFM with a Nanoscope IV controller from Veeco (Digital Instrument, Santa Barbara, CA, USA) was used. The measurements were performed in tapping mode with a silicon tip with a maximal radius of curvature of 10 nm. Two kinds of cantilever were used, either with a resonant frequency  $f_0$  of 75kHz and a spring constant  $k$  of 5N/m or with  $f_0 = 300$  kHz and  $k = 40$ N/m. An image is shown in Fig. 1. From this kind of images, the maximum particle volume fraction could be estimated at  $0.70 \pm 0.02$ .

### 3.4.3. Profilometry

Film profiles were determined using an optical deflectometry method (Holomap®) developed by Holo3, a small company specialized in optical measurements. The sample moves under a fixed CCD camera at a suitable speed (very slow to avoid disturbing the suspension) along a horizontal axis. Using a mirror placed above the sample, the measuring head captures images of a grid reflected by the suspension during drying. The non-plane surface of the object creates a distortion of the image of the grid, treated by the image processing software Gwyddion to reconstruct the topography of the surface. The measured surface size is (25 x 25) mm with a vertical resolution of a few micrometers.<sup>46</sup>

## 3.5. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.5.1. Routh and Russel model

The Routh and Russel (RR) 1D model of lateral drying<sup>16</sup> was qualitatively and mathematically described in the preceding introduction and theoretical sections, respectively. Our simulation was run within the same set of assumptions and conditions as in the RR model: a deposit much longer than thick with a circular arc shape at the edge over a length of 0.5 reduced units along  $x$ , edge pinning throughout the drying process, constant and uniform evaporation rate all over the film, hard sphere monodisperse particles, initial and final particle volume fractions of 0.4 and 0.64 (random close packing), respectively, a homogeneous particle volume fraction and pressure along the film thickness, an infinite reduced capillary pressure (no water front), lateral convection only (no diffusion).

Fig. 4 shows the time evolution of the film profile (a) and of the particle volume fraction (b) along the lateral direction calculated by our simulation tool. The film height is scaled on the initial film thickness and the lateral dimension on the capillary length in the sense of Routh and Russel. Time is scaled on the characteristic time  $\frac{H_0}{\dot{E}}$  (initial film height over evaporation rate).

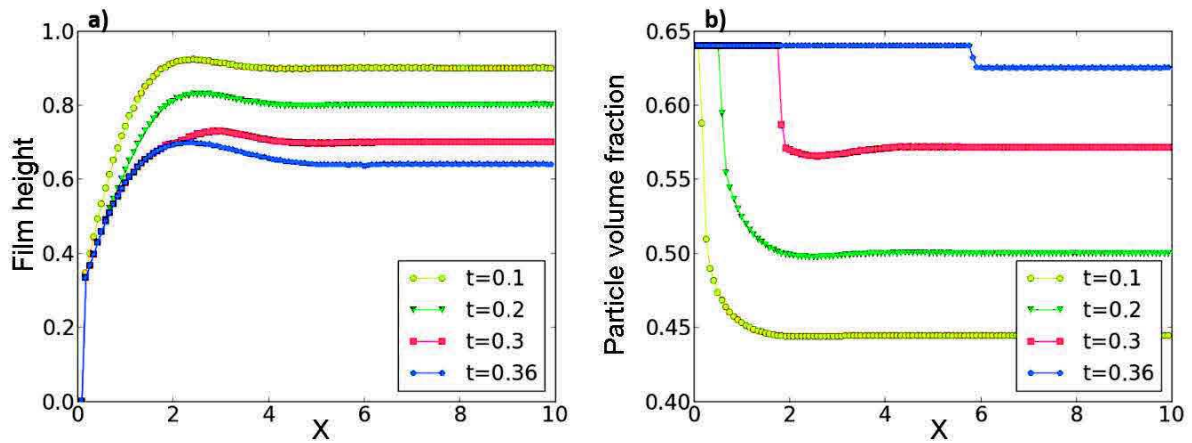


Fig. 4 Film profile (a) and particle volume fraction (b) versus lateral dimension at different times during drying calculated using our cellular simulation in the conditions of the Routh and Russel (RR) model.<sup>16</sup> Film height scaled on the initial film thickness, lateral dimension ( $X$ ) scaled on the capillary length in the RR sense, time scaled on the characteristic time  $\frac{H_0}{E}$ . Initial particle volume fraction = 0.4. Volume fraction at close packing = 0.64.

Our simulation results are identical to the ones calculated by Routh and Russel (see Fig. 5 in Ref.16). The profile presents a bulge near the edge and then flattens out toward the center. Far from the edge, the film height decreases due to vertical drying only. Depending on the conditions, especially initial and final particle volume fractions, a higher bulge and fast damping oscillations can be seen after the first maximum. This is shown in Fig. S1 in the supplementary information section for  $\phi_0 = 0.3$  (initial volume fraction) and  $\phi_{cp} = 0.7$  (volume fraction at close packing). In Fig. 4b, it is shown that the wet gel / fluid zone interface (particle front) is rather sharp and followed by a shallow depletion on the right. This depletion is more pronounced in the conditions of Fig. S1. The sharp particle front can be attributed to the absence of diffusion. The depletion is linked to the film height profile and to the assumption of a constant evaporation rate over the whole film. In one time step, the loss of a given amount of solvent will concentrate the dispersion less in a zone of higher height than in a neighboring thinner zone. And, indeed, depletions are located in places corresponding to maxima in the film height profile (compare Fig. 4a and b).

When the reduced capillary pressure is not infinite, a second front (water front) follows the compaction front at a certain distance, closer and closer when pressure reduces (not shown here, see Ref. 16 and 36).

There are several attempts in the literature to confront the RR model predictions and experiments. In the original theoretical paper itself,<sup>16</sup> an interesting experiment was conducted consisting in drying a colloid under a mask with holes (perhaps the seminal work for evaporative lithography<sup>25</sup>). Faster evaporation under the holes led to particle convection towards these zones and bumps in the final deposit whereas covered areas were thinner, in qualitative agreement with the model. A couple of years later, Routh *et al.*<sup>31</sup> took into account the deformation of soft particles in the wet gel and claimed "a semi-quantitative agreement" with experimental data. A thorough study in Keddie's team (Salamanca *et al.*<sup>34</sup>) used magnetic resonance profiling (MRP), also called magnetic resonance microscopy, to provide quantitative water profiles inside drying colloidal films in the vertical and lateral directions. The principal

focus of the work was on the role of reduced capillary pressure in the appearance of the water front and its receding into the film. The model predictions about the main parameters controlling this reduced pressure (film thickness, evaporation rate, and particle size) were nicely confirmed. More recently, velocities of drying fronts were measured and compared to the RR calculation.<sup>36</sup> Although general shapes and behaviors roughly agreed, fits of experimental curves by the model could not be considered good. In the present study, experimental results (shown below) suggested ways of improvement of the model, relatively easy to implement in our simulation. The first one was the introduction of a contribution of hydrostatic pressure in the equations describing lateral transport of particles.

### 3.5.2. Contribution of hydrostatic pressure

As shown above in the theoretical section, hydrostatic pressure in the film can be taken into account, essentially through the introduction of one more characteristic length, the capillary length in the classical sense of the dimension for which capillary and hydrostatic pressures correspond. In order to avoid confusion with the capillary length in the sense of Routh and Russel (written  $L_{cap}$ ), it appeared as  $L_g$  (g stands for gravity). Actually, it is the  $L_{cap} / L_g$  ratio which is pertinent. For clarity, let us recall that  $L_{cap} = H_0 \left( \frac{\gamma}{3 \eta_0 \dot{E}} \right)^{1/4}$  and  $L_g = \left( \frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}$ , allowing us to remind the reader of all relevant parameters in the two length ratio: initial film thickness ( $H_0$ ), water / air interfacial tension ( $\gamma$ ), viscosity of the dispersion ( $\eta_0$ ), evaporation rate ( $\dot{E}$ ), density of the dispersion (taken as that of water) ( $\rho$ ), and gravitational acceleration ( $g$ ). From now on, initial and final particle volume fractions will be taken as 0.3 and 0.7, respectively, because these values will allow comparisons with experimental data. The reduced capillary pressure in the wet gel is still considered as infinite (for calculation a value of 1000 was taken). Introduction of hydrostatic pressure besides Laplace pressure modifies the pressure field in the film and therefore the velocity field of the fluid, the film profile, the particle concentration profile and the particle front velocity.

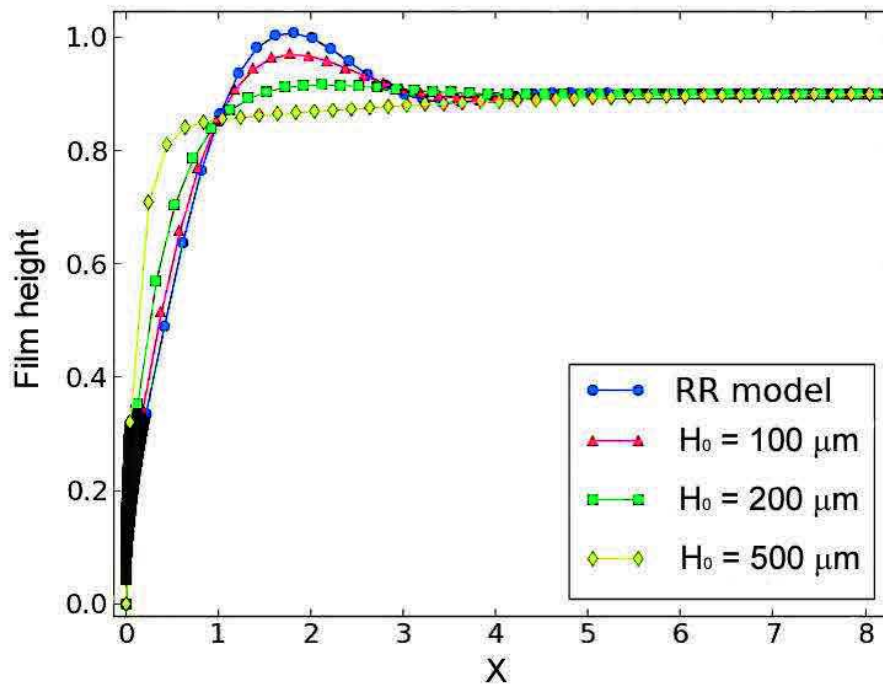


Fig. 5 Film profile versus lateral dimension at time = 0.1 for different initial thicknesses (i.e. different  $L_{cap} / L_g$  ratios) when taking hydrostatics into account.  $L_{cap} / L_g = 1.5; 3; 7.5$  for  $H_0 = 100 \mu\text{m}; 200 \mu\text{m}; 500 \mu\text{m}$ , respectively.  $\gamma = 70 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\eta_0 = 1 \text{ Pa.s}$ ,  $\dot{E} = 10^{-8} \text{ m/s}$ ,  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ . Initial particle volume fraction = 0.3. Volume fraction at close packing = 0.7. Reduced capillary pressure = 1000. Film height scaled on the initial film thickness, lateral dimension ( $X$ ) scaled on  $L$ , time scaled on the characteristic time  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ .

Fig. 5 shows the film profile versus lateral dimension at time = 0.1 for different initial thicknesses (i.e. different  $L_{cap} / L_g$  ratios) when taking hydrostatics into account. As expected, hydrostatics becomes more and more influential as the film thickness increases, progressively flattening the bulge near the edge and tending toward an equilibrium shape (Laplace pressure equilibrated by hydrostatic pressure). Note that, in Fig. 5, height and lateral dimension are scaled on different values depending on the initial film thickness.

Fig. 6 shows the velocity of the fluid (particle plus water) in the lateral direction, at times 0.2 and 0.3, the contributions of Laplace pressure and hydrostatics appearing separately, and then the sum of the two. In the conditions of this figure, at the thickness of  $300 \mu\text{m}$ , hydrostatic pressure is dominating and tends to drive the fluid toward the particle front. As a consequence, the global velocity is negative, oriented toward the edge. The Laplace contribution changes shape between times 0.2 and 0.3, from a positive, continuously decreasing velocity to a weak, fast vanishing maximum. At around five capillary lengths from the edge, the fluid remains still.

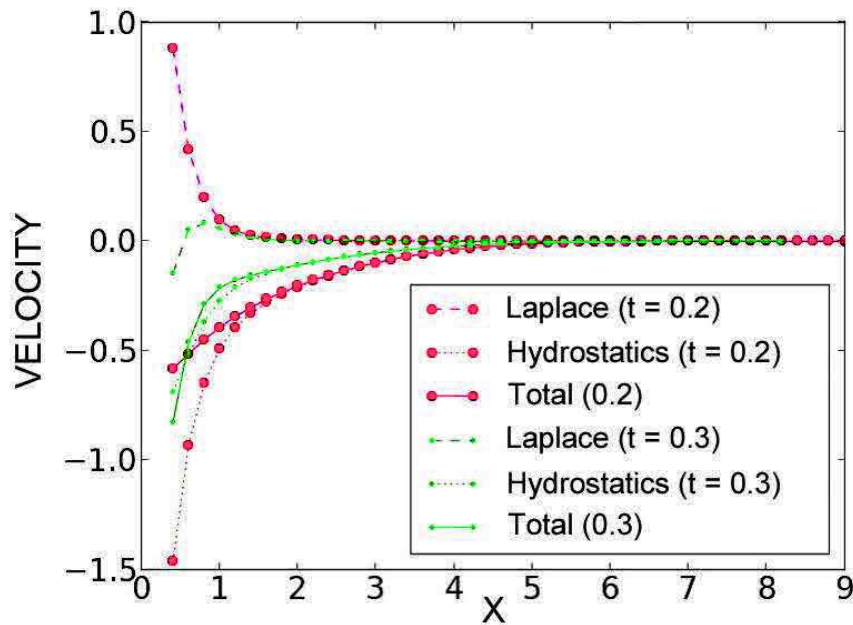


Fig. 6 Velocity of fluid vs lateral dimension in a drying film showing the contributions of Laplace and hydrostatic pressures and the sum of the two at  $t = 0.2$  and  $0.3$ .  $H_0 = 300 \mu\text{m}$  ( $L_{cap} / L_g = 4.5$ ). Velocities scaled on  $\frac{L_{cap} \cdot \dot{E}}{H_0}$ , lateral dimension (X) scaled on  $L_{cap}$ , time scaled on  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ .

In sharp contrast to the result shown in Fig. 6, i.e. a net flow of liquid extending to 5 capillary lengths ahead from the edge ("a far field flow"), a thorough SAXS study by Li *et al.*<sup>47</sup> concluded that the number of particles at any given spot in the liquid film was conserved throughout the drying process and that there was no far field flow in a thin film of a silica colloid with 16 nm particles (diameter). The film, obtained by dip coating, was initially  $10 \mu\text{m}$  thick ( $2 \mu\text{m}$  after drying) with initial and final volume fractions of 0.14 and 0.68, respectively. An important consequence of the absence of flow was that the dry film was homogeneous in thickness and microstructure. The authors asked themselves whether it would be possible to predict which deposits would present a far field flow like in a coffee drop and which ones would avoid macroscopic transport. The answer might be in the capillary length defined by Routh and Russel. The data in Ref. 47 allow one to calculate  $L_{cap} = 1 \text{ mm}$  (in contrast to  $L_{cap} = 3 \text{ cm}$  in

Fig. 6). The absence of detectable flow might be associated to a small value of  $L_{cap}$ . The threshold  $L_{cap}$  value would remain to be determined. This would require a high sensitivity experimental technique to assess the presence or absence of particle flow. Li *et al.*<sup>47</sup> also evidenced the presence of a transition region between the wet gel and the liquid far away from the particle front where the particle concentration was higher than in the liquid. Interestingly, the width of this transition zone was in the order of 1 mm, corresponding to  $L_{cap}$ .

For a higher thickness ( $700 \mu\text{m}$ ), time evolution of film profile and particle concentration in the lateral direction are presented in Fig. 7. At this thickness, the bulge near the edge totally disappears (see Fig. 5) at all times. The profile looks like a function  $1 - \exp(-x/a)$  (a being a characteristics length specified later on). Interestingly, toward the end of the considered drying step ( $t = 0.55$ ), the edge presents a bump often seen indeed in dry films. The particle concentration profile is even sharper than in

Fig. 4 with no depletion slightly away from the front. The absence of depletion is related to the fact that there is no longer a bulge in the fluid.

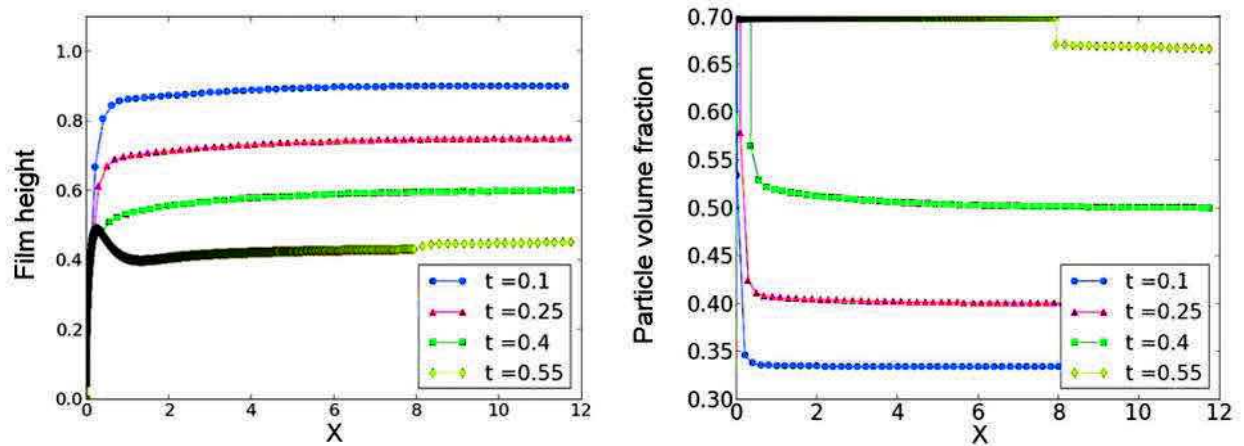


Fig. 7 Film profile (left) and particle volume fraction (right) versus lateral dimension at different times.  $H_0 = 700 \mu\text{m}$  ( $L_{cap} / L_g = 10$ ). Other parameters like in Fig. 5. Film height scaled on the initial film thickness, lateral dimension ( $X$ ) scaled on  $L_{cap}$ , time scaled on  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ .

With hydrostatics, the front position versus time keeps the same shape as in the RR model (Fig. S3 and Fig. 5 in Ref. 16) but more and more shifted toward higher times as thickness increases. Scaling and semi log plot make this S3 figure misleading (contrary to what the curves suggest, in reality, the front velocity increases monotonically<sup>36</sup>) and it will not be commented further. All we wanted to stress was the similarity of the shapes.

### 3.5.3. Introduction of cooperative diffusion

The Routh and Russel model does not include diffusion in the horizontal direction, only convection. In terms of Peclet number ( $Pe$ , ratio of convection over diffusion), the RR model comes down to an infinite horizontal  $Pe$ . This is possibly an excessive approximation.

In the case of a dispersion with repulsive particles concentrating by drying, it is not the diffusion coefficient of an individual particle which is relevant but a cooperative diffusion coefficient describing the collective motion of an ensemble of particles. Actually, there are three diffusion coefficients of interest. The well-known Stokes Einstein diffusion coefficient (often written  $D_0$ ) describes the Brownian motion of a single particle isolated in a highly diluted dispersion. In a more concentrated dispersion, the motion of an individual particle is influenced by the presence of its neighbors. It is described by what is called the self diffusion coefficient ( $D_s$ ). Finally, there is the cooperative diffusion coefficient ( $D_{coop}$ ), the one of most interest to us, which describes the relaxation of a particle concentration gradient through a collective process.<sup>48</sup>  $D_{coop}$  is the coefficient appearing in Fick's first diffusion law. Upon concentration increase, the self diffusion coefficient decreases because of the motion hindrance by the neighboring particles (cage effect) whereas the cooperative diffusion coefficient increases, accelerating the equilibration of concentration distributions via cooperative motion.<sup>45</sup> Based on references 45 and 48, a quantitative expression for  $D_{coop}$  was implemented in our simulation,<sup>41</sup> showing that, when electrostatic forces are taken into account, the cooperative diffusion coefficient sharply increases as the volume fraction reaches a certain threshold. These forces

are under the dependence of the salt concentration in the dispersion, effect taken into account through the Debye length.

Introduction of horizontal diffusion indeed makes the particle front less sharp than in Fig. 7 (not shown) and slows down the inward motion of the front (Fig. 8). Fig. 8 shows the front position versus time calculated following the RR model, then in the case of the introduction of the hydrostatic pressure and finally with diffusion (i.e. hydrostatics plus diffusion). Increasing the Debye length from 2 to 5 nm, further delays the start of the front and decreases its velocity through an increase in the dimensionless cooperative diffusion coefficient ( $\bar{D}$ ).

Data in Fig. 8 correspond to an initial film thickness of 300  $\mu\text{m}$ . Increasing the film thickness, enhances the contrast between the RR model and ours including hydrostatics (Fig. S3). As a consequence, the green, red and yellow curves in Fig. 8 tend to merge.

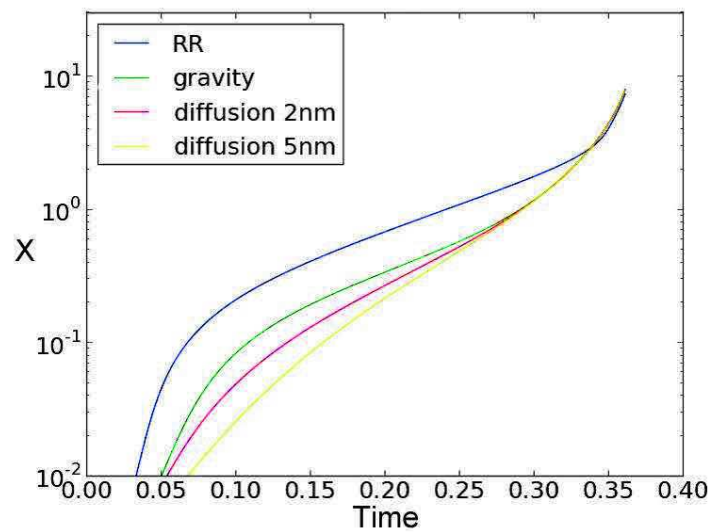


Fig. 8 Particle front position versus time according to RR (blue), taking hydrodynamics into account (green) and adding diffusion (red and yellow) with two Debye lengths, as indicated. Lateral dimension ( $X$ ) scaled on  $L_{cap}$ , time scaled on  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ .  $H_0 = 300 \mu\text{m}$ . Other parameters like in Fig. 5.

Peclet numbers in drying models are often calculated with parameters corresponding to the initial state of the film and then considered constant. Here, we speak of the horizontal Peclet number. It was defined as:  $\frac{u_x L}{D_{coop}}$  with  $u_x$  the convective flux in the lateral direction,  $L$  the total length of the film, and  $D_{coop}$  calculated like in Ref.41. From our simulation, we can extract values allowing us to calculate Pe as a function of time and position. It is interesting to show how Pe varies upon drying (Fig. 9). The peak near the particle front (at around one reduced lateral length unit, i.e. 1  $L_{cap}$ ) is due to the high convective velocity at this place. Further away from the front, velocity sharply decreases. Closer to the front, Pe goes down because of a strong diffusion coefficient related to a high particle concentration in the immediate vicinity of the front. As drying proceeds, Pe decreases. This is due to the increase of  $D_{coop}$  linked to the gradual increase of the particle concentration.

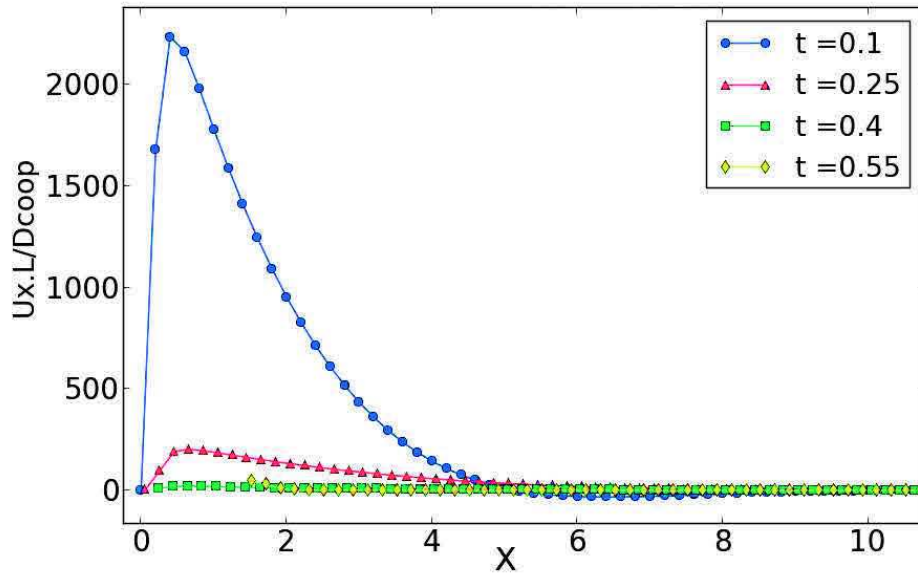


Fig. 9 Horizontal Peclet number versus lateral dimension. Lateral dimension ( $X$ ) scaled on  $L_{cap}$ , time scaled on  $\frac{H_0}{E}$ .  $H_0 = 300 \mu\text{m}$ . Debye length = 5 nm. Particle diameter = 250 nm. Other parameters like in Fig. 5.

### 3.5.4. Comparisons with experiments

In the RR model, the shape of the profile is a critical characteristic of the film in the liquid state. In particular, there is a bulge close to the edge at early drying stages, or at the solid / liquid interface later on (Fig. 4 and Fig. 5). This bulge tends to disappear when the hydrostatic pressure is taken into account in the simulation, this behavior being more and more marked when film thickness increases (Fig. 5 and Fig. 7). In order to check this aspect experimentally, the film profile was determined using the optical technique described in the experimental section (Fig. 10).

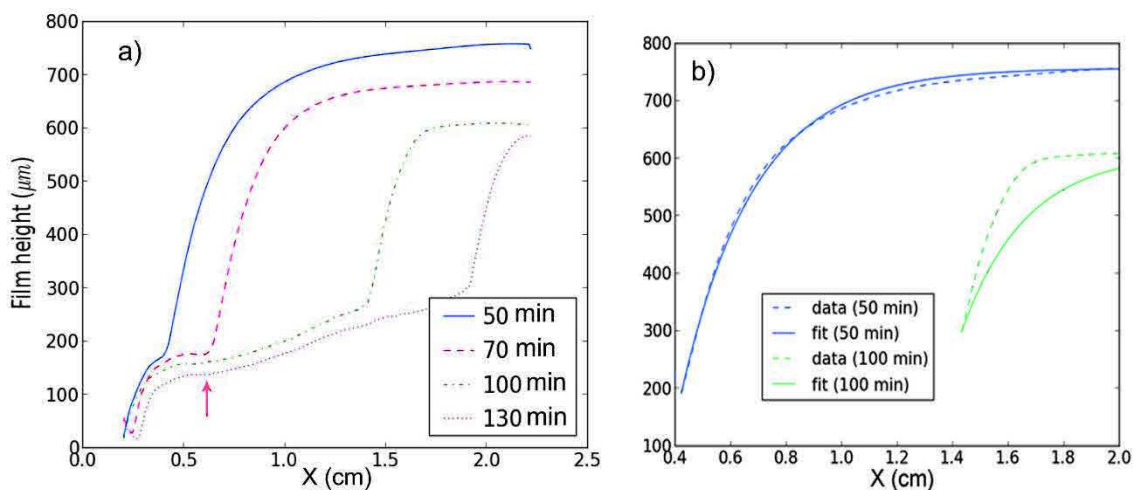


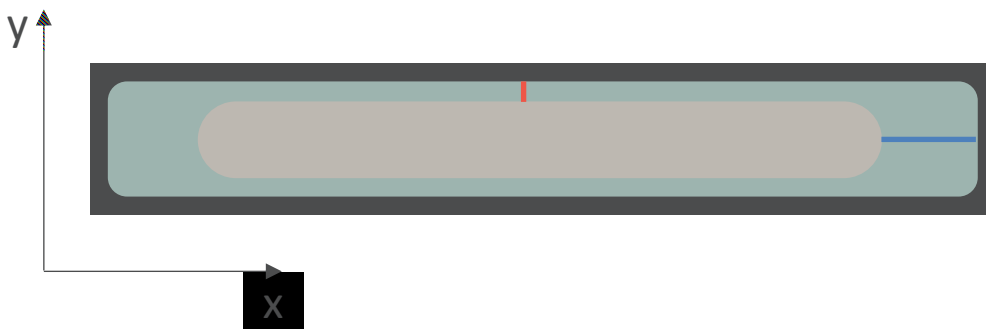
Fig. 10 Film height versus lateral dimension (profile) at different times. Silica particles (diameter 250 nm). Initial volume fraction 0.3.  $H_0 = 700 \mu\text{m}$ . Circular deposit of diameter 6 cm. Standard drying conditions. a) experiments. b) fits.



The acquisition zone of the camera being limited to a surface of (2.5 x 2.5) cm, only half the deposit is shown in Fig. 10a. (obviously, the center is at the right side of the figure). It is immediately evident that no bulge exists in the profile. The interface between the wet gel and the liquid dispersion (particle front) is also clear in the figure (for instance, red arrow at 70 min), as well as the motion of the particle front to the right as drying proceeds. The height of the film far from the edge decreases due to vertical drying. The shape at early times suggests an equilibrium profile (hydrostatic pressure equilibrating Laplace pressure). This would imply a fit by a function:

$$h(x) = H_0(1 - e^{-(x/L_g)})$$
 with  $H_0$  the initial height and  $L_g = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{1/2}$  the capillary length in the usual sense. Fig. 10b shows that, at 50 min, indeed, the fit is very good (standard deviation error  $4.7 \times 10^{-6}$ ) with  $L_g = 2.65$  mm, the expected value for water. Whereas, at 100 min, the fit strongly deteriorates (even when the increased density of the dispersion is taken into account) indicating an increased contribution of Laplace pressure. These profiles are very close to the ones in Fig. 7 (left) (except for the shape of the wet gel). This is a strong indication in favor of the introduction of hydrostatics in the model.

Next, the simulation was checked via the front position versus time with the sample of rectangular shape and dimensions (120 x 20) mm. The considered front was the one in the y direction (perpendicular to the long side of the rectangle) because this was the closest situation to a 1D model and simulation. Indeed, it was our longest sample, and considering the front position at the center of the long side, it could be assumed that the influence of the fronts in the perpendicular direction (x fronts) was as little as possible, at least at the beginning. The following scheme represents a sample in real sizes with the directions indicated as well as the fronts positions y (red segment) (the one of interest here) and x (blue) at a certain time t. The roseate central part is fluid whereas the greenish area corresponds to the wet gel (particles in a close packed state with water in the interstices). The particle front is at the interface between the two domains. The colors are close to the real ones, they are due to the narrow particle size distribution of the colloid leading to visible light scattering. The fact that x fronts move faster than y ones will be discussed in a following paper.<sup>49</sup>



Sketch of the sample used to validate the simulation results. Size: (120 x 20) mm. The red segment indicates the y front position of interest here.

The simulation / experiment comparison is shown in Fig. 11. The agreement of experimental data with the simulated curve taking into account the contribution of hydrostatics is very good, except for the deviation at the end. The fact that the real sample reaches the final drying state

considered here (close packed particles over the whole sample) before the simulated one and the disagreement at the end can be attributed to the contributions of the two x fronts getting close and with the y front on the opposite side of the rectangle.

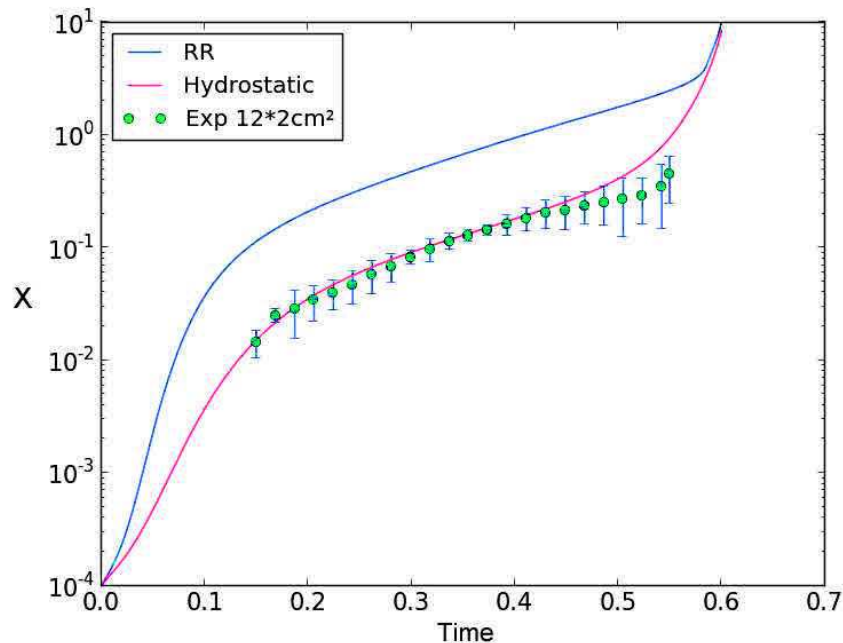


Fig. 11 y front position versus time for a rectangular sample 120 mm x 20 mm x 700  $\mu\text{m}$  dried in standard controlled conditions ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75 \pm 2\%$  RH, still air). Comparison with the Routh and Russel model (blue) and with our simulation integrating hydrostatics.

The contribution of diffusion could not be checked in our experimental conditions ( $H_0 = 700 \mu\text{m}$ ) because, at this thickness, the curves with hydrostatics and diffusion are almost superposed. New sets of experiments should be designed for that purpose.

### 3.6. CONCLUSION

Our simulation approach was able to reproduce the results of the RR model in a less conceptually and mathematically demanding way. Indeed, the use of Euler coordinates (our case), i.e. coordinates fixed in space, is easier to apprehend than Lagrange coordinates which follow the moving boundaries (in the RR model) leading to calculations that are so complicated that many readers get lost. Furthermore, progressive introduction of improvements in the physical laws accounted for in the simulation was relatively easy. Taking in consideration the hydrostatic pressure in addition to Laplace pressure modifies the film profile, the velocity field in the fluid and slows down the propagation of the particle front. When horizontal diffusion is introduced through the cooperative diffusion coefficient which depends on the ionic strength of the medium, the front is further delayed. Calculations showed that the effect of diffusion on the particle front velocity was only significant for the smallest film thicknesses. When confronted to experiment, the simulation was surprisingly well validated: film profiles (in the fluid domain only) and front positions versus time corresponded quite well. It was surprising that a 1D

simulation could so nicely fit experiments that are 3D in nature. To check the contribution of diffusion, our films were too thick to allow us to draw conclusions on this point.

Side aspects of this study are the highlighting that considering a Peclet number fixed by the initial conditions and constant throughout the drying process can lead to marked errors in models and simulations; and the suggestion that the capillary length  $L_{cap}$  could be the discriminating factor between films where far field flows take place, leading to heterogeneous dry deposits (high  $L_{cap}$ ), and others where particles do not move long distances, leading to homogeneous deposits (low  $L_{cap}$ ). The practical importance of this aspect is obvious. The controlling parameters would then simply be the initial film thickness, the surface tension, the viscosity of the dispersion and the global drying rate. Of course, this suggestion deserves thorough validation and an experimental determination of the threshold  $L_{cap}$  value.

Several ways of improvements of this study exist and can be mentioned. First, experiments with varying thicknesses should be performed. Then, the simulation does not at all account for the shape of the dry deposit. This is a major weakness that should be addressed with high priority. Also, deformable particles should be considered in the situation where drying goes further, until total elimination of water. This was already done in the vertical direction,<sup>41</sup> the concepts and numerical tools are ready to be adapted and used. Similarly, of great interest would be to simulate the distribution of small molecules like surfactants in the horizontal direction, also already done in the vertical direction.<sup>42</sup>

In the meantime, our next contribution, ready to be published, will be on a 2D simulation in the plane of the film, able to account for the influence of the deposit shape on the front velocities in different directions.

### 3.7. REFERENCES

1. H.Y. Erbil, Control of stain geometry by drop evaporation of surfactant containing dispersions, *Adv. Colloid. Interf. Sci.* 2015, **222**, 275-290.
2. W.B. Russel, Mechanics of Drying Colloidal Dispersions: Fluid/Solid Transitions, Skinning, Crystallization, Cracking, and Peeling, *AIChE J.* 2011, **57**, 1378-1385.
3. A.F. Routh, Drying of thin colloidal films, *Rep. Prog. Phys.* 2013, **76**, 046603.
4. P. Lidon, J.B. Salmon, Dynamics of unidirectional drying of colloidal dispersions, *Soft Matter* 2014, **10**, 4151-4161.
5. A.L. Weldon, K. Joshi, A.F. Routh, J.F. Gilchrist, Uniformly spaced nanoscale cracks in nanoparticle films deposited by convective assembly, *J. Colloid Interf. Sci.* 2017, **487**, 80-87.
6. F. Boulogne, F. Ingremeau, H.A. Stone, Coffee-stain growth dynamics on dry and wet surfaces, *J. Phys. Condens. Matter* 2017, **29**, 074001.
7. R.D. Deegan, O. Bakijin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 1997, **389**, 827-829.
8. R.G. Larson, Transport and deposition patterns in drying sessile droplets, *AIChE J.* 2014, **60**, 1538-1571.
9. M. Anyfantakis, D. Baigl, Manipulating the coffee-ring effect: interactions at work, *Chemphyschem* 2015, **16**, 2726-2734.
10. A.D. Eales, A.F. Routh, Elimination of Coffee-Ring Formation by Humidity Cycling: A Numerical Study, *Langmuir* 2016, **32**, 505-511.
11. S.G. Croll, Drying of latex paint, *J. Coat. Technol.* 1986, **58** (734), 41-49.
12. J.C.H. Hwa, Mechanism of film formation from latexes. Phenomenon of flocculation, *J. Polym. Sci. A* 1964, **2**, 785-796.
13. M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka, T. Matsumoto, Asymmetric porous emulsion films, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1981, **19**, 1-8.
14. Y. Ma, H.T. Davis, L.E. Scriven. Microstructure development in drying latex coatings. *Prog. Org. Coat.* 2005, **52**, 46-62.
15. A.F. Routh, W.B. Zimmerman, Distribution of particles during solvent evaporation from films, *Chem. Eng. Sci.* 2004, **59**, 2961-2968.
16. A.F. Routh, W.B. Russel, Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films, *AIChE J.* 1998, **44**, 2088-2098.
17. S.G. Yiantsios, B.G. Higgins, Marangoni flows during drying of colloidal films, *Phys. Fluid.* 2006, **18**, 082103.
18. J. Feng, M.A. Winnik, R.R. Shivers, B. Clubb, Polymer blend latex films: morphology and transparency, *Macromolecules* 1995, **28**, 7671- 7682.
19. T.A. Thorstenson, J.B. Huang, M.W. Urban, K. Haubennestel, Mobility and distribution of silicone additives in coatings: a spectroscopic study, *Prog. Org. Coat.* 1994, **24**, 341-358.
20. A. Tzitzinou, P.M. Jennesson, A.S. Clough, J.L. Keddie, J.R. Lu, P. Zhdan, K.E. Treacher, R. Satguru, Surfactant concentration and morphology at the surface of acrylic latex films, *Prog Org Coat.* 1999, **35**, 89-99.
21. M. Schulz, H. Römermann, K. Pohl, C. Chindawong, D. Johannsmann, Latex Films with In-Plane Composition Gradients Caused by Lateral Drying, *Soft Mater.* 2015, **13**, 138-143.

22. R.E. Trueman, E.L. Domingues, S.N. Emmett, M.W. Murray, J.L. Keddie, A.F. Routh, Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Experimental Investigations. *Langmuir* 2012, **28**, 3420–3428.
23. A. Fortini, I. Martín-Fabiani, J.L. De La Haye, P.Y. Dugas, M. Lansalot, F. D'Agosto, E. Bourgeat-Lami, J.L. Keddie, R.P. Sear, Dynamic Stratification in Drying Films of Colloidal Mixtures, *Phys. Rev. Lett.* 2016, **116**, 118301.
24. I. Nikiforow, J. Adams, A.M. König, A. Langhoff, K. Pohl, A. Turshatov, D. Johannsmann, Self-Stratification During Film Formation from Latex Blends Driven by Differences in Collective Diffusivity, *Langmuir* 2010, **26**, 13162–13167.
25. D.J. Harris, H. Hu, J.C. Conrad, J.A. Lewis, Patterning Colloidal Films via Evaporative Lithography, *Phys. Rev. Lett.* 2007, **98**, 148301.
26. C. Parneix, P. Vandoolaeghe, V.S. Nikolayev, D. Quéré, J. Li, B. Cabane, Dips and Rims in Dried Colloidal Films, *Phys. Rev. Lett.* 2010, **105**, 266103.
27. A. Georgiadis, A.F. Routh, M.W. Murray, J.L. Keddie, Bespoke periodic topography in hard polymer films by infrared radiation-assisted evaporative lithography, *Soft Matter* 2011, **7**, 11098–11102.
28. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Contact line deposits in an evaporating drop, *Phys. Rev. E* 2000, **62**, 756-765.
29. J.L. Keddie, A.F. Routh, Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties, Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2010.
30. M.A. Winnik, J. Feng, Latex blends: an approach to zero VOC coatings, *J. Coat. Technol.* 1996, **68** (852), 39-50.
31. A.F. Routh, M.S. El-Aasser, J. Tang, W.B. Russel, Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts, *J. Coat. Technol.* 2001, **73** (916), 41-48.
32. L. Goehring, W.J. Clegg, A.F. Routh, Solidification and Ordering during Directional Drying of a Colloidal Dispersion, *Langmuir* 2010, **26**, 9269–9275.
33. W.F. Schroeder, Y. Liu, J.P. Tomba, M. Soleimani, W. Lau, M.W. Winnik, Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films, *Polymer* 2011, **52**, 3984-3993.
34. J.M. Salamanca, E. Ciampi, D.A. Faux, P.M. Glover, P.J. McDonald, A.F. Routh, A.C.I.A. Peters, R. Satguru, J.L. Keddie, Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles, *Langmuir* 2001, **17**, 3202-3207.
35. H. Luo, L.E. Scriven, L.F. Francis, Cryo-SEM studies of latex/ceramic nanoparticle coating microstructure development. *J. Colloid Interf. Sci.* 2007, **316**, 500–509.
36. V. Divry, A. Gromer, M. Nassar, C. Lambour, D. Collin, Y. Holl, Drying Mechanisms in Plasticized Latex Films: Role of Horizontal Drying Fronts, *J. Phys. Chem. B* 2016, **120**, 6791–6802.
37. H.M. van der Kooij, G.T. van de Kerkhof, J. Sprakel, A mechanistic view of drying suspension droplets, *Soft Matter* 2016, **12**, 2858-2867.
38. A. Wuerger, Thermal non-equilibrium transport in colloids, *Rep. Prog. Phys.* 2010, **73**, 126601.
39. K. von der Ehe, D. Johannsmann, Maps of the stress distributions in drying latex films, *Rev. Sci. Instrum.* 2007, **78** (11), 113904.
40. V. Lazarus, L. Pauchard, From craquelures to spiral cracks patterns: influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation, *Soft Matter* 2011, **7**, 2552-2559.

41. A. Gromer, M. Nassar, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl, Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying, *Langmuir* 2015, **31**, 10983–10994.
42. A. Gromer, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl, Simulation of Vertical Surfactant Distributions in Drying Latex Films, *Langmuir* 2017, **33**, 561–572.
43. B. Chopard, M. Droz, Cellular Automata Modeling of Physical Systems. Cambridge University Press, 1998.
44. P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Springer-Verlag New York, 2004.
45. A.M. König, T.G. Weerakkody, J.L. Keddie, D. Johannsmann, Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Films: Dependence on Added Salt, *Langmuir* 2008, **24**, 7580–7589.
46. A. Rubin, D. Favier, P. Danieau, M. Giraudel, J.-P. Chambard, C. Gauthier, Direct observation of contact on non-transparent viscoelastic polymers surfaces: A new way to study creep and recovery, *Prog. Org. Coat.*, 2016, **99**, 134-139.
47. J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel, L. Goehring, Drying Dip-Coated Colloidal Films, *Langmuir* 2012, **28**, 200–208.
48. W.R. Bowen, A. Mongruel, Calculation of the collective diffusion coefficient of electrostatically stabilised colloidal particles, *Colloid Surf. A.* 1998, **138**, 161–172.
49. M. Nassar, A. Gromer, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl, Velocity of Lateral Particle Fronts in Film Formation by Drying of Colloidal Dispersions. A 2D simulation. To be published.

## APPENDIX 1

### Taylor diffusion of concentrated suspensions

#### The lubrication flow

The hydrodynamics of drying suspensions is commonly treated in the lubrication approximation. This approximation for Newtonian fluids consists in a locally parabolic velocity profile driven by a pressure gradient. It is analogue to some extent to Poiseuille parabolic flows occurring in pipes of cylindrical section at low Reynolds numbers.

In the case of drying suspensions, there are two boundary conditions: vanishing velocity at the solid surface and vanishing stress (vanishing velocity gradient) at the free air fluid surface. If one denotes by  $y$  the direction normal and  $x$  the direction parallel to the surface, the resulting flow has a semi-parabolic velocity profile:

$$u = u(x, y)e_x = \frac{(y-2h)y}{2\eta_0} \frac{\partial P_h}{\partial x}(x)e_x, \quad (1)$$

$P_h(x)$  being the total hydrostatic pressure with no  $y$  dependence,  $\eta_0$  the dynamic viscosity of the suspension (solvent and particles),  $h$  the film thickness.

The local velocity field can also be expressed by means of the average cross-section velocity, obtained by applying a projection operator  $P$ :

$$P(u) = Pu = \frac{1}{h} \int_0^h dy u(x, y), \quad (2)$$

$P$  is a linear operator mapping any function of  $x, y$  onto a function of  $x$  only, and obeys the standard projection rule  $P(P) = P^2 = P$ . Then, in the lubrication approximation,

$$u(x, y) = \frac{3y(2h-y)}{2h^2} Pu(x), \quad (3)$$

The lubrication approximation is expected to hold if the velocity gradient along the  $x$  direction are small compared with the vertical gradient, and the time scales of the problem are long compared with  $T_h = \rho H^2 / \eta_0$ ,  $\rho$  mass density of the suspension,  $H \sim h$  typical height, which is the characteristic time for stabilizing a Poiseuille parabolic velocity profile.

The transport of a species in the presence of a stream involves explicitly the velocity field  $u$ . In the case of an incompressible flow across a constant section cylindrical pipe, the velocity gradients have the effect of enhancing the diffusion constant of the species along the longitudinal direction, a problem known as the Taylor diffusion situation. We therefore wish to establish whether a similar situation occurs in the case of drying concentrated solutions.

In the section below, we adapt the standard treatment of the Taylor diffusion to the case of a semi-parabolic flow interfering with a collective diffusion transport situation.

#### Projection of the transport equations

Our notations will be the following ones:

- Commas stand for partial differentiation, e.g.  $f(x, y, t)_{,x} = \partial f / \partial x$ .
- $P$  is the vertical average projection operator, and  $Q = 1 - P$  its orthogonal complement.

With these notations, one checks the following properties

- $(Pf)_{,t} = P(f_{,t})$
- $(Pf)_{,x} = P(f_{,x})$
- $P(gf) = gP(f)$  if  $g$  is function of  $x$  only
- $PQf = QPf = 0$

- $P(f, y) = \frac{f(y=h) - f(y=0)}{h}$
- $P(f, yy) = \frac{f, y(y=h) - f, y(y=0)}{h}$
- $(Pf), y = 0$
- $(Qf), y = f, y$

It is expected as a rule that  $Qf$  **remains smaller** than  $Pf$ , and expansions are going to be performed according to this rationale. The starting point is the collective diffusion equation

$$\Phi_{,t} + u\Phi_{,x} = (D_c(\Phi)\Phi_{,x}),_x + (D_c(\Phi)\Phi_{,y}),_y = D_c(\Phi)\Phi_{,xx} + D_c(\Phi)\Phi_{,yy} + D'_c(\Phi)\Phi^2_{,x} + D'_c(\Phi)\Phi^2_{,y}, \quad (4)$$

This equation expresses the conservation of the latex suspension volume fraction  $\Phi$ , itself proportional to the particle number density. Gradients of  $\Phi$  create a current  $-D_c(\Phi)\nabla\Phi$  which involves the collective diffusion coefficient  $D_c(\Phi)$ . Only in the limit of dilute systems and weak interparticle interaction  $D_c$  reduces to the self-diffusion coefficient given e.g. by the Stokes Einstein theory. In the general case  $D_c$  is a nonlinear function of  $\Phi$  accounting for hydrodynamic interactions, osmotic and electrostatic pressure effects.

The first step is to apply P to eq. (4). The results is

$$P\Phi_{,t} + P(u\Phi_{,x}) = P(D_c(\Phi)\Phi_{,x}),_x, \quad (5)$$

where the second term in r.h.s vanishes due to  $\Phi_{,y}(y=0) = 0, \Phi_{,y}(y=h) \sim 0$ . As one wishes an equation involving  $P\Phi$  only, one expands  $D_c(\varphi) = D_c(P\Phi + Q\Phi) = D_c(P\Phi) + D'(P\Phi)Q\Phi$  up to first order, and  $P(u\Phi_{,x})$  as  $Pu(P\Phi)_{,x} + P(uQ\Phi_{,x})$ . The result is:

$$P\Phi_{,t} + PuP\Phi_{,x} + P(uQ\Phi_{,x}) = (D_c(P\Phi)P\Phi_{,x}),_x + P\left(D'_c(P\Phi)\left(\frac{(Q\Phi)^2_{,x}}{2}\right)\right)_{,x}, \quad (6)$$

This expansion is exact when  $D_c$  is constant

$$P\Phi_{,t} + PuP\Phi_{,x} + P(uQ\Phi_{,x}) = D_c P\Phi_{,xx}. \quad (7)$$

When  $D_c$  is not constant, its expansion assumes that  $\Phi$  deviates little from its average value  $P\Phi$  (or equivalently  $Q \ll P\Phi$ ).

Similar considerations guide the orthogonal projection of the transport equation. The idea is to subtract eq.(18) off eq.(4).

$$Q\Phi_{,t} + QuP\Phi_{,x} + Q(uQ\Phi_{,x}) = D_c(P\Phi)(Q\Phi)_{,yy} + \left(D'_c(P\Phi)\frac{(Q\Phi)^2_{,y}}{2}\right)_{,y} (D_c(P\Phi)(Q\Phi)_{,x}),_x + \left(D'_c(P\Phi)Q\frac{(Q\Phi)^2_{,x}}{2}\right)_{,x} + (D'_c(P\Phi)Q\Phi P\Phi_{,x}),_x, \quad (8)$$

Again, if  $D_c$  is constant, it simplifies notably

$$Q\Phi_{,t} + QuP\Phi_{,x} + Q(uQ\Phi_{,x}) = D_c(Q\Phi)_{,yy} + D_c(Q\Phi)_{,xx}, \quad (9)$$

Terms in (18) and (8) are not of the same magnitude and must be hierarchized. In order to proceed in a systematic way, it is now necessary to guess which are the relevant scales of the problem and to rescale both equations appropriately.



### Rescaling in the constant diffusion case and effective equations

Let us assume that vertical lengths scale as  $H$  and define  $\bar{y} = y/H$ ,  $\bar{h} = h/H$ , that horizontal lengths scale as  $L_\phi$  and define  $\bar{x} = x/L_\phi$ . One introduces a (yet undetermined) characteristic time scale for horizontal diffusion  $\tau_D$  ( $\bar{t} = t/\tau_D$ ) and a velocity scale  $V$  representative of the stream  $u$ , with  $\bar{u} = u/V$ .

Finally one needs a typical diffusion coefficient  $D_0$  to rescale  $\bar{D}_c = D_c/D_0$ .

From  $V$ ,  $D_0$  and  $L_\phi$  can be derived a horizontal Peclet number  $Pe_h = V L_\phi/D_0$ . An interesting limit emerges when  $L_\phi$  is larger than  $H$ , with the effect of inhomogeneous flow resulting in the redefinition of the diffusion constant, and the possibility to derive a simple, effective 1d-diffusion equation. We therefore assume  $\frac{H}{L_\phi} \ll 1$ .

It is convenient and instructive to start by considering first a constant diffusion coefficient. The two projected equations rescale as:

$$\frac{1}{\tau_D} Q\phi_{,\bar{t}} + \frac{V}{L_\phi} Q\bar{u}P\phi_{,\bar{x}} + \frac{V}{L_\phi} Q(\bar{u}Q\phi_{,\bar{x}}) = \frac{D_0}{H^2} \bar{D}_c(Q\phi)_{,\bar{y}\bar{y}} + \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \bar{D}_c(Q\phi)_{,\bar{x}\bar{x}}, \quad (10)$$

$$\frac{1}{\tau_D} P\phi_{,\bar{t}} + \frac{V}{L_\phi} P\bar{u}P\phi_{,\bar{x}} + \frac{V}{L_\phi} P(\bar{u}Q\phi_{,\bar{x}}) = \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \bar{D}_c(P\phi)P\phi_{,\bar{x}\bar{x}}, \quad (11)$$

The usual treatment of the Taylor diffusion assumes that the second term of lhs and the first term of rhs balance in eq. (10), while other terms are subdominant. Introducing  $\varepsilon = \frac{H^2V}{D_0L_\phi}$ , one finds:

$$\frac{L_\phi^2}{D_0\tau_D} \frac{H^2}{L_\phi^2} Q\phi_{,\bar{t}} + \varepsilon Q\bar{u}P\phi_{,\bar{x}} + \varepsilon Q(\bar{u}Q\phi_{,\bar{x}}) = \bar{D}_c(Q\phi)_{,\bar{y}\bar{y}} + \frac{H^2}{(L_\phi)^2} \bar{D}_c(Q\phi)_{,\bar{x}\bar{x}}, \quad (12)$$

$$\frac{L_\phi^2}{D_0\tau_D} P\phi_{,\bar{t}} + Pe_h P\bar{u}P\phi_{,\bar{x}} + Pe_h P(\bar{u}Q\phi_{,\bar{x}}) = \bar{D}_c(P\phi)P\phi_{,\bar{x}\bar{x}}, \quad (13)$$

One expects  $\varepsilon \ll 1$ ,  $Q\phi \sim \varepsilon$  and  $Q\bar{u}P\phi$ . The horizontal diffusion time scale is set by the equivalent  $L_\phi^2/D_0\tau_D \sim 1$ , which entails  $H^2/D_0\tau_D \ll 1$ . The primary balance of the first equation reads

$$\varepsilon Q\bar{u}P\phi_{,\bar{x}} = \bar{D}_c(Q\phi)_{,\bar{y}\bar{y}}, \quad (14)$$

Recast in the original, unscaled variables, one finds

$$Qu(y)P\phi_{,x} = D_c(Q\phi)_{,yy}. \quad (15)$$

As  $Qu$  is a known function of  $y$ , the above equation reduces to a double quadrature accompanied by the boundary conditions  $\Phi_{,y} = (Q\phi)_{,y} = 0$  at  $y = h$  and  $y = 0$ , and the integral condition  $PQ\phi = 0$ . The solution reads:

$$Qu = \left( -1 + \frac{3y}{h} - \frac{3}{2} \left( \frac{y}{h} \right)^2 \right) Pu, \\ Q\phi = \frac{h^2 P\phi_{,x} Pu}{8D_c} \left( \frac{8}{15} - 4 \frac{y^2}{h^2} + 4 \frac{y^3}{h^3} - \frac{y^4}{h^4} \right), \quad (16)$$

Then, one can substitute for *the*  $P(uQ\phi_{,x})$  term in eq. (18)

$$uQ\Phi_{,x} = \frac{3y(2h-y)}{2h^2} \left( \frac{8}{15} - 4\frac{y^2}{h^2} + 4\frac{y^3}{h^3} - \frac{y^4}{h^4} \right) \frac{(h^2 P\Phi_{,x} Pu)_{,x} Pu}{8D_c}$$

$$P(uQ\Phi_{,x}) = -\frac{2}{105} \left( \frac{(h^2 P\Phi_{,x} Pu)_{,x} Pu}{D_c} \right) = -\frac{2}{105} (h^2 P(u)^2 \Phi_{,x})_{,x} / D_c + \frac{1}{105} \left( \frac{h^2 P(u)^2_{,x}}{D_c} \right) \Phi_{,x} \quad (17)$$

Leading eventually to

$$P\Phi_{,t} + \left( Pu + \frac{(h^2 P(u)^2_{,x})}{105 D_c} \right) P\Phi_{,x} = \left( \left[ D_c + \frac{2(hPu)^2}{105 D_c^2} \right] P\Phi_{,x} \right)_{,x}$$

$$P\Phi_{,\bar{t}} + Pe_h \left( P\bar{u} + \varepsilon \frac{(\bar{h}^2 P(\bar{u})^2_{,\bar{x}})}{105 \bar{D}_c} \right) P\Phi_{,\bar{x}} = \left( \bar{D}_c \left[ 1 + \varepsilon Pe_h \frac{2(\bar{h}P\bar{u})^2}{105 \bar{D}_c^2} \right] P\Phi_{,\bar{x}} \right)_{,\bar{x}}$$

It results in an effective one-dimensional transport equation, with a  $y$  independent effective velocity drift  $Pu + h^2(Pu)^2_{,x}/105D_c$  and an effective enhanced 1-d diffusion coefficient  $D_{\text{eff}} = D_c + 2h^2(Pu)^2/105D_c$ , known as Taylor diffusion constant.

### Rescaling in the collective diffusion case, and effective equations

$$\frac{1}{\tau_D} Q\Phi_{,\bar{t}} + \frac{V}{L_\phi} Q\bar{u}P\Phi_{,\bar{x}} + \frac{V}{L_\phi} Q(\bar{u}Q\Phi_{,\bar{x}}) = \frac{D_0}{H^2} \bar{D}_c (P\Phi)(Q\Phi)_{,y\bar{y}} + \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \bar{D}_c (P\Phi)(Q\Phi)_{,\bar{x}\bar{x}}$$

$$\frac{D_0}{H^2} \left( \bar{D}' (P\Phi) \frac{(Q\Phi)^2_{,\bar{y}}}{2} \right)_{,\bar{y}} + \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \left( \bar{D}' (P\Phi) \frac{(Q\Phi)^2_{,\bar{x}}}{2} \right)_{,\bar{x}} + \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \left( \bar{D}' (P\Phi)(Q\Phi)(P\Phi)_{,\bar{x}} \right)_{,\bar{x}}, \quad (18)$$

Or introducing the  $\varepsilon$  scaling

$$\frac{L_\phi^2}{D_c \tau_D} (H^2/L_\phi^2) Q\Phi_{,\bar{t}} + \varepsilon Q\bar{u}P\Phi_{,\bar{x}} + \varepsilon Q\bar{u}Q\Phi_{,\bar{x}} = \bar{D}_c (P\Phi) Q\Phi_{,y\bar{y}} + \left( \bar{D}' (P\Phi) \frac{(Q\Phi)^2_{,\bar{y}}}{2} \right)_{,\bar{y}}$$

$$\frac{H^2}{L_\phi^2} \left( \bar{D}_c (P\Phi)(Q\Phi)_{,\bar{x}} \right)_{,\bar{x}} + \frac{H^2}{L_\phi^2} \left( \bar{D}' (P\Phi) \frac{(Q\Phi)^2_{,\bar{x}}}{2} \right)_{,\bar{x}} + \frac{H^2}{L_\phi^2} \left( \bar{D}' (P\Phi)(Q\Phi)(P\Phi)_{,\bar{x}} \right)_{,\bar{x}}, \quad (19)$$

As one expects a primary scaling  $Q\Phi \sim \varepsilon P\Phi$ , the magnitude of the above terms is

$$O\left(\frac{H^2 \varepsilon}{D_c \tau_D}\right) + O(\varepsilon) + O(\varepsilon^2) = O(\varepsilon) + O(\bar{D}'_c \varepsilon^2) + O\left(\frac{H^2}{L_\phi} \varepsilon\right) + O\left(\frac{\bar{D}'_c H^2 \varepsilon^2}{L_\phi^2}\right) + O\left(\frac{\bar{D}'_c H^2 \varepsilon}{L_\phi^2}\right), \quad (20)$$

A rescaling of the projected transport equations leads to

$$\frac{1}{\tau_D} P\Phi_{,\bar{t}} + \frac{V}{L_\phi} P\bar{u}P\Phi_{,\bar{x}} + \frac{V}{L_\phi} P(\bar{u}Q\Phi_{,\bar{x}})$$

$$= \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \left( \bar{D}_c (P\Phi) P\Phi_{,\bar{x}} \right) + \frac{D_0}{(L_\phi)^2} \left( P\bar{D}'_c (P\Phi) \frac{(Q\Phi)^2_{,\bar{x}}}{2} \right)_{,\bar{x}}$$

$$\frac{L_\phi^2}{\tau_D D_0} P\Phi_{,\bar{t}} + \frac{VL_\phi}{D_0} P\bar{u}P\Phi_{,\bar{x}} + \frac{VL_\phi}{D_0} P(\bar{u}Q\Phi_{,\bar{x}}) = \left( \bar{D}_c (P\Phi) P\Phi_{,\bar{x}} \right) + \left( P\bar{D}'_c (P\Phi) \frac{(Q\Phi)^2_{,\bar{x}}}{2} \right)_{,\bar{x}}$$

$$O(1) + O(Pe_h) + O(Pe_h \varepsilon) = O(1) + O(\varepsilon^2), \quad (21)$$

The usual approximation works now under the following multiple conditions:

1.  $Q\Phi \sim \varepsilon P\Phi$
2.  $\varepsilon \ll 1$  (strong vertical concentration gradients and thin layer)

3.  $\frac{H^2}{L_\phi^2} \ll 1$  (anisotropic concentration gradients)
4.  $\frac{L_\phi^2}{D_0 \tau_D} \sim 1$  and  $\frac{H^2}{D_0 \tau_D} \ll 1$
5.  $\overline{D_c}(P\Phi) \sim 1$  (no singularity of the osmotic pressure or hydrodynamic interactions)

Under these assumptions, the primary balance reads

$$QuP\Phi_{,x} = D_c(P\Phi)(Q\Phi)_{,yy} + E_1$$

$$P\Phi + PuP\Phi_{,x} + P(uQ\Phi_{,x}) = (\overline{D_c}(P\Phi)P\Phi_{,x})_{,x} + E_2, \quad (22)$$

with a relative error of order  $\varepsilon$  for  $E_1$  and  $\varepsilon^2$  for  $E_2$ . We obtain in the end a consistent first order correction to the diffusion equation

$$P\Phi + \left( Pu + \frac{h^2(Pu)_{,x}^2}{105D_c(P\Phi)} \right) P\Phi_{,x} = \left[ D_c(P\Phi) + \frac{2h^2(Pu)^2}{105D_c(P\Phi)} \right] \Phi_{,x}, \quad (23)$$

### Discussion

It is therefore possible to integrate out the coupled effect of lateral diffusion and lateral shear velocity drift and to obtain an effective 1d transport equation. This can only be done properly if the longitudinal scale  $L_\phi$  of the concentration gradient is larger than the thickness of the film  $H$ . At large horizontal Peclet number, there is the possibility of a significant enhancement of the effective diffusion constant.

The previous derivation is valid under the assumptions:

$$\frac{H}{L_\phi} \ll 1, \quad \frac{H^2 V}{DL_\phi} \ll 1, \quad \tau_D \sim \frac{L_\phi^2}{D_0}, \quad \frac{D'(\Phi)\varepsilon}{D_0} \ll 1.$$

At the vicinity of the solid (wet gel front) region, the flow has to switch from parabolic to uniform. This also a region where strong concentration gradients are expected. More likely than not, the above assumptions will break down at the vicinity of the solid front. A comprehensive approach would therefore be needed to deal with a truly 2D problem in variables  $x$  and  $y$ .



**CHAPITRE 4: VELOCITY OF  
LATERAL PARTICLE FRONTS IN  
FILM FORMATION BY DRYING OF  
COLLOIDAL DISPERSIONS. A 2D  
SIMULATION**



## 4. CHAPITRE 4: VELOCITY OF LATERAL PARTICLE FRONTS IN FILM FORMATION BY DRYING OF COLLOIDAL DISPERSIONS. A 2D SIMULATION.

### 4.1. INTRODUCTION

A large academic and industrial community is involved in drying studies. Sub communities can easily be distinguished, certain far apart (for example people dealing with food<sup>1</sup> and those with concrete drying<sup>2</sup>), others closer (for example people interested in colloid drying<sup>3</sup>), but all sharing some common concepts and techniques. Clausius, Clapeyron, Kelvin laws, Biot and Peclet numbers, diffusion of solvent in air and boundary layers, mass transfer coefficients,... are some examples of common concepts. Besides highly sophisticated techniques like cryogenic SEM,<sup>4</sup> magnetic resonance profiling,<sup>5</sup> SANS or SAXS,<sup>6</sup> simple gravimetric measurements are still commonly used with great benefit. Also, drying studies all share complexity, arising, as stated several times before, from thermal, mechanical and transport phenomena in interplay over large time and space scales.

Drying of aqueous colloids in form of thin films will be the topic of this article. Heterogeneity is a common feature of drying of complex fluids like colloids. Soon after drying started, zones in the deposited films contain less water than others, separated by more or less diffuse interfaces called drying fronts, moving in various directions at different speeds. Drying fronts separate drier zones on top and edges and wetter zones at the bottom and in the center of the deposit, moving from top to bottom in the normal (vertical or z direction) or in the lateral direction (horizontal or x or y directions). In general, lateral drying fronts move much faster than normal ones because the mechanisms at the origin of these fronts are different in nature. Occurrence of heterogeneities is linked with motion of water and particles, submitted to competing convection and diffusion. The relative importance of convection and diffusion is expressed in a number called Peclet number (Pe) the precise quantitative form of which depends on the context. In the vertical direction, Pe was given the form<sup>7</sup>:  $\frac{H_0 \dot{E}}{D_0}$  with  $H_0$  the initial film thickness,  $\dot{E}$  the drying rate and  $D_0$  the individual diffusion coefficient of a particle. Later on,<sup>8</sup>  $D_0$  was replaced by the more appropriate cooperative (or collective) diffusion coefficient  $D_{coop}$ .<sup>9</sup> In the horizontal direction, we recently proposed:<sup>10</sup>  $\frac{u_x L}{D_{coop}}$  with  $u_x$  the convective flux in the lateral direction, and  $L$  the total length of the film. The higher the Peclet number, the higher the relative importance of convection as compared to diffusion and the faster the drying fronts.

Let us now concentrate on the lateral (or horizontal) drying fronts where mechanisms are more complicated than in the vertical direction. There are several possible contributions to convection in the horizontal direction: capillary (negative) pressure on the edge side where particles are already in the close packed state with water in the interstices (particle volume fraction around 0.6 or 0.7),<sup>11</sup> Laplace pressure due to curvatures of the film profile near the drying front<sup>11</sup> (this pressure being possibly partially equilibrated by hydrostatic pressure),<sup>10</sup> Marangoni flows due to surface tension gradients.<sup>12, 13</sup> When particles are soft enough, on the drier side of the drying front, they start to lose their spherical shape in such a way that the volume fraction tends towards 1. If they are totally rigid at the film formation temperature, the

situation is simpler. After a certain drying time, in the lateral direction, the film can be seen as a two or three phase system. From the center to the edge, one goes from a fluid zone to a solid like domain of close packed particles containing water (called a wet gel by most of the authors in the field), and, possibly, to a third domain where interstices between packed particles have dried out (dry gel). The interface between the central fluid zone and the wet gel is called "particle front" and the interface between the wet and dry gels is called "water front". Several schemes of such a colloidal film in the course of drying can be found in the literature.<sup>14</sup> Sometimes, the particle front reaches the center before the water front appears at the edge. This is the case in the system described in this paper.

Horizontal drying fronts were observed and mentioned a long time ago by many authors, starting with Hwa in the 1960s.<sup>15</sup> Mechanisms were discussed qualitatively<sup>16</sup> before Routh and Russel (RR) elaborated mathematical models for non-deforming<sup>11</sup> and deforming<sup>17</sup> particles. The RR models were experimentally tested by Keddie and coworkers.<sup>18</sup> However, the case was not totally clear and we recently raised the question of mechanisms again in two papers preceding this one. In the first,<sup>19</sup> a correlation could be established between global drying rates and speeds of horizontal fronts, interpreted in terms of evolution of mass transfer coefficients of water in the different areas of the drying system. Our experimental results were compared to the RR predictions. A qualitative agreement of the curve shapes was observed but the fits could not be considered good. This called for further research efforts in modelling and simulation. Our second recent contribution led to the conclusion that introduction of hydrostatic pressure beside Laplace pressure in the fluid area of the drying film much improved the agreement between simulated and experimental curves.<sup>10</sup> Diffusion was also introduced in our simulation but could not be tested experimentally because, at that time, we were not in the right film thickness range and we did not take into account the possible influence of vertical inhomogeneity on horizontal drying fronts.

In this article, new experimental results concerning velocities of drying fronts will be presented. The investigated parameters were global drying rate, particle size, ionic strength and, principally, shape of the deposited film. In particular, it was observed that for rectangular deposits, lateral drying fronts did not move at the same speed in the different directions (x and y). A 2D simulation tries to account for these results.



## 4.2. EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Silica dispersions and film formation

Silica particles (diameters: 22 nm, 250 nm or 500 nm) were purchased in form of powder from AngströmSphere and used as received. Mean particle sizes, particle size distributions and zeta potentials were determined by dynamic light scattering (DLS) using a Zetasizer 3000HS from Malvern Instrument. As an example, results for the 22 nm particles are shown in Fig. 1. The size distributions were narrow, centered at the nominal diameter as expected, the measured zeta potential was  $-45 \pm 5$  mV for all dispersions, at a spontaneous pH of around 9.

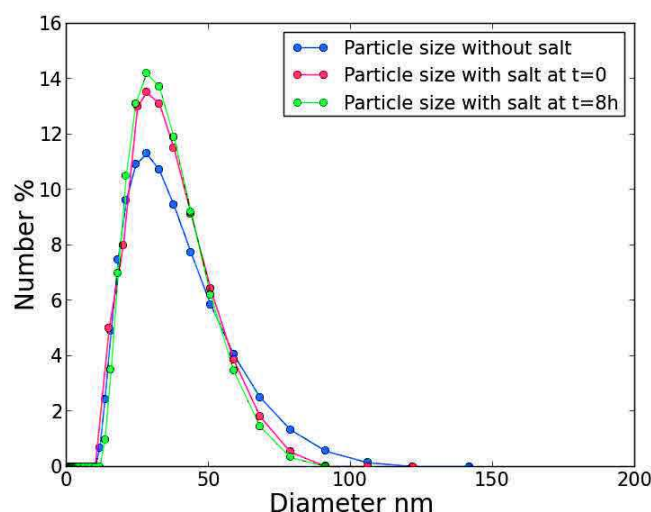


Fig. 1 Particle size distribution (measured by DLS) of colloidal silica particles (diameter 22 nm), without and with added salt at a concentration of  $2.3 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Prior to film preparation, the particles were dispersed in distilled water and sonicated with a tip sonicator for 3 minutes. The initial volume fraction in our experiments was 0.3. In some dispersions (22 nm diameter), NaCl was added at concentrations of  $2.3 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> and  $9.2 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> to ensure Debye lengths of 1 and 2 nm, respectively values chosen as in the reference 23. The prepared colloids (even with salt) showed no macroscopic aggregation. To ensure that our systems were stable, not only at the macroscopic level, DLS measurements were performed immediately after preparing the suspension and eight hours later, which corresponded to the longest drying time. No increase of the average particle size was noticed (Fig. 1).

Deposits of different shapes and sizes: circles of diameters 2.5, 4 and 6 cm; a square of sides of 53 mm; and rectangles of dimensions (70 x 40) mm, (75 x 25) mm, and (120 x 20) mm; were prepared on glass plates cleaned overnight in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bath, rinsed in water and then in ethanol. A thin layer of polytetrafluoroethylene (PTFE) (Sprayflon®, Roth) was sprayed around the edges of the glass plates over a width of 3 mm creating a non wettable rim that confined the dispersion on a known area in the central part of the substrate. An adequate volume of dispersion was deposited on the PTFE free part of the plate in order to ensure the same film thickness of 700 μm for all samples.

Drying took place under controlled conditions in a Plexiglas box:  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , 75 or  $95 \pm 2\%$  RH, still air. Relative humidity was adjusted by saturated salt solutions: NaCl for 75% RH and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 95% RH. A film (particles of 250 nm in diameter) during and after drying

is shown in Fig. 2. On the left, a picture of the film during drying exhibits colors, signature of a relatively well-ordered state of the colloid. On the right, an AFM image of the dry film also showing a rather high degree of order. From this kind of AFM images, the maximum particle volume fraction could be estimated at  $0.70 \pm 0.02$ .

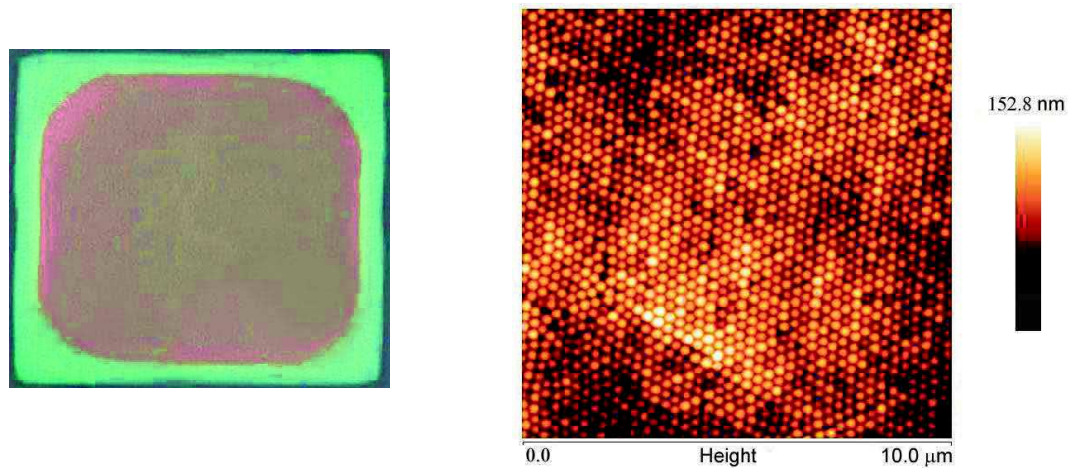


Fig. 2 Drying of a silica colloid. Particle diameter 250 nm. Deposit: square (53 x 53) mm. Left: photograph during drying. Right: AFM image of the dry deposit.

#### 4.2.2. Gravimetry and image processing

The weight loss of the films was recorded with a digital microbalance (Mettler Toledo ME103E, precision 0.001g). Drying times could then be measured within an error range of  $\pm 2.0\%$ , allowing us to determine the drying rate of the suspensions:  $1.6 \times 10^{-8}$  m/s at RH 75% and  $6 \times 10^{-9}$  m/s at RH 95%.

Simultaneously, a video camera recorded the film optical changes during drying. The displacements and velocities of the horizontal particle fronts were measured by image processing (ImageJ). When front positions versus time curves are presented for the square and rectangles, the front position is considered at the center of a side (x or y). In order to check for reproducibility of this kind of curves, a measurement was repeated four times, starting each time with a new film, as shown in Fig. 3. The corresponding error bar was extended to all following measurements.

Atomic Force Microscopy was used to visualize the morphology of the top surface of the dried films. A multimode AFM with a Nanoscope IV controller from Veeco (Digital Instrument, Santa Barbara, CA, USA) was used. The measurements were performed in tapping mode with a silicon tip having a maximal radius of curvature of 10 nm. Two kinds of cantilever were used, either with a resonant frequency  $f_0$  of 75kHz and a spring constant  $k$  of 5N/m or with  $f_0 = 300$  kHz and  $k = 40$ N/m. An image is shown in Fig. 2 as an example.

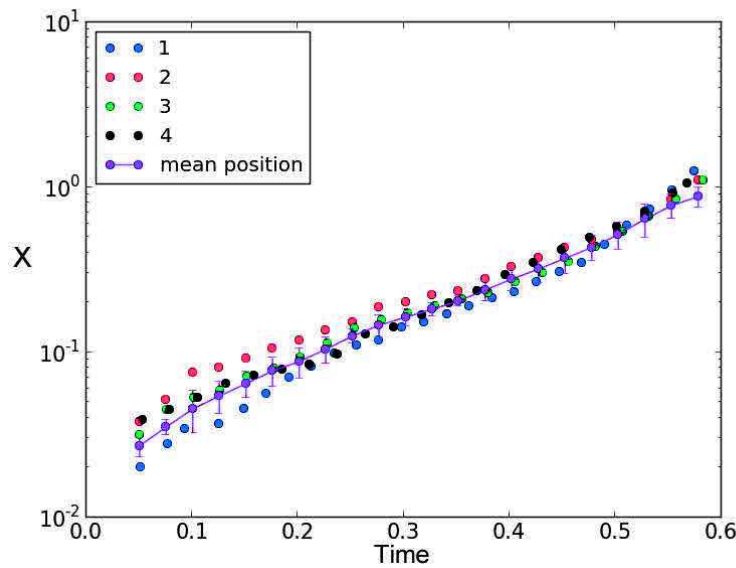


Fig. 3 Particle front position versus time for a silica suspension (particle diameter 250 nm; initial volume fraction 0.3) dried on a glass substrate under controlled conditions ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75\pm 2\%$  RH, still air). Initial deposit dimensions: 53 mm x 53 mm x 700  $\mu\text{m}$ . Time scaled on the characteristic time  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ . Reproducibility check: four repetitions.

### 4.2.3. Profilometry

Film profiles were determined using an optical deflectometry method (Holomap®) developed by Holo3, a small French company specialized in optical measurements. The sample moved under a fixed CCD camera at a suitable speed (very slow to avoid disturbing the suspension) along a horizontal axis. Using a mirror placed above the sample, the measuring head captured images of a grid reflected by the suspension during drying. The non-plane surface of the object created a distortion of the image of the grid, treated by the image processing software Gwyddion to reconstruct the topography of the surface. The measured surface size was 25 x 25 mm<sup>2</sup> with a vertical resolution of a few micrometers.<sup>20</sup>

## 4.3. THEORETICAL CONSIDERATIONS

### 4.3.1. 1D model

Routh and Russel<sup>11</sup> designed a theoretical model for horizontal fronts propagating through drying colloidal films. A simplified version of this model can be found in Ref. 21. Here we summarize its main features. A semi-infinite film is considered extending in the direction of  $x > 0$ , with  $x = 0$  corresponding to the film edge. The film is divided into a wet gel domain, which extends from  $x = 0$  up to  $x = x_f$ , the position of the particle front, and a fluid domain, for  $x > x_f$ . Vertical inhomogeneities in the particle volume fraction are neglected. Using the Navier-Stokes equation and the lubrication approximation, vertically averaged equations for particle and fluid conservation can be derived in the fluid and wet gel domains (see Ref. 10).

In these equations, the film height is scaled on the initial height:  $H_0$ , time is scaled on a characteristic time:  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ , with  $\dot{E}$  the drying rate, and horizontal distances are scaled on a

characteristic length that RR called the "capillary length":  $L_{cap} = H_0 \left( \frac{\gamma}{3\eta_0 \dot{E}} \right)^{1/4}$ , where  $\gamma$  is the surface tension at the air/water interface and  $\eta_0$  the low shear viscosity of the dispersion. Finally, pressure is scaled on a characteristic pressure:  $P = \frac{\eta_0 L_{cap}^2 \dot{E}}{H_0^3}$ . The conservation equations involve the fluid velocity, which is calculated using a different expression in the gel and fluid domains: in the gel domain, the velocity is proportional to the pressure gradient (Darcy law), whereas in the fluid domain, it involves the third derivative of the film height (gradient of the Laplace pressure at the film surface).

In the case of purely non deformable particles, the film height in the gel is independent of time and the volume fraction is equal to  $\phi_{max}$  (close packed network). Integrating the conservation equation of the fluid in the gel domain allows one to calculate the pressure and the fluid velocity in the gel.

The film height, volume fraction and dispersion velocity in the fluid domain can be calculated by integrating the equations from the fluid domain using the condition that, near the particle front, the velocity of the dispersion must be equal to the velocity of the solvent on the wet gel side multiplied by  $(1 - \phi_{max})$ . Then, a particle balance allows one to calculate the advancement of the particle front knowing the particle volume fraction and dispersion velocity near the front (on the fluid domain side):  $\frac{d\bar{x}_f}{dt} = \frac{-\phi(\bar{x}_f)\bar{u}_x(\bar{x}_f)(1-\phi_m)}{\phi_m - \phi(\bar{x}_f)}$ .

As the wet gel domain grows in size, the pressure differential across it,  $\Delta\bar{p}$ , increases. When it reaches the maximum capillary pressure sustainable by the particle network, the pressure becomes insufficient to bring water up to the edge and the water front appears. The advancement of the water front can be calculated by using the velocity of the solvent at that position.

In this work, the drying process is considered up to the time when close packing is reached in the whole film. For simplicity, we assume an infinite capillary pressure (thus, no water front appears in the gel domain). In this case, the fluid velocity near the particle front, on the gel domain side, is simply equal to:  $\frac{\bar{x}_f}{\bar{h}(1-\phi_{max})}$  ( $\bar{x}_f$  is equal to the total evaporation from the packed region). Finally, hydrostatic pressure is taken into account when calculating the fluid velocity in the fluid domain, hence:  $\bar{u}_x = \bar{h}^2 \left( \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x}^3} - \left( \frac{L_{cap}}{L_g} \right)^2 \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{x}} \right)$  with:  $L_g = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$  the capillary length in the usual sense.<sup>22</sup> This expression for the fluid velocity is easy to demonstrate since:  $u_x = -\frac{h^2}{3\eta_0} \frac{\partial p}{\partial x}$  within the lubrication approximation.

In their work, Routh and Russel<sup>11</sup> used for the local particle conservation equation:  $\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi u) = \nabla \cdot \left( D_0 K(\phi) \frac{d[\phi Z(\phi)]}{d\phi} \nabla \phi \right)$ .  $D_0$  is the individual diffusion coefficient of a particle (Stokes - Einstein),  $K(\phi)$  is the sedimentation coefficient, calculated as in Ref. 23, and  $Z(\phi)$  the compressibility factor.

$$K(\phi) = \frac{1 - \frac{3}{2}\phi^{1/3} + \frac{3}{2}\phi^{5/3} - \phi^2}{1 + \frac{2}{3}\phi^{5/3}} \text{ and } Z(\phi) = \frac{1}{\phi_{max} - \phi}$$

Neglecting horizontal diffusion, assuming a uniform vertical concentration and integrating over the film thickness leads after scaling to:  $\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \phi \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} = 0$ , where  $\bar{u}_x$  is the dimensionless

vertically averaged horizontal velocity. If horizontal diffusion is not neglected (but the vertical concentration is still assumed uniform), we obtain instead:

$$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left( \phi \bar{h} \bar{u}_x - \bar{h} \bar{D} \frac{\partial \phi}{\partial \bar{x}} \right) = 0 \text{ with: } \bar{D} = \left( \frac{H_0}{\epsilon L_{cap}^2} \right) D_{coop}$$

### 4.3.2. 2D model

The previous model can be extended to 2D (the fronts travelling from the film edges towards the center). The corresponding equations are given in the Table below.

	Gel domain	Fluid domain
Particle conservation	$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} = 0$	$\frac{\partial \bar{h}\phi}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \phi \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \phi \bar{h} \bar{u}_y}{\partial \bar{y}} = 0$
Fluid conservation	$1 + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_x (1 - \phi)}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_y (1 - \phi)}{\partial \bar{y}} = 0$	$1 + \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{t}} + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_x}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \bar{h} \bar{u}_y}{\partial \bar{y}} = 0$
Fluid velocity	$\bar{u}_x = -\frac{d\bar{p}}{d\bar{x}}$ $\bar{u}_y = -\frac{d\bar{p}}{d\bar{y}}$	$\bar{u}_x = \bar{h}^2 \left( \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x}^3} + \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{x} \partial \bar{y}^2} - \left( \frac{L_{cap}}{L_g} \right)^2 \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{x}} \right)$ $\bar{u}_y = \bar{h}^2 \left( \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{y}^3} + \frac{\partial^3 \bar{h}}{\partial \bar{y} \partial \bar{x}^2} - \left( \frac{L_{cap}}{L_g} \right)^2 \frac{\partial \bar{h}}{\partial \bar{y}} \right)$

The equation of the fluid velocity in the gel domain (Darcy law) assumes that the porous medium is isotropic. Combining the fluid conservation and fluid velocity equations for the gel domain, the equation for pressure can be obtained as follows:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{x}} \left( \bar{h} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{x}} \right) + \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left( \bar{h} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{y}} \right) = \frac{1}{(1 - \phi_m)}$$

This equation can be solved assuming the fluid velocity is null at the film edge (perpendicularly to the edge) and the pressure negligible near the fluid domain. The fluid velocity for the gel domain can then be obtained by calculating the pressure gradient.

Similarly to the 1D case, the fluid velocity near the particle front (on the gel side) can be used as a boundary condition for solving the fluid conservation and particle conservation equations in the fluid domain. Note that the cross derivative terms appearing in the fluid velocity of the fluid domain come from the expression of the Laplace pressure at the film surface in 2D:

$$\bar{p} + \bar{\Pi} = \frac{-H^4 \gamma}{\eta_0 \epsilon L_{cap}^4} \left( \frac{\partial^2 \bar{h}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\partial^2 \bar{h}}{\partial \bar{y}^2} \right).$$

### 4.3.3. Numerical method

The 2D model equations were solved on rectangular domains using finite difference methods. In this case, it was assumed that the square cells could only belong either to the gel or to the fluid domain (hence, the particle front could only move from one cell boundary to the next one).

This approach greatly simplifies the method compared to a boundary that moves across the cells. The initial topography was calculated by solving the equation for the equilibrium shape of a liquid film:  $\frac{\partial^2 \bar{h}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{h}}{\partial y^2} = \left(\frac{L_{cap}}{L_g}\right)^2 (\bar{h} - H_0)$ .<sup>22</sup> Then, it was assumed that the cells at the film edges were initially in the gel state (all the others being in the fluid state).

The equation for pressure was translated into a matrix/vector equation of the form:  $A \cdot x = b$  ( $A$  is block-tridiagonal), and solved by calculating  $A^{-1} \cdot b$ . This was not computationally expensive since a new calculation was required only when the particle front moved and not at every time step.

The equations for the fluid domain (fluid conservation and particle conservation) were solved using the condition that the fluid velocity near the gel must be equal to the pressure gradient on the gel side (perpendicularly to the front) multiplied by  $(1 - \phi_{max})$ . An explicit scheme similar to the one used in the 1D model was used. Here again, the time step had to be chosen short enough to insure numerical stability.

When the particle volume fraction in a fluid cell reached the maximum volume fraction (0.64 or 0.7), the cell was assigned to the gel domain. The corresponding line in  $A$  was then modified and the equation for pressure solved again.

## 4.4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.4.1. Front positions versus various parameters

**Drying rate.** The effect of drying rate on the front position versus time was investigated for two particle diameters, 22 nm and 250 nm. Results are shown in Fig. 4. In both cases, the highest drying rate ( $1.6 \times 10^{-8}$  m/s as compared to  $6 \times 10^{-9}$  m/s) leads to higher front velocities. This is what can be expected because when the drying rate is higher, the wet gel appears sooner at the edge, it grows faster in size and the fluid zone also concentrates faster.<sup>19</sup>

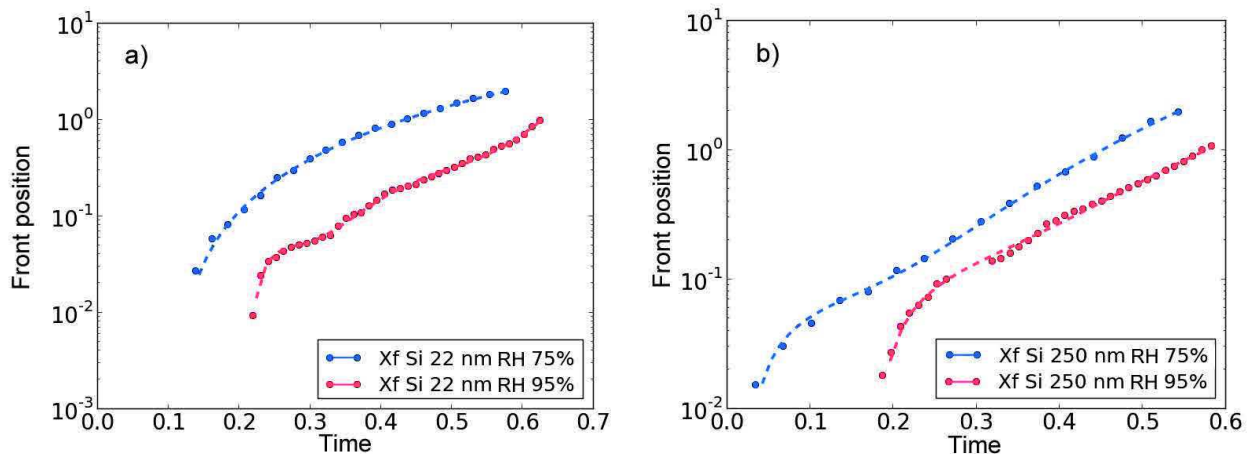


Fig. 4 Front position versus time for two drying rates (75 and 95 % RH) and two particle sizes. Sample size (25 x 75) mm. Film thickness 700  $\mu$ m. Drying conditions ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , RH as indicated, still air). a) Particles of 22 nm in diameter. b) Particles of 250 nm in diameter.

**Debye length.** When the Debye length ( $\kappa^{-1}$ ) increases (without salt,  $\kappa^{-1}$  is the largest), the particle front is slowed down (Fig. 5). It was shown that the cooperative diffusion coefficient increases with  $\kappa^{-1}$  (See Ref. 8 and 23). Diffusion being more important in the fluid near the front, particle concentration at this place decreases, hindering the front progression.

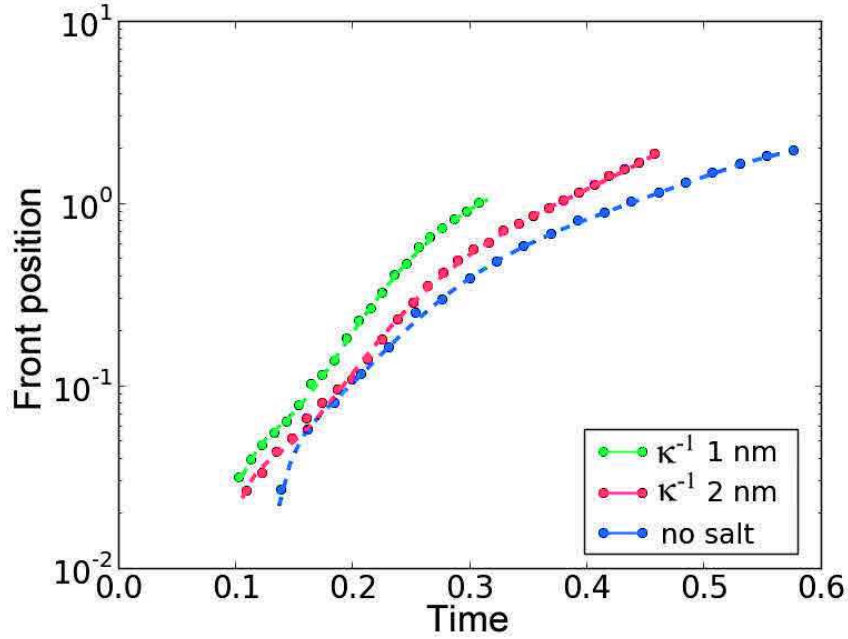


Fig. 5 Front position versus time for different Debye lengths (as indicated). Particle size 22 nm in diameter. Sample size (25 x 75) mm. Film thickness 700  $\mu\text{m}$ . Drying conditions ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $95\pm 2\%$  RH,, still air).

One more aspect to comment in Fig. 5 is that the front disappears before reaching the center for the smallest Debye length ( $\kappa^{-1} = 1$  nm, green curve). After the last point indicated in the figure, the contrast between the wet zone and the fluid zone is no longer visible. This might be attributed to the small diffusion coefficient in the conditions of this curve, leading to a large particle concentration near the front and rendering the fluid non-discernable from the wet gel after a certain drying time. Another interpretation might be possible, in fact, according to the calculation of Koenig<sup>23</sup> for important volume fraction and weak  $\kappa^{-1}$ , we might enhance the gradient of flux of diffusion (see the conservation equation developed in chapter 3), therefore a uniform drying takes and the front is no longer seen.

**Particle size.** An effect of particle size is only visible for the smallest beads ( $R = 11$  nm) for which the front is slowed down (Fig. 6). This is not easy to interpret. It could be a consequence of a different capillary pressure in the wet gel. The reduced capillary pressure, according to

Routh and Russel,<sup>11</sup> is given by:  $\bar{P}_{cap} = \frac{20}{75} \left( \frac{3\gamma\eta_0}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{R(1-\phi_m)^2}{\mu\phi_m^2 H_0}$  with  $R$  the particle radius,  $\phi_m$  the maximum particle volume fraction,  $\mu$  the viscosity of the dispersion, the other parameters already defined. However, the calculated capillary pressures with our data are 3.6 and 81 for  $R = 11$  nm and  $R = 250$  nm, respectively. For this capillary pressure range, there is no significant variations in the front velocities, as also shown by Routh and Russel.<sup>11</sup> On the other hand, a size effect on the cooperative diffusion coefficient can be invoked. Using the formula in Ref. 23 to calculate the variation of  $D_{coop}$  with  $R$  gives the curve shown in Fig. 7:  $D_{coop}$  monotonically increases with  $R$ , whatever the particle volume fraction ( $\phi = 0.5$  is shown as an example). The preceding way of reasoning (the higher the diffusion coefficient, the slowest the drying front) no longer holds in this case because here the opposite seems true (the diffusion coefficient is



lower for the slowest front). This indicates that front velocities are not univocally related to diffusion coefficients and more complex interpretations should be proposed, out of reach at this point.

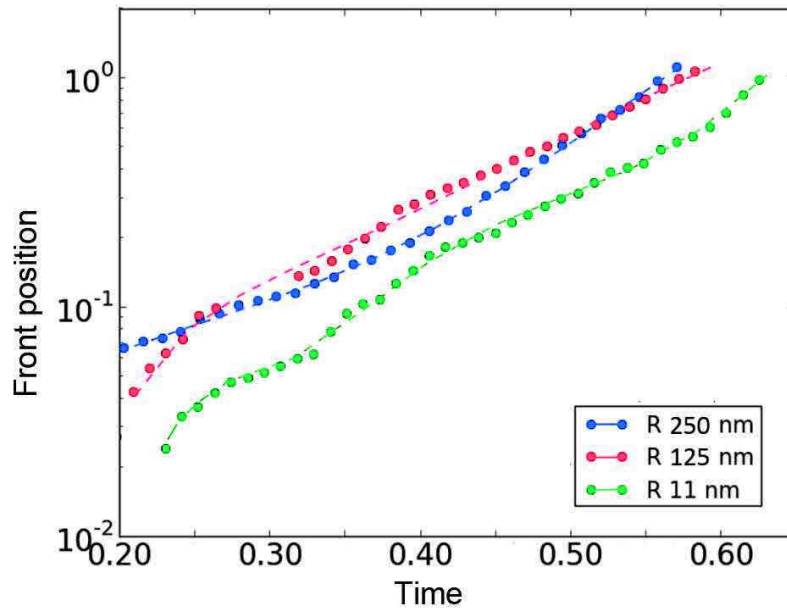


Fig. 6 Front position versus time for different particle radii (as indicated). Sample size (25 x 75) mm. Film thickness 700  $\mu\text{m}$ . Drying conditions ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $95\pm 2\%$  RH, still air).

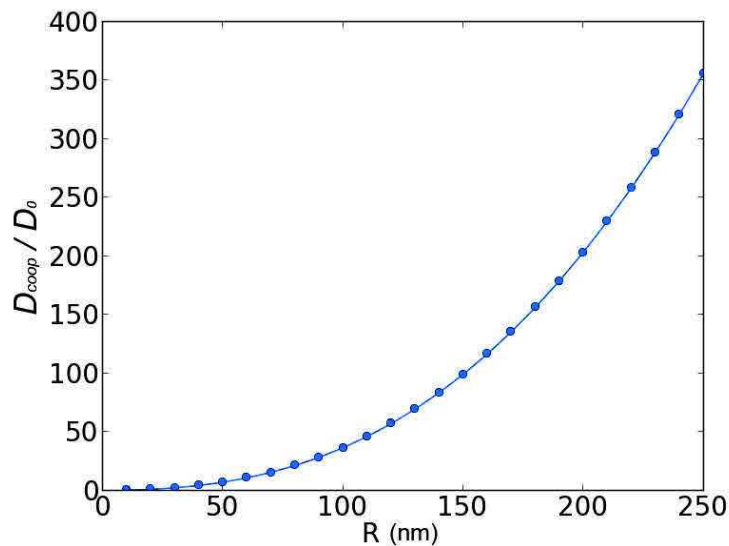


Fig. 7 Ratio of cooperative diffusion coefficient over individual diffusion coefficient versus particle radius at a particle volume fraction of 0.5, calculated according to Koenig et al.<sup>23</sup>

**Deposit shape and size.** Pictures of films of silica colloids (particle diameter 250 nm, standard drying conditions) with different deposit shapes and sizes are shown in Fig. 8. Because

of the relatively uniform particle sizes, colors appear due to scattering of visible light. The roseate central part is fluid whereas the greenish / bluish area corresponds to the wet gel (particles in a close packed state with water in the interstices). In the case of the square (Fig. 8b), the wet gel looks heterogeneous with a different color. This difference might be attributed to a slight change in the parameters of sonication; another possibility is that the shape of the pressure field inside the gel affects the packing process.

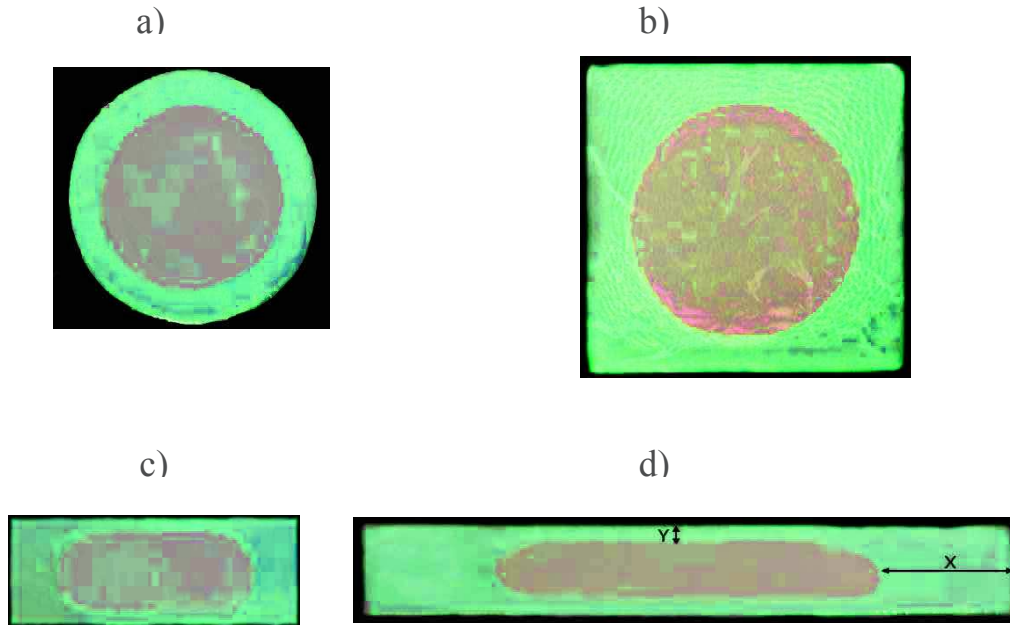


Fig. 8 Pictures of deposits of various shapes and sizes during drying of silica colloids (particle diameter 250 nm) in standard conditions ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75\pm 2\%$  RH, still air). Initial thickness 750  $\mu\text{m}$ . a) Circle, diameter 4 cm. b) Square (53 x 53) mm. c) Rectangle (25 x 75) mm. d) Rectangle (20 x 120) mm. [Proportions not respected between pictures.]

For the circle, there is nothing special to comment at this stage. For the rectangles, pictures (Fig. 8c and d) clearly show that fronts do not move at the same velocity in two perpendicular lateral directions: along the longest side (x), the front is faster than along the shortest one (y). Furthermore, in the case of the square (Fig. 8b), the front is also faster along a diagonal, resulting in an almost perfectly circular fluid zone after a certain drying time. At earlier drying times, but very soon, rounded corners appear when starting from a square deposit (Fig. 2). The 2D simulation presented below accounts for this behavior.

#### 4.4.2. 2D simulation

Let us start by showing the initial shape of the deposits calculated with the 2 D model, taking into account the contribution of hydrostatics equilibrating Laplace pressure. Fig. 9 corresponds to a circular deposit of diameter  $10 L_{cap}$ . The shape depends on the ratio of the two relevant capillary lengths,  $L_{cap}$  and  $L_g$  (see the theoretical part). Let us recall that  $L_{cap}$  is the capillary length defined in reference 11 as the length for which the flow due to surface tension is balanced by that caused by evaporation and  $L_g$  the capillary length in the classical sense:  $L_{cap} = H_0 \left( \frac{\gamma}{3\eta_0\dot{E}} \right)^{1/4}$  and  $L_g = \left( \frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2}$ , allowing us to remind the reader of all relevant parameters in the two length ratio: initial film thickness ( $H_0$ ), water / air interfacial tension ( $\gamma$ ), viscosity of

the dispersion ( $\eta_0$ ), evaporation rate ( $\dot{E}$ ), density of the dispersion (taken as that of water) ( $\rho$ ), and gravitational acceleration ( $g$ ). For a low value of the ratio ( $L_{cap}/L_g = 1.5$ ), one would expect to see a bulge on top of the deposit as was shown in our preceding article.<sup>10</sup> Instead, only a rounded top is apparent. This is due to the small lateral size (the small diameter) of the sample. Actually, the two bulges from either side of a diameter merge to lead to a simple convex top. For  $L_{cap}/L_g = 10$ , the top flattens as was already the case in our 1 D model.<sup>10</sup> It turns out that the 1 D and 2 D models give coherent results.

The simulated shapes qualitatively agree with real film profiles determined by optical profilometry (Fig. 10). The rounded sample corresponds to a circle of small diameter (2.5 cm, Fig. 10a) and the flattened sample to a circle of larger diameter (6 cm, Fig. 10b), which seems quite logical.

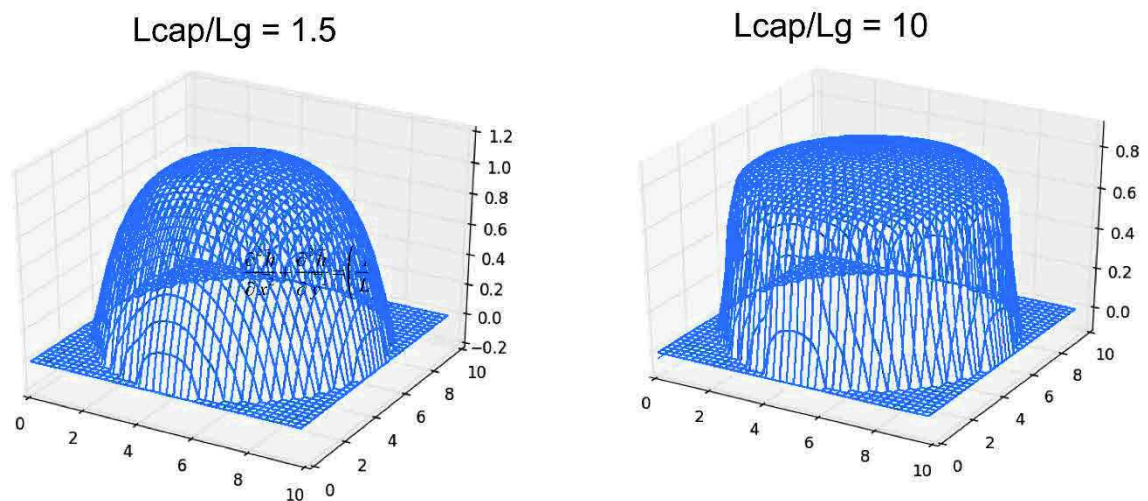


Fig. 9 Initial shapes of the colloid deposited on a circle of diameter 10  $L_{cap}$ , calculated with the 2 D model for two ratios of the capillary lengths (as indicated).

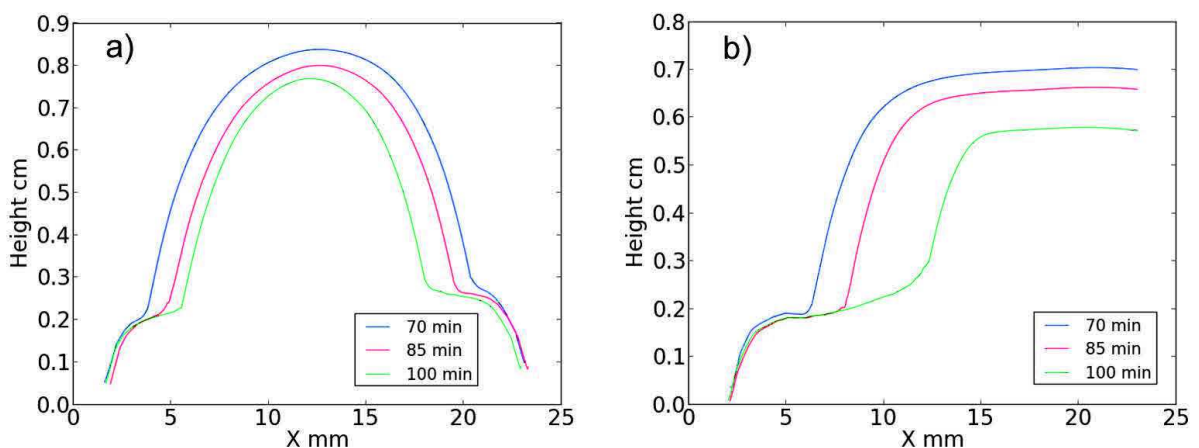


Fig. 10 Film height versus lateral dimension (profile) at different times. Silica particles (diameter 250 nm). Initial volume fraction 0.3.  $H_0 = 700 \mu\text{m}$ . a) Circular deposit of diameter 2.5 cm. b) Circular deposit of diameter 6 cm.

To further illustrate the initial shapes, Fig. 11 is the equivalent of Fig. 9 for square deposits of sides  $10 L_{cap}$ . Similar comments can be made on both figures.

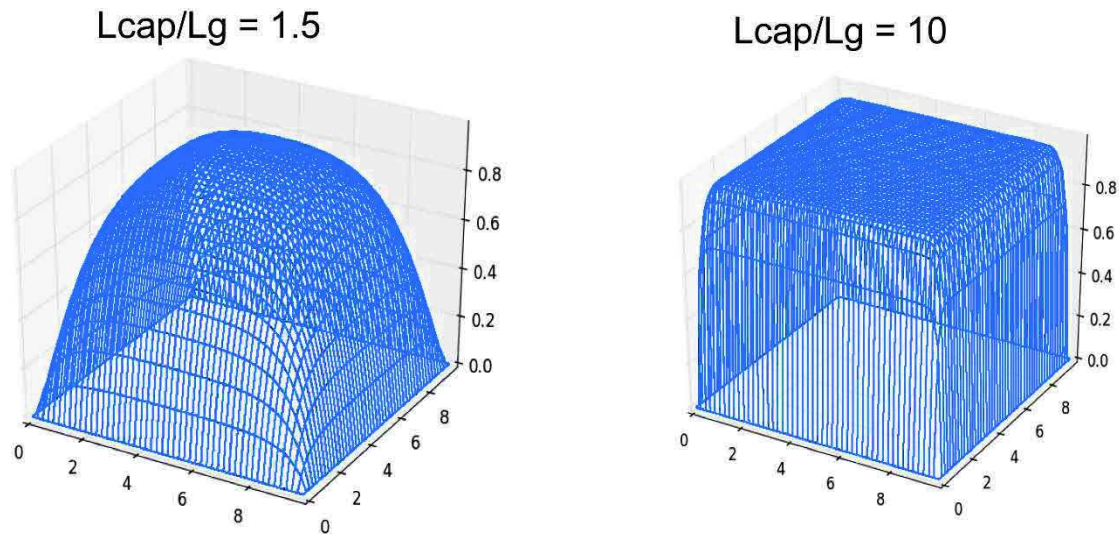
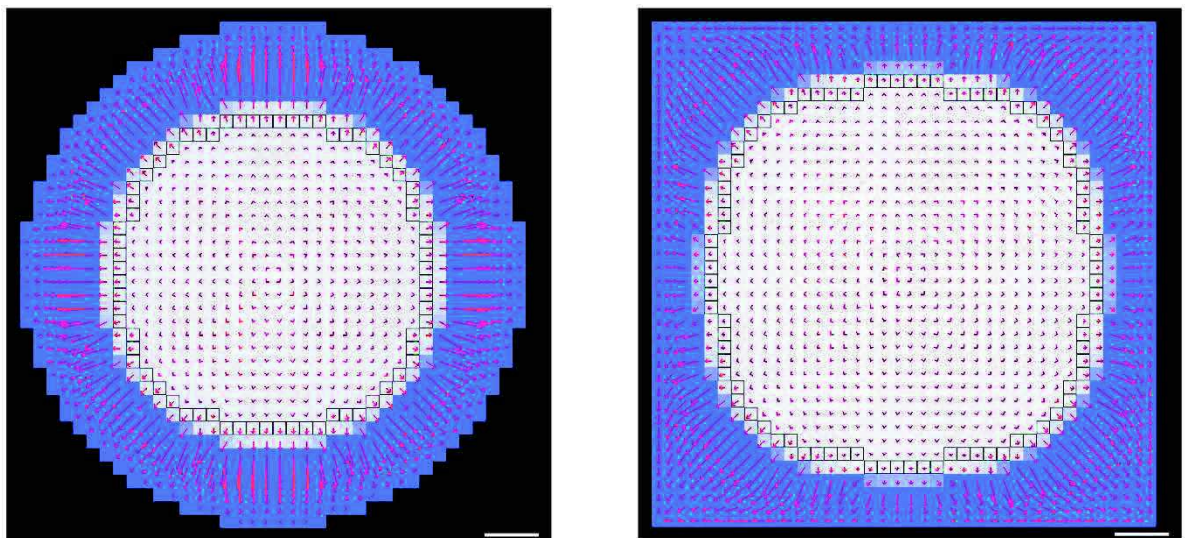


Fig. 11 Initial shapes of the colloid deposited on a square of side  $10 L_{cap}$ , calculated with the 2 D model for two ratios of the capillary lengths (as indicated).

The 2 D model allowed us to calculate velocity fields of the fluid in films of various shapes at all times during drying. Examples for  $t = 0.5$  (final drying time = 0.57 in our conditions) are shown in Fig. 12. The fluid part of the film is represented in white, the wet gel in blue, the particle front being at the limit between the two. Red arrows show the flow (water + particles in the central white zone, only water in the blue wet gel) direction and velocity at each point (velocity is proportional to the arrow length).



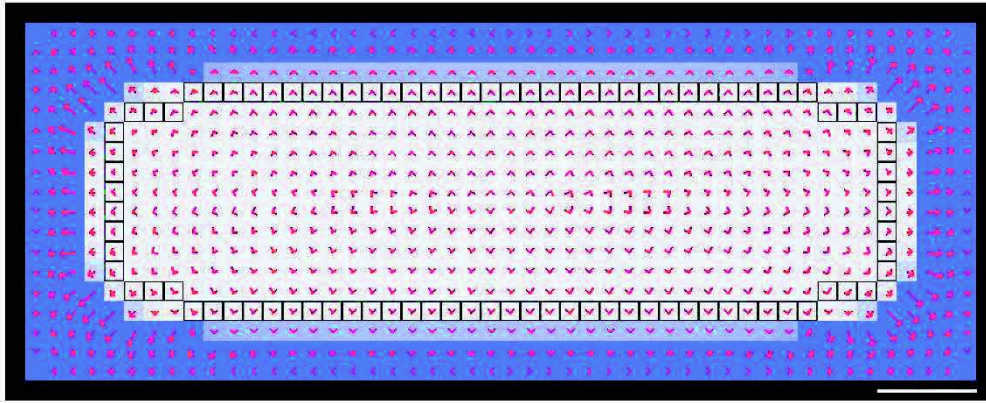


Fig. 12 2 D simulation of colloid films of various shapes (circle, square and rectangle) during drying (at  $t = 0.5$ ) showing the central fluid zone in white, the particle front at the white / blue limit and the wet gel in blue. Red arrows indicate the flow direction. Flow velocity is proportional to the arrow length. The white bar at the bottom right corner represents  $1 L_{cap}$ .

In the fluid domain, velocities are directed towards the front (like in the 1D model). The fluid goes from the center of the film to the edge without direction change. Using the Routh and Russel model<sup>11</sup> without hydrostatics, there is instead an oscillation of the velocity direction. Again, this is similar to the 1D model.<sup>10</sup> It has to be noted that velocities are higher in the corners, especially in the wet gel where pressure is the lowest as compared to the central part of the film. Pressure is calculated with the equation shown right below the Table in the theoretical part. This explains that, starting from a square or a rectangle, the fronts get curved in the directions of the corners. Thus, the square tends towards a circle as shown in experiments (Fig. 8b). It is also because the fronts move faster apart from a corner that the front progresses faster in the x direction (Fig. 8c and d). When the corner gets sharper, the effect is amplified (see Fig. 13): starting from the tip, the front has moved around five times faster than elsewhere. This kind of situation was studied by Popov and Witten<sup>24</sup> through a complicated model showing (Fig. 11 in their article), among other results, that the fluid velocity is higher close to a corner, an effect even more pronounced when the corner angle gets smaller (the corner gets sharper). They also claim that the evaporation rate is higher around the corner (like at the edge in Witten's original paper in Nature<sup>25</sup>) but this assumption was not tested in our simulation.

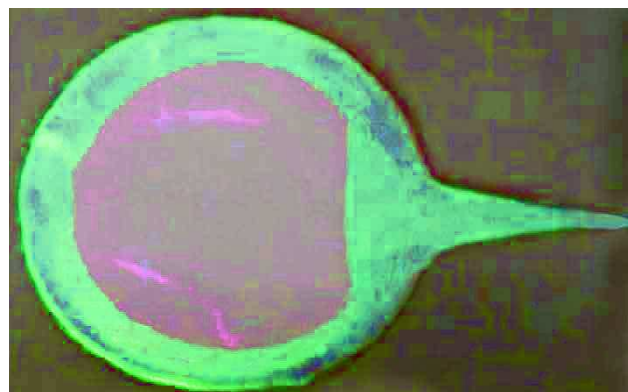


Fig. 13 Circular deposit (diameter 6 cm) with a sharp "nose" form which the particle front moves faster apart.

So far, experiments and our 2D simulation qualitatively correspond quite well. In order to become more quantitative, measured and simulated front positions versus time were compared in Figures 14 to 17. For the square sample (Fig. 14), the front position along the diagonal is compared to the position along a side direction. The front along the diagonal starts before the front along the side. This has the effect of rounding the front. Then the two fronts move in parallel when the fluid zone has become circular, before they accelerate because of the increased particle volume fraction in the fluid zone and finally almost join at the center at the end. This behavior is more or less reproduced in the simulation. A marked difference in the simulated curves is that fronts start together at time zero. This is an artefact of the simulation because, in order to facilitate the calculation, a small gel zone is present from the beginning at the edge. Except for this, the front goes also faster in the diagonal direction and the two fronts join at the end.

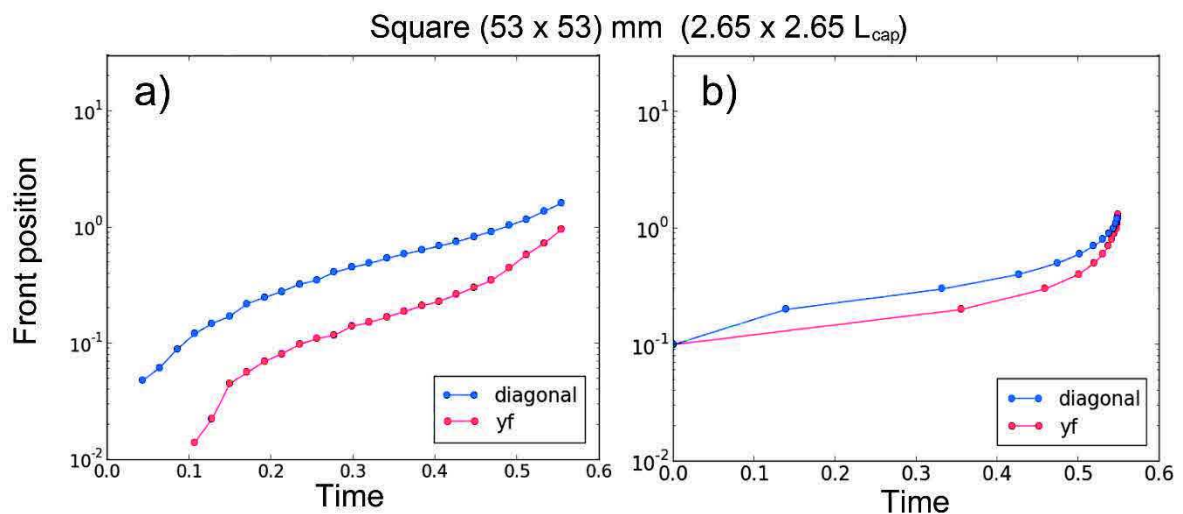


Fig. 14 Front positions versus time for a square sample (dimensions as indicated) dried in standard conditions ( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75\pm 2\%$  RH, still air). Blue: front position along the diagonal of the square, red: front position in the y direction (y and x directions identical). a) Experiment. b) Simulation.

As far as rectangles are concerned (Fig. 15-17), fronts move at the same speed for a while along the long and short sides of the rectangles (x and y directions) before the front along x starts going faster and, consequently, reaches the center before the front along y. As a matter of fact, when one front reaches the center, the other automatically disappears. When the aspect ratio of the rectangle increases, the y front is more and more delayed compared to the x front. This behavior is shared by the experimental and simulated curves. Differences between the two are that the two fronts start from zero in the experiments and that the two front curves separate earlier with respect to the simulation. The correlation between the aspect ratio and the separation time of the two fronts (the higher the aspect ratio, the earlier the separation) is only clear in the simulation.

Altogether, the agreement between experiment and simulation is relatively satisfactory.

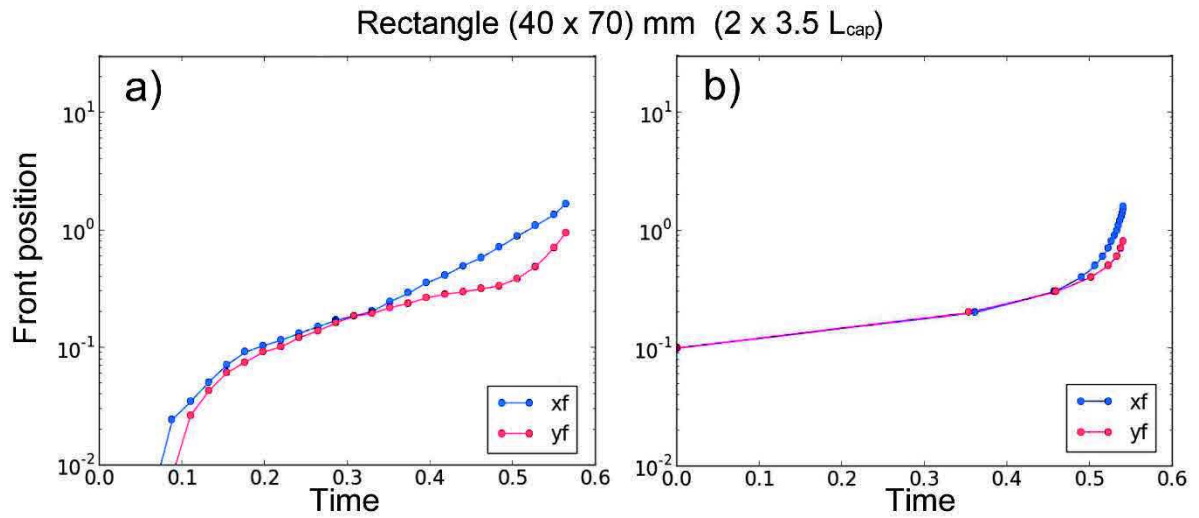


Fig. 15 Front positions versus time for a rectangular sample (dimensions as indicated) dried in standard conditions ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $75 \pm 2\%$  RH, still air). Blue and red: front positions along the x and y directions, respectively. a) Experiment. b) Simulation.

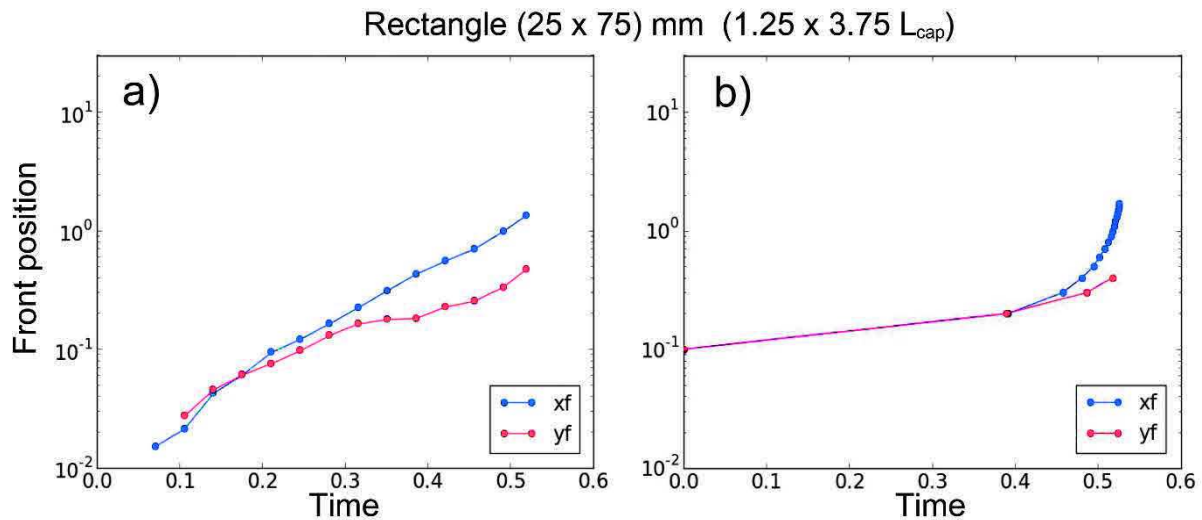


Fig. 16 Front positions versus time for a rectangular sample (dimensions as indicated) dried in standard conditions. Blue and red: front positions along the x and y directions, respectively. a) Experiment. b) Simulation.

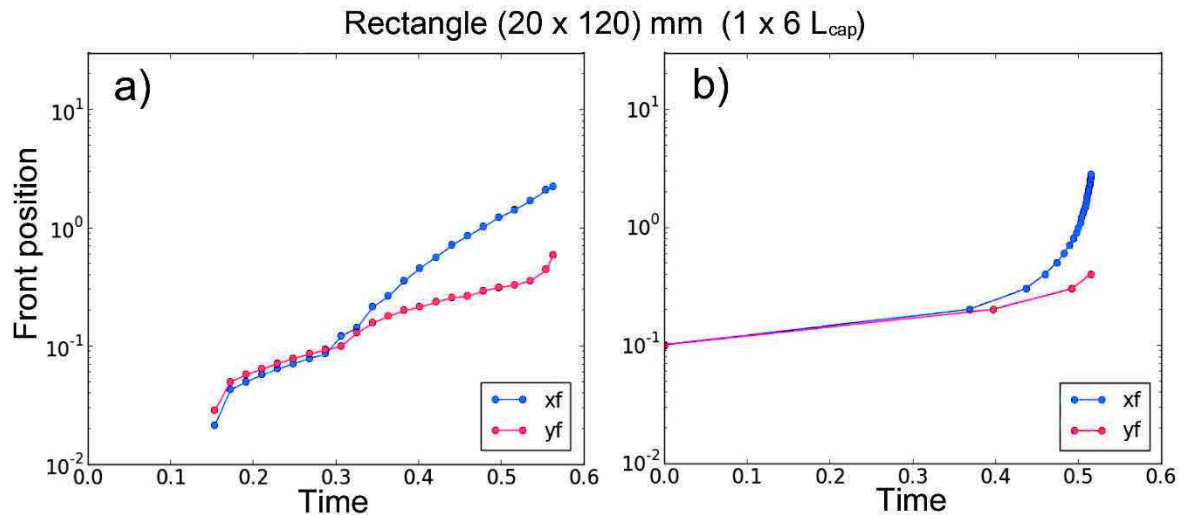


Fig. 17 Front positions versus time for a rectangular sample (dimensions as indicated) dried in standard conditions. Blue and red: front positions along the x and y directions, respectively. a) Experiment. b) Simulation.

## 4.5. CONCLUSION

Particle front velocities were studied as a function of global drying rate, ionic strength, particle size, and deposit shape. Decreasing the drying rate, the salt concentration and the particle size led to front slowing down. The salt effect could be interpreted in terms of increased diffusion, but not the particle size, indicating that front velocities are not in the simple dependence of diffusion. The study of the front velocities in different directions in non-circular deposits was useful to check the validity of our 2D simulation of transport phenomena in the (x,y) plane of the film. It was found that 2D and 1D (presented in a previous article) simulations gave coherent results. Calculated initial deposit shapes were nicely confirmed by experimental profile measurements. The simulation showed that the wet gel formed and faster grew in length in the corner of a square and of rectangles. This led to rounded shapes of the fluid zone in front of the initial corners and could explain the faster front progression along the diagonals of a square and along the longest sides of a rectangle. However, this phenomenon was stopped before concavities formed in the fluid zone of the film, seen from the top, for reasons that are not understood at this point and remain to be investigated. The comparison of experimental and calculated front velocities in different geometries led to encouraging similarities although details significantly differed.

This 2D simulation has to be completed by considering deformable particles in a longer drying process, leading to a totally dry film. Transport of other species than particles, surface active or not, present in the aqueous phase, should be simulated in order to shed light on the complex question of lateral distributions of such entities subjected to convection in different directions. And, 2D simulations in (x, z) and (y, z) planes will be necessary steps before tackling the difficult problem of 3D simulations.



## 4.6. REFERENCES

1. E. Barati, J.A. Esfahani, A new solution approach for simultaneous heat and mass transfer during convective drying of mango, *J. Food Eng.* 2011, **102**, 302-309.
2. L. Harriman, Drying and measuring moisture in concrete, *Mater. Perf.* 1995, **34**, 34-36.
3. A.F Routh, Drying of thin colloidal films, *Rep. Prog. Phys.* 2013, **76**, 046603.
4. Yue Ma, H.T. Davis, L.E. Scriven, Microstructure development in drying latex coatings, *Prog. Org. Coat.* 2005, **52**, 46-62.
5. J.P. Gorce, D. Bovey, P.J. McDonald, P. Palasz, D. Taylor, J.L. Keddie, Vertical water distribution during the drying of polymer films cast from aqueous emulsions, *Eur. Phys. J. E* 2002, **8**, 421-429.
6. M. Ballauff, SAXS and SANS studies of polymer colloids, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 2001, **6**, 132-139.
7. A.F. Routh, W.B. Russel, A Process Model for Latex Film Formation: Limiting Regimes for Individual Driving Forces, *Langmuir* 1999, **15**, 7762-7773.
8. A. Gromer, M. Nassar, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl, Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying, *Langmuir* 2015, **31**, 10983-10994.
9. W.R. Bowen, A. Mongruel, Calculation of the collective diffusion coefficient of electrostatically stabilised colloidal particles, *Colloid. Surf. A*, 1998, **138**, 161-172.
10. M. Nassar, A. Gromer, F. Thalmann, P. Hébraud, Y. Holl, Horizontal drying fronts of colloidal dispersions: influence of hydrostatic pressure and collective diffusion, submitted.
11. A.F. Routh, W.B. Russel, Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films, *AIChE J.* 1998, **44**, 2088-2098.
12. S.G. Yiantsios, B.G. Higgins, Marangoni flows during drying of colloidal films, *Phys. Fluid.* 2006, **18**, 082103.
13. V.R. Gundabala, A.F. Routh, Thinning of drying latex films due to surfactant, *J. Colloid Interf. Sci.* 2006, **303**, 306-314.
14. J. Li, B. Cabane, M. Sztucki, J. Gummel, L. Goehring, Drying Dip-Coated Colloidal Films, *Langmuir* 2012, **28**, 200-208.
15. J.C.H. Hwa, Mechanism of Film Formation from Lattices. Phenomenon of flocculation, *J. Polym. Sci. A* 1964, **2**, 785-796.
16. M.A. Winnik, J. Feng, Latex blends: an approach to zero VOC coatings, *J. Coat. Technol.* 1996, **68** (852), 39-50.
17. A.F. Routh, M.S. El-Aasser, J. Tang, W.B. Russel, Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts, *J. Coat. Technol.* 2001, **73** (916), 41-48.
18. J.M. Salamanca, E. Ciampi, D.A. Faux, P.M. Glover, P.J. McDonald, A.F. Routh, A.C.I.A. Peters, R. Satguru, J.L. Keddie, Lateral drying in thick films of waterborne colloidal particles, *Langmuir* 2001, **17**, 3202-3207.
19. V. Divry, A. Gromer, M. Nassar, C. Lambour, D. Collin, Y. Holl, Drying Mechanisms in Plasticized Latex Films: Role of Horizontal Drying Fronts, *J. Phys. Chem. B* 2016, **120**, 6791-6802.
20. A. Rubin, D. Favier, P. Danieau, M. Giraudel, J.-P. Chambard, C. Gauthier, Direct observation of contact on non-transparent viscoelastic polymers surfaces: A new way to study creep and recovery, *Prog. Org. Coat.* 2016, **99**, 134-139.
21. J.L. Keddie, A.F. Routh, Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties; Springer: Dordrecht. The Netherlands, 2010.

22. P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena. Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer-Verlag New York, 2004.
23. A.M. König, T.G. Weerakkody, J.L. Keddie, D. Johannsmann, Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Films: Dependence on Added Salt, *Langmuir* 2008, **24**, 7580–7589.
24. Y.O. Popov, T.A. Witten, Characteristic angles in the wetting of an angular region: Deposit growth, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 036306.
25. R.D. Deegan, O. Bakijin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 1997, **389**, 827-829.

# **ANNEXE A: SIMULATION OF LATEX FILM FORMATION USING A CELL MODEL IN REAL SPACE: VERTICAL DRYING**



# Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying

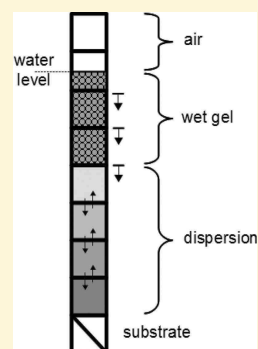
A. Gromer,<sup>†</sup> M. Nassar,<sup>†</sup> F. Thalmann,<sup>†</sup> P. Hébraud,<sup>‡</sup> and Y. Holl<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>CNRS-ICS, Université de Strasbourg, 23 rue du Loess BP 84047, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

<sup>‡</sup>IPCMS, 23 rue du Loess BP 43, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** This paper presents a simulation tool applied to latex film formation by drying, a hybrid between a classical numerical resolution method using finite differences and cellular automata, and making use of object-oriented programming. It consists of dividing real space into cells and applying local physical laws to simulate the exchange of matter between neighboring cells. In a first step, the simulation was applied to the simple case of vertical drying of a latex containing only one population of monodisperse particles and water. Our results show how the distribution of latex particles evolves through the different drying stages due to a combination of diffusion, convection, and particle deformation. While repulsive interactions between the particles tend to favor homogeneous distributions in the first drying stage, concentration gradients that develop in opposite ways can be observed depending on the drying regime. The distributions, calculated in various cases, reproduce and extend several theoretical results and are in qualitative agreement with some experimental findings.



## 1. INTRODUCTION

Film formation from a polymer colloid (latex film formation) is a particular case of a more general process of forming a deposit having various shapes and physical properties by drying a suspension. The number of technologies where colloid drying is involved is large and highly diversified. In his general article,<sup>1</sup> Russel quotes some examples such as organic coatings, ink jet printing, encapsulating pharmaceuticals, fabricating photonic crystals, and processing thin film oxide fuel cells. The drying of colloids consists of several interdependent phenomena on different length scales, including the transport of matter and heat, stress development, and particle deformation when soft matter is concerned. This complex topic has been the subject of hundreds of papers over the years. Recent reviews exist by Erbil,<sup>2</sup> Routh,<sup>3</sup> Thiele,<sup>4</sup> and Starov and co-workers,<sup>5</sup> all worth reading.

Latex film formation has been described as a three-stage process consisting of the concentration (stage I), deformation (stage II), and coalescence of particles (stage III).<sup>6</sup> Here again, the literature is abundant, and it is preferable to refer to review articles<sup>7,8</sup> and to a highly valuable recent book detailing all aspects of the film-formation mechanisms.<sup>9</sup> Researchers have successfully tried a variety of experimental techniques, including heavily demanding ones such as small-angle neutron scattering<sup>10</sup> and sophisticated NMR imaging,<sup>11</sup> in order to shed light on as many possible details of the film-formation process. On the other hand, theoretical contributions can be found, the main ones by Routh and Russel and then Routh and co-workers (see references below). Despite this long-standing research effort and due to its high complexity, some aspects of the whole mechanism remain insufficiently understood, in particular, the issue of the distribution of the components of the colloid

(polymer and pigment or filler particles, surfactants, thickeners, dyes, etc.), which is crucial because it determines the film properties and is difficult to control. For example, the surfactant distribution has been extensively studied. (See, for instance, ref 12 and chapter 6 in ref 9.) How distributions are affected in the case where several drying fronts move in different directions (two horizontal and one vertical) and get close is an example of a complex unanswered question.

It has to be noted that, surprisingly, besides lots of experimental and theoretical works, simulation has been scarcely explored. Indeed, if many simulations pertaining to certain aspects of latex film formation such as surfactant aggregation and adsorption on polymer particles,<sup>13</sup> interactions between colloidal particles<sup>14</sup> and particle aggregation,<sup>15</sup> self-assembly of nanoparticles upon drying,<sup>16</sup> and droplet drying<sup>17,18</sup> can be found, then only a few deal with the whole three-step process. The goal of this paper is to fill in this gap. Most of the existing simulations are based on Monte Carlo simulations<sup>19,20</sup> or the closely related Brownian dynamics<sup>21</sup> and try to correlate particle distributions under different drying rates and continuous phase viscosity with film structure and properties such as permeability and surface roughness.<sup>22,23</sup> Duda and Reyes have been particularly active in this field.<sup>24</sup> More recently, an experimental and simulation work correlated particle and film morphologies when particles were alkyd-acrylic nanocomposites.<sup>25</sup>

The simulation approach proposed in this paper is radically different. It is a discrete, bottom-up route inspired by cellular

**Received:** July 31, 2015

**Revised:** September 16, 2015

**Published:** September 17, 2015

automata.<sup>26</sup> It consists of dividing the system (a drying latex) in cubic cells which can contain different compounds. These compounds can be in several states depending on the advancement of the drying process. Depending on these states, different evolution rules apply reflecting either organizational changes in matter inside the cells (update rules) or exchanges of matter (and later on, heat and stress) between neighboring cells (transport rules). This approach allows us to apply a potentially large number of parameters and rules to the cells and compounds. Our aim is not to solve differential equations with high accuracy but rather to create an environment which is convenient to implement and extend by the addition of new variables and rules. The expected advantages of this approach is that it allows an easier handling of the heterogeneous nature of the system during drying and a progressive increase in the complexity of the treated cases, from a very simple pure, monodisperse latex of homogeneous particles to a dispersion resembling real ones, used in practical applications. The simulation is based on Object Oriented Programming using the Python free language at a quite modest computational cost.

This paper presents the way this new simulation works and its first application to the case of 1D vertical drying of a system containing only particles, either hard or deformable, and water. It means that the film has no edges (it is infinite in horizontal directions) and all phenomena happen in a vertical direction. To be able to calculate the vertical distribution of latex particles (or water) as a function of time during the whole drying process, it is assumed that the latex can be in one of four main different states—dispersion, colloidal solid, wet gel, or dry gel—and that different evolution rules apply in each case. Most of these rules are based on finite difference formulations of existing theoretical models. The Routh and Zimmerman model<sup>27</sup> was chosen to describe the vertical distribution of latex particles in the dispersion state. Originally, the expression of the concentration-dependent diffusion coefficient used in their work was based on a hard sphere model. However, it has been shown that the model can be extended to the case of electrostatically charged particles.<sup>28</sup> Thus, both hard sphere and electrostatic potentials were successively considered in our simulation. In the first case, the latex state changes from dispersion to wet gel when the particle volume fraction reaches a threshold. In the second case, because of electrostatic repulsions, the latex goes through an intermediate colloidal solid state, when the cooperative diffusion coefficient becomes very large. The Routh and Russel model<sup>29</sup> was used to describe the deformation of latex particles which are in either wet gel or dry gel states. In addition, a simple model was introduced for calculating the drying kinetics based on the diffusion of water vapor through the dry gel.

The main features of the theoretical models used as a basis for our program are summarized in the second section of this paper. Section 3 describes the main characteristics of the program. Section 4 presents and discusses the results of our simulation: the evolution of the vertical distribution of polymer through the drying process.

## 2. THEORETICAL MODELS IMPLEMENTED IN THE PROGRAM

### 2.1. Particle Distribution in the Vertical Direction.

We consider the dynamics of the suspension in the regime where its concentration is smaller than the random close-packing concentration and it is fluid. A given particle is submitted to forces originating from interactions with other particles and

entropic contributions. The interactions are described in the framework of the DLVO theory, assuming that they can be decomposed in van der Waals and electrostatic interactions. The entropic contribution is calculated under the assumption that the suspension is locally at thermodynamic equilibrium.<sup>30</sup> Under this assumption, Faxén's law is valid and the average velocity of a particle of radius  $R_0$  relative to the average velocity of the surrounding medium is proportional to the force to which it is submitted

$$\langle v_p \rangle - \langle u \rangle = -\frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} F$$

where  $\phi$  is the latex particle volume fraction,  $\mu$  is the solvent viscosity, and  $K(\phi)$  is a mobility tensor. Assuming an isotropic configuration of the surrounding particles,  $K(\phi)$  reduces to a scalar. It can be experimentally measured by the application of an external force to the particle, for instance, gravity, and is called the sedimentation factor. Under the assumption of local thermodynamic equilibrium, the Brownian force due to local gradients in particles and solvent concentrations is<sup>30</sup>

$$F = \frac{-1}{1-\phi} \frac{\partial \mu_p}{\partial \phi} \Big|_{p,T} \nabla \phi$$

with  $\mu_p$  being the chemical potential of the particles so that the particle flux is

$$j = \phi (\langle v_p \rangle - \langle u \rangle) = -\frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{\phi}{1-\phi} \frac{\partial \mu_p}{\partial \phi} \Big|_{p,T} \nabla \phi$$

One recognizes Fick's law that defines the diffusion coefficient of a particle in a concentrated suspension

$$D(\phi) = \frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{\phi}{1-\phi} \frac{\partial \mu_p}{\partial \phi} \Big|_{p,T} = -\frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{4\pi R_0^3}{3v_s} \frac{\partial \mu_s}{\partial \phi} \Big|_{p,T}$$

using the Gibbs–Duhem equation, where  $R_0$  is the radius of the particles,  $v_s$  is the solvent molecular volume, and  $\mu_s$  is the solvent chemical potential. Defining the osmotic pressure  $\Pi$  as the variation of the solvent chemical potential per solvent molecular volume, one gets

$$D(\phi) = -\frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{4\pi R_0^3}{3} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \Big|_{p,T} = -k_B T \frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{\partial \phi Z(\phi)}{\partial \phi} \Big|_{p,T}$$

where  $Z(\phi)$  is the compressibility factor.<sup>31</sup> Following Routh and Zimmermann,<sup>27</sup> we neglect the solvent velocity  $u$ , and the vertical transport of the latex particles is finally governed by

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left( k_B T \frac{K(\phi)}{6\pi\mu R_0} \frac{\partial \phi Z(\phi)}{\partial \phi} \Big|_{p,T} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)$$

The determination of the diffusion coefficient thus requires a knowledge of the sedimentation coefficient  $K(\phi)$  and of the compressibility factor  $Z(\phi)$ . Under the assumption of a hard sphere interaction potential, Batchelor<sup>30</sup> showed that, in the low volume fraction limit,  $K(\phi) = 1 - 6.55\phi + O(\phi^2)$ . This has been empirically extended as  $K(\phi) = (1 - \phi)^{6.55}$  for larger volume fractions.<sup>32</sup> We used this expression when dealing with hard spheres without interaction at distance. In the case of hard electrostatically repulsive spheres, a more refined expression was used (the same as in Koenig et al.<sup>28</sup>):

$$K(\phi) = \frac{1 - \frac{3}{2}\phi^{1/3} + \frac{3}{2}\phi^{5/3} - \phi^2}{1 + \frac{2}{3}\phi^{5/3}}$$

$Z(\phi)$  diverges at the random close packing concentration,  $\phi_{\text{rcp}} = 0.64$ , and we will assume that it follows  $Z(\phi) = (1/(\phi_{\text{rcp}} - \phi))$ .

When dealing with electrostatically charged particles, the osmotic pressure is the sum of three contributions: the electrostatic, the van der Waals, and the entropic terms

$$\Pi = \Pi_e + \Pi_{\text{vdW}} + \Pi_S = \frac{1}{A}(F_e + F_{\text{vdW}}) + \Pi_S$$

in the framework of a cell model where the volume associated with each cell is  $V = R_0^3(\phi/\phi_{\text{rcp}})$  and  $A = V^{2/3}$ . The electrostatic contribution to the osmotic pressure is written as the linearized Poisson–Boltzmann equation, assuming that the ionic layers of neighboring particles do not strongly overlap and that the local charge concentration may be written as the sum of the charge concentration in each double layer

$$F_e(D) = \frac{\pi R_0^6 4k_B T \rho_0}{\kappa^2} \Gamma_0^2 e^{-\kappa D}$$

where  $\Gamma_0 = \tanh((e\psi_0)/(k_B T))$  and the second equation is valid in the limit of small surface potentials,  $\psi_0$ .  $k_B T$  is the thermal energy,  $e$  is the electronic charge,  $\rho_0 = ((\kappa^2 \epsilon \epsilon_0 k_b T)/(\sum e^2 z_i^2))$  is the ion concentration far away from charged surfaces,  $\kappa^{-1}$  is the Debye length,  $\epsilon$  is the relative permittivity,  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity,  $z_i$  is the valency of ion  $i$ , and  $D$  is the distance between the surfaces of neighboring particles. In order to relate  $D$  to the latex particle volume fraction  $\phi$ , we used the same assumption as in ref 28, i.e.,  $D \approx (R_0/3)((\phi_{\text{rcp}}/\phi) - 1)$ .

The van der Waals interaction between two spheres may be readily computed.<sup>33</sup> The following expression was used

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{dV_A}{dD} \text{ with } V_A = \frac{A_H}{6} \left[ \frac{2R_0^2}{D^2 + 4R_0D} + \frac{2R_0^2}{(D + 2R_0)^2} + \ln \left( 1 - \frac{4R_0^2}{(D + 2R_0)^2} \right) \right]$$

where  $A_H$  is the Hamaker constant.

Finally, the entropic contribution is that of hard spheres. We have chosen to consider the empirical evolution of the pressure given in ref 34 as a series of Pade approximations of the equation of state.

$$\Pi_S = \left( \frac{3k_B T}{4\pi R_0^3} \right) \left( \frac{\phi + \phi^2 + \phi^3 - 0.67825\phi^4 - \phi^5 - 0.5\phi^6 - X\phi^7}{1 - 3\phi + 3\phi^2 - 1.04305\phi^3} \right)$$

with  $X = 6.028 \exp[Y(7.9 - 3.9Y)]$  and  $Y = (\pi^{1/2}/6) - \phi$ .

According to this expression, the pressure diverges more sharply than in the Carnahan–Starling expression<sup>31</sup> of the pressure of hard spheres. Moreover, the divergence occurs at  $\phi = 0.74$  whereas it occurs at  $\phi = 1$  for the Carnahan–Starling expression.

We will solve the evolution equation using a cellular automaton approach in which a uniform volume fraction is assumed to be an initial condition. Evaporation occurs at a constant rate and forces the free surface of the film, initially located at  $y = H_0$ , to move toward the substrate with velocity  $E$ . The competition between convection and diffusion is reflected

by the Peclet number,  $Pe = ((H_0 E)/(D_0))$ , where  $D_0$  is the Stokes–Einstein diffusion coefficient of a single latex particle,  $D_0 = ((k_B T)/(6\pi\mu R_0))$ . The Peclet number determines if a concentration gradient develops throughout the film as it dries: if  $Pe \gg 1$ , then a particle layer forms near the film surface, and if  $Pe \ll 1$ , then the particle concentration remains uniform.

**2.2. Particle Deformation.** When the volume fraction of the latex particles overcomes the maximum packing volume fraction, they cannot rearrange and the evolution of the film is controlled by new mechanisms.

The Routh and Russel film-formation model<sup>28</sup> is based on the deformation of two neighboring particles possessing a flat interface whose shape is supposed to remain spherical throughout the sintering process. By averaging over the stresses supported by all of the contacts in the drying suspension, an equation governing the macroscopic uniaxial deformation of the particle network as a function of time is obtained. If the polymer is modeled as a viscoelastic Maxwellian fluid with a single relaxation time, then the time evolution of the strain  $\epsilon$ , assumed to be homogeneous in the film, takes the dimensionless form

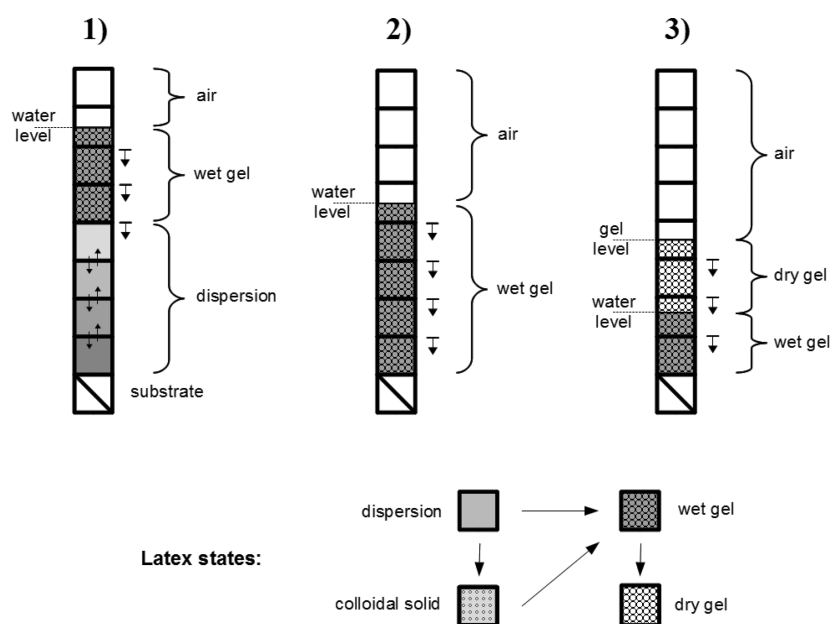
$$\frac{d\bar{\sigma}_t}{d\bar{t}} + \bar{G}\bar{\sigma}_t + \frac{7\bar{\gamma}}{5} \left( \frac{d\epsilon}{d\bar{t}} + \bar{G}\epsilon \right) = \bar{G}\bar{\lambda} \frac{d\epsilon}{d\bar{t}}$$

In this equation,  $\bar{\sigma}_t = ((28\sigma_t R_0)/(3\nu\phi_{\text{max}}\gamma_{\text{wa}}))$  is the stress on the top surface divided by the capillary stress,  $\nu$  is the number of nearest neighbors in the particle network,  $\gamma_{\text{wa}}$  is the water/air surface tension, and  $\bar{t}$  is the reduced time ( $\bar{t} = t(\dot{E}/H_1)$  where  $H_1$  is the initial height of the particle network). The deformation is governed by three dimensionless groups:  $\bar{G} = ((G_\infty' H_1)/(E\eta_0))$  is the evaporation time divided by the polymer relaxation time, with  $G_\infty'$  being the high-frequency elastic modulus,  $\eta_0$  being the low shear viscosity, and  $\eta_0/G_\infty'$  being the Maxwell relaxation time  $\bar{\gamma} = (\gamma/\gamma_{\text{wa}})$ , where  $\gamma$  is the relevant surface tension (either at the polymer/water or the polymer/air interface, depending on the deformation mode) divided by the water/air surface tension. Finally,  $\bar{\lambda} = ((\eta_0 R_0 \dot{E})/(\gamma_{\text{wa}} H_1))$  is the characteristic time for film compaction divided by the evaporation time.

Depending on the values taken by these numbers, different modes of deformation are possible. In particular, the main parameter governing deformation is  $\bar{\lambda}$ . If  $\bar{\lambda} < 1$ , then the evolution of the system is controlled by the deformation of neighboring particles in order to minimize the interfacial energy between particles and water: this is wet sintering. In this case, the air/water interface remains flat, and thus the stress on the top surface is null and the equation simplifies. Moreover, assuming that  $\bar{G} \ll 1$ , the strain rate can then be approximated by  $(d\epsilon/d\bar{t}) = (7\bar{\gamma}/5\bar{\lambda})$ .<sup>29</sup>

For moderate values of  $\bar{\lambda}$ , one enters a regime in which the air/water interface is no longer flat but air/water menisci form at the surface of the drying latex. The isotropic pressure inside the film is then lower than the atmospheric pressure by an amount given by the Laplace equation, whereas the triple lines on the surface of the film submit the network of particles to a capillary stress. Particles inside the film then deform under the effect of this stress  $\bar{\sigma}_t$ . In this regime, the conservation of volume imposes that the deformation of the film is simply proportional to the elapsed time:  $\epsilon = \bar{t}$ . It ends when the stress on the top surface reaches a value ( $\bar{\sigma}_{\text{max}}$ ) such that the triple line depins from the latex particles.

One then enters a regime in which the air/water interface recedes. The stress–strain compaction equation still controls



**Figure 1.** Principle of the 1D vertical drying program with three drying stages. The first drying stage is the concentration stage, the second stage corresponds to capillary deformation of the particle network, and the third stage corresponds to the receding water front.

the deformation rate of the film, but with the condition that, below the interface, the stress  $\bar{\sigma}_t$  is equal to the maximal sustainable stress,  $\bar{\sigma}_{\max}$ . Above the interface, deformation is a result of dry sintering only, i.e., it is driven by the surface tension between the polymer and air.

**2.3. Drying Kinetics.** The evaporation rate constant at the beginning of the process (in  $\dot{E}_{CR}$ , CR stands for constant rate) is controlled by the diffusion of water vapor over the surface. For large films, it depends only on the humidity and temperature and can be estimated using<sup>9</sup>

$$\dot{E}_{CR} = k_m(P_{\text{vap}} - P_w) \frac{M_w}{\rho_w RT}$$

where  $k_m$  is a mass-transfer coefficient which can be expressed as  $k_m = (D_v/L_b)$ , with  $D_v$  being the water vapor coefficient of diffusion over the film surface and  $L_b$  being the boundary layer thickness.  $P_{\text{vap}}$  is the saturated water vapor pressure,  $P_w$  is the water vapor pressure at a distance larger than  $L_b$  from the surface,  $M_w$  is the molar weight, and  $\rho_w$  is the water density.

In real cases, after an initial constant rate period, the drying rate decreases gradually. A simple model can be used to calculate a falling rate based on the impediment of water vapor diffusion through the drying film:<sup>35</sup> the mass-transfer coefficient can be modified by taking into account an effective water vapor diffusion coefficient  $D_{e,v} = (\varepsilon_p/\tau)D_v$ , where  $\varepsilon_p$  and  $\tau$  designate the porosity and tortuosity of the film's dry layer above the liquid/air interface. Moreover, assuming that  $\tau = \varepsilon_p^{-1}$ ,<sup>35</sup> we can write  $D_{e,v} = \varepsilon_p^2 D_v$ . The resulting evaporation rate reads

$$\dot{E}_{FR} = \frac{\frac{1}{k_m} \dot{E}_{CR}}{\left( \frac{1}{k_m} + \frac{L_{\text{dry}}}{\varepsilon_p^2 D_v} \right)}$$

where  $\dot{E}_{FR}$  is the falling rate,  $\dot{E}_{CR}$  is the constant rate, and  $L_{\text{dry}}$  is the thickness of the dry layer.

Our cellular automaton description of drying latex films (see the next section) aims at incorporating at once all of the above

drying stages in an integrated manner. The initial concentration stage (stage I) will be described according to either the Routh and Zimmermann<sup>27</sup> vertical drying model (for hard spheres) or the Koenig et al.<sup>28</sup> model (for electrostatically charged particles). At some point, one must switch from a collective diffusion process to a drying gel process. In the drying gel situation, our model implements the three various strain evolution scenarios reviewed by Routh and Russel (stage II of film formation).<sup>29</sup> This allows us to determine for the first time the profile of the polymer concentration over the complete drying process.

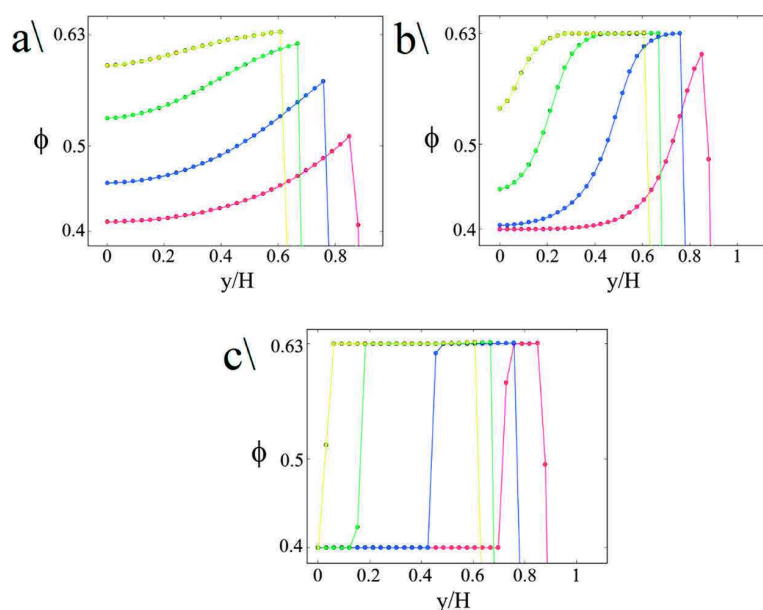
### 3. DESCRIPTION OF THE PROGRAM: OVERALL PRINCIPLE

In this section, we briefly describe the structure of the program. More details can be found in the [Supporting Information](#) section associated with this paper.

Space is divided into cells containing the different compounds of the deposited latex (Figure S1, [Supporting Information](#)). Cells remain fixed in the laboratory frame, which amounts to adopting an Eulerian point of view with variables associated with cell contents and physical parameters. This is notably different from the Routh and Zimmermann<sup>27</sup> approach which introduces a co-moving set of coordinates with a fixed water–air interface. The difficulty in our case is to deal with moving fronts and with cells being in an inhomogeneous state. However, in our approach it is possible to handle two or more such moving fronts, each one moving with its own velocity.

The system, cell, and compounds are all represented by classes having their own variables and methods/functions. Compounds have evolution rules that act locally and are of two types: transport rules and update rules. Transport rules deal with exchanges of matter between one cell and its neighbors and are a function of the compound state variables. Update rules deal with the modification of the compound state variables within the cell. At each time step, the transport rules of all compounds are applied in every cell before applying the





**Figure 2.** Latex particle distribution during the first drying stage, assuming a hard sphere potential (no deformation). Particle volume fraction as a function of depth for different times (time is normalized by the final time, which corresponds here to close packing being reached in the whole film; it is different from the reduced time defined in refs 27 and 29) and different Peclet numbers: (a)  $Pe = 0.2$ , (b)  $Pe = 1$ , and (c)  $Pe = \infty$ . Times: red  $\ominus$ , 0.26; blue  $\ominus$ , 0.53; green  $\ominus$ , 0.8; and yellow  $\ominus$ , 0.93. Latex initial volume fraction,  $\phi_{\text{init}} = 0.4$ .

update rules: this insures a synchronous evolution of the system. Numerically, this approach is equivalent to a so-called explicit scheme.<sup>36</sup> It offers the advantage of being easy to implement and parallelize, and the calculation cost for each time step is low. However, such a scheme is stable only under certain conditions which are discussed in the [Supporting Information](#) section.

In the vertical drying program, the system is one-dimensional and consists of  $N$  cells of size  $L$ . Each cell has only two neighbors (above and below), except the cells located at the bottom (near the substrate) and top (near the film surface) of the column which have only one. In this paper, we consider that the cells can contain only two compounds: latex particles and water (air is not considered to be a compound).

The water compound can be in one of two states: evaporating, when it is in contact with air, or not evaporating otherwise. As water evaporates, the air/water interface moves downward across the cells. As drying proceeds, air gradually invades more and more cells, and thus the number of cells that are actually occupied by the film decreases.

The latex compound can be in one of four states: dispersion, colloidal solid, wet gel, or dry gel. When in the dispersion state, the evolution rules that apply are based on the collective diffusion model for the diffusion of latex particles. In the three other states, the evolution rules describe the convective transport of particles inside and between cells. The state variables and evolution rules for the latex particle and water compounds are explained in detail in the [Supporting Information](#) section.

In addition to the local state variables and evolution rules, the vertical drying program also has a few global state variables and evolution rules. In particular, the system goes through three global states or drying stages ([Figure 1](#)). The latex evaporation rate  $\dot{E}$  and stress  $\sigma$  will depend on the drying stage. In the first drying stage, as the water level decreases, the cells become divided into two groups—those located at the bottom, where

the latex is in the dispersion state, and those located at the top, where the latex is either in the colloidal solid (in the case of charged particles) or wet gel state (if a hard sphere model is used). During this stage,  $\dot{E}$  is constant and  $\sigma = 0$ . The second stage begins when the latex is in the wet gel state in every cell. Here  $\dot{E}$  is still constant, but the stress ( $\sigma$ ) increases. The third stage begins when  $\sigma$  becomes equal to the maximum capillary stress applied at the film surface. Air enters inside the film,  $\dot{E}$  decreases, and  $\sigma$  is either null (over the receding meniscus) or equal to the maximum capillary force (under the meniscus). The different global variables and evolution rules are described in detail in the [Supporting Information](#) section.

In the results presented hereafter, our calculations were deliberately restricted to a relatively limited number of cells (33) (except for the results shown in [Figure 3](#)). This degree of discretization is sufficiently good for illustrating the influence of the drying process on particle distribution. Besides, it was checked that the results were not changed by increasing the discretization fineness.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

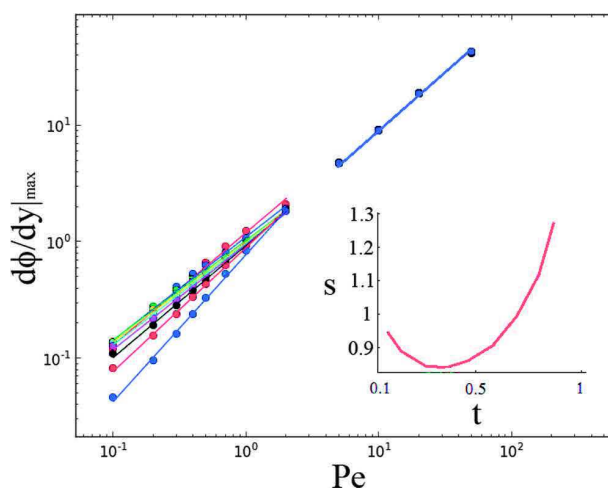
In [section 4.1](#), we consider only the first drying stage, i.e., the concentration stage for latices with nondeformable particles. Thus, the final time will be reached once a random close-packed wet gel of spheres is formed throughout the film thickness. Particle deformation will be taken into account in [section 4.2](#).

**4.1. Latex Concentration.** Following Routh and Zimmerman,<sup>27</sup> we assume that the drying rate is constant during this stage. This is a reasonable assumption supported by experimental evidence.<sup>3,37,38</sup> We shall first consider the simple case of particles without distant interactions (the classical hard sphere model, [section 4.1.1](#)) and then switch to particles, still nondeformable, with repulsive electrostatic interactions ([section 4.1.2](#)).

**4.1.1. Nondeformable Particles: No Distant Interactions (Hard Sphere Model).** It was checked that with the diffusion coefficient of a hard sphere model, in the absence of particle deformation once the gel is formed, our program reproduces the results obtained by Routh and Zimmerman.<sup>27</sup>

Figure 2 shows the particle distributions obtained at different Peclet numbers. It can be seen that a particle concentration gradient develops as the air/water interface moves toward the substrate, and this gradient becomes sharper when  $Pe$  increases. Figure 2a,b closely matches the results of Routh and Zimmerman, with the difference that, in our case, the latex volume fraction reaches a plateau ( $\phi = \phi_{\text{lim}} = 0.63$ ) for Peclet numbers equal to 1 and above instead of asymptotically converging toward  $\phi_{\text{rcp}} = 0.64$  (Figure 2b). This plateau corresponds to cells where the latex state has been switched from the dispersion to the wet gel state. In the dispersion state, the explicit nature of our numerical scheme means that the exchanges occurring by diffusion between the cells must respect the numerical stability criterion:  $D(\phi) < D_{\text{critic}} = (1/2)(L^2/dt)$ , where  $dt$  is the time step. Since  $D$  increases with  $\phi$  and diverges when  $\phi \rightarrow \phi_{\text{rcp}}$ , the criterion is equivalent to  $\phi < \phi_{\text{critic}}$  where  $D(\phi_{\text{critic}}) = D_{\text{critic}}$ . Thus, changing the state of the latex when  $\phi$  reaches a certain threshold  $\phi_{\text{lim}} < \phi_{\text{critic}}$  insures that the stability criterion is met. Once the wet gel state is reached, the diffusion rules applied to the latex particles are replaced by convection rules reflecting the movement of the latex gel as a whole “pushed” toward the substrate by the air–latex interface. This relatively simple mechanism presents a practical advantage: it allows us to calculate distributions for high  $Pe$  numbers ( $Pe > 10$ ) without the need for a very fine discretization and prohibitive computing times. Also, the case of an infinite  $Pe$  number is automatically supported when the latex diffusion coefficient becomes zero (Figure 2c). It could be argued that the simple rule used in the hard sphere case for changing the latex state is too simplistic and does not describe the dynamics of the phase transitions observed with increasing particle concentration.<sup>39</sup> Additional states, such as a colloidal glass with corresponding evolution rules, could be added between the dispersion and wet gel states in order to provide a more realistic and complete scenario.

We also studied the sharpness of the transition between the low-concentration region (near the substrate) and the highly concentrated layer (on top of the drying latex) and considered the maximum in the gradient of the volume fraction along the vertical axis, i.e., at the inflection point of the concentration profile. In this study, the number of cells was increased up to 1000 in order to resolve the front. The results are given in Figure 3 as a function of  $Pe$  for different times. At  $Pe > 5$ , the front is rapidly established and is then translated toward the bottom of the film, without further modification. As a consequence, we observe that the concentration gradient is constant over time: curves for different times merge into a unique one. However, at smaller  $Pe$ , the concentration gradient evolves nonmonotonically with time (Figure 3 inset). After a small decrease at short times, due to the increase in the concentration at the upper film boundary and in the underlying region, the slope at the inflection point increases with time. At  $Pe > 5$ , the evolution of the concentration gradient as a function of  $Pe$  obeys  $(d\phi/dy) \propto Pe^{0.95}$ . Assuming a diffusive front in translation and that the broadening is not coupled to the translation, Routh and Zimmerman<sup>27</sup> found a scaling of 0.5 in the range of high Peclet numbers, from 10 to 1000. The same value of 0.5 has been observed by Davis and Russel.<sup>40</sup> Besides,



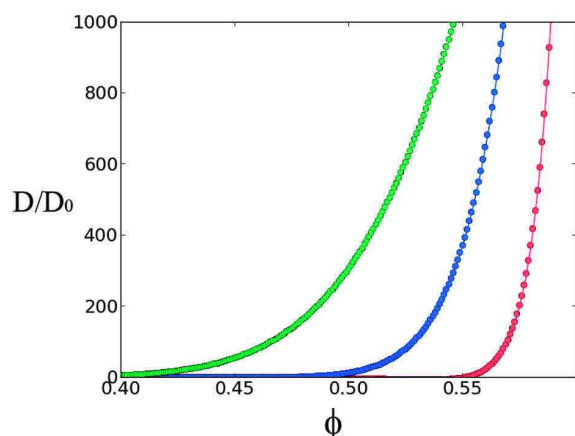
**Figure 3.** Maximum of the volume fraction gradient as a function of  $Pe$  and time. Times: red  $\ominus$ , 0.1; dark blue  $\ominus$ , 0.2; green  $\ominus$ , 0.3; yellow  $\ominus$ , 0.4; light blue  $\ominus$ , 0.5; purple  $\ominus$ , 0.6; black  $\ominus$ , 0.7; red  $\ominus$ , 0.8; and dark blue  $\ominus$ , 0.9. Time is normalized by the final time, which corresponds here to close packing being reached in the whole film. Inset: Slope of the gradient versus time in the low Peclet range:  $0.1 < Pe < 2$ .

Ekanayake et al.<sup>41</sup> studied this point experimentally using magnetic resonance profiling and found an exponent of 0.8 for  $10 < Pe < 250$ . They attributed the discrepancy of their results with the theoretical value of Routh and Zimmerman at high  $Pe$  to an experimental underestimation of  $Pe$ . Nevertheless, our findings suggest that, in the limit of high  $Pe$ , the coupling between the front translation and the particle diffusion leads to a sharper front.

**4.1.2. Nondeformable Particles: Repulsive Electrostatic Interactions.** We now turn to the case of electrostatically repulsive particles. Here, it is necessary to introduce an intermediate state, which will be called a colloidal solid when dealing with dense systems of particles subject to long-range repulsions. When electrostatic forces are taken into account, it is found that the collective diffusion coefficient  $D$  sharply increases as the volume fraction reaches a certain threshold. We considered that the transition to the colloidal solid state occurs when the diffusion coefficient reaches a threshold value depending on the Debye length. Figure 4 shows the collective diffusion coefficient of electrostatically charged particles as a function of volume fraction for three different values of Debye lengths (0.5, 1, and 2 nm).

When calculating the diffusion coefficient, the electrostatic and excluded volume entropic forces were included, but the van der Waals attractive part was neglected. In other words, the particle interactions were assumed to be purely repulsive until they touched. The reason is that the influence of the van der Waals term is significant only in a narrow range before reaching the maximum volume fraction (where a sharp decrease in the diffusion coefficient is observed, along with short-range attraction between latex beads). Thus, this contribution has little effect on the global particle distribution in the initial drying stage and can be neglected. It remains that van der Waals forces might affect particle packing and cause aggregation in ways that are not accounted for by the present approach. Such aspects could be explored in future work.

Figure 5 shows the particle distributions obtained for different Debye lengths and Peclet numbers. The values of

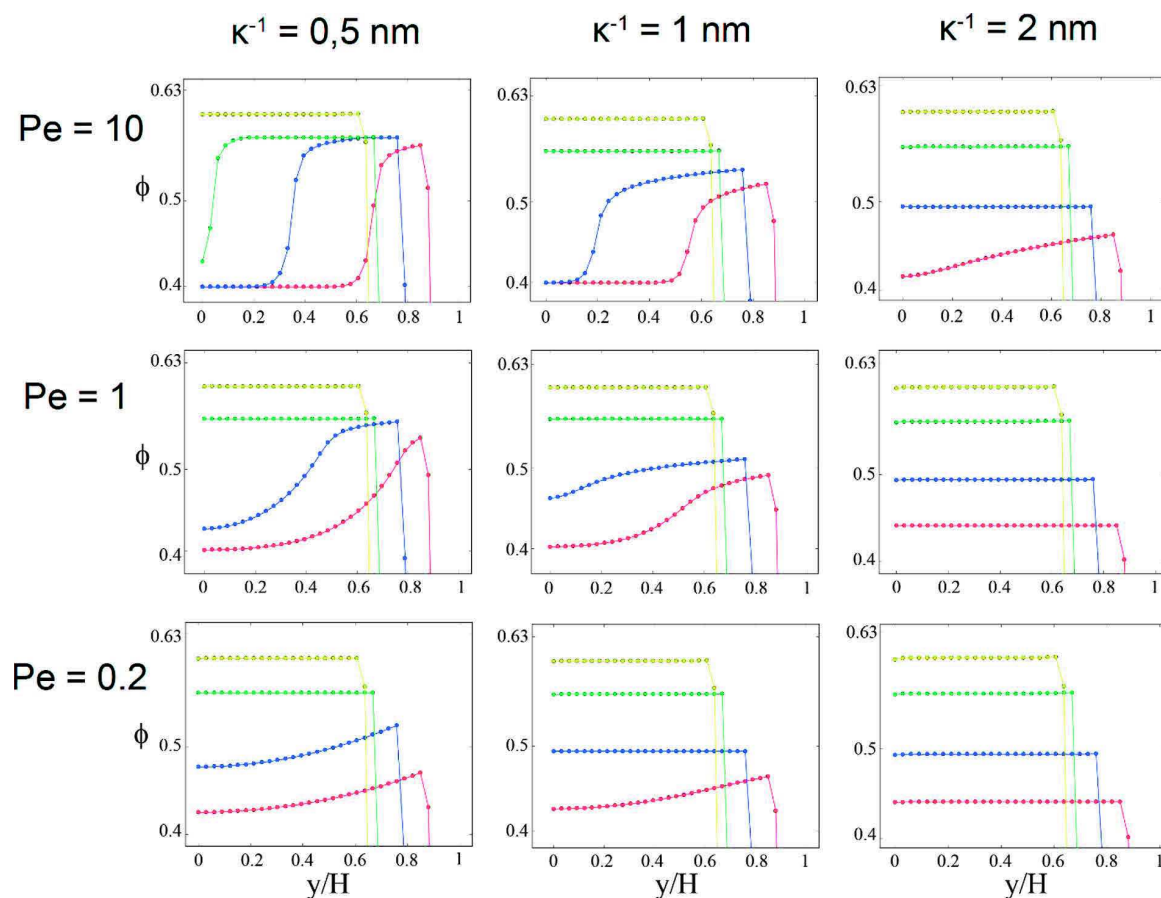


**Figure 4.** Collective diffusion coefficient for electrostatically charged particles as a function of volume fraction for different Debye lengths: red  $\ominus$ , 0.5 nm; blue  $\ominus$ , 1 nm; and green  $\ominus$ , 2 nm. Input parameters:  $\psi_0 = -80$  mV,  $R_0 = 100$  nm.

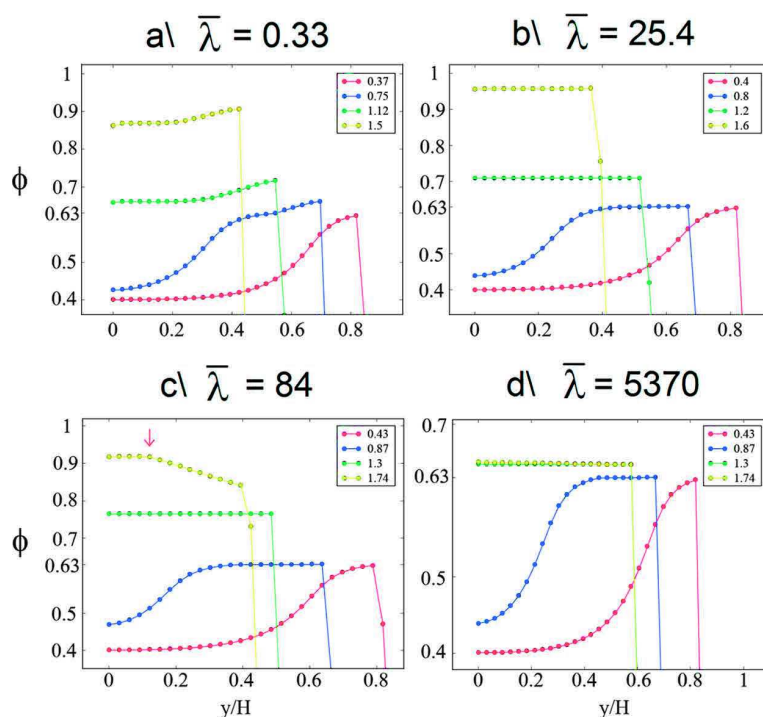
the Debye lengths in this figure correspond to the initial state of the system. The rise in ion concentration (considered to be uniform) due to evaporation was taken into account in the simulation (Supporting Information). As in the previous hard

sphere model case, the latex state is changed when  $\phi > \phi_{\text{lim}}$ , where  $\phi_{\text{lim}}$  is the concentration associated with a threshold value of the diffusion coefficient,  $D_{\text{critic}}$  that is determined during the run time from a numerical stability criterion (Supporting Information). For all practical purposes, as far as the drying of latex suspensions is concerned, a very large collective diffusion coefficient can be viewed as associated with an incompressible colloidal solid state. When  $\phi > \phi_{\text{lim}}$ , the particles effectively behave as in a gel, even though they do not touch. Thus, in this colloidal solid state, the same convection rules are initially applied as if the latex was in a wet gel state, while preventing the possibility of wet sintering. When all of the latex is in the colloidal solid state, the convection velocities between the cells are modified in such a way that the system is concentrating uniformly until the volume fraction reaches 0.63 (i.e., until the particles touch).

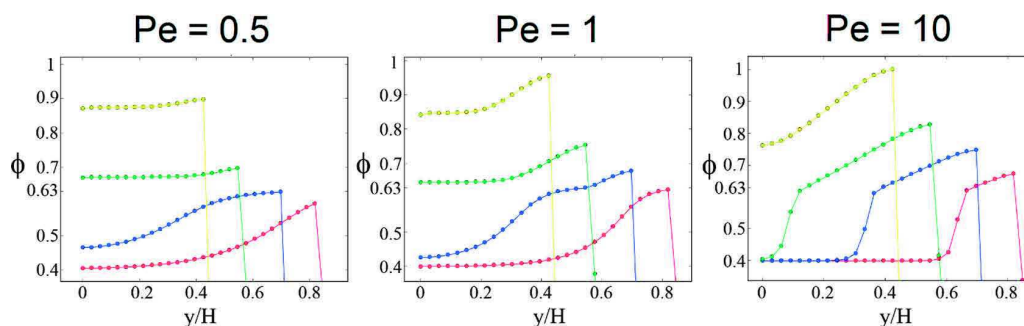
It should be mentioned that, in principle, the value of  $\phi_{\text{lim}}$  depends on the chosen discretization, i.e., the smaller the time step, the greater the  $\phi_{\text{lim}}$  value. However, it was checked that, for small Debye lengths, such variations in  $\phi_{\text{lim}}$  are small due to the sharp increase in the diffusion coefficient near  $\phi_{\text{critic}}$ . Consequently, any effect on the overall particle distributions is negligible. For large Debye lengths, the value of  $\phi_{\text{lim}}$  has little influence on the particle distribution because it tends to become almost uniform before reaching that volume fraction.



**Figure 5.** Particle distributions during the first drying stage, assuming electrostatically repulsive but nondeformable particles. Particle volume fraction as a function of depth for different times: red  $\ominus$ , 0.26; blue  $\ominus$ , 0.53; green  $\ominus$ , 0.8; yellow  $\ominus$ , 0.93). Different Peclet numbers:  $Pe = 0.2, 1,$  and  $10$ . Different Debye lengths:  $\kappa^{-1} = 0.5, 1,$  and  $2$  nm. Time is normalized by the final time, which corresponds here to close packing being reached in the whole film. Latex particle initial volume fraction,  $\phi_{\text{init}} = 0.4$ .



**Figure 6.** Particle distributions obtained as a function of time during the complete drying process for different values of  $\bar{\lambda}$  at  $Pe = 1$ . Four different modes of deformation are illustrated: (a) a combination of wet sintering and capillary deformation, (b) capillary deformation, (c) a receding water front, and (d) dry sintering (time = 1 corresponds to close-packed particles throughout the film thickness as in the preceding part, but here time goes above 1 because of the deformation). In c, a red arrow marks the position of the water front. Below the front, the water volume fraction is  $(1 - \phi)$  while it is null above. Input parameters:  $\bar{\gamma} = 0.2$  and  $\bar{\sigma}_{\max} = 20$ .



**Figure 7.** Particle distributions for  $\bar{\lambda} = 0.33$ , different  $Pe$  numbers, and different times: red  $\Theta$ , 0.37; blue  $\Theta$ , 0.75; green  $\Theta$ , 1.12; and yellow  $\Theta$ , 1.5. Time is normalized by the time when close packing is reached in the whole film.

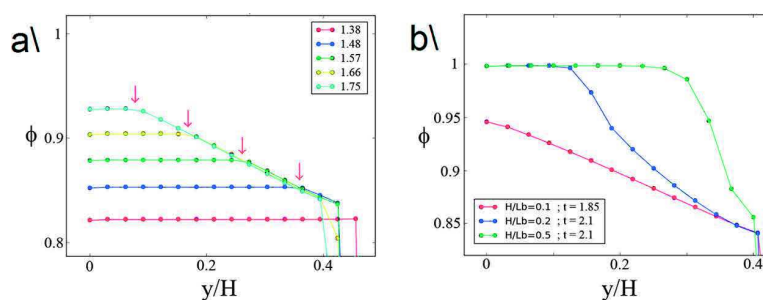
When the Debye length is large and the  $Pe$  number is low ( $\kappa^{-1} = 2$  nm and  $Pe = 0.2$ ), the particle volume fraction quickly becomes uniform. In this case, the latex state is switched from dispersion to colloidal solid early and almost simultaneously in all cells. Then, the system concentrates uniformly until the particles touch. When the  $Pe$  number increases and/or the Debye length decreases, a concentration gradient develops. The sharpest gradient is observed for  $\kappa^{-1} = 0.5$  nm and  $Pe = 10$ . In this case, the latex in the upper part of the film is in the colloidal solid state (with  $\phi \approx 0.57$ ) while the one which resides in the lower part is still in the dispersion state. Even in the presence of a concentration gradient, the concentration becomes uniform in the film before the particles can actually come into contact. In reality, particle aggregation might occur in the upper particle layer, especially when other species (ions or surfactants) are present in solution. This could be included

in our program by introducing a new rule for the colloidal solid state which would reflect particle aggregation.

The considerations developed in this section have some practical relevance because uniformity or nonuniformity of drying determines whether the open time of real paints will be long or short as discussed by several authors.<sup>41–43</sup>

The influence of salt on the vertical water distribution profile of drying latices consisting of negatively charged particles has been studied by magnetic resonance imaging.<sup>28</sup> It was shown that for  $Pe \approx 4$  the water distribution remained uniform in the absence of salts. However, the addition of enough salt to produce  $\kappa^{-1} = 0.5$  nm led to asymmetric water concentration profiles. The distributions obtained in our simulation are in good qualitative agreement with these results.

**4.2. Particle Deformation.** In this section, there is no interaction between particles before they touch, and upon



**Figure 8.** Particle distribution resulting from the receding water front, assuming the deformation to be strong under the meniscus and a falling evaporation rate. Input parameters:  $\bar{\lambda} = 84$  and  $Pe = 1$ . Drying rate: (a)  $H_0/L_b = 0.1$  and (b)  $H_0/L_b$  as indicated in the inset. Time: (a) as indicated in the inset; time = 1 corresponds to close-packed particles throughout the film thickness; at  $t = 1.85$ , the film is totally dry ( $t_{dry}$ ). (b) Times indicate correspond to  $t_{dry}$ . In a, a small arrow marks the position of the water front. Below the front, the water volume fraction is  $(1 - \phi)$  whereas it is null above it.

contact, the repulsion is not vertical like in a hard sphere potential but softer, reflecting the resistance of the particle to deformation. In a first step, what happens when a wet gel of deformable particles coexists along with a fluid dispersion is considered. Depending on conditions, this situation can lead to intermediate inhomogeneous concentration profiles. In the second step, capillary-force-driven compaction follows, starting from the nonuniform density profile present at the time where a pervading gel state is established in the whole latex film. Simulation results will be presented and commented on in order of increasing  $\bar{\lambda}$ , (0.33, 25, 84, and 5370 in Figure 6a–d, respectively). Let us recall here that  $\bar{\lambda}$  was defined by Routh and Russel<sup>29</sup> as the ratio of the drying rate over the strain rate. Low values of  $\bar{\lambda}$  occur when drying is slow compared to deformation and vice versa. For the lowest value of  $\bar{\lambda}$  considered here (0.33), the effect of increasing the Peclet number is investigated (Figure 7). For the highest value of  $\bar{\lambda}$ , when air can penetrate the film, the drying rate is supposed to decrease. Figure 8 shows the consequences of a more or less pronounced falling rate.

As already exposed in section 2, the Routh and Russel model<sup>29</sup> is used in order to predict the stress and strain rates of the compacting particle network in its gel state. On the basis of the strain rates, gel velocities and exchanges by convection of the latex gel between cells are then calculated. During the first drying stage, when wet gel coexists with a fluid dispersion, deformation by wet sintering occurs exclusively in cells where latex is in the wet gel state. Since the global stress is considered to be null, the strain due to the polymer–water interfacial tension in a given cell is simply a function of time. Deformation by wet sintering turns out to be significant for  $\bar{\lambda} < 1$  (this is generally the case for the softest particles), in which case the gel fraction that resides near the film surface becomes denser than the one near the substrate, as it has been compacting for a longer time. When all the latex in the film turns into a wet gel state, a second drying stage begins where deformation occurs by a combination of wet sintering and capillary forces. Here, the strains and stresses are calculated by solving a system of equations at every time step (Supporting Information). The polymer phase is compacting at the speed of evaporation, and the stress gradually increases. If, due to wet sintering, a concentration gradient is obtained at the end of the first drying stage, then it will persist into the second stage. Due to the nonlinearity of the compaction equation, a gel region which is more deformed will tend to compact under the capillary force at a lower rate than other parts which are less deformed. As a result, the initial concentration gradient will tend to be

attenuated through the second stage. This effect is visible in Figure 6a (between  $t = 0.75$  and 1.5), although of a small amplitude. It was checked that this attenuation effect is negligible when  $\bar{\lambda}$  is low, but it becomes significant as  $\bar{\lambda}$  increases and approaches 1.

Figure 6a illustrates how the particle distribution evolves through stages 1 and 2, in the case of  $\bar{\lambda} = 0.33$  and  $Pe = 1$  (a slight attenuation effect is observed). Figure 7 illustrates the consequences of wet sintering on particle distributions for different  $Pe$  numbers ( $\bar{\lambda} = 0.33$ ). As expected, the concentration gradient generated is much more important for high Peclet numbers. The higher the value of  $Pe$ , the sharper the concentration gradient during the concentration stage and consequently the stronger the effect of wet sintering near the film surface.

The vertical water concentration in drying films deformed by wet sintering has been studied experimentally in Keddie's group using magnetic resonance profiling. Recently,<sup>11</sup> it was found that for  $\bar{\lambda}$  values comprised between 0.02 and 1 and  $Pe$  numbers larger than 1, the water concentration decreases linearly with height in the upper part of the film. This result could be a signature of the time-dependent compaction described by our simulation (Figure 7). For lower values of  $\bar{\lambda}$  ( $\bar{\lambda} < 0.02$ ), a step in the profile where the water concentration is very low was found near the film surface. This could be explained by the rapid formation of a dense skin layer during the first drying stage. In this case, the evaporation rate is significantly reduced. If, however, the skin layer remains open, then other experimental results<sup>28</sup> suggest that the evaporation rate will not be significantly affected. In the results shown here (Figures 6a and 7), where  $\bar{\lambda}$  is comparably higher (0.33), the particle volume fraction reaches large values only during the second drying stage, i.e., when the particle concentration gradient resulting from the concentration phase has already been locked in the film. Any decrease in the evaporation rate will thus not modify the obtained particle distribution, and for this reason this case was not taken into account in the simulation.

When  $\bar{\lambda}$  increases (Figure 6b,  $\bar{\lambda} = 25.4$ ), wet sintering becomes negligible and the particles deform by capillary forces only. In this case, the particle distribution at the end of the first stage is uniform, and it subsequently remains uniform in the second stage. This is confirmed by NMR profiling results.<sup>11</sup> If the stress remains below the maximum capillary pressure that the particle arrangement can support, then the film keeps compacting until the volume fraction reaches 1.

For even higher values of  $\bar{\lambda}$  (Figure 6c,  $\bar{\lambda} = 84$ ), the stress increases faster and can reach the maximum capillary pressure before complete pore closure. In that case, air penetrates the film. This marks the beginning of the third drying stage and the so-called receding water front deformation mode. Above the receding meniscus, deformation occurs by dry sintering while under the meniscus, deformation occurs by a combination of wet sintering and capillary forces. In both regions, the strain in a particular cell depends only on time. In addition, we assume that the evaporation rate decreases during this stage, as suggested by several authors.<sup>35,44,45</sup> Indeed, as the meniscus recedes inside the film, water vapor has to diffuse through an increasingly thicker layer of dry gel. This is taken into account in our program (section 3.1 of the Supporting Information). The modified drying rate is calculated by taking into account an effective, porosity-dependent diffusion coefficient for water vapor. The falling rate will be more pronounced when  $H_0/L_b$  increases (let us recall that  $H_0$  is the initial latex thickness and  $L_b$  the boundary layer thickness; section 2.3). If deformation is more important under the receding meniscus than above, then particles closer to the substrate will be more deformed than the ones near the surface. This can be seen in Figure 6c ( $\bar{\lambda} = 84$ ). The distributions in Figures 6c and 8a were calculated with  $H_0/L_b = 0.1$ . The evolution of the particle concentration through the third drying stage is illustrated in Figure 8a for the latest drying times. Moreover, the resulting concentration gradient will also depend on the evaporation rate, thus it will depend on  $H_0/L_b$ , as illustrated in Figure 8b. In particular, the figure shows that if the evaporation rate is sufficiently reduced ( $H_0/L_b > 0.2$ ), then the film can become continuous on the substrate side while remaining open on the surface side. At very low drying rates, the times at which the film is totally dry ( $t_{\text{dry}}$ ) converge. This nonphysical result is due to our preliminary assumption that the transport of water is not explicitly taken into account in the model. This aspect will need to be refined in the future.

In any case, particle distributions resulting from the receding water front remain speculative at this point since other factors could also influence deformation. For example, the deformation above the receding meniscus might be more important than anticipated due to the formation of capillary rings between the particles.<sup>46,47</sup> In fact, experimental evidence on how deformation occurs on both sides of the receding meniscus and what is the resulting particle concentration profile is lacking.

If  $\bar{\lambda}$  is increased further (Figure 6d,  $\bar{\lambda} = 5370$ ), then deformation by the receding water front becomes negligible. The distributions obtained for  $t = 1.3$  and 1.74 almost overlap because the deformation of the particle network is very small between these two times. All deformation occurs by dry sintering, and the particle distribution will remain practically uniform during the third drying stage.

As evidenced by what precedes, this simulation could also have been run in the classical case of electrostatically repulsive particles. This was avoided in order not to lengthen the paper too much. In this first publication, we mainly aimed to illustrate how the cellular automaton approach provides a “tool box” that can be used to get distribution results within different sets of assumptions.

## 5. CONCLUSIONS

The paper has presented simulated polymer distributions versus time in various cases (hard or soft particles, different interaction potentials, different drying conditions) within the general framework of vertical drying.

The main outcome of our work in its present state is that it sheds light on the conditions leading to homogeneous or heterogeneous drying. The effect of the Peclet number associated with given drying conditions is well known. However, more precise considerations are suggested by the distributions shown in the paper. Even if this point needs further confirmation, the particle concentration gradient seems to increase linearly with  $Pe$ , in qualitative agreement with some experimental results (a scaling of 0.8 found by Ekanayake et al.<sup>41</sup>) and thus requiring a more refined description of the diffusive front under translation. It is also clearer how the effect of increasing  $Pe$  can be partially hindered in more repulsive systems. Subtle is the effect of wet sintering, favored by low values of  $\bar{\lambda}$ . In itself, it is a factor of inhomogeneity, but its effect is attenuated as soon as capillary deformation starts because less predeformed particles deform faster than those which were subjected more to wet sintering. On the other hand, when the water front recedes inside the film, heterogeneities develop in the opposite way as compared to the most usual cases (i.e., with more polymer on the substrate side). In a quick summary, one could state that wet sintering and a receding water front tend toward heterogeneity whereas capillary deformation and dry sintering favor more homogeneous polymer distributions. It also has to be stressed that homogeneous or heterogeneous polymer distributions are of interest not only at the end of drying but also at intermediate times because at these times they may influence the final distribution of other latex components such as surfactants.

The simulation could be extended in various ways, some of which have already been mentioned in the text. Particle aggregation and deformation by capillary rings above the receding water front are two examples. The deformation model could also be extended to the case of a viscoelastic polymer with multiple relaxation times. Our simulation is able to integrate several theoretical models which were developed in separate particular cases and has the potential to integrate more, leading to the possibility to simulate the behavior of complicated systems dried under various conditions. In particular, the real film formation mechanisms will depend on the presence of species interacting with polymer particles such as surfactants or coalescing aids, hence justifying the need for simulations including multiple compounds. The discrete approach proposed here, which relies on object-oriented programming, has the advantage of offering a high versatility, allowing easy extension of the models, and the addition of new parameters and rules.

Simulations always need validation. At this point, our simulation is validated through comparison with theoretical models and some experiments at a qualitative level. This is obviously insufficient, with the really convincing validation coming from quantitative comparison with experiments. However, there is a problem here because experiments on pure vertical drying are difficult to imagine and build up. In most real cases, horizontal contributions to water loss at a given point in the system or edge effects near this point are impossible to totally rule out, and in situations close to pure vertical drying, the difficulty of measuring volume fractions as a function of height in the film remains. Either new experiments on pure vertically drying systems have to be found or experimental validation has to wait until the simulation has been extended to more realistic 2D or 3D systems.

Despite the above-mentioned restrictions, our future work intends to build upon the foundation presented here and

simulate the distribution of surfactants in latex films drying vertically. This will be the subject of our next paper.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: [10.1021/acs.langmuir.5b02845](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02845).

More details on the structure of the program (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [ives.holl@unistra.fr](mailto:ives.holl@unistra.fr).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from the French National Research Agency (ANR) (project reference ANR-11-RMNP-009-SPPLIF-5A0374) is gratefully acknowledged.

## ■ REFERENCES

- (1) Russel, W. B. Mechanics of Drying Colloidal Dispersions: Fluid/Solid Transitions, Skinning, Crystallization, Cracking, and Peeling. *AIChE J.* **2011**, *57*, 1378–1385.
- (2) Erbil, H. Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170*, 67–86.
- (3) Routh, A. F. Drying of Thin Colloidal Films. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 46603.
- (4) Thiele, U. Patterned deposition at moving contact lines. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *206*, 399–413.
- (5) Kovalchuk, N. M.; Trybala, A.; Starov, V. M. Evaporation of sessile droplets. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 336–342.
- (6) Vanderhoff, J. W.; Bradford, E. B.; Carrington, W. K. Transport of water through latex films. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1973**, *41*, 155.
- (7) Keddie, J. L. Film formation of latex. *Mater. Sci. Eng., R* **1997**, *21*, 101–170.
- (8) Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86*, 195–267.
- (9) Keddie, J.; Routh, A. *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2010.
- (10) Nawaz, Q.; Rharbi, Y. Various Modes of Void Closure during Dry Sintering of Close-Packed Nanoparticles. *Langmuir* **2010**, *26*, 1226–1231.
- (11) Carter, F. T.; Kowalczyk, R. M.; Millichamp, I.; Chainey, M.; Keddie, J. L. Correlating Particle Deformation with Water Concentration Profiles during Latex Film Formation: Reasons that Softer Latex Films Take Longer to Dry. *Langmuir* **2014**, *30*, 9672–9681.
- (12) Arnold, C.; Thalmann, F.; Marques, C.; Marie, M.; Holl, Y. Surfactant Distribution in Waterborne Acrylic Films. 1. Bulk Investigation. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9135–9147.
- (13) Arnold, C.; Ulrich, S.; Stoll, S.; Marie, P.; Holl, Y. Monte Carlo simulations of surfactant aggregation and adsorption on soft hydrophobic particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *353*, 188–195.
- (14) Linse, P. Simulation of charged colloids in solution. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *185*, 111–162.
- (15) Pierce, F.; Chakrabarti, A.; Fry, D.; Sorensen, C. M. Computer Simulation of Selective Aggregation in Binary Colloids. *Langmuir* **2004**, *20*, 2498–2502.
- (16) Rabani, E.; Reichman, D. R.; Geissler, P. L.; Brus, L. E. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. *Nature* **2003**, *426* (6964), 271–274.
- (17) Maki, K. L.; Kumar, S. Fast Evaporation of Spreading Droplets of Colloidal Suspensions. *Langmuir* **2011**, *27*, 11347–11363.
- (18) Semenov, S.; Starov, V. M.; Velarde, M. G.; Rubio, R. G. Evaporation of pinned sessile microdroplets of water: computer simulations. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2012**, *139*, 79–84.
- (19) Metropolis, N.; Ulam, S. The Monte Carlo Method. *J. Am. Stat. Assoc.* **1949**, *44*, 335–341.
- (20) Binder, K.; Hermann, D. W., Eds. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics – An Introduction*; Springer Series in Solid State Sciences, No. 80; Springer-Verlag, 1988.
- (21) Liao, Q.; Chen, L.; Qu, X.; Jin, X. Brownian dynamics simulation of film formation of mixed polymer latex in the water evaporation stage. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 84–94.
- (22) Moon, M. Monte Carlo computer simulations of the structure of organic coatings. *Trends Polym. Sci.* **1997**, *5*, 80–85.
- (23) Reyes, Y.; Campos-Terán, J.; Vázquez, F.; Duda, Y. Properties of films obtained from aqueous polymer dispersions: study of drying rate and particle polydispersity effects. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *15*, 355–368.
- (24) Reyes, Y.; Duda, Y. Modeling of Drying in Films of Colloidal Particles. *Langmuir* **2005**, *21*, 7057–7060.
- (25) Goikoetxea, M.; Reyes, Y.; de las Heras Alarcón, C. M.; Minari, R. J.; Beristain, I.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Keddie, J. L.; Asua, J. M. Transformation of waterborne hybrid polymer particles into films: Morphology development and modeling. *Polymer* **2012**, *53*, 1098–1108.
- (26) Chopard, B.; Droz, M. *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*; Cambridge University Press, 1998.
- (27) Routh, A. F.; Zimmerman, W. B. Distribution of particles during solvent evaporation from films. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 2961–2968.
- (28) König, A. M.; Weerakkody, T. G.; Keddie, J. L.; Johannsmann, D. Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Films: Dependence on Added Salt. *Langmuir* **2008**, *24*, 7580–7589.
- (29) Routh, A. F.; Russel, W. B. A process model for latex film formation: limiting regimes for individual driving forces. *Langmuir* **1999**, *15*, 7762–7773.
- (30) Batchelor, G. K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction. *J. Fluid Mech.* **1976**, *74*, 1–29.
- (31) Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids with Applications to Soft Matter*, 4th ed.; Academic Press, 2013.
- (32) Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press, 1989.
- (33) Parsegian, V. A. *Van der Waals Forces*; Cambridge University Press, 2005.
- (34) Hall, K. R. Another Hard Sphere Equation of State. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2252–2254.
- (35) Kiil, S. Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms. *Prog. Org. Coat.* **2006**, *57*, 236–250.
- (36) Smith, G. D. *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*; Oxford Applied Mathematics and Computing Science Series, 1986.
- (37) Croll, S. G. Drying of latex paint. *J. Coating Technol.* **1986**, *58* (734), 41–49.
- (38) Croll, S. G. Heat and mass transfer in latex paints during drying. *J. Coating Technol.* **1987**, *59* (571), 81–92.
- (39) Pusey, P. N.; van Megen, W. Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature* **1986**, *320*, 340–342.
- (40) Davis, K. E.; Russel, W. B. An asymptotic description of transient settling and ultrafiltration of colloidal dispersions. *Phys. Fluids A* **1989**, *1*, 82–100.
- (41) Ekanayake, P.; McDonald, P. J.; Keddie, J. L. An experimental test of the scaling prediction for the spatial distribution of water during the drying of colloidal films. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2009**, *166*, 21–27.
- (42) Overbeek, A.; Bückmann, F.; Martin, E.; Steenwinkel, P.; Annable, T. New generation decorative paint technology. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *48*, 125–139.

(43) Ludwig, I.; Schabel, W.; Ferlin, P.; Castaing, J. C.; Kind, M. Drying, film formation and open time of aqueous polymer dispersions. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2009**, *166*, 39–43.

(44) Keddie, J. L.; Meredith, P.; Jones, R. A. L.; Donald, A. M. Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Environmental SEM. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2673–2682.

(45) Brown, L. A.; Zukoski, C. F.; White, L. R. Consolidation during drying of aggregated suspensions. *AIChE J.* **2002**, *48*, 492–502.

(46) Lin, F.; Meier, D. J. A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 1. A Comparison of Wet and Dry Conditions. *Langmuir* **1995**, *11*, 2726–2733.

(47) Lin, F.; Meier, D. J. A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 2. Film Formation vs Rheological Properties: Theory and Experiment. *Langmuir* **1996**, *12*, 2774–2780.



# **ANNEXE B: DRYING MECHANISMS IN PLASTICIZED LATEX FILMS: ROLE OF HORIZONTAL DRYING FRONTS**



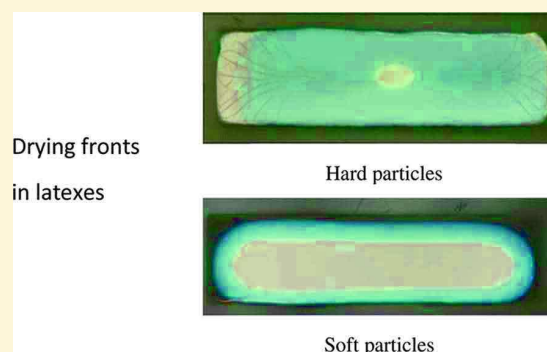
# Drying Mechanisms in Plasticized Latex Films: Role of Horizontal Drying Fronts

V. Divry, A. Gromer, M. Nassar, C. Lambour, D. Collin, and Y. Holl\*

CNRS-ICS &amp; Université de Strasbourg, 23, rue du Loess, BP 84047, 67034 Strasbourg Cedex 2, France

## Supporting Information

**ABSTRACT:** This article presents studies on the drying kinetics of latexes with particles made progressively softer by adding increasing amounts of a plasticizer, in relation to speeds of horizontal drying fronts and particle deformation mechanisms. Global drying rates were measured by gravimetry, and speeds of the horizontal fronts were recorded using a video camera and image processing. Particle deformation mechanisms were inferred using the deformation map established by Routh and Russel (RR). This required precise measurements of the rheological properties of the polymers using a piezorheometer. The results show that latexes with softer particles dry slowly, but in our systems, this is not due to skin formation. A correlation between global drying rates and speeds of horizontal fronts could be established and interpreted in terms of the evolution of mass transfer coefficients of water in different areas of the drying system. The speeds of the horizontal drying fronts were compared with the RR model. A remarkable qualitative agreement of the curve shapes was observed; however, the fit could not be considered good. These results call for further research efforts in modeling and simulation.



## INTRODUCTION

This article deals with the complex phenomenon of film formation from a polymer colloid (latex). Research in this field started a long time ago. From a historical point of view, it would be interesting to track back the earliest scientific works on this topic. Routh and co-workers<sup>1</sup> quote a paper published as early as in 1936 on the problem of surfactant distribution in latex films.<sup>2</sup> Older contributions probably exist but are not easy to access.

The mechanism of film formation from latex is classically divided into three main steps: (i) concentration by water evaporation, (ii) particle deformation, and (iii) particle coalescence through chain interdiffusion. These events are cited in a sequential order although they often overlap in time. In some cases, additional steps can be present, such as crystallization in the liquid state<sup>3,4</sup> or rupture of the more hydrophilic shell phase before coalescence of the hydrophobic cores.<sup>5</sup> It has to be noted that the drying process can encompass the three main steps. Among the hundreds of papers existing on the general mechanisms of latex film formation, it is advisable for the reader entering the field to start with excellent reviews<sup>6,7</sup> or well-written introductions of some articles (ref 8 is a recent example). Even though recent contributions exist,<sup>9</sup> research on the third main step (coalescence) is less active. Most of the latest published papers deal with the drying process in relation to particle deformation, which is also the subject of this article.

Drying might be considered as a trivial and old topic because basic laws (Clausius–Clapeyron) date back to the 19th century. In reality, drying of complex fluids like colloids is extremely complicated because of the coupled phenomena of transport of matter and heat associated with stress development and relaxation over a wide range of characteristic length scales, from molecular to macroscopic levels. Thereafter, colloid drying has been reviewed several times. Let us quote the studies by Erbil,<sup>10</sup> Routh,<sup>11</sup> Thiele,<sup>12</sup> and Starov and co-workers,<sup>13</sup> which are all worth reading.

A general characteristic of colloid drying is that, except in rare cases, it is heterogeneous. Soon after drying starts, the zones in the deposit contain less water than that in others, separated by more- or less-diffuse interfaces called drying fronts, moving in various directions at different speeds. Figure S1 (Supporting Information) shows the schematic of a latex particle during drying. Drying fronts separate the drier zones on the top and edges and the wetter zones at the bottom in the center of the deposit, moving from the top to bottom in the normal (vertical or  $z$  direction) or lateral (horizontal,  $x$ , or  $y$  direction) direction. In general, lateral drying fronts move much faster than vertical ones because the mechanisms at the origin of these fronts are different. In both cases, drier zones appear when particle convection overpasses diffusion, that is,

**Received:** March 23, 2016

**Revised:** May 30, 2016

**Published:** May 31, 2016

Table 1. Main Characteristics of the Latexes (with and without Texanol) Used in This Study

latex	composition (%BuA/%MMA/%AA)	mean particle diameter	solid content ( $\pm 0.5\%$ )	$T_g$ film/dispersion ( $\pm 1$ °C)	$\zeta$ potential <sup>a</sup> ( $\pm 1$ mV)	measured viscosity <sup>b</sup> ( $\pm 0.5$ mPa s)	calculated viscosity <sup>c</sup>
200-1	33.3/65.7/1.0	206 nm	25.8%	44/31 °C	-54 mV	2.5 mPa s	2.9 mPa s
	dispersion			200-1	+6% Tex	+10% Tex	+33% Tex
	initial quantity of Tex compared to solids content/volatile content				6.0/2.0%	10.0/3.3%	33.0/10.0%
	$T_g$ of the dispersion ( $\pm 1$ °C)			31 °C	15/46 °C	14/45 °C	Nonmeasurable
	$T_g$ of the dried dispersion ( $\pm 1$ °C)			44 °C	23 °C	18 °C	Below -10 °C
	plasticized polymer $T_g$ <sup>d</sup>				28 °C	17 °C	-26 °C
	MFFT <sup>d</sup>			30 °C	14 °C	3 °C	-40 °C

<sup>a</sup>Measured at pH 10. <sup>b</sup>Measured at 25 °C,  $\sigma = 10$  N. <sup>c</sup>Calculated using the Mooney equation. <sup>d</sup>Calculation based on the Kelley–Bueche equation.<sup>19</sup>

when the Péclet number (precisely defined later in the text) is greater than unity. However, in the vertical direction, convection is solely due to the water–air interface moving toward the substrate upon water loss, whereas in the horizontal direction, a stronger convection occurs, because of the “capillary pumping effect”<sup>7</sup> of the edges when they are thinner than at the center and thus concentrate rapidly and reach the state of close packing of particles.

Then arises the question of particle deformation. On the drier side of a drying front, the polymer concentration increases progressively and reaches close packing at volume fractions around 0.6 or 0.7, and depending on particle softness, particles start to lose their spherical shape in such a way that the volume fraction increases  $>0.7$  and tends toward 1. Obviously, when the polymer volume fraction increases considerably in a zone of a drying system, water transport through this zone might be impeded and drying might slow down. A very pertinent parameter,  $\bar{\lambda}$ , was introduced by Routh and Russel (RR),<sup>14</sup> defined as the ratio of the drying rate to the strain rate.  $\bar{\lambda}$  decreases when drying is slow compared to deformation and vice versa. This parameter has been extensively used in the recent literature on latex film formation, and its usefulness will be more clear below in the discussion of our results.

A fundamental question that remains unsolved about latex drying is the relationship between the global drying rate and the respective speeds of the drying fronts in the vertical and horizontal directions, in relation to the particle strain rate on the drier side of the drying fronts. It is known<sup>8</sup> that the main reason for the slowing down of drying is the formation of a layer on the top of a film where the polymer volume fraction is high, a process referred to as “skin formation”. The role of horizontal drying fronts is insufficiently questioned. The purpose of our work is to shed light on this aspect.

The article is organized as follows. The first section deals with global drying rates established by the gravimetric measurements on latexes in which particles become increasingly softer after the addition of increasing amounts of a plasticizer (Texanol). Then, measurements of the viscoelastic properties of the more or less plasticized polymers are presented. It allowed us to infer particle deformation mechanisms thanks to the RR deformation map.<sup>14</sup> Next, the process of skin formation is discussed. In our systems, we found that skin formation plays only a minor role, with the effect of lateral drying being more important. Our data on horizontal drying fronts are shown in the last section. Speeds of these fronts could be measured and compared with those in the existing model developed by RR in the late 1990s.<sup>15,16</sup>

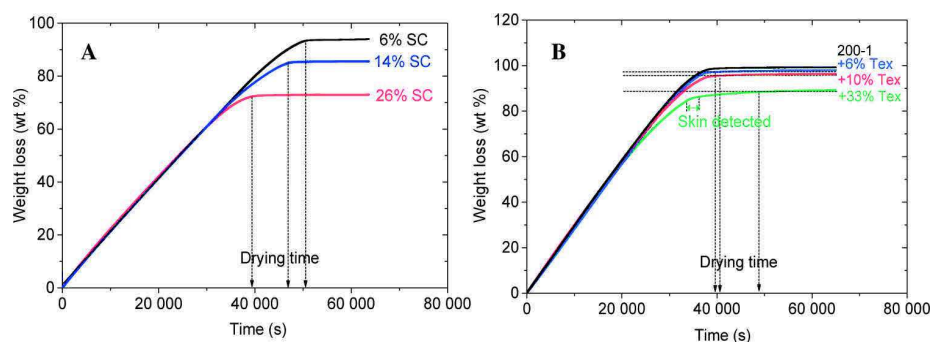
## MATERIALS AND METHODS

**Latexes.** Five core–shell latexes were synthesized. The particles are composed of random copolymers of butyl acrylate (BuA), methyl methacrylate (MMA), and acrylic acid (AA). The five latexes varied in the percentage of AA in the composition (either 1 or 2.5 wt %) and by the mean particle diameter (30, 100, or 200 nm). They allowed us to study the effects of size and AA concentration on global drying rates (including in mixtures of different particle sizes). To shorten the paper, all sizes and AA concentration effects are detailed elsewhere.<sup>17</sup> Here, only the results concerning the latex of 200 nm with 1 wt % of AA (denoted 200-1), more or less plasticized, are presented.

The monomers BuA (Sigma-Aldrich, purity  $\geq 99\%$ ), MMA (Merck), and AA (Merck), the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS, ACS Reagent, Sigma-Aldrich, purity  $>99\%$ ), and the initiator sodium persulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , reagent grade, Sigma-Aldrich, purity  $\geq 98\%$ ) were used as received. Distilled water was used throughout the synthesis and dialysis. The latex syntheses were performed using semicontinuous emulsion polymerization in a double-wall glass reactor under an argon atmosphere. The monomer ratio was calculated using the Fox equation to obtain a glass-transition temperature ( $T_g$ ) of the polymers around 35 °C. The conversion was higher than 95%. More details about the synthesis can be found in ref 18. After synthesis, the latexes were purified by dialysis using a Millipore membrane until the conductivity of water in contact with the latex was less than 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Purification allows elimination of water-soluble impurities (residual salts, oligomers, and surfactants). After dialysis, the solid content of the latexes was adjusted to around 26% and the pH to 10.0 by dropwise addition of a NaOH solution. The latexes remained stable after purification owing to the high concentration of AA in the shell and high pH.<sup>18</sup>

Latexes were characterized by measurements of the solid content (gravimetry), mean particle size, particle size distribution,  $\zeta$  potential (dynamic light scattering), and  $T_g$  values of the wet and dried latexes (modulated differential scanning calorimetry (MDSC)). The viscosity of the latexes was measured using a Haake Mars Rheometer (cone plate geometry) and compared with the viscosity calculated with the Mooney equation. Table 1 summarizes the main characteristics of latex 200-1.

**Formulation.** As a plasticizer (or a coalescing agent), we used the well-known Texanol (2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol monoisobutyrate) (denoted Tex in the rest of the paper). It was purchased from Eastman and used as received (purity 98.5 wt % minimum). Plasticized latexes were prepared by adding different amounts of Tex to latex 200-1. The latex samples containing 6, 10, and 33 wt % Tex were prepared based on the



**Figure 1.** (A) Weight loss (in percent of the total initial weight of the wet film) vs time for 200-1 with solid contents of 6, 14, and 26%. (B) Weight loss (in percent of the initial weight of water and Tex) vs time for 200-1 (solids content, 26%) with increasing amounts of Tex. Skin formation was detected for 200-1 + 33% Tex as indicated by the green double arrow. Drying conditions:  $23 \pm 2$  °C,  $75 \pm 2\%$  RH, and still air. Initial film thickness:  $770 \mu\text{m}$ .

**Table 2. Quantitative Drying Data from Gravimetric Measurements**

formulation	200-1	+6% Tex	+10% Tex	+33% Tex
solid content of the formulation	6.0%	14.0%	25.8%	25.4%
initial quantity of Texanol compared to the solids/to the volatile content			6.0/2.0%	10.0/3.3%
$t_{\text{dry}/\text{th}}$ (s)	47 000	43 000	37 100	36 526
$t_{\text{dry}/\text{exp}}$ (s) ( $\pm 2.0\%$ )	50 580	46 860	39 330	39 620
$t_{\text{dry}}^*$ ( $\pm 0.02$ )	1.08	1.09	1.06	1.08
final weight loss (wt %) compared to the initial volatile content	100%	99.9%	99.2%	97.9%

solid content. The resulting dispersions were allowed to equilibrate at room temperature under stirring before use. The  $T_g$  values were measured before and immediately after drying using MDSC. Two  $T_g$  values were obtained for +6% Tex and +10% Tex. The  $T_g$  values of the plasticized polymers and the minimal film formation temperatures (MFFT) of the dispersions were calculated using the Kelley–Bueche equation and the measured 200-1 MFFT.<sup>19</sup> The characteristics of the dispersions are given in Table 1.

**Drying Studies by Gravimetry and Image Processing.** Films were prepared on rectangular microscope slides ( $76 \times 26 \text{ mm}^2$ ), cleaned overnight in an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bath, and rinsed in water and then in ethanol. A thin layer of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) (Sprayflon, Roth) was sprayed around the edges of the slides over a width of 3 mm creating a nonwetable rim that confined the latex to a constant area in the central part of the rectangle. A constant volume (1 mL) of latex was deposited on the PTFE-free part of the slide, ensuring the same film thickness for all samples.

Drying took place under controlled conditions in a Plexiglas box:  $23 \pm 2$  °C,  $75 \pm 2\%$  relative humidity (RH; a value of 75% was achieved with saturated NaCl solutions), and still air. The weight loss of the film was recorded using a digital microbalance (Mettler Toledo ME103E, precision 0.001 g). To ensure repeatability, the films were compared in pairs using two balances at the same time in the drying box. Drying times could then be measured within an error range of  $\pm 2.0\%$ . Simultaneously, a video camera recorded the optical changes in the films during drying. The displacements and velocities of the horizontal drying fronts were measured using image processing (ImageJ). The dried films were stored under the same controlled conditions as for drying.

**Piezoelectric Rheometer.** The viscoelastic properties of the dry films were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) using a homemade piezoelectric rheometer, described in detail elsewhere.<sup>20</sup> This device, called a piezorheometer, is a

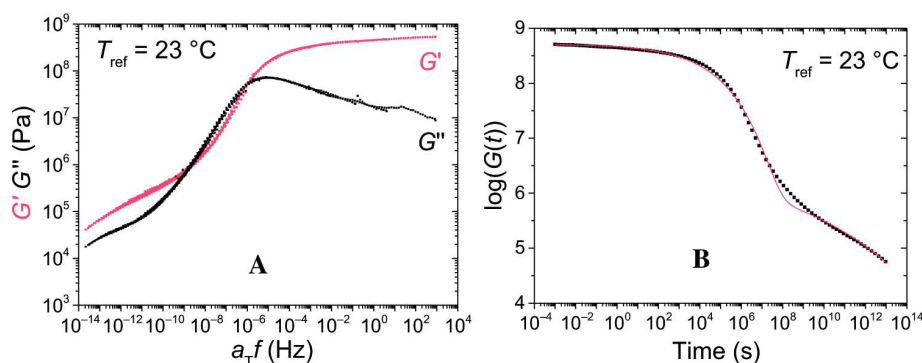
plate–plate rheometer operating with piezoelectric ceramics vibrating in a shear mode at very low strain ( $\sim 10^{-5}$ ), ensuring measurements in the linear regime. The real and imaginary parts of the complex shear modulus were measured at different temperatures and at frequencies ranging from 0.2 to 1000 Hz. From a series of overlapping frequency-dependent curves at different temperatures, master curves could be constructed. For latex 200-1, the viscoelastic properties were measured on dried, heat-seal-pressed films at 100 °C for 1 h.

**Scanning Electron Microscopy (SEM).** To examine the extent of particle deformation inside the dry films, a special sample holder was designed and built, allowing us to take cryo-SEM images of a cross section. A piece of the film was cut out with a razor blade, fixed in the holder, and rapidly plunged into a liquid nitrogen slush (Quorum PT 3010T). After introduction into the preparation chamber, the film was freeze-fractured at  $-150$  °C with a cooled razor blade under high vacuum and coated with a thin gold layer. Then, the sample was transferred to the microscope (Hitachi SU 8010) and was observed at low temperature ( $-150$  °C) with the anticontamination blade at  $-170$  °C. The electron acceleration tension was 1 or 10 kV depending on the observed charging phenomenon.

## RESULTS AND DISCUSSION

**Global Drying Rates. Unplasticized 200-1 Latex.** Figure 1A shows the weight loss versus time for latex 200-1 with various initial particle volume fractions. The quantitative data extracted from these curves are summarized in Table 2.

The curve shapes are classical: a linear part corresponds to a constant drying rate; in this case identical to the drying rate of pure water ( $\dot{E} = 1.54 \times 10^{-8} \text{ m/s}$  under our conditions), followed by a short period (representing here around 20% of the total drying time) where the rate decreases to zero, called the “falling rate period”.<sup>21–23</sup> The total drying time is defined at the first point where the weight loss curve becomes horizontal.



**Figure 2.** (A) Frequency dependence of storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) moduli for the film 200-1 at the reference temperature of 23 °C. Measurements performed on a continuous film prepared by drying the 200-1 latex and annealing the close-packed particles at 100 °C. (B) Time dependence of the shear modulus  $G(t)$  for the film 200-1 at  $T_{ref} = 23$  °C. The solid line represents the KWW fit.

For the three latexes with different polymer concentrations, the residual weight closely corresponds to the dry content of the initial latex. Although the chemical potential of water and thus the saturated vapor pressure and evaporation rate should decrease with increasing particle concentration, no such effect is experimentally detectable, as also pointed out by other authors.<sup>11</sup> It is interesting to compare the measured total drying time ( $t_{dry/exp}$ , see Table 2) with the calculated value ( $t_{dry/th}$ ) in a hypothetical case where the latex would dry like pure water, without any effect of the presence of the particles. This leads to a dimensionless drying time,  $t_{dry}^*$ , simply defined as

$t_{dry/exp}/t_{dry/th}$  with  $t_{dry/th} = \frac{H_0(1-\phi_0)}{\dot{E}}$ , where  $H_0$  is the initial film thickness,  $\phi_0$  is the initial particle volume fraction, and  $\dot{E}$  the drying rate. This approach was introduced by Keddie and co-workers.<sup>8</sup> In their paper,  $t_{dry}^*$  was between 1.5 and 8. Table 2 shows that, for the latex 200-1 with rigid particles ( $T_g \sim 45$  °C, well above room temperature), the  $t_{dry}^*$  values are surprisingly close to 1. Our latexes dry almost as fast as pure water. It seems that even when water horizontally recedes below the level of the top particles in a close-packed array of nondeformed spheres, it evaporates freely. The observed falling rate would be simply due to the reduced area of the water–air interface when horizontal drying fronts converge toward the center of the film. It is also possible that the cracks appearing in the film during drying considerably increase the total area of the water–air interface, contributing to the reduction in  $t_{dry/exp}$  and  $t_{dry}^*$  values.

**Plasticized 200-1 Latexes.** Figure 1B shows the weight loss versus time for latex 200-1 with various concentrations of the plasticizer. The quantitative data extracted from these curves are summarized in Table 2.

The curves in Figure 1B are similar in shape to those in Figure 1A, with a linear part at the drying rate of pure water and a falling rate. The relative importance of the falling rate period increases with the Tex content: 22, 26, 31, and 56% for 0, 6, 10, and 33% Tex, respectively. The total drying time ( $t_{dry/exp}$ ) increases with increasing Tex concentration, by around 25% on going from 0 to 33 wt % Tex. Here, the residual weight corresponds to the part of the volatile content (water and Tex) of the initial latex that was not evaporated within 6–8 h after the weight apparently stabilized. An analysis of the data in Table 2 seems to indicate that very little, if any, Tex is evaporated during latex drying and even a small amount of water is retained within the film. This has a strong influence on the mechanical properties of freshly dried films.<sup>17</sup> In addition to the increasing importance of the falling rate, another character-

istic of the drying behavior of Tex-containing latexes is that they progressively deviate from the model of free evaporation of water, as seen in the increase of  $t_{dry}^*$  values. One can state that increasing the softness of the polymer particles decreases the global drying rate. As the drying rate is most often correlated with particle deformation, we will now consider the deformation mechanisms.

**Particle Deformation Mechanisms.** In the literature,<sup>7</sup> five different particle deformation mechanisms have been identified: wet sintering, dry sintering, capillary deformation, water front receding, and Sheetz deformation. The mechanisms differ by the driving forces for deformation (polymer/water or polymer/air interfacial tension, Laplace pressure at the water–air interface, residual water as pendular rings around particle contacts, and a continuous polymer layer at the surface). The generalization of the theories for the deformation mechanisms, developed by RR,<sup>14,24</sup> allows one to predict the main deformation mechanism taking place during latex drying. In their model, RR assumed that the polymer was a viscoelastic fluid with a single relaxation time (Maxwell fluid). They defined a dimensionless group  $\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda} = \frac{\eta_0 R_0 \dot{E}}{\gamma_{wa} H_0} \quad (1)$$

which is the time for film compaction  $\left(\frac{\eta_0 R_0}{\gamma_{wa}}\right)$  divided by the evaporation time  $\frac{H_0}{\dot{E}}$ , with  $\eta_0$  the zero shear viscosity of the polymer,  $R_0$ , the mean particle radius,  $\gamma_{wa}$ , the water–air surface tension,  $H_0$ , the initial film thickness, and  $\dot{E}$ , the evaporation rate of the polymer. When  $\bar{\lambda}$  is small, drying is slow compared to deformation and vice versa. RR used,  $Pe = H_0 \dot{E} / D_0$ , with  $D_0$  being the Stokes–Einstein diffusion coefficient of the particles to predict vertical inhomogeneities of particle distributions during drying. Finally, they established a map in the  $\bar{\lambda}$ – $Pe$  space and thus showed where each deformation mechanism would apply. For instance, this map predicts the formation of a skin at the top surface of the latex during drying when  $\bar{\lambda} < 1$  (wet sintering: deformation of particles in the wet state) and when  $Pe > 1$  (nonuniform drying in the  $z$  direction). The most crucial physical quantity in this model is  $\eta_0$ , the zero shear viscosity of the polymer. This model is in good agreement with various literature results.<sup>14,38</sup> Recently, it was further validated experimentally by Carter et al.,<sup>8</sup> with the extrapolation of rheological data using the Williams–Landel–Ferry (WLF)

**Table 3. Measured Shear Viscosities and the Corresponding RR  $\bar{\lambda}$  Parameters for the Different Latexes (with and without Tex) at a Reference Temperature of 23 °C<sup>a</sup>**

latex	200-1	6% Tex	+10% Tex	+33% Tex
viscosity (Pa s)				
$\eta_1$ ( $\pm 25\%$ )	$7.7 \times 10^{12}$	$2.1 \times 10^{10}$	$6.4 \times 10^8$	$3.5 \times 10^4$
$\eta_2$ ( $\pm 1$ decade)	$9.6 \times 10^{11}$	$6.6 \times 10^9$	$2.4 \times 10^8$	$2.0 \times 10^6$
$\eta'$ ( $\omega = 1/t_{\text{dry}}$ ) ( $\pm 8\%$ )	$2.4 \times 10^{12}$	$2.3 \times 10^{11}$	$2.4 \times 10^9$	$\sim 1.0 \times 10^8$
$\bar{\lambda}_1$ ( $\pm 25\%$ )	$2 \times 10^2$	$0.6^b$	$2 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-6}$
$\bar{\lambda}_2$ ( $\pm 1$ decade)	$3 \times 10^1$	$0.2^b$	$7 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-5}$
$\bar{\lambda}$ ( $\eta'$ ) ( $\pm 8\%$ )	$7 \times 10^1$	6	$7 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-3}$
predicted deformation mechanism	receding water front	capillary deformation	wet sintering <sup>b</sup>	wet sintering <sup>b</sup>

<sup>a</sup>The predicted particle deformation mechanisms ( $Pe > 1$ ), using the RR deformation map, are indicated in the last row. <sup>b</sup>Skimming and Sheetz deformation.

equation. However, such an extrapolation may lead to differences in shear viscosities by several orders of magnitude.<sup>14</sup> Simon et al.<sup>25</sup> determined the viscoelastic properties of a polymer by DMA to measure  $\eta_0$ . They found significant differences between the predicted deformation mechanisms and the experimental results. Carter et al.<sup>8</sup> and Simon et al.<sup>25</sup> used NMR profiling techniques to measure the concentration of water in a film and to assess the deformation mechanisms. However, the results of Simon et al. are globally less accurate (low spatial resolution and longtime measurements). In this case, skinning phenomena of a few micrometers are not easily detected and the deformation mechanisms can be incorrect. In the following, we assume that the experimental evidence given by RR,<sup>24</sup> Gonzalez et al.,<sup>38</sup> and Carter et al.<sup>8</sup> is convincing enough to validate the model and use as it is.

To determine the influence of Tex on particle deformation, dynamic mechanical tests were performed on the dried films to measure  $\eta_0$  and, knowing the  $Pe$  number, the deformation mechanisms were predicted using the RR deformation map. For a viscoelastic fluid (Maxwell model),  $\eta_0 = \lambda G_\infty$ . However, classical models such as that of Maxwell cannot fully describe the viscoelastic behavior of polymers<sup>26,27</sup> because several relaxation mechanisms can occur. One can think of local motions, segmental motions related to the main glass-to-rubber transition, Rouse–Zimm modes, reptation, and so on. Therefore, polymers exhibit a broad spectrum of relaxation times. Only average relaxation times can be determined from viscoelastic data. Figure 2A shows the frequency dependence of the storage modulus  $G'$  and the loss modulus  $G''$  for 200-1. The curves were obtained by master curve construction with a temperature-dependent shift factor  $a_T$  at a reference temperature of 23 °C.

Two relaxation regions can be differentiated in Figure 2A. The high-frequency part of the curve is attributed to segmental motions related to the glass-to-rubber transition. On the low-frequency side of the curve, the interpretation is less easy. No simple rubbery plateau is seen but rather a broad relaxation spectrum in  $G'$  and  $G''$ , probably due to a mixture of different relaxation mechanisms such as reptation and more local modes. A sophisticated way of determining average relaxation times in these regions was used by Simon et al.<sup>25</sup> Following them, the experimental data in the frequency domain were fitted by a sum of 50 Maxwell relaxations

$$G_{\text{Maxwell}}^*(\omega) = G_\infty \sum_k a_k \frac{\lambda_k \omega}{\lambda_k \omega - i} \quad (2)$$

No justification for the choice of 50 relaxation times can be found in their paper. However, according to Winter et al.,<sup>28,29</sup>

this number should not be taken arbitrarily. It should be large enough to lead to good fits, but not too large to avoid overfitting and artifact generation. The criterion recommended by Winter is to use around 1.5–2 modes per decade. With 50 modes for 18 decades, we are close to this range.

Figure 2B shows the time-domain representation of  $G_{\text{Maxwell}}^*(\omega)$ , the shear modulus  $G(t)$

$$G(t)_{\text{Maxwell}} = G_\infty \sum_k a_k \exp(-t/\lambda_k) \quad (3)$$

with  $a_k > 0$  at a reference temperature of 23 °C. The  $G(t)$  curve is fitted by a sum of two stretched exponential functions (Kohlrausch–Williams–Watts (KWW))

$$G_{\text{KWW}}(t) = G_{\infty,1} \exp\left(-\left(\frac{t}{\lambda_{\text{KWW},1}}\right)^{\beta_1}\right) + G_{\infty,2} \exp\left(-\left(\frac{t}{\lambda_{\text{KWW},2}}\right)^{\beta_2}\right) \quad (4)$$

where  $\lambda_{\text{KWW},1}$  and  $\lambda_{\text{KWW},2}$  are the two average characteristic relaxation times for the high- and low-frequency relaxation mechanisms, respectively.  $\beta_1$  and  $\beta_2$  measure the broadness of the relaxation time distribution for the two processes ( $1 \geq \beta_1$ ,  $\beta_2 > 0$ ).  $G_{\infty,1}$  and  $G_{\infty,2}$  are the high-frequency ( $\omega \rightarrow \infty$ ,  $t \rightarrow 0$ ) shear moduli for the corresponding relaxation mechanisms. The KWW fit is shown in Figure 2B as a solid line. The fit parameters are as follows

$$G_{\infty,1} = 5.1 \times 10^8 \text{ Pa}, \quad \beta_1 = 0.23,$$

$$\lambda_{\text{KWW},1} = 1.5 \times 10^4 \text{ s}$$

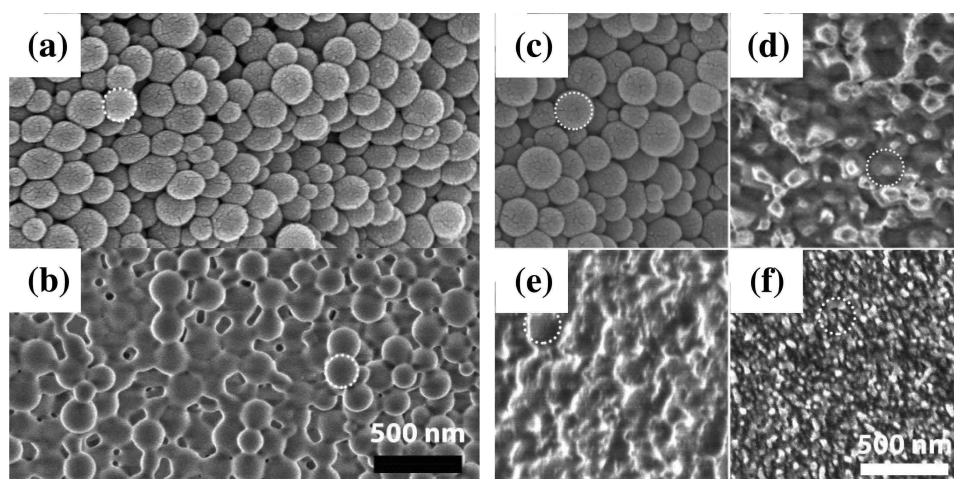
$$G_{\infty,2} = 3.2 \times 10^6 \text{ Pa}, \quad \beta_2 = 0.08,$$

$$\lambda_{\text{KWW},2} = 3.0 \times 10^5 \text{ s}$$

$$\text{Adj. } R^2: 99.8\%$$

The small values of  $\beta_1$  and  $\beta_2$  indicate broad distributions of relaxation times for the two processes. The two KWW functions do not lead to a perfect fit (especially in the frequency region between the two main relaxation processes). However, this acceptable fit supports the assumption of two distinct relaxation mechanisms and provides meaningful fit parameters.

From the two relaxation mechanisms, two shear viscosities could be calculated as follows:  $\eta_1 = G_{\infty,1} \times \lambda_{\text{KWW},1}$  and  $\eta_2 = G_{\infty,2} \times \lambda_{\text{KWW},2}$ . The apparent viscosity  $\eta'$  measured for  $\omega = 1/$



**Figure 3.** Cryo-SEM images of the dried 200-1 films aged for (a) 1 day and (b) 3 months (c) Cryo-SEM pictures of dried 200-1 for comparison with the other three pictures: (d) 200-1 + 6% Tex; (e) 200-1 + 10% Tex; and (f) 200-1 + 33% Tex aged for 1 day. The pictures are taken from the bulk of the films. The white dotted circles indicate a size of 200 nm.

$t_{\text{dry}}$  is also another way to determine a shear viscosity by graphical determination on the viscosity versus frequency curve (not shown), directly accessible from the moduli versus frequency curves in Figure 2A. The particle radius  $R_0$  is taken as 100 nm, the evaporation rate is at  $1.54 \times 10^{-8}$  m/s (see above), the initial thickness of the latex before drying is  $H_0 = 770 \mu\text{m}$  and the water–air surface tension  $\gamma_{\text{wa}} = 73 \text{ mN/m}$ . For each measured shear viscosity, the  $\bar{\lambda}$  parameter was calculated in accordance with eq 1. The entire procedure was repeated for the 6, 10, and 33% Tex films formed by drying, and the films were aged for 2 months at 75% RH and 23 °C.

Table 3 summarizes the zero shear viscosities and the corresponding  $\bar{\lambda}$  parameters obtained for each latex. The errors shown in Table 3 are the relative standard deviations calculated from the statistical errors on the best KWW fit. The large error on  $\eta_2$  (and correspondingly on  $\bar{\lambda}_2$ ) is due to the intrinsically complex elastic and flow properties of our polymer because of the overlap of several relaxation mechanisms in the low-frequency domain. Our rheological measurements should have provided more experimental points on the low-frequency (or long-time) side of the curves, but this would have required temperatures the sample could not withstand. For  $\eta'$ , the error is graphically determined. The Péclet number is estimated to be much higher than 1; hence, the deformation mechanisms of the particles can be predicted using the RR deformation map. These predictions are shown in Table 3.

In Table 3, it can be seen that irrespective of the three different ways of calculating the viscosity, the predicted mechanism remains the same globally for all four systems. This is true despite the quite large relative standard deviations on  $\bar{\lambda}$  (imperfect KWW fits). This result strengthens the viscosity calculation approaches.

Without Tex, the predicted deformation mechanism is receding water front. Figure 3 shows the cryo-SEM pictures of the bulk of the dried 200-1 film aged for 1 day (a) and 3 months (b). The circles in the figure indicate the average particle size of 200 nm. In (a), only partial deformation of the particles is observed after drying. In (b), their continued deformation during ageing is observed. In the frame of the receding water front mechanism, this further deformation would be through dry sintering.<sup>30</sup> However, as ageing takes place at a

high RH (75%), plasticizing of the hydrophilic shells probably facilitates the deformation. Interstitial condensed water in the contact areas between particles (moist sintering) may also contribute to deformation.<sup>31,32</sup>

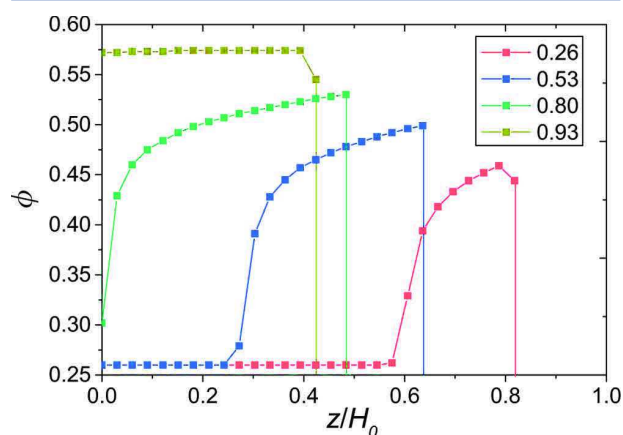
With Tex, the predicted deformation mechanisms are capillary deformation and wet sintering with skinning and Sheetz deformation (the skinning phenomena will be addressed further in the next section). The particles deform faster than the evaporation of water when the concentration of Tex increases. Figure 3b shows the cryo-SEM pictures of dried 200-1 films (c), and with 6% (d), 10% (e), and 33%Tex (f) aged for 1 day. The pictures were taken from the bulk of the films. One can see that an increase in Tex results in more complete particle deformation. With 6% Tex, the particles can still be observed but with flat contact areas. With 10% Tex, no particles can be distinguished; only some forms still have the initial particle size. Finally, the 33% Tex film is homogeneous and no particles or forms are observed. The white dots in (f) may be due to the fracture of the film.<sup>33</sup> These images illustrate the role of a coalescing aid. They are in agreement with the predicted deformation mechanisms. An increase of Tex in the latex modifies the particle deformation mechanisms. This will have some consequences on vertical and horizontal drying, as discussed in the following sections.

**Skin Formation.** It is a common belief in the film-formation community that slowing down of drying is essentially due to skin formation. Particles first accumulate at the water–air interface due to the “snow plow effect”<sup>34</sup> of the interface moving down toward the substrate simply because of water evaporation (“top-down drying”<sup>34</sup>). Then, if not redispersed by diffusion and soft enough, they can deform (and possibly coalesce) forming a more or less efficient barrier (a skin) hindering further water evaporation. The reference to skin formation is old,<sup>35</sup> and many other publications mention it.<sup>7,8,36–38</sup> The following questions are raised at this point: Is there formation of a skin in our systems, and when and to what extent does it contribute to the slowing down of drying? Although several techniques have been used to provide evidence for skin development,<sup>7</sup> such as cryo-SEM<sup>39</sup> or SAXS,<sup>40</sup> the most efficient and powerful one is certainly magnetic resonance profiling (MRP),<sup>41</sup> as has been demon-



strated many times by Keddie and co-workers.<sup>8,34</sup> Having no access to MRP, we had to look for another approach. Simulations were also used to obtain some information about skin formation, using either Brownian dynamics<sup>42</sup> or Monte Carlo techniques.<sup>43</sup> Thus, we decided to run a simulation that was recently developed by our group<sup>44</sup> in the particular case of the 200-1 system (rigid particles). This simulation involves the division of real space into cells and application of local physical laws to account for exchanges of matter between neighboring cells. It allows us to determine particle concentration profiles during drying for various systems under different conditions. In addition, we used “a poor man’s technique” called the needle pick test,<sup>37</sup> consisting of gently touching the surface of the dispersion from time to time during drying. The presence of a skin could be detected by film fragments sticking to the needle. Although coarse, this procedure provides a rough idea of the time when a significant skin starts to form.

Before formation of a skin, particles have to accumulate at the water–air interface. This happens when the Péclet number is high (significantly above 1). Using the simplest definition of the Péclet number in our context<sup>14</sup> (recalled in the preceding paragraph) and our data of 200-1 (see above), we find that  $Pe = 5.5$ . Actually, the Stokes–Einstein diffusion coefficient is a relevant value only in the dilute regime. At an initial volume fraction of 26%, it is only a rough approximation. Using diffusing wave spectroscopy (DWS),<sup>17</sup> we were able to measure an accurate diffusion coefficient, namely,  $D = 7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . With this new value, the Péclet number increases to 166. Furthermore, in our systems, particles are highly repulsive: the  $\zeta$  potential is high ( $-54 \text{ mV}$ , see Table 1) and the ionic strength is low, leading to an initial Debye length of 2.9 nm. As the latex dries, the ionic strength increases, decreasing the Debye length to a final value of 0.2 nm (see Figure S2). Taking all of these data into account, the evolution of the vertical distribution of particles was simulated (Figure 4). The results show that, as expected with a high  $Pe$ , particles soon accumulate at the latex–air interface. However, being highly repulsive, they do not come into contact but rather tend to form an array of nontouching particles over the entire thickness (see the curve at time 0.93). Later, as evaporation further decreases the



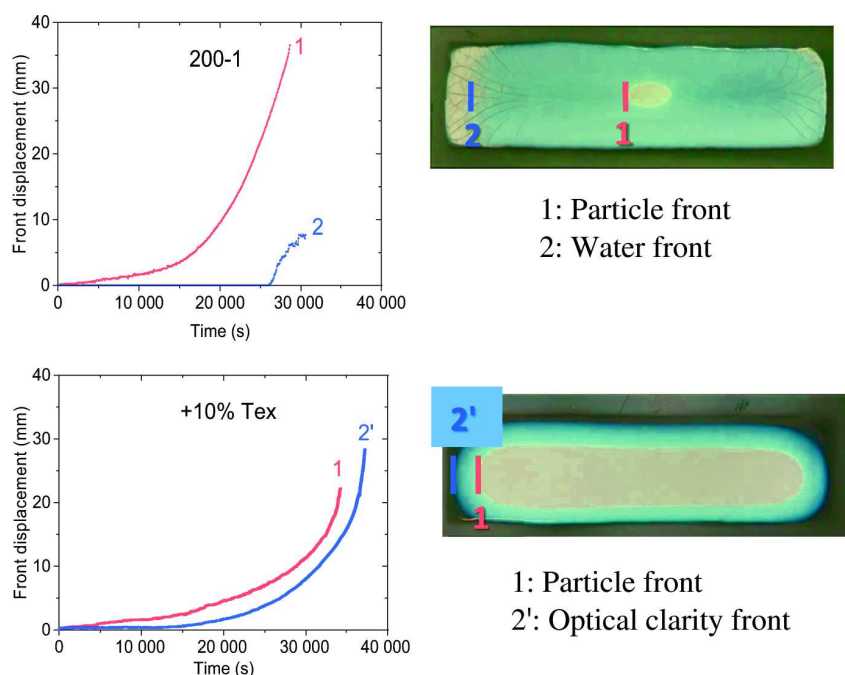
**Figure 4.** Particle volume fraction of the 200-1 latex vs dimensionless thickness ( $z$  or vertical direction;  $H_0$  is the initial film thickness) at various drying times (time 1 when close packing,  $\phi = 0.64$ , is attained over the entire thickness). The film–air interface is to the right and the substrate is to the left;  $Pe = 166$ ,  $\zeta = -54 \text{ mV}$ , initial  $\kappa^{-1} = 2.9 \text{ nm}$ , and initial film thickness =  $770 \mu\text{m}$ .

interparticle distance, they eventually overcome repulsion (which also tends to decrease as drying proceeds) and come into contact in the final evaporation stages. This explanation of the process is consistent with the fact that, for the 200-1 latex, drying follows the model of free evaporation of water.

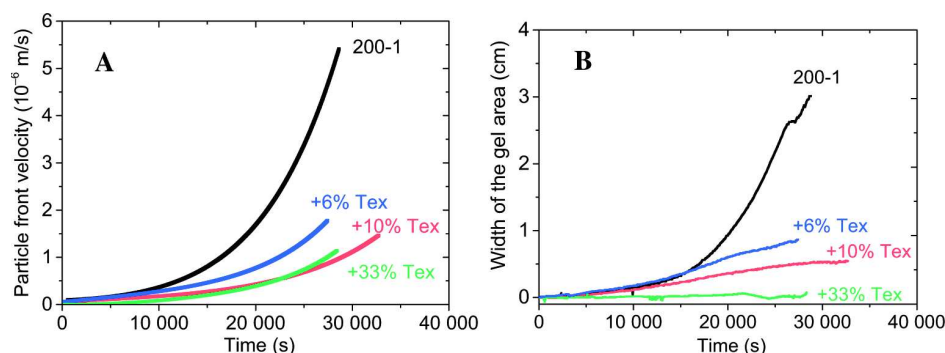
In latexes containing Texanol, we could not run our simulation because our software is not yet ready for soft repulsive particles. However, all particles in our systems, rigid or soft, have the same  $\zeta$  potential and are subject to the same ionic strength (these values are not significantly affected by the presence of the plasticizer). Thus, particle distributions shown in Figure 4 are also applicable to latexes with softer particles. This leads to the conclusion that skin formation can take place only late in the drying process. To obtain an additional piece of information about this question, needle pick tests were performed. No skin formation was detected for 200-1 + 6% Tex and 200-1 + 10% Tex. Only for 200-1 + 33% Tex, a skin appear at the time indicated in Figure 1B close to the horizontal drying fronts, and it progressively spreads over the entire fluid zone. By observing the coordinates of the center of the double arrow, it can be stated that the skin appears at a time corresponding to 72% of the total drying time, when 96% of the evaporable compounds are already eliminated. In other words, after skin formation, 28% of the total drying time is required to get rid of the last 4% of volatiles. Thus, skin formation is not sufficient to account for the slowing down of drying, which, in that particular case of the 200-1 + 33% Tex latex, starts when 44% of the total drying time has elapsed.

These considerations illustrate that the predictions of the RR deformation model have to be taken with some care. For the 10% Tex-containing latex, the prediction of skinning and Sheetz deformation is not confirmed, and for that with 33% Tex, skinning occurs only very late in the process. This is because the RR model does not take into account the case of highly repulsive particles.

**Horizontal Drying Fronts.** Figure 5 presents the pictures of the latexes 200-1 and 200-1 + 10% Tex during drying. Horizontal drying fronts are clearly visible, as already observed a long time ago by many authors, starting with Hwa in the 1960s.<sup>45</sup> The videos of the entire drying process for both latexes can be found in the Supporting Information. The first front, called the particle front, separates a fluid, white zone from a blue one, where the particles are closely packed (red line marked 1 in the pictures). The blue color is attributed to the fact that the objects scattering visible light are no longer polymer particles as in the fluid zone but the interstices between particles, here full of water.<sup>46</sup> In latex 200-1, particles do not significantly deform. A second front separates the blue zone from a third zone, which is also white in color, where cracks can be seen (blue line marked 2). This second front is called the “water front”. The third white zone is considered as dry. It is white and not blue because the scattering object is now air with a refractive index different from that of water. In the plasticized latex 200-1 + 10% Tex, the third zone is not white but transparent (black in the picture because the transparent film substrate is placed on a black paper) (blue line marked 2’), and this second front is called an optical clarity front. Particles are deformed forming a medium with no strong scatterers inside. The interpretations of the different colors are based on the MRP experiments by Keddie et al.<sup>47</sup> and cryo-SEM by Scriven and co-workers.<sup>39</sup> The latter team proposed a well-illustrated example of horizontal drying fronts for ceramic-containing latexes in ref 48.



**Figure 5.** Displacement (the origin is at the left edge of the deposited latex) of drying fronts vs time for the latexes 200-1 and 200-1 + 10% Tex. Drying conditions were standard ( $23 \pm 2$  °C,  $75 \pm 2\%$  RH, and still air).



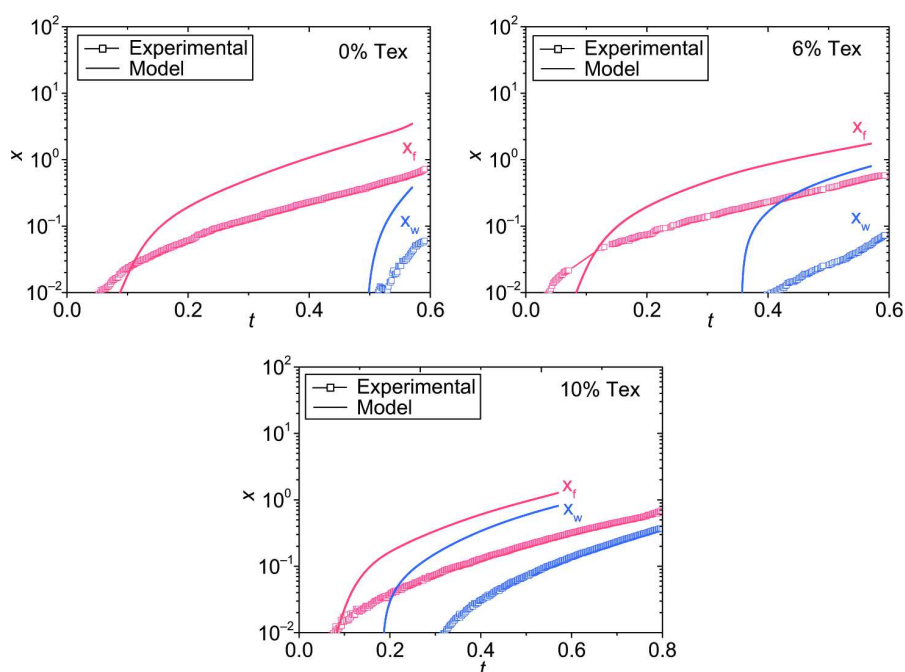
**Figure 6.** (A) Velocity of the first drying front (particle front) vs time for the latexes with increasing amounts of the plasticizer. Curves were smoothed by fitting with a stretched exponential. (B) Width of the gel area vs time for the latexes with increasing amounts of the plasticizer. Drying conditions were standard.

The displacement of the fronts was plotted versus time (Figure 5). For 200-1, the first front (particle front) starts slowly and accelerates progressively. The second front is considerably delayed and quickly vanishes, almost at the same time as the first one. The final state is a white deposit with many cracks (see Supporting Information). The video also shows that the particle front is slower along  $y$  (width of the rectangle) than along  $x$ . The reason for this is not clear at this point. For 200-1 + 10% Tex, the first front has almost the same behavior as that of 200-1 but the second one (optical clarity front) starts sooner and closely follows the particle front, leading to a blue zone of almost constant width. At the end, the film is transparent. A central crack appears along  $x$  due to nontotally relaxed stresses or a partial dewetting phenomenon. Qualitatively, the latexes with 6 and 33% Tex behave like 200-1 + 10% Tex.

Figure 6A shows the velocity of the first front for the latexes with increasing amounts of the plasticizer (0, 6, 10, and 33% Tex) versus time. The tendency of the fronts to accelerate is

clear in all cases, although much more marked for the unplasticized latex. Increasing the amount of Tex decreases the velocity of the particle front, but 200-1 + 10% Tex and 200-1 + 33% Tex have very similar velocities.

The first explanation for the front acceleration is that the front moves inward because the particles are transported to the edges by the water flux due to the capillary aspiration by the close-packed area where water continues to evaporate. With the central fluid zone being more concentrated as drying proceeds, more and more particles arrive at the front (also called a compaction front by some authors) and make it move more rapidly. Another point is that the aspiration strength of the closely packed area (which can also be called a “wet gel”) depends on its width and porosity. In the porous medium constituted by the gel, there is a competition between capillarity, which sucks the fluid, and flow hindering by porosity (Darcy’s law accounts for this flow reduction). A ratio of these two effects, called reduced capillary pressure, was introduced by RR<sup>15</sup> to account for this competition (see also



**Figure 7.** Position of the drying fronts ( $X_f$  particle front,  $X_w$  water front) vs time: comparison of experimental values (squares) and the RR model (solid lines). Systems: 200-1, 200-1 + 6% Tex, 200-1 + 10% Tex, as indicated in the figures. Time is scaled on a characteristic time:  $\frac{H_0}{\bar{E}}$ , and horizontal distances are scaled on the capillary length (see Supporting Information for details).

ref 7 and Supporting Information for more details):

$\bar{p} = \frac{10\gamma k_p H_0}{R_0 \mu \bar{E} L^2}$  where  $\gamma$  is water–air interfacial tension,  $k_p$  is the permeability of the wet gel,  $H_0$  is the initial film thickness,  $\mu$  is the viscosity of the dispersion,  $R_0$  is the particle radius,  $\bar{E}$  is the rate of evaporation, and  $L$  is the characteristic length (here, the capillary length). With nondeformable particles, when this ratio reaches 1, the capillary pressure is no longer strong enough to drive the water further toward the edge and the wet gel transforms into a dry gel, defining the water front (2). With deformable particles, it is more complicated because the permeability of the wet gel is not constant but progressively decreases ( $k_p \downarrow$ ) until it loses the total porosity leading to the formation of a transparent film, defining the optical clarity front (2'). As suggested by a referee during the review process, a possible reason for the slowdown of the drying fronts with the addition of Tex is that increased deformation pushes the water in the bulk of the film, and this lowers the volume fraction in the fluid region. One should note that the transparent zone is not necessarily totally dry just behind the second front. Considering all of these facts, one can understand that the width of the blue zone should be correlated with the speed of the particle front. A comparison of Figure 6A with Figure 6B leads to the conclusion that the correlation exists qualitatively, except for the fact that the front of 200-1 + 33% Tex is as fast as that of 200-1 + 10% Tex, whereas it should have been slower. This can be attributed to the fact that, for 200-1 + 33% Tex, at the latest drying stages, the particle front becomes blurred and ill-defined, leading to a large uncertainty on the front position and, thus, on the width of the blue zone.

It is also important to stress here that the speeds of the particle front correlate with the global drying rates. For 0, 6, and 10% Tex, it was shown above that the skin formation was not observed. For 33% Tex, a skin formed but only late in the

drying process when it was already apparent that this latex dried at a significantly slower pace than the previous ones (see Figure 1B). Thus, it is tempting to state that slowing down in our systems can be attributed, not to the skin formation, but to slowing down of the horizontal fronts because of particle deformation in the wet gel area. In a sense, it may seem paradoxical that slowing down of the particle front with the consequence of a slow decrease in the size of the fluid zone, which is supposed to be the zone that evaporates water at the highest rate, decreases the global drying rate. In fact, the measured global drying rate forces us to consider all evaporating zones of the film. In our systems without skin formation, the slowing down of the global drying rate is actually attributed to the areas behind the first drying front where water evaporation is hindered.

In general, under given external conditions, the global rate of drying depends on the area of the surface from where water evaporates and its evolution with time, taking into account a local and time-dependent mass transfer coefficient representing the difficulty for a water molecule to reach air starting from inside the deposited latex. Knowing the mass transfer coefficients under different situations (skins of different thicknesses and permeabilities, wet gels with more or less deformed particles, and transparent zones still containing water) together with water distributions in the system could allow one to calculate global drying rates. Such an approach might be accessible to simulation.

*Comparison of the Experimental Speeds of Drying Fronts with Theoretical Predictions.* RR designed a theoretical model for horizontal fronts propagating through drying latex films.<sup>15,16</sup> This model was experimentally validated by Keddie's team using MRP.<sup>47</sup> A summary of the main features of the model can be found in the Supporting Information. We have compared our experimental results for the positions of the drying fronts

versus time with this model. The drying process was considered only up to the time when close packing was attained in the entire film. By plotting the experimental data, as in ref 16, we considered average positions obtained by equating the areas of the fluid and wet-gel domains to disks. The front position and time were scaled using the experimental values of the evaporation rate and the initial film height and by assuming a surface tension of water of 73 mN/m and a viscosity of the dispersion of 1 Pa s (again as in ref 16). With these values, the capillary length in our systems is approximately 2.5 cm.

To calculate the theoretical front positions, the equations of the model were solved with a computer program using the finite difference method. For this, the latex film was divided into 100 spatial steps and the time step was chosen to ensure the stability of the integration method. It was assumed that the film had an initial height  $H_0$  with a rounded edge (a piece of an ellipse) extending up to  $\bar{x} = 1$  ( $\bar{x} = 0$  corresponds to the film edge) and that a small gel region of size  $\bar{x}_{\text{gel}} = 0.001$  was formed initially at the film edge. Different edge shapes were tried and the same behavior as in refs 15 and 16 was observed: shallower edges (equivalent to lower contact angles) increased the velocity of the particle front. Ignoring the exact contact angle in our systems but considering that the latex rather wets well the hydrophilic glass surface a low value was chosen. Moreover, we estimated that  $\phi_{\text{max}} = 0.69$  based on the image analysis of particle packing in cryo-SEM images (a similar choice was made in ref 47). We assumed nondeformable particles while simulating the system without a coalescing agent. According to our experimental conditions and assuming  $\mu = 1$  mPa s, we should get a maximum value for the reduced capillary pressure,  $\bar{p} \sim 27$ . However, for such a value, no water front appeared. Instead, a lower value of  $\bar{p} = 17$  was chosen, so that the water front appeared approximately at the same time as in the experiment. We assumed deformable particles while simulating the systems with a plasticizer. In this case,  $\bar{\lambda}$  values based on DMA results were taken (Table 3), that is,  $\bar{\lambda} = 7$  for the latex with 6% Tex, and  $\bar{\lambda} = 0.2$  for the latex with 10% Tex.

The results of the comparison are shown in Figure 7. It should be noted that for 200-1 and 200-1 + 6% Tex the final time approximately matches that predicted by theory ( $\sim 0.58$ ), whereas it is significantly longer for 200-1 + 10% Tex because of the longer falling rate period in this sample. Although general shapes and behaviors roughly agree, the fit is far from good. In particular, the experimental fronts seem to move at a slower pace than predicted. There are several possible sources of discrepancy between theory and experiment. One could be the limited size of our samples and their geometry, which differ significantly from that of the semi-infinite film described in the model. Another source of discrepancy is the fact that  $Pe > 1$  in our systems; thus, the vertical particle distribution is not homogeneous, whereas the RR model assumes  $Pe = 0$ . It should also be noted that in the model the velocities of the fronts are sensitive to the shape of the initial height profile; however, this shape is not known precisely in our experiments. As mentioned before, the maximum capillary pressure we used is lower than that calculated from experimental data. Previous studies have already pointed out the difficulty of precisely determining the experimental value of the capillary pressure.<sup>47</sup> In addition, the cryo-SEM images suggest that the particles are in fact not completely nondeformable. In Figure 7, for 0 and 6% Tex, the optical clarity fronts appear at approximately the same time as found experimentally, validating the values taken for  $\bar{\lambda}$ . For 10% Tex, the discrepancy is large, suggesting that the particles are

not as soft as expected, in other words, that the value of  $\bar{\lambda}$  is underestimated.

One could argue that the level of agreement between theory and experiment is sensitive to the value taken for the low shear viscosity of the dispersion. A lower viscosity will result in a larger capillary length; thus, the shift of the front line will be toward shorter adimensional distances, that is, the level of agreement between the experiment and theory will be worse. To improve the agreement, we should instead increase the viscosity. As pointed out in ref 16, the value that was chosen (1 Pa s) is somewhat arbitrary. It seemed unrealistic to us to go above 1 Pa s, at least in the first stages of drying. As drying proceeds, the viscosity of the dispersion increases. To give better agreement, the model needs to be improved in the future to include a volume-fraction-dependent viscosity. One could also argue that optical clarity could occur at volume fractions  $< 1$ , and, again, this will alter the numerical predictions. Indeed, if the volume fraction is lowered, the theoretical curves for 6 and 10% Tex are shifted downward, improving the agreement. However, the value of volume fraction corresponding to optical clarity cannot be pushed too low. We observed that for a value of 0.95 the improvement was negligible.

It appears that the model of speeds of drying fronts, in spite of its high degree of sophistication, is still based on assumptions that conduct it rather far from reality.

## CONCLUSIONS

To manipulate the global drying rate of a colloid, obviously, the most efficient way is to adjust the external parameters: temperature, humidity, and air flux. However, this is not always possible, for example for road or building paints. Under the given external conditions, the drying rate depends on a complex interplay between heterogeneities developed in various directions (top-down and edge-in drying<sup>34</sup>). These phenomena of heterogeneous drying depend on the nature and properties of the colloid, essentially the rate at which particles can deform under various possible deformation-driving forces.

We will now summarize the main outcomes of our study. When the particles are mostly rigid at the drying temperature, the latex almost dries like free water, as if particles were absent. It was known before that the influence of rigid particles is small, but the extent of the analogy with free water observed in our systems was a surprise. When particles become progressively softer, as expected, drying slows down. Obviously, there is a correlation between this slowing down and particle deformation. To gain information on the evolution of the deformation mechanisms when particle softness increases, the RR model was applied, considering that it was validated enough by experimental studies (although some disagreements can be found in the literature<sup>25</sup>). This is assumed to be a rather sophisticated analysis of polymer viscoelastic properties, performed thanks to an original piezoelectric rheometer. As expected, the RR  $\bar{\lambda}$  (drying rate over particle deformation rate) decreases when particles become softer. The corresponding deformation mechanisms could be inferred using the RR deformation map. With the techniques available in our environment, it was not easy to address the question of skin formation. A combination of simulation and macroscopic testing of the surface characteristics of the latex during drying (needle pick test) led us to the conclusion that significant skinning occurs only for our softer system, late in the drying process. With this, it was demonstrated that slowing down of drying is not always due to skin formation. Afterwards, a study

of horizontal drying fronts was undertaken. The speeds of the horizontal drying fronts increase with time upon drying and decrease when particles become softer, in conjunction with decreasing global drying rates. Interpretations of front speeds in terms of capillary flux, hindered by the porosity and tortuosity of the concentrated zone on the edge side of the drying system (wet gel), found in the literature are qualitatively validated by our work. To be more quantitative, our experimental results were confronted by theoretical calculations based on the RR model. Although they are in general agreement as far as curve shapes are concerned, the calculations do not really fit the experimental points. This calls for model refinements based on less-severe assumptions.

What are the ways of improving these kinds of drying studies? Improvement in the existing experimental techniques in terms of resolution and response time is an always an ongoing option. It might also be possible to design new methods. Being able to assess the local drying rates (in the fluid, in the wet gel, and in the transparent zones) at all times during drying would lead to a highly valuable piece of information. An idea that could be tested would be to observe the drying latex with an IR camera and relate the local temperature fluctuations to local drying rates. This requires a fine knowledge of the thermal properties of the materials (heat capacities, thermal conductivities and diffusivities, and heat transfer coefficients) and, probably, a highly complex modeling of heat exchanges. Moreover, besides experiments, modeling and simulation are promising approaches. Work in simulation is in progress by our research group.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b03009.

Scheme of a drying latex, decrease of Debye length during drying, and horizontal drying front comparison with RR model (PDF)

Videos of the drying of the unplasticized and plasticized latexes (AVI, AVI)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: yves.holl@unistra.fr. Phone: +333 88 41 41 16.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge helpful discussions with Dr. L. Ruhaut, F. Pagnac, and J.L. Vincent (SAR Company). Many thanks to Dr. M. Schmutz for the cryo-SEM images and J. Iss for technical assistance (computer interfacing). Financial support for the PhD work of one of us (V.D.) by the French Company "Société d'Applications Routières" (SAR) is gratefully acknowledged.

## ■ REFERENCES

- (1) Gundabala, V. R.; Zimmerman, W. B.; Routh, A. F. A Model for Surfactant Distribution in Latex Coatings. *Langmuir* **2004**, *20*, 8721–8727.
- (2) Wagner, H.; Fischer, G. Filmbildung und Emulsionen. *Kolloid-Z.* **1936**, *77*, 12–20.
- (3) Dosho, S.; Ise, N.; Ito, K.; Iwai, S.; Kitano, H.; Matsuoka, H.; Nakamura, H.; Okumura, H.; Ono, T.; Sogami, I. S.; et al. Recent Study of Polymer Latex Dispersions. *Langmuir* **1993**, *9*, 394–411.
- (4) Sosnowski, S.; Li, L.; Winnik, M. A.; Clubb, B.; Shivers, R. R. Morphology of Melt-Pressed Latex Films Examined by Scanning and Freeze-Fracture Electron Microscopy. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 2499–2508.
- (5) Joanicot, M.; Wong, K.; Richard, J.; Maquet, J.; Cabane, B. Ripening of Cellular Latex Films. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3168–3175.
- (6) Keddie, J. L. Film Formation of Latex. *Mater. Sci. Eng., R* **1997**, *21*, 101–170.
- (7) Keddie, J.; Routh, A. *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2010.
- (8) Carter, F. T.; Kowalczyk, R. M.; Millichamp, I.; Chainey, M.; Keddie, J. L. Correlating Particle Deformation with Water Concentration Profiles During Latex Film Formation: Reasons that Softer Latex Films Take Longer to Dry. *Langmuir* **2014**, *30*, 9672–9681.
- (9) Pohl, K.; Adams, J.; Johannsmann, D. Correlation Between Particle Deformation Kinetics and Polymer Interdiffusion Kinetics in Drying Latex Films. *Langmuir* **2013**, *29*, 11317–11321.
- (10) Erbil, H. Y. Evaporation of Pure Liquid Sessile and Spherical Suspended Drops: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *170*, 67–86.
- (11) Routh, A. F. Drying of Thin Colloidal Films. *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 046603.
- (12) Thiele, U. Patterned Deposition at Moving Contact Lines. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *206*, 399–413.
- (13) Kovalchuk, N. M.; Trybala, A.; Starov, V. M. Evaporation of Sessile Droplets. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2014**, *19*, 336–342.
- (14) Routh, A. F.; Russel, W. B. A Process Model for Latex Film Formation: Limiting Regimes for Individual Driving Forces. *Langmuir* **1999**, *15*, 7762–7773.
- (15) Routh, A. F.; Russel, W. B. Horizontal Drying Fronts During Solvent Evaporation from Latex Films. *AIChE J.* **1998**, *44*, 2088–2098.
- (16) Routh, A. F.; El-Aasser, M. S.; Tang, J.; Russel, W. Process Model for Latex Film Formation: Optical Clarity Fronts. *J. Coat. Technol.* **2001**, *73*, 41–48.
- (17) Divry, V. Formation Mechanisms and Structure/Property Relationships in Fast Drying Latex Films. Ph.D. Thesis, University of Strasbourg, France, 2016.
- (18) Belaroui, F.; Hirn, M. P.; Grohens, Y.; Marie, P.; Holl, Y. Distribution of Water-Soluble and Surface-Active Low-Molecular-Weight Species in Acrylic Latex Films. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 336–348.
- (19) Toussaint, A.; De Wilde, M.; Molenaar, F.; Mulvihill, J. Calculation of Tg and MFFT Depression Due to Added Coalescing Agents. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *30*, 179–184.
- (20) Collin, D.; Covis, R.; Allix, F.; Jamart-Grégoire, B.; Martinoty, P. Jamming Transition in Solutions Containing Organelator Molecules of Amino-Acid Type: Rheological and Calorimetry Experiments. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2947–2958.
- (21) Croll, S. G. Drying of Latex Paint. *J. Coat. Technol.* **1986**, *58*, 41–49.
- (22) Croll, S. G. Heat and Mass Transfer in Latex Paints During Drying. *J. Coat. Technol.* **1987**, *59*, 81–92.
- (23) Narita, T.; Hébraud, P.; Lequeux, F. Effects of the Rate of Evaporation and Film Thickness on Nonuniform Drying of Film-Forming Concentrated Colloidal Suspensions. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2005**, *17*, 69–76.
- (24) Routh, A. F.; Russel, W. B. Deformation Mechanisms During Latex Film Formation: Experimental Evidence. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4302–4308.
- (25) Simon, F.; Kunkel, S.; Oehler, H.; Lellinger, D.; Spahn, P.; Alig, I. Investigation of Deformation Mechanisms During Latex Film Formation by Combination of Unilateral NMR and Near Infrared Measurements. *Prog. Org. Coat.* **2011**, *70*, 230–239.

- (26) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons: New York, 1980.
- (27) Toussaint, A.; De Wilde, M. A Comprehensive Model of Sintering and Coalescence of Unpigmented Latexes. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *30*, 113–126.
- (28) Baumgaertel, M.; Winter, H. H. Interrelation Between Continuous and Discrete Relaxation Time Spectra. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1992**, *44*, 15–36.
- (29) Winter, H. H. Analysis of Dynamic Mechanical Data: Inversion into a Relaxation Time Spectrum and Consistency Check. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **1997**, *68*, 225–239.
- (30) Keddie, J. L.; Meredith, P.; Jones, R. A. L.; Donald, A. M. Kinetics of Film Formation in Acrylic Latices Studied with Multiple-Angle-of-Incidence Ellipsometry and Environmental SEM. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2673–2682.
- (31) Lin, F.; Meier, D. J. A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 1. A Comparison of Wet and Dry Conditions. *Langmuir* **1995**, *11*, 2726–2733.
- (32) Lin, F.; Meier, D. J. A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 2. Film Formation vs Rheological Properties: Theory and Experiment. *Langmuir* **1996**, *12*, 2774–2780.
- (33) Ge, H.; Zhao, C. L.; Porzio, S.; Zhuo, L.; Davis, H. T.; Scriven, L. E. Fracture Behavior of Colloidal Polymer Particles in Fast-Frozen Suspensions Viewed by Cryo-SEM. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5531–5539.
- (34) König, A. M.; Weerakkody, T. G.; Keddie, J. L.; Johannsmann, D. Heterogeneous Drying of Colloidal Polymer Films: Dependence on Added Salt. *Langmuir* **2008**, *24*, 7580–7589.
- (35) Sheetz, D. P. Formation of Films by Drying of Latex. *J. Appl. Polym. Sci.* **1965**, *9*, 3759–3773.
- (36) Mallégol, J.; Bennett, G.; Dupont, O.; McDonald, P. J.; Keddie, J. L. Skin Development During the Film Formation of Waterborne Acrylic Pressure Sensitive Adhesives Containing Tackifying Resin. *J. Adhes.* **2006**, *82*, 217–238.
- (37) Erkselius, S.; Wadsö, L.; Karlsson, O. J. Drying Rate Variations of Latex Dispersions Due to Salt Induced Skin Formation. *J. Colloid Interf. Sci.* **2008**, *317*, 83–95.
- (38) Gonzalez, E.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J.; Keddie, J. L. Use of a Routh–Russel Deformation Map to Achieve Film Formation of a Latex with a High Glass Transition Temperature. *Langmuir* **2013**, *29*, 2044–2053.
- (39) Ma, Y.; Davis, H. T.; Scriven, L. E. Microstructure Development in Drying Latex Coatings. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *52*, 46–62.
- (40) Dingenouts, N.; Ballauff, M. First Stage of Film Formation by Latexes Investigated by Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir* **1999**, *15*, 3283–3288.
- (41) Glover, P. M.; Aptaker, P. S.; Bowler, J. R.; Ciampi, E.; McDonald, P. J. A Novel High-Gradient Permanent Magnet for the Profiling of Planar Films and Coatings. *J. Magn. Reson.* **1999**, *139*, 90–97.
- (42) Liao, Q.; Chen, L.; Qu, X.; Jin, X. Brownian Dynamics Simulation of Film Formation of Mixed Polymer Latex in the Water Evaporation Stage. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 84–94.
- (43) Reyes, Y.; Duda, Y. Modeling of Drying in Films of Colloidal Particles. *Langmuir* **2005**, *21*, 7057–7060.
- (44) Gromer, A.; Nassar, M.; Thalmann, F.; Hébraud, P.; Holl, Y. Simulation of Latex Film Formation Using a Cell Model in Real Space: Vertical Drying. *Langmuir* **2015**, *31*, 10983–10994.
- (45) Hwa, J. C. H. Mechanism of Film Formation from Lattices. Phenomenon of Flocculation. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1964**, *2*, 785–796.
- (46) Schroeder, W. F.; Liu, Y.; Tomba, J. P.; Soleimani, M.; Lau, W.; Winnik, M. W. Effect of a Coalescing Aid on the Earliest Stages of Polymer Diffusion in Poly(Butyl Acrylate-Co-Methyl Methacrylate) Latex Films. *Polymer* **2011**, *52*, 3984–3993.
- (47) Salamanca, J. M.; Ciampi, E.; Faux, D. A.; Glover, P. M.; McDonald, P. J.; Routh, A. F.; Peters, A. C. I. A.; Satguru, R.; Keddie, J. L. Lateral Drying in Thick Films of Waterborne Colloidal Particles. *Langmuir* **2001**, *17*, 3202–3207.
- (48) Luo, H.; Scriven, L. E.; Francis, L. F. Cryo-SEM Studies of Latex/Ceramic Nanoparticle Coating Microstructure Development. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 500–509.

# CONCLUSION GENERALE





## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse était de développer une simulation pouvant prédire le mouvement et la distribution des particules durant le séchage, ceci dans le but d'apporter une meilleure compréhension au séchage des dispersions colloïdales.

Une étude bibliographique a permis, dans un premier temps, de désigner les différents paramètres qui affectent le séchage des dispersions notamment l'évaporation et la migration des molécules d'eau dans l'air près de la surface du film. Cette étude portait aussi sur les différents types de séchage : homogène ou hétérogène. Une grande place dans la littérature est consacrée au séchage hétérogène. On y discute de trois types de séchage hétérogène : mixte, vertical et horizontal. L'étude de ce phénomène dans chaque cas a besoin de prendre en considération ses propres approximations expérimentales et théoriques.

La participation à un article scientifique traitant, par simulation, la distribution des particules de polymères durant le séchage, vu dans la direction verticale, constituait mon premier investissement dans cette thèse. Ma contribution a surtout été le développement de la simulation en tenant compte de la diffusion de particules chargées. Pour prendre en considération la concentration élevée des dispersions, en cours de séchage, nous avons utilisé un coefficient de diffusion collectif fonction de l'entropie du système et des interactions électrostatiques entre les particules. Les résultats montrent une distribution uniforme des particules diminuant la vitesse d'avancement du front des particules. Notre simulation suggère, par considération des particules chargées, qu'un état intermédiaire existe entre le liquide et le gel dans lequel les particules semblent former un cristal.

Dans le même contexte, j'ai étudié le système expérimental utilisé (latex) par microscopie électronique MEB. L'objectif était de visualiser l'aspect du front des particules durant le séchage et d'accéder aux paramètres nécessaires à notre simulation. Pour cela, après congélation de l'échantillon, plusieurs images ont été prises dans les directions x, y et z de l'échantillon et pour différents temps de séchage. Les résultats fournissaient des informations importantes concernant la fraction volumique des particules dans la partie gel du film, la taille des particules et la déformation de ces dernières. Par contre, trouver des belles images dans la partie liquide du film était beaucoup compliqué à cause de la cristallisation de l'eau à cet endroit.

En réponse à la question générale de cette thèse, j'ai pu développer une simulation qui traite la problématique du séchage horizontal. En effet, l'idée de départ était de trouver un modèle théorique assez solide qui simule la réalité du séchage.

Pour cela, on s'est appuyé sur un modèle théorique unidirectionnel, proposé en 1998 par Routh et Russel qui, moyennant l'approximation de lubrification, permet de prédire la distribution des particules et la position des fronts des séchages. Ceci repose sur le fait que le faible volume du fluide dans les extrémités du film sèche plus vite que le centre où le volume est plus important, par suite une zone gel est créée. Suite à l'évaporation continue au-dessus de la surface gel, l'eau à l'interface liquide/gel est absorbée vers le gel. Cette absorption est liée à la loi de Darcy où un gradient de pression est considéré dans la zone gel.

D'un autre côté, le gradient de la pression de Laplace crée un flux d'eau dans la partie fluide du film où les particules sont aussi entraîner vers la zone gel. L'accumulation des particules sur l'interface liquide/gel fait avancer un front nommé front de particules du bord vers le centre.

Grace à une simple simulation basée sur l'approche de l'automate cellulaire, j'ai pu retrouver les résultats du modèle théorique.

Dans cette thèse, le profil du film dans la partie liquide, i.e. le gradient de la pression, était mis en question. Pour cela, j'ai réalisé plusieurs expériences permettant de visualiser les profils réels des dispersions. Nos résultats ont montré que la pression existant dans le fluide est la somme de la pression de Laplace et de la pression hydrostatique.

La deuxième étape dans ce travail a été d'incruster ce résultat dans le modèle. Une simulation a été alors développée en se basant sur le modèle modifié. Les résultats montrent que les fronts des particules avancent moins vite avec la considération de l'hydrostatique et par suite conviennent mieux aux données expérimentales.

Dans leur modèle, Routh et Russel suggèrent que, avec l'approximation de lubrification, toute diffusion de particules est négligeable. Nous avons pu montrer que la prise en compte des particules chargées pouvaient augmenter l'effet de la diffusion. Ce nouveau complément a été introduit dans notre modèle. Les fronts des particules présentent à nouveau un ralentissement par rapport au modèle précédent.

L'humidité relative, la taille de particules et la force ionique jouent un rôle crucial durant le séchage. Pour cela une étude sur ces facteurs a été réalisée. Le but de cette étude était de favoriser la diffusion des particules et pouvoir comparer avec les résultats théoriques. Plusieurs problèmes ont été rencontrés lors de cette étude tels que l'insuffisance de contraste pour certains échantillons ce qui augmente la marge d'erreur. Les résultats ne montrent pas une différence importante concernant la vitesse des fronts des particules.

Le phénomène curieux de la vitesse des fronts différente selon les directions  $x$  et  $y$  a été étudié dans cette thèse par voie expérimentale. Dans ce contexte, on a suivi le séchage de différents échantillons de formes géométriques circulaire, carrée et rectangulaire. Les résultats montrent que cette différence de vitesse selon la direction est due à « l'effet de coin ». En effet, en raisonnant justement sur la surface, les coins sèchent plus vite que les autres endroits parce que l'évaporation latérale est présente dans les deux directions  $x$  et  $y$ .

Pour valider cette hypothèse, on a pu développer une simulation du séchage en 2D. Dans cette simulation les équations ont été résolues pour des domaines carrés et rectangulaires en utilisant des méthodes de différences finies.

Concernant les perspectives de ce travail, certaines ont été évoquées dans les conclusions des chapitres 3 et 4. Elles ont trait à divers perfectionnements nécessaires. Rappelons, pour la partie 1D (Chapitre 3), la validation expérimentale de l'effet de la diffusion grâce à des films moins épais et le problème de la forme du dépôt sec qui nécessite la prise en compte de phénomènes physiques supplémentaires au voisinage du front. Pour la partie 2D (Chapitre 4), les caractéristiques précises des contours de la zone fluide et de leurs déplacements dans le temps sont insuffisamment comprises et requièrent également l'introduction de nouvelles équations pour décrire l'avancement des fronts dans différentes directions.

Une perspective commune aux approches 1D et 2D est de les étendre à des particules déformables et à des processus de séchage plus avancés, jusqu'au film totalement sec. A cela s'ajoute le problème très intéressant de la distribution d'additifs, tensioactifs ou non, de faibles

ou de fortes masses molaires, solubles exclusivement dans une des phases (aqueuse ou organique) ou dans les deux avec des coefficients de partages divers. Comme cela a déjà été mentionné, l'outillage conceptuel et numérique correspondant a été mis au point dans la direction verticale avant le début de cette thèse et devrait pouvoir être adapté à la direction horizontale assez facilement.

Il a été souligné que le transport de matière dans la direction horizontale était plus complexe que dans la direction verticale. Une étape logique avant la simulation 3D, objectif ultime de notre recherche, est un travail en 2D, non plus dans le plan du film ( $x, y$ ) comme dans le chapitre 4 mais dans les plans perpendiculaires à la surface, ( $x, z$ ) et ( $y, z$ ). Des efforts ont été entrepris dans ce sens, mais insuffisamment aboutis pour être présentés.

Nous sommes conscients que nos approches expérimentales sont à perfectionner. Baser les validations de nos simulations sur la vitesse des fronts de séchage est à la fois trop imprécis et insuffisant. L'idéal serait de connaître à tout moment et en chaque endroit du film la concentration en particules (et en autres composants du colloïde), avec les meilleures résolutions spatiale et temporelle possibles. Nos tentatives mentionnées plus haut en microscopie électronique à balayage ont échoué car nous n'avons pas réussi, pour le moment, à éviter la cristallisation de l'eau sur des films d'épaisseur suffisante. Il resterait à essayer les additifs qui contrarient la cristallisation mais cela introduirait artificiellement un constituant supplémentaire susceptible de modifier le séchage. Une autre voie envisagée est la microtomographie X haute résolution sur synchrotron dont le principe est très similaire à celui du scanner médical, mais dans l'instrument auquel nous avons accès (ligne PSICHÉ à SOLEIL, Saclay) la résolution spatiale est submicronique (environ 300 nm). Une image 3D complète, forme externe et microstructure interne, de l'échantillon peut être réalisée en 4-6 min, ce qui fixe la résolution temporelle. Pour des systèmes qui sèchent sur des temps de l'ordre de l'heure, (les conditions de séchage sont naturellement contrôlables) cela est largement suffisant. Là encore, des essais préliminaires ont été réalisés, mettant en évidence des difficultés liées à l'échauffement de l'échantillon sous le faisceau et au faible contraste entre l'eau et la particule lorsqu'il s'agit d'un polymère. L'approche est toutefois très prometteuse et sera poursuivie.

Nos premiers résultats de profilométrie optique avec un appareil de première génération se sont révélés très utiles. Il est en effet très important de connaître le profil initial du film (notamment l'angle de contact, particulièrement dans les angles en cas de dépôt rectangulaire par exemple) et son évolution au cours du séchage, avec une attention particulière au niveau de l'interface gel / fluide (le front de séchage). Cette technique sera réutilisée intensivement avec une instrumentation perfectionnée dans une équipe spécialisée du campus de Cronenbourg à Strasbourg (ICube, CNRS, Pr Paul Montgomery). Elle s'appelle "Coherence Scanning Interferometry" (CSI) et utilise les interférences en lumière blanche, des optiques spéciales et le traitement d'image pour accéder à des profils en trois dimensions et à la rugosité de matériaux de natures diverses. La résolution en  $z$  est de l'ordre du nanomètre et le temps d'acquisition varie entre quelques secondes et quelques minutes. Il est également possible de mesurer la porosité du dépôt sec via l'indice de réfraction effectif dans le visible.

A ce stade, nos simulations n'ont concerné que le transport de matière. Le caractère endothermique du séchage imposerait de prendre en compte également d'éventuels effets thermiques. Des mesures fines de la variation de température par caméra infrarouge permettrait peut-être d'accéder à des vitesses locales d'évaporation, par exemple au bord, au-dessus du gel

humide et au-dessus de la zone fluide, une information du plus grand intérêt dans le séchage des fluides complexes. Si l'instrumentation de niveau suffisant existe, cela suppose aussi une manipulation sophistiquée des équations de la thermique et la connaissance des variations temporelles des caractéristiques thermiques du/des matériaux concernés, peut être hors de portée de l'objectif affiché. Néanmoins, la tentative mériterait d'être faite.

De la même manière, le séchage induit des contraintes dans le film, dont le traitement théorique aussi bien que la mesure précise restent à perfectionner, en particulier à l'interface film – substrat. Notre projet est d'adapter à notre situation la technique TFM (Traction Force Microscopie) utilisée en biophysique pour mesurer les forces exercées sur un substrat par des cellules. Le principe est de déposer le film sur un substrat déformable (PDMS réticulé) dont les paramètres élastiques sont connus et contenant des particules de taille microniques dont on peut repérer les déplacements (elles sont généralement fluorescentes). Les contraintes dans le film déforment le substrat, ce qui déplace les marqueurs contenus dans l'élastomère. On en déduit le champ de contrainte en 2D à l'interface film / substrat et son évolution dans le temps.

Le perfectionnement de la simulation, couplé à des expériences spécialement conçues pour la validation, devrait ultimement nous conduire à un outil perfectionné, en 3D, capable de prendre en compte l'essentiel des phénomènes physiques liés au séchage, pour des colloïdes complexes à multiples constituants, analogues aux systèmes réels formulés pour des applications diverses.