



Nouvelles fonctionnalités de copolymères en brosse dans les suspensions minérales concentrées

Charlotte Pellet

► To cite this version:

Charlotte Pellet. Nouvelles fonctionnalités de copolymères en brosse dans les suspensions minérales concentrées. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066699 . tel-01627563

HAL Id: tel-01627563

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01627563>

Submitted on 2 Nov 2017

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

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



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Physique de la Matière Molle
(ED 397 - Physique et Chimie des Matériaux)

Présentée par

Mme Charlotte PELLET

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Nouvelles fonctionnalités de copolymères en brosse dans les suspensions minérales concentrées

soutenance publique prévue le 30 octobre 2015 devant le jury composé de :

M.	Laurent LIMAT	Rapporteur
M.	Jean-Baptiste SALMON	Rapporteur
Mme	Françoise BROCHARD-WYART	Examinatrice
M.	Jan VERMANT	Examineur
M.	Benoît MAGNY	Invité
M.	Jean-Marc SUAU	Responsable Industriel
M.	Michel CLOITRE	Directeur de thèse



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Physique de la Matière Molle
(ED 397 - Physique et Chimie des Matériaux)

Thèse CIFRE réalisée au sein du Laboratoire Matière Molle et Chimie (MMC), CNRS - UMR 7167, ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, en collaboration avec l'entreprise Coatex, 35, rue Ampère, 69730 Genay.

Présentée par

Mme Charlotte PELLET

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Nouvelles fonctionnalités de copolymères en brosse dans les suspensions minérales concentrées

soutenance publique prévue le 30 octobre 2015 devant le jury composé de :

M.	Laurent LIMAT	Rapporteur
M.	Jean-Baptiste SALMON	Rapporteur
Mme	Françoise BROCHARD-WYART	Examinatrice
M.	Jan VERMANT	Examineur
M.	Benoît MAGNY	Invité
M.	Jean-Marc SUAU	Responsable Industriel
M.	Michel CLOITRE	Directeur de thèse

Table des matières

Introduction	5
I Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale	9
I.1 Polymères en brosse : bibliographie	10
I.2 Présentation des polymères en brosse étudiés	15
I.3 Organisation mésoscopique	18
I.4 Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière .	19
I.5 Propriétés rhéologiques des solutions de polymères en brosse	30
I.6 Propriétés interfaciales des polymères en brosse	33
I.7 Conclusion	38
II Suspensions minérales pour le couchage du papier	41
II.1 Présentation des suspensions de couchage utilisées	42
II.2 Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse	45
II.3 Rhéologie des suspensions de couchage	55
II.4 Conclusion	66
III Etude expérimentale de la rétention d'eau	69
III.1 Caractérisation de la rétention d'eau par un test industriel normalisé	70
III.2 Matériel et méthodes développées	72
III.3 Résultats expérimentaux	77
III.4 Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium . .	84
III.5 Conclusion	95
IV Séchage de gouttes de suspensions colloïdales : une revue	97
IV.1 Évaporation d'une goutte posée sur un substrat	98
IV.2 Formation d'anneaux de café	102
IV.3 Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes intrinsèques	105
IV.4 Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes extrinsèques	111
IV.5 Autres motifs de séchage de gouttes	124
IV.6 Exploiter ou supprimer le motif anneau de café pour des applications contrôlées	130

Table des matières

V Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage	137
V.1 Matériel et méthodes	138
V.2 Défauts de séchage dans les suspensions colloïdales de carbonate de calcium .	142
V.3 Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse	145
V.4 Rôle du polymère en brosse	156
V.5 Mécanisme d'inhibition de l'effet anneau de café par les polymères en brosse .	163
V.6 Conclusion	177
VI Extension à un fluide biologique : le sang	179
VI.1 Introduction	179
VI.2 Matériel et méthodes développées	186
VI.3 Biocompatibilité du polymère en brosse P1-7	190
VI.4 Séchage de gouttes de sang	191
VI.5 Action anticoagulante des polymères en brosse	200
VI.6 Conclusion et perspectives	201
Conclusion générale	205
A Détails et analyses supplémentaires en DLS	209
B Théorie de la goutte pendante	211
C Décomposition temporelle du séchage de gouttes en microscopie à fluorescence	213
Bibliographie	227

Introduction

Les polymères à structure dite « en brosse » sont des macromolécules qui comprennent un squelette linéaire auquel sont attachées des chaînes latérales densément greffées. La conformation et les propriétés physiques de cette classe de polymères sont contrôlées par la répulsion stérique entre chaînes latérales. Les polymères en brosse peuvent être flexibles ou rigides en fonction de la densité de greffage et de la longueur des chaînes latérales. Cette famille de polymères est représentée dans la nature, notamment par le groupe de biomolécules formé par les protéoglycanes [1]. Ce sont des macromolécules polyélectrolytes en brosse, dont le squelette est constitué de protéines et les chaînes latérales de polysaccharides. Les protéoglycanes sont rencontrés dans différents endroits du corps humain et assurent des fonctions variées. Dans le cartilage par exemple, les protéoglycanes se comportent comme des éponges à eau et contrôlent l'absorption des chocs et les propriétés de lubrification des articulations [2, 3, 4]. Un autre exemple important est le rôle joué par ces polymères dans la clairance mucociliaire des poumons [5, 6]. Cette action combinée du mucus et des cils, qui vise à éliminer les particules étrangères, est cruciale pour la fonction respiratoire du poumon et la défense de l'organisme ; elle est principalement contrôlée par les propriétés viscoélastiques du mucus, composé de différents types de glycoprotéines et protéoglycanes. Les propriétés fonctionnelles des protéoglycanes sont souvent interprétées comme une conséquence de leur structure en brosse, qui assure un empilement dense des groupes fonctionnels le long du squelette.

Les polymères en brosse biologiques ont inspiré la synthèse de polymères à architectures comparables [7]. Le principal défi est d'obtenir des densités de greffage assez importantes pour conférer aux polymères les propriétés typiques des brosses moléculaires. Les techniques de synthèse associées sont souvent très pointues et difficiles à mettre en œuvre à une échelle plus grande que celle du laboratoire. Cependant, il est possible de s'approcher de ces structures en brosse de façon viable industriellement et de tirer profit des propriétés originales apportées par ces architectures. C'est dans cette voie que s'est engagée la société Coatex, partenaire industriel de cette thèse, pour des applications liées à l'industrie papetière.

La maîtrise de la synthèse de polymères en brosse découle historiquement de la production de polymères « en peigne » utilisés comme superplastifiants. Ces polymères sont des polycarboxylates greffés avec des chaînes polyoxyéthylènes, avec une densité de chaînes latérale plus faible que dans une architecture « en brosse » [8]. Ces additifs se sont développés dans les années 1990, dans les domaines de l'industrie du papier et du ciment [9, 10]. Les superplastifiants sont des macromolécules dont la masse molaire est de l'ordre de quelques milliers de

g/mol. Par optimisations successives du mode opératoire, la société Coatex a mis au point un protocole de synthèse de polymères permettant d'augmenter considérablement la masse molaire et la densité de chaînes latérales. Une nouvelle classe de polymères est née, possédant une architecture en brosse et des masses molaires très élevées, jusqu'à des millions de g/mol. Ces polymères exhibent des propriétés inédites et différentes de celles des superplastifiants. C'est cette nouvelle classe de polymères qui fait l'objet de cette thèse.

L'objectif de cette thèse est de comprendre le rôle de ces polymères en brosse lorsqu'ils sont incorporés dans des suspensions de couchage, destinées à l'industrie papetière. Ces suspensions concentrées sont principalement constituées d'eau, de particules de carbonate de calcium, de latex et de ces additifs polymères. Le procédé de couchage consiste à déposer sur une feuille de papier une suspension de couchage qui formera après séchage la couche supérieure du papier. Le revêtement formé doit être le plus blanc, brillant et homogène possible. Durant cette opération, la suspension est soumise à deux phénomènes : l'absorption sur le papier, qui est un substrat poreux, et l'évaporation, due au contact avec l'air. L'utilisation du polymère en brosse permet le contrôle la déshydratation et le séchage de la suspension après étalement, et mène à l'obtention de revêtements d'une qualité optique incomparable. Sur le plan applicatif, les performances d'un additif sont évaluées dans le métier du papetier par les propriétés de rétention d'eau qu'il confère à la suspension. Cette notion de rétention d'eau constitue le point de départ de notre travail.

La première partie de cette thèse se concentre sur la caractérisation des polymères en brosse étudiés et des suspensions de couchage dans lesquelles ils sont incorporés. Le Chapitre I présente une étude détaillée des propriétés physicochimiques, structurales et rhéologiques des polymères en solution. Le Chapitre II montre qu'en association avec les particules colloïdales minérales, les polymères développent des interactions spécifiques. Nous avons croisé des techniques aussi diverses que la diffusion dynamique de la lumière, l'électrophorèse capillaire, et la rhéologie. Nous identifions et interprétons les propriétés spécifiques apportées par l'architecture en brosse, notamment l'insensibilité à l'environnement physicochimique (pH et force ionique).

Une seconde partie de la thèse porte sur la compréhension des propriétés de rétention d'eau du polymère dans les suspensions concentrées. C'est l'objet du Chapitre III. Cette propriété est en relation directe avec les performances applicatives des formulations lorsqu'elles sont mises en contact avec un substrat poreux comme le papier. Nous décrivons une expérience originale adaptée à un rhéomètre commercial qui permet de mesurer la filtration de l'eau à travers les suspensions concentrées en fonction de leur composition. Nous montrons que la rétention d'eau est liée à la réduction de la mobilité de l'eau dans les pores de la suspension à cause de l'hydrophilie des polymères et des interactions spécifiques polymères-particules. Nous proposons des mécanismes physiques pour les phénomènes en jeu.

Dans une troisième partie, nous nous intéressons au séchage des suspensions de carbonate de calcium au contact de l'air. Il est bien connu que le séchage de gouttes de suspensions de particules conduit en général à des motifs hétérogènes dits en « anneaux de café ». Le Chapitre IV présentera une revue détaillée de la littérature à ce sujet. Nous avons découvert que nos

polymères en brosse ont la propriété remarquable de supprimer les défauts de séchage à très faible concentration. Nous exposons dans le Chapitre V une étude expérimentale détaillée où les paramètres moléculaires et physicochimiques sont systématiquement analysés. Le mécanisme d'action des polymères en brosse est nouveau ; il fait intervenir les interactions spécifiques polymères-particules minérales et les propriétés des polymères en brosse aux interfaces. De façon intéressante ce rôle fonctionnel a un caractère générique dans de nombreux systèmes tels que les suspensions de dioxyde de titane. Pour terminer nous proposons une ouverture vers des applications biomédicales. Nous montrons dans le Chapitre VI que nos résultats sur les propriétés d'homogénéisation et de redistribution des particules sont transposables à un milieu biologique comme le sang. Les polymères présentent aussi des fonctions anticoagulantes, ce qui pourra présenter un intérêt dans la prévention et le traitement de pathologies cardiovasculaires.

I Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale

Sommaire

I.1	Polymères en brosse : bibliographie	10
I.1.1	Méthodes de synthèse des polymères en brosse	10
I.1.2	Techniques de caractérisation des polymères en brosse	12
I.1.3	Applications	13
I.2	Présentation des polymères en brosse étudiés	15
I.3	Organisation mésoscopique	18
I.3.1	Propriétés thermiques	18
I.3.2	Observations microscopiques	19
I.4	Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière	19
I.4.1	Dispositif expérimental et protocoles de mesure	19
I.4.2	Préparation des échantillons	20
I.4.3	Principe de la diffusion simple de la lumière	20
I.4.4	Analyse des données	21
I.4.5	Caractérisation par DLS des polymères en brosse individuels, en régime dilué	23
I.4.6	Étude des solutions de polymères en brosse en fonction de la concentration	26
I.5	Propriétés rhéologiques des solutions de polymères en brosse . .	30
I.5.1	Matériel et méthodes	30
I.5.2	Variations de la viscosité en fonction de la concentration : cas du P1-7	31
I.5.3	Cas des autres polymères P1	32
I.6	Propriétés interfaciales des polymères en brosse	33
I.6.1	Méthode de la goutte pendante	33
I.6.2	Cinétiques d'adsorption - désorption	34
I.6.3	Évolution de la tension interfaciale avec la concentration	35
I.6.4	Rôle de l'architecture	36
I.6.5	Influence de la masse molaire et de la nature des chaînes latérales . .	37
I.7	Conclusion	38

Dans ce premier chapitre, nous allons présenter et caractériser les polymères en brosse étudiés au cours de la thèse. Ces polymères sont les acteurs majeurs de notre travail puisque nous cherchons à comprendre leur mode d'action dans les suspensions colloïdales et en particulier les suspensions destinées au couchage du papier. La première étape consiste à caractériser ces polymères via leurs propriétés structurales et physicochimiques. Nous présentons notamment une étude de leur comportement en solution par diffusion de la lumière, puis en rhéologie. Enfin, les propriétés interfaciales de ces polymères de brosse sont présentées.

I.1 Polymères en brosse : bibliographie

I.1.1 Méthodes de synthèse des polymères en brosse

Les différentes topologies de greffage et compositions chimiques des polymères en brosse sont illustrées par la Figure I.1, extraite de la revue [1]. Comme évoqué dans l'Introduction, les

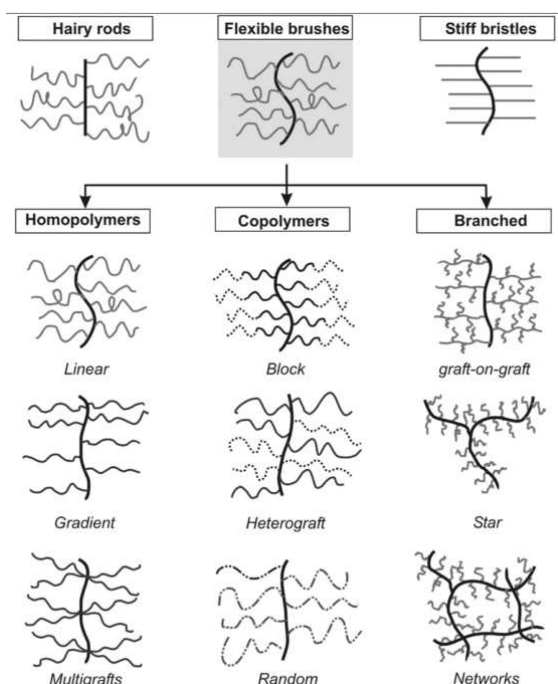


FIGURE I.1 – Différents types de polymères en brosse. Figure extraite de [1].

polymères en brosse d'origine biologique ont inspiré la synthèse de polymères à architectures comparables [1, 7]. Il est essentiel d'obtenir des densités de greffage assez importantes pour parvenir à des propriétés équivalentes de celles des brosses moléculaires. Le contrôle de paramètres structuraux tels que la composition chimique, la densité de greffage, le degré de polymérisation des chaînes pendantes et du squelette est difficile à cause de l'encombrement stérique du squelette, dû à la haute densité de greffage visée. Il existe trois voies de synthèse principales pour préparer de telles macromolécules [1, 11, 12], illustrées sur le Figure I.2 :

- la technique « grafting through » consiste en la polymérisation de macromonomères

[13, 14, 15]. En théorie, elle peut conduire à une situation où chaque unité de répétition du squelette porte une chaîne pendante. L'avantage de cette technique est le bon contrôle de la densité de greffage et de la longueur des chaînes latérales (qui peuvent être caractérisées avant polymérisation). Cependant, le degré de polymérisation du squelette dépend de la nature et de la longueur des macromonomères. De plus, les polymérisations de type « grafting through » sont souvent lentes et à faible taux de conversion, du fait notamment de la gêne stérique au niveau de l'extrémité de la chaîne en croissance.

- la technique « grafting to » repose sur l'addition de chaînes latérales, préparées au préalable, à un squelette. Elle est souvent basée sur l'assemblage supramoléculaire [16], les substitutions nucléophiles [17] ou les réactions de couplage de type « click » [18]. Un avantage de cette technique « grafting onto » est la préparation indépendante des chaînes latérales et du squelette, qui peuvent être synthétisés par des mécanismes spécifiques et bien caractérisés avant le couplage. Cette technique peut donc conduire à des architectures complexes de polymères en brosse. En revanche, la densité de greffage est souvent limitée, à cause de la gêne stérique entre les chaînes latérales.
- la technique « grafting from » est la polymérisation de chaînes latérales à partir d'un squelette macroinitiateur [19, 20, 21]. La croissance progressive des chaînes pendantes permet d'éviter les problèmes stériques rencontrés dans les techniques précédentes. Cette technique permet l'obtention de polymères en brosse à long squelette avec une haute densité de greffage et une distribution de masse molaire étroite. Cependant, la technique « grafting from » offre un moins bon contrôle de la taille des chaînes latérales et de la densité de greffage que la technique « grafting through ».

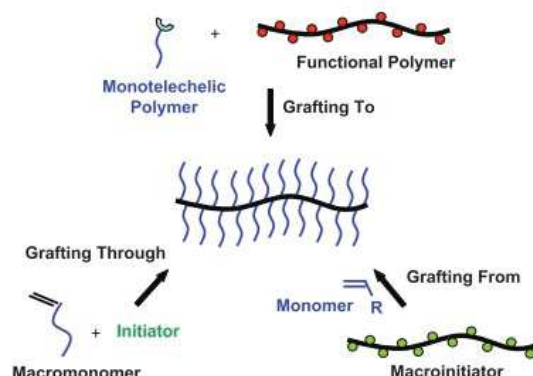


FIGURE I.2 — Trois voies de synthèse principales pour l'obtention de polymères en brosse. D'après [1].

Chaque technique présente des avantages différents du point de vue de la conception des polymères, mais aussi des limitations intrinsèques du point de vue de la synthèse. La combinaison de plusieurs approches peut être une stratégie judicieuse pour obtenir des structures particulières. Pour chaque technique, différents types de polymérisation ont été utilisés dans la littérature [1] : polymérisation anionique, polymérisation radicalaire conventionnelle ou contrôlée, chimie « click », polymérisation en miniémulsion. À l'échelle du laboratoire, et pour

des polymères en brosse de masse molaire modérée (typiquement 10^4 g/mol), les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée donnent les meilleurs résultats en termes de contrôle des propriétés des polymères synthétisés [21, 22].

I.1.2 Techniques de caractérisation des polymères en brosse

Lorsqu'ils sont bien définis et contrôlés, les polymères en brosse sont des systèmes de choix pour les études expérimentales des propriétés de polymères. De grande taille et de formes bien définies, leur caractérisation à l'échelle moléculaire est souvent possible, par visualisation en microscopie à force atomique (AFM), par exemple. Ceci ouvre des opportunités pour l'observation de molécules uniques, que l'on s'intéresse à leur conformation [23, 24], leurs propriétés dynamiques, leur éventuel assemblage dans des phases ordonnées ou encore leurs réactions sur des surfaces [25, 26]. Ainsi, la visualisation directe de polymères peut être un outil puissant pour la détermination de la masse molaire, de la taille et de la conformation [27]. Elle donne accès aux dimensions moléculaires, ce qui est intéressant en particulier pour les objets de grande masse molaire ($M_w > 10^7$ g/mol) difficiles à étudier avec les techniques classiques de caractérisation, telles la chromatographie d'exclusion stérique (GPC), la diffusion de lumière, et la viscosimétrie [1].

La conformation des polymères en brosse résulte d'une compétition de forces entre le squelette et les chaînes latérales. Les chaînes pendantes, densément greffées, se repoussent, mais leur capacité de mouvement est limitée par leur lien avec le squelette, qui les contraint à rester confinées dans un certain volume. Par conséquent, les polymères en brosse présentent des conformations différentes selon l'échelle considérée. Le squelette est flexible à l'échelle de la distance entre deux chaînes latérales ; à des échelles plus grandes que la longueur des chaînes latérales, les polymères en brosse se comportent comme des cylindres semi-flexibles. Ces propriétés les différencient des polymères dits « en peigne » dont le squelette et les chaînes pendantes se comportent souvent comme des chaînes gaussiennes idéales [28].

Dans les solutions diluées, les polymères en brosse adoptent une conformation « worm-like » (cylindrique), caractérisée par la longueur des monomères, le diamètre de la brosse et la longueur de persistance. Ces quantités dépendent du degré de polymérisation des chaînes latérales et de la densité de greffage du squelette. Dans les solutions semi-diluées, à des concentrations en polymère plus grandes que la concentration de recouvrement c^* , les polymères en brosse s'interpénètrent. Les interactions de volume exclu sont écrantées à des échelles supérieures à la longueur de persistance, distance à partir de laquelle les chaînes voisines commencent à interagir. Une flexibilité accrue des polymères en brosse à des concentrations supérieures à la concentration de recouvrement c^* a été observée expérimentalement [29] .

En tant qu'objets semi-flexibles cylindriques, les polymères en brosse peuvent potentiellement s'orienter de façon spontanée, à concentration suffisamment élevée en solution. Ils peuvent ainsi former des phases ordonnées, de type hexagonal par exemple [30, 31]. Le squelette pouvant localement se courber alors que la répulsion stérique entre les chaînes pendantes tend à maintenir la forme cylindrique, les polymères en brosse présentent des transitions conformationnelles qui sont contrôlées par la qualité du solvant, la température, le pH et la

force ionique. Des équipes s'intéressent de près aux conformations des polymères en brosse au contact de surfaces, ce qui est plus aisé à étudier, notamment par les observations en AFM. La Figure I.3 montre quatre conformations différentes, observées lorsque les polymères en brosse sont adsorbés sur différents substrats. Elles dépendent de l'interaction du polymère avec le substrat et avec le milieu environnant, qui pilotent la fraction de chaînes latérales adsorbées. Un paramètre supplémentaire est la distribution des chaînes latérales le long du squelette ; elle est uniforme dans cet exemple mais ce n'est pas toujours le cas.

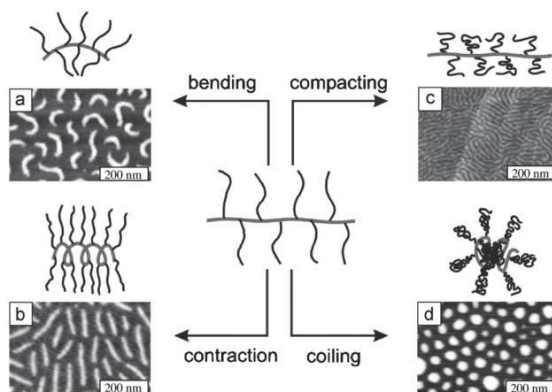


FIGURE I.3 — Transitions conformationnelles de polymères en brosse adsorbés sur différentes surfaces et observés en AFM : (a) courbure spontanée ; (b) ruban ; (c) cylindre (répulsion entre chaînes latérales désorbées) ; (d) globule (attraction entre chaînes latérales désorbées). Figure adaptée de [1].

I.1.3 Applications

Nous avons déjà présenté certaines fonctions biologiques des polymères en brosse naturels, qui ont une importance cruciale dans le corps humain. La maîtrise de la synthèse de telles architectures permet d'exploiter ces polymères pour des applications bio-inspirées comme la lubrification d'articulations [7], la mise au point de systèmes modèles mimant le comportement de neurofilaments en phase ordonnée [32], mais aussi de nombreuses autres applications. Par exemple, le contrôle des transitions conformationnelles en solution permet de faire varier la longueur et la flexibilité des brosses polymères cylindriques, ce qui a des applications directes en micro-mécanique : les polymères en brosse peuvent jouer le rôle de pistons, de contacts électriques dans des pompes miniatures, à titre d'exemple [1].

Par ailleurs, le grand nombre de fonctions chimiques disponibles aux extrémités des chaînes latérales rend ces polymères intéressants pour des utilisations en tant qu'activateurs de réactions chimiques, comme biocapteurs, ou comme supports pour délivrer des médicaments dans les vaisseaux [33, 34]. Comme illustré Figure I.4, des équipes sont parvenues à délivrer de façon contrôlée des molécules anti-cancéreuses amenées dans la zone d'intérêt grâce à des polymères en brosse [35].

Grâce à des architectures originales contrôlées, les propriétés tensioactives de polymères en brosse peuvent aussi être exploitées pour la stabilisation de systèmes comme les émulsions. Dans l'exemple de la Figure I.5, des polymères en brosse comprenant des chaînes latérales

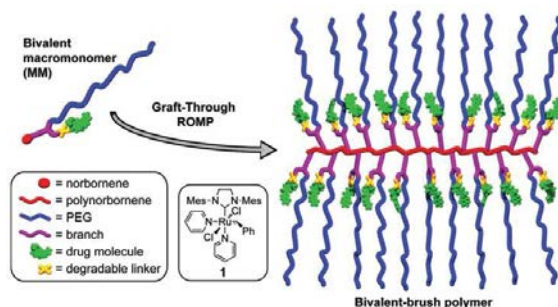


FIGURE I.4 – Schéma du polymère en brosse porteur des molécules anti-cancéreuses. Elles seront délivrées après dégradation du joint (« linker ») par photo-irradiation. D’après [35].

de polyoxyéthylène (PEO) hydrophiles et d’acide polylactique (PLA) hydrophobes ont été synthétisés [36]. Grâce à ces « double-brosses », les polymères sont capables de s’adsorber à l’interface eau-huile dans des émulsions et de les stabiliser très efficacement. Ces polymères constituent un nouveau type de tensioactifs polymériques géants, plus efficaces que les petites molécules de tensioactifs pour la stabilisation des émulsions.

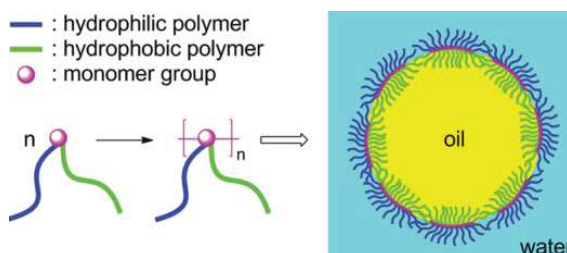


FIGURE I.5 – Schéma de principe de la stabilisation de l’émulsion par un tensioactif polymérique géant ; d’après [36].

Les polymères en brosse étant susceptibles de former des phases ordonnées, ils peuvent être employés pour des applications impliquant des cristaux photoniques [37, 38, 39], comme illustré Figure I.6. Dans la même idée, on peut imaginer préparer à partir de ces macromolécules des films minces ordonnés sur des surfaces, à des échelles inférieures à 100 nm. De tels films sont d’importance primordiale pour les dispositifs optoélectroniques [40]. Les films minces de polymères en brosse sont également étudiés dans le cadre des revêtements de surface [41], qui peuvent être réactifs à des stimuli externes [36]. L’idée est de rendre la surface active : par exemple, selon l’exposition du revêtement à un certain solvant, la mouillabilité sera modifiée.

Enfin, les propriétés rhéologiques de polymères en brosse sont très étudiées en vue de leur utilisation comme additifs rhéologiques, en tant que modificateurs de viscosité par exemple [42, 43]. Leur synthèse étant généralement compliquée, donc plus coûteuse que celle des polymères linéaires classiques, il y a un réel intérêt industriel à limiter les quantités de polymères en brosse incorporés comme additifs dans des mélanges complexes.

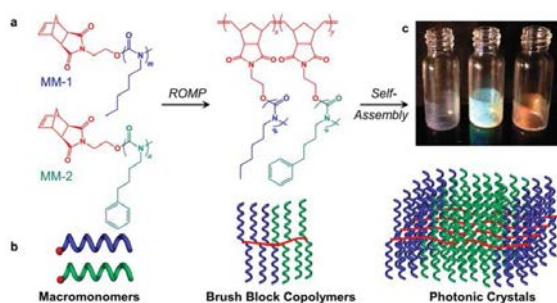


FIGURE I.6 — Synthèse de copolymères à blocs en brosse à partir de macromonomères hélicoïdaux rigides ; auto-assemblage de ces copolymères en cristaux photoniques 1D, reflétant la lumière violette, bleue et rouge. D’après [39].

I.2 Présentation des polymères en brosse étudiés

Dans ce travail de thèse, c’est effectivement l’utilisation de polymères en brosse comme additifs rhéologiques qui nous intéresse, non pas comme viscosifiants mais comme « rétenteurs d’eau ». Nous étudions une nouvelle classe de polymères en brosse, développée par la société Coatex. Le protocole de synthèse de ces polymères en brosse est très bien maîtrisé par la société Coatex et peut fournir des quantités considérables de produit, à l’échelle de tonnes produites en usine. La distribution statistique des polymères en brosse obtenus traduit toutefois une certaine polydispersité en termes de taille et de masse molaire. Ces polymères produits à l’échelle industrielle sont donc à première vue moins « modèles » que des polymères de laboratoire ; cependant, nous verrons que leur polydispersité peut se révéler être un atout dans les applications.

Nous étudierons tout particulièrement le polymère dénommé P1-7, schématisé Figure I.7. Les polymères de la famille P1 sont synthétisés par une méthode « grafting through » via une polymérisation radicalaire conventionnelle, à partir de macromonomères hydroxy polyalkylène glycol méthacrylate (PEM) de masse molaire 3070 g/mol, d’acide acrylique (AA) et d’acide méthacrylique (AMA). Le macromonomère PEM est un copolymère dont les unités oxyéthylène (EO) et oxypropylène (PO) représentent approximativement 70% et 30% en masse. La notation P1-7 indique que le copolymère a la composition typique des copolymères de la famille P1, qui vient d’être décrite, et que sa masse molaire est d’environ $7 \cdot 10^6$ g/mol. Cette valeur de M_w a été déterminée par chromatographie d’exclusion stérique (GPC) dans l’eau, effectuée par la société Coatex. Nous avons choisi de considérer M_w la masse molaire moyenne en masse plutôt que M_n la masse molaire moyenne en nombre en regard des expériences industrielles existantes, qui considèrent M_w comme une grandeur pertinente par rapport à l’évaluation des propriétés de rétention d’eau.

Le polymère P1-7 possède donc un squelette d’acide acrylique et méthacrylique et des chaînes pendantes poly(EO-PO), portées par les macromonomères PEM. Le Tableau I.1 présente la composition et les longueurs caractéristiques du polymère P1-7 déterminées à partir de calculs élémentaires. l_m désigne la longueur d’un monomère acide (AA ou AMA), l_d la distance entre deux chaînes latérales, L_{et} la longueur du squelette à l’état « étiré », L_g la

Chapitre I. Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale

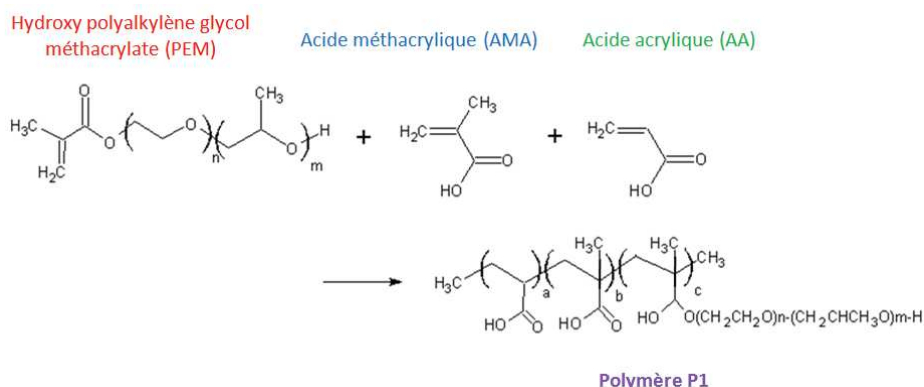


FIGURE I.7 – Schématisation de la synthèse des polymères de la famille P1. Les indices a , b , c , sont des entiers déterminés par les quantités respectives des monomères PEM, AA et AMA. m et n sont déterminés par les quantités relatives d’unités EO et PO.

distance bout-à-bout (rayon de giration) du squelette s’il s’agissait d’une chaîne polymère idéale en pelote, R_g le rayon de giration d’une chaîne latérale, et R_{et} la longueur d’une chaîne latérale étirée. Commentons brièvement ce tableau. Une première approximation de la structure du

Composition massique	PEM 89,2 %, AA 2,8 %, AMA 8,0 %
Composition molaire	PEM 15 %, AA 65 %, AMA 20 %
Masse molaire M_w	$7 \cdot 10^6$ g/mol
Degré de polymérisation moyen	$1 \cdot 10^4$ monomères
l_m acide	2,5 Å
l_d entre deux chaînes pendantes	15 Å
L_d longueur du squelette en pelote	250 Å
L_{et} longueur du squelette étiré	2,5 μ m
R_g PEM	30 Å
R_{et} PEM	210 Å

Tableau I.1 – Composition et grandeurs caractéristiques du polymère P1-7.

polymère P1-7 peut être appréhendée par le modèle de réactivité - polarité Qe. Les réactivités des monomères acide acrylique, méthacrylique et du glycidyl methacrylate - molécule modèle, tabulée, proche en composition du macromonomère PEM - sont comparables. Cependant, ce modèle néglige les contraintes stériques, qui sont à prendre en compte car elles limitent la réactivité du macromonomère PEM, plus encombré que les acides acrylique et méthacrylique. Dans ces conditions, il est difficile de prédire précisément la morphologie du polymère P1-7. Cependant les valeurs de réactivités des monomères AA et AMA rendent probable l’obtention d’un polymère statistique.

Par ailleurs, la fraction molaire totale des monomères acide acrylique et méthacrylique est de 85 % environ ; à pH assez élevé, chacun de ces monomères est susceptible de porter une charge négative. *Le polymère étudié est donc un polyélectrolyte susceptible d’être chargé à pH élevé. La fraction molaire de chaînes latérales est de 15%, soit 1 chaîne pendante tous les 6 monomères.*

I.2. Présentation des polymères en brosse étudiés

En outre, nous remarquons que $R_g \approx 2 l_d$: la distance entre deux chaînes latérales l_d est deux fois plus petite que la distance bout-à-bout d'une chaîne latérale R_g . Nous en déduisons que les chaînes pendantes du polymère P1-7 sont dans le régime étiré. Notre polymère a donc une conformation en brosse semi-flexible. Si nous avons $l_d \gg R_g$, la conformation serait en « collier de perles » avec un squelette flexible, donc plutôt un polymère en peigne [44]. Au contraire, le cas $l_d \ll R_g$ correspondrait à une brosse avec des chaînes latérales très serrées et complètement étirées. Le polymère P1-7 se trouve dans une situation intermédiaire. Enfin, nous observons que $R_{et} > 10 l_d$: la longueur d'une chaîne pendante étirée est nettement plus grande que la distance entre deux chaînes pendantes. Ceci justifie le classement des polymères P1-7 dans la famille des polymères en brosse et non pas dans celle des polymères en peigne.

Nous étudierons dans cette thèse différents polymères de même nature chimique que P1, mais de différentes masses molaires variant de $1 \cdot 10^5$ g/mol à $1 \cdot 10^7$ g/mol. Du point de vue de la dénomination, nous noterons P1-0.6 un polymère de même composition que P1-7 mais de masse molaire $0,6 \cdot 10^6$ g/mol.

Nous nous intéresserons également à une autre famille de polymères notée P0, et en particulier au polymère P0-6. Il présente une structure et une masse molaire comparables à celles de P1-7, mais la composition de ses chaînes latérales est différente (voir Figure I.8). Il s'agit de chaînes d'homopolymère PEO. Le macromonomère associé, le méthoxy polyéthylène glycol méthacrylate (MAMPEG), a une masse moléculaire de 5000 g/mol et comprend environ 111 unités de répétition sur sa chaîne. Le Tableau I.2 détaille la composition du polymère P0-6. Les calculs d'ordres de grandeur précédents restent valables pour la structure du polymère P0-6.

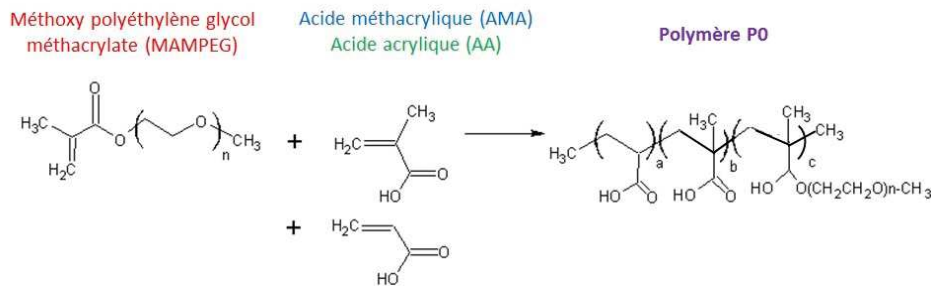


FIGURE I.8 – Schématisation de la synthèse des polymères de la famille P0. Les indices a , b , c sont des entiers déterminés par les quantités respectives des monomères MAMPEG, AA et AMA. Ici $n \approx 111$.

Composition massique	MAMPEG 92,3 %, AA 1,8 %, AMA 5,9 %
Composition molaire	MAMPEG 15 %, AA 67 %, AMA 17 %
Masse molaire M_w	$6 \cdot 10^6$ g/mol
Degré de polymérisation moyen	$1 \cdot 10^4$ monomères

Tableau I.2 – Composition du polymère P0-6.

Chapitre I. Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale

Nous définissons de façon générique la concentration du polymère $Pi-j$ en solution, notée c_{Pi-j} :

$$c_{Pi-j} = \frac{m_{Pi-j}}{m_{eau} + m_{Pi-j}} \quad (I.1)$$

$$(I.2)$$

Cette concentration est à strictement parler une fraction massique, que nous exprimerons en g/g. Nous préférons cependant le terme usuel de « concentration » pour la désigner.

I.3 Organisation mésoscopique

I.3.1 Propriétés thermiques

Les thermogrammes des polymères en brosse étudiés, obtenus en calorimétrie différentielle à balayage (DSC), sont présentés sur la Figure I.9. Ils sont obtenus à partir d'échantillons de polymères lyophilisés, qui ont un aspect très différent selon la nature chimique des chaînes latérales du polymère. Le produit de la lyophilisation du P1-7 s'apparente à une mousse solide, jaune pâle, aérée et faiblement collante. Le P0-6 obtenu après lyophilisation est un solide blanc, dense et cassant. La vitesse de chauffage utilisée pour les expériences de DSC est de 10 °C/min et nous effectuons un cycle composé d'un premier chauffage de -150°C à 150°C , d'un refroidissement de 150°C à -150°C et d'un deuxième chauffage de -150°C à 150°C . La Figure I.9 représente le cycle exempté du premier chauffage.

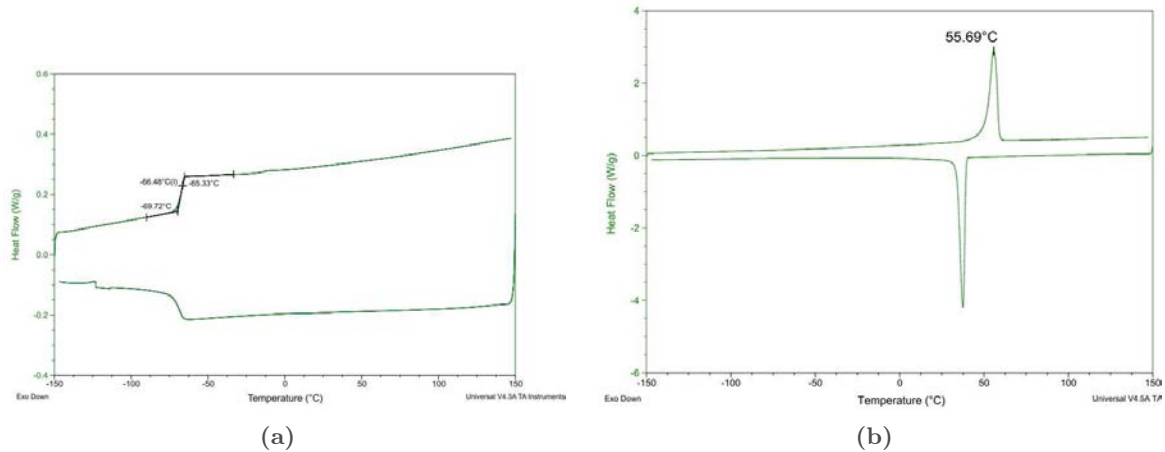


FIGURE I.9 – Courbes de DSC obtenues sur des échantillons lyophilisés des polymères P1-7 (gauche) et P0-6 (droite).

Le polymère P0-6 (Figure I.9(b)) présente un pic de fusion à $T_f = 55,7^{\circ}\text{C}$, dû à la fusion des chaînes PEO latérales qui sont aptes à cristalliser. Une expérience de DSC effectuée avec le même protocole sur un film de P0-6 séché sous hotte fournit des courbes tout à fait similaires, avec une température de fusion déterminée à $56,5^{\circ}\text{C}$: il a donc exactement la même composition que l'échantillon lyophilisé. Le P0-6 est donc un polymère semi-cristallin.

I.4. Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

Le polymère P1-7 (Figure I.9(a)) ne montre pas de pic de fusion mais une transition vitreuse à $T_g = -66,5^\circ\text{C}$. Il s'agit donc d'un polymère vitreux. En particulier il est dans l'état liquide visqueux à température ambiante.

I.3.2 Observations microscopiques

Nous avons effectué des observations au microscope électronique à transmission (TEM) des polymères P0-6 et P1-7. La préparation des échantillons consiste à déposer et laisser sécher une goutte de solution de polymère de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ g/g dans l'eau sur une grille de carbone, puis à marquer le dépôt par contact avec une solution aqueuse d'acide phosphotungstique, quelques minutes à température ambiante. Nous obtenons les clichés présentés Figure I.10. Nous identifions des « globules » dont la taille caractéristique est la dizaine de nanomètres. L'apparence des globules est en accord avec des résultats de la littérature obtenus sur des polymères en brosse (Figure I.10, [45]).

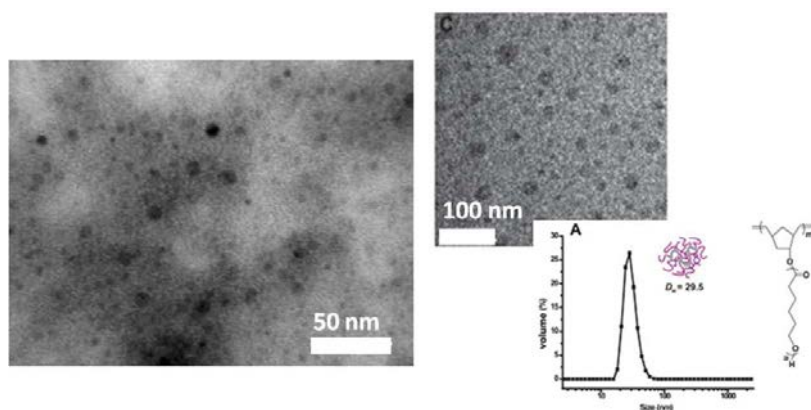


FIGURE I.10 — À gauche : observation au TEM d'une goutte de polymère P0-6 séchée sur une grille. À droite : cliché TEM de polymères en brosse présenté dans la référence [45].

Des essais au microscope à force atomique ont aussi été réalisés pour visualiser ces polymères en brosse. Des objets de type globules sont observés, de dimension typique 10 nm environ.

I.4 Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

Une partie de ce travail a été réalisée via l'encadrement du stage de Léo Gury au laboratoire.

I.4.1 Dispositif expérimental et protocoles de mesure

Le dispositif utilisé est un appareil ALV/CGS-3 Compact Goniometer System à laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), qui permet de travailler en diffusion statique (SLS) ou dynamique (DLS) de la lumière. Les échantillons étudiés sont introduits dans des cuves cylindriques en verre, contenant environ 3 mL de produit. Un photomultiplicateur collecte l'intensité diffusée, à un angle de détection variant entre 30° et 150° . Nous enregistrons la fonction d'autocorrélation

Chapitre I. Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale

de l'intensité pendant des périodes de 60 ou 300 s, calculée par le corrélateur numérique de l'appareil. La température est contrôlée et maintenue constante à $T = 22^\circ\text{C}$. Le solvant utilisé est l'eau ; la valeur de la viscosité du solvant est corrigée en fonction de la température.

I.4.2 Préparation des échantillons

Les polymères en brosse sont fournis après synthèse par Coatex sous la forme de solutions « mères » de polymère dans l'eau à des concentrations typiques de $2,5 \cdot 10^{-1}$ g/g. Pour ces expériences de diffusion de lumière, des solutions de polymère diluées sont préparées, de concentration $c_{Pi-j} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ g/g. Nous ajoutons 100 mM de NaCl dans le milieu. Ces solutions sont filtrées avant leur introduction dans les cuves de DLS avec des filtres hydrophiles de diamètre de pores $0.22 \mu\text{m}$. L'ajout d'électrolyte dans le milieu permet l'écrantage des interactions électrostatiques éventuelles entre polymères. Ainsi, nous nous plaçons dans le cas d'une solution de polymères diluée et nous considérons qu'il n'existe pas d'interactions entre les polymères à part celle de volume exclu.

Nous avons aussi étudié par DLS les macromonomères MAMPEG et PEM en solution dans l'eau à 10^{-1} g/g et contenant également 100 mM de NaCl. À des concentrations plus faibles, l'intensité diffusée est trop faible pour être exploitée.

Les solutions de polymère de concentration plus haute (paragraphe I.4.6) sont préparées de la même façon que les échantillons dilués, par dilution à l'eau milliQ pour l'obtention de la concentration adéquate et avec ajout de 100 mM de NaCl, puis filtration.

I.4.3 Principe de la diffusion simple de la lumière

Le principe de la diffusion simple de la lumière est le suivant : nous envoyons un faisceau laser sur un échantillon et collectons l'intensité diffusée par cet échantillon grâce à un détecteur, placé à un angle θ donné par rapport au rayon incident. Le champ et l'intensité diffusés par nos échantillons fluctuent dans le temps, principalement parce que les déphasages induits par les particules diffusantes (en l'occurrence, les polymères P1) - donc les fluctuations de concentration - changent au cours du temps. Nous pouvons alors travailler en mode *dynamique* en exploitant les fluctuations temporelles de champ ou d'intensité, ou en mode *statique* en étudiant les valeurs moyennes de ces fluctuations au cours du temps. La fonction clé est la fonction d'autocorrélation normalisée de l'intensité $g_2(t)$ [46] :

$$g_2(t) = \frac{\langle I(t')I(t' + t) \rangle}{(\langle I(0) \rangle)^2} \quad (\text{I.3})$$

où le symbole $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne temporelle. De la même façon, la fonction g_1 est la fonction d'autocorrélation normalisée du champ électrique :

$$g_1(t) = \frac{\langle E(t')E^*(t' + t) \rangle}{\langle |E(0)| \rangle^2} \quad (\text{I.4})$$

I.4. Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

Elle est reliée à la fonction d'autocorrélation de l'intensité $g_2(t)$ par la relation de Siegert :

$$g_2(t) = 1 + \beta |g_1(t)|^2 \text{ où } \beta \text{ est la fonction d'appareil.} \quad (\text{I.5})$$

L'analyse de ces fonctions g_1 et g_2 permet de déduire le ou les temps caractéristiques des modes dynamiques des solutions étudiées. Dans le cas où ces temps correspondent à des processus diffusifs, nous pouvons définir des coefficients de diffusion associés. En effet, pour un phénomène diffusif, le temps caractéristique de décorrélation τ et le coefficient de diffusion D sont reliés par la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{Dq^2} \quad (\text{I.6})$$

où q est le vecteur d'onde défini par $q = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin(\frac{\theta}{2})$. n est l'indice de réfraction de la solution et λ la longueur d'onde émise par le laser.

I.4.4 Analyse des données

Dans cette section, nous allons présenter les méthodes d'analyse des données de DLS dans le cas d'une solution très diluée monodisperse, puis dans le cas d'une solution concentrée polydisperse. Nous appliquerons ensuite ces traitements de données aux solutions de polymères en brosse étudiées, dans les sections I.4.5 et I.4.6.

Méthode des cumulants

Dans le cas idéal d'une solution de particules sans interaction, infiniment diluée et monodisperse, un unique temps de relaxation τ caractérise la fonction de corrélation. La fonction g_1 prend la forme d'une exponentielle simple :

$$g_1(q, t) = \beta e^{-Dq^2 t} = \beta e^{-t/\tau} \quad (\text{I.7})$$

La méthode des cumulants prend en compte les déviations faibles par rapport au cas idéal. La fonction d'autocorrélation du champ électrique s'écrit alors de la façon suivante [46] :

$$\ln [g_1(q, t)] = -\Gamma_1 t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 - \frac{\Gamma_3}{3!} t^3 + \epsilon(t^4) \quad (\text{I.8})$$

Le temps de relaxation caractéristique du système est donné par

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_1} \quad (\text{I.9})$$

L'indice de polydispersité est défini par

$$PDI = \frac{\Gamma_2}{(\Gamma_1)^2} \quad (\text{I.10})$$

Chapitre I. Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale

Si l'on fait l'approximation que la distribution des temps de relaxation du système suit une loi en log normale centrée, alors l'indice de polydispersité PDI est lié à la largeur de cette distribution.

Méthode de Contin

Dans la plupart des cas réels, nous sommes confrontés à des suspensions multimodales, du fait de leur polydispersité ou de la présence d'interactions entre particules. La fonction d'autocorrélation de l'intensité n'est plus assimilable à une exponentielle simple et pour analyser correctement ces solutions, nous devons utiliser une méthode plus sophistiquée. C'est le cas des solutions de polymères P1 lorsque la concentration en polymère dépasse $c_{P1} \geq 10^{-2}$ g/g. La méthode de Contin, adaptée pour les systèmes polydisperses ou multimodaux, repose sur l'inversion d'une transformée de Laplace [47]. Elle consiste à écrire que la fonction g_1 est l'inverse d'une transformée de Laplace d'une fonction de distribution des temps caractéristiques $G(\Gamma)$:

$$g_1(t) = \int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} e^{-\Gamma t} G(\Gamma) d\Gamma$$

Le résultat du traitement en Contin est l'obtention de la distribution des temps caractéristiques de l'échantillon, pondérés par leurs intensités relatives. Chaque pic est centré sur un temps de relaxation du système. Ainsi, chaque mode est caractérisé par un temps de relaxation propre et, s'il est diffusif, correspond à un coefficient de diffusion propre. Nous pourrions déterminer dans un même échantillon plusieurs coefficients de diffusion associés à des phénomènes de natures différentes. Pour réaliser ces analyses de Contin, nous avons utilisé une interface mise au point par Jacek Gapinski en 2001 au Laboratoire FORTH à Héraklion (Crète), et un programme Matlab créé sur mesure pour convertir les fichiers ALV au format accepté par l'interface.

L'algorithme de Contin est une méthode puissante pour déterminer les temps caractéristiques de décroissance des fonctions d'autocorrélation $g_2(t)$. Cependant, cette méthode laisse une certaine liberté d'interprétation dans le choix des solutions physiques à considérer. En plus de fixer un maximum de paramètres et de les conserver pour l'ensemble de l'analyse effectuée, nous avons souhaité utiliser en parallèle d'autres méthodes d'analyse pour confirmer les résultats. Pour cela, nous avons réalisé des approximations « manuelles » des fonctions g_2 par des sommes de fonctions exponentielles sous Origin, d'une part, et sous Excel, d'autre part. La forme de ces fonctions est la suivante : $y = y_0 + \sum a_i \cdot e^{-t/\tau_i}$. Nous verrons dans la partie I.4.6 que le croisement de ces méthodes est utile pour valider les résultats obtenus.

Nous allons dans un premier temps décrire les propriétés des solutions de polymères P1-7 en régime très dilué. Nous nous intéresserons ensuite aux régimes plus concentrés.

I.4. Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

I.4.5 Caractérisation par DLS des polymères en brosse individuels, en régime dilué

Nous allons d'abord nous intéresser aux solutions de polymères en brosse en régime dilué.

Rayon hydrodynamique des polymères en brosse

Nous utilisons la méthode des cumulants pour déterminer les rayons hydrodynamiques des polymères en brosse. Le rayon hydrodynamique est le rayon d'une sphère équivalente à la macromolécule. Nous enregistrons la fonction de corrélation $g_2(q, t)$ pour un angle θ donné. La détermination du premier cumulant nous donne accès au temps de relaxation caractéristique $\tau(q)$. En répétant cette opération à tous les angles, nous pouvons tracer les graphes $1/\tau(q) = f(q^2)$ ou $\tau(q) = f(1/q^2)$. Nous présentons sur la Figure I.11 le résultat obtenu pour une solution très diluée de polymère P0-0.6.

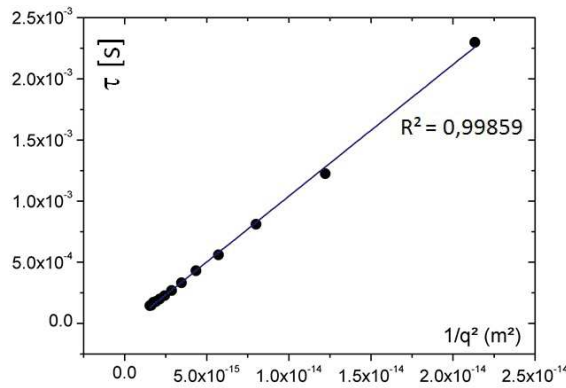


FIGURE I.11 – Variation du temps de relaxation caractéristique avec l'inverse du carré du vecteur d'onde pour une solution diluée de polymère P0-0.6 ($c_{P0-0.6} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ g/g). Il s'agit d'une droite de pente $1/D$.

Il s'agit d'une droite : le mode identifié est diffusif et son coefficient de diffusion effectif est déduit de la pente de la droite : $D = 9,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous calculons ensuite le rayon hydrodynamique équivalent R_H des polymères P0-0.6 en assimilant les polymères P0 en solution à des sphères. Nous pouvons alors utiliser la relation de Stokes-Einstein : $R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D}$, avec k_B la constante de Boltzmann et η_s la viscosité du solvant. Ici $\eta_{eau} = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$. Le rayon hydrodynamique obtenu $R_H = 22 \text{ nm}$ est donc celui d'une sphère équivalente à une « particule » de polymère P0-0.6.

Nous pouvons aussi estimer la polydispersité notée PDI en considérant le second cumulant : $PDI \approx 0,30$. C'est l'ordre de grandeur trouvé pour toutes les solutions de P0 et P1.

Nous estimons que nous avons une erreur relative d'environ 10% sur la détermination des rayons hydrodynamiques avec nos mesures de diffusion de lumière. Cette erreur est d'autant plus importante que la polydispersité de l'échantillon est grande, et qu'il contient des particules de faible taille (s'approchant du nm).

Chapitre I. Polymères en brosse : caractérisation physico-chimique et structurale

Le Tableau I.3 récapitule les caractéristiques des polymères étudiés en diffusion de lumière. Y figurent leurs masses molaires, déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) par la société Coatex et leurs rayons hydrodynamiques obtenus en DLS. Nous avons aussi reporté les concentrations de recouvrement des polymères P1 et P0, déterminées en rhéologie par une méthode décrite plus loin (paragraphe I.5.2). Une première conclusion de ces résultats

Produit	Monomères	M_w [g/mol]	R_H [nm]	c^* [g/g]
PEM		3070	1,3	
P1-7	PEM + AMA + AA	$7 \cdot 10^6$	45	$9,5 \cdot 10^{-3}$
P1-0.6	PEM + AMA + AA	$6 \cdot 10^5$	21	$1,3 \cdot 10^{-2}$
P1-0.1	PEM + AMA + AA	$1 \cdot 10^5$	6	$2,4 \cdot 10^{-2}$
MAMPEG		5000	1,5	
P0-6	MAMPEG + AMA + AA	$6 \cdot 10^6$	65	$7,6 \cdot 10^{-3}$

Tableau I.3 – Caractéristiques des monomères et polymères étudiés en diffusion de lumière.

est que la taille caractéristique des polymères P1 et P0 en solution se situe dans l'échelle colloïdale. Par conséquent, nous pouvons bien considérer ces polymères comme des particules colloïdales. Par ailleurs, nous observons que la valeur de la concentration de recouvrement c^* des polymères de la famille P1 varie relativement peu avec la masse molaire M_w et le rayon hydrodynamique équivalent R_H . Ceci est une indication du fait que ces polymères ne peuvent pas être assimilés à des polymères linéaires classiques [48]. Pour aller plus loin dans ces conclusions, il faudrait disposer de polymères en brosse mieux définis en termes de polydispersité.

Insensibilité des macromolécules en brosse aux variations de pH et de force ionique

Nous souhaitons étudier les possibles changements de comportement du polymère en fonction des conditions physicochimiques auxquelles celui-ci est soumis. Du fait de son caractère polyélectrolyte, les paramètres pertinents sont a priori le pH et la force ionique de la solution. Des solutions de polymère P1-7 de concentration $c_{P1-7} = 5 \cdot 10^{-4}$ g/g ont été préparées à différents pH (variant de 1 à 13) et différentes forces ioniques ($c_{NaCl} = 0$; 0,1 et 1 M). Le rayon hydrodynamique des polymères P1-7 dans ces solutions a été mesuré par diffusion de la lumière avec la méthode des cumulants. En pratique, pour chaque échantillon, nous effectuons une mesure de $g_2(t)$ à un angle fixé durant 300 secondes. L'angle varie entre 30° et 150° par pas de 5° .

La Figure I.12 représente l'évolution du rayon hydrodynamique en fonction du pH, pour différentes valeurs de la force ionique. Le résultat est clair : quelles que soient les conditions de salinité et de pH, il n'y a pas de changement significatif du rayon hydrodynamique. Il vaut $R_H = 45 \pm 5$ nm. Ainsi, nous apprenons que *le polymère P1-7 présente une très grande résistance aux variations de la force ionique et du pH.*

Nous avons reproduit l'expérience avec 0,1 M NaCl avec le squelette du polymère P1-7, possédant le même degré de polymérisation que le P1-7 mais sans chaînes latérales. Nous

I.4. Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

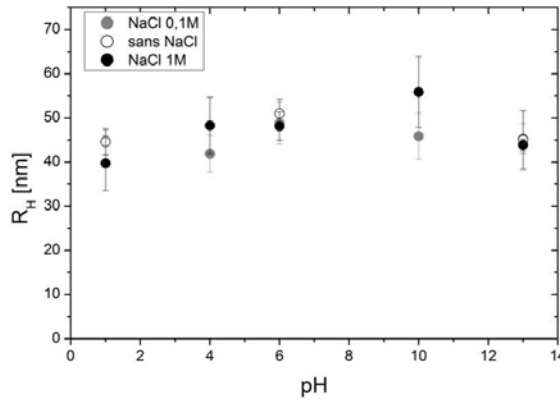


FIGURE I.12 — Evolution du rayon hydrodynamique du polymère P1-7 en solution aqueuse en fonction du pH et de la force ionique.

obtenons des résultats radicalement différents. Le squelette polymère est complètement précipité à pH acide. Son rayon hydrodynamique augmente significativement en milieu basique : R_H passe de 7 à 19 nm pour un changement de pH de 6 à 13. Ce comportement reflète bien le caractère polyélectrolyte de ce squelette : au fur et à mesure que sa chaîne se charge négativement vers les pH basiques, les répulsions électrostatiques sont de plus en plus fortes et étirent le polymère.

Par conséquent, ces expériences indiquent que *les chaînes latérales du polymère P1-7 jouent un rôle crucial sur sa structure et sa conformation. Elles écrantent les charges portées par le squelette* et le « protègent » de l'environnement. Ceci confère au polymère P1-7 un comportement très différent de celui d'un polyélectrolyte classique.

Rayon de giration du polymère P1-7

En régime très dilué, et avec les hypothèses déjà énoncées ci-dessus, nous pouvons estimer le rayon de giration R_g du polymère P1-7 par la méthode dite de Guinier en diffusion statique. En toute rigueur, la méthode de Guinier est valable seulement pour des systèmes dont la polydispersité est faible ($PDI < 0,20$) ; gardons cependant à l'esprit que cette hypothèse n'est pas rigoureuse dans notre cas.

Définissons l'intensité moyenne diffusée (Scattering Ratio SR) par l'échantillon à un angle θ donné, en notant CR le Count Rate, égal au nombre de photons diffusés par seconde dans la direction de l'angle θ , et I_0 l'intensité du faisceau laser incident : $SR = \frac{CR}{I_0} \sin(\theta)$. L'approximation de Guinier consiste à relier le facteur de forme $P(q)$ au rayon de giration d'une sphère équivalente à la particule diffusante [49] $P(q) \approx e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$. L'approximation de Guinier, valable pour $q \cdot R_g < 1$, est la suivante :

$$P \propto SR \sim e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \text{ d'où} \quad (\text{I.11})$$

$$\ln(SR(q)) \sim -\frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (\text{I.12})$$

Ainsi, le tracé de $\ln(SR)$ en fonction de q^2 donne aux petits angles, une droite de pente $-\frac{R_g^2}{3}$.

La Figure I.13 montre l'évolution de l'intensité diffusée normalisée (SR) en fonction du vecteur d'onde q pour une solution de polymère P1-7 à $5 \cdot 10^{-4}$ g/g. Nous en déduisons la

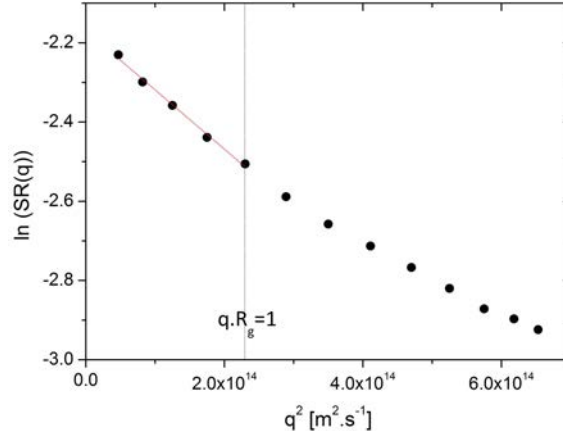


FIGURE I.13 — Représentation de Guinier pour un échantillon de P1-7 en solution aqueuse à $c_{P1-7} = 5 \cdot 10^{-4}$ g/g.

pende de la droite associée aux petits angles : $p = -\frac{R_g^2}{3}$ puis $R_g = 67$ nm.

Nous pouvons calculer le rapport des rayons de giration et hydrodynamique pour le polymère P1-7, qui fournit une information sur la structure ou le facteur de forme du polymère. Ce rapport vaut ici $\frac{R_g}{R_H} = 1,5$. Ce résultat est en très bon accord avec les calculs théoriques connus pour les polymères en pelote, prédisant $\frac{R_g}{R_H} = 1,505$. Rappelons que R_g le rayon de giration est le rayon bout-à-bout d'une chaîne polymère idéale. R_H le rayon hydrodynamique est le rayon d'une sphère équivalente à cette pelote de polymère. Le rapport $\frac{R_g}{R_H}$ vaut 0,77 pour des sphères pleines, 1 pour des sphères creuses, 1,505 pour des polymères en pelote, et varie de 0,77 à 4 pour des ellipsoïdes.

I.4.6 Étude des solutions de polymères en brosse en fonction de la concentration

Dans cette partie, nous sortons des conditions classiques des expériences de diffusion de lumière et nous nous intéressons aux fonctions d'autocorrélation de l'intensité à des concentrations plus élevées en polymère P1-7. Nous sondons ainsi son comportement en présence d'interactions autres que celle de volume exclu.

Modes de diffusion en fonction de la concentration

Dans ces expériences, les échantillons contiennent toujours 100 mM de NaCl. Ici, le protocole de mesure consiste à effectuer un enregistrement de $g_2(t)$ sur 300 secondes, répété 5 fois, à 4 angles différents : 30° , 70° , 110° , 150° . Pour chaque angle, les fonctions $g_2(t)$ sont additionnées puis normalisées afin que la fonction résultante $\bar{g}_2(q, t) = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 g_{2,i}(q, t)$ conserve des valeurs inférieures à 1. En d'autres termes, nous effectuons un moyennage temporel de 5 acquisitions pour avoir davantage de points de mesure pour une $\bar{g}_2$ donnée.

I.4. Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

La Figure I.14 montre l'évolution des fonctions d'autocorrélation de l'intensité avec la concentration pour les solutions de P1-7 dans l'eau. Nous remarquons qu'un seul temps caractérise le système en régime très dilué (voir Figure I.14(a)). Un deuxième mode apparaît à concentration intermédiaire en polymère (Figure I.14(b)), puis un troisième à plus haute concentration (Figure I.14(c)).

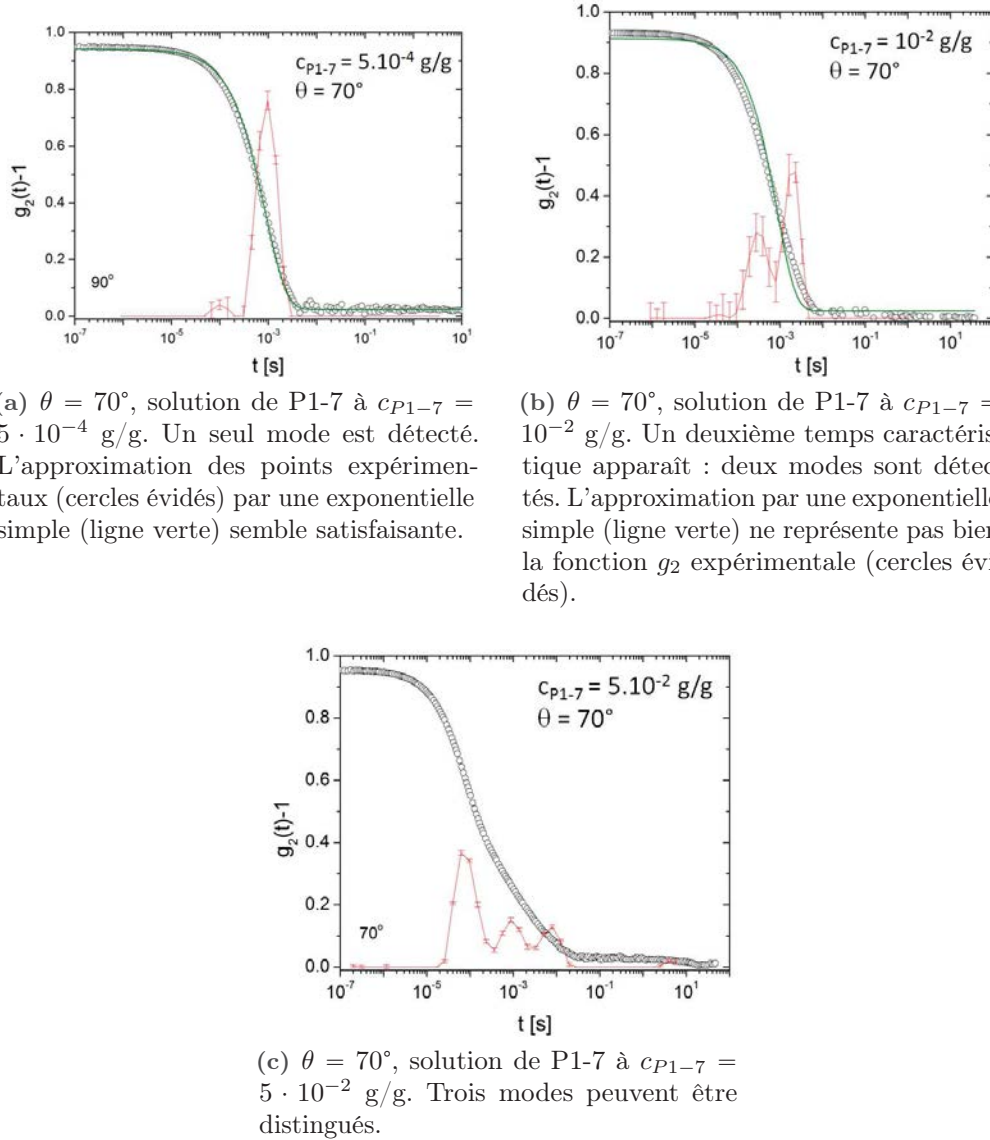


FIGURE I.14 – Exemples de fonctions d'autocorrélation de l'intensité (points expérimentaux) et des distributions de temps de relaxation obtenues en analyse de Contin (en rouge). Collaboration avec Antje Larsen, FORTH, Crète.

- À faible concentration en polymère ($c_{P1-7} < 10^{-2}$ g/g), l'algorithme de Contin fournit une distribution de temps de relaxation centrée autour d'un temps moyen de décroissance (voir Figure I.14(a)). Cette distribution ayant une largeur finie, elle exprime la polydispersité de la solution. Nous remarquons que la fonction de corrélation $g_2(t)$ est néanmoins assez bien représentée par une fonction exponentielle simple décroissante : $g_2(q, t) \approx g_2(q, 0)e^{-t/\tau}$.

Ce résultat est supporté par les différentes méthodes d'analyse des fonctions g_2 . Lorsque la concentration augmente ($c_{P1-7} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ g/g ; $c_{P1-7} = 5 \cdot 10^{-3}$ g/g), les distributions de populations de temps de décroissance sont plus larges. Ceci exprime le fait que nous nous approchons du régime de concentration intermédiaire à deux modes de relaxation.

- Dans le régime de concentrations intermédiaires ($10^{-2} \leq c_{P1-7} \leq 5 \cdot 10^{-2}$ g/g), la fonction $g_2(t)$ est décrite par une distribution de temps caractéristiques présentant deux pics, centrés sur deux temps de relaxation distincts. C'est le résultat qu'extrait l'algorithme de Contin (voir Figure I.14(b)), confirmé par des ajustements avec une somme de deux exponentielles décroissantes.
- A plus hautes concentrations en polymère P1-7, $c_{P1-7} > 5 \cdot 10^{-2}$ g/g, les différentes méthodes d'analyse convergent pour mettre en évidence trois temps caractéristiques des fonctions d'autocorrélation (voir Figure I.14(c)). La mesure des temps caractéristiques associés est complexe et le croisement de plusieurs méthodes d'analyse est indispensable pour avoir des résultats significatifs. Les solutions de polymères en brosse P1-7 dans l'eau présentent donc 3 modes.

Pour chaque échantillon étudié, nous avons vérifié le caractère diffusif de chacun des modes en traçant $1/\tau_i = f(q^2)$, $\tau_i = f(1/q^2)$ où i est le numéro du mode considéré. Nous obtenons dans chaque cas une droite. Ainsi, tous les modes que nous identifions dans ce travail sont de nature diffusive, et nous pouvons calculer les coefficients de diffusion D_i associés, par la relation $\tau_i = \frac{1}{D_i q^2}$.

Les résultats sont présentés Figure I.15.

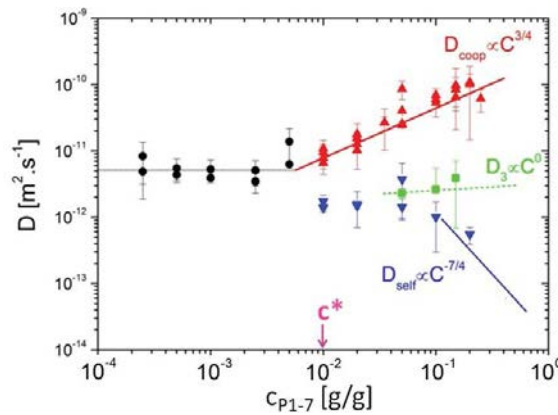


FIGURE I.15 — Coefficients de diffusion en fonction de la concentration des solutions de P1-7. Les différents points pour une même concentration sont obtenus par les différentes méthodes d'analyse décrites précédemment.

- À faible concentration en polymère P1-7, nous extrayons de $g_2(t)$ un coefficient de diffusion unique $D_0 \approx 5 \cdot 10^{-12}$ m²/s indépendant de la concentration en polymère. Ce mode (en noir) est associé à la diffusion des particules polymères individuelles dans la solution, dite *self-diffusion*, déterminée par le mouvement brownien. À ces concentrations

I.4. Étude des polymères en brosse en solution par diffusion simple de la lumière

très faibles, tout se passe comme si les macromolécules étaient indépendantes. Chaque polymère se déplace sans interaction avec ses voisins.

- Pour les concentrations intermédiaires, $10^{-2} \leq c_{P1-7} \leq 5 \cdot 10^{-2}$ g/g, nous observons qu'il est possible de déterminer deux modes de relaxation de nature diffusive. Nous calculons donc deux coefficients de diffusion, l'un associé à un mode rapide, l'autre à un mode plus lent. Le mode diffusif rapide (en rouge) augmente avec la concentration comme $D \propto c^{0,8}$, d'après un ajustement en loi de puissance. Le mode de diffusion lent (en bleu) semble constant dans cette gamme intermédiaire de concentration.

Cette situation rappelle le comportement dynamique des polymères linéaires et neutres décrit dans la théorie du scaling et de la reptation de Pierre-Gilles De Gennes, appliquée aux solutions de polymères [48, 50]. Nous identifions donc le mode rapide comme le mode de *diffusion coopérative*, qui apparaît dans les solutions de polymères à partir de la concentration de recouvrement c^* et varie théoriquement comme $D_{coop} \propto c^{3/4}$ [48]. Ce mode est associé à la diffusion des blobs eux-mêmes, qui est un phénomène plus rapide que la diffusion des chaînes entières (self-diffusion). Ici, le mode de diffusion rapide apparaît à $c_{P1-7} = 10^{-2}$ g/g, ce qui nous permet d'identifier la concentration de recouvrement des polymères P1-7 : $c^* = 10^{-2}$ g/g. Le mode lent est assimilé au mode de *self-diffusion*, qui est visible dans notre système même à $c_{P1-7} \geq c^*$ du fait de la polydispersité non-nulle des polymères P1-7. Celle-ci permet de sonder le mouvement des gros polymères par rapport aux plus petits.

- Enfin, à fortes concentrations $c_{P1-7} > 5 \cdot 10^{-2}$ g/g, trois coefficients de diffusion différents sont extraits des fonctions d'autocorrélation. Le plus élevé représente le mode rapide de diffusion coopérative, comme dans le régime semi-dilué. Le mode lent (en bleu) décroît avec la concentration. Il s'agit encore du mode lent de *self-diffusion*, qui décrit la diffusion des polymères individuels, mais en milieu plus concentré. La théorie [48] prédit une décroissance telle que $D_{self} \propto c^{-7/3}$ dans le régime concentré, ce qui semble en accord avec les données expérimentales de la Figure I.15.

Enfin, le mode de diffusion intermédiaire (vert) semble indépendant de la concentration en régime concentré. Il pourrait s'agir d'un *mode de diffusion structural*, qui a déjà été observé notamment dans les solutions de polymères en étoile dans le régime semi-dilué [50, 51]. Dans le cas des polymères en étoiles, ce mode est attribué à des réarrangements structuraux collectifs des étoiles ordonnées. Ces mouvements globaux du système sont dus à l'existence d'hétérogénéités de concentration qui proviennent d'un arrangement particulier des polymères en régime concentré. En effet, au contraire des polymères linéaires, qui sont répartis de façon totalement homogène en terme de concentration, les polymères en étoile vont présenter un ordre local. Si la fenêtre d'observation expérimentale est de dimension plus grande que l'échelle typique des fluctuations de concentration, nous pouvons sonder les mouvements collectifs associés aux réarrangements structuraux de ces régions de concentration. Du fait de leur architecture en brosse, les polymères P1-7 peuvent aussi présenter un ordre local - orientation préférentielle des chaînes pendantes

perpendiculairement au squelette - et induire un mode structural, intermédiaire entre le mode rapide coopératif et le mode lent de *self-diffusion*.

Deux autres hypothèses pourraient être formulées quant à l'origine de ce mode intermédiaire. Il pourrait s'agir d'un mode interne des polymères, typiquement associé aux chaînes pendantes, mais qui serait encore plus rapide que le mode coopératif - car signature de mouvements à une plus petite échelle. Ce n'est donc pas le cas ici. Ce mode pourrait sinon être lié à l'existence de clusters dans le milieu ; dans ce cas, nous attendrions une décroissance très rapide avec la concentration : $D_3 \propto c^{-3}$, ce qui ne semble pas être le cas non plus.

I.5 Propriétés rhéologiques des solutions de polymères en brosse

I.5.1 Matériel et méthodes

Les propriétés rhéologiques des solutions de polymères en brosse sont mesurées avec un rhéomètre Anton Paar MCR501. La géométrie adoptée pour les échantillons de concentration $c_{Pi-j} < 1,5 \cdot 10^{-1}$ g/g est une cellule de Couette C-DG26.7/T200/SS (diamètre du cylindre interne : 23,820 mm ; diamètre du cylindre externe : 27,594 mm). Pour les échantillons de concentration supérieure, nous utilisons une géométrie cône-plan CP50-2/S (diamètre : 50 mm, angle : 2°, troncature : 50 μ m). Le rhéomètre est régulé en température : $T = 20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ constante. Nous avons vérifié que l'emploi de la géométrie Couette ou du cône-plan n'induit aucune variation significative des mesures pour les échantillons de concentration intermédiaire.

Plusieurs types de mesures sont effectuées :

- Des mesures en écoulement permanent, qui permettent d'obtenir les variations de la viscosité ou de la contrainte en fonction du taux de cisaillement : $\eta(\dot{\gamma})$ ou $\sigma(\dot{\gamma})$. Ces courbes constituent les courbes d'écoulement des systèmes considérés et sont réalisées par paliers en appliquant des gradients de cisaillement décroissants. L'état stationnaire est atteint à chaque taux de cisaillement.

Dans le cas des échantillons les plus dilués, pour les taux de cisaillement supérieurs à 1 s^{-1} les valeurs mesurées sont moyennées sur deux révolutions de la géométrie afin d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'avoir ainsi une meilleure précision.

- Des mesures en oscillation, balayage en fréquence : elles permettent de sonder les propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence à petites déformations ($\gamma_0 = 0,01$). Ces mesures sont réalisées par paliers en appliquant des fréquences angulaires décroissantes, de 100 à 10^{-2} rad/s, et nous donnent accès aux variations des modules élastiques et visqueux en fonction de la fréquence : $G', G''(\omega)$.

Nous estimons à 5% environ l'erreur systématique effectuée dans ces expériences sur les grandeurs mesurées.

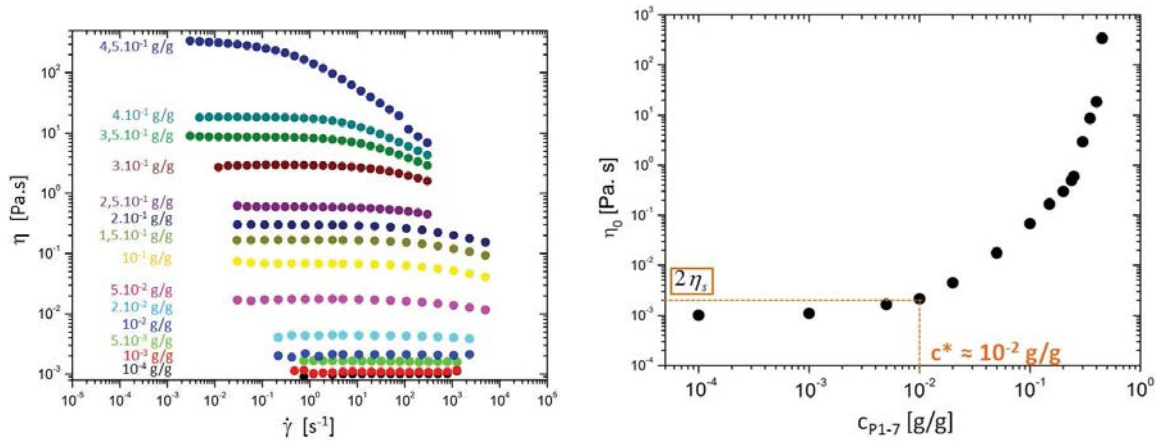
Les solutions de polymères de concentrations $c_{Pi-j} < 2,5 \cdot 10^{-1}$ g/g sont préparées par dilution des solutions mères fournies par Coatex. Les solutions plus concentrées sont préparées par concentration des solutions mères par évaporation soit dans une étuve, soit sous vide. Pour

ces dernières, la concentration est mesurée par pesée sur une balance chauffante. Elle a été vérifiée au préalable pour les solutions mères.

I.5.2 Variations de la viscosité en fonction de la concentration : cas du P1-7

Nous utilisons la rhéologie en écoulement permanent pour étudier l'écoulement des solutions de P1-7. Les courbes d'écoulement, c'est-à-dire les variations de la viscosité mesurée en fonction du taux de cisaillement imposé, sont acquises en appliquant un cisaillement $\dot{\gamma}$ variant de 1000 à 10^{-3} s^{-1} , avec 5 points par décade enregistrés. Elles sont représentées pour l'ensemble des solutions de P1-7 de différentes concentrations sur la Figure I.16(a).

Nous observons que le régime newtonien est atteint à faible taux de cisaillement, même à très fortes concentrations en polymère : il existe un plateau de viscosité η_0 . Nous discernons un comportement rhéofluidifiant à fort taux de cisaillement pour les solutions de concentration $c_{P1-7} \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$. En outre, nous avons vérifié grâce à des mesures en oscillation, en balayage en fréquence que toutes les solutions étudiées se comportent comme des liquides visqueux. En effet, nous avons $G'' > G'$ sur toute la gamme de fréquences balayée.



(a) Courbes d'écoulement des solutions de polymère P1-7 à différentes concentrations. (b) Viscosité newtonienne des solutions de P1-7 en fonction de leur concentration.

FIGURE I.16

Nous pouvons à présent tracer l'évolution de la viscosité newtonienne η_0 en fonction de la concentration, sur la Figure I.16(b). Ce graphique va nous permettre de déterminer la concentration de recouvrement c^* du polymère P1-7 d'une autre façon. En effet, au voisinage de la concentration de recouvrement, nous avons $c^* \approx c(\eta_0 = 2\eta_s)$ [48]. D'après la Figure I.16(b), la concentration à laquelle la viscosité atteint deux fois celle de l'eau (le solvant) est $c_{P1-7} \approx 10^{-2} \text{ g/g}$ en masse. La valeur $c^* \approx 10^{-2} \text{ g/g}$ est en accord avec celle obtenue en diffusion de lumière. Notons que pour un polymère PEO linéaire de masse molaire comparable, la concentration de recouvrement est de l'ordre de $c^* \approx 10^{-3} \text{ g/g}$ [48].

I.5.3 Cas des autres polymères P1

Nous avons étudié le polymère P0-6 de la même façon que le polymère P1-7. Les courbes d'écoulement ont la même allure que les courbes obtenues pour les solutions de P1-7, et de même nous avons toujours $G'' > G'$ pour les expériences de balayage en fréquence. Ces solutions ont donc un comportement de liquide visqueux, à caractère newtonien à faible concentration et rhéofluidifiant à haute concentration en polymère en brosse. La différence de nature chimique des chaînes pendantes (MAMPEG pour le P0-6, PEM pour le P1-7) ne semble donc pas jouer de rôle significatif sur le comportement rhéologique des ces polymères en solution. Nous avons également étudié en rhéologie les polymères P1-0.1 et P1-0.6 de même nature chimique que P1-7 mais de masses molaires plus faibles. L'allure générale des courbes de viscosité newtonienne en fonction de la concentration est la même pour tous les polymères étudiés.

Nous pouvons superposer ces courbes en effectuant une normalisation de la concentration par c^* pour chaque polymère, déterminée par la relation $c^* = c(\eta_0 = 2\eta_s)$. Ce rapport c/c^* équivaut à une fraction volumique effective, qui va nous permettre de comparer nos systèmes polymères en brosse aux systèmes colloïdaux classiques tels les sphères dures et les polymères linéaires. La courbe normalisée de viscosité spécifique $\eta_{spe} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s}$ en fonction de la fraction volumique effective $\phi = c/c^*$ est représentée Figure I.17. Les résultats obtenus pour les polymères en brosse se superposent sur une courbe maîtresse. Les données de la littérature pour un système modèle, un POE linéaire de masse molaire $6 \cdot 10^6$ g/mol [48], s'alignent également sur cette courbe unique. À titre de comparaison, nous présentons les données obtenues pour des sphères dures et des polymères en étoile [52]. La normalisation des données nous montre que

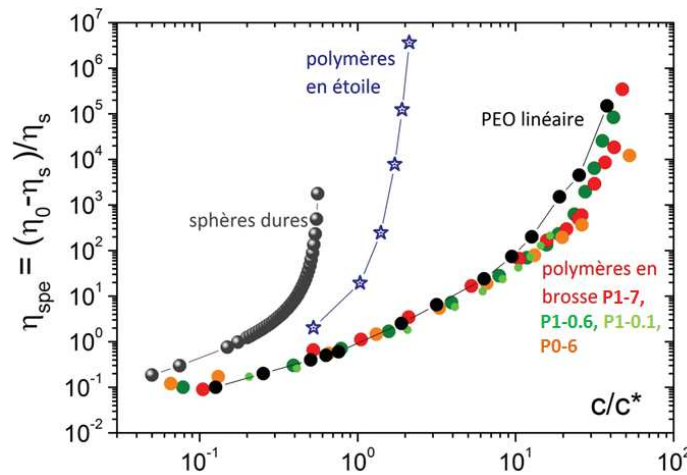


FIGURE I.17 – Viscosité spécifique de différents systèmes colloïdaux en fonction de la fraction volumique effective. Données des sphères dures et des polymères en étoile : adaptées de [52]. Données du PEO linéaire $M_w = 6 \cdot 10^6$ g/mol : adaptées de [48].

les paramètres pertinents dans nos systèmes de polymères en brosse sont la viscosité du solvant (qui donne la viscosité spécifique) et la concentration de recouvrement. Nous retrouvons les prédictions de la théorie des polymères « classiques » linéaires et neutres [48]. L'obtention

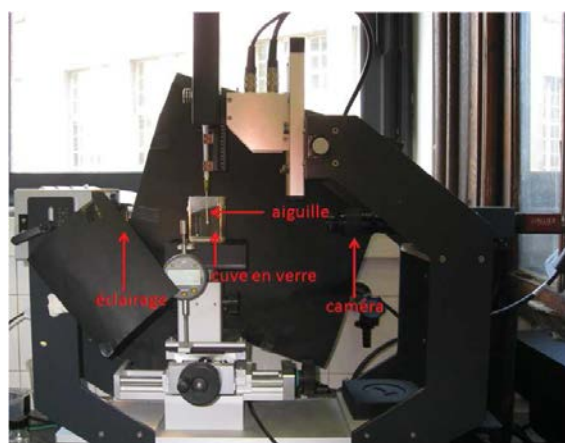
d'une courbe unique pour les différents polymères P1 et P0, de masse molaire ou de nature chimique différente, prouve la compatibilité de ces polymères - pourtant polyélectrolytes - avec la description des polymères classiques. *Encore une fois, nous pouvons assimiler nos systèmes a priori complexes à des systèmes modèles classiques, ici par leur comportement en solution.*

I.6 Propriétés interfaciales des polymères en brosse

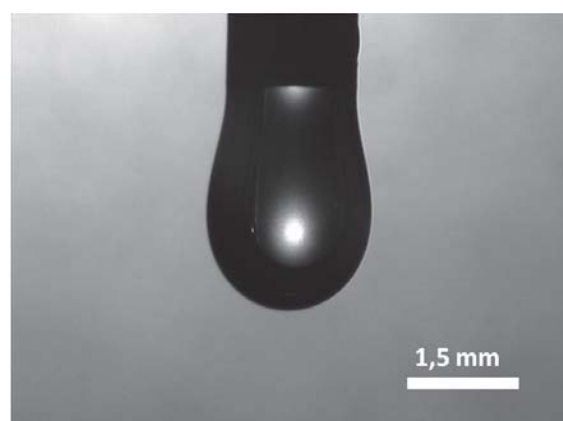
I.6.1 Méthode de la goutte pendante

Dispositif expérimental et principe de la mesure

Nous mesurons la tension interfaciale des solutions de polymères sur un tensiomètre Krüss DSA30, qui permet de mettre en œuvre la technique de la goutte pendante. Une goutte de solution de polymère est formée au bout d'une aiguille non-bisautée. Nous plaçons la goutte au sein d'une enceinte, composée d'une cuve en verre fermée sur le dessus par du parafilm troué pour laisser passer l'aiguille. Au fond de la cuve, nous disposons quelques gouttes de la solution de polymère étudiée : ceci permet de saturer l'atmosphère de l'enceinte et donc de limiter l'évaporation de la goutte. Une caméra filme la goutte, puis le logiciel Drop Shape Analysis fournit un ajustement du profil de la goutte. Ce profil résulte de l'équilibre hydrodynamique obtenu par la compétition entre la gravité - qui tend à déformer la goutte - et les forces capillaires, qui tendent à la maintenir sphérique. À partir de l'expression numérique de ce profil, le programme peut extraire la tension de surface γ à l'interface solution-air. La théorie de la goutte pendante est détaillée dans l'Annexe B.



(a) Tensiomètre Krüss DSA30.



(b) Goutte de solution de polymère à la sortie de l'aiguille.

FIGURE I.18

Nous avons vérifié la reproductibilité des mesures de tension de surface dynamiques, c'est-à-dire de l'allure des variations de γ en fonction du temps. Le volume initial de la goutte V_0 influe peu sur la valeur de la tension de surface extraite : une variation de 40% sur V_0 conduit à

une variation de 5 % sur la tension de surface γ et la hauteur du plateau ne varie pas de façon monotone avec V_0 . Nous travaillons avec des gouttes d'un volume initial d'environ 20 μL . Le paramètre V_0 ne modifie pas non plus la forme des courbes $\gamma(t)$: la dynamique est inchangée quand le volume initial varie. L'erreur maximale systématique commise sur la détermination de γ est de 5 % et il n'y a pas d'incertitude supplémentaire due au volume initial de la goutte.

Préparation des échantillons

Les solutions de polymère P0-6 et P1-7 sont préparées par dilution des solutions mères fournies par Coatex, sur une balance de précision Sartorius Secura précise à 0,1 mg. Des échantillons à $c_{P_{i-j}} = 1 ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5}$ et 10^{-6} g/g de polymère en brosse sont préparés.

Pour les solutions de chaînes pendantes (PEM) et de squelette du P1-7 (possédant le même degré de polymérisation que le P1-7 mais sans chaînes latérales), nous considérons des concentrations « équivalentes » par rapport aux solutions de P1-7 - le squelette représentant 89,2% en masse d'un polymère P1-7 et les chaînes pendantes 10,8%.

I.6.2 Cinétiques d'adsorption - désorption

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la cinétique d'adsorption-désorption des polymères P1-7 à l'interface eau-air. A cet effet, par la technique de la goutte pendante, nous enregistrons les valeurs de la tension de surface de la solution de polymère étudiée toutes les 5 s pendant 5000 s au total. La Figure I.19 présente les résultats obtenus pour une solution de polymère P1-7 dans l'eau à $c_{P1-7} = 10^{-5}$ g/g, et pour une solution équivalente de chaînes latérales (PEM). Nous remarquons que la tension de surface de la solution décroît au cours de

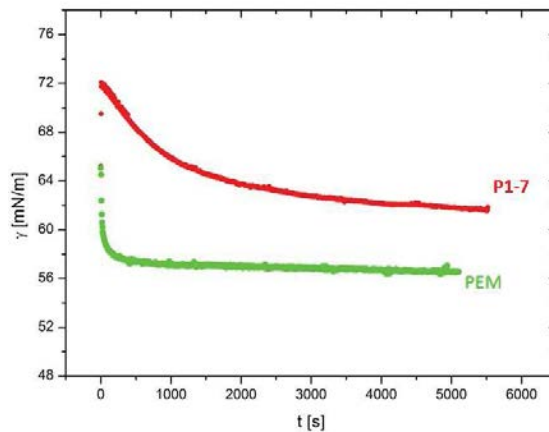


FIGURE I.19 – Variation de la tension de surface avec le temps pour une solution de P1-7 dans l'eau à $c_{P1-7} = 10^{-5}$ g/g, et la solution équivalente de macromonomère PEM.

temps. Trois phases de décroissance sont distinguées, conformément avec les résultats de la littérature [53]. La première phase (*lag phase*) est un quasi-plateau de tension de surface aux temps courts, à des concentrations de polymère faibles. Elle n'est presque pas observée ici. La deuxième phase (*postlag phase*) est caractérisée par une décroissance rapide de la tension de surface avec le temps, associée à l'augmentation du nombre de polymères adsorbés à l'interface

et aux changements de conformation des chaînes de polymère adsorbées. Durant cette phase, les interactions latérales entre les macromolécules adsorbées stabilisent la monocouche formée et l'adsorption des polymères est toujours contrôlée par la diffusion de ceux-ci ; la désorption est négligeable. Enfin, la phase finale d'adsorption se distingue par un ralentissement de la décroissance de la tension de surface : la pente diminue. A ce stade, les polymères adsorbés sur l'interface forment une couche dense qui exerce une répulsion électrostatique et stérique sur les polymères se rapprochant de l'interface, gênant ainsi leur adsorption. Un plateau de tension de surface est ensuite atteint, traduisant l'établissement d'un équilibre de concentration en polymère dans le volume, dans la couche proche de l'interface et à l'interface [53].

L'atteinte du plateau d'équilibre est très long pour le polymère P1-7 : le temps d'équilibration est de 5000 s environ. Le macromonomère PEM présente une cinétique beaucoup plus rapide : le temps caractéristique est de l'ordre de 100 s. Pour un tensioactif classique, comme le Triton X-100, il est de 25 s environ. Cette valeur a été mesurée expérimentalement et concorde avec les données de la littérature [54]. Cela signifie donc que *la cinétique d'adsorption des polymères en brosse à l'interface est très lente*.

Les valeurs de γ présentées par la suite sont les valeurs des tensions de surface à l'équilibre, mesurées au plateau, ou à défaut à $t = 5000$ s si le plateau n'est pas atteint.

I.6.3 Évolution de la tension interfaciale avec la concentration

A présent, nous nous penchons sur l'étude de la tension de surface (à l'équilibre) des solutions de polymère P1-7 en fonction de leur concentration. Au regard des résultats présentés

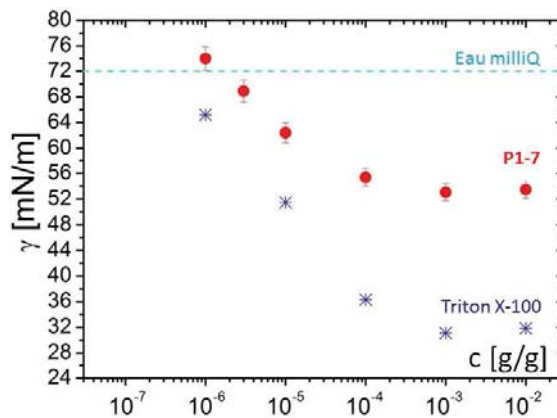


FIGURE I.20 — Tension de surface de solutions de P1-7 et de Triton X-100 dans l'eau à différentes concentrations. La droite en pointillés représente la valeur mesurée pour de l'eau pure.

sur la Figure I.20, *le polymère P1-7 présente un comportement tensioactif*. La tension de surface diminue à mesure que l'on augmente la concentration en P1-7 dans la solution, jusqu'à un plateau à environ 53 mN/m. Nous pouvons ainsi définir une concentration critique, qui est l'équivalent d'une concentration micellaire critique dans le cas d'un tensioactif classique : $c_{crit} \approx 3 \cdot 10^{-4}$ g/g. Notons qu'à très faible concentration en polymère nous retrouvons la

valeur de la tension de surface de l'eau, mesurée à $\gamma_{eau} = 71,4 \text{ mN/m}$.

Nous confrontons sur la Figure I.20 les mesures de tension de surface des solutions de P1-7 dans l'eau et celles obtenues expérimentalement pour le Triton X-100, un tensioactif classique. Nous avons choisi ce tensioactif à des fins de comparaison car il est non-ionique, le polymère P1-7 se comportant comme une macromolécule non-chargée (d'après les résultats de DLS et de rhéologie présentés précédemment, aux paragraphes I.4.5 et I.5.3). Nous constatons que le pouvoir surfactant du P1-7 est moindre par rapport à celui du Triton X-100 : l'amplitude de la chute de tension interfaciale est plus faible dans le cas du P1-7. Le polymère P1-7 se comporte donc comme un tensioactif « faible ».

I.6.4 Rôle de l'architecture

Pour aller plus loin dans l'étude des propriétés interfaciales du polymère P1-7, nous avons réalisé la même étude pour des solutions de squelette du P1-7 seul dans l'eau, de chaînes pendantes du P1-7 dans l'eau (PEM) et de solutions aqueuses contenant les deux composants (mélange PEM + squelette). Nous présentons les résultats obtenus sur la Figure I.21. En

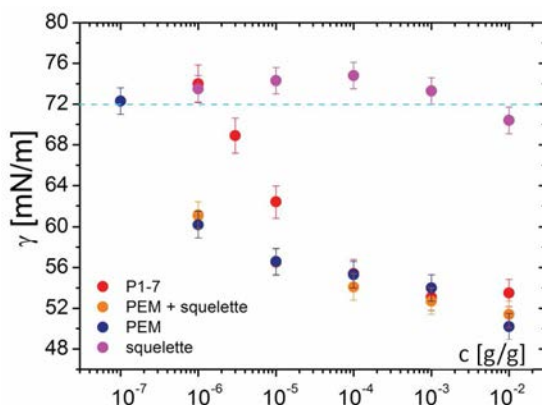


FIGURE I.21 — Tension de surface de solutions de P1-7, de PEM, du squelette du P1-7 et de leur mélange dans l'eau à différentes concentrations. La droite en pointillés représente la valeur mesurée pour de l'eau pure.

premier lieu, nous pouvons noter que les solutions de chaînes pendantes PEM et les mélanges PEM + squelette ont le même comportement. Les tensions de surface sont égales quelle que soit la concentration : leur différence est inférieure aux barres d'erreur expérimentales. En outre, les mesures en dynamique $\gamma(t)$ sont également comparables. Les solutions de PEM induisent la même chute de tension interfaciale avec la concentration que les solutions de P1-7, de 72 à 52 mN/m. Nous en concluons que dans le mélange « chaînes pendantes + squelette », *ce sont les chaînes pendantes (PEM) qui dominent les propriétés interfaciales*. Le squelette a un effet négligeable sur la tension de surface. Ceci est confirmé par les points des solutions de squelette seul dans l'eau, qui montrent une tension interfaciale quasi-constante avec la concentration $\gamma_{squelette} \approx 72 \text{ mN/m}$.

I.6.5 Influence de la masse molaire et de la nature des chaînes latérales

Nous souhaitons étudier l'influence de la masse molaire sur les propriétés interfaciales des polymères en brosse. Pour cela, nous avons réalisé les expériences de tensiométrie en goutte pendante sur des polymères P1 de masses molaires significativement plus faibles que celle du P1-7. Nous avons préparé des solutions aqueuses de P1-0.3 et de P1-0.1. Les mesures de tension de surface dynamiques $\gamma(t)$ (non-montrées ici) sont tout à fait comparables à celles enregistrées pour les solutions de P1-7. Les courbes du P1-0.3 se superposent à celles du P1-7, quelle que soit la concentration. Les courbes du P1-0.1 ont une cinétique comparable à celles du P1-7, quelle que soit la concentration. Les temps caractéristiques d'équilibration sont très voisins. Ainsi, *la masse molaire ne semble pas affecter la cinétique d'adsorption-désorption des polymères en brosse.*

À présent, représentons les valeurs de tension de surface à l'équilibre en fonction de la concentration des solutions $\gamma(c)$ (Figure I.22). Les valeurs obtenues pour les deux polymères

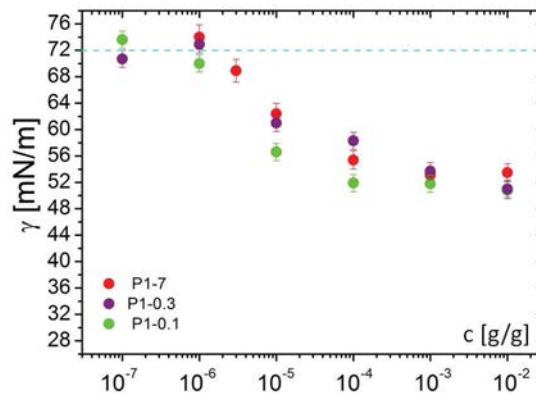


FIGURE I.22 — Tension de surface de solutions de P1-7, P1-0.3 et P1-0.1 dans l'eau à différentes concentrations. La droite en pointillés représente la valeur mesurée pour de l'eau pure.

de plus faibles masses molaires suivent globalement celles du P1-7. Les propriétés tensioactives sont donc comparables à celles du polymère P1-7. Ainsi, *la masse molaire semble jouer un rôle négligeable sur les propriétés interfaciales.* Cela est cohérent avec le fait que *ce sont les chaînes pendantes de cette structure en brosse qui confèrent le caractère tensioactif aux polymères P1.*

Enfin, nous avons étudié l'influence de la nature de ces chaînes pendantes sur les propriétés interfaciales de ces polymères en brosse. Le polymère P0-6 est un candidat idéal pour les expériences, étant de masse molaire comparable à celle du P1-7 mais possédant des chaînes latérales MAMPEG. Nous voyons sur la Figure I.23 que le P0-6 montre lui aussi un comportement de type tensioactif, mais la décroissance de la tension de surface avec l'augmentation de la concentration en polymère est un peu moins prononcée que dans le cas du P1-7. Ceci est probablement dû à la différence d'hydrophobicité des chaînes pendantes : pour le P0-6, il s'agit de MAMPEG, qui sont des chaînes de polymère plus hydrophiles que les PEM. Nous comprenons donc que le polymère P0-6 aura plus tendance à rester dans le volume que le

P1-7, ce qui aura pour conséquence une concentration en polymère à l'interface eau-air moins importante et donc une diminution moindre de la tension de surface.

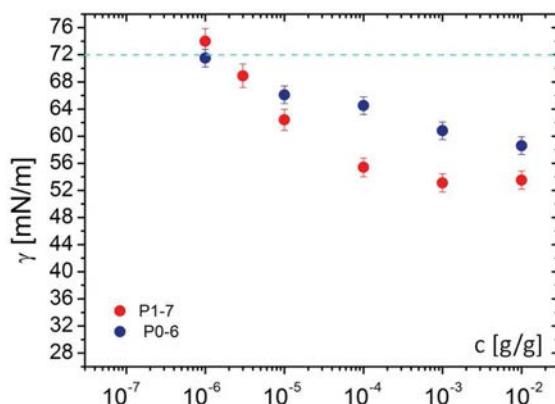


FIGURE I.23 — Tension de surface de solutions de P1-7 et P0-6 dans l'eau à différentes concentrations. La droite en pointillés représente la valeur mesurée pour de l'eau pure.

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés structurales et physicochimiques des polymères en brosse P1. À travers les différentes techniques expérimentales utilisées, nous avons vu que les polymères étudiés présentent de façon surprenante des comportements « classiques » similaires à ceux des polymères linéaires et neutres. Cependant, leur structure en brosse leur confère des propriétés uniques.

Par exemple, les expériences de diffusion simple de la lumière sur le polymère P1-7 ont permis de mettre en évidence un comportement complexe de ce polymère en brosse à forte concentration, révélant plusieurs mécanismes diffusifs. En milieu dilué, son comportement suit simplement la loi de Stokes-Einstein, et nous obtenons un coefficient de self-diffusion D_0 témoignant de la diffusion individuelle des particules polymères, indépendant de la concentration. Au-delà de la concentration de recouvrement c^* apparaît un mode rapide de diffusion coopérative, signature de l'existence de blobs, qui suit la loi de puissance théorique $D_{coop} \propto c^{3/4}$ [48]. Simultanément, nous pouvons mesurer un mode de diffusion plus lent, qui est à nouveau représentatif de la self-diffusion des particules dans le milieu, en accord avec les prédictions théoriques à très forte concentration : $D_{self} \propto c^{-7/3}$. Les modes de diffusion coopérative et de self-diffusion sont observables dans des systèmes polymères classiques linéaires et neutres. Il est donc très étonnant de retrouver ce même comportement pour un polymère en brosse, comprenant qui plus est un squelette chargé proche des caractéristiques chimiques d'un polyélectrolyte.

La rhéologie confirme cette vision du polymère P1-7, et des autres polymères P1 et P0, comme celle de polymères classiques : dès lors que nous considérons la concentration de recouvrement c^* comme le paramètre clé régissant la viscosité des solutions, les lois d'évolution caractéristiques des polymères linéaires sont retrouvées.

Cependant, la spécificité de l'architecture des polymères en brosse a des conséquences que nous avons pu apprécier dans cette étude. Tout d'abord, nous avons déterminé expérimentalement la valeur de la concentration de recouvrement du P1-7 par deux méthodes indépendantes : apparition du mode coopératif en DLS et évolution de la viscosité des solutions en rhéologie. Ces deux approches concordent et nous donnent $c^* \approx 10^{-2}$ g/g. Cette valeur est bien plus élevée (1 ordre de grandeur environ) que celle obtenue pour des polymères linéaires de masse molaire comparable [48]. Ceci est une première signature de la structure en brosse des polymères étudiés, qui permet d'avoir de très grandes masses molaires avec des chaînes relativement courtes et donc des solutions peu visqueuses même à très grande concentration en polymère.

Le deuxième élément est la fonction protectrice des chaînes latérales vis-à-vis du squelette, qui permet au polymère de rester soluble dans l'eau quelles que soient les conditions de force ionique et de pH. Le rayon hydrodynamique du polymère, constant à tout pH et de 0 à 1M de NaCl, est ainsi gouverné majoritairement par la structure en brosse. Cette structure spécifique contrecarre totalement le caractère polyélectrolyte que pourraient conférer les charges du squelette au polymère.

De plus, nous avons vu en DLS l'apparition d'un mode structural à concentration élevée ($c_{P1-7} > 5 \cdot 10^{-2}$ g/g). Celui-ci est une conséquence directe de l'architecture particulière des polymères étudiés, qui se distinguent donc des polymères linéaires. Enfin, nous avons vu que les chaînes pendantes confèrent des propriétés tensioactives aux polymères en brosse étudiés. Leur structure en brosse est responsable d'une cinétique d'adsorption-désorption très lente, contrairement aux tensioactifs classiques qui sont de petites molécules. Ce comportement original est dicté par l'architecture.

Nous avons ainsi mis en évidence le « paradoxe » des polymères en brosse étudiés, originaux de par leur architecture mais suivant néanmoins des règles connues pour les polymères linéaires et neutres. Nous allons maintenant nous intéresser aux suspensions de couchage dans lesquelles ces polymères vont cohabiter avec des particules minérales.

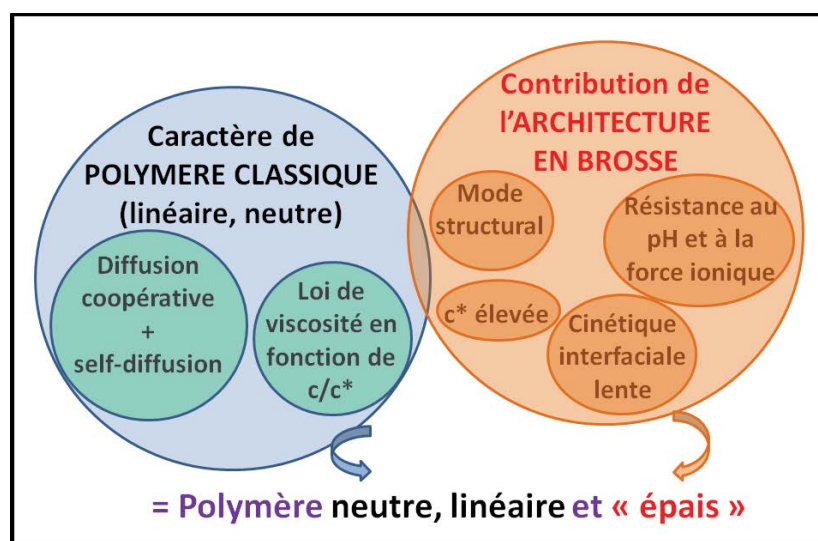


FIGURE I.24 — Résumé schématique du Chapitre I : contributions « classique » et de l'architecture en brosse aux propriétés des polymères étudiés. Ces polymères peuvent donc être vus comme des polymères neutres, linéaires et épais.

II Suspensions minérales pour le couchage du papier

Sommaire

II.1 Présentation des suspensions de couchage utilisées	42
II.1.1 Suspensions de couchage pour l'industrie papetière	42
II.1.2 Suspensions utilisées pour cette étude	42
II.2 Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse	45
II.2.1 Mesures de mobilité électrophorétique	45
II.2.2 Mise en évidence d'une interaction spécifique CaCO_3 - polymère P1	46
II.2.3 Discussion sur la nature de l'interaction polymère en brosse - particule CaCO_3	47
II.2.4 Importance du mode d'incorporation du polymère	49
II.2.5 Effet du polymère à la surface des particules CaCO_3 sur la sédimentation des suspensions	50
II.2.6 Propriétés interfaciales des polymères en brosse en interaction avec les particules de carbonate de calcium	52
II.3 Rhéologie des suspensions de couchage	55
II.3.1 Géométries utilisées	55
II.3.2 Thixotropie et seuil d'écoulement	58
II.3.3 Compétition entre déstructuration et restructuration	59
II.3.4 Rôle du polymère en brosse	61
II.3.5 Rôle des particules de latex	64
II.3.6 Courbe d'écoulement	64
II.4 Conclusion	66

Nous avons étudié en détail les propriétés physicochimiques et structurales des polymères en brosse P1 dans le chapitre précédent.

Dans ce Chapitre II, nous présentons les suspensions de couchage dans lesquelles ces polymères sont incorporés. Nous détaillons la composition de ces suspensions, définissons les notations associées et étudions différentes propriétés de ces suspensions, notamment les interactions interparticulaires, les propriétés interfaciales et rhéologiques.

II.1 Présentation des suspensions de couchage utilisées

Nous présentons d'abord la composition générale des suspensions de couchage destinées à l'industrie papetière, puis nous nous concentrons sur celles fournies par la société Coatex pour cette étude.

II.1.1 Suspensions de couchage pour l'industrie papetière

Les suspensions de couchage sont des mélanges complexes dont la composition dépend du type de papier fabriqué, en fonction des propriétés souhaitées pour le produit fini. Il s'agit de suspensions aqueuses colloïdales fortement concentrées : la fraction massique en solide est comprise entre 55 et 70 %. Elles comprennent les constituants suivants :

- Des pigments, qui sont des particules minérales de taille micrométrique. Ils représentent 75 à 90 % de la masse sèche et confèrent au papier sa blancheur. Les pigments les plus couramment utilisés sont les carbonates de calcium et les kaolins. Le carbonate de calcium broyé est le plus répandu pour les papiers à haute qualité de brillance. Les pigments tels le gypse, le talc, le dioxyde de titane et les particules synthétiques type PCC (carbonate de calcium précipité) sont destinés à des applications particulières ou introduits en faible quantité [55, 56]. Ces pigments minéraux sont stabilisés par des agents dispersants, qui assurent la stabilité de la suspension en empêchant la floculation des pigments et leur agrégation sous cisaillement. Cela est fondamental pour prévenir la sédimentation de ces systèmes et l'augmentation importante de viscosité sous cisaillement. L'agent dispersant est le plus souvent un polyélectrolyte synthétique fortement chargé, de masse moléculaire faible. Le polyacrylate de sodium est le plus répandu. En l'absence de dispersant, les suspensions de couchage ne peuvent être préparées qu'à très faible extrait sec.
- Des « liants », typiquement des particules de latex de quelques dizaines de nanomètres. Ils représentent 25 à 10 % de la masse totale. Lors du séchage de la suspension de couchage, leur rôle est d'assurer la « cohésion » inter-pigments et entre les pigments et le support. Ils contribuent à créer un film cohésif homogène.
- Divers additifs rhéologiques ajoutés en petite quantité, tels les épaississants, les rétenteurs d'eau, mais aussi les azurants optiques. Ces molécules permettent d'ajuster les propriétés rhéologiques de la suspension et les propriétés optiques de la couche finale obtenue à l'issue du procédé de couchage.

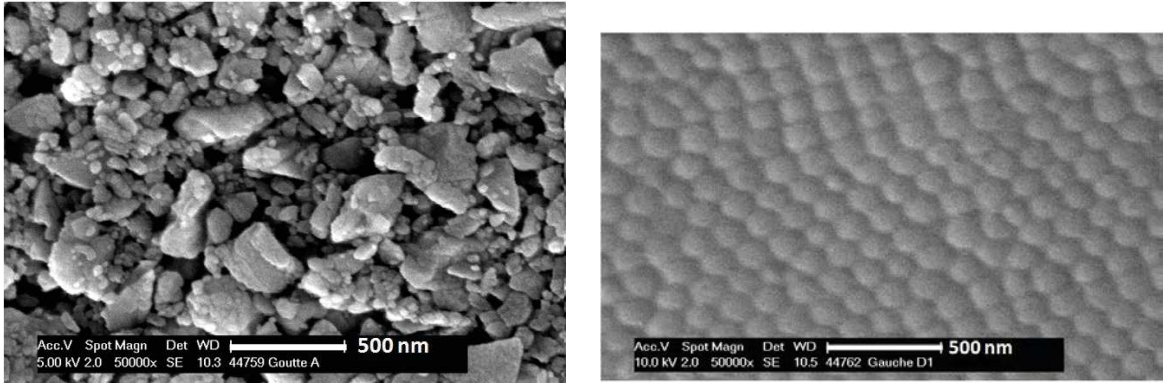
II.1.2 Suspensions utilisées pour cette étude

Dans notre cas, les suspensions étudiées sont constituées de particules de carbonate de calcium (pigment), de particules de latex (« liant ») et de polymères en brosse P1-7 jouant le rôle de « rétenteurs d'eau » en suspension dans l'eau. Le carbonate de calcium est fourni par la société Omya. Les particules de CaCO_3 sont obtenues par broyage humide de calcaire naturel en présence de polyacide acrylique (PAA) de masse molaire $M_w \approx 5500$ g/mol. Le PAA, ajouté à une concentration $c_{PAA} = 2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ g/g, permet la stabilisation de la suspension de carbonate de calcium dans l'eau. La surface spécifique de ces particules est de

II.1. Présentation des suspensions de couchage utilisées

$10 \text{ m}^2/\text{g}$ et leur masse volumique vaut $\rho_c = 2,8 \text{ g/cm}^3$. Leur rayon hydrodynamique moyen, obtenu par des mesures de diffusion de lumière, est $R_H \approx 300 \text{ nm}$. Elles sont cependant assez polydisperses et de forme irrégulière, comme le montrent les observations en MEB de la Figure II.1(a).

Les particules de latex sont des copolymères styrène-butadiène fournies par la société Styron (référence : DL 966 ou 1066). En diffusion de lumière, leur rayon hydrodynamique moyen est $R_H \approx 80 \text{ nm}$. Leur distribution de taille est beaucoup plus étroite, comme l'atteste le cliché MEB de la Figure II.1(b). La masse volumique de ces particules est prise égale à $\rho_L \simeq 1 \text{ g/cm}^3$.



(a) Particules de carbonate de calcium observées au MEB par une méthode de détection d'électrons secondaires dite SE. Crédit M. Piscaglia (Arkema).
(b) Particules de latex observées au MEB par détection SE. Crédit M. Piscaglia (Arkema).

FIGURE II.1

Nous définissons les concentrations de ces composants dans la suspension, notées respectivement c_c ; c_L ; c_{P1-7} pour le carbonate de calcium, le latex et le polymère en brosse :

$$c_c = \frac{m_c}{m_{eau} + m_c + m_L + m_{P1-7}} \quad (\text{II.1})$$

$$c_L = \frac{m_L}{m_{eau} + m_c + m_L + m_{P1-7}} \quad (\text{II.2})$$

$$c_{P1-7} = \frac{m_{P1-7}}{m_{eau} + m_c + m_L + m_{P1-7}} \quad (\text{II.3})$$

$$(\text{II.4})$$

Comme souligné dans le Chapitre I, ces concentrations sont à strictement parler des fractions massiques, que nous exprimerons en g/g . Nous utiliserons cependant le terme usuel de « concentration » pour les désigner dans la suite de ce manuscrit. Leurs valeurs typiques dans les suspensions de couchage fournies par la société Coatex, nommées « suspensions mères », sont $c_c = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ g/g}$; $c_L = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ g/g}$; $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$.

Nous définissons l'extrait sec noté ES comme la fraction massique totale de solide :

$$ES = c_c + c_L + c_{P1-7} = \frac{m_c + m_L + m_{P1-7}}{m_{eau} + m_c + m_L + m_{P1-7}} \quad (\text{II.5})$$

Chapitre II. Suspensions minérales pour le couchage du papier

La fraction volumique en solide ϕ est définie de la façon suivante :

$$\phi = \frac{V_c + V_L + V_{P1-7}}{V_{eau} + V_c + V_L + V_{P1-7}} \quad (\text{II.6})$$

En pratique, nous calculons la fraction volumique en solide d'une suspension « mère » à partir de sa composition et de son extrait sec ES en utilisant la relation :

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{1-ES}{\frac{\rho_s}{\rho_c} c_c + \frac{\rho_s}{\rho_L} c_L + \frac{\rho_s}{\rho_{P1-7}} c_{P1-7}}} \quad (\text{II.7})$$

où ρ_s est la masse volumique de l'eau égale à 1 g/cm^3 . La masse volumique du polymère en brosse est prise égale à $\rho_{P1} \simeq 1 \text{ g/cm}^3$. c_c , c_L et c_{P1-7} sont connues par la composition de la suspension. L'extrait sec ES est mesuré grâce à une balance chauffante Mettler Toledo. Les valeurs d'usage d'extrait sec pour les « suspensions mères » fournies par la société Coatex sont $ES = 0,72$, ce qui équivaut à une fraction volumique en solide $\phi \approx 0,52$.

Nous définissons dans le Tableau II.1 les notations utilisées dans la suite de ce manuscrit. Comme indiqué, une suspension notée C par exemple contient exclusivement des particules de

Nom	Composition
C	CaCO ₃ dans l'eau
CL	CaCO ₃ + latex dans l'eau
CP1-7	CaCO ₃ + polymère en brosse P1-7 dans l'eau
L	latex dans l'eau
LP1-7	latex + polymère en brosse P1-7 dans l'eau
CLP1-7	CaCO ₃ + latex + polymère en brosse P1-7 dans l'eau

Tableau II.1 – Abréviations utilisées pour la désignation des suspensions de différentes compositions utilisées dans cette étude.

carbonate de calcium et de l'eau. Une suspension notée CL contient des particules de carbonate de calcium et de l'eau mais aussi des particules de latex. Une suspension CLP1-7 contient des particules de carbonate de calcium, de latex, ainsi que du polymère en brosse P1-7 et de l'eau. Le Tableau II.2 détaille les compositions des suspensions utilisées dans cette étude. En particulier, nous étudierons des suspensions CL de trois extraits secs différents ; de même pour les suspensions CLP1-7. Nous nous intéresserons aussi à des suspensions CLP1-7 de même extrait sec $ES = 0,72$ mais dans lesquelles différentes concentrations en polymère P1-7 ont été incorporées lors de leur formulation au Laboratoire Papier de Coatex. Des suspensions CLP1-j contenant des polymères de la famille P1 mais de différentes masses molaires seront aussi utilisées (par exemple la suspension CLP1-0.6 contenant le polymère P1-0.6 de masse molaire $6 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$).

II.2. Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse

Nom	ES	ϕ_0	c_{P1} [g/g]	$\frac{c_c}{c_L}$	$\frac{c_c}{c_{P1}}$
C	0,72	0,52			
CP1-7	0,72	0,52	$2,6 \cdot 10^{-3}$		250
CL	0,72	0,52		10	
	0,60	0,38		10	
	0,50	0,29		10	
CLP1-7	0,72	0,52	10^{-4} ; 10^{-3} ; $2,6 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2}	10	6500; 650; 250; 65
	0,60	0,38	$2,6 \cdot 10^{-3}$	10	250
	0,50	0,29	$2,6 \cdot 10^{-3}$	10	250
CLP1-0.1	0,72	0,52	$2,6 \cdot 10^{-3}$	10	250
CLP1-0.3	0,72	0,52	$2,6 \cdot 10^{-3}$	10	250
CLP1-0.6	0,72	0,52	$2,6 \cdot 10^{-3}$	10	250
CLP1-10	0,72	0,52	$2,6 \cdot 10^{-3}$	10	250

Tableau II.2 – Détail des différentes compositions des suspensions « mères » utilisées dans cette étude. Lors de leur dilution, les valeurs des rapports $\frac{c_c}{c_L}$ et $\frac{c_c}{c_{P1}}$ sont conservées.

II.2 Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse

Dans cette partie, nous utilisons l'électrophorèse capillaire pour mettre en évidence l'existence d'une interaction entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse. Cette technique est utilisée comme outil de diagnostic plutôt que pour récolter des informations quantitatives.

II.2.1 Mesures de mobilité électrophorétique

Les mesures de mobilité électrophorétique sont effectuées sur des suspensions de couchage « diluées », préparées de la façon suivante. Les suspensions « mères » concentrées ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-1}$ g/g), fournies par la société Coatex, sont agitées pendant 15 minutes environ à l'aide d'un agitateur mécanique à pales fixé à un moteur de la marque Heidolph, à la vitesse de 500 tours/min environ. Les suspensions diluées sont ensuite réalisées par dilution des suspensions mères avec de l'eau milliQ sur une balance Sartorius CP224S précise à 0,01 g.

La mobilité électrophorétique de suspensions diluées, telles que $c_c = 6,5 \cdot 10^{-5}$ g/g et $c_L = 6,5 \cdot 10^{-6}$ g/g, a été mesurée par un appareil Zetasizer NanoZS de Malvern Instruments. Les suspensions sont introduites dans des cuves spécifiques, dites à capillaire replié, lavables et réutilisables. Pour chaque échantillon, la valeur de mobilité électrophorétique finale est la moyenne effectuée sur au moins 3 mesures. Chaque mesure résulte elle-même d'une moyenne effectuée sur 15 essais minimum.

II.2.2 Mise en évidence d'une interaction spécifique CaCO_3 - polymère P1

Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la concentration en polymère en brosse

Nous présentons sur la Figure II.2 la mobilité électrophorétique de suspensions de couchage contenant des concentrations croissantes en polymère en brosse P1-7. En premier lieu, nous remarquons que la mobilité des particules CaCO_3 est négative. La mobilité étant du même signe que la charge effective de surface des particules, cela signifie que les particules sont chargées négativement. Ceci est cohérent avec la stabilisation des particules de carbonate de calcium par l'acide polyacrylique, fortement chargé négativement.

De plus, nous constatons une variation monotone de la mobilité en fonction de la concentration en polymère introduit. Plus cette concentration est grande, plus la valeur absolue de la mobilité est faible et la vitesse de déplacement des particules dans le champ électrique est réduite. *Nous attribuons ce résultat à l'existence d'une interaction spécifique entre les*

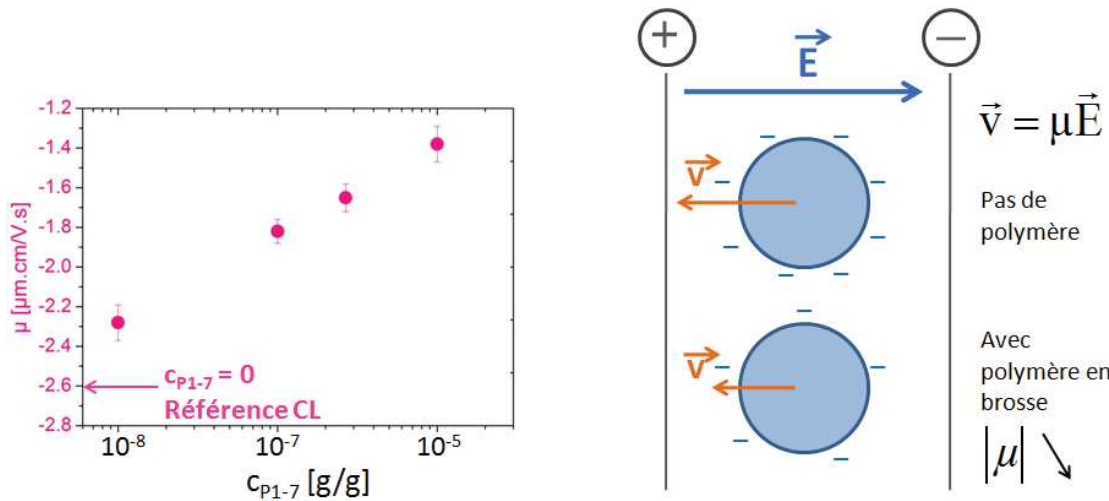


FIGURE II.2 — À gauche : Évolution de la mobilité électrophorétique avec la concentration en polymère P1-7. La flèche représente le niveau de la mobilité pour une suspension CL où $c_{\text{P1-7}} = 0$. À droite : schématisation de l'effet du polymère sur la mobilité.

polymères P1-7 et les particules de carbonate de calcium. La présence de polymère P1-7 dans la suspension, même en quantité très faible (la concentration en polymère $c_{\text{P1-7}} = 10^{-8} \text{ g/g}$ équivalant à un rapport $\frac{c_c}{c_{\text{P1-7}}} = 6500$), modifie significativement la mobilité électrophorétique des particules. Plus on ajoute de polymère, plus la charge de surface des particules est réduite. Les polymères en brosse sont donc localisés au voisinage de la surface des particules minérales. À des échelles plus grandes que la longueur de Debye (inférieure au rayon des brosses des polymères), tout se passe comme si les polymères en brosse P1-7 étaient non-chargés. Cela est cohérent avec la diminution de la charge de surface qu'ils induisent.

Les mesures de mobilité électrophorétique sur les suspensions L et LP1-7 diluées ($c_{\text{lat}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g/g}$; $c_{\text{P1-7}} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ g/g}$) ne montrent aucune différence significative en l'absence ou

II.2. Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse

en présence de polymère P1-7. Les particules de latex ont une charge de surface faiblement négative : la mobilité estimée est d'environ $-0,8 \mu\text{m.cm/V.s}$. Le polymère P1-7 ne change pas cette valeur : il ne développe pas d'interaction spécifique avec les particules de latex.

Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction de la masse molaire du polymère en brosse

À présent, nous cherchons à déterminer l'effet de la masse molaire sur l'adsorption des polymères P1-7 à la surface des particules de CaCO_3 . À cet effet, nous considérons des suspensions contenant des polymères en brosse de la famille P1, de différentes masses molaires : CLP1-0.6, CLP1-0.3, CLP1-0.1. Dans toutes ces suspensions, la concentration en polymère est de $c_{P1} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/g}$. La mobilité électrophorétique de ces suspensions est mesurée et présentée Figure II.3.

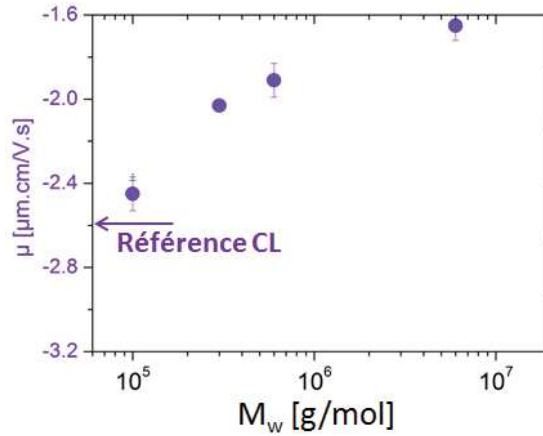


FIGURE II.3 – Évolution de la mobilité électrophorétique avec la masse molaire du polymère P1.

Pour la masse molaire de polymère la plus faible testée ($M_w = 1 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$), la mobilité électrophorétique est comparable à celle de la suspension CL ne contenant pas de polymère en brosse. Ceci signifie qu'il n'y a pas d'interaction spécifique entre les polymères P1-0.1 et les particules de CaCO_3 . Pour toutes les suspensions contenant un polymère P1 de masse $M_w \geq 3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$, nous observons une modification significative de la mobilité électrophorétique par rapport au cas d'une suspension CL (Figure II.3). En outre, la mobilité est d'autant plus faible (en valeur absolue) que la masse molaire du polymère P1 est élevée. Pour une masse molaire suffisamment élevée ($M_w \geq 3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$), tous les polymères P1 présentent donc une interaction spécifique avec les particules de carbonate de calcium et modifient d'autant plus leur état de surface que la masse molaire du polymère est élevée.

II.2.3 Discussion sur la nature de l'interaction polymère en brosse - particule CaCO_3

Le mécanisme par lequel les polymères en brosse P1 interagissent avec la surface des particules CaCO_3 est délicat à établir et n'est pas connu précisément. Considérons tout d'abord l'adsorption du PAA sur la surface des particules de carbonate de calcium.

Ce polymère s'adsorbe par l'intermédiaire de ses fonctions acide carboxylique. Une étude fondée sur des mesures de spectroscopie infra-rouge ATR-FTIR dans des suspensions concentrées, contenant jusqu'à 75% en masse de carbonate de calcium, a montré que le NaPAA s'adsorbe sur le carbonate de calcium par un cycle chélatant formé par deux groupes carboxylates adjacents, et non pas via des groupes carboxyliques isolés [57]. L'énergie de liaison PAA-calcite a été mesurée par des mesures microcalorimétriques [58]. L'enthalpie d'adsorption est faiblement endothermique, donc favorable : elle vaut environ 2 kJ/mol. Des simulations ont aussi été utilisées pour étudier la liaison des chaînes polyacrylates aux carbonates et aux ions calcium dissous dans la solution [59]. Des calculs d'énergie libre montrent que le calcium complexé à la fois avec le carbonate et la chaîne polyacrylate constitue une espèce très stable : l'énergie libre d'un lien calcium-carbonate est abaissée si l'ion calcium est lié à un PAA. Ceci suggère que le PAA se lie très fortement à des paires calcium-carbonate au voisinage de la surface des particules de carbonate de calcium.

La capacité du PAA à former des liaisons avec les particules de carbonate de calcium dépend fortement de la distribution de masse molaire du PAA. Il existe un optimum de masse molaire correspondant à une adsorption préférentielle du PAA à la surface des particules CaCO_3 . Les estimations expérimentales de cette gamme optimale sont $M_w = 2000 - 5000$ g/mol ou $M_w = 5000 - 6000$ g/mol selon les articles [60, 61]. Celles-ci justifient le choix du PAA employé comme dispersant par la société Coatex dans les suspensions étudiées : $M_w = 5500$ g/mol.

Les auteurs de ces travaux avancent que ceci résulte d'un processus cinétique au cours duquel ces macromolécules de masse molaire optimale sont les premières à se lier à la surface minérale [60]. Si l'on considère par exemple une suspension de particules de carbonate de calcium à $pH = 9$, dans laquelle on ajoute des polymères PAA de distribution de masse molaire très larges, les polymères PAA de plus petite masse ne s'adsorbent pas du tout. Les polymères PAA de plus forte masse pourraient s'accrocher à la surface des CaCO_3 mais sont repoussés par ceux qui sont arrivés en premier à la surface, qui ont formé une barrière électrostatique. Cette sélection de masses molaires intermédiaires est d'autant plus efficace que les polymères sont en excès par rapport au nombre de sites d'adsorption disponibles.

Les polymères en brosse P1 que nous étudions ont un squelette proche de celui du polymère PAA. Il est donc a priori possible d'envisager aussi une adsorption de nature électrostatique sur les particules de CaCO_3 . Une adsorption de cette nature a été mise en évidence dans des études utilisant des polymères en brosse de nature voisine (polyméthacrylates greffés par des chaînes PEO) mais de plus petite masse molaire ($M_w \approx 4 \cdot 10^4$ g/mol) [8]. La stabilisation électrostatique qui en résulte est à la base de l'utilisation de ces copolymères de petite masse comme des dispersants. Il est à noter que la masse molaire équivalente du squelette de ces copolymères (≈ 6000 g/mol) est proche de la masse molaire optimale mise en évidence pour le PAA. Dans notre cas, cette adsorption électrostatique peut avoir lieu soit sur des sites libres de la surface des CaCO_3 , non-couverts par le PAA ; soit par un mécanisme de désorption de nature entropique des petites chaînes de PAA et de remplacement des sites vacants par des

II.2. Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse

grandes chaînes de polymère P1. Cependant, du fait de l'adsorption forte du PAA sur les CaCO_3 [59], le scénario d'un échange des polymères PAA avec les polymères P1 à la surface des particules de carbonate de calcium semble très coûteux énergétiquement. De plus, les polymères P1 étudiés possèdent des masses molaires de squelettes bien supérieures (10^4 à $7 \cdot 10^5$ g/mol environ) à celles des polymères en brosse de la référence [8]. En outre, nous avons montré que l'interaction entre polymères P1 et particules de carbonate de calcium semble plus forte à masse molaire plus élevée. Si nous appliquons le critère d'optimum donné plus haut, il est donc assez improbable de considérer une adsorption de nature électrostatique des polymères P1 sur les particules de CaCO_3 .

Il est possible d'envisager que les polymères P1 interagissent plutôt avec le PAA adsorbé sur les particules de CaCO_3 . Il existe en effet d'autres modes d'interaction des fonctions carboxyliques du PAA. En particulier, le PAA et les polymères P1 peuvent interagir par interaction ion-dipôle entre les acides carboxyliques des PAA et les fonctions éthers portées par les chaînes pendantes PEM des polymères P1 [62, 63]. Les polymères en brosse formeraient donc une sorte de couche additionnelle à la surface des particules CaCO_3 , par-dessus les polymères PAA. Nous avons estimé par le calcul qu'il y a en solution environ 300 macromolécules en brosse P1 pour 1 particule de carbonate de calcium. Ceci représente assez de polymères en brosse pour recouvrir l'équivalent de 7 fois la surface des particules minérales. En supposant que la plupart des polymères P1 sont localisés à proximité de la surface des particules de CaCO_3 , nous pouvons imaginer une couche épaisse de polymères en brosse recouvrant les particules.

D'après nos mesures, les polymères de faible masse molaire $M_w = 10^5$ g/mol montrent une interaction réduite vis-à-vis des particules CaCO_3 . L'interaction ion-dipôle est peut-être moins efficace du fait de la plus petite taille de ces polymères. D'après les résultats de diffusion de lumière, le rayon hydrodynamique des polymères P1-0.1 vaut $R_H \approx 6$ nm. Par rapport aux polymères P1-7 de rayon hydrodynamique $R_H \approx 45$ nm, le squelette est plus court et le nombre de chaînes pendantes est réduit. Il y a donc beaucoup moins de sites éthers disponibles pour l'interaction ion-dipôle. Il est à noter qu'il existe potentiellement un autre régime d'interaction entre polymères P1 et particules CaCO_3 - de nature électrostatique - à des masses molaires plus faibles (de l'ordre de $M_w \approx 10^4$ g/mol), compte-tenu des études menées sur les copolymères utilisés comme dispersants [8, 9].

II.2.4 Importance du mode d'incorporation du polymère

Un élément intéressant est que le mode d'incorporation du polymère dans la suspension de couchage a un impact fort sur l'interaction des polymères P1-7 avec les particules de carbonate de calcium. En effet, dans toutes les suspensions testées et présentées Figure II.2, le polymère P1-7 a été incorporé sous agitation mécanique à l'état concentré ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-1}$ g/g). La suspension CLP1-7 a été diluée dans un deuxième temps comme décrit plus haut (paragraphe II.2.1). Cependant, si l'on procède inversement, c'est-à-dire en diluant d'abord la suspension de couchage CL (non-additivée) puis en ajoutant le polymère P1-7 à l'état dilué ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g), les résultats d'électrophorèse capillaire sont très différents. La mobilité

d'une telle suspension CLP1-7 vaut $\mu = -2,3 \text{ } \mu\text{m.cm/V.s}$ pour une concentration en polymère ajoutée $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/g}$. Cette valeur est notablement plus faible que celle trouvée pour la suspension CLP1-7 correspondante Figure II.2 : $\mu = -1,65 \text{ } \mu\text{m.cm/V.s}$. Ceci traduit une interaction polymère - particule restreinte.

Ces observations sont cohérentes avec des travaux de la littérature précédemment cités [57], qui montrent que l'état d'adsorption du polymère PAA sur les particules de carbonate de calcium est très dépendant de l'extrait sec de la suspension au moment de la préparation. Trois modes d'adsorption différents du PAA sont mis en évidence ; ils dépendent de l'extrait sec et de l'âge de la suspension. Plus précisément, la différence entre un système dilué et un système très concentré se traduit par un changement dans la coordination de l'ion carboxylate. Lors du vieillissement des suspensions concentrées, cette coordination évolue également. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la quantité d'ions calcium dissous avec le temps. Ainsi, l'état d'adsorption du PAA sur les particules de carbonate de calcium est fortement dépendant de l'extrait sec et de l'âge de la suspension, qui est sujette à vieillissement.

À la lumière de cet article, nous comprenons que l'état de surface des CaCO_3 stabilisées par le PAA peut évoluer en fonction de la fraction volumique en solide de la suspension, et de son âge par rapport à sa date de préparation. D'où la nécessité de toujours incorporer les polymères en brosse à l'état concentré et de ré-agiter les suspensions avant toute utilisation, pour se placer dans un état de « préparation » reproductible.

II.2.5 Effet du polymère à la surface des particules CaCO_3 sur la sédimentation des suspensions

Nous pouvons nous demander si l'adsorption des polymères en brosse de grande masse à la surface des particules de carbonate de calcium ne conduit pas à un pontage des particules CaCO_3 . Un tel effet de floculation a été observé dans une étude de l'adsorption du PAA sur des surfaces de dioxyde de titane, à forte concentration en PAA ajouté ou pour de grandes masses molaires en PAA [64]. Par analogie à cette situation, la floculation des particules CaCO_3 par pontage dû au polymère P1-7 est effectivement envisageable - même si la structure en brosse du polymère limite son extension spatiale et sa capacité à former des boucles. Le pontage entraînerait l'agrégation des particules minérales et donc une sédimentation prononcée de très gros objets de taille supérieure au micron. Cet aspect a une importance primordiale pour la préparation, le stockage et la mise en œuvre des suspensions de couchage.

Mesures de turbidité Afin d'évaluer le comportement en sédimentation des suspensions de couchage, nous avons choisi de quantifier leur turbidité au cours du temps à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de la marque Shimadzu (UV-2401 PC). Des cuves jetables en plastique sont utilisées. Une mesure de référence est effectuée avec de l'eau milliQ. Nous nous plaçons pour ces mesures à $\lambda = 600 \text{ nm}$. La cuve de test est remplie avec la suspension de couchage étudiée diluée telle que $c_c \approx 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$. La valeur de l'absorbance A est relevée au cours du temps : elle correspond directement à la turbidité de la suspension. Plus la sédimentation opère, plus la suspension devient transparente à une hauteur donnée (la hauteur

II.2. Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse

du faisceau) et plus A diminue. Ainsi, les cuves sont toujours remplies avec la même hauteur de liquide et bouchées avec du parafilm pour éviter l'évaporation.

Résultats expérimentaux Les résultats de ces expériences de sédimentation sur les suspensions CL et CLP1-7 sont illustrés par la Figure II.4. La grandeur $A(t)$ décroît au cours du temps, et les courbes obtenues pour CL et CLP1-7 sont superposables. Une faible déviation est observée à temps longs vers $1,3 \cdot 10^3$ min, soit environ 23 heures. La présence de polymère en brosse P1-7 dans la suspension de couchage n'induit donc pas de différence de comportement en sédimentation sur des temps relativement longs. Ceci nous indique que *le P1-7 n'induit a priori pas d'agrégation visible des particules de carbonate de calcium. Il n'y a donc pas de pontage des particules minérales par les polymères P1-7.*

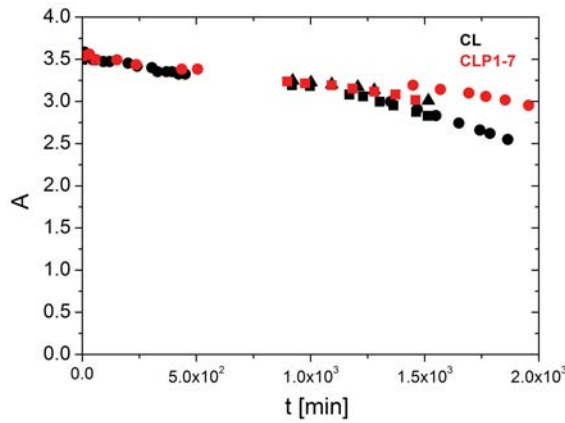


FIGURE II.4 — Evolution de l'absorbance de suspensions CL (en noir) et CLP1-7 (en rouge) en fonction du temps. Les différents essais sont représentés par des symboles distincts.

Ces observations sont confirmées par des mesures de diffusion de lumière effectuées sur les suspensions de couchage C et CP1-7. Pour ces expériences, les suspensions C et CP1-7 ont été diluées jusqu'à $c_c \approx 6 \cdot 10^{-5}$ g/g. Une fois introduite dans la cuve de DLS, la suspension est soumise à des acquisitions de 60 secondes toutes les 2 minutes. L'angle de détection est $\theta = 90^\circ$. La Figure II.5 illustre les résultats obtenus. Le rayon hydrodynamique des particules minérales est constant dans le temps pour les suspensions C et CP1-7. Nous n'avons donc pas de sédimentation détectable pour ces suspensions très diluées, en l'absence comme en présence de polymère. Le rayon hydrodynamique effectif des particules de carbonate de calcium dans les suspensions CP1-7 semble légèrement plus élevé que dans les suspensions C. Ceci peut être attribué à la couche de polymères en brosse présents à la surface des particules de CaCO_3 . Toutefois les deux valeurs moyennes de R_H ne sont pas significativement différentes compte-tenu de l'incertitude expérimentale de ces mesures. Cette incertitude relativement importante est due à la grande polydispersité des particules de CaCO_3 : $R_H \approx 300 \pm 60$ nm.

Ainsi, les expériences de spectrophotométrie et de diffusion de lumière indiquent que les suspensions de couchage diluées sont peu sujettes à la sédimentation à temps relativement courts, sur l'échelle de l'heure, que ce soit en l'absence ou en présence de polymères P1-7. Ces

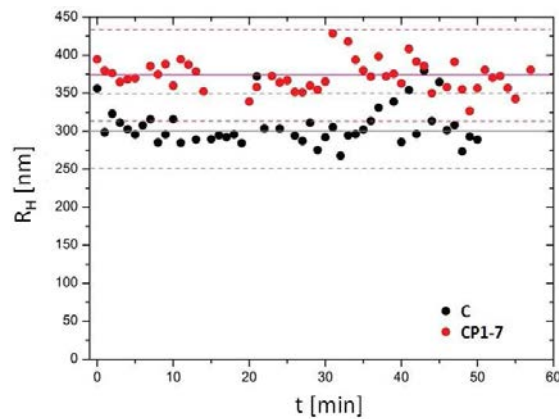


FIGURE II.5 — Évolution du rayon hydrodynamique des particules CaCO_3 en fonction du temps, dans des suspensions C et CP1-7. L'incertitude sur chaque mesure de R_H est de ± 60 nm. Les traits pleins correspondent aux valeurs moyennes calculées pour les deux séries ; les traits pointillés marquent la barre d'erreur pour la valeur moyenne de chaque série.

derniers *n'induisent pas d'agrégation des particules minérales*, qui entraînerait la sédimentation. Il est toutefois probable que les plus grosses particules de carbonate de calcium, minoritaires, sédimentent très vite au début de ces expériences, et que leur contribution ne soit donc pas détectée au cours du temps.

II.2.6 Propriétés interfaciales des polymères en brosse en interaction avec les particules de carbonate de calcium

Enfin, nous pouvons nous interroger sur l'influence de l'interaction existant entre polymères en brosse et particules minérales vis-à-vis des propriétés interfaciales des polymères. En effet, nous avons mis en évidence les propriétés tensioactives des polymères en brosse de la famille P1 dans le paragraphe I.6.3. Ces polymères conservent-ils ces propriétés tensioactives lorsqu'ils sont en interaction avec les particules de carbonate de calcium ?

Dispositif expérimental Les expériences présentées ci-dessous ont été réalisées avec l'aide du Pr. Jan Vermant et du Dr Eline Hermans à KU Leuven (Belgique), dans le Laboratoire Soft Matter, Rheology and Technology du Département Chemical Engineering. Une cuve de Langmuir est utilisée pour effectuer des expériences de compression-expansion d'interface, durant lesquelles la tension interfaciale est mesurée à l'aide de deux balances de Wilhelmy. Ce dispositif nous permet d'étudier les propriétés interfaciales statiques et dynamiques de solutions par une autre méthode que celle de la goutte pendante (paragraphe I.6.1).

La cuve de dimensions 360×75 mm est en téflon et comporte deux barrières mobiles de dimensions 20×75 mm contrôlées par un ordinateur. Ces barrières définissent une aire intérieure A_{in} et une aire extérieure A_{ext} . Dans chaque zone est positionnée une des balances de Wilhelmy. Avant chaque expérience, la cuve et les barrières sont lavées deux fois à l'eau distillée, à l'éthanol puis à l'eau milliQ, et séchées très soigneusement pour éviter la présence de tout contaminant qui pourrait perturber les mesures. De même pour les lames de Wilhelmy,

II.2. Interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse

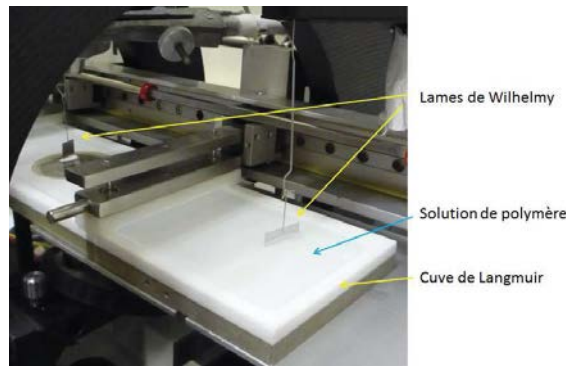


FIGURE II.6 – Dispositif expérimental.

qui sont aussi exposées à une flamme de bec Bunsen pour parfaire leur nettoyage.

La cuve de volume 120 mL est ensuite remplie avec de l'eau milliQ et nous vérifions la tension de surface mesurée à l'aide des balances de Wilhelmy. Pour cela, les lames sont trempées dans le liquide, puis relevées doucement jusqu'à atteindre le maximum de tension de surface affiché par les capteurs. C'est cette valeur que nous enregistrons pour γ . Les lames sont ensuite replongées dans le liquide, en les abaissant un peu pour commencer la mesure. Pour l'eau milliQ, nous trouvons typiquement $\gamma = 72,8 \text{ mN/m}$. L'erreur systématique de ces balances sur la tension de surface est $\pm 0,5 \text{ mN/m}$.

Le protocole expérimental adopté pour l'étude de la solution de P1-7 dans l'eau à $c_{P1-7} = 10^{-5} \text{ g/g}$ est le suivant :

- La solution est chargée et la tension de surface à l'intérieur et à l'extérieur des barrières est mesurée. Nous laissons s'équilibrer ces valeurs pendant un temps de 5000 s environ.
- Une compression de l'interface est effectuée en rapprochant les barrières à une vitesse $v = 100 \text{ mm/min}$. Les valeurs des tensions de surface intérieure et extérieure sont enregistrées jusqu'à ce qu'elles atteignent des valeurs constantes.
- Une expansion de l'interface est effectuée en éloignant les barrières à une vitesse $v = 100 \text{ mm/min}$. Les valeurs des tensions de surface intérieure et extérieure sont enregistrées jusqu'à ce qu'elles atteignent des valeurs constantes.

Cinétiques d'adsorption - désorption des solutions de polymère en brosse P1-7

dans l'eau Les expériences réalisées avec la cuve de Langmuir nous permettent de confirmer les observations fournies par la technique de la goutte pendante (paragraphe I.6.2). La Figure II.7 présente les variations de la tension de surface des zones intérieure et extérieure aux barrières lors des expériences de compression-expansion, pour une solution de polymère P1-7 dans l'eau à 10^{-5} g/g et une vitesse des barrières de 100 mm/min .

Nous observons qu'après chaque évènement de compression ou d'expansion de la zone intérieure, les tensions de surface intérieure et extérieure mettent un certain temps à se stabiliser. Ce temps caractéristique est de l'ordre de 4000 s. *Ces expériences confirment que la cinétique d'adsorption-désorption des polymères P1-7 à l'interface est lente.*

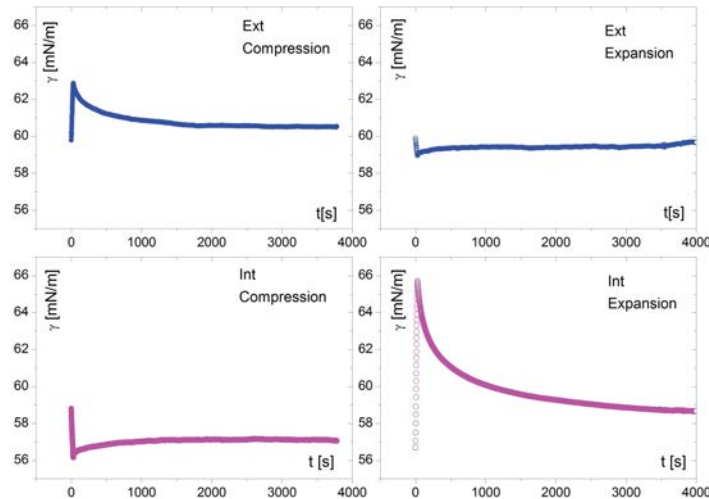


FIGURE II.7 – Tension de surface à l'intérieur et à l'extérieur des barrières lors des expériences de compression-expansion pour une solution de polymère P1-7 dans l'eau.

Cinétiques d'adsorption - désorption des suspensions de couchage CLP1-7, contenant du polymère en brosse Nous avons répété la même expérience avec une suspension de couchage CLP1-7 contenant des particules de carbonate de calcium, des particules de latex et des polymères en brosse P1-7. Les concentrations de ces composants dans la suspension sont $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g ; $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g ; $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g. La Figure II.8 présente les variations de la tension de surface des zones intérieure et extérieure aux barrières lors des expériences de compression-expansion, pour une vitesse des barrières de 100 mm/min.

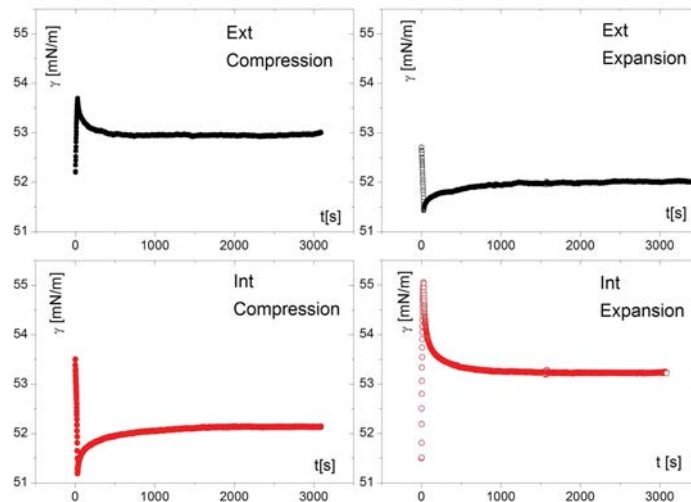


FIGURE II.8 – Tension de surface à l'intérieur et à l'extérieur des barrières lors des expériences de compression-expansion pour une suspension CLP1-7.

Deux éléments sont à remarquer sur ces graphes. Premièrement, les tensions de surface mesurées pour cette suspension CLP1-7 sont encore plus basses que celles mesurées pour la solution de P1-7 dans l'eau. Or dans la suspension CLP1-7, les polymères en brosse sont situés

au voisinage de la surface des particules de carbonate de calcium, du fait de l'interaction spécifique entre ces deux composants. Les expériences de compression-expansion prouvent donc que *les polymères P1-7 conservent leurs propriétés tensioactives même lorsqu'ils sont en interaction avec les particules de carbonate de calcium.*

Deuxièmement, l'atteinte de l'équilibre après chaque expérience de compression ou d'expansion est plus rapide sur la Figure II.8 pour la suspension CLP1-7 que précédemment pour la solution de polymère seul dans l'eau. Ici, le temps caractéristique est de l'ordre de 2000 s. La cinétique est légèrement accélérée par rapport à la solution de P1-7 dans l'eau, mais elle reste lente. Par conséquent, *la cinétique d'adsorption-désorption lente est conservée lorsque les polymères P1-7 sont en interaction avec les particules de carbonate de calcium.*

II.3 Rhéologie des suspensions de couchage

Nous avons vu que les polymères en brosse développent des interactions spécifiques avec les particules de carbonate de calcium. D'un point de vue fondamental, la rhéologie de ces suspensions de couchage peut apporter des informations supplémentaires quant aux interactions entre les différents composants de la suspension, notamment le rôle du latex qui est encore peu clair. D'un point de vue applicatif, il est primordial de connaître et comprendre le comportement rhéologique des suspensions de couchage. En effet, ces suspensions sont soumises à divers traitements lors de leur stockage et de leur mise en œuvre dans le procédé de couchage du papier. Lors des phases de stockage, les suspensions sont homogénéisées par des agitateurs mécaniques imposant des taux de cisaillement faibles, de l'ordre de 1 s^{-1} . Lors du transport de ces suspensions dans des tuyaux pré ou post-couchage, notamment pour leur recyclage, les suspensions subissent des taux de cisaillement intermédiaires, de 10 à 100 s^{-1} . Enfin, les taux de cisaillement correspondant au raclage des suspensions sous lame après l'enduction du papier sont extrêmement élevés, de l'ordre de 10^6 s^{-1} . La rhéologie des suspensions de couchage a été abordée en partie lors de l'encadrement du stage de Julie Godefroid au laboratoire.

II.3.1 Géométries utilisées

Plusieurs géométries ont été utilisées pour caractériser les propriétés rhéologiques des suspensions de couchage : plan - plan rugueux, Couette à haut cisaillement, ailette et capillaire. Toutes sont montées sur un rhéomètre Anton Paar MCR 501, à l'exception de la géométrie capillaire qui est utilisée sur un ACAV au Laboratoire Papier de Coatex. Dans chaque cas, sauf pour la géométrie capillaire, de l'huile silicone $\eta = 350\text{ mPa.s}$ est déposée à l'interface entre l'échantillon et l'air afin de s'affranchir des problèmes de reproductibilité liés à l'évaporation de la suspension au contact de l'air.

Plan - plan rugueux Le plan supérieur est un PP50 de diamètre 50 mm, lisse, sur lequel nous collons un disque de papier de verre afin d'obtenir une rugosité suffisante ($50\text{ }\mu\text{m}$ environ) pour prévenir le glissement éventuel des suspensions. La géométrie inférieure est une coupelle en aluminium jetable, sur laquelle est également collé un disque de papier de verre.

Géométrie de Couette à haut cisaillement Il s'agit d'un cylindre plein de hauteur 15 mm et de diamètre 28,7 mm. La référence de cette géométrie est CC28.7, le godet utilisé est un C-CC27/T200/SS. L'entrefer vaut 0,100 mm, ce qui est bien plus faible que pour une géométrie Couette classique. Cette géométrie permet d'atteindre des taux de cisaillement très élevés, jusqu'à $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Rhéologie capillaire L'appareil ACAV du Laboratoire Papier de Coatex est représenté sur la Figure II.9. Il permet d'atteindre $\dot{\gamma} \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond au taux de cisaillement typique que subissent les suspensions de couchage sous l'action de la lame en application, avec des vitesses de couchage d'environ 1500 m/s. Le principe de ce test rhéologique est le suivant : faire passer un grand volume d'échantillon, environ 1 L, dans un capillaire très fin. Ce capillaire est de longueur $l = 0,5 \text{ cm}$ et de diamètre $D = 0,3 \text{ mm}$. La suspension de couchage est filtrée assez grossièrement avec un filtre chaussette puis versée dans le cylindre visible sur la Figure II.9. Le cylindre est mis en position haute puis l'opérateur applique une pression donnée Δp qui fait remonter le liquide à travers le tube supérieur puis à travers le capillaire. À une pression appliquée correspond une contrainte σ . Le débit Q mesuré par l'appareil permet de calculer le taux de cisaillement résultant. Nous obtenons ainsi la courbe d'écoulement de l'échantillon pour $\dot{\gamma} = 10^5$ à 10^6 s^{-1} .



FIGURE II.9 — Automated Ultra High Shear Viscometer (ACAV) utilisé pour les mesures de rhéologie capillaire.

D'un point de vue théorique, cet écoulement est celui d'un fluide dans un tube de longueur L et de rayon R , de type Poiseuille. Nous avons les relations suivantes, en notant Q le débit et

Δp la différence de pression entre les deux extrémités du tube :

$$\begin{aligned}\dot{\gamma} &= \frac{4Q}{\pi R^3} \\ \sigma &= \frac{\Delta p R}{2L} \\ \eta &= \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \frac{\pi \Delta p R^4}{8LQ}\end{aligned}\tag{II.8}$$

Une correction par l'énergie cinétique est utilisée pour affiner l'analyse dans le cas de matériaux non-Newtoniens, via le coefficient k tel que

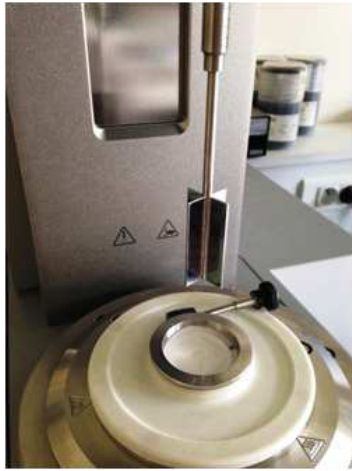
$$\begin{aligned}\Delta p' &= \Delta p - \frac{1}{2}k\rho v^2 \\ v &= \frac{Q}{\pi R^2}\end{aligned}\tag{II.9}$$

v est la vitesse moyenne du liquide à travers le capillaire et le coefficient k est pris égal à 1. Pour cette correction nous devons prendre en compte la densité de l'échantillon. Nous la mesurons expérimentalement : elle est égale à 1,6 pour les suspensions C, CL, CLP1-7 ; elle vaut 1,8 pour les suspensions CP1-7. Nous avons vérifié, par un traitement des résultats prenant en compte la densité réelle, que la valeur $k = 1$ est une valeur acceptable pour toutes les suspensions étudiées.

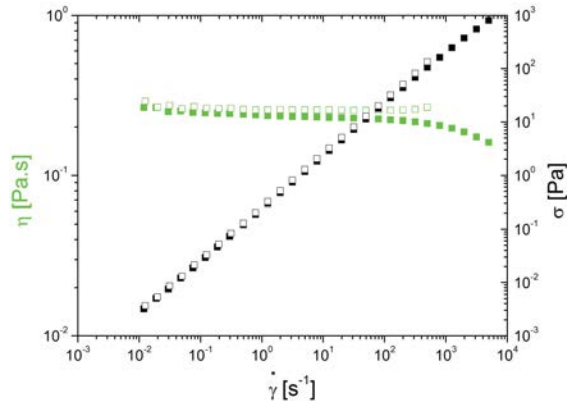
Géométrie ailette (ou vane) La géométrie ailette ST22-4V-40 est constituée de 4 pales croisées de 40 mm de longueur, comme le montre la Figure II.10(a). La géométrie inférieure est un godet creux de type Couette C-CC27/T200/SS dans lequel l'échantillon est chargé de façon à le remplir entièrement. La masse correspondante de suspension pesée est de 75 g environ. Avant la mesure, l'ailette est immergée entièrement dans l'échantillon et l'interface eau-air est recouverte avec une fine couche d'huile silicone.

Pour vérifier la validité des mesures obtenues avec cette géométrie non-conventionnelle, nous avons comparé les courbes d'écoulement obtenues pour une solution connue de P1-7 de concentration $c_{P1-7} = 2,5 \cdot 10^{-1}$ g/g dans l'eau avec l'ailette et une géométrie cône-plan rugueux classique. Le cône-plan utilisé est un CP50-2/S. Les résultats sont présentés Figure II.10(b). Les courbes d'écoulement avec la géométrie ailette sont tout à fait comparables à celles obtenues avec la géométrie cône-plan. L'utilisation de cette géométrie est donc validée.

Dans les résultats présentés ci-dessous, nous nous concentrerons sur les mesures effectuées avec la géométrie ailette car c'est celle qui est admise pour l'étude de suspensions colloïdales concentrées. Cette géométrie particulière permet de sonder les propriétés *en volume* des échantillons, sur un volume plus grand que celui d'un entrefer classique proche du millimètre, et d'éviter les effets de surface comme le glissement. Les suspensions CL et CLP1-7 sur lesquelles nous avons travaillé pour cette étude ont toutes la même fraction volumique de solide $\phi \approx 0,49$.



(a) Géométrie ailette en position relevée. L'échantillon est chargé dans le godet inférieur.



(b) Comparaison des courbes d'écoulement obtenues pour une solution de P1-7 dans l'eau à $2,5 \cdot 10^{-1}$ g/g avec une géométrie cône-plan (symboles pleins) et la géométrie ailette (symboles évidés).

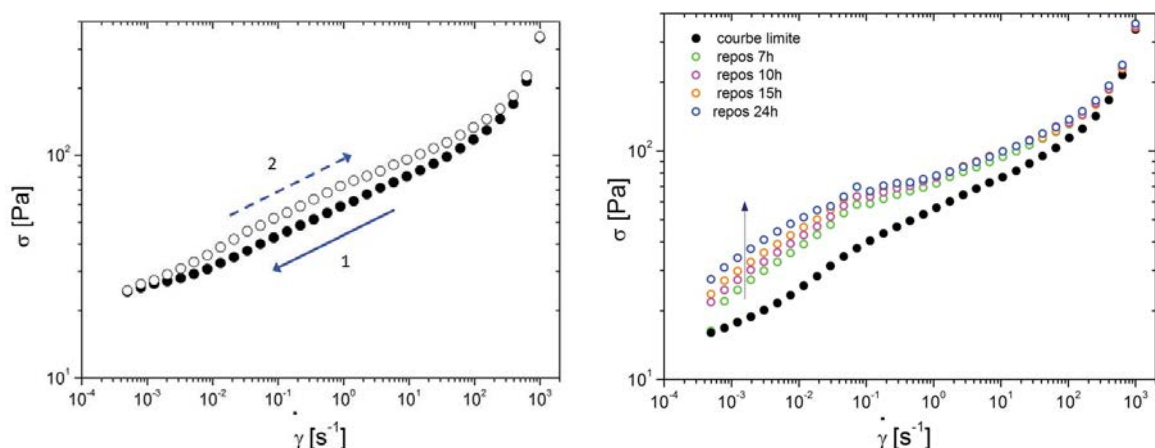
FIGURE II.10

II.3.2 Thixotropie et seuil d'écoulement

Afin d'avoir une vue globale des propriétés rhéologiques des suspensions de couchage, nous réalisons tout d'abord des courbes d'écoulement. Ces premières mesures mettent déjà en évidence la complexité du comportement des suspensions CL et CLP1-7. Considérons dans un premier temps le cas d'une suspension CL. Sur la Figure II.11(a), la courbe tracée en symboles pleins est obtenue en appliquant à l'échantillon une séquence de paliers de taux de cisaillement décroissants, de 10^3 à $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La courbe tracée en symboles évidés est obtenue en appliquant à l'échantillon immédiatement après la première séquence, les mêmes paliers de taux de cisaillement mais dans le sens croissant, de $5 \cdot 10^{-4}$ à 10^3 s^{-1} . Ces deux courbes ne sont pas superposées : un phénomène d'hystérésis est observé. Ceci traduit le fait que *les propriétés de la suspension dépendent à la fois du temps et de l'histoire de l'écoulement appliqué.*

Si nous appliquons plusieurs fois la même séquence de taux de cisaillement décroissants de 10^3 à $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, nous atteignons une courbe que nous appelons « courbe limite ». Cette courbe est représentée en noir par des symboles pleins sur la Figure II.11(b). En d'autres termes, lorsque la suspension est « préparée », c'est-à-dire cisillée pendant un temps suffisamment long, un état reproductible est atteint : si nous répétons à nouveau la séquence de taux de cisaillement décroissants, la courbe obtenue est encore la courbe limite.

En revanche, si nous attendons un temps de repos donné après cette séquence de taux de cisaillement décroissants, la séquence de taux de cisaillement croissants appliquée ensuite conduit à des résultats différents. C'est l'expérience que nous avons effectuée sur la Figure



(a) Courbe d'écoulement d'une suspension CL obtenue par cisaillement décroissant (symboles pleins) et par cisaillement croissant (symboles évidés). (b) Courbe d'écoulement d'une suspension CL depuis les faibles taux de cisaillement (symboles évidés) à différents temps de repos.

FIGURE II.11

II.11(b). Plus le temps de repos laissé à la suspension CL est long - après la rampe de cisaillement décroissante - plus la courbe d'écoulement obtenue par la rampe croissante se décale vers les hautes contraintes. Ceci est la signature d'une *restructuration du matériau au repos ou à faibles taux de cisaillement*.

Les mêmes observations sont effectuées sur la suspension CLP1-7. *Les suspensions CL et CLP1-7 ont donc un comportement rhéologique dépendant du temps et de l'histoire de la sollicitation, et ils présentent une restructuration interne. Ce sont donc des matériaux que l'on peut qualifier de thixotropes*. En outre, la courbe limite présente une contrainte non-nulle à faible taux de cisaillement, de l'ordre de 15 Pa. *Ces suspensions possèdent donc un seuil d'écoulement*, du fait de leur haute concentration en particules solides.

II.3.3 Compétition entre déstructuration et restructuration

Pour mieux caractériser la restructuration de la suspension CL, nous effectuons une expérience en oscillation. La suspension CL est précisaillée à $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ durant 500 s, puis une déformation sinusoïdale d'amplitude $\gamma = 1\%$ lui est appliquée à une pulsation angulaire $\omega = 10 \text{ rad/s}$. La faible amplitude de déformation garantit que nous sommes dans le régime linéaire de déformation. Nous enregistrons l'évolution temporelle des modules élastique G' et visqueux G'' : elle est représentée sur la Figure II.12(a). Le module visqueux G'' est constant autour de 45 Pa. Au contraire, le module élastique G' augmente rapidement et de façon continue au cours du temps : il passe de 54 à 192 Pa en 20 s. Le caractère élastique devient de plus en plus prononcé au cours du temps. Ceci confirme que la suspension se restructure à l'échelle microscopique. Au repos (à très faible déformation appliquée), un réseau faible de particules en suspension se forme, ce qui conduit à un accroissement de l'élasticité de la suspension. Une courbe d'allure similaire est obtenue dans le cas d'une suspension CLP1-7.

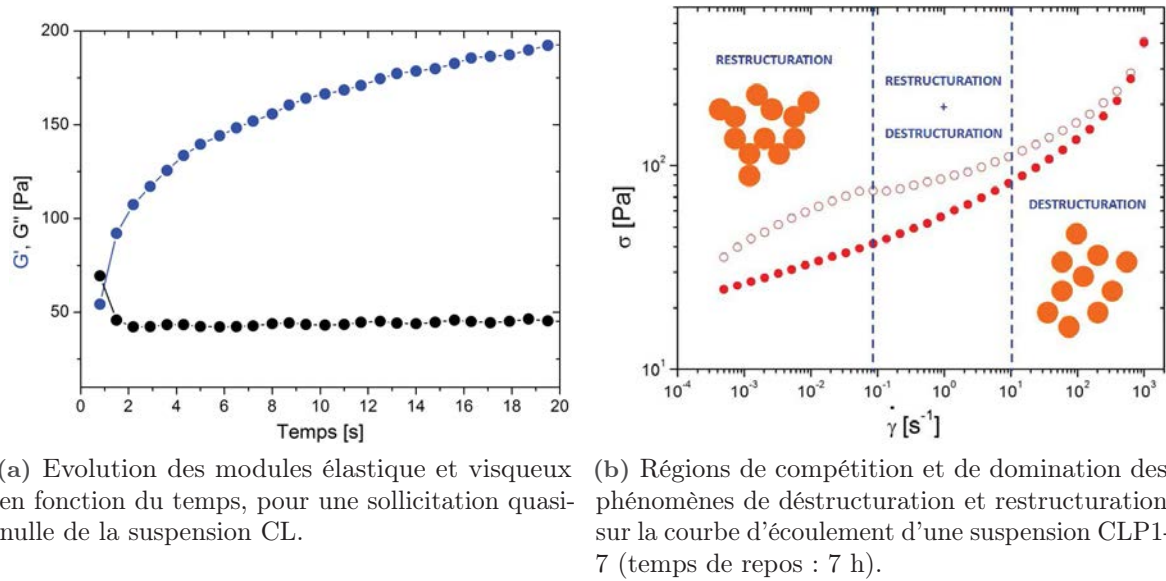


FIGURE II.12

Ceci nous conduit à proposer une interprétation des courbes d'écoulements des suspensions CL et CLP1-7. La Figure II.12(b) illustre cette vision sur la courbe d'écoulement obtenue pour la suspension CLP1-7, obtenue par le même protocole que dans le cas de la suspension CL précédente. La courbe limite résultant d'une succession de rampes de taux de cisaillement décroissantes est représentée par les symboles pleins. La courbe représentée par des symboles évidés résulte d'une rampe de cisaillement croissante, après 7 heures de repos. Comme annoncé plus tôt, l'allure de ces courbes est la même que celles de la suspension CL : l'hystérésis est observée, le seuil d'écoulement également.

À faible taux de cisaillement, nous venons de mettre en évidence l'existence d'interactions attractives entre les particules de la suspension, qui conduisent à la formation d'un réseau « faible ». Ce réseau confère des propriétés de solide élastique à la suspension. À taux de cisaillement élevé, ce réseau est facilement détruit et les particules sont dispersées, à l'état individuel. La suspension est alors déstructurée. Enfin, dans le régime de taux de cisaillement intermédiaires, les deux phénomènes de déstructuration et de restructuration sont en compétition. Cette compétition explique l'allure de la courbe obtenue après 7 heures de repos (symboles évidés). Le « décrochement » à $\dot{\gamma} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ est le point de bascule dû à cette compétition : dès qu'un taux de cisaillement limite est dépassé, la déstructuration l'emporte sur la restructuration, ce qui provoque l'abaissement de la contrainte.

Pour appuyer cette proposition de mécanisme au niveau de la microstructure de la suspension, des expériences complémentaires ont été effectuées. Un taux de cisaillement constant est appliqué à une suspension CL initialement au repos. La contrainte mesurée est représentée en fonction du temps sur la Figure II.13. Pour $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$ (Figure II.13 à gauche), la contrainte chute rapidement et atteint une valeur constante, qui correspond à celle de la courbe limite présentée Figure II.11(b). Cette évolution correspond bien au domaine de déstructuration du

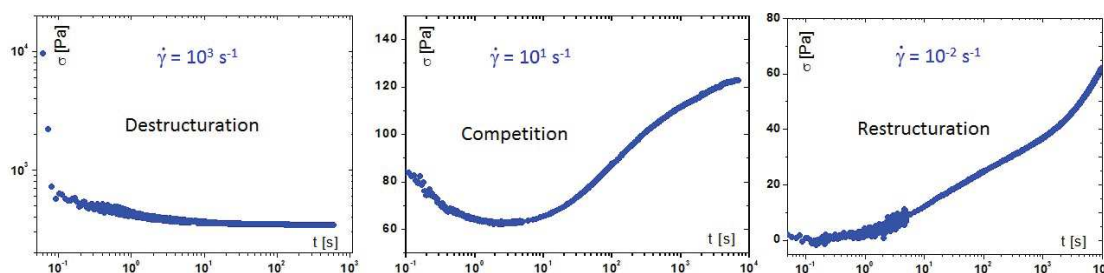


FIGURE II.13 — Évolution de la contrainte mesurée en fonction du temps, à différents cisaillements imposés, pour une suspension CL.

matériau par l'application d'un fort cisaillement. Au contraire, pour $\dot{\gamma} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Figure II.13 à droite), la contrainte croît de façon monotone. Cette évolution est cohérente avec l'existence d'un domaine de restructuration du matériau, au repos ou à très faible taux de cisaillement appliqué. Elle rejoint ce que nous avons montré Figure II.11(b) : plus le temps de repos est long, plus la contrainte mesurée est élevée. Pour $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ (Figure II.13 au milieu), une diminution de la contrainte correspondant à une destructuration est d'abord observée. Puis une augmentation de la contrainte traduit une restructuration. Sur cette figure, nous visualisons à l'échelle de l'heure la compétition entre les mécanismes de destructuration et de restructuration.

II.3.4 Rôle du polymère en brosse

Nous avons annoncé que globalement, les suspensions CLP1-7 contenant des polymères en brosse présentent un comportement rhéologique similaire à celui des suspensions CL. Ce sont des fluides thixotropes. Les courbes d'écoulement de CL et CLP1-7 ont la même allure, comme le montrent les Figures II.11(b) et II.12(b), avec un seuil d'écoulement légèrement plus haut pour les suspensions contenant des polymères P1-7. Nous allons étudier de façon plus approfondie le rôle du polymère en brosse dans les suspensions CLP1-7, grâce aux expériences à taux de cisaillement constant présentées ci-dessus. Ces mêmes expériences sont reproduites avec les suspensions CLP1-7 et comparées au cas des suspensions CL.

Dans le domaine des hauts taux de cisaillement, Figure II.14(a), la présence de polymère P1-7 affecte peu la destructuration de la suspension. Elle est très rapide pour CLP1-7 comme pour CL. Dans le domaine des faibles taux de cisaillement, Figure II.14(c), la contrainte augmente plus rapidement avec le temps pour la suspension CLP1-7. Le polymère en brosse P1-7 accélère donc la restructuration de la suspension. Dans le domaine des taux de cisaillement intermédiaires, Figure II.14(b), la forme des courbes de CL et CLP1-7 est différente. Nous distinguons un régime transitoire, qui dure environ 0,7 s pour la suspension CLP1-7, nécessaire à l'établissement du cisaillement appliqué dans l'ensemble de l'échantillon. Ce régime transitoire n'est pas observé dans le cas de CL ; il est probablement plus rapide. Après cette phase transitoire, la contrainte commence à décroître jusqu'à un minimum puis ré-augmente, comme pour la suspension CL. Tout se passe comme si la courbe obtenue pour la suspension CLP1-7 était décalée vers les temps longs par rapport à la courbe obtenue pour CL.

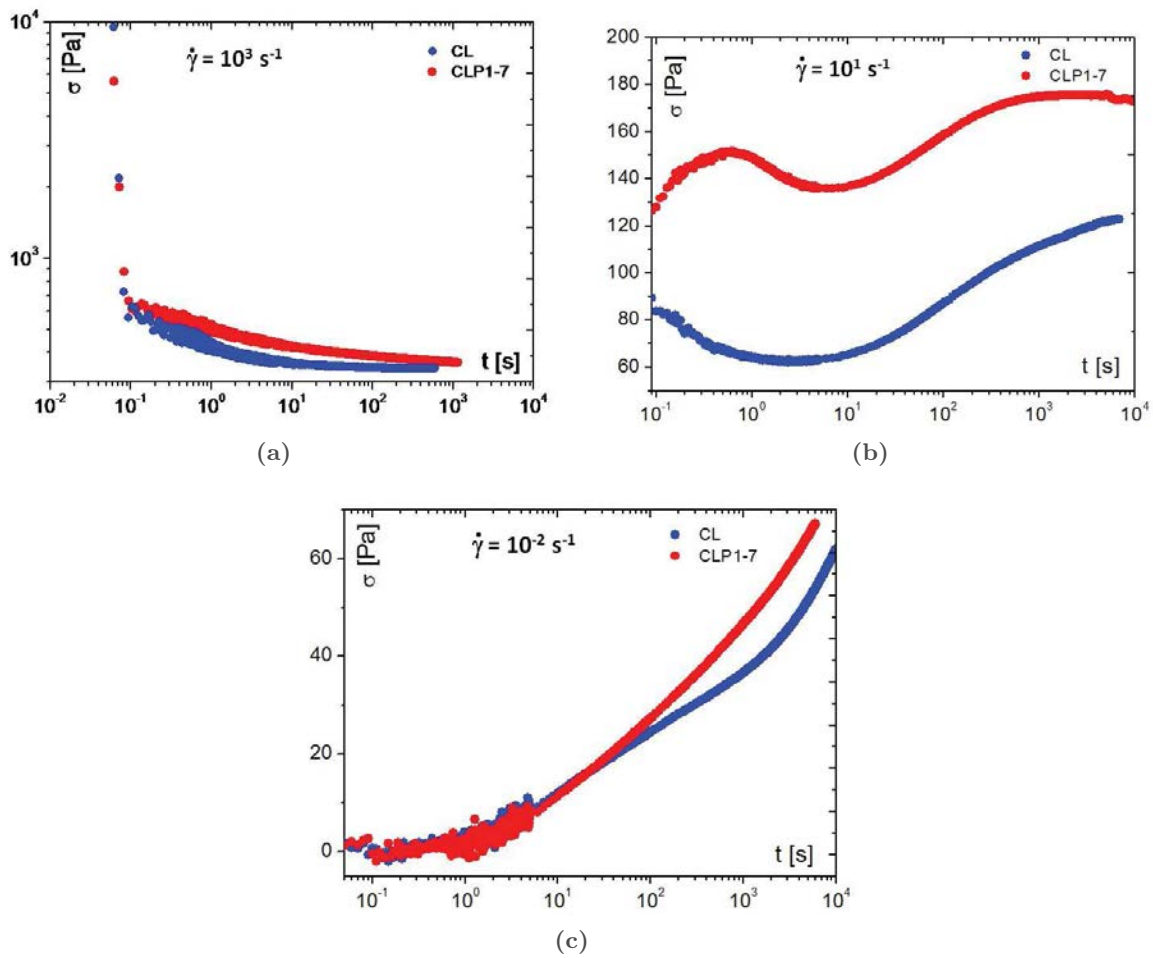
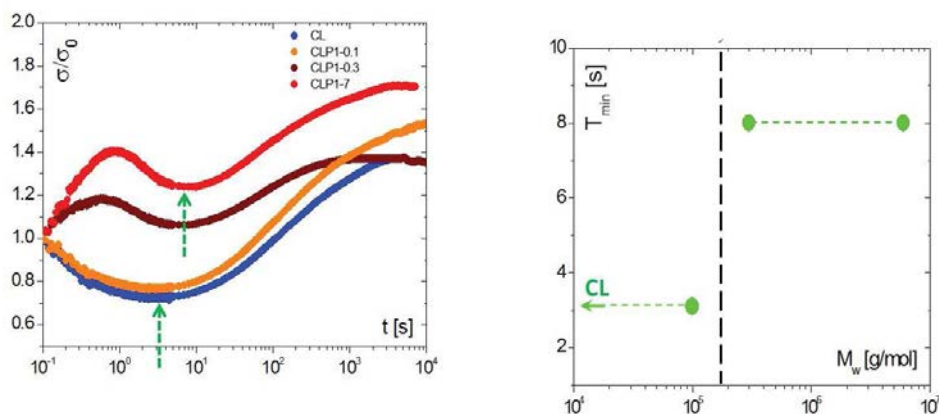


FIGURE II.14 — Évolution de la contrainte mesurée en fonction du temps, pour des suspensions CL et CLP1-7, à taux de cisaillement imposé (a) dans le domaine de destruction $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$, (b) dans le domaine de compétition entre destruction et restructuration $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$ et (c) dans le domaine de restructuration $\dot{\gamma} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Précisons cette observation en réitérant cette dernière expérience à taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$, avec des suspensions contenant des polymères en brosse P1 de différentes masses molaires. La concentration en polymère est fixée : $c_{P1} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$. La Figure II.15(a) montre les résultats obtenus pour des suspensions CL, CLP1-0.1, CLP1-0.3 et CLP1-7. La contrainte mesurée est normalisée par sa valeur initiale (à $t = 0,1 \text{ s}$) pour plus de lisibilité sur ce graphe. Deux familles de courbes peuvent être distinguées. La suspension contenant le polymère en brosse de plus petite masse molaire P1-0.1 a le même comportement que la suspension CL. Les suspensions CLP1-0.3 et CLP1-7 forment une autre famille.

Nous nous proposons de quantifier cette observation en traçant le temps caractéristique de destruction, correspondant au minimum de la contrainte, en fonction de la masse molaire du polymère P1 ajouté à la suspension (voir Figure II.15(b)). Le temps de destruction est identique pour les deux masses molaires les plus élevées $T_{min} \approx 8 \text{ s}$. Pour CL et CLP1-0.1 il vaut $T_{min} \approx 3 \text{ s}$. Il y a donc ici, comme dans les expériences d'électrophorèse capillaire, l'apparition d'une masse molaire comprise entre 10^5 g/mol et $3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ en-dessous de



(a) Évolution de la contrainte normalisée mesurée en fonction du temps, pour des suspensions CL, CLP1-0.1, CLP1-0.3 et CLP1-7 à taux de cisaillement imposé $\dot{\gamma} = 10^1 \text{ s}^{-1}$. (b) Temps caractéristique T_{min} en fonction de la masse molaire du polymère P1.

FIGURE II.15

laquelle le polymère perd ses propriétés spécifiques. Au niveau rhéologique, tout se passe comme si la suspension CLP1-0.1 ne contenait pas de polymère en brosse. Du point de vue industriel, cette information est précieuse : une masse molaire suffisamment élevée est requise pour obtenir les propriétés rhéologiques particulières conférées à la suspension par le polymère en brosse, telle la restructuration plus rapide.

Mentionnons ici que la même étude a été effectuée en faisant varier la concentration en polymère en brosse P1-7 dans la suspension, à masse molaire fixée. Des courbes superposables sont obtenues pour les concentrations $c_{P1-7} = 10^{-4} \text{ g/g}$ et $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$. En revanche, à forte concentration en polymère ajouté ($c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$), le temps T_{min} est augmenté d'un facteur 5. Il est intéressant de remarquer que les suspensions CLP1-7 présentent des comportements distincts de celui de CL, même à très faible concentration en polymère P1-7 ($c_{P1-7} = 10^{-4} \text{ g/g}$). Ceci est à mettre en parallèle avec les mesures de mobilité électrophorétique de la section II.2.

Les suspensions contenant des polymères P1 qui montrent une interaction spécifique avec les particules de carbonate de calcium présentent donc des propriétés particulières. C'est le cas des suspensions CLP1-7 quelle que soit la concentration en P1-7 ajouté. C'est aussi le cas des suspensions CLP1-0.3. En revanche, les suspensions CLP1-0.1 contiennent des polymères de masse molaire trop faible pour développer une interaction spécifique avec les particules de CaCO_3 d'après les mesures de mobilité électrophorétique. Ici, du point de vue rhéologique, elles s'apparentent aux suspensions CL qui ne contiennent pas de polymères en brosse. Une corrélation entre l'interaction spécifique particules minérales - polymères en brosse et les propriétés rhéologiques des suspensions est donc mise en évidence par ces expériences.

II.3.5 Rôle des particules de latex

Nous avons étudié l'influence du polymère en brosse sur les propriétés rhéologiques des suspensions de couchage. Intéressons-nous maintenant à l'apport du latex dans ces suspensions. Nous considérons pour cela une suspension CP1-7 de même extrait sec en solide que la suspension CLP1-7 : les particules de carbonate de calcium remplacent celles de latex. La fraction volumique de CP1-7 est donc plus faible : $\phi = 0,44$ alors que $\phi = 0,49$ pour CLP1-7. Les courbes d'écoulement d'une suspension CLP1-7 et d'une suspension CP1-7, contenant seulement du carbonate de calcium et du polymère P1-7, sont comparées sur la Figure II.16. Les codes de représentation utilisés sont toujours les mêmes que sur les figures précédentes : les symboles pleins marquent les points obtenus pour une rampe de cisaillement décroissant, et les symboles évidés ceux obtenus pour une rampe de cisaillement croissant.

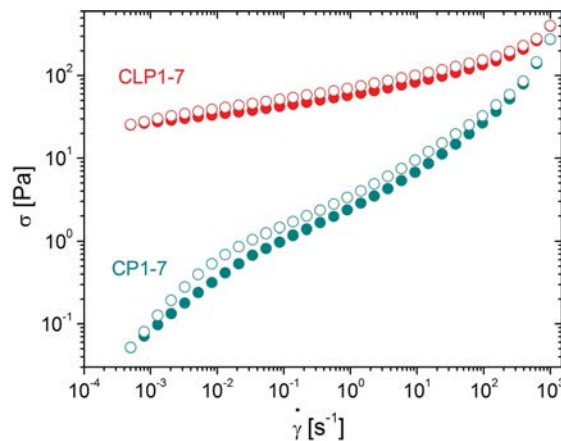


FIGURE II.16 — Courbes d'écoulement de suspensions CLP1-7 et CP1-7. Le seuil d'écoulement disparaît en l'absence de latex dans la suspension.

Pour un même extrait sec en solide $ES = 0,69$, la contrainte mesurée pour la suspension CP1-7 est très inférieure à celle de CLP1-7. Le latex contribue donc beaucoup à la viscosité de la suspension. En outre, la suspension ne contenant pas de latex ne présente pas de seuil d'écoulement. La contrainte à faible taux de cisaillement pour la suspension CP1-7 est très faible : $5 \cdot 10^{-2}$ Pa à $\dot{\gamma} = 5 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹. L'hystérésis de la courbe d'écoulement est tout de même observée pour CP1-7 en l'absence de latex. Le réseau faible de particules de carbonate de calcium s'établit donc dans la suspension, mais la formation de ce réseau est plus difficile quand le latex est absent.

Ces observations suggèrent que *le latex a un rôle structural et contribue activement à la structuration du matériau.*

II.3.6 Courbe d'écoulement

En conclusion, nous élargissons notre vision et présentons sur la Figure II.17 la courbe d'écoulement d'une suspension CL sur une dizaine de décades de taux de cisaillement. Elle résulte de la combinaison des différentes géométries présentées dans le paragraphe II.3.1. La géométrie plan-plan et la géométrie ailette permettent d'enregistrer les courbes d'écoulement

depuis les très faibles taux de cisaillement jusqu'aux taux de cisaillement modérés, de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 10^3 s^{-1} . La géométrie de Couette permet d'explorer la gamme de taux de cisaillement entre 10^3 s^{-1} et $5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Enfin la rhéologie capillaire permet d'atteindre les taux de cisaillements extrêmes, jusqu'à 10^6 s^{-1} . Un très bon raccord est observé avec l'ensemble de ces techniques. Toutefois, la géométrie ailette conduit à une contrainte et une viscosité mesurées plus élevées que les autres géométries. En effet, les courbes obtenues avec la géométrie ailette et la géométrie plan-plan ne sont pas superposables pour la suspension CL comme nous l'avons vu pour une solution de polymère classique, les suspensions de couchage étant des fluides beaucoup plus complexes. Ceci peut être lié à la différence d'entrefer qui existe entre l'ailette et les autres géométries ; l'ailette permet de sonder la totalité du volume du matériau, et non une fine couche entre deux parois.

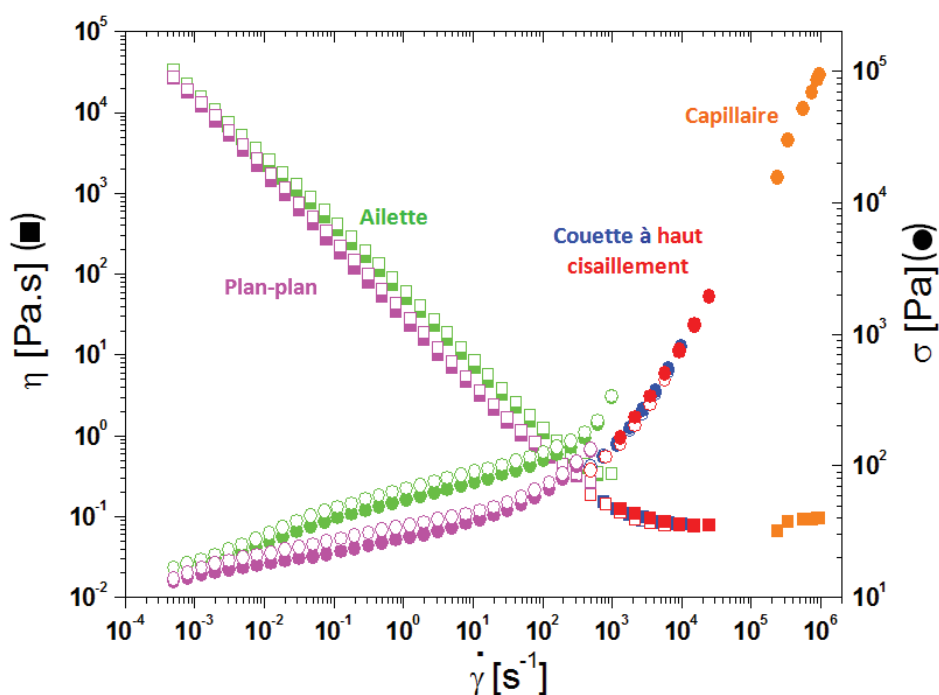


FIGURE II.17 — Courbe d'écoulement d'une suspension CL sur un grand nombre de décades de taux de cisaillement, obtenue avec plusieurs géométries. Les symboles pleins marquent les points obtenus pour une rampe de cisaillement décroissant, et les symboles évidés ceux obtenus pour une rampe de cisaillement croissant.

La courbe présentée sur la Figure II.17 caractérise complètement notre suspension de couchage sur dix décades. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux gammes de taux de cisaillement faibles et intermédiaires, qui correspondent industriellement au comportement des suspensions lors de leur stockage ou de leur mélange avant leur application sur le papier, et à leur transport dans les tuyaux pour le recyclage par exemple. Nous avons mis en évidence leur caractère thixotrope et les conséquences importantes de l'histoire du matériau sur leurs propriétés rhéologiques. Notamment, l'accélération de la restructuration induite par le polymère est très intéressante du point de vue du stockage : il peut être souhaitable de conserver des

suspensions sous forme de « gel » . Les très hauts taux de cisaillement caractérisent le comportement des suspensions de couchage sous la lame lors du raclage. Il est intéressant de voir qu'à de tels taux de cisaillement, les suspensions sont totalement déstructurées, un plateau de viscosité est atteint.

Dans la littérature sont reportés des comportements dits « rhéoépaississants réversibles » lors de l'étude rhéologique de suspensions de carbonate de calcium, par exemple du CaCO_3 précipité (PCC) dans du PEG en solution [65]. Ce comportement, observé pour ces PCC anisotropes, existe aussi dans les suspensions de sphères dures. Il est illustré sur la Figure II.18 : une transition d'un rhéoépaississement continu vers un rhéoépaississement discontinu est visible quand la fraction volumique de la suspension augmente. La fraction volumique critique nécessaire pour atteindre le rhéoépaississement discontinu décroît lorsqu'on augmente le rapport de forme des PCC. Cet article suggère que le rhéoépaississement dans ces systèmes anisotropes est dû à la formation « d'hydroclusters », créés des interactions hydrodynamiques à courte portée. Il est intéressant de souligner que dans nos suspensions de carbonate de calcium,

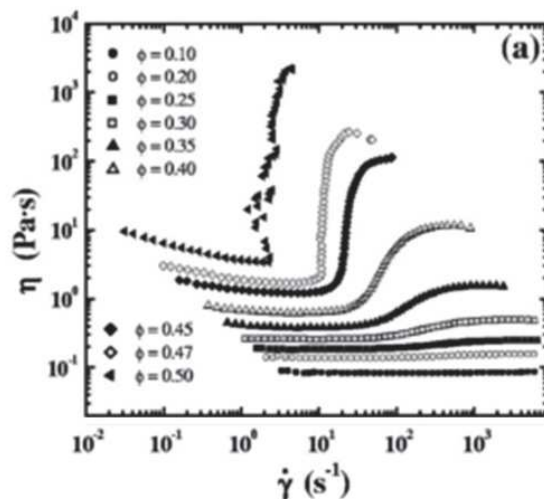


FIGURE II.18 – Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions de PCC dans le PEG à différentes fractions volumiques [65]. Les PCC ont une longueur $L = 567 \pm 217$ nm et un diamètre $D = 328 \pm 103$ nm.

bien qu'on ait vraisemblablement des interactions interparticulaires donnant lieu à des réseaux faibles, ce type de comportement n'est pas observé.

II.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre deux grandes propriétés des suspensions de couchage, qui sont des clés pour comprendre et maîtriser leur comportement en application.

Le premier est la mise en évidence par électrophorèse capillaire d'une interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse. Cette interaction est effective dès lors que la masse molaire du polymère est suffisamment élevée ($M_w > 1 \cdot 10^5$

g/mol). Les polymères en brosse interagissent avec la surface des particules de carbonate de calcium sans toutefois entraîner de pontage interparticule. Nous avons mis en évidence de façon phénoménologique cette interaction ; une étude plus approfondie serait nécessaire pour préciser sa nature. En outre, nous avons montré que les polymères en brosse conservent leurs propriétés tensioactives lorsqu'ils sont en interaction avec les particules de CaCO_3 .

Le deuxième aspect est le caractère thixotrope des suspensions de couchage, révélé par notre étude rhéologique. Les propriétés de ces suspensions dépendent à la fois du temps et de leur histoire, c'est-à-dire des sollicitations qu'elles ont subies. Une structuration a lieu dans ces suspensions lorsqu'elles sont au repos : un réseau faible de particules de carbonate de calcium et de latex se forme au cours du temps. Il confère aux suspensions des propriétés élastiques et un seuil d'écoulement. Ce réseau est facilement détruit par l'application d'un fort cisaillement. Le comportement rhéologique d'une suspension de couchage est donc le résultat d'une compétition entre déstructuration et restructuration. Les polymères en brosse promeuvent cette restructuration interne, même à très faible concentration, dès lors qu'ils sont de masse molaire suffisamment haute. Le critère expérimental trouvé est le même qu'en électrophorèse ($M_w > 1 \cdot 10^5$ g/mol). Ceci signifie que l'interaction entre polymères en brosse et particules de carbonate de calcium facilite la formation du réseau faible de particules. Le latex joue aussi un rôle actif dans la formation de ce réseau. Enfin, nous sommes parvenus à une vue globale des propriétés d'écoulement de ces suspensions sur une gamme très large de taux de cisaillement, ce qui est d'un intérêt certain pour l'application industrielle.

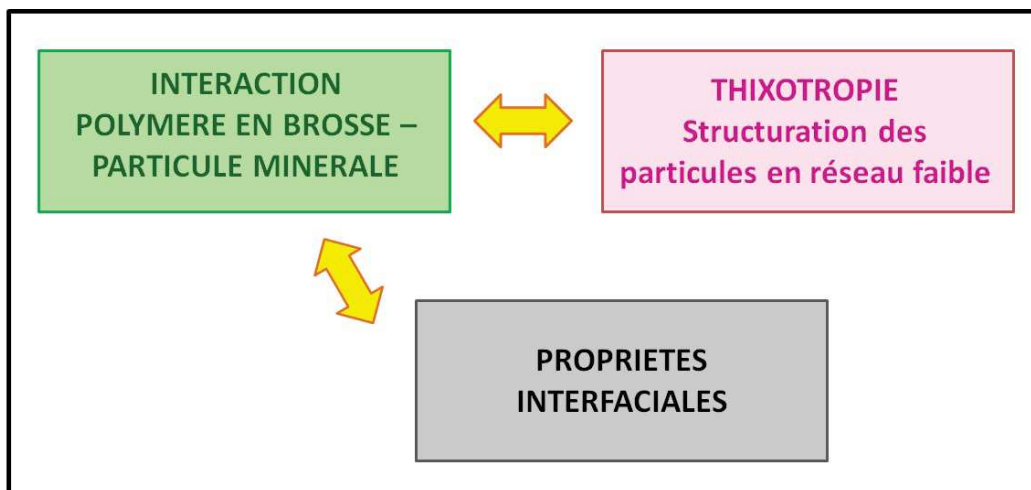


FIGURE II.19 – Résumé schématique du Chapitre II : il existe une interaction spécifique entre les polymères en brosse et les particules minérales dès lors que la masse molaire du polymère est assez élevée. Les suspensions de couchage sont thixotropes, soumises à une structuration interne favorisée par l'interaction polymère-particule. Les polymères en interaction avec les particules de CaCO_3 expriment leur caractère tensioactif et confèrent aux suspensions des propriétés interfaciales à cinétique lente.

III Etude expérimentale de la rétention d'eau

Sommaire

III.1 Caractérisation de la rétention d'eau par un test industriel normalisé	70
III.2 Matériel et méthodes développées	72
III.2.1 Description de la cellule de mesure	72
III.2.2 Protocole expérimental	72
III.2.3 Quantités mesurées	74
III.2.4 Validation de la méthode, reproductibilité et normalisation	75
III.2.5 Taille des pores du filtre	76
III.3 Résultats expérimentaux	77
III.3.1 Rôle du polymère en brosse	77
III.3.2 Rôle des particules de latex	78
III.3.3 Effet de l'épaisseur initiale	79
III.3.4 Effet de la fraction volumique en solide initiale	80
III.3.5 Effet de la concentration en polymère en brosse	81
III.3.6 Effet de la masse molaire du polymère en brosse	81
III.3.7 Extension à d'autres pigments	82
III.4 Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium	84
III.4.1 Mesure du flux d'eau à travers la suspension	84
III.4.2 Identification de différentes phases	85
III.4.3 Propriétés des différentes phases de la filtration	86
III.4.4 État de la suspension au cours de la filtration	91
III.4.5 Mode d'action des polymères en brosse vis-à-vis de la rétention d'eau	92
III.5 Conclusion	95

Une question centrale de la thèse est de comprendre comment les polymères P1-7 agissent au sein de la suspension de couchage, constituée d'eau, de carbonate de calcium et de latex. En particulier, nous devons expliquer les propriétés de « rétention d'eau » apportées par les polymères P1-7. Ce terme du langage papetier, assez éluif au commencement du travail, a été le point de départ de ce Chapitre III. L'objet ici est de comprendre et de caractériser

les propriétés de rétention d'eau des suspensions de couchage, en l'absence et en présence de polymères en brosse.

À cet effet, nous mettons en place un test rhéologique, grâce à une cellule d'immobilisation adaptée, permettant de suivre la déshydratation de couches minces de suspensions minérales et leur absorption sur du papier.

III.1 Caractérisation de la rétention d'eau par un test industriel normalisé

L'expérience décrite dans ce chapitre nous a été inspirée par un test normalisé de rétention d'eau utilisé au Laboratoire Papier de l'entreprise Coatex. Cette mesure consiste à quantifier la quantité d'eau qui est transférée à un substrat de type papier lorsque celui-ci est mis en contact avec une suspension de couchage pendant un temps donné. Par différence, nous mesurons ainsi la capacité de la suspension à retenir l'eau qu'elle contient.

Un papier buvard de dimensions connues est taré, puis placé sur un support et recouvert d'un filtre de taille de pores $2\ \mu\text{m}^1$. Le support est refermé et 10 mL d'une suspension de couchage sont injectés par le dessus, à l'aide d'une seringue. Le support est ensuite placé dans un appareil AA GWR, représenté Figure III.1(a). Une pression de 1.5 bar est appliquée pendant 90 s sur le dessus du dispositif. De cette façon, une force est exercée sur la suspension, donc l'eau peut éventuellement migrer sur le papier à travers le filtre. À la fin du test, le support est démonté, comme présenté sur la Figure III.1(b). Le papier est pesé et la masse d'eau qui a été absorbée sur celui-ci est déduite. Connaissant la surface du papier imbibée, nous pouvons alors calculer la masse d'eau cédée au substrat par la suspension, en g/m^2 .

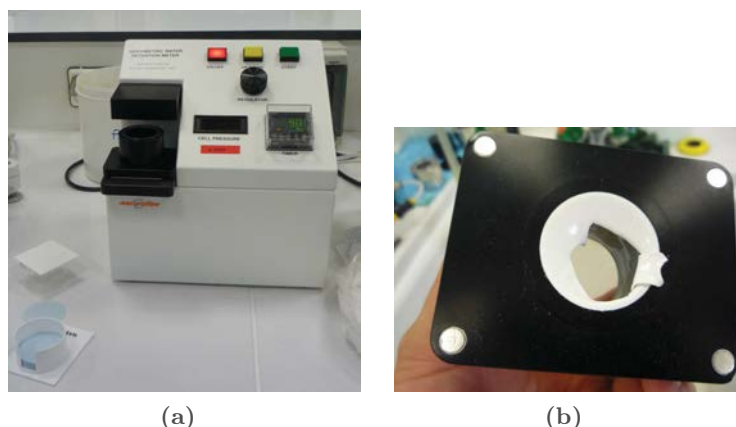


FIGURE III.1 – (a) Appareil de mesure gravimétrique de rétention d'eau (a) et (b) « gâteau de filtration » observé après le test. Celui-ci a été troué pour que l'on puisse apprécier l'épaisseur du dépôt formé sur le filtre.

Pendant le test, la suspension restée en surface perd de l'eau qui est absorbée par le

1. De façon générale, le papier est un matériau macroporeux et les pores qui le constituent sont de taille variable : moins de $1\ \mu\text{m}$ pour les pores internes à plus de $500\ \mu\text{m}$ pour les pores de surface [55]. Le filtre de taille de pores connue et calibrée permet d'effectuer des tests avec une référence.

III.1. Caractérisation de la rétention d'eau par un test industriel normalisé

papier. Les particules de carbonate de calcium se déposent sur le dessus du filtre et forment progressivement un empilement. Les particules de latex, de taille inférieure, participent aussi à cet empilement, dont elles comblent probablement les interstices. Une fois déshydraté, l'empilement ainsi formé est communément appelé un « gâteau de filtration ».

La Figure III.2 présente les résultats du test standard de rétention d'eau pour des suspensions CL, CP1-7, CLP1-7 et CLP0-6 à différentes fractions volumiques initiales de solide. Moins le papier a absorbé d'eau durant le test, meilleure est la rétention d'eau de l'échantillon.

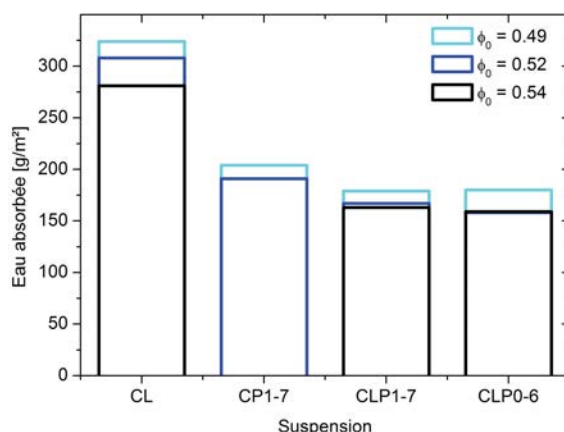


FIGURE III.2 — Quantité d'eau absorbée par le papier au cours du test standard de rétention d'eau pour différentes suspensions de couchage de fraction volumique initiale en solide ϕ_0 .

La rétention d'eau la plus faible est obtenue avec la suspension CL, qui ne contient pas de polymère en brosse. Les polymères P1-7 et P0-6 conduisent à une augmentation d'environ 40 % de la rétention d'eau lorsqu'ils sont incorporés dans les suspensions de couchage (CLP1-7 et CLP0-6). Nous n'observons pas de différence notable entre l'apport des polymères P1-7 et P0-6. De plus, à fraction volumique fixée, la rétention d'eau est légèrement améliorée par la présence de latex : il y a moins d'eau absorbée par le papier dans le cas de CLP1-7 que pour CP1-7 (10 % environ). Enfin, à composition de suspension fixée, la rétention d'eau est améliorée par l'augmentation de la fraction volumique initiale.

Ce test standard de rétention nous fournit de premiers éléments d'investigation quant au dépôt des suspensions de couchage sur le papier. *Le polymère en brosse joue effectivement un rôle déterminant pour l'amélioration de la rétention d'eau.* Le latex participe aussi à ce phénomène dans une moindre mesure. Enfin la rétention d'eau est meilleure pour un échantillon plus concentré en solide.

Ce test reste simple mais présente des inconvénients : la rétention d'eau est déterminée à un instant arbitrairement choisi $t = 30$ s ; nous n'avons pas accès au suivi temporel du flux d'eau perdue par le gâteau de filtration ; enfin, aucune information, même élémentaire, sur la structure du gâteau de filtration n'est obtenue. Ceci nous a incité à développer une expérience permettant d'explorer cette notion de rétention d'eau de façon plus quantitative.

III.2 Matériel et méthodes développées

III.2.1 Description de la cellule de mesure

La cellule de mesure utilisée, appelée cellule d'immobilisation IMC 70, a été développée par la société Anton Paar [66] afin de pouvoir suivre le comportement rhéologique d'une suspension au cours de sa déshydratation. La cellule d'immobilisation se monte sur un rhéomètre Anton Paar MCR 501 comme présenté Figure III.3. La géométrie supérieure est un plan en titane de 50 mm de diamètre. La géométrie inférieure est une grille à trous de diamètre 1 mm. Sur cette grille métallique nous disposons un filtre possédant des pores de diamètre $1\ \mu\text{m}$, plaqué par un joint étanche. En-dessous de la grille se trouve une cavité reliée à deux tuyaux. Le premier tuyau est destiné à l'évacuation du filtrat. Le deuxième est relié à une pompe à vide et permet d'imposer une différence de pression entre l'entrée et la sortie du filtre égale à 500 mbar, *constante* durant le test.



FIGURE III.3 – Gauche : cellule d'immobilisation montée sur le rhéomètre MCR 501 et détail de la géométrie inférieure comprenant la grille. Droite : schéma du montage vu de côté, avec la suspension (en rose) et le filtre (en bleu).

L'expérience d'immobilisation consiste à mesurer l'épaisseur e et les propriétés rhéologiques d'une suspension initialement homogène, au cours de sa déshydratation.

III.2.2 Protocole expérimental

La société Anton Paar qui commercialise ce dispositif suggère un protocole expérimental [66] qui s'est avéré inopérant pour nos objectifs. Nous avons donc mis en place un protocole alternatif, qui a nécessité une importante étape de mise au point, pour effectuer des tests de déshydratation robustes. Les différentes étapes sont schématisées sur la Figure III.4.

- Un filtre Omnipore (Membrane Omnipore PTFE/PEHD Hydrophile JAWPO9025) de taille de pores $1\ \mu\text{m}$ est placé sur la grille, ce de façon étanche. Il est maintenu serré par les vis de fixation de la cellule d'immobilisation et est donc immobile durant l'expérience. Ceci est un point clé pour la reproductibilité des mesures. Le tuyau de vidange est en position fermée durant tout le test, afin de conserver une dépression constante appliquée

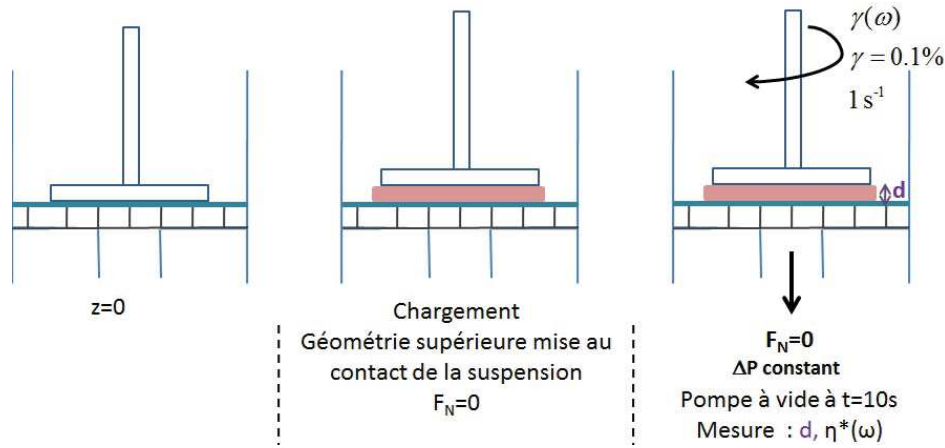


FIGURE III.4 – Schématisation du test de déshydratation.

par la pompe à vide. L'origine de l'axe z vertical est repéré par la géométrie supérieure lorsqu'elle est en contact avec le filtre (voir Figure III.4).

- Un volume donné de suspension est prélevé avec une micropipette P5000 et déposé au centre du filtre, la suspension de couchage ayant été préalablement agitée au mixeur durant 15 min. Nous vérifions que l'étalement de la suspension se fait de façon symétrique et nous éclatons les bulles de surface éventuelles avec la pointe d'une aiguille. Notons que l'échantillon occupe tout le volume de la géométrie et ne se rétracte pas sous l'effet de la dépression imposée. La géométrie supérieure est placée en position de mesure, à $z = 1$ mm, effleurant la suspension. Le contact de la géométrie avec la suspension est repéré par une augmentation de la force normale; celle-ci est alors remise à zéro.
- Le test est lancé au temps t_0 : un chronomètre est déclenché, et une déformation oscillatoire d'amplitude $\gamma_0 = 0,1\%$ et de fréquence $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ est appliquée. Il faut une sollicitation permettant de sonder les propriétés de la suspension en perturbant le moins possible sa structure : un test oscillatoire à très faible déformation et à fréquence modérée semble adapté. La consigne donnée à l'appareil est de *maintenir une force normale nulle* $F_N = 0 \pm 0,05\text{N}$. *Ceci impose à la géométrie supérieure de toujours garder le contact avec l'échantillon*. De cette façon, la valeur de l'entrefer (distance entre le filtre et le plan supérieur) est égale à l'épaisseur e de l'échantillon quel que soit t .
- La pompe à vide est déclenchée à $t_0 + 10$ s. Elle crée une aspiration par-dessous la grille et impose une dépression constante : $\Delta P = 500$ mbar. L'aspiration permet d'accélérer la déshydratation des suspensions étudiées et donc de s'affranchir des problèmes liés à l'évaporation de l'échantillon, qui aurait lieu sur des temps plus longs. Un point de mesure est acquis toutes les 10 s. Ainsi, d'un point de vue du procédé de couchage du papier, nous reproduisons avec ce test les phénomènes uniquement liés à la filtration de la suspension dans le substrat poreux qu'est le papier. Nous découplons donc ces phénomènes de ceux liés à l'évaporation de la suspension au contact de l'air.

III.2.3 Quantités mesurées

Quantités résultant de l'expérience d'immobilisation L'expérience d'immobilisation donne accès directement à l'épaisseur de la suspension au cours du temps $e(t)$, ce qui permet de suivre la cinétique de déshydratation. En effet, le volume d'eau retenu dans l'échantillon à un instant t est $V_{ret} = (e(t) - e_0\phi_0)S$ où e_0 est l'épaisseur initiale de l'échantillon, ϕ_0 la fraction volumique initiale de la suspension et S la surface du filtre. Nous choisissons de représenter le résultat direct de la mesure expérimentale, $e(t)$, qui est proportionnel au volume d'eau retenu dans la suspension à une constante près. Nous avons aussi accès à la viscosité complexe $|\eta^*(t)|$, comme le montre la Figure III.5.

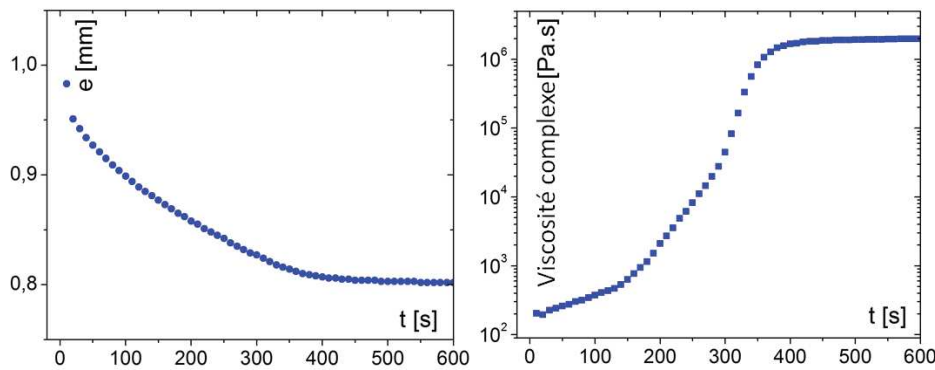


FIGURE III.5 — Suivi au cours du temps de l'épaisseur de la suspension CLP1-7 (gauche) et de sa viscosité complexe (droite). La fraction volumique initiale en solide est $\phi = 0,52$ et l'épaisseur initiale est $e_0 = 1 \text{ mm}$.

Dans la suite, l'épaisseur jouera un rôle central car elle permet de calculer la fraction volumique en solide de l'échantillon ainsi que la vitesse de formation du gâteau de filtration. La viscosité complexe sera utilisée pour comprendre et identifier le mécanisme de formation du gâteau de filtration, mais elle est à considérer avec prudence en raison de l'hétérogénéité possible de la suspension.

L'épaisseur finale du gâteau de filtration mesurée dans l'expérience d'immobilisation est notée e_f .

Quantités mesurées de façon indépendante L'épaisseur finale du gâteau de filtration peut être obtenue de deux autres façons indépendantes. D'une part, elle peut être mesurée avec un pied à coulisse précis à 0,001 mm. Quelques minutes après la fin du test, le gâteau formé est friable et se fragmente en plus ou moins gros morceaux en se fissurant. Nous notons e'_f la moyenne de trois mesures effectuées sur différents fragments du gâteau de filtration.

D'autre part, nous pouvons déduire l'épaisseur finale notée e''_f par la relation ci-dessous, qui relie e''_f à l'épaisseur initiale notée e_0 et aux fractions volumiques initiale et finale de la phase solide dans la suspension, ϕ_0 et ϕ_f :

$$\frac{e''_f}{e_0} = \frac{\phi_0}{\phi_f} \quad (\text{III.1})$$

Cette expression repose sur la conservation du volume total de solide dans la suspension durant l'expérience. Elle suppose de faire l'hypothèse que seule l'eau est évacuée à travers le filtre et que celui-ci retient toutes les particules solides, ce que nous vérifierons au paragraphe III.2.5. Cette relation nous fournit un moyen de vérifier la cohérence de nos mesures. En effet ϕ_0 et ϕ_f peuvent se calculer à partir de la composition des suspensions dans l'état initial et final en utilisant les relations :

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + \frac{1-ES_0}{\frac{\rho_s}{\rho_c}c_c + \frac{\rho_s}{\rho_L}c_L + \frac{\rho_s}{\rho_{P1}}c_{P1}}} \quad (\text{III.2})$$

$$\phi_f = \frac{1}{1 + \frac{1-ES_f}{\frac{ES_0}{ES_0}(\frac{\rho_s}{\rho_c}c_c + \frac{\rho_s}{\rho_L}c_L + \frac{\rho_s}{\rho_{P1}}c_{P1})}} \quad (\text{III.3})$$

Dans ces expressions, c_L , c_{P1} et c_c sont respectivement les fractions massiques de latex, de polymère P1 et de carbonate de calcium dans la suspension initiale, connues par la composition. ρ_L , ρ_{P1} et ρ_c sont leurs masses volumiques respectives. Nous avons $\rho_L = \rho_{P1} = 1 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_c = 2,8 \text{ g/cm}^3$. ρ_s est la masse volumique de l'eau égale à 1 g/cm^3 . Les extraits secs initial ES_0 et final ES_f de l'échantillon sont mesurés grâce à une balance chauffante Mettler Toledo. ES_0 est mesuré en utilisant la suspension de couchage initiale ; ES_f est mesuré immédiatement après l'arrêt du test de déshydratation, en récupérant le gâteau de filtration formé.

III.2.4 Validation de la méthode, reproductibilité et normalisation

Dans le Tableau III.1, nous recensons à titre d'exemple les résultats expérimentaux obtenus sur quelques-unes des suspensions étudiées plus loin. Le volume initial d'échantillon est $V_0 = 2 \text{ mL}$, ce qui correspond à une épaisseur initiale $e_0 = 1 \text{ mm}$. Nous rappelons que ES_0 et ES_f sont directement mesurés. ϕ_0 et ϕ_f , puis e_f'' sont obtenues par calcul à partir des valeurs de ES_0 et ES_f . e_f est mesurée par le test d'immobilisation et e_f' au pied à coulisse. L'erreur

Suspension	ES_0	ES_f	ϕ_0	ϕ_f	e_f''	e_f	e_f'
CL	0,72	0,82	0,52	0,66	0,80	0,79	0,85
CLP1-7 10^{-4} g/g	0,71	0,80	0,51	0,63	0,81	0,80	0,84
CLP1-7 10^{-3} g/g	0,71	0,81	0,51	0,65	0,78	0,77	0,83
CLP1-7 $3 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$	0,72	0,82	0,52	0,66	0,79	0,79	0,85
CLP1-7 10^{-2} g/g	0,71	0,82	0,51	0,67	0,76	0,75	0,80

Tableau III.1 – Exemples de valeurs d'extraits secs, de fractions volumiques et d'épaisseurs finales calculées et mesurées dans des expériences de déshydratation effectuées sur des suspensions CL et CLP1-7 contenant différentes concentrations de polymère en brosse.

systématique absolue sur la mesure de l'extrait sec est $ES \pm 0,01$. Par conséquent, la détermination des fractions volumiques se fait à $\phi \pm 0,02$ près. Ces méthodes croisées de détermination de l'épaisseur finale de l'échantillon permettent de vérifier la cohérence de nos résultats expérimentaux et de nos calculs. En particulier, nous avons un très bon accord entre les épaisseurs finales calculées et celles obtenues par le test d'immobilisation, avec une erreur

relative maximale de 1,5% entre les deux quantités e_f'' et e_f .

Les valeurs e_f' obtenues avec le pied à coulisse sont un peu plus élevées. Ceci peut être la conséquence d'une expansion du gâteau de filtration après l'arrêt du test d'immobilisation, due à l'arrêt du confinement et de la pression appliquée. L'erreur maximale relative est de 7% entre e_f'' et e_f' , et de 8% entre les deux mesures directes e_f et e_f' . Notre approche est donc pertinente.

Vérifions à présent la reproductibilité de nos mesures. La Figure III.6 présente les résultats de 7 expériences réalisées à partir de la même suspension CLP1-7 de fraction volumique initiale $\phi_0 = 0,52$. L'épaisseur initiale est toujours $e_0 = 1$ mm. Toutes les courbes se superposent : l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps est très reproductible. L'erreur systématique sur e_f est de 3%. En outre, l'écart entre l'épaisseur finale e_f'' calculée (à partir de

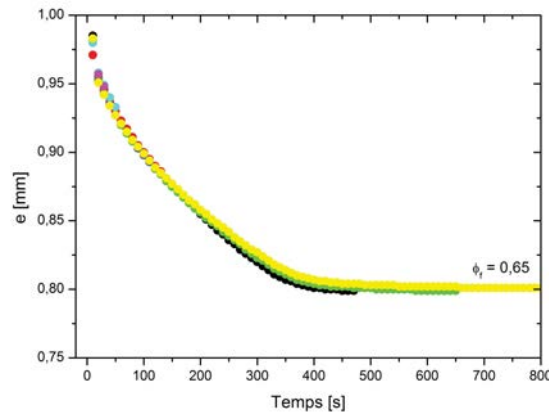


FIGURE III.6 — Epaisseur de la suspension en fonction du temps pour 7 expériences différentes réalisées à partir de la suspension CLP1-7, de fraction volumique initiale $\phi_0 = 0,52$.

e_0 , ϕ_0 et ϕ_f) et e_f mesurée étant plus faible que l'incertitude expérimentale sur la valeur e_f elle-même, notre approche est cohérente. Dans la suite, comme sur la Figure III.6 ci-dessus, toutes les valeurs de ϕ_f données sur les graphes seront déduites de l'équation (III.3).

III.2.5 Taille des pores du filtre

Pour vérifier que le filtre retient effectivement les particules de la suspension, nous avons utilisé deux filtres de tailles de pores différentes pour étudier les suspensions CL et CLP1-7 (taille de pores $0,1 \mu\text{m}$: référence JVP09025 ; $1 \mu\text{m}$: JAWPO9025). Les paramètres initiaux sont les suivants : $\phi_0 = 0,52$; $e_0 = 1$ mm. Les résultats sont présentés Figure III.7. Les épaisseurs enregistrées au cours du temps pour la suspension CL déposée sur le filtre de pores $1 \mu\text{m}$ et sur le filtre de pores $0,1 \mu\text{m}$ sont superposables (Figure III.7(a)). Il en est de même pour la suspension CLP1-7 : la cinétique de déshydratation est identique avec les deux filtres, et l'épaisseur finale est la même à l'incertitude expérimentale près : la même quantité d'eau est retenue dans les deux gâteaux de filtration à l'état final.

À des fins de comparaison, nous proposons une renormalisation possible de l'épaisseur du gâteau de filtration présentée Figure III.7(b) : $\tilde{e} = \frac{e - e_f}{e_0 - e_f}$. Pour des conditions initiales

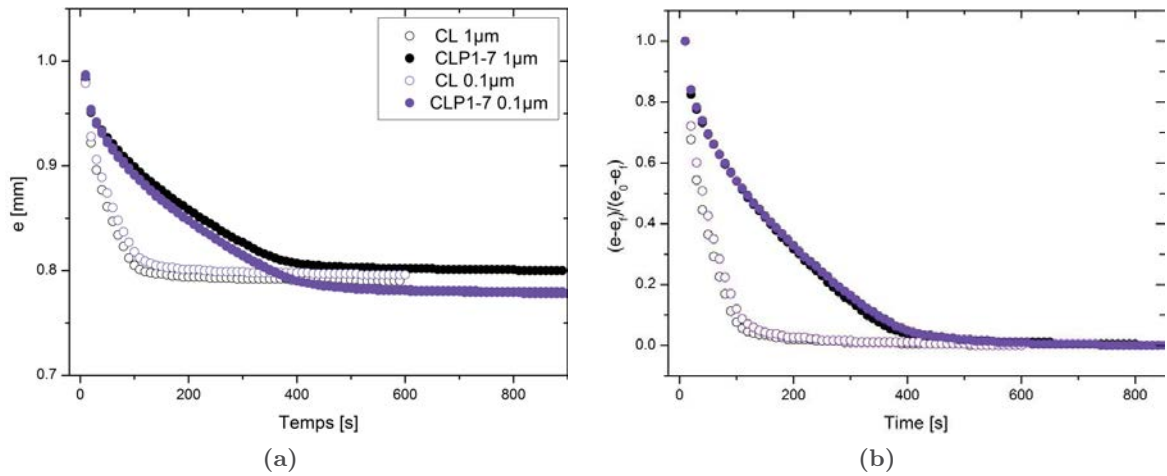


FIGURE III.7 — Épaisseur réelle (a) et normalisée (b) de la suspension pour CL (symboles évidés) et CLP1-7 (symboles pleins) en fonction du temps, pour des filtres de pores 1 μm et 0,1 μm .

d'épaisseur e_0 et de fraction volumique ϕ_0 données, et des épaisseurs finales identiques (à l'incertitude expérimentale près) cette représentation permet de comparer les cinétiques de déshydratation de deux suspensions.

Les données normalisées de la Figure III.7(b) confirment les observations précédentes : la cinétique de déshydratation est exactement la même quel que soit le filtre utilisé. À chaque instant de l'expérience, la même quantité d'eau est retenue par les deux suspensions. La cinétique de formation du gâteau de filtration est donc contrôlée par la suspension et non par le filtre. Il n'y a pas de filtration des particules à travers les pores pour les deux filtres testés. Ceci supporte l'hypothèse selon laquelle le filtre retient les particules, et justifie l'équation (III.1). Ainsi, *le test de déshydratation développé a un caractère générique et permet de mimer de façon pertinente les phénomènes liés à la filtration des suspensions dans le substrat papier lors du procédé de couchage.*

III.3 Résultats expérimentaux

Nous allons présenter méthodiquement l'influence de tous les paramètres du test sur la formation du gâteau de filtration. Celle-ci dépend a priori de la composition initiale de la suspension (présence du polymère en brosse et de latex) mais aussi des paramètres initiaux de l'échantillon (fraction volumique en solide et épaisseur initiales).

III.3.1 Rôle du polymère en brosse

Tout d'abord, comparons l'épaisseur enregistrée au cours du temps pour deux suspensions dont l'une contient du polymère P1-7 et l'autre non. Ces suspensions sont de même fraction volumique initiale $\phi_0 = 0,52$ et de même épaisseur initiale $e_0 = 1$ mm. Sur la Figure III.8(a) nous voyons que l'épaisseur de l'échantillon diminue au cours du temps jusqu'à atteindre un plateau d'épaisseur finale e_f dans les deux situations.

La valeur de e_f est indépendante de la présence du polymère en brosse à la précision expérimentale près ; elle correspond à des fractions volumiques en solide finales similaires pour CL et CLP1-7, de l'ordre de 0,65. Cependant, l'épaisseur finale est atteinte après 140 s environ pour la suspension CL, et après plus de 400 s pour CLP1-7. La présence de polymère P1-7 ralentit donc beaucoup le processus de déshydratation. Les courbes normalisées présentées sur la Figure III.8(b) confirment cette observation. Le polymère P1-7 ne contribue donc pas

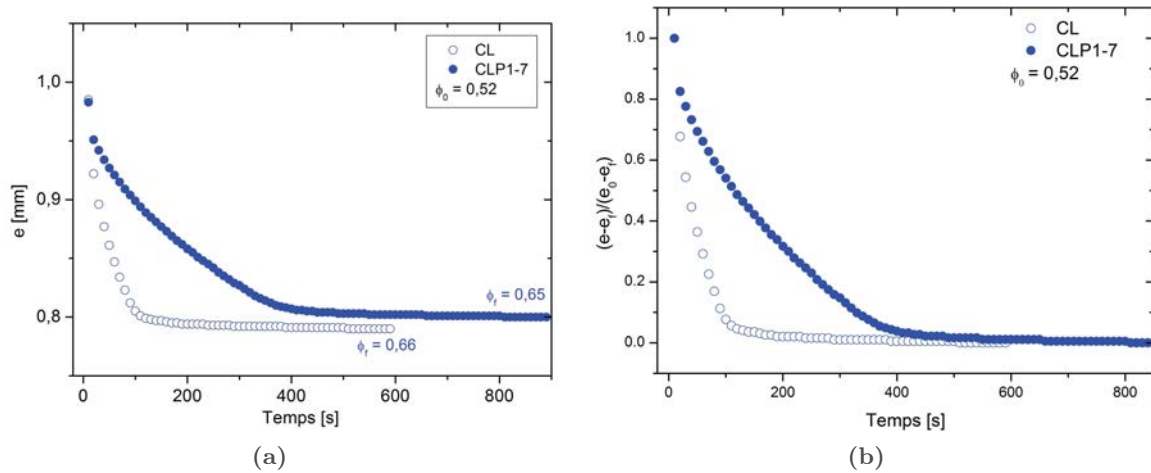


FIGURE III.8 – Épaisseur réelle (a) et normalisée (b) de la suspension en fonction du temps pour CL et CLP1-7.

à garder un excès d'eau dans le gâteau de filtration à l'état final. En revanche, il ralentit notablement la formation du gâteau de filtration, en gardant de l'eau dans le milieu poreux en construction. A chaque instant t de l'expérience d'immobilisation (avant l'atteinte du plateau d'épaisseur finale), il y a davantage d'eau retenue dans la suspension CLP1-7 que dans la suspension CL. À ce stade, nous comprenons donc que *la contribution du polymère en brosse à la « rétention d'eau » est un effet cinétique*.

Comparons ces expériences avec le test standard de rétention d'eau décrit dans le paragraphe III.1, qui mesure la masse d'eau perdue par la suspension à un temps donné $t = 30$ s. En considérant la Figure III.8(a), nous voyons que la quantité d'eau retenue dans l'échantillon est très différente en l'absence ou en présence de polymère en brosse dans la suspension, dès le début de la déshydratation. Ceci explique que le test standard permet de discriminer des échantillons comme CL et CLP1-7 (Figures III.8(a)). Si la mesure du test standard était définie à $t = 550$ s par exemple, avec une pression appliquée à l'échantillon de 0,5 bar (comme dans nos expériences d'immobilisation), le résultat du test standard serait le même pour les deux suspensions.

III.3.2 Rôle des particules de latex

Nous pouvons nous demander quelle est l'influence des particules de latex sur la rétention d'eau de ces suspensions de couchage. La Figure III.9(a) représente l'évolution de l'épaisseur

de l'échantillon en fonction du temps pour CL, CLP1-7, C et CP1-7. Ces deux dernières suspensions ne contiennent pas de particules de latex. Toutes ces suspensions ont la même fraction volumique initiale en solide $\phi_0 \approx 0,52$ et la même épaisseur initiale $e_0 = 1$ mm. Les

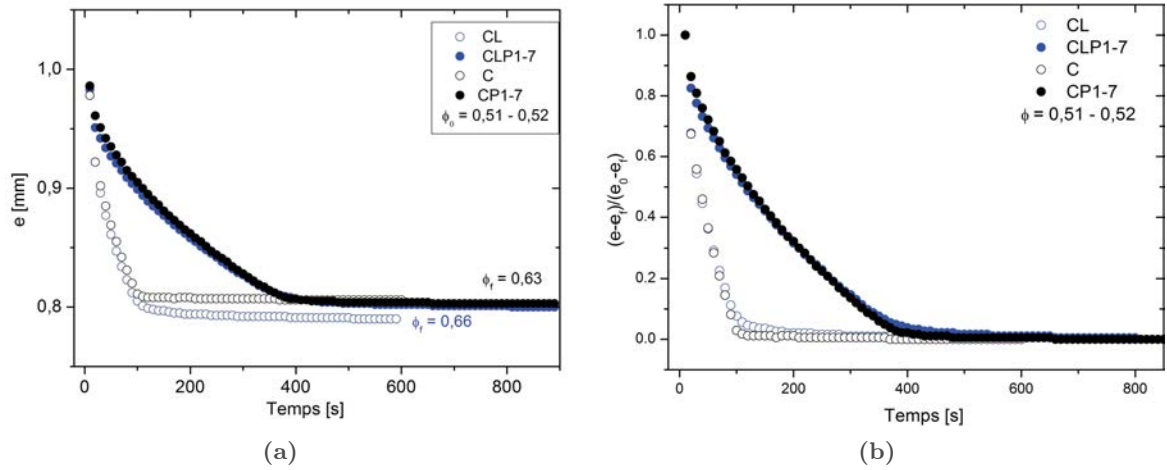


FIGURE III.9 – Épaisseur réelle (a) et normalisée (b) de la suspension en fonction du temps pour CL et CLP1-7 (bleu), C et CP1-7 (noir).

courbes obtenues pour CP1-7 et CLP1-7 sont superposables. Il en est de même pour C et CL : avec ou sans latex, les épaisseurs finales des gâteaux de filtration sont les mêmes compte-tenu de l'incertitude expérimentale, et les cinétiques de déshydratation sont comparables, ceci étant confirmé par les courbes normalisées de la Figure III.9(b). De ces expériences, nous concluons que le latex n'a pas d'impact sur la cinétique de formation du gâteau de filtration ni sur son état final.

Nous pouvons remarquer que le très léger effet du latex sur la rétention d'eau mis en évidence par les mesures du test industriel normalisé (Figure III.2) n'est pas décelé ici.

III.3.3 Effet de l'épaisseur initiale

Examinons à présent l'effet de l'épaisseur initiale du dépôt sur la formation du gâteau de filtration. A cet effet, nous avons répété l'expérience de déshydratation pour CL et CLP1-7 à différents volumes initiaux d'échantillon : $V_0 = 1 ; 2 ; 3 ; 4$ mL, c'est-à-dire différentes épaisseurs initiales de la suspension, respectivement $e_0 = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2$ mm. La forme globale des courbes obtenues est la même quel que soit le volume initial, comme présenté Figure III.10. Les données normalisées $\tilde{e}(t) = \frac{e(t)-e_f}{e_0-e_f}$ ne sont pas présentées dans ce cas car elles n'ont pas de valeur comparative entre les propriétés des différentes suspensions, l'épaisseur e_0 variant.

Les fractions volumiques finales des gâteaux de filtration sont très voisines et sont indépendantes de l'épaisseur initiale de l'échantillon. Par ailleurs, la déshydratation est d'autant plus lente que l'épaisseur initiale est grande : pour parvenir à la même fraction volumique finale ϕ_f , il faut éliminer un plus grand volume d'eau si e_0 est grande. L'effet du polymère en brosse observé plus haut est retrouvé quelque soit e_0 : le polymère P1-7 ralentit la formation du gâteau de filtration.

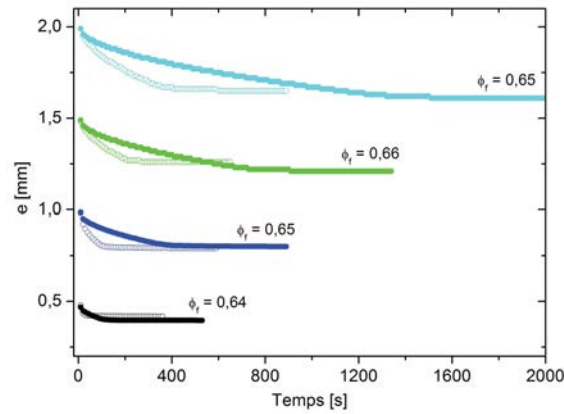


FIGURE III.10 – Épaisseur de la suspension en fonction du temps pour CL (symboles évidés) et CLP1-7 (symboles pleins) à différentes épaisseurs initiales de la suspension ($e_0 = 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2$ mm). $\phi_0 = 0,52$.

III.3.4 Effet de la fraction volumique en solide initiale

Nous étudions à présent l'effet de la fraction volumique initiale de la suspension sur les résultats du test d'immobilisation. La Figure III.11 montre l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon au cours du temps pour des suspensions CL et CLP1-7 de fractions volumiques initiales $\phi_0 = 0,52 ; 0,38$ et $0,29$. L'épaisseur initiale vaut $e_0 = 1$ mm. De même que précédemment, la normalisation $\tilde{e}(t) = \frac{e(t)-e_f}{e_0-e_f}$ n'est pas pertinente dans ce cas car elle n'a pas de valeur comparative entre les propriétés des différentes suspensions, la fraction volumique initiale ϕ_0 variant.

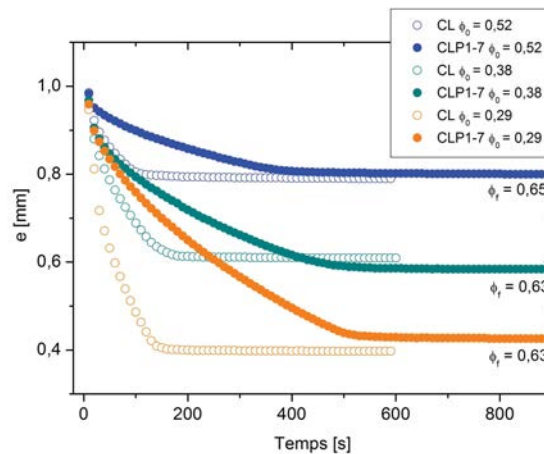


FIGURE III.11 – Épaisseur de la suspension en fonction du temps pour CL et CLP1-7 à différentes fractions volumiques initiales.

Ici encore, les suspensions atteignent une fraction volumique finale comparable $\phi_f \approx 0,64$, indépendamment de la valeur de ϕ_0 . En outre, la forme des courbes est la même quelle que soit ϕ_0 , et le ralentissement de la cinétique de déshydratation par les polymères en brosse est observée pour toutes les fractions volumiques initiales testées. Les courbes des suspensions

CLP1-7 montrent bien que la déshydratation est ralentie par la diminution de ϕ_0 : à plus faible fraction volumique initiale en solide, davantage d'eau doit être évacuée pour atteindre l'état final ϕ_f .

III.3.5 Effet de la concentration en polymère en brosse

D'après les résultats précédents, le polymère en brosse joue un rôle déterminant dans la formation du gâteau de filtration lorsqu'il est présent dans la suspension. Nous avons étudié l'influence de la concentration en polymère P1-7 sur le test de déshydratation. Nous avons fait varier la concentration en polymère de 10^{-4} g/g à 10^{-2} g/g. La fraction volumique et l'épaisseur initiales valent $\phi_0 \approx 0,52$ et $e_0 = 1$ mm. Les résultats bruts sont présentés Figure III.12(a). La normalisation associée est présentée sur la Figure III.12(b).

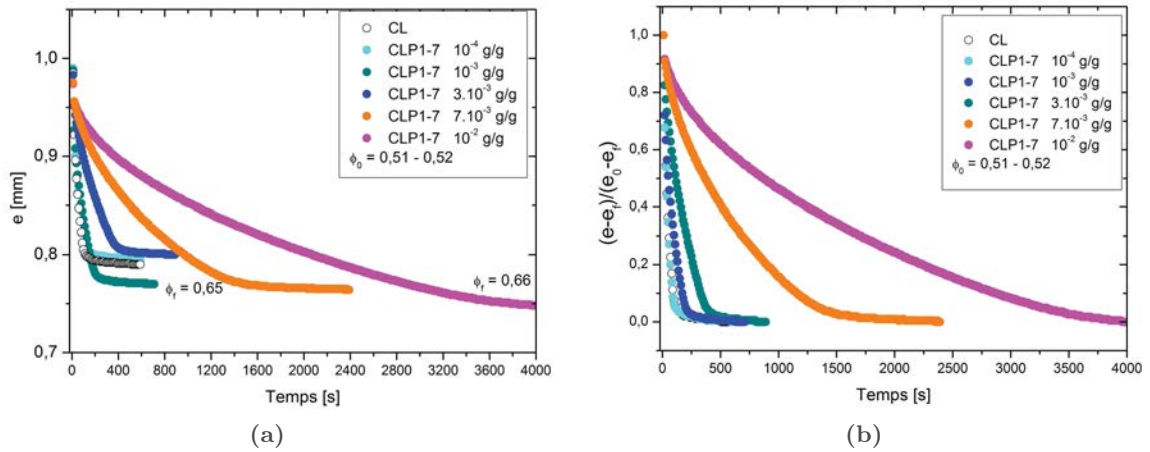


FIGURE III.12 – Épaisseur réelle (a) et normalisée (b) de la suspension en fonction du temps pour CL et CLP1-7 à différentes concentrations en P1-7, de masse molaire $M_w = 7 \cdot 10^6$ g/mol.

Toutes les suspensions conduisent à des gâteaux de filtration d'épaisseurs comparables à l'incertitude expérimentale près. La différence entre ces courbes est d'ordre cinétique. *Plus la concentration en polymère P1-7 est élevée, plus la formation du gâteau de filtration est ralentie.* L'effet est très clair et extrêmement prononcé aux plus hautes concentrations en P1-7 testées ($7 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} g/g). La décroissance de l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps est remarquablement plus lente. La représentation normalisée (Figure III.12(b)) nous permet de bien visualiser la gradation de concentration en polymère : à mesure que la concentration augmente, les courbes sont décalées vers les temps longs. *La rétention d'eau est d'autant plus prononcée que la concentration en polymère en brosse est élevée.*

III.3.6 Effet de la masse molaire du polymère en brosse

Enfin, nous avons fait varier la masse molaire du polymère en brosse incorporé à la suspension de couchage. Nous avons utilisé des suspensions CLP1-0.1 à CLP1-7 : les masses molaires des polymères en brosse correspondants de structure P1, varient de $1 \cdot 10^5$ g/mol à $7 \cdot 10^6$ g/mol. La concentration de polymère P1 est fixe : $2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g. La fraction volumique

et l'épaisseur initiales sont $\phi_0 = 0,52$ et $e_0 = 1$ mm. Les résultats bruts sont présentés Figure III.13(a) et la normalisation associée, Figure III.13(b).

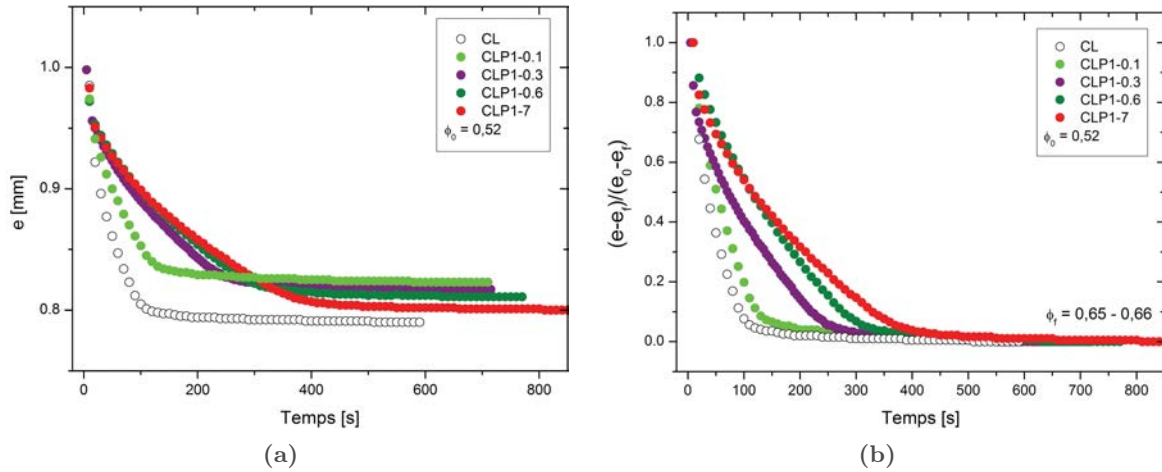


FIGURE III.13 — Épaisseur réelle (a) et normalisée (b) de la suspension en fonction du temps pour CL et CLP1-j pour différentes masses molaires de polymère en brosse ($c_{P1-j} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g est fixée).

Quelque soit la masse molaire du polymère en brosse, toutes ces suspensions conduisent à des gâteaux de filtration d'épaisseurs comparables à l'incertitude expérimentale près. La distinction entre les suspensions CLP1 et la suspension CL se fait encore par une cinétique de déshydratation plus lente en présence de polymère en brosse. La suspension CLP1-0.1, contenant le polymère P1 de plus petite masse molaire $M_w = 1 \cdot 10^5$ g/mol, est cependant très proche du cas de CL, ne contenant pas de polymère en brosse.

La Figure III.13(b) dégage la tendance suivante : *le ralentissement de la cinétique - donc la rétention d'eau - est d'autant plus important que la masse molaire du polymère en brosse est élevée.*

III.3.7 Extension à d'autres pigments

Nous avons effectué des expériences de déshydratation avec des suspensions de couchage préparées à base d'autres pigments que le carbonate de calcium.

- Les premières sont des suspensions de dioxyde de titane de type rutile avec un traitement alumine en surface. Elles sont fournies par Hunstman et stabilisées par du PAA de masse molaire 10^4 g/mol. Les particules ont un rayon d'environ 150 nm et possèdent une surface spécifique de $14 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Les secondes sont des suspensions de kaolin de type silico-aluminate sans traitement de surface, produites par KaMin (référence : Hydragloss). Elles sont stabilisées par du PAA de masse molaire 10^4 g/mol également et leur surface spécifique est de $18 \text{ m}^2/\text{g}$. Leur morphologie est de type plaquette et leur plus grande dimension est d'environ 400 nm.
- Les dernières sont des suspensions de talc Finntalc C10, sans traitement de surface. Elles sont stabilisées par un dispersant de même nature chimique que les polymères P1 mais

de plus petite masse molaire ($M_w \approx 10^4$ g/mol). Comme les particules de kaolin, leur morphologie est de type plaquette et leur plus grande dimension est d'environ $1 \mu\text{m}$.

Nous disposons donc de suspensions de particules de dioxyde de titane notées Ti, de suspensions de kaolin notées K et de suspensions de talc notées Ta. Les suspensions correspondantes additivées avec du polymère P1-7 sont notées respectivement TiP1-7, KP1-7 et TaP1-7. Les concentrations respectives en polymère P1-7 ajoutée sont $c_{P1-7} = 3 \cdot 10^{-3}$; $2,2 \cdot 10^{-3}$; $2,4 \cdot 10^{-3}$ g/g. Les expériences sont effectuées avec des dépôts de volume initial 2 mL. Les résultats sont présentés sur la Figure III.14.

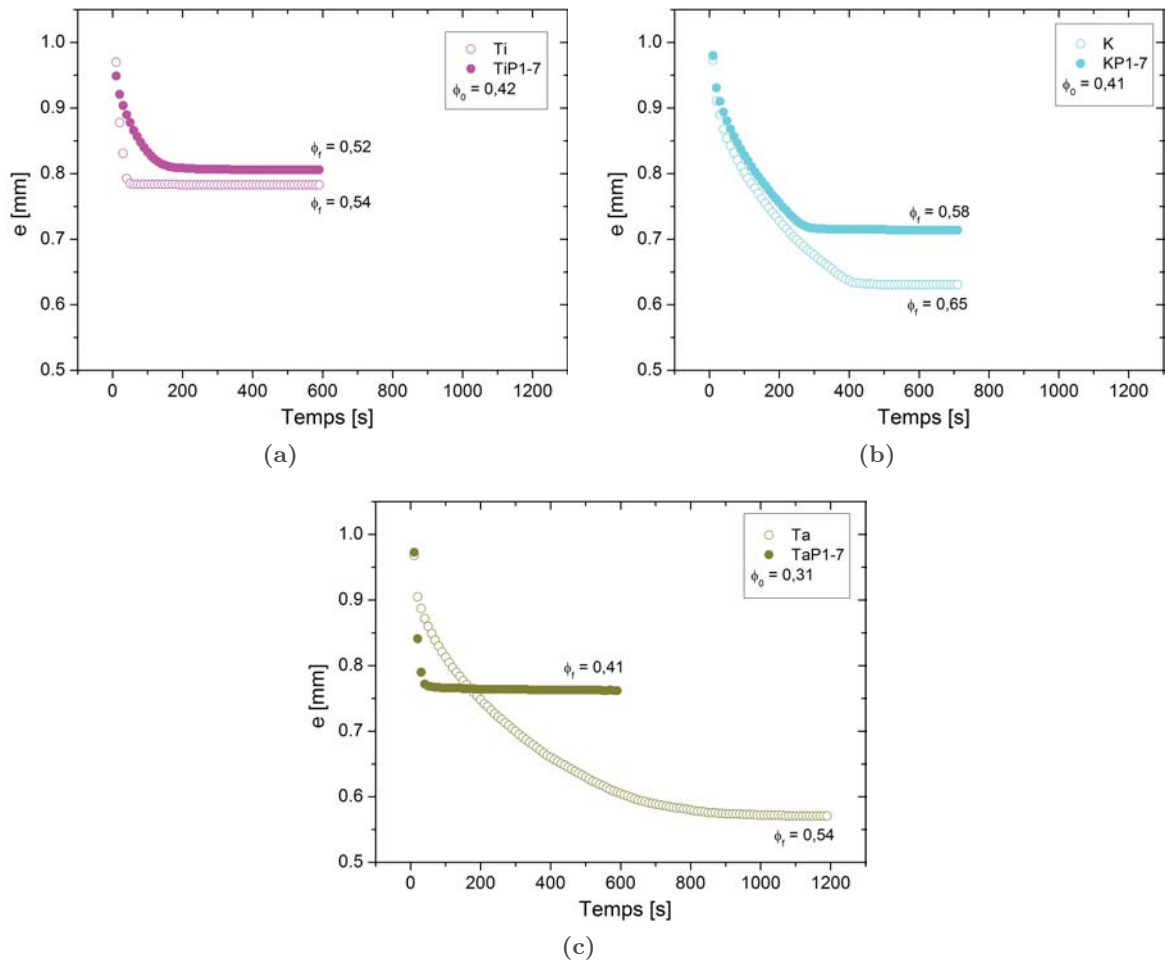


FIGURE III.14 – Épaisseur de la suspension en fonction du temps pour (a) des suspensions de TiO_2 (Ti et TiP1-7), (b) des suspensions de kaolin (K et KP1-7), (c) des suspensions de talc (Ta et TaP1-7). Les fractions volumiques finales données ici sont calculées à partir des épaisseurs finales e_f .

Les suspensions de dioxyde de titane de la Figure III.14(a) présentent le même comportement que celui des suspensions de carbonate de calcium CL et CLP1-7 vu précédemment (voir Figure III.8(a)). L'ajout de polymère en brosse ralentit significativement la formation du gâteau de filtration pour TiP1-7 par rapport à Ti. La fraction volumique finale en solide obtenue est comparable pour Ti et TiP1-7 : $\phi_f \approx 0,53$. En revanche, cette fraction volumique finale est bien plus faible que celle atteinte par les suspensions CL et CLP1-7, pour lesquelles

$\phi_f \approx 0,64$. Les suspensions de dioxyde de titane conduisent à des gâteaux de filtration bien moins compacts que les suspensions de CaCO_3 .

Les suspensions de kaolin et de talc sur les Figures III.14(b) et III.14(c) donnent lieu à des résultats très différents. Pour celles-ci, l'ajout de polymère en brosse ne ralentit pas la déshydratation de la suspension. C'est plutôt une accélération qui est observée, particulièrement dans le cas du talc (Ta et TaP1-7). Les fractions volumiques finales sont différentes en présence ou en l'absence de polymère P1-7 dans ces suspensions. Les échantillons KP1-7 et TaP1-7 conduisent à des dépôts moins compacts que K et Ta.

Dans ces suspensions, nous pouvons faire l'hypothèse que la rétention d'eau apportée par le polymère P1-7 se manifeste différemment. Il semble que le polymère accélère la formation du gâteau de filtration mais contribue à conserver de l'eau dans le dépôt à l'état final. Ce comportement peut être lié à la morphologie particulière des particules de kaolin et de talc. Elles présentent en effet des structures particulières en feuillets, très différentes des morphologies des particules de TiO_2 et de CaCO_3 .

III.4 Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium

III.4.1 Mesure du flux d'eau à travers la suspension

Afin d'étudier plus en détail la cinétique de formation du gâteau de filtration, nous nous intéressons à la vitesse de déplacement de la géométrie au cours du test de déshydratation. Cette vitesse est la dérivée de l'épaisseur e par rapport au temps. Elle est calculée de façon très simple en considérant la dérivée sur deux points : $v(t_n) = \frac{e(t_{n+1}) - e(t_{n-1})}{\delta t_n}$ où $\delta t = t_{n+1} - t_{n-1} = 20$ s est l'intervalle de temps entre les deux points échantillonnés. Une autre méthode d'ajustements polynômiaux locaux a été réalisée mais non mise en œuvre de façon systématique. Nous avons cependant vérifié que les résultats donnés par les deux méthodes sont équivalents.

Cette vitesse de déplacement de la géométrie est liée à la vitesse d'évacuation de l'eau à travers la grille. En effet, si nous notons S la surface de la géométrie supérieure, nous pouvons écrire

$$V_{total} = e(t)S = V_{eau} + V_{solide} \quad (\text{III.4})$$

$$\Rightarrow \frac{de(t)}{dt} S = \frac{dV_{eau}}{dt} \quad (\text{III.5})$$

$$\Rightarrow v_{geometrie} = \frac{de(t)}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dV_{eau}}{dt} = \dot{q} \quad (\text{III.6})$$

La vitesse de déplacement de la géométrie est précisément égale au flux d'eau évacuée à travers le filtre.

Sur la Figure III.15 sont représentées les vitesses calculées pour des dépôts de suspensions CL et CLP1-7, de fraction volumique initiale $\phi = 0,52$ et d'épaisseur initiale $e_0 = 1$ mm. Les deux fonctions vitesses ont des allures très différentes. Celle de CL décroît rapidement jusqu'à

III.4. Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium

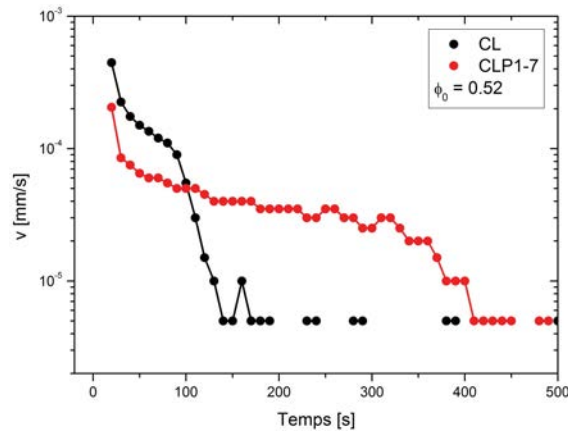


FIGURE III.15 – Vitesse de déplacement de la géométrie en fonction du temps pour pour CL et CLP1-7 ($c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g).

s'annuler à $t = 140$ s. Celle de CLP1-7 décroît puis se stabilise avant de décroître à nouveau pour s'annuler à $t = 410$ s. La valeur de la vitesse est plus faible pour CLP1-7 que pour CL en première partie de processus, ce qui signifie que le flux d'eau évacuée est plus faible en présence de polymère P1-7 dans la suspension.

III.4.2 Identification de différentes phases

En confrontant pour chaque suspension la vitesse de filtration à la mesure de la viscosité complexe, comme présenté sur la Figure III.16, des informations supplémentaires peuvent être exploitées. Différentes phases sont ainsi distinguées au cours de la formation du gâteau de filtration.

- Pendant une première phase, très courte, la vitesse chute et la viscosité complexe reste constante. Pour la suspension CL comme pour la suspension CLP1-7, cette phase dure approximativement 30 secondes (voir Figure III.16) : il est à noter que cette phase est difficile à caractériser compte-tenu de la fréquence d'acquisition des données.
- Une deuxième phase peut se décomposer en deux étapes : 2a et 2b (voir Figure III.16). Pendant la phase 2a, la vitesse décroît mais plus lentement que dans la phase 1. Durant cette phase 2a la viscosité apparente de la suspension augmente faiblement et reste proche de celle de la suspension initiale. À la fin de cette phase les suspensions en présence et en l'absence de polymère en brosse ont la même viscosité (voir Figure III.16 : $|\eta^*(\text{fin phase 2a})| \approx 6 \cdot 10^4$ Pa.s).

La phase 2b correspond à un plateau de vitesse, couplé à une augmentation forte de la viscosité (Figure III.16(b)). Cette phase 2b est difficilement identifiable pour le dépôt issu de la suspension CL car sa durée est très faible, de l'ordre de 10 à 20 s, ce qui correspond à l'incertitude expérimentale d'échantillonnage (Figure III.16(a)). La présence de polymère en brosse dans la suspension permet d'allonger considérablement la durée de cette phase 2b, qui dure ici 190 s.

- Une troisième phase consiste en la décroissance finale de la vitesse de la géométrie, donc

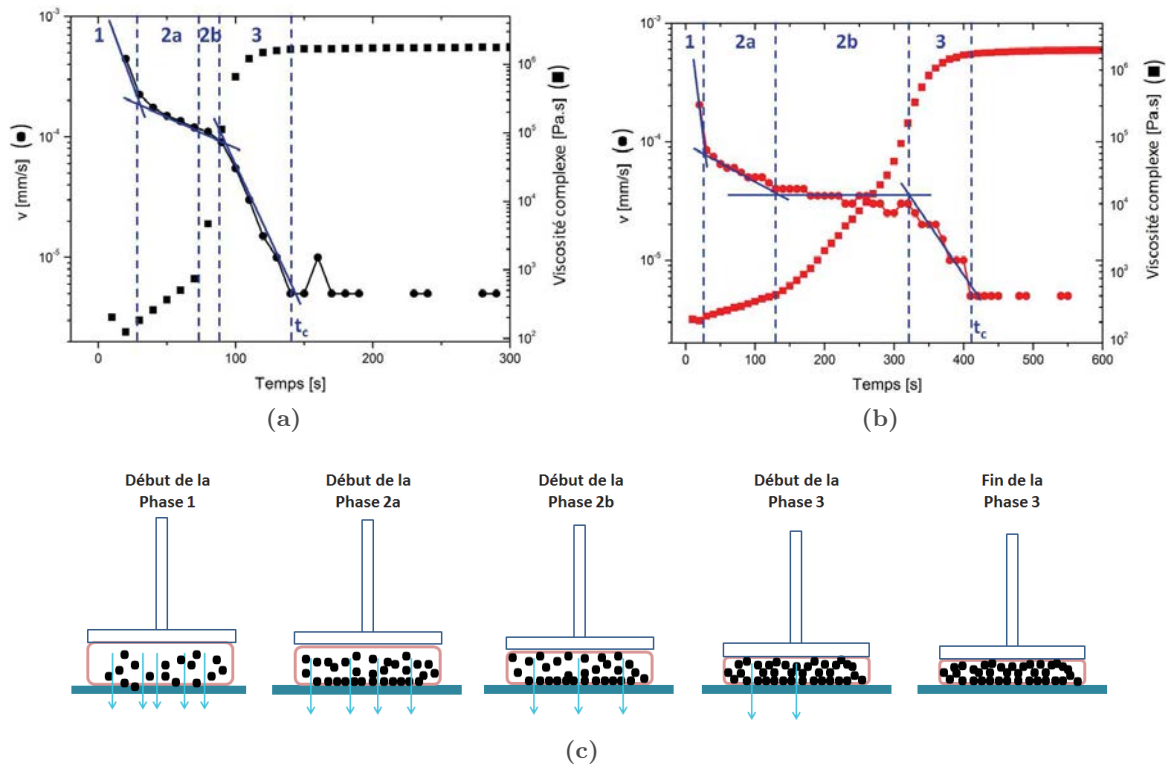


FIGURE III.16 – Vitesse du front et viscosité complexe en fonction du temps pour CL (a) et CLP1-7 (b). Les lignes bleues sont un guide pour l’œil. (c) : Schématisation des différentes phases de la déshydratation, qui seront justifiées et explicitées par la suite.

du flux d’eau évacuée, jusqu’à son annulation. Le temps caractéristique auquel la vitesse s’annule est t_c , temps de consolidation du gâteau de filtration.

III.4.3 Propriétés des différentes phases de la filtration

Fractions volumiques

Nous pouvons représenter la fraction volumique en solide de la suspension à la fin de la phase 2 en fonction des paramètres initiaux du dépôt e_0 et ϕ_0 . Pour des suspensions CL et CLP1-7 (telle que $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g), les résultats sont présentés sur la Figure III.17 (haut). Nous représentons aussi la fraction volumique en solide à la fin de la phase 2 en fonction de la concentration en polymère P1-7 et de la masse molaire du polymère P1 à concentration fixée (Figure III.17 bas). Les paramètres initiaux du dépôt sont $\phi_0 \approx 0,52$ et $e_0 = 1$ mm.

Quelles que soient les conditions employées, la fraction volumique à la fin de la phase 2 est environ $\phi \approx 0,63$, ce qui suggère que le gâteau de filtration à ce stade est proche de l’empilement compact. Nous notons seulement deux points plus bas en fraction volumique pour les suspensions de $\phi_0 = 0,38$ (Figure III.17 haut droite), qui semblent singuliers.

La Figure III.18 représente la fraction volumique en solide finale (à la fin de la phase 3) de la suspension, ϕ_f , en fonction des différents paramètres géométriques et moléculaires que sont

III.4. Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium

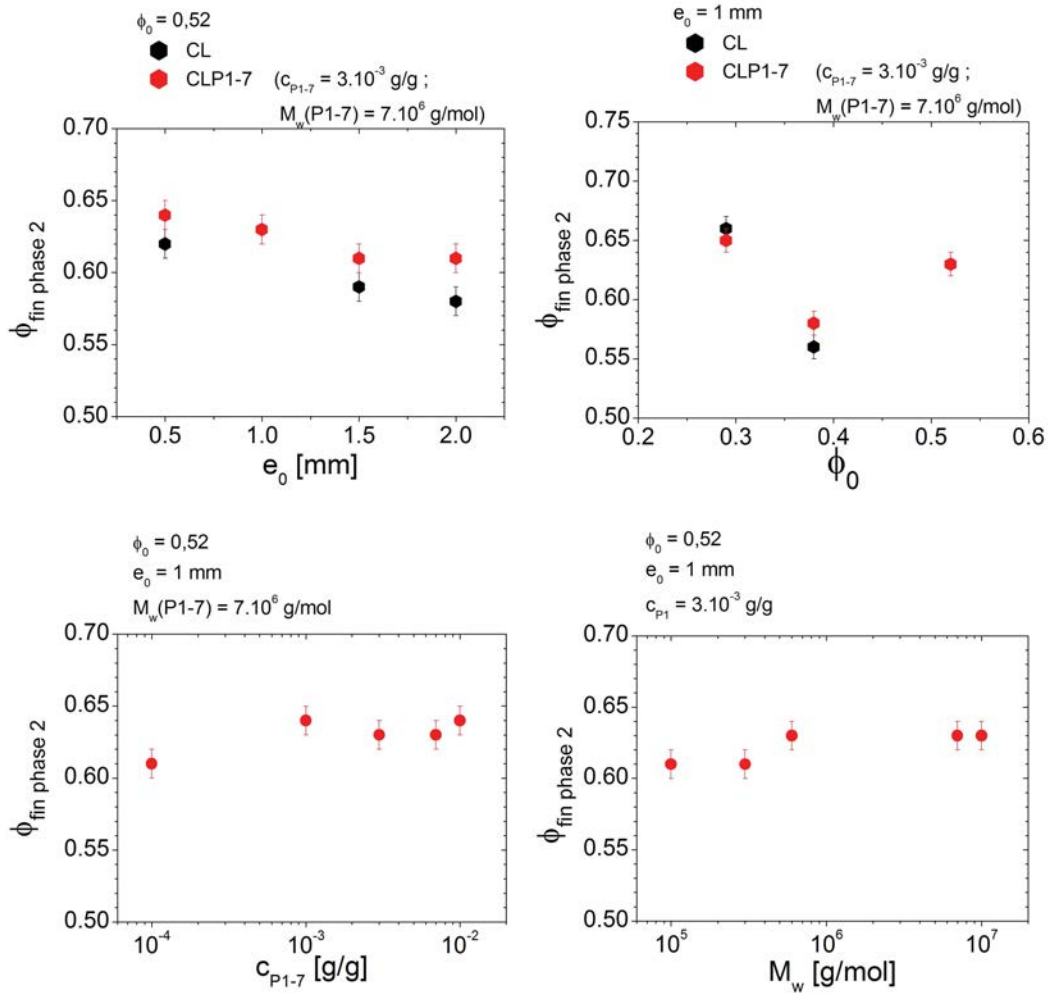


FIGURE III.17 — Fraction volumique à la fin de la phase 2 en fonction (en haut) de l'épaisseur initiale de la suspension (gauche), de la fraction volumique initiale (droite) : les symboles noirs correspondent à des suspensions CL et les points rouges à des suspensions CLP1-7, avec $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$ fixée ; (en bas) en fonction de la concentration en polymère P1-7 (gauche) et de la masse molaire du polymère P1 (droite), pour $\phi_0 = 0,52$ et $e_0 = 1 \text{ mm}$.

l'épaisseur et la fraction volumique initiales (Figure III.18 haut), la concentration en polymère en brosse et la masse molaire du polymère en brosse dans la suspension (Figure III.18 bas).

Nous observons que la fraction volumique finale du gâteau de filtration est indépendante des paramètres initiaux e_0 et ϕ_0 , de la concentration en polymère en brosse présent dans la suspension et de sa masse molaire. Elle est constante quels que soient ces paramètres et vaut $\phi_f \approx 0,65$. Cette valeur est proche de la fraction d'empilement compact et plus élevée que la fraction volumique de solide à la fin de la phase 2 : *durant la phase 3, le gâteau de filtration devient encore plus compact.*

Sur les graphes de la Figure III.18(haut), nous voyons que le gâteau de filtration issu d'une suspension contenant du polymère P1-7 contient la même quantité d'eau dans l'état final que celui issu d'une suspension sans P1-7 ajouté. Par ailleurs, nous avons observé les gâteaux de filtration à l'état sec en microscopie électronique à balayage : aucune différence

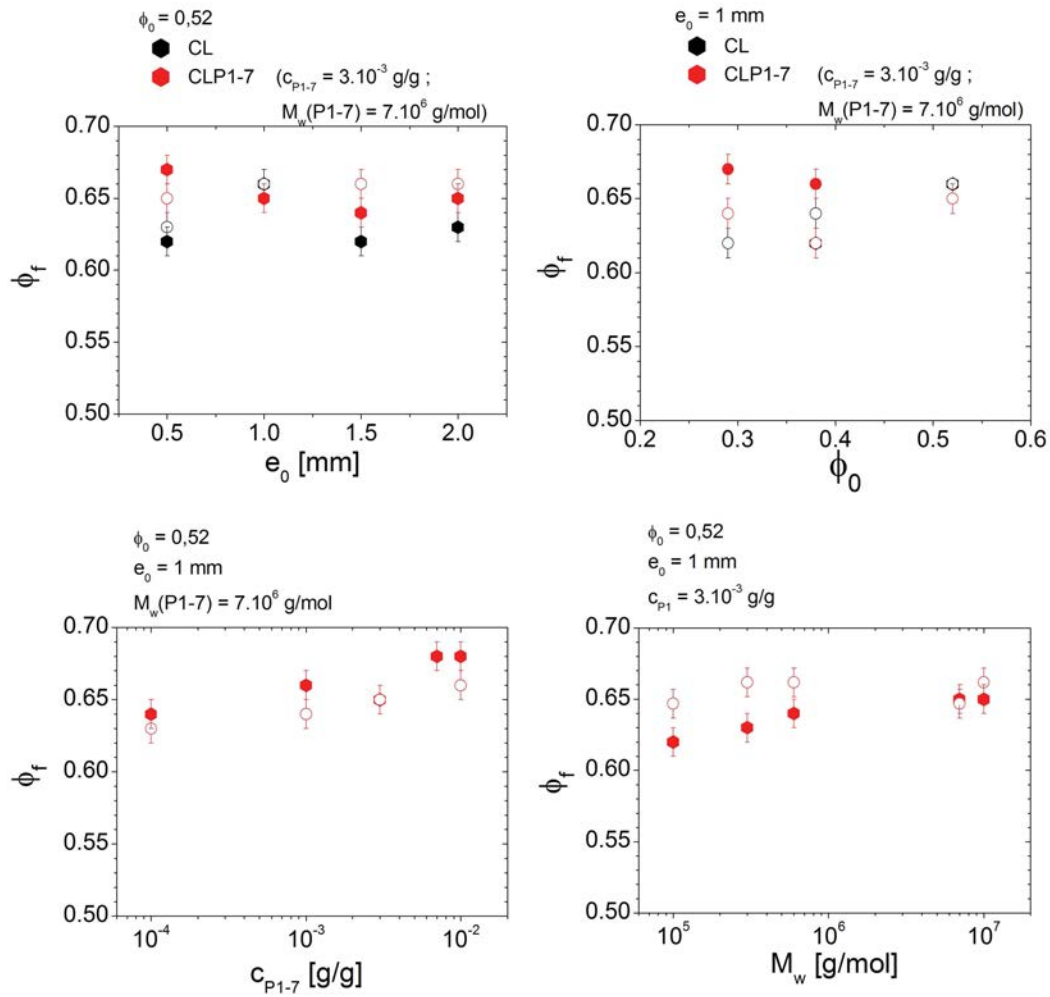


FIGURE III.18 — Fraction volumique de solide finale en fonction (en haut) de l'épaisseur initiale de la suspension (gauche), de la fraction volumique initiale (droite) : les symboles noirs correspondent à des suspensions CL et les points rouges à des suspensions CLP1-7, avec $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g fixée ; (en bas) en fonction de la concentration en polymère P1-7 (gauche) et de la masse molaire du polymère P1 (droite), pour $\phi_0 = 0,52$ et $e_0 = 1$ mm. Les cercles pleins (respectivement évidés) sont le résultat du calcul de ϕ_f à partir de la mesure des épaisseurs finales e_f (respectivement des extraits secs finaux ES_f).

de morphologie n'est détectable en présence ou en l'absence de polymère P1-7. A priori, le polymère P1-7 n'induit pas de réarrangement structural lors de la formation du gâteau de filtration. Finalement, nous confirmons que *le polymère en brosse a une action sur la cinétique de formation du gâteau de filtration, comme vu précédemment, mais qu'il n'influe pas sur les caractéristiques structurales finales du gâteau de filtration.*

Rôle du polymère sur la cinétique de déshydratation

Les durées des phases 2a, 2b et 3 sont tracées en fonction de la concentration en polymère en brosse c_{P1-7} (Figure III.19 haut) et de la masse molaire du polymère M_w (Figure III.19 bas). Les paramètres initiaux sont $\phi_0 = 0,52$ et $e_0 = 1$ mm.

Nous observons une évolution similaire des durées des phases 2a et 3. La Figure III.19

III.4. Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium

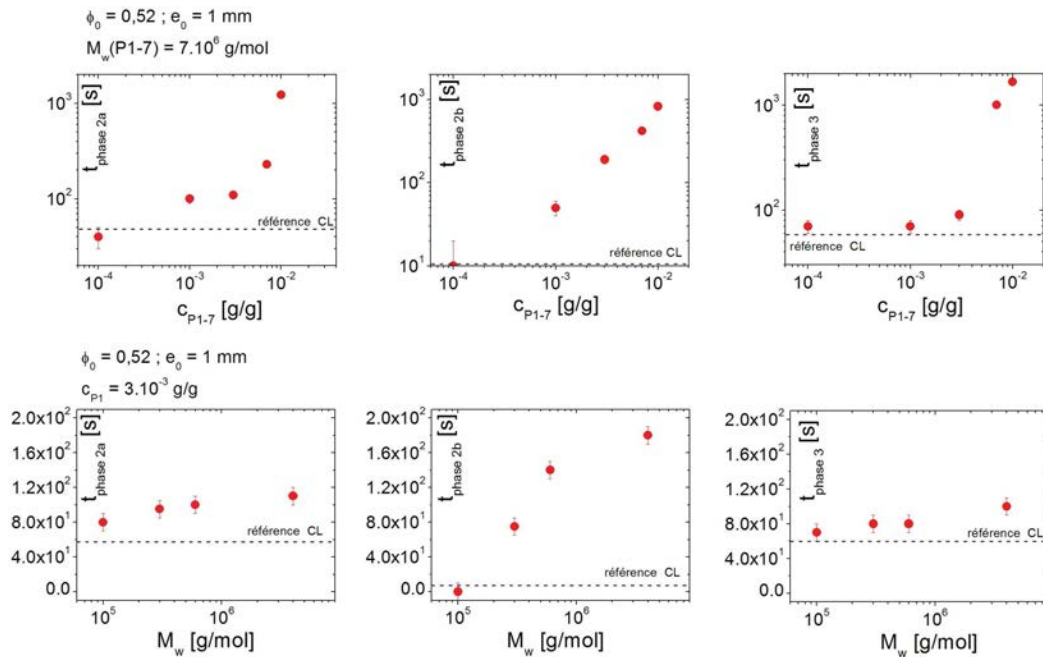


FIGURE III.19 – Haut : durée des phases 2a (gauche), 2b (milieu), 3 (droite) en fonction de la concentration en polymère P1-7. Bas : durée des phases 2a (gauche), 2b (milieu), 3 (droite) en fonction de la masse molaire du polymère P1. $\phi_0 = 0,52$ et $e_0 = 1$ mm sont fixés. Les pointillés représentent la référence CL : $c_{P1-7} = 0$.

(haut) montre que la durée de la phase 2a, tout comme celle de la phase 3, reste proche de celle de la suspension CL (ne contenant pas de polymère en brosse) à concentration en polymère P1-7 modérée. A partir de $c_{P1-7} = 7 \cdot 10^{-3}$ g/g, la durée de chacune de ces phases augmente de façon importante, d'un ordre de grandeur environ (la phase 3 passe de 10² s à 10³ s). Sur la Figure III.19 (bas), nous voyons que la durée de la phase 2a comme celle de la phase 3 augmente faiblement avec la masse molaire du polymère en brosse : elle passe de 80 s pour $M_w(P1 - 0.1) = 10^5$ g/mol à 110 s pour $M_w(P1 - 7) = 7 \cdot 10^6$ g/mol. Ainsi, *les phases 2a et 3 sont peu affectées par la présence de polymère en brosse dans la suspension, sauf aux concentrations en polymère les plus élevées. Il est à noter que ces concentrations ($c_{P1-7} \geq 7 \cdot 10^{-3}$ g/g,) sont plus élevées que celles utilisées en application.*

Quant à la phase 2b, nous observons un allongement de la durée de cette phase (Figure III.19 haut milieu) dès que la concentration de P1-7 dans la suspension augmente. Dans une moindre mesure, la phase 2b est d'autant plus allongée que la masse molaire du polymère en brosse est grande (Figure III.19 bas milieu). Un résultat important est que *l'action du polymère en brosse est notable seulement dans la phase 2b - sauf à concentrations très élevées en polymère en brosse - via sa concentration, paramètre dominant la durée de la phase 2b, et aussi via sa masse molaire.*

Rôle de l'état initial de la suspension sur la cinétique de déshydratation

Les durées des phases 2a, 2b et 3 sont tracées en fonction des paramètres initiaux de la suspension, l'épaisseur e_0 et la fraction volumique en solide ϕ_0 , sur la Figure III.20. Les cercles

noirs sont obtenus avec des suspensions CL et les cercles rouges avec des suspensions CLP1-7 ($c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g).

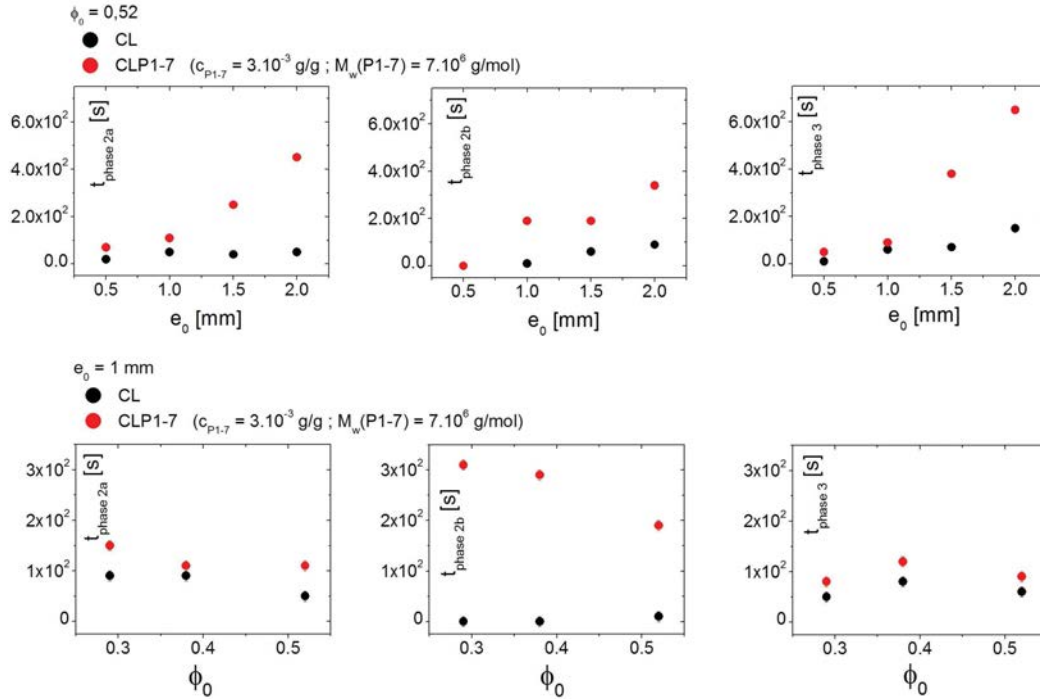


FIGURE III.20 — Haut : durée des phases 2a (gauche), 2b (milieu), 3 (droite) en fonction de l'épaisseur initiale de la suspension. Bas : durée des phases 2a (gauche), 2b (milieu), 3 (droite) en fonction de la fraction volumique en solide initiale. Les symboles noirs correspondent à des suspensions CL et les points rouges à des suspensions CLP1-7 avec $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g fixée.

Sur la Figure III.20 (haut), nous voyons que les durées des trois phases 2a, 2b et 3 sont allongées lorsque l'épaisseur initiale de l'échantillon augmente. Cet allongement est proportionnel à e_0 . *Cet effet est purement géométrique* : pour arriver à la même fraction volumique en solide finale, il y a davantage d'eau à évacuer si l'épaisseur initiale est grande. Le phénomène est d'autant plus prononcé pour les suspensions CLP1-7, contenant du polymère en brosse, par rapport aux suspensions CL. Dans les suspensions CLP1-7 en effet, l'action du polymère s'additionne à l'effet géométrique lié à e_0 , ce qui allonge davantage les différentes phases.

L'effet de la fraction volumique initiale de la suspension (Figure III.20 bas) est différent selon la phase considérée. A nouveau, les phases 2a et 3 présentent un comportement identique : leurs durées sont indépendantes de la valeur de ϕ_0 (Figure III.20 bas gauche et bas droite). Au contraire, l'augmentation de la fraction initiale en solide conduit à une phase 2b plus rapide pour les suspensions CLP1-7, en présence de polymère en brosse (Figure III.20 bas milieu). Ceci peut se comprendre à nouveau comme un effet géométrique : une fraction volumique ϕ_0 élevée correspond à une suspension contenant moins d'eau à évacuer. La phase 2b en est par conséquent accélérée.

III.4. Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium

III.4.4 État de la suspension au cours de la filtration

Phase 1 : filtration libre à travers le filtre

La première phase de la déshydratation consiste en un flux d'eau à travers le filtre. En effet, le test de déshydratation effectué avec de l'eau millipore seule ($e_0 = 1$ mm) conduit à la courbe bleu clair de la Figure III.21. La première phase de décroissance de l'épaisseur est

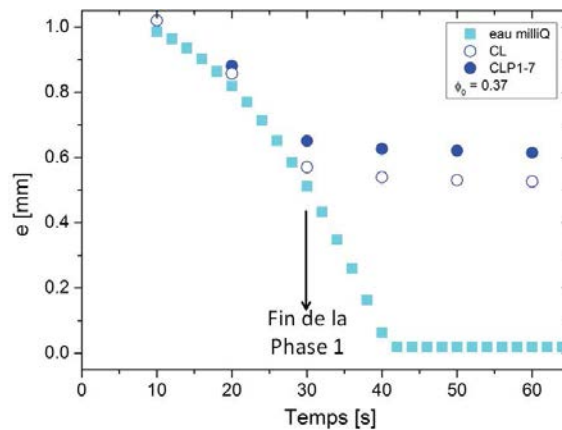


FIGURE III.21 — Évolution de l'épaisseur du dépôt à temps courts pour de l'eau pure et des suspensions CL et CLP1-7.

parfaitement superposable aux essais comparables réalisés avec des suspensions de couchage CL et CLP1-7 de fraction volumique initiale $\phi_0 \approx 0,37$. La phase 1 correspond donc à une « filtration libre » de l'eau à travers le filtre, soit un flux d'eau pur. La fin de cette première phase a lieu lorsque le premier « tapis » de particules est formé sur le filtre. Ce tapis ralentit alors la vitesse de filtration.

Cette interprétation est compatible avec le résultat que la durée de la phase 1, qui vaut 20 ou 30 s pour tous les essais que nous avons réalisés, est indépendante du volume initial de l'échantillon, de la fraction volumique initiale, et de la présence de polymère en brosse dans la suspension. La formation de la première couche du gâteau de filtration est locale et déterminée seulement par les particules qui sont les plus proches du filtre et est indépendante des autres paramètres. Nous pourrions attendre un allongement de cette phase à ϕ_0 plus faible, car statistiquement la densité de particules à proximité du filtre est plus faible. Mais la durée de cette phase 1 étant comparable à la période d'échantillonnage, nous ne pouvons pas conclure précisément quant à l'influence de ϕ_0 .

Nous avons vu sur la Figure III.15 que la vitesse de filtration est significativement plus faible pour une suspension CLP1-7 que pour une suspension CL dans les phases 1 et 2. L'action du polymère en brosse est détectable dès la phase 1.

Phase 2 : formation de l'empilement et filtration de l'eau à travers le milieu poreux

La deuxième phase correspond à la formation de l'empilement proprement dite par dépôt de couches successives de particules sur le filtre. Dans cette étape, la phase liquide et la phase solide sont mobiles : les particules forment progressivement l'empilement et l'eau s'évacue à

travers cet empilement. Durant la phase 2a la viscosité complexe de la suspension augmente faiblement (voir Figure III.16). Nous pensons que la géométrie sonde un dépôt hétérogène selon la direction verticale, l'empilement étant formé depuis le bas du filtre (voir la schématisation Figure III.16(c)). La vitesse d'écoulement de la phase liquide diminue car l'eau traverse un empilement de particules de plus en plus épais au cours du temps : la tortuosité effective du milieu augmente. La durée de phase 2a varie peu avec la présence du polymère en brosse (Figure III.19). *Cette phase est contrôlée par le caractère granulaire de la suspension.*

Durant la phase 2b, la vitesse de filtration est pratiquement constante (voir Figure III.16(b)) car l'empilement est constitué, homogène et a une épaisseur constante. Une augmentation forte de la viscosité du gâteau de filtration est observée dans cette phase 2b, contrairement à la phase 2a : la géométrie supérieure est en contact direct avec l'empilement (voir schéma sur la Figure III.16(c)). *La phase 2b est contrôlée par la présence de polymère en brosse dans la suspension* (Figure III.19). Sa durée est d'autant plus grande que la concentration en polymère en brosse est élevée, et dans une moindre mesure, que la masse molaire du polymère est haute. La phase 2b donne la contribution essentielle au temps de consolidation total (Figures III.19 et III.20). *À la fin de la phase 2, l'empilement est achevé, atteignant la fraction volumique d'empilement compact.* La mobilité des particules est alors très réduite.

Phase 3 : réarrangement du gâteau de filtration

La dernière phase correspond au tassement et à la réorganisation du gâteau de filtration formé. Dans cette phase 3, l'eau résiduelle s'évacue avec une vitesse qui diminue jusqu'à chuter à zéro : il n'est alors plus possible d'évacuer de l'eau du gâteau de filtration et le temps de consolidation est atteint. La durée de la phase 3 est indépendante de la fraction volumique initiale de la suspension (Figure III.20 haut droite). Ceci corrobore notre interprétation de la phase 3 et sa signification physique : nous avons vu qu'au début de la phase 3, quels que soient les paramètres initiaux, l'empilement est proche de l'état bloqué de l'empilement compact (Figure III.17). Durant la phase 3, la fraction volumique de cet empilement continue à augmenter grâce aux réarrangements de particules, mais cette évolution dépend uniquement de l'état de l'empilement au début de la phase 3, et non plus de l'état initial de la suspension. La durée de la phase 3 est indépendante de la concentration en polymère en brosse, sauf à forte concentration (Figure III.19 haut droite). Pour $c_{P1} = 3 \cdot 10^{-3}$ g/g, la durée de la phase 3 est indépendante de la masse molaire du polymère en brosse (Figure III.19 bas droite). *Le caractère granulaire est donc dominant à faible concentration en polymère en brosse ajouté.* A forte concentration en polymère en brosse, l'effet du polymère est notable : il ralentit les réarrangements.

III.4.5 Mode d'action des polymères en brosse vis-à-vis de la rétention d'eau

Dans la partie précédente, nous avons mis en évidence la signification physique de la rétention d'eau amenée par les polymères en brosse dans les suspensions de couchage : il s'agit du ralentissement de la cinétique de formation du gâteau de filtration, qui n'affecte pas son

III.4. Mécanismes de filtration à travers les suspensions de carbonate de calcium

état final (la fraction volumique en solide finale est la même en présence et en l'absence de polymère en brosse). Ce ralentissement de la cinétique par les polymères en brosse peut être quantifié par le temps total de consolidation t_c . Nous définissons ce temps caractéristique du processus de formation du gâteau de filtration comme le temps à partir duquel la vitesse de filtration de l'eau à travers la suspension s'annule : $v(t_c) = 0$ ce qui correspond aussi à $|\eta^*(t_c)| = 0,9|\eta_f^*|$. Les variations du temps de consolidation en fonction de la concentration en polymère en brosse et de sa masse molaire sont présentées sur la Figure III.22.

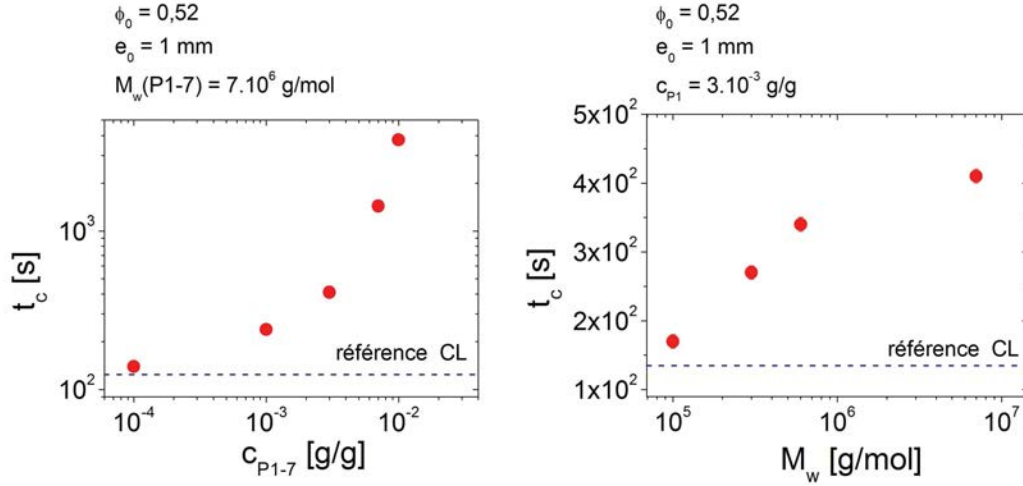
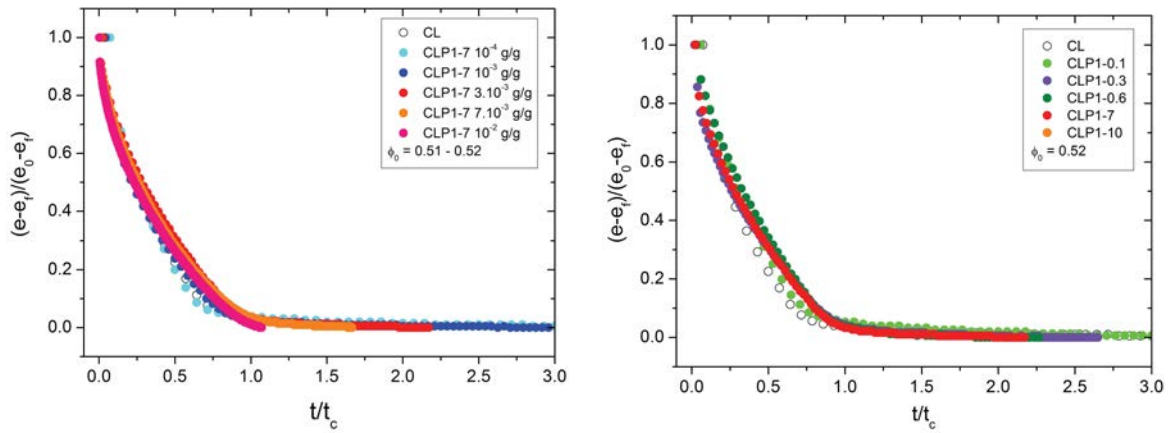


FIGURE III.22 – Temps de consolidation en fonction de la concentration en polymère P1-7 et de la masse molaire du polymère P1, pour $\phi_0 = 0,52$ et $e_0 = 1$ mm. Les pointillés représentent la référence CL : $c_{P1-7} = 0$.

La Figure III.22 (gauche) montre que le temps de consolidation augmente très fortement avec la concentration en polymère en brosse dans la suspension. À concentration en polymère P1 fixée, t_c augmente également avec la masse molaire, comme illustré Figure III.22 (droite), mais cette augmentation est moins importante. Nous avons la confirmation que le polymère en brosse agit directement sur la cinétique de formation du gâteau de filtration. Le paramètre dominant est la concentration en polymère dans la suspension. La masse molaire du polymère joue un rôle de second plan, dès lors qu'elle est suffisamment élevée. Nous retrouvons les variations de la durée de la phase 2b dans celles de t_c (voir Figure III.19 milieu), ce qui confirme le rôle prédominant de la phase 2b au processus de déshydratation.

Nous pouvons proposer une renormalisation des courbes expérimentales en adimensionnant le temps par le temps de consolidation t_c obtenu pour chaque échantillon. Pour un volume initial $e_0 = 1$ mm et une fraction volumique initiale $\phi_0 \approx 0,52$, nous obtenons les courbes normalisées de la Figure III.23. Nous nous concentrons ici sur les paramètres moléculaires, qui sont les paramètres dominants de l'expérience, comme nous l'avons vu plus haut. Avec cette représentation $\tilde{e} = \frac{e - e_f}{e_0 - e_f} = f\left(\frac{t}{t_c}\right)$, toutes les courbes obtenues pour différentes concentrations de P1-7 dans la suspension se placent sur une même courbe maîtresse (Figure III.23(a)), à la précision du trait près. De même, à concentration en polymère en brosse fixée $c_{P1} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g, toutes les courbes obtenues pour différentes masses molaires se placent sur une courbe

unique (Figure III.23(b)). De façon intéressante, les graphes sont superposables, ce qui signifie



(a) Epaisseur normalisée en fonction du temps adimensionné par t_c pour CL et CLP1-7 à différentes concentrations en P1-7.

(b) Epaisseur normalisée en fonction du temps adimensionné pour CL et CLP1-j pour différentes masses molaires de polymère en brosse ($c_{P1-j} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g est fixée).

FIGURE III.23

que le mécanisme de formation du gâteau de filtration est sensiblement le même pour toutes ces suspensions, quelles que soient la concentration en polymère en brosse dans la suspension et sa masse molaire.

L'origine physique de la rétention d'eau peut résulter de deux phénomènes distincts. Le premier est *l'augmentation de la viscosité de la phase interstitielle due à la présence de polymère en brosse*. Pour le cas d'une suspension CLP1-7 couramment utilisée en application, contenant $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ g/g de polymère en brosse, nous calculons une concentration de polymère équivalente dans la phase liquide interstitielle égale à $c_{int} \approx 10^{-2}$ g/g. D'après les résultats de rhéologie du Chapitre I, la viscosité de la phase interstitielle est donc de $\eta_{int} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, soit deux fois la viscosité de l'eau. Ceci peut expliquer en partie le ralentissement de la déshydratation de la suspension et l'augmentation de la rétention d'eau en présence de polymère en brosse dès le début du processus de filtration (Figure III.15). Une façon approfondie de vérifier cette hypothèse pourrait être de tester dans l'expérience d'immobilisation une suspension dans laquelle la viscosité de la phase liquide serait augmentée artificiellement, par des polymères viscosifiants de petite masse molaire par exemple. Pour des raisons de temps, nous n'avons cependant pas été en mesure de réaliser cette expérience. Cependant, un argument simple permet de rendre compte de l'importance du rôle de la viscosification de la phase continue. Si nous considérons que les polymères en brosse sont libres, et que leur action est uniquement de viscosifier la phase interstitielle, la viscosité de celle-ci est constante au cours du temps. En modélisant la suspension comme un milieu poreux obéissant à la loi de Darcy, nous nous attendons à ce que la vitesse de filtration soit simplement inversement proportionnelle à la viscosité. En reprenant le cas d'une suspension CLP1-7 couramment utilisée en application, l'allongement de la phase 2b et du temps de

consolidation total t_c (Figures III.16(a) et III.16(b)) ne peuvent pas s'expliquer par un simple effet d'augmentation de la viscosité.

Le deuxième phénomène à prendre en compte est la modification de la filtration de l'eau à travers l'empilement de particules formé, due à l'interaction entre ces polymères et les particules de CaCO_3 . Les résultats de la Figure III.22 sont à mettre en parallèle avec les mesures d'électrophorèse capillaire présentées dans le paragraphe II.2.2 (Figures II.2 et II.3). Ces mesures ont été utilisées comme outil de diagnostic d'une interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse. Le temps de consolidation suit la même évolution que la mobilité électrophorétique : t_c augmente avec la concentration en polymère P1-7 présent dans la suspension, de la même façon que μ diminue en valeur absolue. L'évolution du temps de consolidation avec la masse molaire du polymère P1-7 est également la même que celle de la mobilité électrophorétique. Plus la masse molaire du polymère est élevée, plus le temps de consolidation est grand, et plus la valeur absolue de la mobilité diminue. Ces observations suggèrent qu'il existe une corrélation entre l'augmentation du temps de consolidation et la modification de la mobilité électrophorétique des particules de carbonate de calcium. En interaction avec les particules de carbonate de calcium, les polymères en brosse se placent au voisinage de la surface des particules et peuvent agir comme des micro-éponges moléculaires en piégeant une quantité importante d'eau. En pratique, nous avons estimé par le calcul qu'ils peuvent représenter à l'état gonflé un volume comparable à celui des particules de carbonate de calcium, ce qui est considérable.

Il est probable qu'il existe à la fois des macromolécules en brosse libres dans la phase liquide, et des macromolécules localisées à la surface des particules de carbonate de calcium. L'origine physique de la rétention d'eau apportée par les polymères en brosse semble donc liée à un effet de viscosité du liquide interstitiel ainsi qu'à l'existence de l'interaction spécifique entre les polymères et les particules minérales. Pour résumer, nous pouvons ainsi proposer le schéma suivant de l'expérience de déshydratation. D'une part la viscosité de la phase liquide est augmentée par la présence de macromolécules en brosse libres. Cette augmentation de viscosité explique probablement la diminution de la vitesse de filtration dans les phases 1 et 2a dans les suspensions contenant des polymères en brosse (Figure III.15). D'autre part, lorsque l'interaction polymères en brosse - particules CaCO_3 est effective, les polymères en brosse recouvrent la surface des particules. Ils agissent alors comme des micro-éponges moléculaires qui absorbent l'eau et ralentissent la migration de la phase liquide à travers le milieu poreux en construction. Les polymères en brosse contribuent à la diminution de la porosité effective de la suspension. Nous pensons que cet effet est à l'origine de l'allongement considérable de la phase 2b. L'interaction avec les particules CaCO_3 garantit probablement que les macromolécules ne sont pas éliminées durant la déshydratation, restant fixées au voisinage de leur surface.

III.5 Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons mis en place une expérience originale de déshydratation d'un film sous l'influence d'une dépression hydrostatique, permettant la mesure de l'épaisseur

du film et de sa viscosité au cours du temps. Grâce à ce dispositif, nous avons compris la signification physique de la contribution des polymères en brosse à la rétention d'eau, qui est un effet cinétique. Ainsi, le polymère en brosse rétenteur d'eau ralentit la formation du gâteau de filtration, tout en conduisant au même état final de ce gâteau de filtration. Nous avons mis en évidence l'influence des paramètres géométriques et moléculaires sur la formation du gâteau de filtration. Enfin, nous avons établi le lien entre nos expériences d'immobilisation et les tests normalisés de rétention d'eau effectués au Laboratoire Papier de la société Coatex. Le support d'une modélisation théorique - initiée mais non-présentée ici - serait souhaitable pour appuyer notre interprétation physique des différentes phases de la déshydratation.

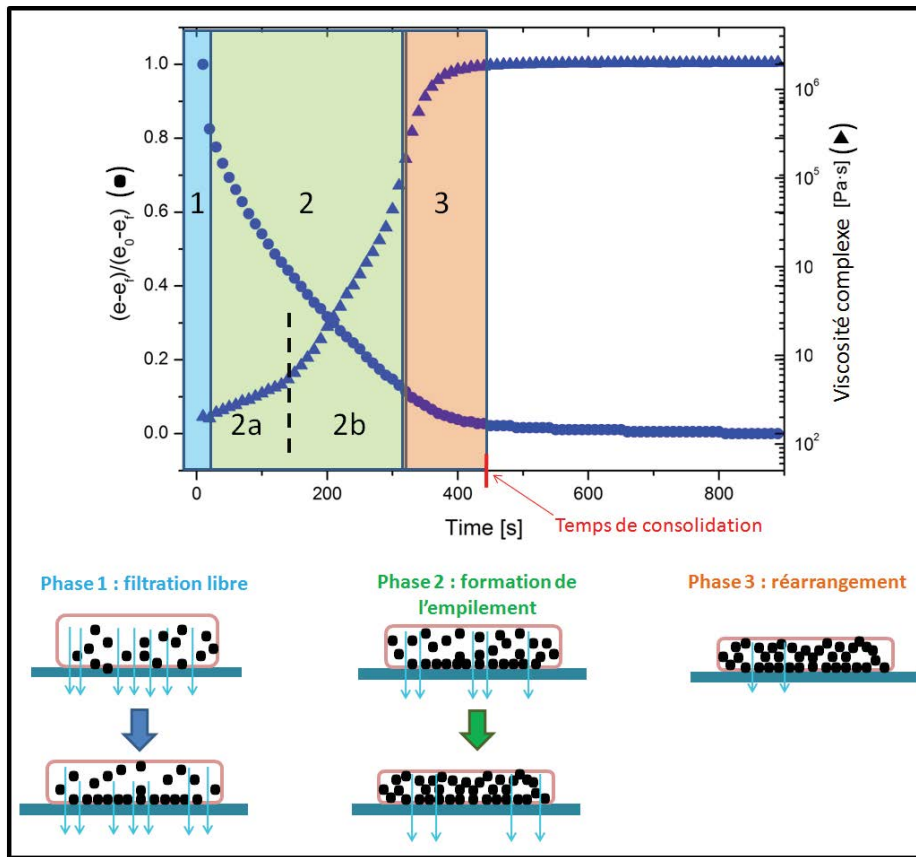


FIGURE III.24 – Résumé schématique du Chapitre III : la formation du gâteau de filtration au cours de l'expérience d'immobilisation se fait en trois phases distinctes. L'action du polymère en brosse est de ralentir le processus global, en particulier la phase 2b, sans modifier les propriétés du dépôt final. L'exemple présenté ici est celui d'une suspension CLP1-7 avec $e_0 = 1$ mm et $\phi_0 = 0,52$.

IV Séchage de gouttes de suspensions colloïdales : une revue

Sommaire

IV.1 Évaporation d'une goutte posée sur un substrat	98
IV.2 Formation d'anneaux de café	102
IV.2.1 Cas le plus simple : la goutte de Deegan	102
IV.2.2 Ubiquité du phénomène d'anneau de café	104
IV.2.3 Modélisations numériques et simulations de l'effet anneau de café . .	104
IV.3 Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes intrinsèques . . .	105
IV.3.1 Analyse en lois d'échelle	105
IV.3.2 Taille des particules	106
IV.3.3 Taille de la goutte	107
IV.3.4 Gélification	108
IV.3.5 Agrégation	108
IV.3.6 Forces d'interaction entre les particules et la surface solide du substrat	110
IV.4 Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes extrinsèques . . .	111
IV.4.1 Contrôle du piégeage de la ligne de contact	111
IV.4.2 Effet Marangoni	114
IV.4.3 Piégeage interfacial	119
IV.4.4 Utilisation d'un substrat poreux	123
IV.5 Autres motifs de séchage de gouttes	124
IV.5.1 Gouttes de solutions de polymères : bassines, cratères et buttes . . .	124
IV.5.2 Anneaux multiples	126
IV.5.3 Plots	127
IV.5.4 Motifs à structure cristalline et igloos	127
IV.5.5 Craquelures	129
IV.6 Exploiter ou supprimer le motif anneau de café pour des appli- cations contrôlées	130
IV.6.1 Impression à jet d'encre	130
IV.6.2 Nano-assemblage contrôlé pour l'électronique flexible	131
IV.6.3 Biocapteurs et outils de diagnostic	133

Dans le chapitre précédent, nous avons exploré la question de l'absorption de l'eau contenue dans les suspensions de couchage sur la feuille de papier dans le procédé de couchage industriel. Lors de l'étalement de la suspension sur la feuille de papier, un autre phénomène est aussi mis en jeu : l'évaporation de la suspension au contact de l'air. En réalisant des essais d'évaporation de films minces de suspensions de couchage diluées, nous avons découvert que la présence de polymère en brosse dans les suspensions conduit après séchage à des revêtements dépourvus de défauts. Forts de cette observation, nous avons choisi d'étudier le séchage de gouttes de suspensions diluées, posées sur un substrat lisse. Cette géométrie à bords libres a l'avantage d'éviter d'éventuels effets de bord par rapport aux films minces. De plus le dépôt de goutte est relativement facile à contrôler en terme de reproductibilité. Nous avons choisi un substrat non-poreux, le verre, afin de nous affranchir des problèmes d'absorption précédemment étudiés. Les conditions expérimentales sont assurément différentes des conditions du procédé industriel, dans lequel les suspensions de couchage sont utilisées à l'état concentré. Toutefois, nous verrons que cette étude présente en soi un intérêt fondamental très large, et un intérêt applicatif car elle est reliée aux performances des suspensions vis-à-vis de la rétention d'eau.

Ce Chapitre IV est une revue de la littérature concernant le séchage de gouttes de suspensions colloïdales déposées sur un substrat lisse. Ce sujet est extrêmement actif dans la recherche actuelle et donne naissance à un nombre impressionnant d'articles. Nous présentons ici une lecture critique de ces articles en centrant notre propos sur les méthodes d'inhibition de l'effet dit « anneau de café », que nous définissons ci-dessous. Nous proposons une nouvelle approche de rationalisation des phénomènes décrits dans la littérature et incluons des données expérimentales personnelles.

IV.1 Évaporation d'une goutte posée sur un substrat

Nous étudions dans un premier temps l'évaporation d'une goutte de liquide posée sur un substrat, de volume V , de rayon R , de hauteur initiale h_0 et de hauteur locale $h(r, t)$. Le sommet de la goutte est le point A indiqué sur la Figure IV.1, que nous nommons l'apex. La goutte forme un angle de contact θ avec le substrat solide, comme représenté sur la Figure IV.1. Le flux d'évaporation local est $J(r, t)$. En assimilant le profil de la goutte à une calotte

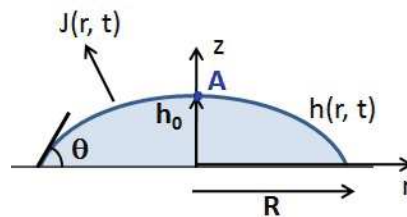


FIGURE IV.1 — Schéma d'une goutte posée sur un substrat.

sphérique et en notant R' le rayon de la sphère associée, nous avons les relations géométriques

IV.1. Évaporation d'une goutte posée sur un substrat

suivantes :

$$V = \frac{\pi}{3}h^2(3R' - h) \quad (\text{IV.1})$$

$$h = R'(1 - \cos(\theta)) \quad (\text{IV.2})$$

$$R = R' \sin(\theta) \quad (\text{IV.3})$$

Les paramètres pertinents du problème sont répertoriés dans le Tableau IV.1, adapté de la référence [67]. Le système met en jeu trois phases : solide (le substrat), liquide (la goutte) et gazeuse (l'air). Pour représenter complètement ce système, nous avons besoin des paramètres propres au milieu environnant tels la température et l'humidité ; des paramètres décrivant le substrat, comme sa température ; des paramètres géométriques de la goutte, comme son volume et son rayon ; et des caractéristiques du liquide étudié : masse volumique, tension de surface, coefficient d'expansion thermique, viscosité. Nous allons nous concentrer sur le cas de gouttes d'eau pure, pour lesquelles les différents paramètres sont indiqués dans le Tableau IV.1.

Symbole	Dénomination	Ordre de grandeur typique pour de l'eau
H	humidité relative	10 - 90 %
T_∞	température du milieu environnant	298 K
ρ_G	masse volumique de l'air	1,2 kg.m ⁻³
ρ_{vap}	densité volumique de la vapeur	$2 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$ kg.m ⁻³
D_{vap}	coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air	$2,45 \cdot 10^{-5}$ m ² .s ⁻¹
ΔT	différence de température à l'interface liquide - air	0 - 0,5 K
T_w	température du substrat	298 - 313 K
R	rayon de la ligne de contact	0.5 – 2 mm
V	volume de la goutte	0.5 - 5 μ L
α	coefficient de diffusion thermique du liquide	$1,43 \times 10^{-5}$ m ² .s ⁻¹
β	coefficient d'expansion thermique du liquide	2×10^{-4} K ⁻¹
ρ_L	masse volumique du liquide	998 kg.m ⁻³
γ_0	tension de surface	72 mN.m ⁻¹ à T_∞
ν	viscosité cinématique du liquide	10^{-6} m ² .s ⁻¹
η	viscosité dynamique du liquide	10^{-3} Pa.s
U	vitesse du liquide	$10^{-1} - 10^2$ μ m.s ⁻¹

Tableau IV.1 – Définition des paramètres utiles pour l'étude de l'évaporation d'une goutte posée sur un substrat.

A partir de ces paramètres, nous pouvons estimer les nombres sans dimension classiques de l'hydrodynamique. Leurs valeurs typiques et les hypothèses qu'elles entraînent sont indiquées dans le Tableau IV.2 (adapté de [67]).

Analysons à présent le problème de façon quantitative. Nous allons faire l'hypothèse que *la ligne de contact de la goutte est piégée*. Cette hypothèse est raisonnable du fait de la

Nombre	Expression	Ordre de grandeur	Signification physique
Bond	$Bo = \frac{gR^2(\rho_L - \rho_G)}{\gamma_0}$	$10^{-1} - 10^{-2}$	$Bo < 1$: la goutte conserve un profil sphérique durant l'évaporation
Reynolds	$Re = \frac{UR}{\nu\gamma_0}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$Re < 1$: les effets d'inertie dans la goutte sont négligeables
Péclet (massique)	$Pe_D = \frac{UR}{D}$	$0 - 10^{-2}$	$Pe_D < 1$: l'évaporation est dominée par la diffusion de la vapeur du liquide dans l'air
Péclet (thermique)	$Pe_T = \frac{UR}{\alpha}$	$10^{-5} - 10^{-2}$	$Pe_T < 1$: les transferts de chaleur dans la goutte sont dominés par la diffusion thermique
Rayleigh	$Ra = \frac{g\beta(T_w - T_\infty)R^3}{\alpha\nu}$	$10^{-1} - 10^1$	les effets de convection dans la goutte sont négligeables, sauf à des températures de substrat très élevées

Tableau IV.2 – Nombres sans dimension classiques de l'hydrodynamique appliqués au problème étudié.

présence d'hétérogénéités et d'irrégularités à la surface du substrat. Même si celui-ci est propre chimiquement, ces défauts de rugosité sont susceptibles de piéger la ligne triple et d'empêcher son mouvement, jusqu'aux derniers instants du séchage. L'évaporation de la goutte se fait donc à rayon constant. Nous pouvons exprimer le taux d'évaporation moyen au cours du séchage avec une ligne de contact piégée [68] :

$$-\dot{m} \approx \pi R D_{vap} (1 - H) \rho_{vap} (0.27\theta^2 + 1.30)$$

où H est l'humidité relative loin de la goutte. Cette équation se simplifie si l'angle de contact est proche de 30° :

$$-\dot{m} \approx 5\pi R D_{vap} (1 - H) \rho_{vap} \quad (\text{IV.4})$$

Le préfacteur 5 est remplacé par 4 si l'angle de contact est très faible, alors que pour un angle de contact proche de 45° , il est proche de 6. Avec les ordres de grandeurs typiques du problème pour une goutte de rayon $R \sim 1$ mm, le taux d'évaporation moyen vaut d'après l'équation (IV.4) $-\dot{m} \sim 5 \mu\text{g/s}$. L'analyse du transport de masse dans la goutte qui sèche et des flux qui en résultent est très simplifiée si l'on considère que la goutte posée présente un profil de type sphérique, avec une ligne de contact piégée. Le profil sphérique s'écrit de la façon suivante [69] :

$$h(r, t) = \sqrt{R^2 \sin^2 \theta(t) - r^2} - R \tan \theta(t) \quad (\text{IV.5})$$

Dans le cas des gouttes relativement plates, nous pouvons remplacer l'équation (IV.5) par celle d'un profil parabolique :

$$h(r, t) = h(0, t)(1 - (r/R)^2) \quad (\text{IV.6})$$

Dans ces conditions, le champ de concentration de vapeur étant quasi-stationnaire et contrôlé par la diffusion, la solution analytique de l'équation de Laplace nous donne le flux de vapeur à la surface de la goutte. En géométrie « goutte plate », ce flux peut être écrit de la façon suivante [68] :

$$J(r, \theta) = J_0(\theta)(1 - (r/R)^2)^{-\lambda} \text{ où} \quad (\text{IV.7})$$

$$\lambda(\theta) = 0.5 - \theta/\pi \text{ et} \quad (\text{IV.8})$$

$$J_0(\theta) = \frac{D_{vap}\rho_{vap}(1 - H)}{R} \left(\frac{(8\pi - 4)(\theta - \pi/2)^2}{\pi^3} + 1 \right) \quad (\text{IV.9})$$

Nous pouvons aussi considérer une résolution simplifiée de ce problème, avec un flux $J(r, \theta)$ proportionnel non pas à $(1 - (r/R)^2)^{-\lambda}$ mais à $(1 - r/R)^{-\lambda}$. Cette approximation est correcte seulement au voisinage de la ligne de contact [70]. Notons que dans les deux cas, *le flux d'évaporation présente une singularité au voisinage de la ligne de contact* ($r \rightarrow R$).

Le champ de vitesse dans la goutte est aussi supposé quasi-stationnaire. Il est contrôlé par l'évaporation du solvant dans l'air et les lois de l'hydrodynamique. Le nombre de Reynolds étant faible : $Re < 1$, l'équation de Navier-Stokes se réduit à l'équation de Stokes :

$$0 = -\vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{U} \quad (\text{IV.10})$$

L'intégration du flux $J(r, \theta)$ (Equation (IV.7)) sur la surface de la goutte impose de prendre en compte la masse perdue par évaporation au cours du temps (Equation (IV.4)). La résolution est très complexe si l'on ne fait pas une hypothèse supplémentaire : l'approximation de lubrification, qui suppose que le champ de vitesse est principalement radial : $\partial v_r / \partial z \gg \partial v_r / \partial r$. Cette hypothèse est raisonnable pour des gouttes aplaties. Nous pouvons ainsi obtenir une expression analytique des vitesses v_r et v_z [69]. Notons que ces vitesses dépendent notamment de la hauteur initiale de la goutte, de son rayon et de l'angle de contact, mais pas de la viscosité du liquide. Cela paraît surprenant à première vue, mais se comprend bien dès lors que l'on envisage le problème comme celui d'un écoulement potentiel. *Les champs de vitesse dans la goutte sont uniquement contrôlés par l'évaporation du liquide dans l'air.* Les champs de vitesses correspondants sont présentés sur la Figure IV.2. Les mouvements de fluide s'effectuent depuis la surface de la goutte vers la ligne triple, où le taux d'évaporation diverge. En-dehors de la singularité de la vitesse au voisinage de la ligne triple, l'ordre de grandeur typique de la vitesse du fluide U est relativement faible, de l'ordre de quelques $\mu\text{m/s}$.

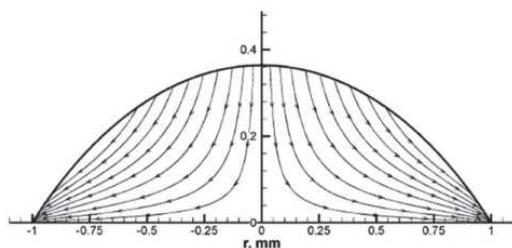


FIGURE IV.2 — Champs de vitesse dans une goutte de rayon 1.0 mm, avec ligne triple piégée, et un temps de séchage de 360 s, calculés par la méthode des éléments finis. D’après [71].

IV.2 Formation d’anneaux de café

Nous avons établi les bases de l’évaporation d’une goutte de liquide posée sur un substrat. À présent, nous allons étudier le cas d’une goutte de liquide contenant des particules colloïdales en suspension.

IV.2.1 Cas le plus simple : la goutte de Deegan

L’article fondateur de Deegan *et al.* en 1997 [70] marque le début d’une intense vague de recherche sur l’évaporation de gouttes de suspensions colloïdales. Celle-ci s’est amplifiée dans les années 2000 avec l’avancée conjointe des nanotechnologies : plus de 360 articles ont été publiés en 2010 sur ce sujet, de même en 2011 [72]. Dans cet article [70], une goutte de suspension aqueuse de microsphères de polystyrène est déposée sur une lame de verre. À la fin du séchage, la quasi-totalité des microsphères se sont accumulées suivant un anneau qui correspond au périmètre initial de la goutte. Ce phénomène est analogue à celui que l’on observe quotidiennement lorsqu’une goutte de café tombe et sèche par exemple sur une table : après évaporation totale de l’eau, les particules de café forment un anneau en périphérie de la goutte initiale et il ne reste quasiment aucune particule au centre. En raison de ce parallèle expérimental, le motif reporté par le groupe de Deegan est communément appelé « anneau de café » ou « coffee-ring » en anglais (voir Figure IV.3).

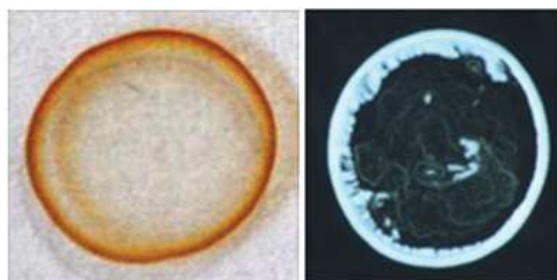


FIGURE IV.3 — Motif anneau de café observé sur des gouttes sèches de café (à gauche) et de suspension de microsphères de polystyrène de 1 μm de diamètre (à droite). Le rayon des gouttes est de 3,5 mm environ.

Dans l'article de Deegan *et al.* [70], l'effet anneau de café est mis en évidence pour la première fois et un mécanisme de formation de l'anneau est proposé. Une condition fondamentale est énoncée pour obtenir un motif anneau de café après séchage de la goutte : la ligne de contact de la goutte doit être piégée, donc fixe, jusqu'au stade final de l'évaporation. En effet, nous avons vu que le taux d'évaporation diverge au voisinage du bord de la goutte (Equation (IV.7)). Le liquide proche de la ligne triple s'évapore donc extrêmement rapidement. L'angle de contact d'équilibre est déterminé par l'équilibre des forces capillaires, donné par la relation de Young-Dupré : $\cos(\theta_e) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_0}$. Dans cette expression, γ_{SV} , γ_{SL} , γ_0 sont les tensions de surface respectives à l'interface solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur. Au fur et à mesure que le liquide s'évapore, la ligne triple étant piégée, l'angle de contact θ_c décroît et s'écarte de sa valeur d'équilibre θ_e . Pour rétablir l'équilibre, un flux d'origine capillaire est induit au sein de la goutte : le liquide s'évaporant au bord doit être remplacé par du liquide de l'intérieur de la goutte.

Ce flux capillaire est le moteur de la formation de l'anneau : il entraîne les particules en suspension dans la goutte et les dépose le long de la ligne de contact. La Figure IV.4 propose un schéma de ce mécanisme. Les champs de vitesse correspondants sont les mêmes

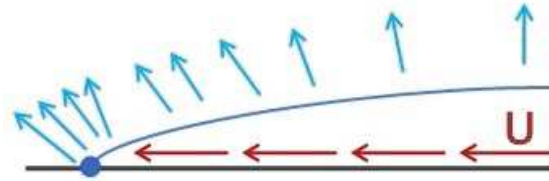


FIGURE IV.4 – Vue de côté d'une goutte et illustration du flux capillaire (flèches rouges) de vitesse caractéristique U , à l'origine de l'anneau de café. Le flux d'évaporation est représenté schématiquement par les flèches bleues.

que ceux présentés sur la Figure IV.2. Le mécanisme proposé par Deegan *et al.* prévoit une loi de puissance de la masse de l'anneau en fonction du temps $M(t)$, indépendante de la nature du substrat, du fluide suspendant ou des particules solides colloïdales [70] :

$$M(t) - M_0 \propto t^{2/(1+\Lambda)} \quad \text{où} \quad (IV.11)$$

$$\Lambda = (\pi - 2\theta)/(2\pi - 2\theta) \quad (IV.12)$$

M_0 est la masse initiale de l'anneau à $t = 0$. Cette loi est vérifiée par des observations expérimentales. Dans un article postérieur [73], une approche théorique décrit le mécanisme de flux capillaire avec ces deux ingrédients - piégeage de la ligne triple et divergence du taux d'évaporation - prédisant la vitesse du flux, le taux de croissance de l'anneau, et la distribution des particules à l'intérieur de la goutte. La comparaison aux résultats expérimentaux montre un très bon accord. En particulier, le taux d'évaporation $-\dot{m}$ est constant au cours du temps : l'état stationnaire est atteint dès les premiers instants du séchage. Ce taux d'évaporation est proportionnel au rayon de la goutte R , ce qui est caractéristique du fait que le régime d'évaporation est limité par la diffusion. En outre, la forme de la goutte est très bien ajustée à

un profil parabolique. Ces mécanismes, notamment la croissance de l’anneau, ont depuis été étudiés expérimentalement et théoriquement par d’autres équipes [74].

IV.2.2 Ubiquité du phénomène d’anneau de café

Depuis ces premiers travaux, de nombreux articles ont présenté des motifs anneau de café obtenus expérimentalement avec divers systèmes.

Les travaux sur des suspensions colloïdales aqueuses sont les plus répandus. Ils utilisent très souvent des particules de polystyrène [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81] ou de silice [82, 83, 74, 84]. D’autres se concentrent sur des nanoparticules d’or [85], de polyméthyl méthacrylate (PMMA) [86] ou encore de verre [87].

Les suspensions colloïdales en solution organique ont également été étudiées, avec des solvants tels l’octane [86], l’alcool isopropyle [87], l’anisole [80, 88].

Nous recensons aussi des études sur des solutions de polymères, notamment de polystyrène [88] et de mélanges polystyrène (PS) - dipropylène glycol méthyl éther acétate (DPMA) [89]. Enfin, des solutions de petites molécules [90] ou de tensioactifs [91] ont fait l’objet de travaux sur le même sujet.

Nous avons donc une grande diversité de cas étudiés avec différentes natures de particules en suspension et de solvant. Dans la grande majorité des expériences, les gouttes de suspension sont déposées sur des substrats lisses. Il s’agit le plus souvent de lames de verre [68, 75, 77, 78, 79, 82, 74, 84, 87, 90, 91]. Les substrats sont parfois des wafers de silicone nus ou modifiés [83, 85], du polycarbonate [90] ou encore du graphite [90]. Enfin, quelques expériences ont aussi été décrites dans le cas de substrats poreux [92, 93].

IV.2.3 Modélisations numériques et simulations de l’effet anneau de café

Bien que les travaux numériques et les simulations sur l’effet anneau de café soient moins abondants que les travaux expérimentaux, des études intéressantes sont à signaler.

Dans des travaux récents de Crivoi et Duan [94], l’effet anneau de café est simulé par un modèle de Monte-Carlo dans un domaine 3D, qui inclut la diffusion des particules et le transport capillaire vers la ligne triple. La goutte est représentée par une calotte sphérique. La simulation fournit un modèle complet en trois dimensions du anneau de café (voir la Figure IV.5), et permet de mesurer l’épaisseur verticale de l’anneau. Ces auteurs ont beaucoup contribué à la simulation de l’effet anneau de café au cours des dernières années, nous retrouverons plus loin quelques autres de leurs travaux.

La référence [95] présente une autre méthode de simulation numérique pour la prédiction de la structure 3D des dépôts séchés. Elle repose sur une combinaison d’un modèle de flux analytique et d’une adaptation de la méthode de dynamique brownienne. Cette méthode prend en compte la diffusion des particules, les collisions entre particules et leur empilement à la ligne triple. Le modèle fonctionne bien pour prédire la formation du anneau de café.

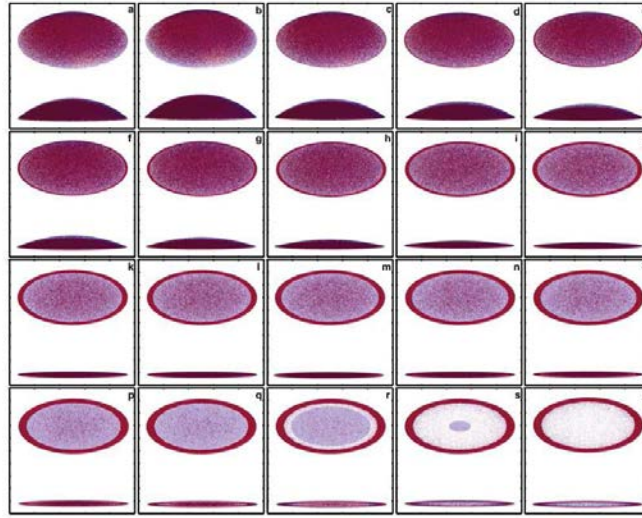


FIGURE IV.5 – Evolution d'une goutte (vue de dessus et de côté) au cours du temps durant le processus de séchage (simulation Monte Carlo obtenue dans [94]). Plus la couleur est foncée, plus la concentration en particules est élevée.

IV.3 Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes intrinsèques

Nous avons vu dans la section précédente que le motif dit « anneau de café » est très fréquemment obtenu lors du séchage d'une goutte de suspension colloïdale posée sur un substrat. Cependant, en faisant varier certains des paramètres intrinsèques au système, comme la taille des particules, la taille de la goutte ou les interactions entre particules, il est possible de supprimer l'effet anneau de café. C'est ce que nous allons étudier et rationaliser à l'aide de lois d'échelle.

IV.3.1 Analyse en lois d'échelle

Nous nous inspirons de la littérature existante pour analyser le comportement d'une goutte en séchage en termes de lois d'échelle. Dans notre étude, nous négligeons totalement les effets liés aux transferts thermiques avec le substrat. Dans un premier temps, nous considérons une suspension de sphères dures, qui est le cas le plus simple, telle la goutte de Deegan (les interactions entre particules, et entre les particules et le substrat, sont répulsives). Nous noterons a le rayon des particules en suspension et U la vitesse caractéristique des particules induite par le flux capillaire créé par l'évaporation. Nous choisissons de définir quatre temps caractéristiques dans ce problème.

— le temps caractéristique d'évaporation τ_{evap} :

$$\tau_{evap} \sim \frac{\rho_L V}{-\dot{m}} \sim 0,2 \frac{\rho_L}{\rho_{vap} D_{vap}} R h_0 \quad (\text{IV.13})$$

C'est le temps typique que met la goutte à s'évaporer [68].

- le temps caractéristique hydrodynamique τ_{hydro} :

$$\tau_{hydro} \sim \frac{a}{U} \sim \frac{a\tau_{evap}}{R} \quad (IV.14)$$

où $U = \frac{R}{\tau_{evap}}$ est la vitesse caractéristique du flux capillaire. C'est le temps mis par une particule en suspension pour parcourir une distance égale à son rayon si elle n'est entraînée que par le flux capillaire radial, dû à l'évaporation.

- le temps caractéristique de diffusion τ_{diff} :

$$\tau_{diff} \sim \frac{a^2}{D_{part}} \sim \frac{6\pi\eta_s a^3}{k_B T} \quad (IV.15)$$

où $D_{part} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s a}$ est le coefficient de diffusion des particules dans le liquide, η_s la viscosité du liquide et k_B la constante de Boltzmann. C'est le temps mis par une particule pour diffuser sur une distance égale à son propre rayon.

- le temps caractéristique de sédimentation τ_{sed} :

$$\tau_{sed} \sim \frac{a}{v_{sed}} \sim \frac{9}{2} \frac{\eta_s}{\Delta\rho g a} \quad (IV.16)$$

où $\Delta\rho = \rho_{part} - \rho_L$ est la différence de masse volumique entre les particules solides et le liquide, et $v_{sed} = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g a^2}{\eta_s}$ est la vitesse typique de sédimentation d'une sphère isolée de rayon a . C'est le temps mis par une particule pour sédimenter sur une distance égale à son rayon.

Dès lors, nous pouvons comparer ces différents temps et ainsi interpréter les situations dans lesquelles le motif anneau de café apparaît ou non. La sédimentation et la diffusion sont deux phénomènes qui vont s'opposer à la formation de l'anneau de café. A l'inverse le flux hydrodynamique capillaire la favorise.

IV.3.2 Taille des particules

En diminuant le rayon des particules a , nous réduisons de façon drastique le temps caractéristique de diffusion, qui présente une dépendance en a^3 . Ainsi, nous pouvons arriver à une situation où le temps de diffusion est significativement plus petit que les autres temps caractéristiques du système, en particulier que le temps hydrodynamique : $\tau_{diff} \ll \tau_{hydro}$. Cela signifie que *le processus de diffusion redistribue les particules beaucoup plus rapidement qu'elles ne sont entraînées par le flux capillaire*. Par conséquent le motif obtenu est homogène ; l'anneau de café ne se forme pas.

C'est ce qu'illustre la Figure IV.6. Nous avons fait sécher des gouttes de suspensions aqueuses de particules de polystyrène, de rayon 30, 47 et 806 nm. Le volume initial de ces gouttes est $V = 20 \mu\text{L}$. Le rayon R et leur hauteur initiale h_0 sont fixés et ne varient pas d'une goutte à l'autre ; seul le rayon a des particules change. Pour les deux plus petites tailles de particules, nous obtenons un dépôt sec uniforme. Le calcul donne effectivement $\tau_{diff} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{s} \ll \tau_{hydro} \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{s}$. Dans le cas des particules de rayon 806 nm, le temps de

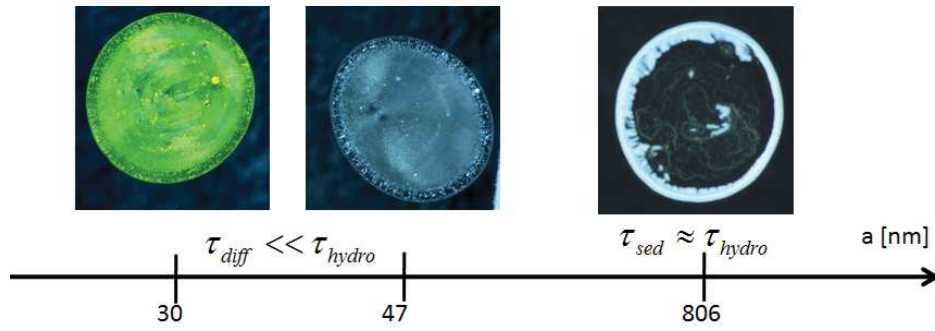


FIGURE IV.6 — Gouttes séchées de suspensions aqueuses de particules de polystyrène de différentes tailles. $R \approx 3,5$ mm. Sur les deux clichés de gauche et du milieu, l'effet anneau de café est supprimé. Les particules de PS de rayon $a = 30$ nm (à gauche) sont fluorescentes.

diffusion calculé est beaucoup plus grand : il vaut 2,5 s. Ce sont les temps de sédimentation et hydrodynamiques qui sont les temps les plus faibles et qui vont régir la formation de l'anneau de café. Comparons donc ces deux temps : $\tau_{sed} \approx 0,3$ s et $\tau_{hydro} \approx 0,6$ s. Comme ils sont du même ordre de grandeur, la sédimentation ne permet pas de contrebalancer le flux capillaire. Le calcul prédit donc la formation de l'anneau de café, ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales.

IV.3.3 Taille de la goutte

Nous nous intéressons maintenant aux temps d'évaporation et hydrodynamique : $\tau_{hydro} \sim \frac{a\tau_{evap}}{R}$. En diminuant suffisamment R la taille de la goutte, le rapport $\frac{a}{R}$ peut s'approcher de 1, et alors $\tau_{hydro} \approx \tau_{evap}$: le motif anneau de café est supprimé. C'est le cas limite présenté sur la Figure IV.7, issue de la référence [76].

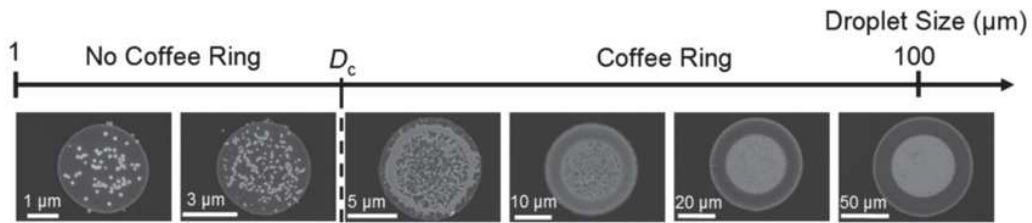


FIGURE IV.7 — En-dessous d'une taille critique de goutte D_c , l'anneau de café n'est plus formé. D'après [76].

Il existe effectivement une taille minimale de goutte en-dessous de laquelle l'anneau de café disparaît. Lorsque le liquide s'évapore plus vite que les particules ne sont entraînées par le flux capillaire, l'anneau de café ne se forme plus. Les particules n'ont pas le temps d'atteindre le bord de la goutte avant l'évaporation totale du liquide. Pour une concentration donnée en particules (supérieure à 10^{10} particules par mL) de taille fixée $a \approx 100$ nm, le rayon limite est $R \approx 4$ μm [76].

IV.3.4 Gélification

La suppression de l'anneau de café peut aussi être induite par la capacité des particules suspendues à former un gel. En effet, à mesure que le liquide s'évapore, la concentration en particules augmente, ce qui peut conduire à une gélification à une concentration critique. Le gel colloïdal ainsi formé est très visqueux et permet aux particules de résister au flux capillaire. Dans ces conditions, la déposition des particules au bord de la goutte est limitée et le motif anneau de café est atténué.

Un exemple expérimental est obtenu par séchage de gouttes de suspensions aqueuses de laponite [96]. Le motif anneau de café obtenu disparaît si la concentration en laponite est suffisamment élevée (supérieure à 10^{-2} g/g) : la suspension gélifie et offre une résistance importante au flux radial.

La même méthode est employée en ajoutant des polymères hydrosolubles à des suspensions aqueuses de particules de silice [97]. Des dépôts homogènes sont obtenus du fait de la gélification de la suspension induite par l'ajout de polyoxyéthylène (PEO) de grande masse molaire $M_w = 6 \cdot 10^6$ g/mol. En effet, sur la Figure IV.8, un dépôt hétérogène est observé en l'absence d'additif dans la suspension ; le motif est homogène après ajout de PEO.

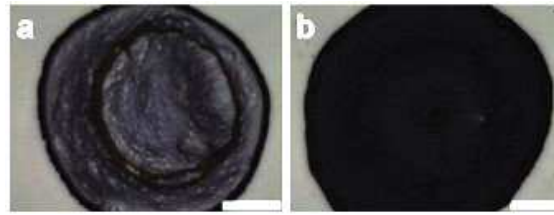


FIGURE IV.8 – Dépôts secs de suspension de nanoparticules de silice, sans additif (à gauche) et contenant 10^{-3} g/g de PEO (à droite). La barre blanche mesure 1 mm. D'après [97].

IV.3.5 Agrégation

Dans le cas simple de la goutte de Deegan, les particules sont de type sphères dures, donc sans interactions attractives. A présent, considérons le cas d'une suspension dans laquelle les interactions interparticulaires sont attractives. Des agrégats sont alors formés. Du fait de leur taille, plus grande que celle d'une particule isolée, ils vont sédimenter plus rapidement. Le temps caractéristique de sédimentation s'écrit donc de la façon suivante :

$$\tau_{sed} \sim \frac{9}{2} \frac{\eta_s}{\Delta \rho g a'} \quad (IV.17)$$

où $a' \approx aN^{1/d_f}$ est la taille caractéristique d'un agrégat formé de N particules, avec d_f la dimension fractale de l'agrégat. Ainsi, la présence d'agrégats peut mener à des situations où le temps caractéristique de sédimentation devient très faible devant le temps hydrodynamique : $\tau_{sed} \ll \tau_{hydro}$. Dans ce cas, *les agrégats se déposent plus rapidement sur le substrat qu'ils ne sont entraînés par le flux capillaire*. Le motif anneau de café est supprimé.

Dans les travaux numériques de Crivoi et Duan précédemment cités [94], la forme finale du dépôt dépend effectivement de la fraction volumique en particules suspendantes mais aussi du paramètre d'agrégation des colloïdes qui caractérise la probabilité d'agrégation. Dans un autre article [98], les mêmes auteurs présentent des expériences et des simulations permettant de manipuler les forces interparticulaires. Ils parviennent à amplifier l'effet anneau de café par ajout d'un tensioactif, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Le modèle mathématique basé sur l'agrégation limitée par la diffusion explique les différences expérimentales en considérant un changement de probabilité d'agrégation entre particules. Sans le tensioactif, les particules d'oxyde d'aluminium étudiées ont une grande probabilité de s'agréger, ce qui mène à un dépôt uniforme. Cette situation correspond à $\tau_{sed} \ll \tau_{hydro}$. En présence de CTAB, les interactions attractives entre particules sont supprimées, ce qui conduit à la formation d'un anneau de café. Dans cette situation $\tau_{sed} \sim \tau_{hydro}$.

Dans un article ultérieur, l'expérience est répétée avec des suspensions de nanoparticules de graphite [99]. Un modèle de Monte-Carlo est utilisé pour expliquer la transition du motif anneau de café à un dépôt uniforme par le contrôle du paramètre de probabilité d'agrégation entre les particules. Le tensioactif CTAB induit encore la formation de l'anneau de café (voir la Figure IV.9). Ces mêmes outils de simulation prenant en compte les interactions entre

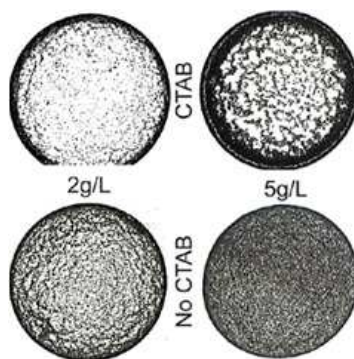


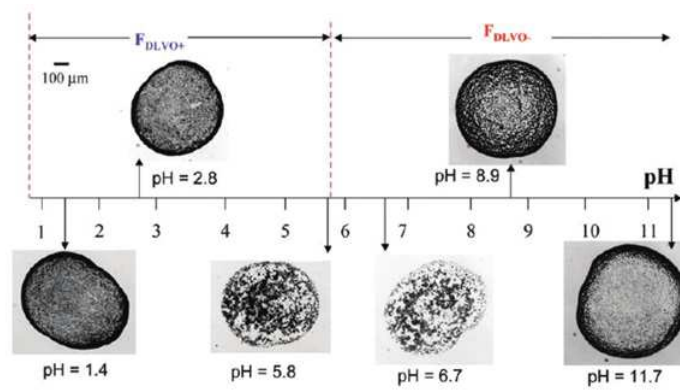
FIGURE IV.9 — Dépôts secs de suspensions de nanoparticules de graphite, avec ou sans CTAB, à deux concentrations en nanoparticules 2 g/L et 5 g/L. Figure tirée de [99].

particules se retrouvent dans d'autres travaux numériques [100].

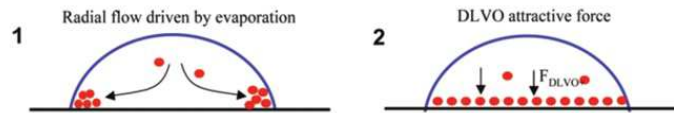
Une autre étude expérimentale [77] manipule aussi les forces interparticulaires par ajout de polymères polyvinylpyrrolidone (PVP) dans des suspensions aqueuses colloïdales de polystyrène (PS). À des concentrations modérées en polymère, un motif anneau de café est observé. À plus haute concentration, les particules de PS s'agrégent du fait d'un mécanisme de pontage par les polymères PVP. Cette agrégation conduit à une séparation de phase durant laquelle les particules s'orientent spatialement. Des lignes sont formées dans la direction du flux capillaire, et des agrégats sont visibles au centre. Des mesures de taille hydrodynamique et de zeta potentiel sont à l'appui pour prouver l'adsorption des polymères PVP à la surface des particules de PS.

IV.3.6 Forces d'interaction entre les particules et la surface solide du substrat

L'attraction particules-substrat est également à prendre en compte dans notre problème. Un exemple de manipulation des forces particule-substrat est développé dans la référence [101]. Elle décrit l'effet des forces DLVO sur la forme des dépôts obtenus par séchage d'une suspension colloïdale de particules de titane dans l'eau, sur des substrats en verre. Expérimentalement, les auteurs effectuent des variations de pH pour contrôler les forces DLVO, comme présenté sur la Figure IV.10(a). Plus le pH est faible, plus les forces particule-substrat sont attractives, et plus le dépôt formé est homogène. Une modélisation numérique est aussi effectuée, prenant en compte les forces électrostatiques et de Van der Waals entre les particules et le substrat. Un diagramme de phase est obtenu. Nous pouvons d'après cet exemple raffiner notre analyse en loi



(a) Modulation du motif sec obtenu en fonction du pH. D'après [101].



(b) Schéma des deux effets en compétition : le flux capillaire, et le « flux DLVO » attirant les particules vers la surface. Adaptée de [101].

FIGURE IV.10

d'échelle et définir un nouveau temps caractéristique d'attraction vers le substrat τ_{att} . Ecrivons l'expression de la force exercée sur une particule par les forces DLVO : $F_{DLVO} \approx 6\pi\eta_s a U_{att}$, en notant U_{att} la vitesse caractéristique d'attraction vers le substrat. Alors le temps caractéristique d'attraction est

$$\tau_{att} \sim \frac{a}{U_{att}} \sim \frac{6\pi\eta_s}{F_{DLVO}} \quad (IV.18)$$

C'est le temps mis par une particule pour se déplacer d'une distance égale à son propre rayon sous l'effet des forces DLVO, qui l'attirent vers le substrat. Dans l'exemple présenté Figure

IV.10, à bas pH, nous avons la relation $\tau_{att} \ll \tau_{hydro}$. Les particules se collent beaucoup plus vite au substrat qu'elles ne sont entraînées par le flux capillaire. Ceci empêche la formation de l'anneau de café.

D'autres études sur la manipulation des forces particule-substrat ont été réalisées, par addition de tensioactifs dans les suspensions [102]. Enfin, signalons un article qui considère conjointement les interactions particule-substrat et les interactions particule-particule [103]. Les auteurs étudient expérimentalement l'effet de la forme des particules et des interactions DLVO sur les motifs de gouttes séchées. Ils disposent de systèmes modèles dans lesquels ils peuvent changer la forme et la charge des particules. Ce sont des suspensions de particules ellipsoïdales colloïdales déposées sur du verre. Lorsque la force de répulsion particule-particule est plus grande que l'attraction particule-substrat, la formation d'anneau de café est nette. La suppression de cet effet a lieu quand les interactions particule-particule et particule-substrat sont attractives : un film uniforme est obtenu. Dans le cas de ces particules submicroniques hydrophiles, la nature du motif obtenu dépend de la nature des interactions, via le choix du pH, mais pas du rapport de forme des particules [103].

IV.4 Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes extrinsèques

Ainsi, certains paramètres intrinsèques au système peuvent altérer, voire supprimer, l'effet anneau de café. Il peut arriver que d'autres effets s'ajoutent aux cas décrits ci-dessus, s'opposant au flux capillaire et résultant en une inhibition partielle ou totale du motif anneau de café. Nous les nommons « effets extrinsèques » car ils sont induits par une intervention extérieure au système.

IV.4.1 Contrôle du piégeage de la ligne de contact

La ligne de contact est elle-même l'objet d'études expérimentales et numériques. La forme de la ligne de contact dépend de la géométrie des hétérogénéités chimiques présentes sur le substrat, et y est très sensible [104]. L'évolution temporelle de la ligne triple dépend de la nature de ces hétérogénéités. La rugosité et l'humidité relative sont responsables de changements drastiques sur le temps de décrochage de la ligne triple [105]. En revanche l'humidité ne semble pas jouer de rôle important sur l'angle de contact. La ligne de contact d'une goutte peut donc être piégée par les hétérogénéités de surface du substrat, même si celui-ci est nettoyé au préalable, et ce même si la goutte est un liquide pur. En outre, si cette goutte comporte des particules colloïdales, le flux capillaire induit par l'évaporation - qui existe au moins à temps courts pour la grande majorité des cas - va amener des particules le long de la ligne de contact, ce qui renforce le piégeage de la ligne triple : nous parlons d'auto-piégeage.

Nous avons vu qu'une ligne de contact piégée est une des conditions fondamentales pour l'obtention d'un motif anneau de café [70]. Par conséquent, la possibilité de décrochage et de

mouvement de la ligne de contact est à exploiter pour inhiber l'effet anneau de café. Ceci peut être fait par électromouillage ou par modification chimique des propriétés de mouillage du substrat, comme nous allons le voir ci-dessous.

Technique d'électromouillage

La technique d'électromouillage permet la suppression de l'effet anneau de café [106, 107]. Celle-ci consiste à appliquer une différence de potentiel entre la goutte et le substrat de façon à faire bouger constamment la ligne de contact : la tension augmente puis diminue, ré-augmente et ainsi de suite. La ligne triple est forcée à se déplacer en permanence. La ligne triple n'est donc pas piégée : la première condition de Deegan est éliminée et l'effet anneau de café est supprimé. Au lieu de dépôts de grand diamètre, diffus et hétérogènes, un dépôt homogène est obtenu, de petit diamètre, très concentré, comme le montre la Figure IV.11. De plus, une tension alternative peut, dans certains cas, créer des flux internes dans la goutte et former des tourbillons qui s'opposent au flux net induit par l'évaporation. Il est donc possible de contrecarrer le flux capillaire évaporatif et ainsi de s'affranchir de la deuxième condition de Deegan. L'inhibition de l'effet anneau de café est encore meilleure si on élimine les deux conditions de Deegan simultanément.

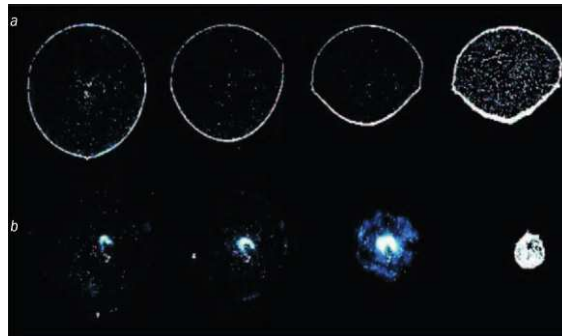


FIGURE IV.11 — Suivi au cours du temps du séchage de deux gouttes par microscopie de fluorescence, l'une sans traitement (haut) et l'autre soumise à électromouillage (bas). La première donne un motif sec de type anneau de café, la seconde un dépôt plus homogène et de diamètre réduit. Figure extraite de [107].

Modification chimique des propriétés de mouillage du substrat

La qualité de mouillage du substrat s'avère déterminante quant au motif sec obtenu après séchage de la goutte. Une façon de contrôler l'apparition et la disparition de l'anneau de café consiste à moduler le caractère hydrophobe ou hydrophile du substrat. Illustrons ceci sur la Figure IV.12 en comparant le séchage d'une suspension de nanoparticules de latex sur des substrats hydrophiles et sur des substrats hydrophobes [108]. Les substrats hydrophiles présentent une interaction particule-substrat attractive, les substrats hydrophobes une interaction particule-substrat répulsive. Dans le cas présenté, les particules adhèrent aux substrats hydrophiles et favorisent le piégeage de la ligne triple. Le séchage se fait à diamètre constant et à angle de contact décroissant ; un motif sec de type anneau de café est obtenu. Au

contraire, sur les substrats hydrophobes, la ligne triple n'est pas piégée, elle se meut librement et le séchage de la goutte se déroule à angle de contact constant, et diamètre décroissant. Au fur et à mesure de l'évaporation, la concentration en particules augmente, jusqu'à former des agrégats. Ceux-ci s'adsorbent sur le substrat à la fin du séchage. Le motif obtenu dans ce cas est constitué de petits tas disposés aléatoirement, comme représenté Figure IV.12.

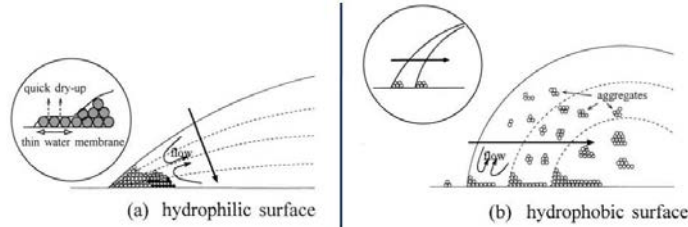


FIGURE IV.12 — Schéma du mouvement dynamique des particules au cours du séchage, pour des substrats hydrophiles et hydrophobes ; d'après [108].

Pour bien comprendre les conséquences de la modification de la mouillabilité du substrat, nous devons faire intervenir les notions d'angle d'avancée et de recul. Ces angles ont une conséquence pratique qui peut être appréhendée en étudiant expérimentalement et théoriquement l'évaporation de gouttes de solutions aqueuses de tensioactifs sur un substrat fortement hydrophobe [91]. Comme dans le cas des liquides purs, quatre étapes sont distinguées au cours du séchage. Initialement, la goutte s'étale jusqu'à l'angle d'avancée statique θ_a . Dans cette étape seulement, l'évaporation est négligée. Durant l'étape 1, l'angle de contact décroît jusqu'à l'angle de recul statique θ_r , ceci à périmètre de goutte constant. Lors de l'étape 2, c'est le périmètre de la goutte qui décroît, à angle de contact constant si la concentration est supérieure à la cmc, et à angle de contact décroissant sinon. Enfin, l'étape finale 3 voit à la fois le périmètre et l'angle de contact décroître. D'après ces observations, nous comprenons que les valeurs des angles d'avancée et de recul θ_a et θ_r jouent un rôle crucial au cours du séchage. θ_a est la valeur de l'angle de contact initial ; lorsque l'angle de contact atteint θ_r , la ligne de contact se décroche. En modifiant la mouillabilité du substrat, nous pouvons modifier les valeurs de ces angles et contrôler ainsi le décrochage de la ligne triple.

Dans cette idée, le séchage de gouttes de suspensions aqueuses sur des substrats hydrophiles possédant différentes propriétés de mouillage a été étudié [90]. Ces différents substrats correspondent à différentes valeurs de l'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$. Selon la valeur de $\Delta\theta$ et les propriétés de surface des particules en suspension, différents types de dépôts sont obtenus après séchage. Si l'hystérésis est faible ($\Delta\theta \approx 20^\circ$), par exemple dans le cas d'une solution de sulfate de cuivre et d'un substrat en verre, l'angle critique de rétraction est atteint aisément et la ligne triple recède rapidement au cours du séchage. Un dépôt uniforme est obtenu. Si l'hystérésis est importante ($\Delta\theta \approx 50^\circ$), par exemple dans le cas d'une solution de sulfate de cuivre et d'un substrat en graphite, l'angle de rétraction est difficile à atteindre, donc la ligne de contact est piégée continuellement. Un anneau de café est alors formé. L'ajout de tensioactifs peut modifier ce comportement car il diminue la valeur de l'angle d'avancée et

donc de $\Delta\theta$. Enfin, pour des valeurs intermédiaires de $\Delta\theta$, une structure combinée est obtenue.

IV.4.2 Effet Marangoni

Un effet très important dans la suppression du motif anneau de café est l'effet Marangoni. Celui-ci résulte de l'existence d'un gradient de tension de surface à l'interface liquide-air, créé soit par un gradient de température, soit par un gradient de concentration d'espèces tensioactives. Pour rétablir une tension de surface homogène à la surface de la goutte, des flux Marangoni sont engendrés. Ils sont dirigés depuis les zones de plus faible tension de surface vers les zones de plus forte tension de surface. Concrètement, l'effet Marangoni engendre des flux qui s'opposent au flux capillaire causé par l'évaporation de la goutte. Les champs de vitesse résultants forment des « tourbillons de recirculation » Marangoni à grande échelle, que nous nommerons tourbillons globaux, ainsi que des petits tourbillons proches du bord de la goutte, que nous nommerons locaux [54, 109].

Origine thermique

Hu et Larson sont deux noms incontournables de la théorie de l'effet Marangoni. Leurs travaux théoriques et expérimentaux [86, 71] ont servi de base à de multiples études faisant intervenir l'effet Marangoni et sa compréhension [67, 87, 97, 110, 54, 109, 111]. Ils ajoutent au travail de Deegan *et al.* [70] le fait que la suppression de l'effet Marangoni est une condition nécessaire à la formation de l'anneau de café, en plus du piégeage de la ligne triple et de la divergence du taux d'évaporation.

Dans les liquides organiques, en particulier l'octane, des flux Marangoni sont induits par gradients thermiques. En effet, du fait du taux d'évaporation très élevé au bord de la goutte, la température dans cette zone est plus élevée qu'à l'apex de la goutte. L'augmentation de température au bord provoque un abaissement de la tension de surface dans cette zone par rapport à l'apex. Les flux Marangoni sont par conséquent dirigés depuis la périphérie vers l'apex, et les particules entraînées par ces flux se déposent plutôt au centre de la goutte.

Ici encore, nous pouvons raisonner en lois d'échelle pour introduire un temps caractéristique de l'effet Marangoni thermique : τ_{Ma} . La contrainte interfaciale associée à l'effet Marangoni est due au gradient de tension de surface créé par la différence de température ΔT , sur une distance caractéristique qui est le rayon de la goutte R . Elle s'exprime ainsi [69] :

$$\sigma \sim - \left(\frac{d\gamma_0}{dT} \right) \frac{\Delta T}{R} \text{ avec} \quad (IV.19)$$

$$\sigma \sim \eta_s \frac{U_{Ma}}{h_0} \quad (IV.20)$$

en notant U_{Ma} la vitesse caractéristique du flux Marangoni. Nous avons alors :

$$U_{Ma} \sim - \left(\frac{d\gamma_0}{dT} \right) \frac{\Delta T h_0}{\eta_s R} \quad (IV.21)$$

IV.4. Inhibition de l'effet anneau de café : méthodes extrinsèques

Le temps caractéristique mis par une particule pour se déplacer sur son propre rayon a sous l'effet des forces Marangoni est donc :

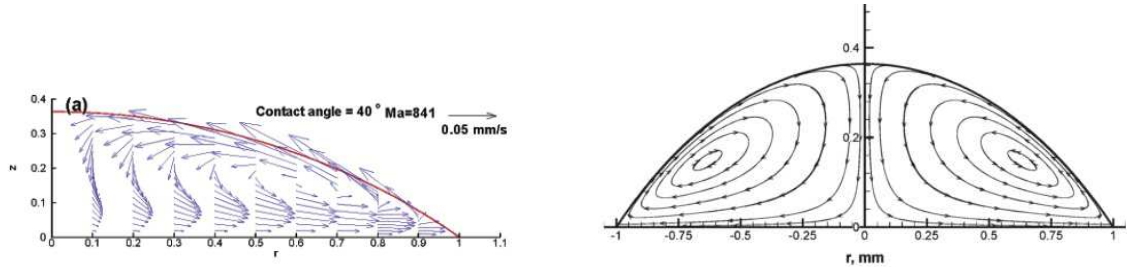
$$\tau_{Ma} \sim \frac{a}{U_{Ma}} \sim \frac{\eta_s a R}{-\left(\frac{d\gamma_0}{dT}\right) h_0 \Delta T} \quad (\text{IV.22})$$

Ainsi, si $\tau_{Ma} \ll \tau_{hydro}$, les particules sont redistribuées vers le centre de la goutte bien plus rapidement qu'elles ne sont entraînées par le flux capillaire, et le motif anneau de café n'est pas formé. Souvent, les auteurs préfèrent raisonner en nombre de Marangoni [68, 71, 54] :

$$Ma = \frac{U_{Ma}}{U} \sim -\left(\frac{d\gamma_0}{dT}\right) \frac{h_0 \Delta T}{\eta_s R^2} \tau_{evap} \quad (\text{IV.23})$$

En présence d'un flux Marangoni, les vitesses u_r et u_z dépendent de Ma [69, 71]. Ceci est intéressant à noter car la viscosité du solvant apparaît alors explicitement dans l'expression de Ma .

Les champs de vitesse en présence d'un flux Marangoni, calculés par un algorithme d'éléments finis, sont présentés sur la Figure IV.13 [71]. Nous pouvons comparer la Figure IV.13(b) à la Figure IV.2 pour apprécier l'effet de la superposition du flux Marangoni au flux capillaire. *Des recirculations sont engendrées dans toute la goutte. Dans le cas du séchage d'une suspension colloïdale, elles conduisent à la redistribution des particules sur toute la surface de la goutte, donc à l'inhibition de l'effet anneau de café.* La Figure IV.13(a) permet



(a) Champs de vitesse dans une goutte avec ligne triple piégée et contrainte Marangoni, calculés par la méthode des éléments finis [71].

(b) Lignes de courant résultantes [71].

FIGURE IV.13

d'appréhender les tourbillons de Marangoni locaux au voisinage de la ligne triple. Elle illustre aussi les recirculations globales, tout comme la Figure IV.13(b). Dans le cas de gradients de tension de surface suffisamment forts, les tourbillons de Marangoni globaux sont capables de ramener très efficacement les particules vers le centre ; nous pouvons imaginer la possibilité d'obtenir une accumulation de matière au centre de la goutte.

Dans l'eau, l'effet Marangoni thermique est généralement absent. Cela est contraire aux prédictions théoriques mais attribué à la difficulté de garder la surface de l'eau vierge de

contaminants. L'étude analytique des flux thermiques et hydrodynamiques d'une goutte de solution au cours du séchage montre qu'une contamination en tensioactifs de 300 molécules par μm^2 sur la surface de la goutte suffit à supprimer entièrement le flux Marangoni [71]. Cette valeur est très faible et explique que les surfaces d'eau, très facilement contaminables, ne montrent pas d'effet Marangoni thermique, alors que les gouttes de surfaces moins facilement contaminées comme les liquides organiques sont sujettes à des flux Marangoni prononcés. Malgré cette quantification et le fait que l'absence de flux Marangoni d'origine thermique dans les gouttes d'eau est bien connue des expérimentateurs, la compréhension fine de ce dernier phénomène est encore à approfondir.

Un certain nombre de travaux amplifient l'effet Marangoni thermique en chauffant le substrat. C'est le cas de la référence [112] : une goutte de solution aqueuse de PEO est posée sur un substrat chauffé à une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. L'augmentation du gradient de température au cours du séchage a pour conséquence l'intensification de l'effet Marangoni. La convection Marangoni devient le flux dominant dans la dernière phase du séchage, à haute température. Un motif de double-anneau est obtenu. Dans cet exemple, la cristallisation du PEO par nucléation permet la visualisation directe de la convection Marangoni. Notons dans ce cas que l'on peut induire un effet Marangoni thermique même dans une suspension aqueuse, à condition d'imposer un gradient de température important entre le bas et le haut de la goutte.

Les flux Marangoni thermiques induits par chauffage du substrat peuvent être utilisés pour trier des particules selon leur taille [87]. Un exemple avec des particules de verre de diamètre $2\ \mu\text{m}$ est présenté Figure IV.14. Les grosses particules subissent une poussée d'Archimède plus importante que les petites particules. Les grosses particules « flottent » davantage à la surface de la goutte et empruntent donc des boucles de recirculation Marangoni petites et proches du centre (voir Figure IV.14(a)). Les petites particules, soumises à une poussée d'Archimède beaucoup plus faible, décrivent de grandes boucles de recirculation sur toute la surface de la goutte. Leur mouvement dans le volume, à l'intérieur de la goutte, est peu coûteux énergétiquement. Par conséquent, la plupart des grosses particules sont déposées près du centre de la goutte tandis que les plus petites particules sont déposées sur toute la surface de la goutte.

Origine solutale

Lorsque des tensioactifs sont présents dans la goutte colloïdale qui sèche, leur distribution est hétérogène à la surface de la goutte. A cause du taux d'évaporation divergent à la ligne triple, davantage de solvant s'évapore près du bord de la goutte, et la concentration en tensioactif dans cette zone est plus forte qu'à l'apex. Ceci provoque un abaissement de la tension de surface au bord par rapport à la zone de l'apex. Ce gradient de tension de surface entraîne la création de flux Marangoni, encore dirigés de la périphérie vers le centre de la goutte. La force du flux Marangoni induit est proportionnelle au gradient de tension de surface créé par les tensioactifs.

En reprenant notre analyse en loi d'échelle, nous pouvons exprimer le temps caractéristique

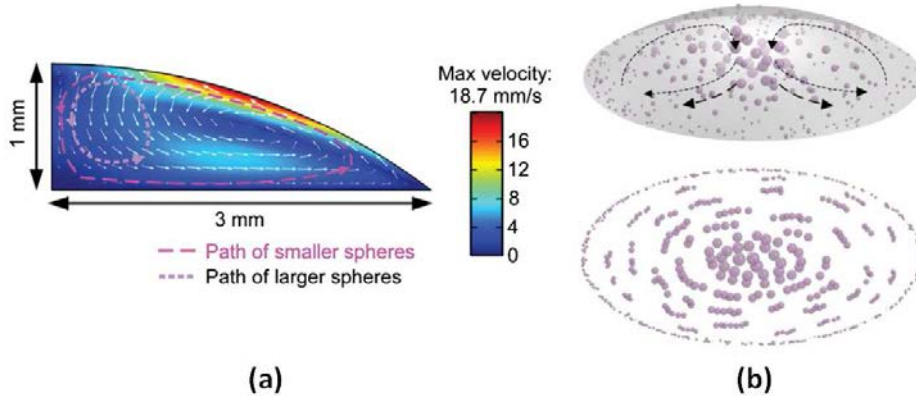


FIGURE IV.14 – (a) Modélisation des champs de vitesse dans la goutte à une température de substrat de 85°C. (b) En haut : Schématisation du processus de tri des particules par taille grâce aux flux Marangoni. En bas : dépôt après évaporation totale du liquide. D'après [87].

de Marangoni solutal. En faisant l'analogie entre la température T et la concentration en tensioactif c , nous écrivons :

$$\tau_{Ma} \sim \frac{a}{U_{Ma}} \sim \frac{\eta_s a R}{-\left(\frac{d\gamma_0}{dc}\right) h_0 \Delta c} \text{ et} \quad (\text{IV.24})$$

$$Ma = \frac{U_{Ma}}{U} \sim -\left(\frac{d\gamma_0}{dc}\right) \frac{h_0 \Delta c}{\eta_s R^2} \tau_{evap} \quad (\text{IV.25})$$

De même que précédemment, la condition nécessaire pour supprimer le motif anneau de café est $\tau_{Ma} \ll \tau_{hydro}$.

Il est courant de travailler à une concentration relativement importante en tensioactif pour obtenir une inhibition de l'effet anneau de café. La concentration est généralement choisie au voisinage de la concentration micellaire critique (cmc) pour les deux raisons suivantes. En-dessous de la cmc, le gradient de tension de surface créé par une variation de concentration en tensioactif est trop faible pour induire un effet Marangoni. Au-delà de la cmc, il y a beaucoup de molécules de tensioactifs présentes à l'interface, qui sont redistribuées très rapidement lors de la création des flux Marangoni. Par conséquent, au bout d'un temps court, il n'existe plus de gradient de concentration en tensioactif à l'interface. L'effet Marangoni est annihilé et n'a qu'une action limitée au début du séchage de la goutte.

La technique d'inhibition de l'effet anneau de café par l'ajout de tensioactifs induisant des flux Marangoni est largement répandue. Quelques exemples de travaux sont détaillés ici. Cependant, les résultats présentés ne sont pas toujours pleinement convaincants quant à leur efficacité pour supprimer totalement l'effet anneau de café.

L'altération de l'effet anneau de café est par exemple obtenue par addition de dodécylsulfate de sodium (SDS) dans des suspensions de nanoparticules de polystyrène (PS) [109]. Le tensioactif, dont la concentration varie le long de l'interface eau-air, crée des tourbillons

Marangoni locaux de recirculation, comme présentés Figure IV.15. Ceux-ci empêchent les particules de se déposer sur le bord de la goutte et créent une zone appauvrie en particules proche de la ligne triple appelée zone de déplétion. Les auteurs affirment qu'augmenter la concentration en SDS donne lieu à des tourbillons plus larges et à des flux Marangoni plus forts, ce même au-delà de la concentration micellaire critique.

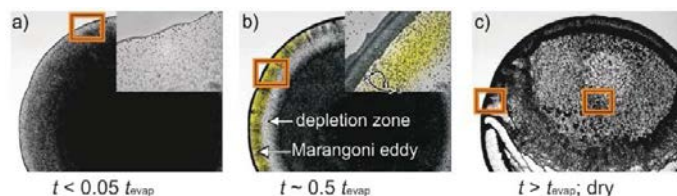


FIGURE IV.15 — Évaporation d'une goutte contenant des microparticules de PS et du SDS ajouté à $5 \cdot 10^{-3}$ g/g. La cmc du SDS est de $2,3 \cdot 10^{-3}$ g/g. Sur l'image (b) sont observés des tourbillons de Marangoni locaux, créant une zone de déplétion. D'après [109].

La Figure IV.16 issue de [54] montre un exemple original de génération de tensioactifs in vitro. L'inhibition de l'effet anneau de café est atteinte par auto-production de bio-tensioactifs dans des gouttes d'eau contenant des bactéries *P. Aeruginosa*. Ces bactéries sont capables de produire des rhamnolipides, qui induisent in vitro un effet Marangoni. Des flux complexes sont observés dans la région proche de la ligne triple, notamment des tourbillons Marangoni locaux. Les contraintes Marangoni peuvent induire des forces suffisamment fortes pour contrôler à la fois des flux de surface et dans le volume.



FIGURE IV.16 — A gauche : goutte séchée de bactéries *P. Aeruginosa*, modifiées génétiquement pour bloquer leur production de rhamnolipide. A droite : goutte séchée des mêmes bactéries issues d'une colonie sauvage, produisant in vitro le biotensioactif. D'après [54].

Nous pouvons mentionner ici d'autres travaux intéressants, comme l'étude par PIV des flux internes lors de l'évaporation de gouttes de mélanges binaires eau-éthanol [110]. Trois étapes sont distinguées durant le séchage. Le système passe d'une situation où de multiples vortex Marangoni sont présents à un régime de transition puis à un flux unique vers l'extérieur. La fin de la première phase correspond à la fin de l'évaporation du composé le plus volatil, ici l'éthanol. L'éthanol crée durant la première phase un flux Marangoni solutal : il joue ici le rôle d'un tensioactif. Sa concentration est plus grande près des bords de la goutte, là où le taux d'évaporation est très élevé, que proche du centre. L'utilisation de mélanges de solvants de pressions de vapeur saturante différentes pour l'induction de flux Marangoni et le

nano-assemblage contrôlé est de plus en plus employée [113].

Enfin, des travaux originaux ont été menés en imagerie de fluorescence, sur l'interface de gouttes aqueuses contenant une monocouche interfaciale de tensioactifs [114, 115]. Le taux d'évaporation moyen n'est pas influencé par les tensioactifs. Les auteurs parviennent à se placer dans la situation où ils annulent le flux Marangoni solutal et où le flux Marangoni thermique est dominant. Dans ces conditions, des cellules de Marangoni-Bénard sont obtenues, conduisant à des dépôts secs arrangés en cellules polygonales. Les motifs obtenus peuvent être contrôlés : les auteurs obtiennent soit un anneau de café, soit un arrangement périodique de cellules polygonales, soit une monocouche couche de sphères désordonnées uniforme. Les tensioactifs peuvent donc être utilisés pour contrôler les flux dans les gouttes puis l'état final des dépôts.

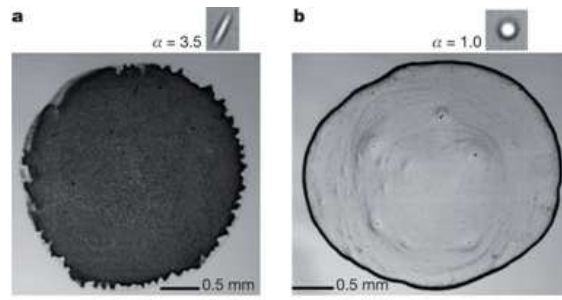
IV.4.3 Piégeage interfacial

Effet de l'anisotropie des particules

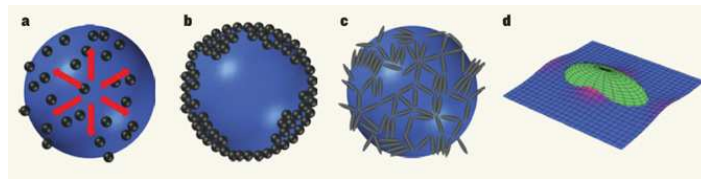
L'ajout d'ellipsoïdes à des suspensions de sphères colloïdales, ou le remplacement des sphères par des particules ellipsoïdales, permet de supprimer l'effet anneau de café [116]. Ceci est présenté sur la Figure IV.17(a). Expliquons cette observation. La forme anisotrope de ces particules déforme significativement l'interface eau-air, ce qui produit des interactions capillaires entre particules fortes. Ainsi, lorsque les ellipsoïdes sont transportées vers l'extérieur par le flux capillaire, les attractions fortes entre ellipsoïdes mènent à la formation de structures peu denses, éventuellement fixes, à l'interface eau-air. Ces structures permettent aux particules de résister au flux capillaire radial et mènent à un dépôt uniforme. Vermant [117] va plus loin dans l'explication de ce phénomène. Les particules ellipsoïdales s'assemblent à l'interface eau-air et forment un réseau qui augmente la viscosité interfaciale et empêche les particules d'être transportées jusqu'au bord de la goutte. L'interface possède une résistance mécanique qui stabilise le processus de séchage de la goutte. Vermant explique aussi le mécanisme d'assemblage des ellipsoïdes. Du fait de la courbure locale de la surface des particules, le mouillage de ces particules partiellement immergées dans l'eau déforme l'interface eau-air, en poussant le liquide vers le haut au milieu de l'ellipsoïde et vers le bas en ses extrémités (voir Figure IV.17(b)). Ce changement local de forme de l'interface crée des forces capillaires latérales dont il a été montré qu'elles étaient fortes et à longue portée [118].

De telles forces peuvent également être induites par des particules rugueuses ou hétérogènes chimiquement. C'est donc la tension de surface qui est responsable des forces capillaires qui poussent les particules les unes vers les autres une fois qu'elles sont à l'interface, et qui mène à la formation des réseaux lâches d'ellipsoïdes. La similarité de ce phénomène avec l'effet Cheerios [119] est discutée. C'est la tendance d'objets flottant à la surface d'un liquide à s'attirer mutuellement. Pour des objets modérément gros (plus grands que les ellipses submicroniques ci-dessus), c'est la flottabilité - ou poussée d'Archimède - qui déforme l'interface. Pour minimiser la distorsion induite, la tension de surface pousse les particules à se regrouper.

Les mécanismes de croissance de l'anneau extérieur ont été étudiés, pour des gouttes de



(a) Dépôts secs après évaporation de gouttes de suspensions d'ellipsoïdes (a), et de sphères (b). Figure adaptée de [116].



(b) Schématisation du mouvement de colloïdes sphériques au cours du séchage (a, b) et du cas de colloïdes ellipsoïdaux (c, d). Figure d'après [117].

FIGURE IV.17

suspensions aqueuses déposées sur des lames de verre [120]. Ces processus dépendent de la forme des particules en suspension. Des particules sphériques sont déposées par le flux capillaire selon une loi de Poisson, jusqu'à ce que le dépôt devienne multicouche ; ensuite, le procédé est décrit par une déposition aléatoire avec de la diffusion de surface. Des particules faiblement anisotropes sont déposées suivant un processus plus complexe. Quant aux particules fortement anisotropes, elles induisent de fortes attractions capillaires à l'interface eau-air et sont décrites par un processus encore différent.

Des lois de croissance de l'épaisseur de l'anneau en fonction du temps et de la hauteur du dépôt sont données : l'épaisseur est proportionnelle à $t^{1/2}$ pour les sphères, à $t^{1/3}$ pour les particules faiblement anisotropes. Ces processus sont schématisés sur la Figure IV.18, adaptée de [120] : le modèle d'empilement est de type « Tetris » pour les sphères, modifié pour les particules faiblement et fortement anisotropes.

Effet de charge de surface des particules

Dans une étude récente, des phénomènes de piégeage interfacial sont attribués à des effets de charge de surface des particules [81]. Des nanoparticules de polystyrène stabilisées par de l'acide acrylique sont utilisées en suspension dans l'eau. Ces particules ont une charge de surface négative. Lors de l'ajout d'un tensioactif anionique dans le milieu, tel le SDS, la charge de surface des particules n'est pas modifiée et le motif obtenu après séchage de gouttes de ces suspensions est toujours le même, de type anneau de café (voir Figure IV.19(a)). En revanche, l'ajout de tensioactifs cationiques comme le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB)

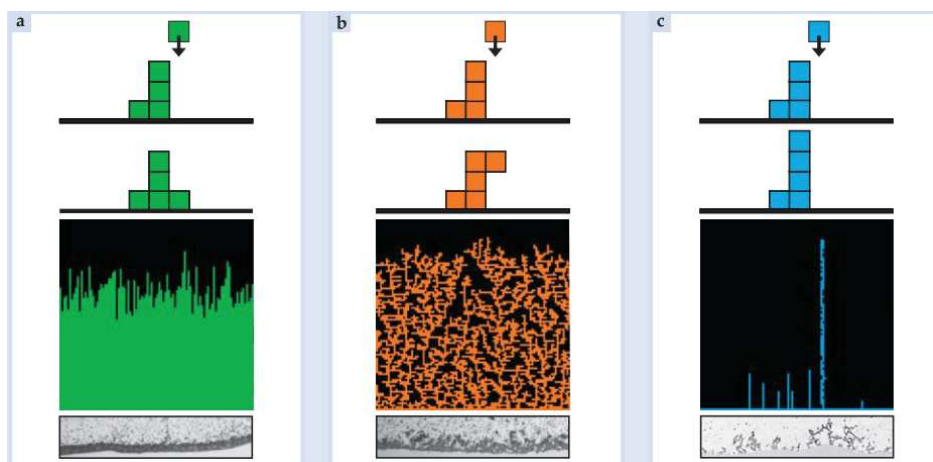


FIGURE IV.18 – Schématisation des procédés de croissance de l'anneau dans le cas de sphères (gauche), d'ellipsoïdes faiblement anisotropes (centre) et fortement anisotropes (droite) d'après [120]. Les images supérieures indiquent les règles de dépôt des particules ; les images du centre montrent les anneaux simulés d'après ces règles ; en-dessous, les clichés des bords des dépôts expérimentaux.

ou le CTAB mène à la diminution, l'annulation puis l'inversion de la charge de surface des particules de PS en augmentant la concentration en tensioactif (voir Figure IV.19(b)). La situation où la charge de surface des particules est neutre se traduit par une réduction de l'effet anneau de café sur les gouttes séchées.

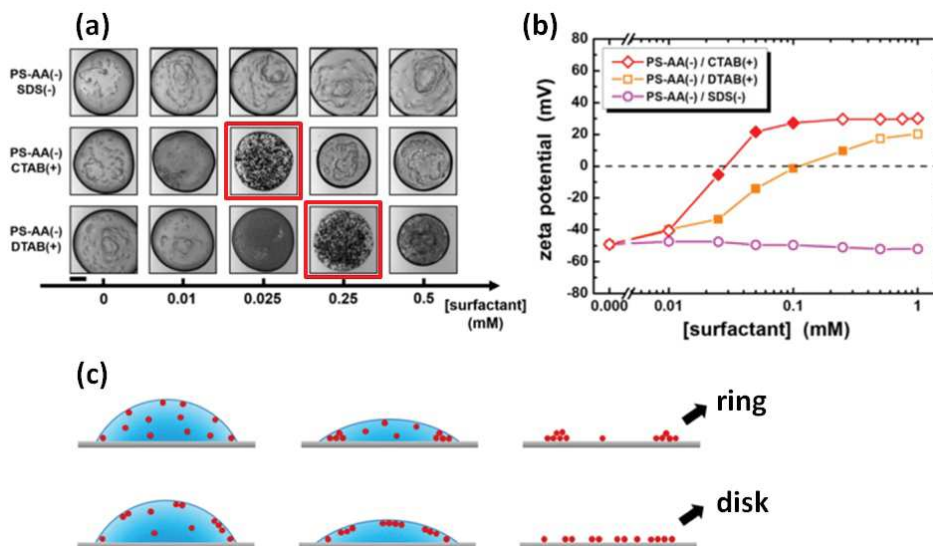


FIGURE IV.19 – Dépôts secs obtenus dans des suspensions de PS de surface chargée négativement, avec ajout de différents tensioactifs (a). Mesures de potentiel zeta associées (b). Schématisation du mécanisme de piégeage interfacial (c). Figure adaptée de [81].

Les auteurs avancent la justification suivante : quand les particules sont neutres, leur caractère hydrophobe est plus prononcé et elles se placent préférentiellement à l'interface eau-air plutôt que dans le volume. Ainsi, elles forment un réseau interfacial par interactions hydrophobes qui permet, comme dans le cas des particules ellipsoïdales, d'assurer un dépôt

final homogène de type « disque » (voir Figure IV.19(c)). Si l'on porte un regard critique sur cet argument, nous pouvons préciser qu'un tensioactif cationique comme le CTAB ou le DTAB peut avoir deux actions conjointes conduisant à la suppression de l'effet anneau de café. Il peut certes diminuer la charge de surface des particules jusqu'à la neutraliser et favoriser ainsi leur piégeage à l'interface. Mais le tensioactif est également susceptible d'induire un effet Marangoni solutal du fait de ses propriétés interfaciales, ceci même à concentration faible devant la cmc ($\text{cmc}(\text{CTAB}) = 1 \text{ mM}$). En outre, la diminution importante de la charge des particules peut provoquer l'agrégation de celles-ci, puis la sédimentation des agrégats formés, et conduire à un dépôt d'aspect relativement homogène mais constitué d'agrégats.

Piégeage sélectif de grosses particules

Selon leur taille, les particules se déposent préférentiellement à des endroits différents de la goutte. Plus précisément, les plus grosses particules tendent à se déposer majoritairement au centre de la goutte. Selon l'interprétation de la référence [78], il s'agit encore de piégeage interfacial. Cette étude expérimentale met en évidence un effet « de taille » inhibant le motif anneau de café, qui intervient chez les « grosses » particules ($2 - 20 \mu\text{m}$). Les systèmes étudiés sont des particules de PS dans l'eau sur substrat de verre. Les auteurs interprètent ceci comme l'existence d'une force d'origine capillaire près de la ligne de contact, à l'interface de la goutte, qui piège les particules et les ramène vers le centre. Elle peut prévaloir sur le flux capillaire dirigé vers l'extérieur. Ce mouvement inverse est plus fort pour les grosses particules que pour les petites car la force capillaire subie est plus grande, et il est d'autant plus important que l'angle de contact est faible. Il est principalement généré par les contraintes géométriques : la force associée est une « force capillaire d'immersion latérale », qui apparaît lorsque les particules arrivent au contact de l'interface eau-air durant l'évaporation. L'amplitude de cette force est aussi reliée aux propriétés de mouillage de la surface des particules. Une migration des particules vers l'extérieur est d'abord observée, puis un mouvement inverse est créé. Cette étude montre que le mouvement des particules change significativement avec la taille des particules, pour une suspension donnée. D'après les auteurs, les grosses particules sont donc piégées à l'interface par cette force capillaire qui les conduit à se ségréger près du centre, alors que les petites particules s'accumulent au bord.

Cet exemple est à rapprocher des travaux de tri par taille précédemment cités [87]. La ségrégation par taille de particules était interprétée en présence d'un flux Marangoni par cette autre équipe. L'idée de force d'immersion capillaire de la référence [78] est à confronter à la poussée d'Archimède de la référence [87]. Dans les deux cas, cette force s'exerce plus fortement sur les grosses particules que sur les petites. Mais les interprétations sont différentes. Les résultats expérimentaux sur les motifs de séchage finaux sont finalement les mêmes : les plus grosses particules ont tendance à se ségréger près du centre de la goutte. Il serait intéressant de réconcilier les deux points de vue.

IV.4.4 Utilisation d'un substrat poreux

Enfin, l'utilisation d'un substrat poreux peut représenter une voie de suppression de l'effet anneau de café. Dans le cas d'une goutte posée sur un substrat poreux, l'infiltration du liquide dans le substrat est un phénomène qui s'ajoute à l'évaporation au contact de l'air. Un nouveau temps caractéristique apparaît : τ_{infil} . Si l'on représente la structure poreuse par une association de capillaires cylindriques parallèles de diamètre d_{pore} , nous pouvons écrire [93]

$$\tau_{infil} = \frac{\eta_s R^2 \tan^2(\theta/2)}{\epsilon^2 \gamma_0 d_{pore} \cos(\theta)} \quad (IV.26)$$

où ϵ est la porosité du substrat. τ_{infil} est le temps caractéristique mis par le liquide pour totalement infiltrer le substrat. Ainsi, dans la situation où le temps caractéristique d'infiltration est significativement plus petit que les temps hydrodynamique, $\tau_{infil} \ll \tau_{hydro}$, alors le motif anneau de café est supprimé. L'infiltration du liquide à travers le substrat, qui entraîne les particules vers le substrat avec une répartition homogène sur toute la surface de la goutte, est bien plus rapide que le temps caractéristique de transport des particules vers le bord par le flux capillaire. Le dépôt obtenu est homogène.

Dans la référence [93], une étude théorique et expérimentale est menée sur des suspensions de particules de PS dans l'eau déposées sur des substrats d'oxyde d'aluminium nanoporeux. Un diagramme d'états est obtenu et reproduit sur la Figure IV.20 (droite). Aux premiers instants du séchage, une partie du liquide filtre rapidement à travers les pores du substrat. Il reste ensuite un volume de liquide résiduel en surface. C'est ce volume de liquide qui est soumis d'une part à l'évaporation et d'autre part à l'infiltration, plus lente au cours de cette étape. La morphologie finale du dépôt est représentée en fonction du volume résiduel n'ayant pas pénétré dans le substrat et de l'angle de contact initial de la goutte. Dans la région des faibles volumes résiduels, c'est-à-dire lorsqu'une grande partie du liquide a infiltré le substrat, l'anneau de café est effectivement supprimé. Cela correspond bien à la situation $\tau_{infil} \ll \tau_{hydro}$.

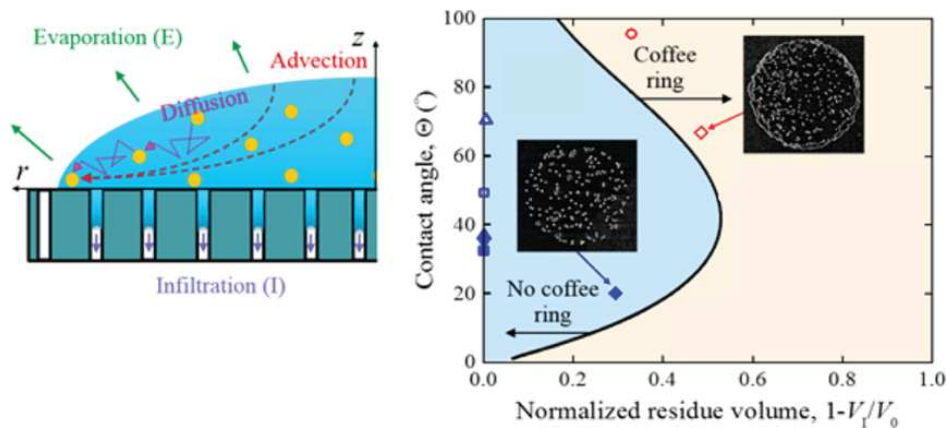


FIGURE IV.20 — Gauche : le dépôt d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat poreux met en jeu une compétition entre deux phénomènes : l'infiltration à travers les pores du substrat et l'évaporation. Droite : morphologie du dépôt en fonction du volume résiduel normalisé et de l'angle de contact. Figure adaptée de [93].

IV.5 Autres motifs de séchage de gouttes

Dans les paragraphes précédents, nous nous sommes concentrés sur le motif anneau de café et les moyens de parvenir à sa suppression dans le but d'obtenir des dépôts secs homogènes. Ceci est d'une grande importance pour les applications industrielles, comme nous allons le voir dans la section IV.6, et est relié fortement au travail expérimental du Chapitre V. Cette section vise à présenter d'autres motifs rencontrés dans la littérature, qui sont très variés.

IV.5.1 Gouttes de solutions de polymères : bassines, cratères et buttes

Nous avons détaillé les différentes phases du séchage d'une goutte de suspension colloïdale dans le paragraphe IV.4.1. Pour une solution de polymère, nous retrouvons les mêmes étapes. Elles sont détaillées dans la référence [80], qui étudie expérimentalement le processus de séchage de gouttes de solutions de PS dans l'anisole, possédant un grand angle de contact sur le substrat. Comme dans les suspensions de particules solides, trois étapes sont distinguées : la première où la ligne de contact est fixée, et où l'angle de contact et le volume de la goutte diminuent ; la seconde, pendant laquelle la ligne de contact recède et l'angle de contact est fixe ; finalement, la ligne s'auto-piège à nouveau du fait de l'accumulation de polymère au bord, et la goutte se déforme. Cet auto-piégeage arrive beaucoup plus vite pour une goutte d'angle de contact faible que fort. En augmentant la concentration en polymère, les auteurs obtiennent un dépôt concave, puis plat, puis à concave à nouveau.

L'ingrédient supplémentaire dans le cas des solutions de polymère est le fait que dans certaines conditions est observée la formation d'une « peau », due à la gélification du polymère. Nous avons déjà abordé cet effet dans le paragraphe IV.3.4, mais dans le cas de suspensions de particules. Différents modèles théoriques ont été proposés pour décrire l'évolution du profil d'une goutte de solution de polymère dont la ligne de contact est piégée. Celui de la référence [121] prend en compte l'évaporation du solvant, les flux internes causés par la tension de surface et la gélification du fluide. Il ressort que la concentration initiale est un paramètre déterminant pour la forme finale du dépôt. Un modèle simple pour décrire la formation de la peau de polymère est proposé [122]. Cette peau possède des propriétés élastiques dont la nature exacte est controversée. La dynamique est décrite par une équation de diffusion de la concentration de polymère avec des frontières mobiles. Une résolution analytique et numérique est présentée. La peau apparaît à fort taux d'évaporation ou à haute concentration initiale en polymère. Une condition sur le nombre de Péclet est trouvée pour avoir l'apparition de la peau. D'autres travaux modélisent aussi le séchage de solutions de polymères sur un substrat solide [123]. Le modèle décrit le processus de formation de « peau ». Quand cette phase « gel » est formée, le coefficient de diffusion collectif du polymère augmente fortement, et l'évaporation du solvant réduit considérablement. Ces deux effets résultent de l'élasticité en volume des gels de polymères.

Comme dans les suspensions de particules solides, l'effet Marangoni peut aussi être exploité pour inhiber l'effet anneau de café dans les solutions de polymère [124]. Sur la Figure IV.21, des gouttes de polystyrène en solution dans le dipropylène glycol méthyléther acétate sont

posées sur des socles piégeant leur ligne de contact. Avec un ajout de tensioactif à $5 \cdot 10^{-4}$ g/g, l'effet Marangoni est efficace indépendamment de la concentration en polystyrène, du volume initial de la goutte et de la nature du solvant. Pourtant cette concentration est faible devant la cmc de ce tensioactif, qui est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ g/g. L'estimation de l'amplitude de la force Marangoni montre qu'une très faible force suffit à supprimer le flux capillaire initial : le gradient de tension de surface nécessaire est de 1,2 mN/m.

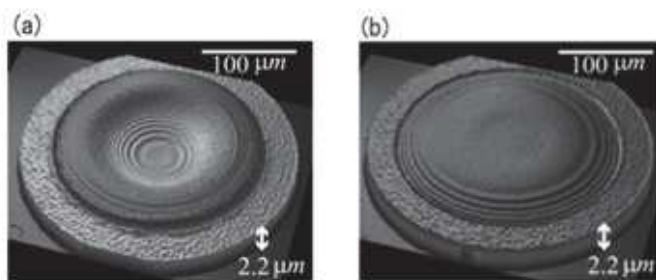


FIGURE IV.21 — Profils 3D de dépôts de solutions de polymère séchées, (a) sans tensioactif ajouté ; (b) avec $5 \cdot 10^{-4}$ g/g de tensioactif (référence F489, structure non-précisée). D'après [124]. Le tensioactif est à l'origine d'un flux Marangoni qui supprime l'effet anneau de café.

Par ailleurs, des équipes ont étudié le séchage de gouttes de solutions d'oligomères non viscoélastiques non pas en bords libres, mais sur un socle, afin de piéger la ligne de contact [89]. Le changement d'épaisseur du profil de polymère peut être expliqué par le processus de solidification commençant près du bord et se propageant vers le centre de la goutte. La profondeur du cratère obtenu dépend de la concentration initiale en polymère et du volume initial de la goutte. Un modèle est proposé pour expliquer la forme finale de ces dépôts [125]. Il est en accord avec les résultats expérimentaux et prédit trois types de formes selon les paramètres initiaux (hauteur de la goutte et rapport de la concentration en polymère sur la concentration critique de gélification) : bassine, cratère ou butte. Un diagramme d'états (Figure IV.22) est présenté. En l'absence de confinement - sans socle - le seul paramètre régissant la forme du dépôt est le rapport des concentrations initiale et de gélification du polymère ; au-dessus d'une valeur critique on obtient la butte, en-dessous, le cratère.

Signalons un dernier phénomène vu dans les solutions de polymère : un nouveau type de mouvement de ligne de contact est rencontré dans une goutte de PDMA dans l'eau sur substrat de verre [126]. La ligne triple se décroche à temps courts mais laisse un film macroscopique de polymère derrière elle. Plus l'angle de contact initial est faible, plus la ligne triple récede tôt. En revanche l'angle de récession est indépendant de l'angle de contact initial. Ce mouvement résulte de la compétition entre une force Marangoni dirigée vers le centre de la goutte, et la force de traînée visqueuse s'opposant au mouvement.

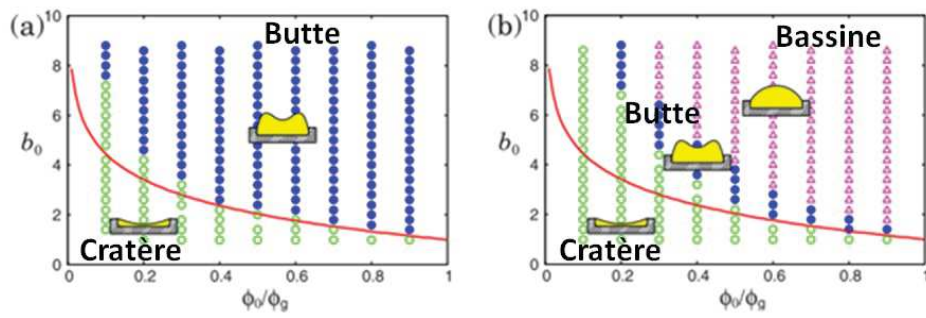


FIGURE IV.22 — Diagramme d'états obtenus après séchage en fonction de la hauteur initiale de la goutte et de la concentration initiale en polymère (a) en l'absence de confinement ; (b) avec socle. D'après [125].

IV.5.2 Anneaux multiples

Du fait des mouvements de « stick-slip » [84], ou des phénomènes de piégeage - décrochage de la ligne triple décrits dans le paragraphe IV.4.1, nous pouvons observer des dépôts de particules suivant des anneaux concentriques, de différents diamètres. C'est le cas dans des expériences que nous avons déjà décrites [109] : le décrochage puis le piégeage de la ligne de contact de façon répétée mène à la formation de structures dites « en arbre ». De même, il peut y avoir des alternances de domination de deux flux (le flux capillaire dirigé vers l'extérieur et un autre flux dirigé vers l'intérieur) menant à la formation de structures « en arbre » [78] comme sur la Figure IV.23. Des structures de ce type sont aussi observées à haute concentration en tensioactifs [102].

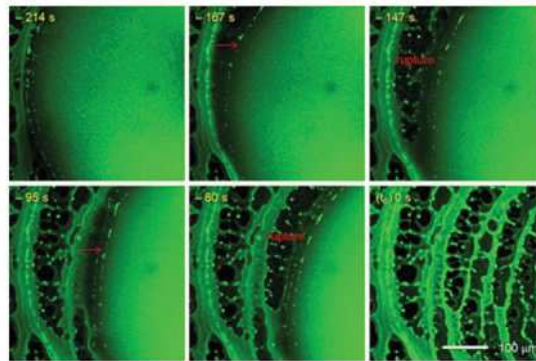


FIGURE IV.23 — Suivi de la formation des anneaux multiples par microscopie confocale pour des suspensions de particules de PMMA fluorescentes dans la décaline. La barre blanche mesure 100 μm . D'après [78].

Une autre étude [127] s'intéresse à l'évaporation de gouttes millimétriques de suspensions colloïdales soumises à un courant alternatif. Les systèmes étudiés sont des nanoparticules de PS dans l'eau milliQ, et des nanoparticules de TiO_2 dans le toluène. Les motifs obtenus sont gouvernés par le flux capillaire et les forces diélectrophorétiques introduites. Ce sont des cercles concentriques dont l'espacement et les aires peuvent être modulés grâce à la fréquence du courant imposé. Il s'agit d'un effet anneau de café particulier, à anneaux multiples, guidé

par le courant alternatif.

D'autres motifs particuliers nommés « anneau de cafés intérieurs » sont observés expérimentalement sur des surfaces hydrophobes, avec des gouttes de suspensions de nanoparticules de silice et de pigments organiques [128]. Ils sont formés non pas par le piégeage initial de la ligne triple mais par un piégeage plus tardif. Par conséquent leur rayon est plus petit que le rayon initial de la goutte ; il est d'autant plus grand que la concentration en nanoparticules ou en sel ajouté est grande, la phase de piégeage initiale étant plus longue.

IV.5.3 Plots

Des études surprenantes ont été faites sur le séchage de gouttes de solution de PEO dans l'eau. Ce polymère ne présente pas de transition vitreuse mais précipite en une phase solide, sous forme de sphérulites semi-cristallines, à concentration élevée. La référence [129] utilise du PEO de masse molaire 10^5 g/mol. À des concentrations suffisamment élevées en PEO (supérieures à $3 \cdot 10^{-2}$ g/g), des structures coniques centrales sont formées pendant une phase de croissance. Le mécanisme de ce phénomène est décrit et découpé en 4 étapes : la première est la phase de séchage avec ligne triple piégée, la seconde consiste en la récession de la ligne triple, la troisième est une nouvelle phase de croissance « tremplin », durant laquelle la goutte de liquide est hissée par-dessus le solide fraîchement précipité ; enfin, le séchage final a lieu. La morphologie du dépôt final dépend de la concentration initiale en PEO et de l'angle de contact.

Plus récemment, des expériences ont confirmé que des gouttes aqueuses de PEO, de masse molaire comprise entre $3 \cdot 10^5$ g/mol et $6 \cdot 10^5$ g/mol, concentrées jusqu'à $4 \cdot 10^{-1}$ g/g, peuvent former en séchant de hauts plots centraux [130]. Ce travail est présenté Figure IV.24. La formation de ces plots nécessite un nombre de Péclet élevé (compétition entre l'advection et la diffusion du polymère), mais aussi un dépôt de polymère suffisant à la ligne de contact pour entraîner la récession de celle-ci. En effet, la récession de la ligne triple semble induite par précipitation du PEO, mais le mécanisme est encore inconnu et flou. La diffusion, la viscosité et le taux d'évaporation régissent le processus : les polymères PEO de faible masse molaire diffusent vite et préviennent la déposition à la ligne triple, donc la formation des plots ; de même, la viscosité importante des solutions de PEO de haute masse molaire empêche la récession de la ligne triple et donc la formation des plots. On trouve donc des dépôts en forme de plots à des masses molaires modérées de PEO, pour une concentration donnée (voir Figure IV.24).

IV.5.4 Motifs à structure cristalline et igloos

La présence de sel dans les gouttes induit souvent des motifs aux structures particulières. Dans un travail déjà cité [128], des structures complexes de dépôts sont observées, type dendrites ou cristallines, selon l'ajout de sel et la concentration de nanoparticules. Une étude très intéressante [131] reporte des motifs de types fractales ou dendrites observés après séchage

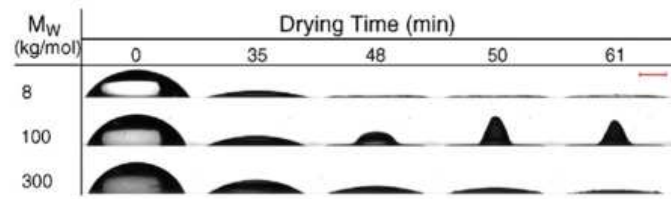


FIGURE IV.24 – Suivi de l'évolution de solutions de PEO de différentes masses molaires (à $c_{PEO} = 10^{-2}$ g/g) au cours du séchage. La barre rouge mesure 1 mm. D'après [130].

de gouttes aqueuses contenant un polymère polyélectrolyte et du sel (voir Figure IV.25). La cristallisation des molécules de sel a lieu au-delà d'une concentration critique et plusieurs facteurs comme la concentration en polyélectrolyte et l'humidité affectent les motifs finaux, qui résultent de la transition de phase du sel et des flux dans la goutte. Ces motifs sont dus au comportement conjoint du polyélectrolyte et du sel, et n'apparaissent pas si l'un des deux est absent de la solution. Entre autres, à des concentrations intermédiaires de sel et de polymère, des cercles concentriques de sel peuvent être obtenus, présentant une surface intérieure de cristaux de sel en forme d'aiguilles. Le rôle du polymère est probablement de fixer la ligne triple jusqu'à ce que le sel finisse de cristalliser. Des calculs numériques sont effectués et prédisent que l'espacement entre les cercles est proportionnel au rayon de la goutte et à la concentration initiale en sel, ce qui est vérifié expérimentalement.

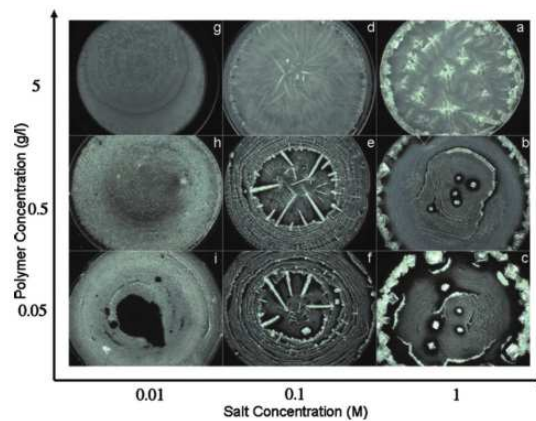
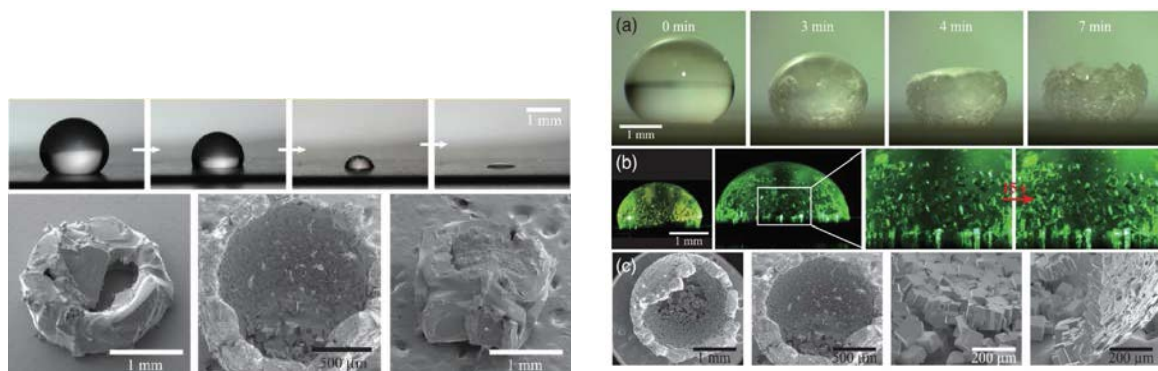


FIGURE IV.25 – Motifs secs obtenus après séchage de gouttes aqueuses contenant un polymère polyélectrolyte et du sel, en fonction des concentrations en polymère et en sel. D'après [131].

La référence [132] présente des motifs spectaculaires liés à la précipitation du sel lors du séchage de gouttes de solution de NaCl posées sur des surfaces PP hydrophobes à différentes températures (voir Figure IV.26(a)). Lorsque la ligne triple est piégée, avant et pendant la précipitation, des anneaux ou des igloos de sel sont formés, selon le taux d'évaporation. À taux d'évaporation ou concentration en sel faible correspond le motif anneau de café : le soluté est amené à la ligne de contact, région où le flux d'évaporation est le plus fort, puis précipite et forme l'anneau. Si le taux d'évaporation et la concentration en sel sont élevés, le

soluté précipite à proximité de l'interface et cristallise en formant des cubes de sel. Ces cubes en suspension sédimentent lentement, guidés par l'interface de la goutte, ce qui résulte en une calotte sphérique, constituée de cubes de sels, similaire à un igloo (Figure IV.26(b)). Un diagramme d'état prédit la formation d'un anneau ou d'un igloo selon la concentration en sel et la température du substrat.



(a) Anneau, igloo et caillou de sel obtenu par évaporation de gouttes de solutions aqueuses de NaCl [132]. (b) Formation de l'igloo : (a) observation directe, (b) illumination par un laser, (c) en microscopie électronique à balayage. D'après [132].

FIGURE IV.26

IV.5.5 Craquelures

Lors du séchage de certaines suspensions, des craquelures régulières peuvent apparaître. Elles sont souvent étudiées en géométrie confinée. La longueur d'onde caractéristique résulte d'une compétition entre la relaxation de contrainte due à l'ouverture des craquelures et l'augmentation de contrainte due à la perte d'eau à travers les craquelures [133]. La référence [134] étudie les craquelures formées par l'évaporation de suspensions de nanoparticules de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elles sont représentées Figure IV.27 et résultent de l'étirement de la zone encore liquide, qui induit la formation d'ondulations de surface radiales dans la zone gélifiée. Les craquelures présentent donc une organisation radiale. La vitesse de propagation des craquelures dépend de la hauteur de la goutte avec la dépendance $v_{crac} \sim h^{3/5}$. L'espacement entre les craquelures diminue si l'on augmente la fraction volumique de nanoparticules ou la hauteur de la goutte. L'ajout de SDS influe sur l'apparition des craquelures, jusqu'à éventuellement les éliminer, en réduisant la force capillaire entre les particules.

Des travaux antérieurs [135] ont montré que la salinité de suspensions colloïdales a un impact sur les différents types de craquelures observées au cours du séchage de ces gouttes. Dans le cas étudié, un motif régulier de craquelures radiales est obtenu à faible salinité ; à salinité intermédiaire, des motifs désordonnés apparaissent ; à forte salinité, une unique craquelure circulaire se développe. En effet, le temps de gélification est sensible au taux de sel dans la goutte : il est grand à faible salinité. Le sel influe donc sur l'évolution du profil de la goutte, et contrôle la formation des craquelures.

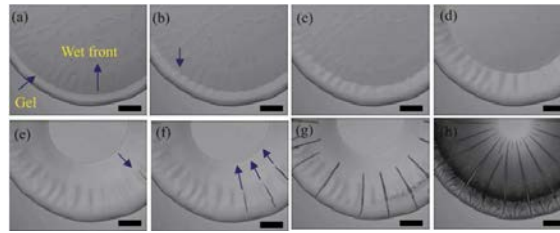


FIGURE IV.27 — Formation des craquelures pendant le séchage d'une suspension colloïdale, d'après [134]. L'échelle représente $100\ \mu\text{m}$.

IV.6 Exploiter ou supprimer le motif anneau de café pour des applications contrôlées

Le principe de l'évaporation contrôlée permet de préparer des matériaux assemblés, structurés, dont les applications sont multiples : chimie combinatoire, imprimantes à jet d'encre, électronique, revêtements optiques à transmission sélective, photonique, optoélectronique, conversion d'énergie et son stockage, dispositifs microfluidiques, traitement d'information, capteurs, mapping de l'ADN, biotechnologies [136]. Nous verrons ci-dessous comment l'exploitation ou la suppression de l'effet anneau de café peuvent être utilisées judicieusement pour ces applications.

IV.6.1 Impression à jet d'encre

Dans le domaine de l'impression à jet d'encre, le contrôle des gouttes d'impression est crucial pour l'obtention de motifs à haute résolution et de structures 3D. Il est axé d'une part sur la suppression de l'effet anneau de café, et d'autre part sur la minimisation de la taille des gouttes et lignes imprimées. D'après une revue récente [137], trois voies sont généralement employées dans ce domaine d'application pour inhiber l'effet anneau de café, faisant écho aux méthodes extrinsèques et intrinsèques présentées ci-dessus :

- le décrochage de la ligne triple : par modification du substrat afin d'augmenter l'angle de recul, ou par électromouillage ;
- la diminution du flux capillaire : en utilisant des ellipses au lieu de sphères, en appliquant des masques troués de façon astucieuse au-dessus des gouttes pour changer le taux d'évaporation ; local [138], en diminuant la température du substrat, en utilisant la gélification de la suspension [139] ou en jouant sur le pH de la goutte qui contrôle l'interaction des particules avec le substrat ;
- l'augmentation du contreflux Marangoni, par ajout d'un solvant de température d'ébullition plus élevée et une tension de surface plus faible, ou par ajout de tensioactifs.

Quant à la minimisation des points à imprimer, elle se fait des quatre façons suivantes :

- en modifiant la mouillabilité du substrat : de plus petits diamètres de dépôts sont obtenus sur des surfaces plus hydrophobes, du fait du plus grand angle de contact.

IV.6. Exploiter ou supprimer le motif anneau de café pour des applications contrôlées

Limiter l'étalement de l'encre sur la surface imprimable est un élément essentiel pour la réduction de la taille des « points ».

- en optimisant les suspensions utilisées comme encres : des suspensions de nanoparticules monodisperses, non-agrégées, sont indispensables pour avoir une stabilité de dispersion et une fluidité lors du procédé d'impression.
- en concevant des dispositifs spéciaux pour de nouvelles techniques d'impression, comme les jets électrohydrodynamiques à haute résolution ou le tir pyroélectrodynamique.
- en utilisant l'effet anneau de café à bon escient pour réaliser des motifs à haute résolution [140].

Nous pouvons expliciter quelques exemples cités ci-dessus : la référence [139] montre comment des suspensions de laponite peuvent être utilisées pour contrôler le flux radial dans des gouttes et produire des dépôts homogènes par gélification. Une transition sol-gel se produit durant l'évaporation : la goutte gélifie depuis la ligne de contact vers le centre, ce qui réduit le mouvement des particules et inhibe l'effet anneau de café. En contrôlant la concentration de laponite ajoutée par exemple à des suspensions de nanoparticules de PS stabilisé, le temps de gélification et donc la morphologie du dépôt peuvent être contrôlés ; si la concentration en laponite est trop forte, des dômes sont formés, non-homogènes.

Pour ce qui est du contrôle de la taille des motifs à imprimer, l'humidité relative devient un paramètre dominant du séchage du fait des picovolumes employés [79]. L'humidité détermine les taux d'évaporation et la dynamique de déposition des particules colloïdales. Augmenter l'humidité relative ralentit l'évaporation, donc diminue l'angle de contact et conduit à un étalement plus grand. Ceci résulte en un dépôt sec plus large (pour une goutte dont la ligne de contact est piégée). Ainsi, contrôler l'humidité est crucial pour la reproductibilité des motifs dans les imprimantes à jet d'encre.

IV.6.2 Nano-assemblage contrôlé pour l'électronique flexible

L'impression à jet d'encre permet notamment l'obtention de dispositifs électroniques. Par exemple, des films conducteurs transparents peuvent être préparés par impression directe d'une encre aqueuse contenant des nanotubes de carbone en suspension [140]. Cette technique permet la texturation directe des gouttes séchées en motifs anneau de café, comme le montre la Figure IV.28. La dimension des anneaux obtenus peut être contrôlée via la température du substrat, ce qui permet de choisir les dimensions et la résolution du motif souhaité. Les bonnes propriétés de transparence sont obtenues par superposition de plusieurs anneaux : ce procédé permet d'avoir des multicouches sans perte majeure de transparence. De tels conducteurs électroniques flexibles imprimés ont des applications directes dans de nombreux appareils optoélectroniques modernes, comme les touches des écrans tactiles, les cellules solaires, les OLEDs, etc. De plus, l'encre est aqueuse donc compatible avec beaucoup de plastiques utilisés dans l'industrie.

Une nouvelle stratégie facile et efficace pour la fabrication de conducteurs flexibles, transparents, à grille métallique exploite aussi l'effet anneau de café [138]. Des nanoparticules d'argent sont imprimées par jet (*ink-jet printed*) sur des substrats poly(téréphtalate d'éthylène) (PET)

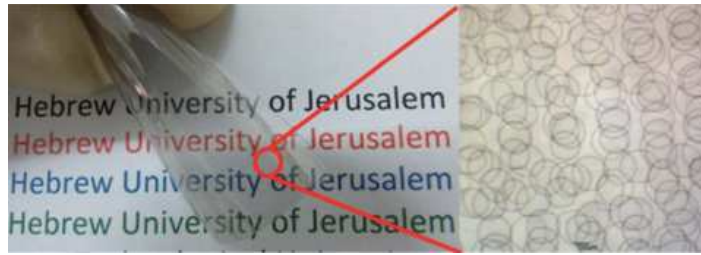


FIGURE IV.28 – Film conducteur transparent obtenu par impression d'encre aqueuse contenant des nanotubes de carbone. D'après [140].

surmontés de « pochoirs » en forme de grille. Ceci est représenté par la Figure IV.29. Les pochoirs modifient le taux d'évaporation local et les nanoparticules s'accumulent le long des lignes de contact, s'assemblant ainsi pour former les lignes de la grille voulue, à température ambiante. Cette approche simple, peu coûteuse, est prometteuse pour la fabrication de structures micrométriques et notamment les dispositifs optoélectroniques.

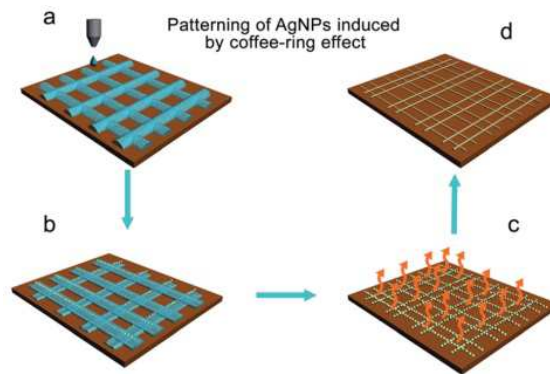


FIGURE IV.29 – Représentation schématique du processus de fabrication de la grille de nanoparticules d'argent sur substrat PET, d'après [138]. Grâce à un pochoir appliqué au dessus des dépôts de nanoparticules d'argent, le taux d'évaporation est modifié localement ; les nanoparticules s'accumulent le long des bords du pochoir et forment la grille.

L'utilisation de géométries confinées, comme ici en « lithographie évaporative », est très répandue pour la préparation des matériaux nano-assemblés. Elle permet de contrôler le taux d'évaporation de la solution et d'éliminer les gradients de température, donc les effets Marangoni thermiques. De plus, les instabilités de type digitation peuvent être mieux éliminées. Les revêtements obtenus sont ordonnés de façon extrêmement régulière sur de grandes surfaces et peuvent impliquer des polymères, des biomolécules, des nanoparticules. Les géométries confinées sont souvent des lames parallèles ou formant un certain angle, des tubes cylindriques, ou encore deux cylindres croisés avec un certain angle, un masque appliqué au-dessus de la goutte (lithographie évaporative), une géométrie courbe appliquée au-dessus de la goutte posée sur un substrat plat [136]. Ces méthodes permettent de contrôler précisément les flux au sein de la goutte séchant et d'obtenir des matériaux présentant des propriétés sur mesure.

IV.6.3 Biocapteurs et outils de diagnostic

L'évaporation de fluides biologiques présente un intérêt pratique à très fort potentiel pour les applications biomédicales. Une première application est la recherche médicale elle-même : l'effet anneau de café est par exemple utilisé pour auto-assembler et aligner de façon rapide des virus mosaïques de tabac en domaines cristallins [141]. Ce travail montre la possibilité de faire de la cristallographie de virus filamenteux à partir de volumes d'échantillons extrêmement faibles et confinés.

Fondamentalement, l'étude du séchage de gouttes de liquides biologiques est très compliquée, puisque ces liquides ne sont pas des systèmes modèles mais à des systèmes contenant divers composants, présentant une variabilité importante d'un individu à l'autre, etc. Du point de vue applicatif, elle ouvre des voies extrêmement prometteuses pour des diagnostics simples d'utilisation, rapides et à faible coût. En effet, des équipes sont capables de construire des biocapteurs reposant sur l'évaporation de gouttes. La référence [142] présente un biocapteur générant un résultat optiquement détectable. Le principe présenté Figure IV.30 est le suivant. Des particules, fonctionnalisées avec des anticorps, s'agrègent en présence d'un certain biomarqueur. Lorsqu'une goutte contenant ces particules en suspension sèche sur un substrat PDMS refroidi, les particules individuelles sont amenées par un flux Marangoni du centre vers le bord de la goutte. Il s'agit ici d'un effet Marangoni de sens opposé au sens traditionnel, le substrat étant refroidi. Au contraire, en présence de biomarqueurs, les particules agrégées par les biomarqueurs sédimentent et sont déposées au centre de la goutte. Le motif final d'un test positif à ce biomarqueur montre donc une accumulation d'agrégats au centre de la goutte, et un test négatif ne montre quasi-aucune particule au centre de la goutte. Le signal du test est mesuré par microscopie standard, et la limite de détection est d'environ 10^{-13} mol/L. Le motif final du dépôt traduit donc la présence ou l'absence d'un biomarqueur donné. D'autres

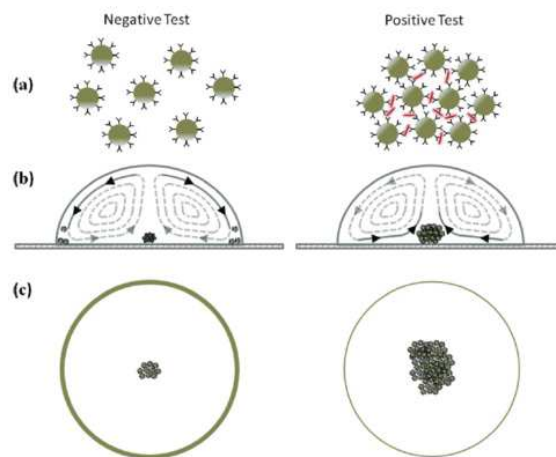


FIGURE IV.30 – Principe d'un bioessai par séchage de goutte, d'après [142]. Si le biomarqueur d'intérêt est détecté, une accumulation d'agrégats se forme au centre de la goutte et est détectée optiquement.

recherches [143] ont conduit au développement d'une technique de détection rapide de protéines en utilisant la formation d'anneau de café pour concentrer fortement les biomolécules dans les

échantillons à tester. Ceci permet une détection améliorée à partir de traces.

Une autre idée est que le motif final peut être le reflet d'une certaine pathologie du sujet sur lequel on a prélevé le fluide biologique. Certaines maladies pourraient ainsi faire l'objet d'une première détection par simple séchage d'une goutte de sang, de salive, ou d'urine du patient, avant des tests plus avancés. Nous présentons une réalisation de tels tests dans le Chapitre VI. Pour concrétiser cette voie, des équipes développent des algorithmes de reconnaissance de motifs, visant à différencier des dépôts de gouttes séchées issus de solutions de différentes compositions. Les solutions utilisées sont des modèles de fluides biologiques, composées par exemple de lysosyme et de NaCl dans l'eau [144]. Ces travaux montrent que le motif obtenu joue le rôle d'empreinte pour l'identification de la chimie de la solution (voir Figure IV.31). Les applications en termes de diagnostics médicaux sont prometteuses : des changements dans la concentration de la solution se traduisent par des variations sur la structure du dépôt, reproductibles et interprétables statistiquement. Il reste à constituer des « banques d'images » de motifs plus grandes et variées pour pouvoir utiliser cette technique de dépistage par séchage.

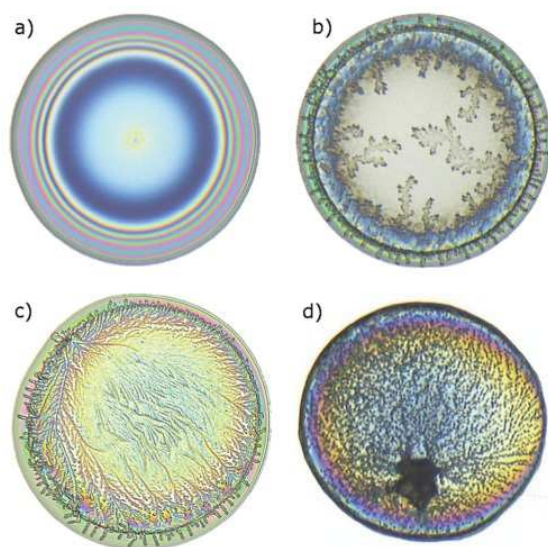


FIGURE IV.31 — Dépôts secs de gouttes contenant du lysosyme à 10^{-2} g/g en masse et différentes concentrations de NaCl : (de a à d) 0 ; 10^{-3} ; $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} g/g. D'après [144].

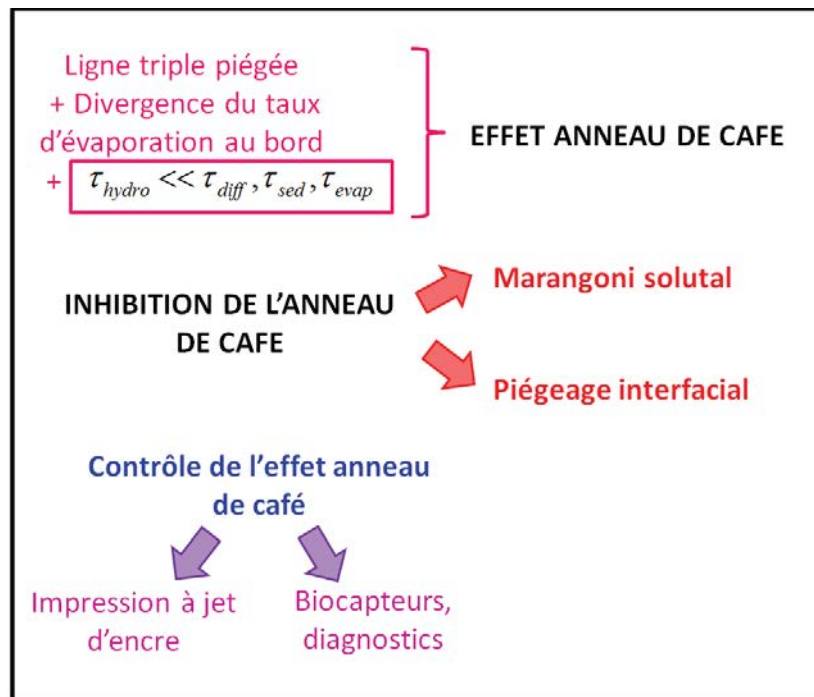


FIGURE IV.32 – Résumé schématique du Chapitre IV : ingrédients fondamentaux pour la formation de l'anneau de café et deux voies principales d'inhibition de l'effet anneau de café. Le contrôle de cet effet est crucial pour les avancées technologiques dont les principales applications sont l'impression à jet d'encre ou le développement de biocapteurs.

V Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

Sommaire

V.1 Matériel et méthodes	138
V.1.1 Préparation des suspensions diluées	138
V.1.2 Mesure du taux d'évaporation moyen	139
V.1.3 Observation optique des textures de gouttes au cours du séchage . . .	139
V.1.4 Caractérisation de la texture des gouttes par profilométrie mécanique	140
V.1.5 Mesures des angles de contact et des profils de gouttes au cours du séchage	140
V.1.6 Visualisation des écoulements hydrodynamiques	141
V.2 Défauts de séchage dans les suspensions colloïdales de carbonate de calcium	142
V.2.1 Mise en évidence de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium	142
V.2.2 Utilisation de méthodes classiques pour l'inhibition de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium	143
V.3 Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse	145
V.3.1 Suspensions modèles, sans latex	145
V.3.2 Suspensions réelles	147
V.3.3 Rôle des paramètres physiques	153
V.4 Rôle du polymère en brosse	156
V.4.1 Effet de la concentration	156
V.4.2 Effet de la masse molaire	157
V.4.3 Importance de l'architecture	159
V.4.4 Influence de la nature des particules	160
V.5 Mécanisme d'inhibition de l'effet anneau de café par les polymères en brosse	163
V.5.1 Visualisation des écoulements hydrodynamiques lors du séchage en l'absence de polymère en brosse : flux capillaire	164
V.5.2 Visualisation des écoulements hydrodynamiques lors du séchage en présence de polymère en brosse	165

Chapitre V. Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

V.5.3	Origine du flux Marangoni et importance de l'interaction particules - polymères en brosse	167
V.5.4	Inhibition de l'anneau de café par effet Marangoni auto-induit . . .	169
V.5.5	Variabilité des conditions physicochimiques : effet de la force ionique	171
V.6	Conclusion	177

Dans le Chapitre IV, nous avons proposé une revue sur le séchage de gouttes de suspensions colloïdales posées sur un substrat. Nous allons à présent exposer l'étude expérimentale que nous avons effectuée sur l'évaporation de gouttes de suspensions de couchage diluées. En travaillant sur des suspensions diluées, nous avons découvert que l'incorporation des polymères en brosse dans ces suspensions colloïdales de carbonate de calcium permet de supprimer l'effet anneau de café. Plusieurs notions et de concepts introduits dans la revue du Chapitre IV vont nous aider à interpréter nos résultats. Mais ce chapitre présente un intérêt plus large que l'étude de nos systèmes en particulier puisqu'il présente une nouvelle voie de suppression de l'anneau de café dans des suspensions de pigments, à faible concentration en polymère en brosse ajouté.

L'autre intérêt majeur de ce travail est qu'il existe une corrélation frappante entre les conditions d'efficacité du polymère en brosse vis-à-vis de la rétention d'eau, étudiée dans le Chapitre III, et de l'inhibition de l'effet anneau de café. Avec l'expérience de séchage de goutte présentée ci-dessous, nous avons à disposition un test direct et rapide pour tester les performances réelles d'une suspension de couchage en termes de rétention d'eau. De plus, l'utilisation de ce test peut être étendue à d'autres suspensions de particules colloïdales chargées.

V.1 Matériel et méthodes

Pour cette étude, il a été nécessaire d'utiliser diverses techniques expérimentales que nous avons croisées dans le but d'obtenir des informations complètes. Les principales méthodes sont décrites dans cette section.

V.1.1 Préparation des suspensions diluées

Nous rappelons le protocole de préparation des suspensions diluées, déjà décrit au Chapitre II. La suspension « mère » concentrée ($c_c \approx 6,5 \cdot 10^{-1}$ g/g), fournie par la société Coatex, est agitée pendant 15 minutes environ à l'aide d'un agitateur mécanique à pales fixé à un moteur de la marque Heidolph, à la vitesse de 500 tours/min environ. Les dilutions sont ensuite réalisées avec de l'eau milliQ (sauf cas particuliers) sur une balance Sartorius CP224S précise à 0,01 g. Cette étape d'agitation initiale de la suspension s'est avérée primordiale pour une bonne reproductibilité des résultats. Elle permet de remettre en suspension les particules qui ont sédimenté, assurant ainsi une fraction volumique homogène et correspondant à l'extrait sec de solide attendu.

V.1.2 Mesure du taux d'évaporation moyen

Une goutte de suspension diluée (telle que la concentration en carbonate de calcium est typiquement $c_c \approx 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g) est déposée sur une lame de verre placée sur le plateau d'une balance préalablement tarée. La masse de la goutte est enregistrée en fonction du temps. Ces expériences sont réalisées sur une balance Sartorius CP224S reliée à un ordinateur, qui assure l'enregistrement des pesées grâce à un programme adapté. L'intervalle de temps choisi entre deux pesées est de 5 secondes. L'atmosphère n'est pas précisément contrôlée ; nous sommes dans les conditions normales d'humidité ($H \simeq 50\%$) et de température ($T \simeq 20^\circ\text{C}$).

V.1.3 Observation optique des textures de gouttes au cours du séchage

Banc optique : réflexion

Les expériences de séchage de gouttes sont le plus souvent réalisées avec le montage de la Figure V.1. Les gouttes de suspensions de couchage diluées sont déposées à l'aide d'une

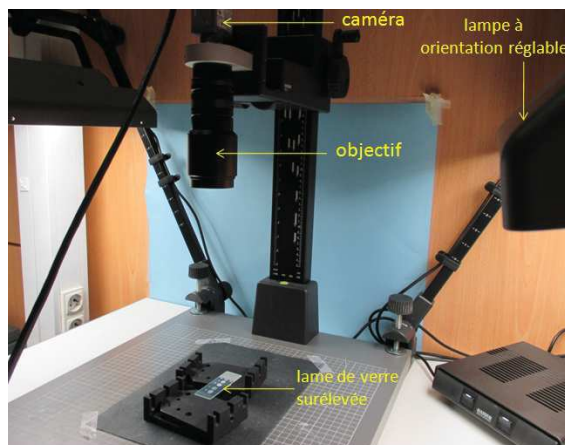


FIGURE V.1 – Banc optique utilisé pour l'observation en réflexion du séchage de gouttes.

micropipette (P20 de la marque VWR) sur des lames de verre préalablement lavées à l'éthanol et séchées avec du papier optique. La lame à observer repose sur deux supports destinés à la surélever par rapport à un fond noir que nous disposons en-dessous, pour de meilleurs réglages optiques. Des clichés sont pris en vue de dessus, ce qui correspond à une observation *en réflexion*, durant le séchage des gouttes avec un intervalle de temps typique de 5 secondes. L'objectif utilisé est fixé à la verticale sur le banc optique, relié à une caméra. Les conditions de lumière sont optimisées pour éviter les reflets éventuels dans les gouttes au début du séchage. Le logiciel d'acquisition utilisé est Replay, fourni par la société Microvision.

Une expérience classique consiste à déposer et à observer deux gouttes de $20 \mu\text{L}$ de suspensions de couchage diluées 100 fois ($c_c \approx 6,7 \cdot 10^{-3}$ g/g). Ces gouttes ont un diamètre de 7 mm environ et sèchent approximativement en 35 minutes. Sur les images les particules de carbonate de calcium apparaissent en blanc.

Traitement des images en niveaux de gris

Afin de quantifier les effets observés, nous traitons les images des dépôts secs à l'aide du logiciel ImageJ. Nous transformons l'image en niveaux de gris (8-bit) puis extrayons le profil d'intensité associé à une « bande » rectangulaire. Celle-ci est sélectionnée de façon à être centrale et représentative de la morphologie globale du dépôt. Ceci sera illustré sur la Figure V.8 dans le paragraphe V.3.1.

Microscopie optique : transmission

Pour des gouttes plus petites de volume $V = 0,2 \mu\text{L}$, déposées avec une microseringue Hamilton $0,5 \mu\text{L}$, les expériences de séchage de gouttes peuvent être réalisées avec un microscope optique. L'appareil est un Leica LEITZ, les objectifs utilisés ont des grossissements de 5x et 10x. La caméra et le logiciel sont les mêmes que ceux utilisée avec le banc optique. Contrairement au cas précédent, des clichés *en transmission* sont pris durant le séchage des gouttes. Les petites gouttes observées ici ont un diamètre typique de $0,8 \text{ mm}$ et sèchent en 3 minutes environ. Les particules de carbonate de calcium apparaissent ici en noir, c'est-à-dire que le contraste des clichés est l'inverse de ceux obtenus en réflexion.

V.1.4 Caractérisation de la texture des gouttes par profilométrie mécanique

Des expériences de profilométrie mécanique sur les dépôts de gouttes séchées sont effectuées en salle blanche, sur un appareil Dektak 32. Le principe est le suivant : une pointe affleure la surface du dépôt et permet de tracer son profil vertical. Sur une goutte donnée, la pointe est positionnée de façon à se déplacer selon un diamètre de la goutte. L'expérience est réalisée deux fois, selon deux diamètres différents. La résolution horizontale est de $0,74 \mu\text{m}$. Après expérience, les données brutes sont corrigées en prenant en compte l'inclinaison de la pointe par rapport au support. Nous obtenons donc des profils d'épaisseur des gouttes séchées, selon une coupe suivant un diamètre.

V.1.5 Mesures des angles de contact et des profils de gouttes au cours du séchage

Il est aussi possible d'observer les gouttes en vue de côté durant leur séchage. Ceci est fait sur le tensiomètre Krüss DSA30 présenté au Chapitre I, utilisé dans le mode « Sessile drop ». Une caméra prend des clichés de la goutte à intervalles réguliers, typiquement 0,5 secondes, et le logiciel Drop Shape Analysis approxime le profil avec une méthode choisie, dans notre cas « Circle fitting method ». Ceci signifie que nous assimilons le profil de la goutte à une calotte sphérique. Les paramètres que nous obtenons grâce à cette méthode sont l'angle de contact θ et le volume de la goutte V . Nous calculons alors le rayon R et la hauteur h de la goutte par les équations (IV.1), (IV.2), (IV.3) du Chapitre IV. Aux temps longs, à la fin du séchage, la détermination du profil de la goutte devient très difficile. Elle est limitée par la très faible hauteur de la goutte.

V.1.6 Visualisation des écoulements hydrodynamiques

Les méthodes décrites précédemment sont très classiques, mais ne nous ont pas permis de proposer un mécanisme rationalisant les phénomènes observés. Nous avons dû développer des méthodes permettant de visualiser les champs de vitesse dans les gouttes au cours du séchage. Nous avons déployé deux méthodes différentes à cet effet ; elles reposent sur l'ajout de traceurs fluorescents qui suivent les mouvements de fluide dans les gouttes.

Microscopie à fluorescence

Nos expériences de microscopie à fluorescence, inspirées par d'autres travaux expérimentaux [145], consistent à visualiser le mouvement de traceurs fluorescents introduits dans les suspensions de couchage dans un plan parallèle au substrat. Nous utilisons un microscope Leica DMI 6000B. Les traceurs utilisés sont des sphères fluorescentes Fluospheres carboxylate 1,0 μm de la marque Invitrogen (référence F8823). Leur longueur d'onde d'excitation optimale est d'environ 505 nm et leur émission a lieu à $\lambda \approx 515$ nm. Elles sont introduites à la concentration de $c_{trac} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ g/g dans des suspensions de couchage de concentration $c_c \approx 5,8 \cdot 10^{-4}$ g/g. Les gouttes déposées ont un volume de 0,2 μL . L'objectif utilisé a un grossissement 5x et une profondeur de champ de 30 μm environ. Cette configuration permet de visualiser l'ensemble d'un plan horizontal de la goutte au cours du séchage.

La coordonnée verticale z de ce plan est repérée par le microscope, ce qui situe précisément le plan focal soit dans le plan horizontal inférieur, celui de la lame de verre ($z = 0$) ; soit dans un plan supérieur, choisi à $z = 70$ μm . Nous enregistrons grâce à une caméra Hamamatsu ORCA-ER C4742-80 12 bits, une image toutes les secondes avec un temps d'exposition de 900 ms. Le logiciel utilisé est Micro-Manager 1.4. Après acquisition, nous superposons toutes les images acquises au cours du séchage - environ 80 images - grâce au logiciel ImageJ et la commande « Z Project - Use Maximal Intensity ». L'image résultante est une reconstruction de la trajectoire des traceurs fluorescents au cours du séchage.

Expérience de tomographie par fluorescence

Au cours du stage de Maïlys Le Cam, nous avons réalisé un montage optique original permettant de visualiser les champs de vitesse dans les gouttes dans un plan perpendiculaire au substrat. Le dispositif expérimental est présenté Figure V.2. Une source laser (1) émet un faisceau à $\lambda = 532$ nm, qui traverse une lentille sphérique (2) de focale 200 mm afin d'être focalisé. Le diaphragme (3) permet d'éliminer d'éventuels faisceaux parasites. Le faisceau est ensuite redirigé verticalement par un miroir incliné à 45° (4). Il traverse finalement un barreau de verre qui joue le rôle de lentille cylindrique (5) : cette lentille élargit le faisceau de façon à former en sortie un plan laser. La distance de la cavité laser à la lentille sphérique détermine l'épaisseur de la nappe laser créée. Elle est de l'ordre de 100 μm . La nappe laser est réglée de façon à être parallèle au plan équatorial de la goutte, avec un décalage transverse inférieur à 0,5 mm.

Dans cette expérience, nous déposons des gouttes de volume $V = 5$ μL de suspensions de couchage diluées à $c_c \approx 5,8 \times 10^{-4}$ g/g. Leur diamètre est de 5 mm environ. Nous ajoutons

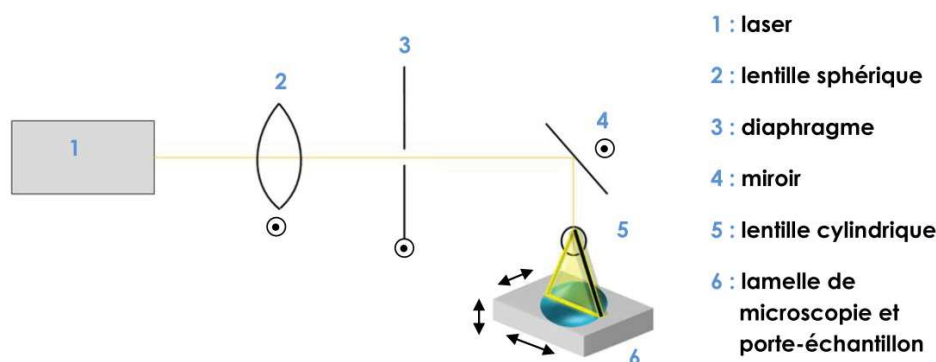


FIGURE V.2 — Schéma du dispositif expérimental permettant d'éclairer une goutte par une nappe laser.

à ces suspensions des particules fluorescentes Fluoro-Max de Thermo Scientific de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre (référence RO100). Elles sont incorporées à une concentration $c_{trac} = 2 \cdot 10^{-6}\ \text{g/g}$. Leur longueur d'onde d'excitation optimale est $542\ \text{nm}$; la longueur d'onde d'émission annoncée est $\lambda = 565\ \text{nm}$. Un objectif fixé sur une caméra permet d'acquérir les images de la goutte vue de côté. Un filtre passe-haut dont la longueur d'onde de coupure est $\lambda = 532\ \text{nm}$ est placé devant la caméra : il élimine la lumière directement émise par le laser. Ainsi, l'image obtenue est issue exclusivement de l'émission de fluorescence des particules fluorescentes qui se trouvent dans le plan éclairé par la nappe laser. Une image est acquise toutes les secondes, via le logiciel Replay (Microvision).

V.2 Défauts de séchage dans les suspensions colloïdales de carbonate de calcium

Nous allons maintenant présenter les expériences de séchage de gouttes de suspensions de couchage diluées, contenant seulement des particules de carbonate de calcium et de latex mais pas de polymères en brosse.

V.2.1 Mise en évidence de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium

Que se passe-t-il lorsque l'on dépose une goutte de suspension de couchage diluée sur une lame de verre ? La Figure V.3 présente l'évolution temporelle d'une goutte de suspension CL diluée ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}\ \text{g/g}$, $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4}\ \text{g/g}$), de volume initial $V = 20\ \mu\text{L}$. Ces clichés sont pris en réflexion sur le banc optique décrit plus haut et les particules de carbonate de calcium apparaissent en blanc. Nous observons au cours du temps la formation d'un anneau de café, extrêmement prononcé à la fin du séchage. *Les suspensions de couchage CL étudiées sont donc soumises à l'effet anneau de café.*

Ce comportement est-il attendu théoriquement ? En reprenant l'analyse en lois d'échelle développée dans le Chapitre IV, nous pouvons estimer l'ordre de grandeur des temps ca-

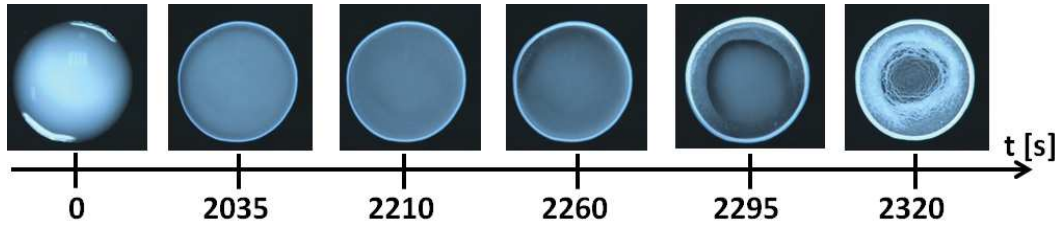


FIGURE V.3 – Goutte de suspension de couchage CL diluée déposée sur une lame de verre à différents instants du séchage, observée en réflexion. Son rayon est d'environ 3,5 mm.

ractéristiques dans nos conditions expérimentales. Le tableau récapitulatif ci-dessous décrit les paramètres d'une goutte typique de cette étude et les temps caractéristiques associés. Remarquons le bon accord entre le temps caractéristique d'évaporation (Tableau V.1) calculé

Paramètres	Temps caractéristiques
$V = 20 \mu\text{L}$	$\tau_{evap} \sim 2100 \text{ s}$
$R = 3 \text{ mm}$	$\tau_{hydro} \sim 0,3 \text{ s}$
$a = 300 \text{ nm}$	$\tau_{diff} \sim 0,1 \text{ s}$
$\rho_c = 2,8 \text{ g/cm}^3$	$\tau_{sed} \sim 0,9 \text{ s}$

Tableau V.1 – Paramètres et temps caractéristiques typiques d'une expérience de séchage de goutte dans notre étude.

et obtenu expérimentalement (Figure V.3). Dans une expérience typique, le temps caractéristique de diffusion est comparable au temps hydrodynamique $\tau_{diff} \sim \tau_{hydro}$, donc l'analyse en lois d'échelle justifie bien la formation de l'anneau de café.

V.2.2 Utilisation de méthodes classiques pour l'inhibition de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium

D'après la revue de la littérature du Chapitre IV, il semble pertinent d'essayer des méthodes connues d'inhibition du motif anneau de café pour supprimer ce défaut de séchage dans nos systèmes. A cette fin nous avons testé deux voies différentes.

Flux Marangoni solutal par ajout d'un tensioactif non-ionique

La principale méthode connue d'inhibition de l'effet anneau de café est une méthode extrinsèque : l'induction d'un flux Marangoni solutal par ajout d'un tensioactif. Pour cela nous avons utilisé un tensioactif classique non-ionique, le Triton X-100. Le Triton X-100 est ajouté à différentes concentrations à des suspensions CL diluées telles que $c_c = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$ et $c_L = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$. La Figure V.4 montre les motifs secs obtenus après le séchage des gouttes. À faible concentration, le tensioactif n'a pas d'effet : le motif est similaire à celui de la goutte de référence CL ne contenant pas de Triton X-100. À concentration intermédiaire, proche de la cmc ($\text{cmc}(\text{Triton X-100}) = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$), il y a inhibition partielle du motif anneau de café. Il subsiste une zone appauvrie en particules de carbonate de calcium au centre du dépôt. À forte

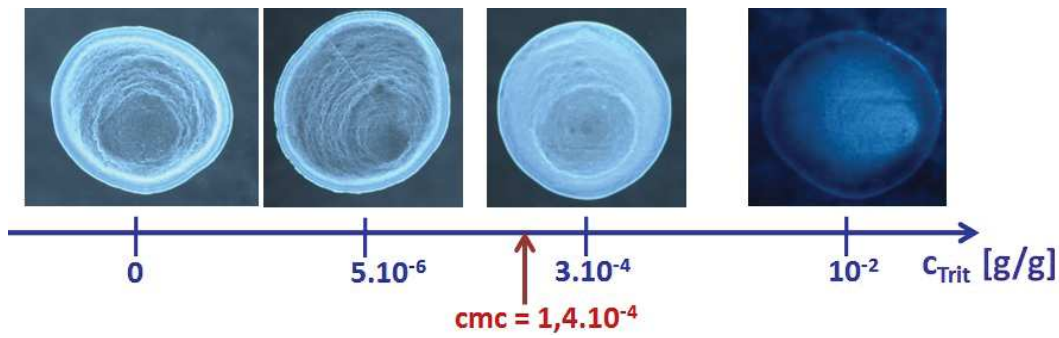


FIGURE V.4 – Gouttes séchées de suspension CL diluée contenant du Triton X-100 à différentes concentrations. Leur rayon est d'environ 3,5 mm.

concentration, l'aspect du dépôt est dégradé en termes de brillance et de blancheur. Ceci est probablement dû à des effets complexes de structuration en micelles diffusant la lumière, ou d'interactions entre les différentes espèces présentes dans la suspension, voire de l'agrégation des particules de CaCO_3 . Ainsi, *la réduction de l'effet anneau de café par l'induction d'un flux Marangoni solutal est bien observée dans les suspensions CL. Elle nécessite cependant l'addition de quantités importantes de tensioactif, supérieures à la cmc, et ne permet pas d'obtenir une texture parfaitement homogène.*

Piégeage interfacial par effet de charge par ajout d'un tensioactif cationique

Nous avons aussi testé la méthode extrinsèque de piégeage interfacial par effet de charge [81], en ajoutant un tensioactif cationique, le CTAB. En effet, nous avons vu dans le Chapitre II que la surface des particules de CaCO_3 , stabilisées par du PAA, est négative. Nous sommes donc dans une situation tout à fait comparable à la référence [81] précédemment citée dans le paragraphe IV.4.3. Le CTAB est ajouté à différentes concentrations à des suspensions CL diluées telles que $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g ; $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g. Les motifs secs obtenus après le séchage des gouttes sont présentés sur la Figure V.5. Le motif d'anneau de café est visible

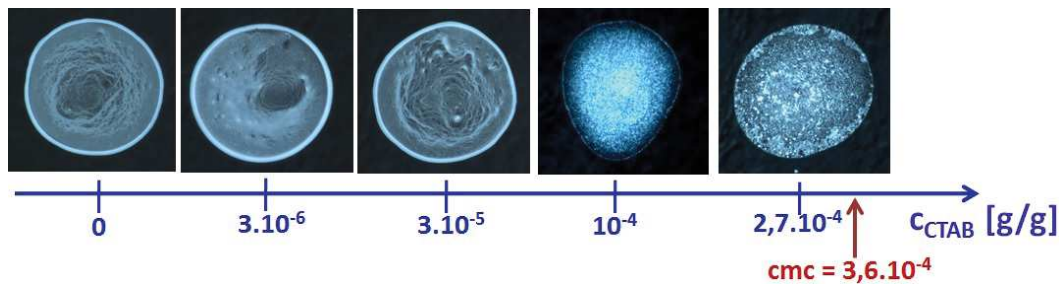


FIGURE V.5 – Gouttes séchées de suspension CL diluée contenant du CTAB à différentes concentrations. Leur rayon est d'environ 3,5 mm.

pour les concentrations $c_{CTAB} = 3 \cdot 10^{-6}$ g/g et $3 \cdot 10^{-5}$ g/g, comme pour la suspension CL ne contenant pas de CTAB. Aux plus hautes concentrations, à nouveau, le contraste du dépôt est dégradé. Le dépôt est plus uniforme, particulièrement pour $c_{CTAB} = 10^{-4}$ g/g, mais cela

V.3. Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

est dû à l'aggrégation des particules de carbonate de calcium. Les agrégats sont visibles et confèrent un aspect granuleux et diffusant au motif sec.

Des mesures d'électrophorèse capillaire ont été effectuées sur ces suspensions. La mobilité électrophorétique des suspensions CL contenant du CTAB jusqu'à $3 \cdot 10^{-5}$ g/g est comparable à celle de la suspension CL non-additivée. L'ajout de CTAB à plus forte concentration ($c_{CTAB} = 10^{-4}$ g/g et $2,6 \cdot 10^{-4}$ g/g) provoque une diminution significative de la mobilité électrophorétique, et donc de la charge de surface : elle est réduite de moitié environ. Le phénomène d'aggrégation des particules de CaCO_3 contribue aussi à diminuer la mobilité, le rayon effectif des objets étant plus grand. Toutefois, même à forte concentration en CTAB, nous ne parvenons pas à neutraliser la charge de surface des particules de carbonate de calcium comme dans la référence [81].

Cette méthode de piégeage interfacial ne permet pas non plus de supprimer efficacement l'effet anneau de café dans les suspensions de couchage.

V.3 Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

Les méthodes classiques de suppression de l'effet anneau de café présentent donc une efficacité très limitée dans nos suspensions de couchage. Nous allons maintenant incorporer les polymères en brosse P1-7 dans les suspensions colloïdales de carbonate de calcium.

V.3.1 Suspensions modèles, sans latex

Nous nous proposons donc d'incorporer aux suspensions de couchage les polymères en brosse P1-7. Envisageons tout d'abord le cas de suspensions de couchage « modèles » C, contenant uniquement des particules de carbonate de calcium dans l'eau, sans latex. Nous considérons des suspensions C diluées de concentration $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g en carbonate de calcium. Le polymère P1-7 est incorporé à $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g, ce qui correspond au rapport $\frac{c_c}{c_{P1-7}} = 250$ couramment utilisé en application. La Figure V.6.a montre les dépôts secs obtenus à partir de gouttes de volume $V = 20 \mu\text{L}$ déposées sur lame de verre. À gauche, la suspension C donne un motif anneau de café très prononcé. À droite en revanche, la suspension CP1-7 conduit à un motif sec de texture beaucoup plus homogène.

Ainsi, l'ajout de polymères en brosse P1-7 permet d'inhiber très efficacement l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium.

Cette observation est appuyée par les différentes techniques expérimentales utilisées. La Figure V.6 présente les résultats obtenus par profilométrie mécanique (b et e), observation en transmission (c) et microscopie électronique à balayage (d). Détaillons les résultats rassemblés sur la Figure V.6 :

- (b.) La profilométrie mécanique révèle une épaisseur de bord très importante dans le cas de la goutte C, de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Nous observons ensuite une « marche » d'épaisseur

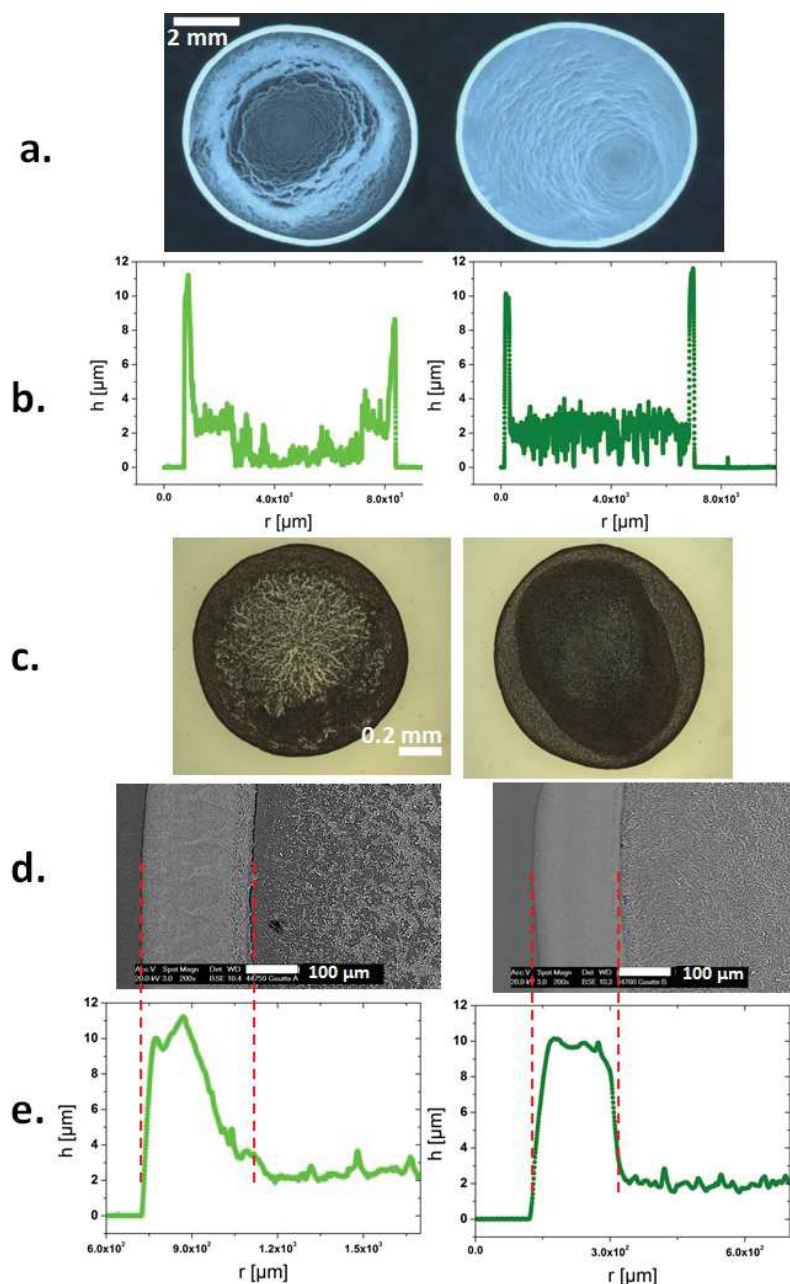


FIGURE V.6 – Observation de gouttes séchées de suspensions C (à gauche) et CP1-7 (à droite) en réflexion (a.), en transmission (c.), en MEB (d.) crédits M. Piscaglia, Arkema ; profils associés obtenus par profilométrie mécanique (b. et e.). Le volume des gouttes déposées est $V = 20 \mu\text{L}$, sauf (c.) : $V = 0,2 \mu\text{L}$.

$2,5 \mu\text{m}$ environ puis un « plateau central » d'épaisseur moyenne inférieure à $1 \mu\text{m}$: ceci signifie que l'intérieur de la goutte n'est quasiment constitué que d'une monocouche de particules de carbonate de calcium. Pour le dépôt issu de la suspension CP1-7 la marche intermédiaire est absente. Le plateau central a une épaisseur plus élevée, de l'ordre de quelques diamètres de particules. Le profil révèle bien le caractère uniforme du dépôt dans le cas de CP1-7 par rapport à C. Cependant, les bords de la goutte séchée CP1-7 ont aussi une épaisseur importante. Cela signifie qu'ils sont probablement formés aux

V.3. Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

temps courts du séchage, par un auto-piégeage de la ligne triple.

- (c.) Dans les observations des gouttes par transmission, les particules de carbonate de calcium apparaissent ici en noir. Sur les motif secs issu de la suspension C, une très grande densité de particules de CaCO_3 est visualisée à proximité du bord de la goutte, et cette densité est beaucoup plus faible proche du centre. Au contraire, en présence de P1-7, la répartition de particules est beaucoup plus homogène. En regardant finement, nous remarquons qu'il y a une petite accumulation de matière dans les régions du centre de la goutte.
- (d.) Les clichés MEB sont obtenus par une méthode de détection d'électrons rétro-diffusés dite BSE. Ils confirment aussi que le bord des dépôts est très concentré en particules, en présence ou en l'absence de polymère P1-7 dans la goutte. Dans le cas de la suspension C, une fracture nette est visible entre le bord et l'intérieur de la goutte. L'intérieur est constitué d'agglomérats de particules répartis de façon non-uniforme. Dans le cas de CP1-7, l'aspect du bord est plus homogène, et il forme une structure continue avec l'intérieur de la goutte. Ce dernier est manifestement formé de couches de particules individuelles dispersées de façon homogène.
- (e.) Le détail du profil des gouttes séchées dans la zone du bord, mesurée par profilométrie mécanique, est mis en regard avec les clichés de microscopie électronique à balayage (d.). Une très bonne correspondance est observée entre ces deux techniques.

Toutes ces techniques convergent et confirment notre première observation : *les polymères en brosse P1-7 sont capables d'inhiber efficacement la formation de l'anneau de café dans les suspensions colloïdales de carbonate de calcium.*

V.3.2 Suspensions réelles

Nous avons étudié le cas des suspensions C et CP1-7. Qu'en est-il des suspensions de couchage CL, contenant à la fois des particules de carbonate de calcium et de latex ? L'ajout de polymère P1-7 a-t-il le même effet sur le séchage des gouttes ? Le latex joue-t-il un rôle quelconque ? Les mêmes expériences ont été réalisées avec des suspensions CL diluées de concentration $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g en carbonate de calcium et $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g en particules de latex. Le polymère P1-7 est encore incorporé à $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g. La Figure V.7.a. montre les gouttes séchées observées en réflexion : à gauche, la suspension CL conduit à un motif anneau de café très prononcé. A droite, un motif sec extrêmement homogène est obtenu à partir de la suspension CLP1-7. *Ainsi, les polymères P1-7 permettent aussi de supprimer totalement l'effet anneau de café dans les suspensions CL. La présence de latex n'altère pas leur action.*

Sur la Figure V.7, les résultats des différentes techniques expérimentales utilisées corroborent ces observations. Afin de préciser la structure des dépôts à l'échelle microscopique, nous avons ici ajouté des clichés de microscopie optique à de plus forts grossissements (V.7(d.) objectif 20 x; (e.) objectif 40 x). Pour ces images, les suspensions utilisées sont diluées telles que

Chapitre V. Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

$c_c = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g, $c_L = 6,5 \cdot 10^{-5}$ g/g (et $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ g/g) et ont un volume $V = 1 \mu\text{L}$.

- (b.) Comme précédemment, la profilométrie mécanique montre un bord externe d'épaisseur élevée pour les gouttes CL et CLP1-7, de l'ordre de $12 \mu\text{m}$, résultant de l'auto-piégeage de la ligne triple aux premiers instants du séchage. Bien que très hétérogène en épaisseur, le dépôt CL présente des « marches » moins marquées que le dépôt C vu précédemment. De même, sur le dépôt CLP1-7, la couche intérieure d'épaisseur constante est moins rugueuse que pour le dépôt CP1-7 vu précédemment. La profilométrie confirme que le dépôt de CLP1-7 est constitué d'une couche uniforme d'une épaisseur correspondant à environ 4 monocouches de CaCO_3 empilées.
- (c.) Sur les observations des gouttes par transmission, les particules de carbonate de calcium apparaissent en noir. L'anneau de café apparaît très clairement sur le motif sec issu de la suspension CL. Il n'y a presque aucune particule au centre de la goutte. En présence de P1-7, le dépôt obtenu est plus homogène et nous retrouvons l'accumulation au centre déjà observée pour la suspension CP1-7 de la Figure V.6.
- (d.) (e.) La microscopie optique de la goutte sèche de CL montre un dépôt hétérogène à grande échelle (d.), formé de structures poreuses d'agglomérats de particules (e.). Les images de CLP1-7 confirment que la répartition des particules de CaCO_3 est uniforme dans la goutte (d.) et que ces particules restent individuelles (e.) même à l'état sec. L'ajout des polymères P1-7 permet donc l'obtention d'un dépôt homogène à l'échelle macroscopique et microscopique.
- (f.) Les clichés MEB, obtenus en détection BSE montrent comme pour les suspensions C et CP1-7 des bords de dépôts très concentrés en particules, pour CL et CLP1-7. Une fracture importante est visible entre le bord et l'intérieur de la goutte sur le dépôt CL tandis que la structure est plus continue sur le dépôt CLP1-7.
- (g.) Le détail du profil des gouttes séchées en coupe dans la zone du bord est corrélé avec les clichés de microscopie électronique à balayage (f.). Ici encore, une très bonne correspondance est observée entre ces deux techniques qui permettent de visualiser et quantifier la hauteur de la couronne externe des gouttes séchées.

Finalement, *l'action des polymères en brosse est observée à nouveau, en présence de latex dans la suspension*. Dans toutes les expériences de séchage réalisées et commentées ci-dessus, l'inhibition de l'effet anneau de café est atteinte de la même façon dans les suspensions CLP1-7 et CP1-7. Cette action n'est pas modifiée par la présence de latex dans la goutte.

Ces expériences mettent cependant en évidence quelques spécificités dues à la présence du latex dans les gouttes. De façon intéressante, *la présence de latex dans les suspensions conduit à des dépôts de rugosité de surface réduite*. C'est ce que montre la profilométrie mécanique (Figure V.7.b.) : la couche intérieure d'épaisseur constante des dépôts CL et CLP1-7 est moins bruitée que celle des dépôts C et CP1-7 vus précédemment. le latex « lisse » les profils secs des suspensions, qu'elles contiennent ou non du polymère en brosse. Du fait de la taille réduite des particules de latex par rapport à celle des particules de carbonate de calcium, le latex

V.3. Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

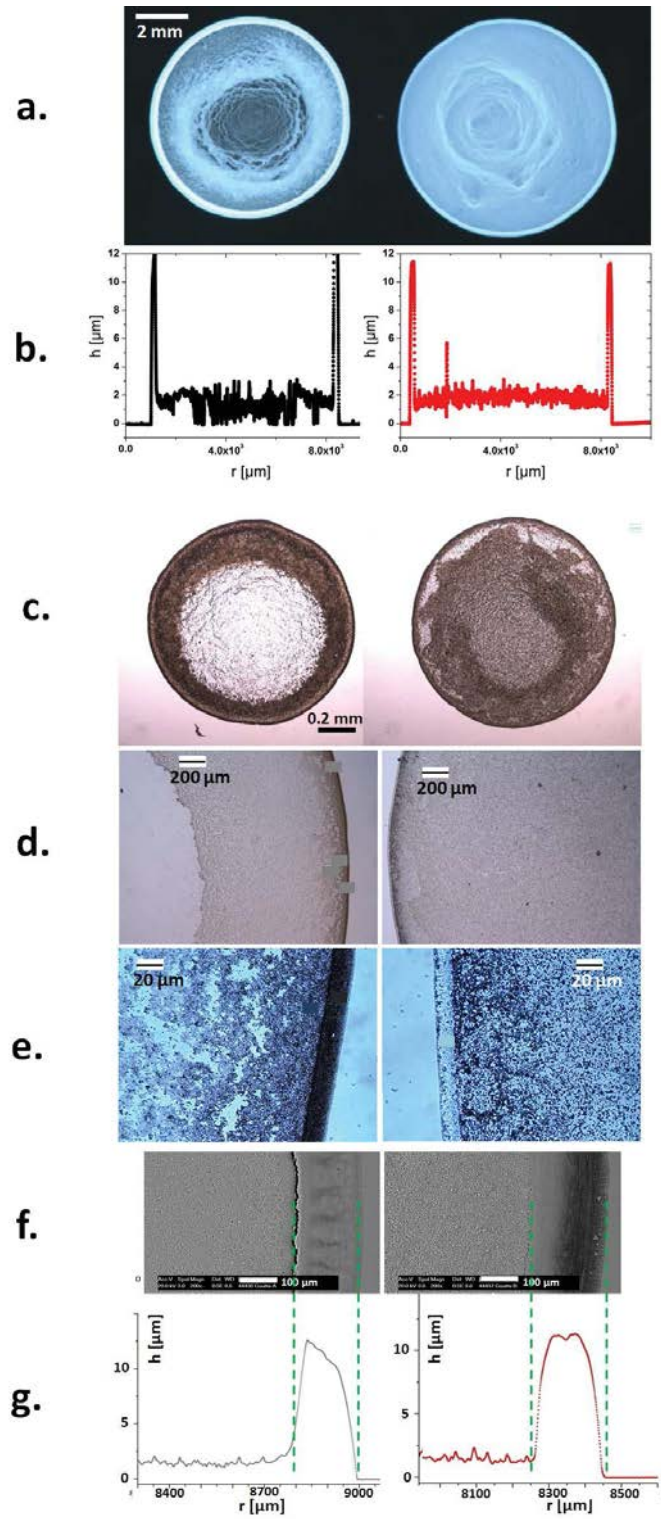


FIGURE V.7 – Observation de gouttes séchées de suspensions CL (à gauche) et CLP1-7 (à droite) en réflexion (a.), en transmission (c. d. e.), en MEB (f.) crédits M. Piscaglia, Arkema ; profils associés obtenus par profilométrie mécanique (b. et g.). Le volume des gouttes déposées est $V = 20 \mu\text{L}$, sauf (c.) : $V = 0,2 \mu\text{L}$; (d.) et (e.) : $V = 1 \mu\text{L}$.

Chapitre V. Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

est susceptible de boucher les interstices entre les empilements formés et d'ainsi réduire la granulométrie finale.

Enfin, les images de microscopie électronique à balayage (Figure V.7.f.) nous donnent des informations supplémentaires sur la répartition des particules de latex au sein du motif sec. Dans ce mode de détection, le latex apparaît plus foncé que le carbonate de calcium. Nous pouvons remarquer sur le dépôt CL que la couleur de l'anneau est uniforme : la couronne externe est formée d'un mélange homogène de particules de latex et de CaCO_3 . Mais sur le dépôt CLP1-7, une ségrégation est observée : l'extrême bord de la couronne est très foncé, et le bord interne de la couronne est de couleur gris claire. Ceci traduit le fait que les particules de latex sont déposés à l'extrême bord de la goutte tandis que les particules de CaCO_3 sont davantage sur la partie interne du bord. Toutefois, la présence de particules de latex et leur mode de déposition n'influent pas notablement sur la morphologie du dépôt final. Cela peut s'expliquer par la faible taille des particules de latex devant celle des particules de CaCO_3 , et à leur fraction massique 10 fois plus faible que celle des particules de CaCO_3 dans la suspension.

Définition d'un paramètre d'irrégularité

Afin de quantifier les observations précédentes, nous proposons la définition d'un paramètre p dit « paramètre d'irrégularité ». À cette fin, nous utilisons un traitement d'images en niveaux de gris avec le logiciel ImageJ, décrit au paragraphe V.1.3. La Figure V.8 présente un exemple de résultat obtenu par cette méthode. Le paramètre p est calculé comme suit :

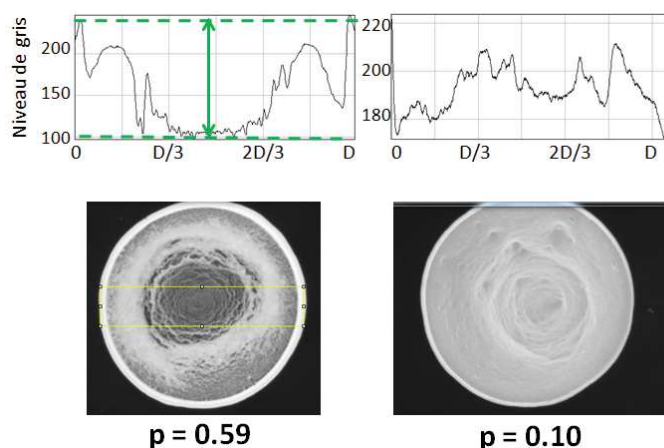


FIGURE V.8 — Exemple de profils en niveaux de gris obtenus suivant une coupe rectangulaire d'images de gouttes séchées observées en réflexion. À gauche : suspension CL ; à droite : CLP1-7. Nous soulignons ici que les échelles verticales diffèrent pour CL et CLP1-7. Le profil du dépôt CLP1-7 est nettement plus régulier que celui du dépôt CL.

$$p = \frac{p_{max} - p_{min}}{p_{max}} \quad (\text{V.1})$$

où p_{max} est le niveau de gris sur la couronne extérieure du dépôt et p_{min} le niveau de gris correspondant au centre du dépôt. p tend vers 0 pour un dépôt parfaitement homogène, et vers 1 pour un anneau de café extrême, pour lequel toutes les particules seraient placées le

V.3. Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

long du périmètre externe, et où on n'aurait plus aucune particule au centre. Dans le cas d'une accumulation de matière vers le centre de la goutte, p peut prendre des valeurs négatives.

Pour les gouttes séchées représentées sur la Figure V.8, les paramètres p calculés valent 0,59 pour la suspension CL et 0,10 pour la suspension CLP1-7. L'incertitude estimée sur l'évaluation de ce paramètre d'irrégularité est de $\pm 0,05$.

Nous utiliserons ce paramètre p pour quantifier les niveaux d'anneaux de café observés dès le paragraphe V.3.3. Nous allons présenter au préalable les profils de gouttes au cours du séchage, qui permettent déjà d'extraire des informations quantitatives de nos observations.

Profils des gouttes au cours du séchage

En effet, nous pouvons comparer le séchage des gouttes de suspensions contenant ou non du polymère en brosse de façon plus quantitative en enregistrant leurs profils au cours du séchage. Cela est fait grâce au tensiomètre Krüss DSA30 avec le protocole décrit dans le paragraphe V.1.5. Les gouttes étudiées sont des gouttes de $20 \mu\text{L}$ de suspensions CL et CLP1-7 diluées telles que $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$; $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$; $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/g}$. La Figure V.9(a) illustre l'allure d'une goutte de suspension vue de côté. Il est raisonnable d'approximer le profil expérimental de la goutte par une calotte sphérique : l'accord avec l'ajustement du logiciel est très bon. Comme décrit dans le paragraphe V.1.5, nous pouvons ainsi extraire le profil de la goutte au cours du temps, comme présenté Figure V.9(b). L'angle de contact et le volume de

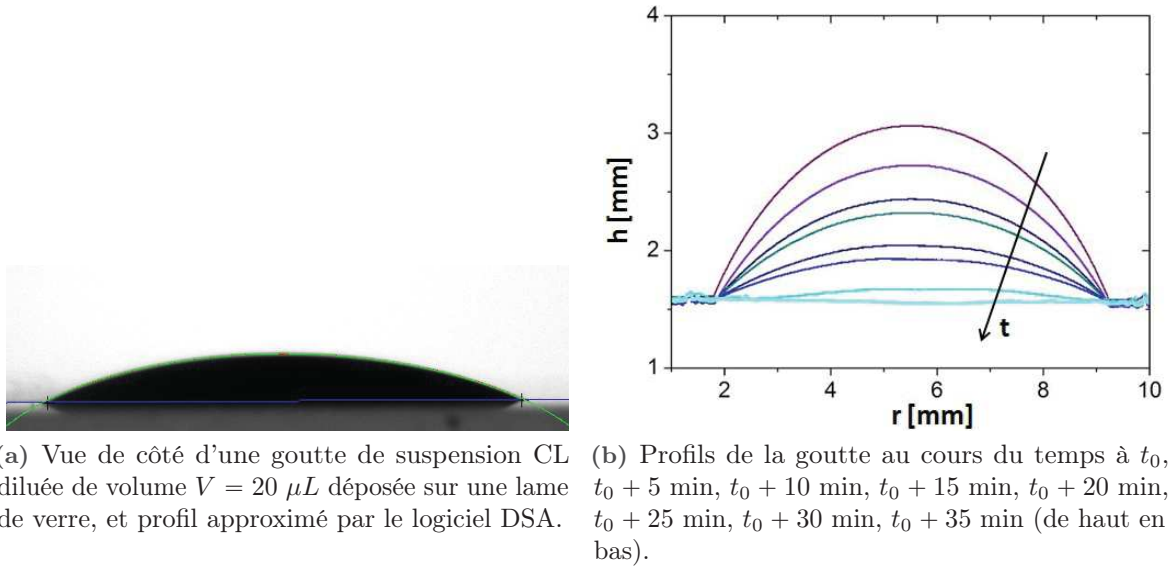


FIGURE V.9

la goutte sont directement obtenus via l'équation du profil, pour chaque temps t . Le diamètre et la hauteur de la goutte sont ensuite calculés comme indiqué au paragraphe V.1.5. La Figure V.10 présente les résultats obtenus pour les suspensions CL et CLP1-7. La première remarque est qu'aucune différence significative n'est observée entre les suspensions CL et CLP1-7. La présence de polymère P1-7 dans la suspension n'induit aucune modification de la géométrie de

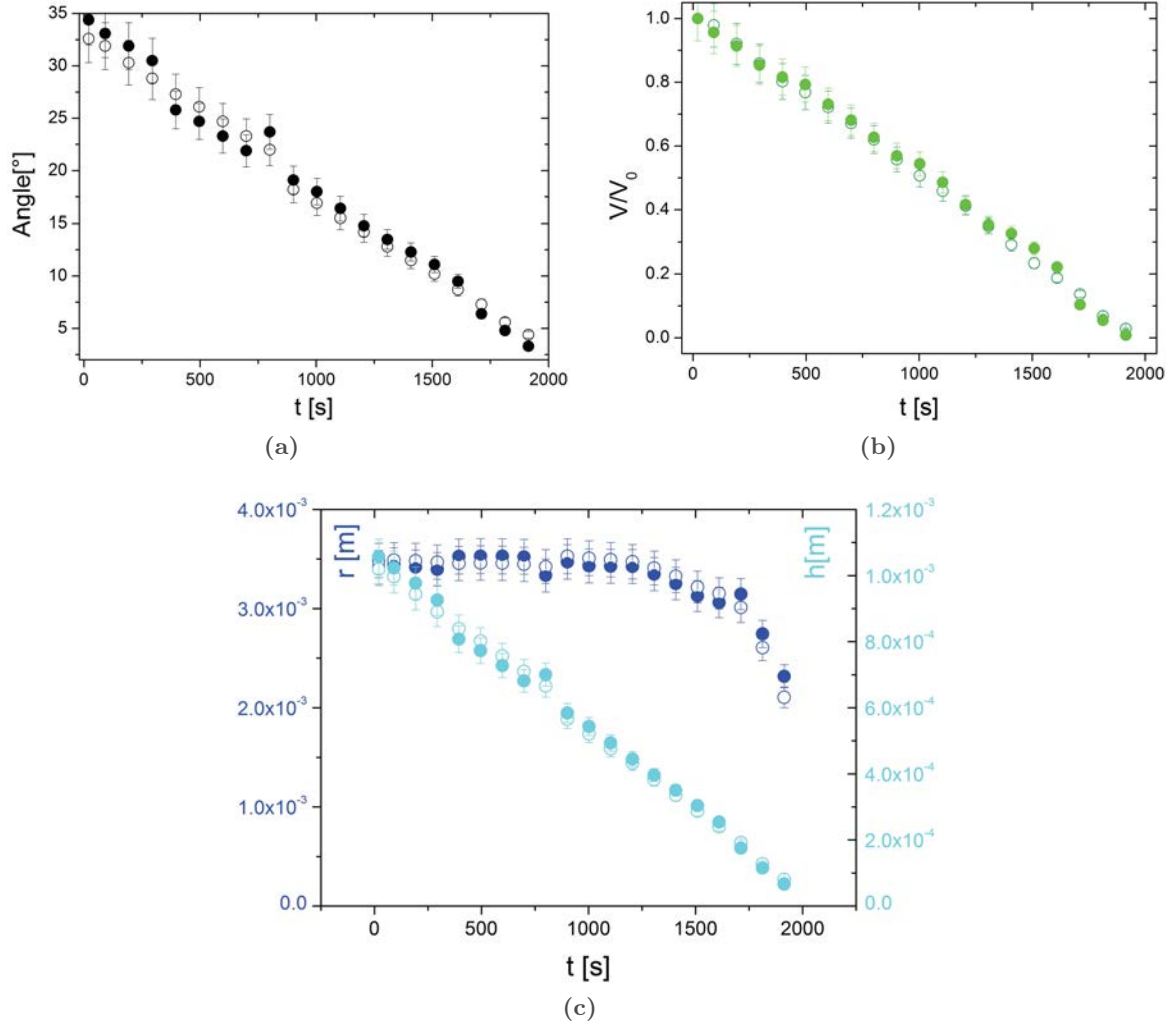


FIGURE V.10 — Angle de contact (a), volume normalisé (b), rayon et hauteur (c) de gouttes de suspensions CL (symboles évidés) et CLP1-7 (symboles pleins) en fonction du temps.

la goutte au cours du séchage.

De plus, ces expériences nous permettent de calculer le taux d'évaporation moyen dans les gouttes. Ceci est fait en effectuant une régression linéaire sur les données de $V = f(t)$ et en extrayant la pente associée. Les points expérimentaux obtenus pour CL et CLP1-7 étant superposables, *le polymère P1-7 n'induit pas de modification du taux d'évaporation moyen dans les gouttes*. Les suspensions avec ou sans polymère P1-7 ont donc le même taux d'évaporation moyen $-\dot{m} = 10 \pm 0,5 \mu\text{g/s}$. Pour confirmer cette valeur, nous avons effectué des mesures de masse d'eau perdue au cours du séchage des gouttes, décrites précédemment (voir V.1.2). Avec les mêmes conditions initiales de volume et de concentration, nous trouvons par cette méthode $-\dot{m} = 7,9 \pm 0,8 \mu\text{g/s}$ pour les suspensions CL et CLP1-7. Les deux valeurs trouvées sont donc en bon accord.

Enfin, décrivons l'évolution des différents paramètres au cours du séchage des gouttes. En

V.3. Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

présence comme en l'absence de polymère P1-7, l'angle de contact, le volume et la hauteur de la goutte décroissent de façon quasi-linéaire au cours du temps. En revanche, le rayon des gouttes est constant jusqu'à des temps avancés du séchage (voir Figure V.10(c)). Ces observations sont en accord avec les différentes phases de séchage de gouttes décrites dans la littérature [73, 90]. Le rayon décroît très faiblement tout au long du séchage, et ne chute véritablement qu'en fin de processus, durant une phase finale de séchage qui est extrêmement rapide dans notre cas. La ligne triple ne se décroche donc que durant la phase finale du séchage. Nous avons ici une *démonstration expérimentale du piégeage de la ligne triple tout au long du séchage, pour les suspensions contenant ou non du polymère en brosse P1-7.*

Nous pouvons conclure plus précisément à un *auto-piégeage* de la ligne de contact dans nos expériences. En effet, plusieurs préparations des lames de verre ont été testées avant le dépôt des gouttes : lavage à l'éthanol ou non, nettoyage au papier optique ou plus ordinaire, par exemple. Pour une suspension donnée, nous avons toujours obtenu le même motif quel que soit le mode de nettoyage de la lame employé. Cette observation nous prouve que la ligne de contact est auto-piégée principalement par les particules de carbonate de calcium qui affluent à la ligne triple aux premiers instants du séchage du fait du flux capillaire.

V.3.3 Rôle des paramètres physiques

Avant de nous concentrer sur le rôle des polymères en brosse P1-7 dans la suppression des défauts de séchage dans la section V.4, nous allons tout d'abord étudier l'effet de certains paramètres physiques sur le motif sec obtenu. Ils relèvent principalement de la composition de la suspension : mode d'incorporation du polymère, concentration massique en particules solides, polydispersité. Nous commenterons également l'influence de l'angle de contact initial de la goutte sur le séchage.

Mode d'incorporation du polymère dans les suspensions

Une différence d'efficacité dans l'inhibition du motif anneau de café est notable suivant que le polymère en brosse est incorporé directement dans la suspension concentrée ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-1}$ g/g) lors de sa préparation, ou après dilution de la suspension ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-1}$ g/g par exemple). En effet, l'inhibition est moins efficace si l'ajout du polymère se fait dans la suspension préalablement diluée. En outre, lors de l'incorporation du polymère en suspension concentrée, l'agitation mécanique de la suspension conduit à une inhibition de l'effet anneau de café plus efficace. Ces observations ont été quantifiées par l'estimation des paramètres d'irrégularité p des dépôts secs correspondants.

Ces remarques sont à considérer en parallèle de celles du Chapitre II (paragraphe II.2.4), dans lequel nous soulignons que l'interaction polymère en brosse - particule CaCO_3 est réduite si l'incorporation du polymère a lieu dans une suspension préalablement diluée.

Concentration en particules solides

Nous souhaitons vérifier si la concentration absolue de particules solides dans la suspension a un impact sur les motifs secs obtenus à partir de CL et CLP1-7. Pour cela, des tests de

Chapitre V. Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

séchage de gouttes de $20\ \mu\text{L}$ ont été effectués à différentes concentrations en particules CaCO_3 , en maintenant constants les rapports $\frac{c_c}{c_L} = 10$ et $\frac{c_c}{c_{P1-7}} = 250$. Concrètement, nous avons réalisé des dilutions des suspensions de couchage à des concentrations massiques en CaCO_3 de $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}\ \text{g/g}$; $1,3 \cdot 10^{-3}\ \text{g/g}$; $6,5 \cdot 10^{-4}\ \text{g/g}$. Les résultats sont présentés sur la Figure V.11. Quelle que soit la valeur de la concentration en particules solides, nous observons

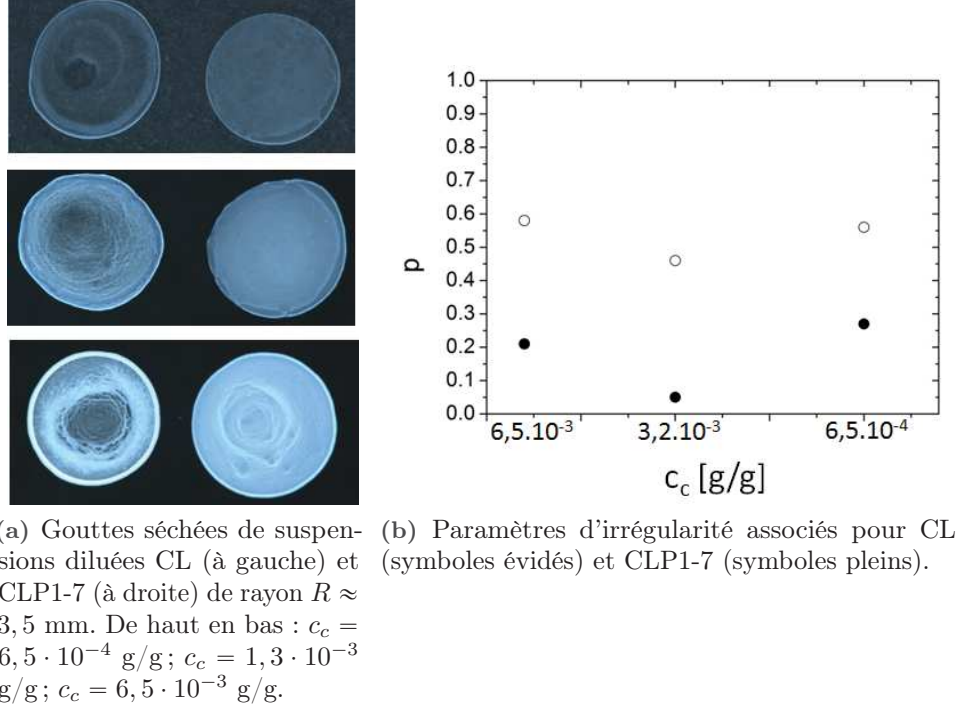


FIGURE V.11 – Effet de la concentration en particules solides dans la suspension sur le motif sec obtenu.

un motif anneau de café suite au séchage de la suspension CL, et un dépôt homogène suite au séchage de la suspension CLP1-7. Ceci est confirmé par les valeurs des paramètres p , notamment plus faibles en présence de polymère en brosse P1-7. p est constant quelle que soit la concentration absolue en particules solides : $p \approx 0,5$ pour les suspensions ne contenant pas de polymère en brosse et $p \approx 0,2$ pour les suspensions contenant le polymère P1-7. La concentration de particules solides n'affecte donc pas le motif sec obtenu, en présence ou en l'absence de polymère en brosse dans la suspension.

Sédimentation des suspensions

Du fait du caractère polydisperse des particules de carbonate de calcium, les suspensions peuvent contenir de très grosses particules de taille supérieure au micron. Ces objets sont susceptibles de sédimenter et d'influer sur le motif obtenu dans les expériences de séchage. Pour tester la sédimentation éventuelle, des suspensions CL et CLP1-7 diluées ($c_c = 1,3 \cdot 10^{-2}\ \text{g/g}$; $c_L = 1,3 \cdot 10^{-3}\ \text{g/g}$; $\frac{c_c}{c_{P1-7}} = 250$) ont été préparées et agitées au temps t_0 . Ces suspensions sont ensuite laissées au repos. Des dépôts de gouttes de volume $20\ \mu\text{L}$ ont été réalisés à différents temps t_0 , $t_0 + 1h$, $t_0 + 2h$, jusqu'à $t_0 + 7h$. Les motifs secs obtenus sont toujours identiques au

V.3. Suppression de l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium par l'ajout de polymères en brosse

cours du temps : l'anneau de café est retrouvé pour CL et le dépôt homogène pour CLP1-7. Les paramètres d'irrégularité correspondants sont $p(\text{CL}) \approx 0,40$ et $p(\text{CLP1-7}) \approx 0,25$, constants au cours du temps.

Il est probable que les plus grosses particules sédimentent très rapidement après t_0 , et que la majorité des particules restant en suspension correspondent au rayon hydrodynamique moyen $R_H \approx 300 \text{ nm}$ mesuré en diffusion de lumière. Lors du prélèvement de $20 \mu\text{L}$ de suspension à la micropipette, les plus grosses particules tapissent déjà le fond du pot et sont exclues de l'échantillon prélevé pour le test de séchage de goutte.

Ainsi, nous avons vérifié que *la sédimentation éventuelle des particules de carbonate de calcium n'influe pas sur la formation ou la suppression du motif anneau de café.*

Piégeage de la ligne triple par la nature chimique du substrat

En regard des travaux de la littérature, il est intéressant d'observer l'influence de l'angle de contact initial de la goutte sur le motif sec obtenu. Des expériences de séchage de gouttes ont été réalisées sur des lames à puits, permettant d'imposer un diamètre initial aux gouttes déposées. Ces lames sont composées d'un fond en PTFE, hydrophobe, dans lequel sont découpés des puits en verre, qui sont hydrophiles. Lorsqu'une goutte aqueuse est déposée dans un des puits, sur le verre, la goutte reste confinée dans le puits, sans déborder sur le PTFE adjacent. Ceci permet, le rayon $R = 2 \text{ mm}$ étant imposé, de faire varier le volume V des gouttes et donc leur angle de contact initial, tout en gardant le même substrat verre. Nous parlerons donc ici d'angle de « piégeage » θ_c . Il est donné par la relation implicite suivante dans l'approximation d'un profil sphérique, d'après les équations données plus haut V.1.5 :

$$V = \frac{\pi}{3} \left(\frac{R}{\sin(\theta)} \right)^3 (1 - \cos(\theta))^2 (2 + \cos(\theta)) \quad (\text{V.2})$$

Nous avons mené une étude pour des volumes V de goutte de 5 à $20 \mu\text{L}$, tout en maintenant constant le nombre de particules dans l'état sec. Les rapports $\frac{c_c}{c_L} = 10$ et $\frac{c_c}{c_{\text{P1-7}}} = 250$ sont maintenus constants également.

Les résultats sont représentés Figure V.12. *Dans les suspensions CL, l'augmentation de l'angle de piégeage conduit à une diminution progressive puis à une suppression de l'anneau de café.* En effet, plus l'angle de contact est grand, moins la divergence du taux d'évaporation est forte et plus le flux capillaire est faible. En considérant les expressions du taux d'évaporation reportées dans le Chapitre IV [68], nous comprenons que si $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ alors $\lambda(\theta) \rightarrow 0$ et $J(r, \theta) \rightarrow \frac{D_{\text{vap}} \rho_{\text{vap}} (1-H)}{R}$. Si l'angle de contact s'approche de 90° , le taux d'évaporation devient constant. Il ne présente plus de divergence au bord, contenue dans le terme en $(1 - (r/R)^2)^{-\lambda}$ qui a disparu. Alors le flux capillaire devient négligeable et le dépôt formé est homogène.

Pour les suspensions CLP1-7, les dépôts sont homogènes même à faible angle de piégeage (Figure V.12) ; ceci rejoint nos observations sur lames de verre simples, où l'angle de contact initial vaut 35° environ. Toutefois, notons que *lorsque l'angle de piégeage augmente, une accumulation de matière est visible vers le centre des gouttes CLP1-7.* Ces observations confirment le rôle fonctionnel du polymère en brosse P1-7 dans les suspensions de carbonate

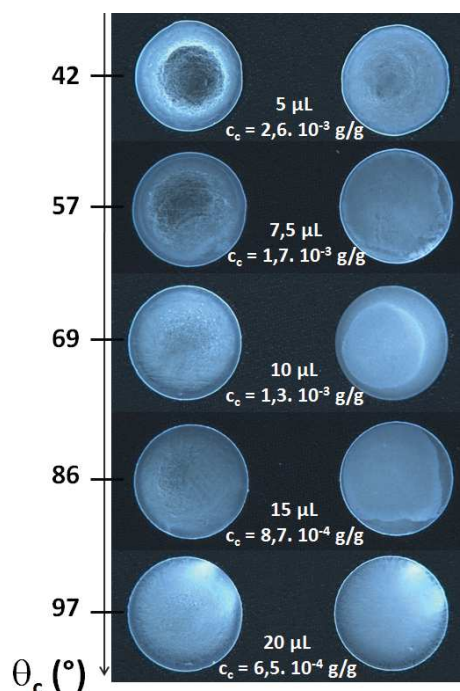


FIGURE V.12 – Gouttes séchées de suspensions CL (à gauche) et CLP1-7 (à droite) sur lames à puits. Le rayon de ces puits est $R = 2$ mm. Les valeurs de l'angle de contact indiquées sont calculées à partir des paramètres géométriques de la goutte R et V .

de calcium.

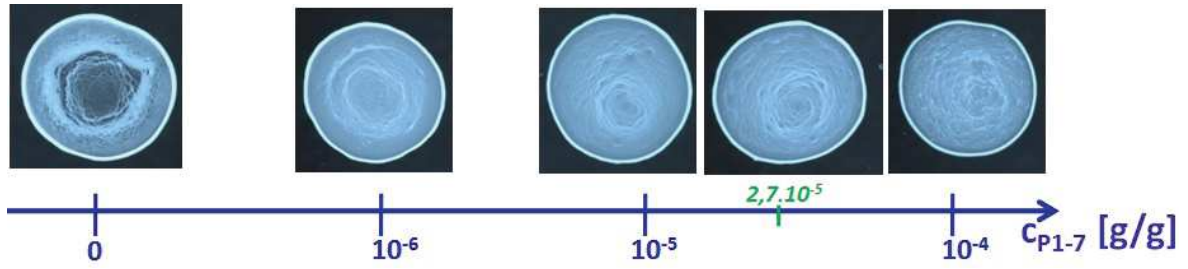
V.4 Rôle du polymère en brosse

À présent, nous allons étudier l'influence de paramètres spécifiques au polymère en brosse sur le motif sec obtenu après séchage des gouttes : la concentration en polymère, la masse molaire du polymère, et son architecture.

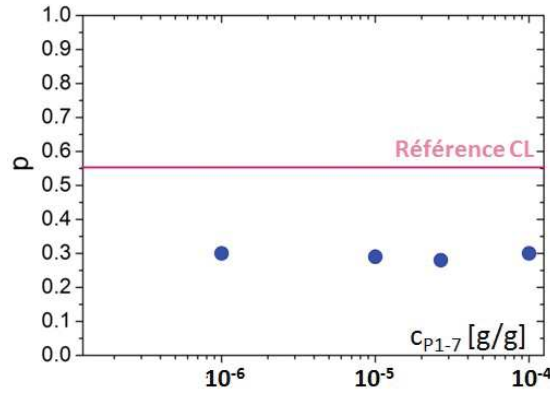
V.4.1 Effet de la concentration

Le test de séchage de goutte est effectué pour différentes concentrations de polymère P1-7 introduit dans des suspensions CL diluées telles que $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g et $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g. Le volume des gouttes est 20 μL . Les résultats sont présentés sur la Figure V.13. *Pour toutes les concentrations en polymère P1-7 testées, l'inhibition du motif anneau de café est effective, même aux plus faibles concentrations ($c_{P1-7} = 10^{-6}$ g/g).* Ceci est confirmé par les valeurs des paramètres d'irrégularité, sur la Figure V.13(b) : $p \approx 0,3$ quelle que soit la concentration en P1-7 ajouté.

A titre de comparaison, les valeurs typiques de concentrations en additifs tensioactifs - destinés à l'inhibition de l'effet anneau de café - trouvées dans la littérature sont de l'ordre de $c = 5 \cdot 10^{-3}$ g/g. La valeur la plus faible trouvée est $5 \cdot 10^{-4}$ g/g, obtenue en utilisant



(a) Gouttes séchées de suspensions CL contenant du polymère P1-7, de masse molaire $7 \cdot 10^6$ g/mol, à différentes concentrations. $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g est la concentration couramment utilisée en application pour le couchage du papier. $R \approx 3,5$ mm.



(b) Paramètres d'irrégularité associés.

FIGURE V.13 – Effet de la concentration en polymère en brosse sur le motif anneau de café.

du SDS comme tensioactif ajouté, avec des concentrations en nanoparticules comparables à nos expériences [97, 109]. La quantité de polymère P1-7 nécessaire pour obtenir un dépôt homogène est donc beaucoup plus faible. En raisonnant en concentration molaire, cet effet est encore plus marquant : un ajout de $5 \cdot 10^{-4}$ g/g de SDS de masse molaire $M_w = 288$ g/mol correspond à une concentration molaire de $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L. De même, dans nos expériences réalisées dans le paragraphe V.2.2, l'inhibition partielle de l'anneau de café est obtenue avec un ajout de Triton X-100 à $c_{Trit} = 3 \cdot 10^{-4}$ g/g = $4,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L, la masse molaire du Triton X-100 valant $M_w = 625$ g/mol. Dans le cas des polymères en brosse, la concentration minimale efficace pour inhiber l'anneau de café par ajout de polymère P1-7 est $c_{P1-7} = 10^{-6}$ g/g, soit $1,4 \cdot 10^{-10}$ mol/L. Ainsi, il suffit d'une quantité extrêmement faible de polymère en brosse ajoutée pour obtenir une texture sèche très homogène. Par rapport aux techniques classiques, la technique d'inhibition de l'anneau de café par le polymère P1-7 évite l'ajout d'additifs à des concentrations importantes. Cette information est intéressante d'un point de vue fondamental mais aussi de façon plus pratique pour l'application industrielle de ce travail de thèse.

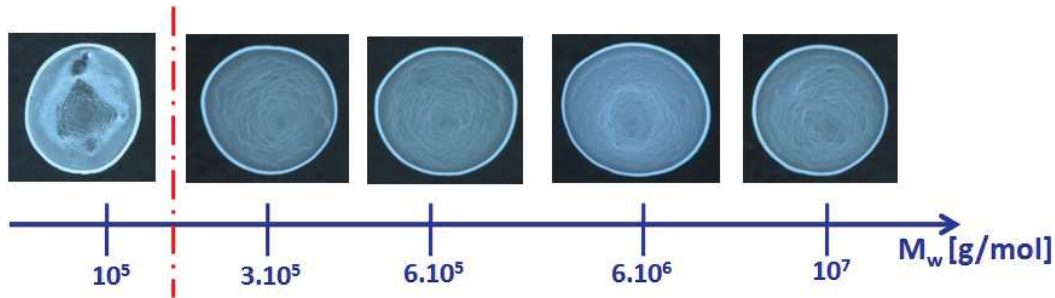
V.4.2 Effet de la masse molaire

Quel est l'impact de la masse molaire du polymère en brosse sur l'aspect du dépôt ? Cette question est également intéressante du point de vue industriel, car elle est liée au mode opératoire de synthèse des polymères en brosse, et du point de vue fondamental, pour la

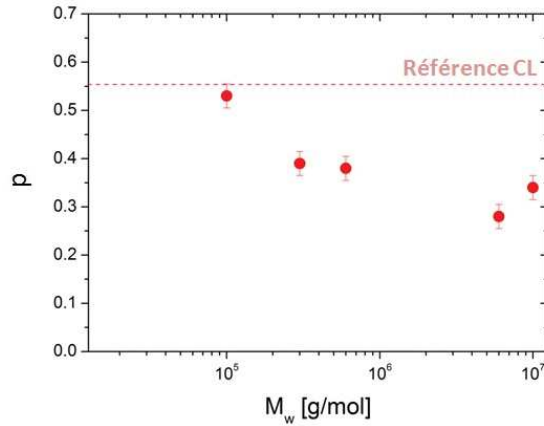
Chapitre V. Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

compréhension des phénomènes mis en jeu.

Le polymère P1-7 est de masse molaire $M_w = 7 \cdot 10^6$ g/mol. En utilisant d'autres polymères de la famille P1, de même nature chimique que le P1-7 mais de masses molaires différentes, nous pouvons étudier l'effet de ce paramètre sur le motif sec. Nous ajoutons à des suspensions CL diluées ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g; $c_c = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g) une concentration donnée de polymère en brosse $c_{P1} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g. Les polymères utilisés sont les P1-0.1, P1-0.3, P1-0.6, P1-7 et P1-10. La gamme de masses molaires correspondante est 10^5 à 10^7 g/mol. Les résultats de cette série d'expériences sont présentés Figure V.14(a).



(a) Gouttes séchées de suspensions CL contenant des polymères en brosse P1 de différentes masses molaires, à $c_{P1} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g fixée. $R \approx 3,5$ mm.



(b) Paramètres d'irrégularité associés.

FIGURE V.14 – Effet de la masse molaire du polymère en brosse sur le motif anneau de café.

L'inhibition de l'effet anneau de café par le polymère en brosse est obtenue à condition que la masse molaire du polymère P1 soit suffisamment élevée : $M_w \geq 3 \cdot 10^5$ g/mol. En effet, seule la suspension CLP1-0.1, contenant le polymère P1-0.1 de masse molaire la plus faible $M_w = 1 \cdot 10^5$ g/mol, montre un motif sec de type anneau de café. La quantification de cet effet par le paramètre d'irrégularité confirme ces observations (voir Figure V.14(b)) : au-delà de $M_w \geq 3 \cdot 10^5$ g/mol, p est significativement plus bas que pour une suspension CL. p diminue lorsque la masse molaire M_w augmente, jusqu'à atteindre une valeur constante $p \approx 0,3$ pour les plus hautes masses molaires. Il existe donc une masse molaire en-dessous de laquelle la suppression de l'anneau de café par le polymère en brosse n'est plus effective.

V.4.3 Importance de l'architecture

Une autre question est de déterminer si l'architecture originale des polymères P1 joue un rôle particulier dans l'inhibition des défauts de séchage.

Comparaison à un polymère linéaire de nature chimique proche et de grande masse molaire

Afin de tester le rôle de l'architecture en brosse du polymère P1-7, nous avons voulu effectuer des tests de séchage en incorporant aux suspensions de couchage un polymère linéaire « équivalent » au polymère en brosse P1-7. À cet effet nous avons choisi un polymère linéaire polyoxyéthylène (PEO) de nature chimique proche de celles des chaînes pendantes PEM¹ et de haute masse molaire $M_w = 4 \cdot 10^6$ g/mol, proche de celle du polymère P1-7. La Figure V.15 présente le résultat de l'incorporation du PEO à $c_{PEO} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g dans une suspension CL diluée contenant $c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g de particules de carbonate de calcium et $c_L = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g de particules de latex. La goutte a un volume initial $V = 20 \mu\text{L}$. À la même concentration, l'ajout de polymère P1-7 conduit à une suppression totale de l'anneau de café (voir Figure V.13). Ici, le motif sec obtenu est un anneau de café. Ainsi, à cette concentration, ce polymère

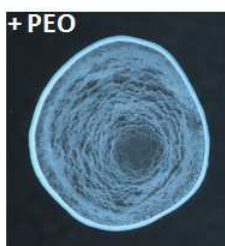


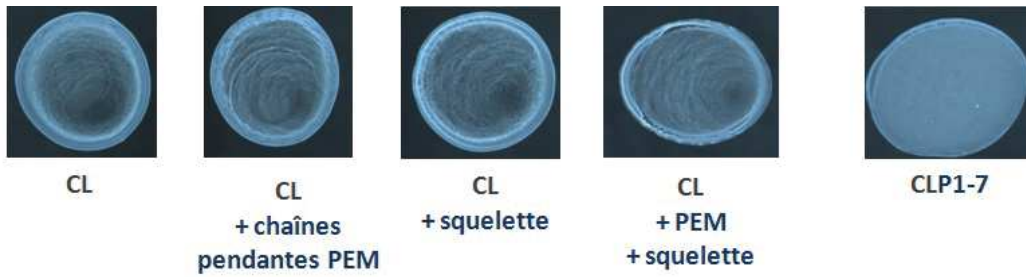
FIGURE V.15 – Goutte séchée de suspension de couchage contenant du PEO à $c_{PEO} = 2,7 \cdot 10^{-5}$ g/g. $R \approx 3,5$ mm.

PEO linéaire de haute masse molaire n'est pas capable de supprimer l'effet anneau de café dans les suspensions CL. *L'architecture en brosse du polymère P1-7 semble déterminante dans l'inhibition des défauts de séchage.*

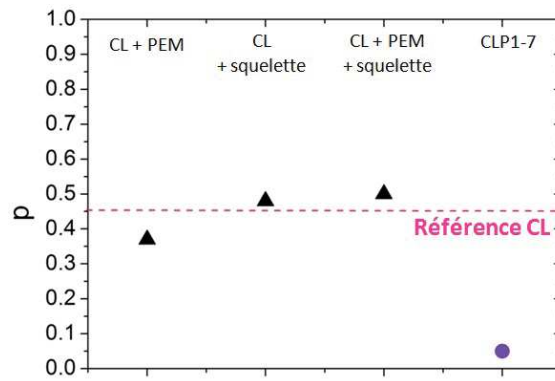
Expérience de défragmentation

Nous avons imaginé une autre expérience dite de « défragmentation » du polymère en brosse P1-7 pour confirmer ce résultat. À une suspension CL diluée telle que $c_c = 1,3 \cdot 10^{-3}$ g/g et $c_L = 1,3 \cdot 10^{-4}$ g/g sont ajoutées seulement les chaînes pendantes du polymère P1, c'est-à-dire les macromonomères PEM. À une suspension CL identique est ajouté seulement le squelette de P1-7, un copolymère linéaire d'acide acrylique et méthacrylique de même degré de polymérisation que le P1-7. À une dernière suspension CL sont ajoutés le PEM et le squelette de P1-7, non-assemblés. La Figure V.16(a) présente les résultats de séchage des gouttes de ces suspensions, de volume $20 \mu\text{L}$.

1. Notons que le polymère P0-6, dont les chaînes pendantes sont des effectivement des PEO, permet d'inhiber efficacement le motif anneau de café dans les mêmes suspensions CL à $c_{P0-6} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g.



(a) Gouttes séchées de suspensions CL contenant différents composants des polymères en brosse P1-7 à une concentration équivalente de $c_{P1-7} = 5,4 \cdot 10^{-6}$ g/g. $R \approx 3,5$ mm.



(b) Paramètres d'irrégularité associés.

FIGURE V.16

Les résultats sont très clairs : ni les chaînes pendantes seules, ni le squelette seul, ni les deux non-associés ne permettent l'obtention d'un dépôt homogène quand ils sont ajoutés à la suspension CL. Les dépôts obtenus sont similaires à celui de la suspension CL : ce sont des anneaux de café. L'inhibition du motif anneau de café n'est obtenue qu'avec l'ajout du polymère en brosse P1-7 entier à la suspension. Ces observations sont confirmées par les paramètres d'irrégularité p (Figure V.26) : seule la suspension CLP1-7 a un paramètre d'irrégularité significativement différent de celui de CL. *L'inhibition de l'anneau de café est donc spécifique du polymère en brosse P1-7 et liée à son architecture.*

V.4.4 Influence de la nature des particules

Nous pouvons nous questionner sur le caractère spécifique de l'action des polymères en brosse P1-7 vis-à-vis de la nature des particules en suspension dans la goutte. Il est intéressant fondamentalement et industriellement de savoir si leur rôle fonctionnel peut être transposé à d'autres suspensions colloïdales. Bien que les polymères en brosse étudiés aient été développés dans le but de leur utilisation dans les suspensions de carbonate de calcium exclusivement, nous allons dans ce paragraphe faire des tentatives d'élargissement de leur champ d'action initial. A cet effet nous allons tester leur action dans des suspensions minérales de talc, de kaolin et de dioxyde de titane que nous avons déjà utilisées au Chapitre III (voir paragraphe III.3.7).

Kaolin

En premier lieu, des suspensions de kaolin notées K de concentration $c_k = 6,1 \cdot 10^{-3}$ g/g ont été préparées. Les suspensions KP1-7 contiennent du polymère P1-7 à $c_{P1-7} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ g/g. Nous rappelons que la plus grande dimension des particules de kaolin est de 400 nm environ. Des gouttes de 20 μL de K et KP1-7 sont déposées sur des lames de verre. Les résultats sont présentés sur la Figure V.17. L'observation des gouttes en réflexion montre que les polymères

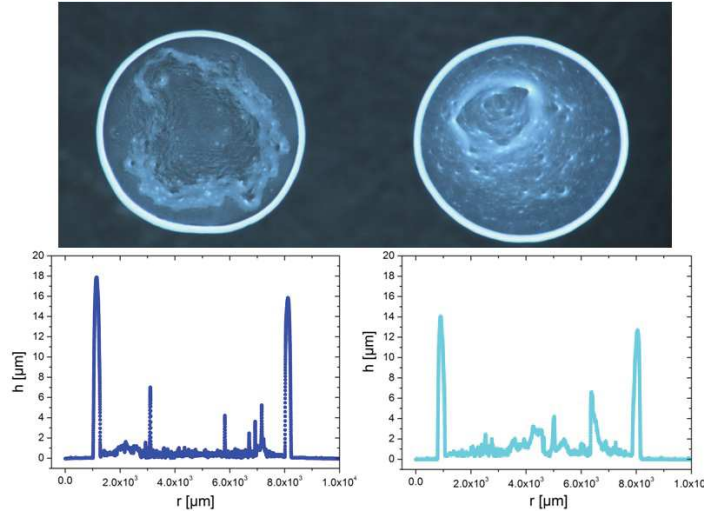


FIGURE V.17 – Haut : gouttes séchées de suspensions de kaolin K (gauche) et KP1-7 (droite) de rayon $R \approx 3,5$ mm. Bas : profils en coupe correspondants.

P1-7 induisent une très faible inhibition de l'effet anneau de café. L'interprétation de ces images en terme de paramètre d'irrégularité est compliquée car les plaquettes de kaolin réfléchissent la lumière. Nous trouvons toutefois un abaissement du paramètre p lié à la présence de polymère en brosse : $p(K) = 0,58$ et $p(KP1-7) = 0,37$, ce qui confirme la diminution de l'effet anneau de café. Les profils d'épaisseur obtenus en profilométrie mécanique montrent également une réduction de la hauteur de la couronne extérieure dans les suspensions contenant du polymère en brosse P1-7. Pour la suspension K, cette hauteur vaut environ 17 μm ; pour la suspension KP1-7, elle vaut environ 13,5 μm . La présence de polymère en brosse dans la suspension de kaolin améliore donc son aspect final.

Talc

Intéressons-nous à présent aux suspensions de particules de talc, de taille 1 μm environ. Les suspensions de talc sont notées Ta et sont concentrées à $c_{Ta} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ g/g. Le polymère P1-7 est rajouté dans les suspensions TaP1-7 à la concentration $c_{P1-7} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ g/g. Des gouttes de 20 μL de Ta et TaP1-7 sont déposées sur des lames de verre. Les résultats sont présentés sur la Figure V.18. Les images des gouttes séchées en réflexion montrent que les polymères en brosse réduisent l'effet anneau de café dans ces suspensions de talc : la zone déplétée en particules au centre de la goutte de gauche (suspension Ta) est réduite sur la goutte de droite (TaP1-7). La profilométrie mécanique révèle aussi une faible diminution de

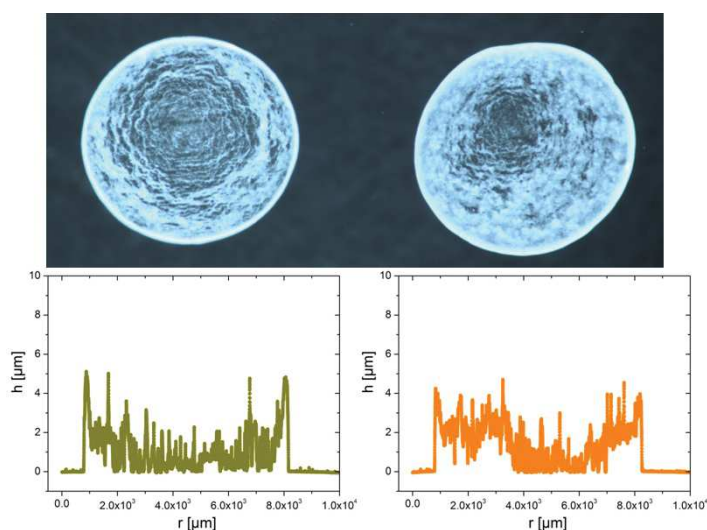


FIGURE V.18 – Haut : gouttes séchées de suspensions de talc Ta (gauche) et TaP1-7 (droite) de rayon $R \approx 3,5$ mm. Bas : profils en coupe correspondants.

l'épaisseur de l'anneau externe : il passe de $5 \mu\text{m}$ pour la suspension Ta à $4 \mu\text{m}$ environ pour la suspension TaP1-7. Les polymères en brosse contribuent ici encore à l'obtention d'un dépôt final plus homogène.

Dioxyde de titane

Passons au cas des suspensions de dioxyde de titane. Nous rappelons que leur rayon est d'environ 150 nm . Ces suspensions sont notées Ti et sont concentrées à $c_{\text{TiO}_2} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$. Des suspensions TiP1-7 sont préparées avec différentes concentrations de polymère P1-7 ajouté. La Figure V.19 présente les résultats des tests de séchage de ces suspensions effectués avec des gouttes de volume $20 \mu\text{L}$ sur des lames de verre. Les polymères P1-7 provoquent

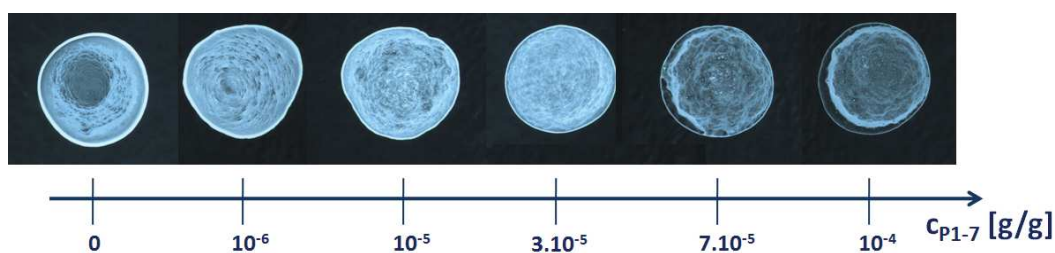


FIGURE V.19 – Gouttes séchées de suspensions de dioxyde de titane, Ti et TiP1-7, contenant des polymères P1-7 à différentes concentrations. $R \approx 3,5$ mm.

une inhibition du motif anneau de café extrêmement puissante, et ce même à très faible concentration ($c_{\text{P1-7}} = 10^{-6} \text{ g/g}$), tout comme dans les suspensions de couchage à base de carbonate de calcium. Aux plus hautes concentrations en polymère P1-7, l'effet est poussé jusqu'à observer une accumulation de particules au centre (anneau de café « inverse »).

Pour mieux caractériser cet effet, la profilométrie mécanique des gouttes séchées des suspensions Ti et TiP1-7 avec $c_{P1-7} = 3 \cdot 10^{-5}$ g/g est effectuée. Les profils d'épaisseur expérimentaux sont représentés sur la Figure V.20. La suppression de l'anneau de café est

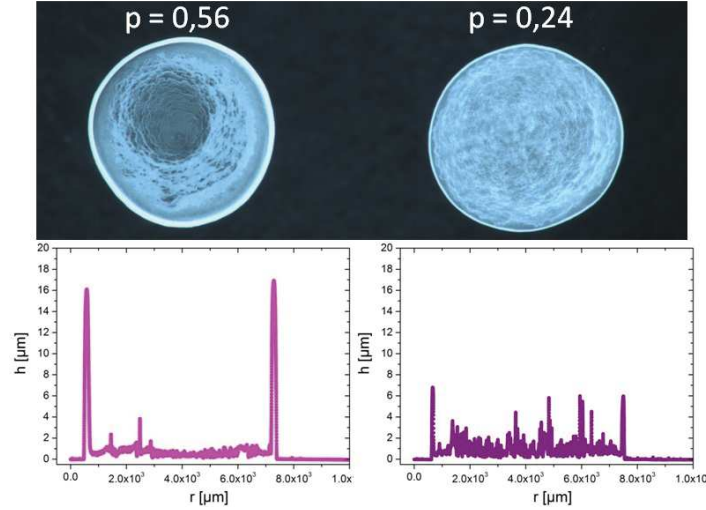


FIGURE V.20 — Haut : gouttes séchées de suspensions Ti (gauche) et TiP1-7 (droite : $c_{P1-7} = 3 \cdot 10^{-5}$ g/g). $R \approx 3,5$ mm. Bas : profils en coupe correspondants.

confirmée de façon extrêmement claire, à la fois par les paramètres p et les profils. La suspension Ti présente des pics au niveau de l'anneau externe, très fins et de hauteur 17 nm environ. En dehors de cet anneau l'épaisseur du dépôt est très faible, inférieure à 1 μm dans la région centrale. Dans la suspension TiP1-7, les pics du bord ont une hauteur très réduite, d'environ 6 nm. Le reste du dépôt présente une épaisseur assez irrégulière, avec des fluctuations de 1 à 4 μm , mais constitue un ensemble de hauteur comparable. Ces expériences nous prouvent que *le concept d'inhibition de l'anneau de café par les polymères en brosse P1-7 peut être étendu à d'autres suspensions colloïdales comme les suspensions de dioxyde de titane*. Ceci ouvre des perspectives d'applications des polymères en brosse dans le domaine des peintures.

Dans une moindre mesure, les polymères en brosse améliorent également l'aspect des dépôts de kaolin et de talc en terme d'homogénéité. Cette efficacité réduite des polymères P1-7 dans ces systèmes peut être liée à la structure « en feuillets » de ces pigments lamellaires, déjà invoquée au Chapitre III (paragraphe III.3.7).

V.5 Mécanisme d'inhibition de l'effet anneau de café par les polymères en brosse

Dans la section précédente, nous avons mis en évidence l'effet anneau de café lors du séchage de gouttes de suspensions colloïdales de carbonate de calcium. Nous avons montré par plusieurs techniques expérimentales que cet anneau de café peut être supprimé par l'ajout de polymères en brosse P1-7 dans les suspensions, même à très faible concentration. Nous avons étudié l'influence de différents paramètres physiques et physicochimiques du système sur la

suppression de l'anneau de café. Dans cette section, nous allons aller plus loin et tenter de comprendre le mécanisme d'inhibition de l'effet anneau de café par les polymères en brosse dans les suspensions. Pour cela nous allons utiliser des techniques de visualisation des écoulements hydrodynamiques à l'intérieur des gouttes.

V.5.1 Visualisation des écoulements hydrodynamiques lors du séchage en l'absence de polymère en brosse : flux capillaire

Nous traitons d'abord le cas le plus simple des suspensions CL diluées ne contenant pas de polymère en brosse ($c_c \approx 5,8 \cdot 10^{-4}$ g/g ; $c_L \approx 5,8 \cdot 10^{-5}$ g/g). La première expérience consiste à visualiser par microscopie à fluorescence le mouvement de traceurs fluorescents introduits dans les suspensions CL, comme décrit dans le paragraphe V.1.6. Le résultat obtenu est présenté Figure V.21. Ces images résultent de la superposition de toutes les images prises dans un plan (à z fixé) de la goutte au cours du séchage : nous visualisons aussi les trajectoires des traceurs. Sur la Figure V.21(a), la focalisation est effectuée sur le plan inférieur de la goutte à $z = 0$; et sur la Figure V.21(b), dans un plan supérieur à $z = 70 \mu\text{m}$. *Les trajectoires observées sont parfaitement radiales ; elles matérialisent le flux capillaire créé par l'évaporation qui transporte les particules en suspension du centre vers les bords de la goutte.* Elles sont particulièrement visibles dans le plan inférieur sur la Figure V.21(a). En effectuant

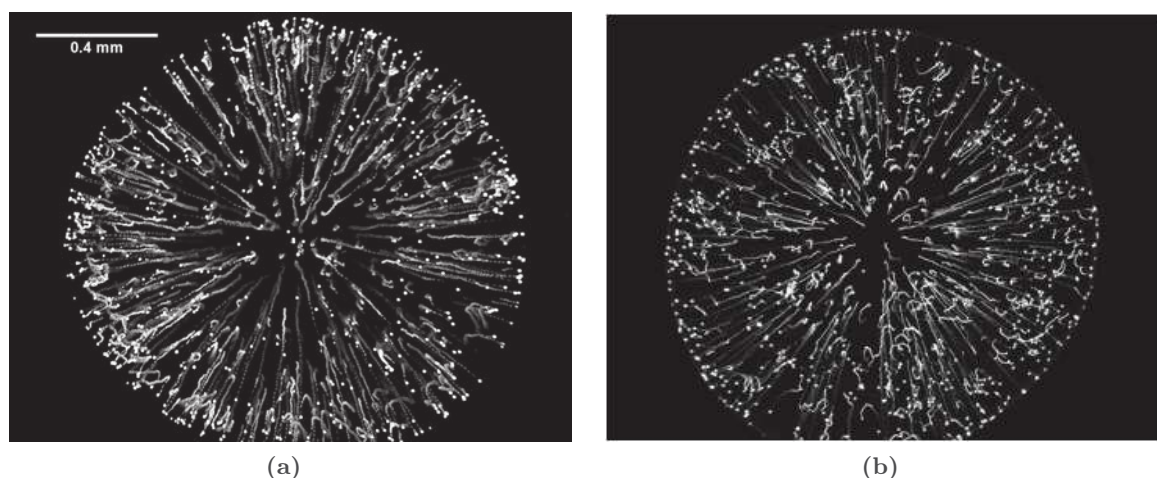


FIGURE V.21 — Superposition d'images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d'une goutte de suspension CL ($V = 0,2 \mu\text{L}$, objectif 5x) (a) dans le plan inférieur ($z = 0$) et (b) dans un plan supérieur ($z = 70 \mu\text{m}$).

les superpositions d'images par groupes de 25, nous pouvons découper temporellement le séchage de la goutte de suspension CL ; cela est montré dans l'Annexe C (Figure C.1(b)). Nous visualisons l'établissement progressif du flux capillaire et la formation de l'anneau de café par appauvrissement de la zone centrale.

Nous confirmons ces observations par l'expérience de tomographie à fluorescence que nous avons mise en place au laboratoire. Cette fois, la goutte est observée de côté. De nouveau,

nous observons les mouvements de traceurs fluorescents incorporés à la suspension CL, mais cette fois ceux-ci sont localisés dans une fine tranche verticale passant au voisinage de l'apex de la goutte. La Figure V.22 montre un exemple typique de résultat obtenu en superposant 50 images prises à 1 seconde d'intervalle. Nous distinguons des trajectoires dirigées vers la ligne

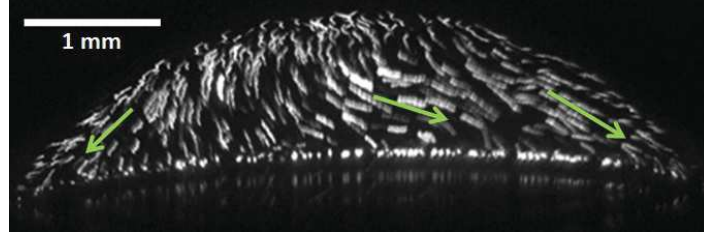


FIGURE V.22 – Superposition d'images de nappe laser obtenues lors du séchage d'une goutte de suspension CL. $V = 5 \mu L$. Les flèches vertes soulignent les trajectoires dirigées vers la ligne triple.

de contact de la goutte (soulignées par les flèches vertes), qui traduisent encore la présence du flux capillaire. Ainsi, la visualisation des flux hydrodynamiques dans les gouttes de suspension CL met clairement en évidence l'existence du flux capillaire, à l'origine de la formation de l'anneau de café dans ces suspensions.

V.5.2 Visualisation des écoulements hydrodynamiques lors du séchage en présence de polymère en brosse

Nous allons maintenant étudier la nature des flux hydrodynamiques induits lorsque les polymères en brosse P1-7 sont ajoutés aux suspensions. La Figure V.23 illustre le résultat des expériences de microscopie de fluorescence sur une suspension CLP1-7 ($c_c = 5,8 \cdot 10^{-4}$ g/g, $c_L = 5,8 \cdot 10^{-5}$ g/g, $c_{P1-7} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ g/g). Concentrons-nous d'abord sur la Figure V.23(a), résultant de la superposition des images acquises dans le plan inférieur de la goutte à $z = 0$. Bien que globalement radiales, les lignes de courant ne sont pas parfaitement rectilignes, à la différence de ce que nous avons observé en l'absence de polymère (voir Figure V.21(a)). Elles se replient et présentent ici des cassures en « tête d'épingle » (voir Figure V.23(a)) qui signalent la présence d'une structure d'écoulement plus complexe. Ces têtes d'épingle matérialisent en fait la présence de petits tourbillons à la périphérie de la goutte : les particules décrivent des trajectoires en portions de cercles qui tendent à se refermer sur elles-mêmes. Nous remarquons aussi qu'il existe une zone de déplétion quasiment dépourvue de particules, située entre la ligne triple et la zone de repliement des trajectoires. Ces deux observations suggèrent l'existence d'un flux Marangoni dans la goutte, et une structure d'écoulement analogue à celles décrites dans la littérature [54, 109]. Les recirculations sont la signature des tourbillons de Marangoni globaux, agissant sur l'échelle du rayon de la goutte et ramenant les particules vers le centre. La zone de déplétion témoigne de l'existence de tourbillons de Marangoni locaux, dépeuplant en particules la zone la plus proche du bord extérieur de la goutte.

La Figure V.23(b), qui résulte de la superposition des images acquises dans un plan supérieur de la goutte à $z = 70 \mu m$, montre l'abondance des repliements de trajectoires au voisinage de la surface de la goutte : les recirculations de Marangoni sont donc nombreuses.

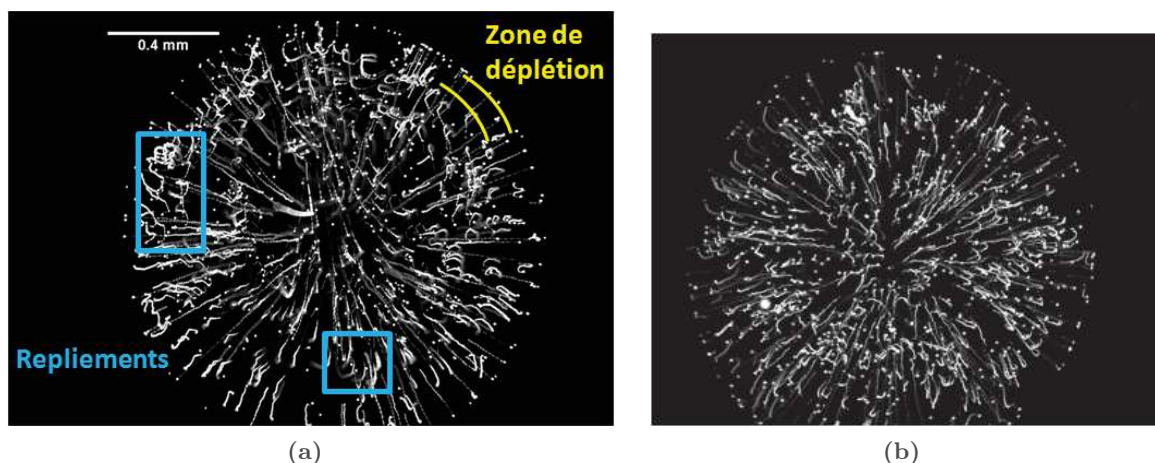


FIGURE V.23 – Superposition d’images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d’une goutte de suspension CLP1-7 ($V = 0,2 \mu L$, objectif 5x) (a) dans le plan inférieur ($z = 0$) et (b) dans un plan supérieur $z = 70 \mu m$.

Sur cette image la zone de déplétion est particulièrement bien visible. Dans l’Annexe C (Figure C.2(b)), la décomposition temporelle du séchage de la goutte de suspension CLP1-7 permet également de bien visualiser les recirculations de Marangoni globales, entraînant les particules de l’extérieur vers l’intérieur sur l’échelle du rayon de la goutte.

L’expérience de nappe laser effectuée avec les suspensions CLP1-7 engendre des clichés comme ceux de la Figure V.24. Sur ces images, les recirculations engendrées par le flux Marangoni sont aussi bien visibles en vue de côté. *La visualisation des flux hydrodynamiques*

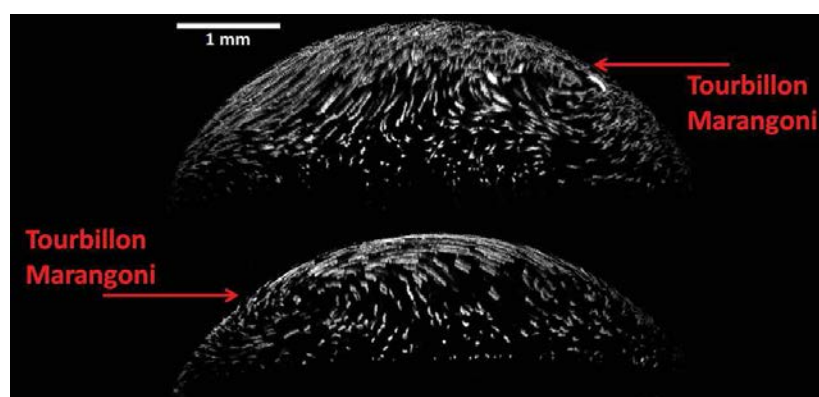


FIGURE V.24 – Superposition d’images de nappe laser obtenues lors du séchage de deux gouttes de suspension CLP1-7. $V = 5 \mu L$.

nous permet ici d’identifier la présence d’un flux Marangoni dans les gouttes de suspension CLP1-7. Cet effet est induit par la présence du polymère P1-7 du fait de ses propriétés tensioactives.

La présence du flux Marangoni est aussi confirmée par d’autres observations : sur les gouttes de suspensions CP1-7 et CLP1-7 séchées observés en transmission sur les Figures V.6.c.

et V.7.c., une légère accumulation de matière est visible au centre. La Figure V.12 montre également que la présence de polymère en brosse dans la suspension - particulièrement quand l'angle de piégeage est grand, c'est-à-dire lorsque le flux capillaire est négligeable - conduit à une accumulation de particules au centre de la goutte. Cette accumulation est un témoignage additionnel d'un flux Marangoni existant dans ces gouttes, qui transporte des particules de l'extérieur vers l'intérieur.

V.5.3 Origine du flux Marangoni et importance de l'interaction particules - polymères en brosse

Il est tentant de comprendre l'origine de ce flux Marangoni en se référant aux propriétés interfaciales des polymères en brosse P1-7 (paragraphe I.6.4). Nous avons vu que l'ajout des chaînes pendantes seules PEM ou d'un mélange de PEM et du squelette acrylique, dont les propriétés interfaciales sont équivalentes à celles du polymère P1-7, ne permet pas de supprimer l'effet anneau de café. Nous avons aussi montré dans le paragraphe V.2.2 que l'induction d'un effet Marangoni solutal « classique », par ajout de Triton X-100, ne suffit pas à inhiber efficacement l'effet anneau de café dans les suspensions de carbonate de calcium dans cette gamme de concentration. Le mécanisme d'inhibition ici à l'œuvre peut donc pas être un effet Marangoni solutal simple. Il est couplé à un autre effet qui est lié à l'architecture des polymères P1-7.

La clé du problème se situe au Chapitre II où nous avons mis en évidence l'existence d'une interaction spécifique entre les particules de carbonate de calcium et les polymères en brosse, en suivant l'évolution de la mobilité électrophorétique des particules en présence de polymère P1-7. Nous reprenons nos résultats sur la Figure V.25 et les mettons en regard des valeurs des paramètres d'irrégularité mesurés pour chaque dépôt sec. La Figure V.25(a) montre que

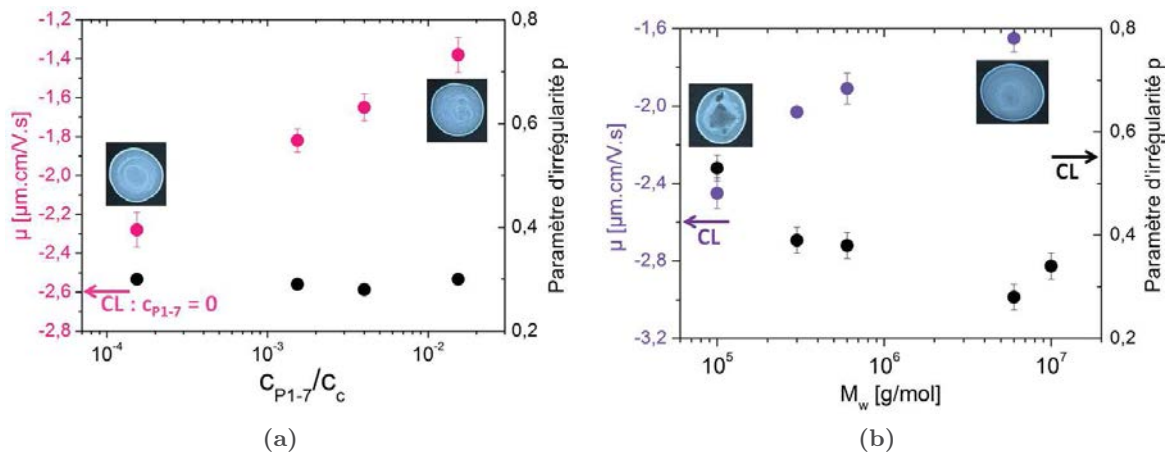


FIGURE V.25 – Mobilité électrophorétique et paramètres d'irrégularité dans des gouttes de suspensions CLP1 (a) en fonction de la concentration en polymère c_{P1-7} normalisée par la concentration en carbonate de calcium c_c ; (b) en fonction de la masse molaire du polymère P1.

quelque soit la quantité de polymère P1-7 ajouté, la mobilité électrophorétique des suspensions

Chapitre V. Étude expérimentale du séchage de gouttes de suspensions de couchage

CLP1-7 est significativement différente de celle de la référence CL, ne contenant pas de P1-7. Parallèlement à cela, quelque soit la quantité de P1-7 ajouté, le paramètre d'irrégularité est faible ($p \approx 0,3$ quelque soit c_{P1-7}), ce qui correspond à une inhibition efficace de l'effet anneau de café. La Figure V.25(b) nous rappelle que la suppression de l'anneau de café n'est effective que si la masse molaire du polymère P1 ajouté à la suspension est assez élevée, typiquement $M_w > 1 \cdot 10^5$ g/mol. En effet, pour $M_w > 1 \cdot 10^5$ g/mol, p est de l'ordre de 0,5 : le motif sec obtenu est de type anneau de café. Ce résultat coïncide avec l'évolution de la mobilité électrophorétique avec la masse molaire du polymère P1. La mobilité est modifiée significativement, traduisant l'existence d'une interaction polymère en brosse - particule de carbonate de calcium, seulement si la masse molaire est aussi supérieure à $1 \cdot 10^5$ g/mol.

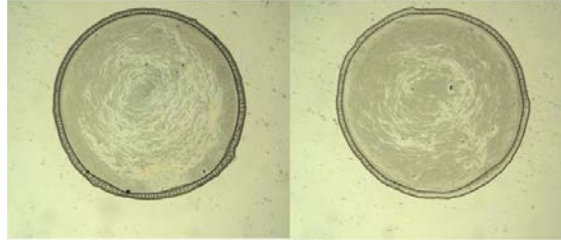
Il y a donc une corrélation entre l'interaction spécifique polymère P1 - particules de CaCO_3 et l'inhibition de l'effet anneau de café lors du séchage des gouttes. Cette inhibition n'a lieu que lorsque l'interaction entre polymères en brosse et particules de carbonate de calcium est effective.

Pour confirmer le rôle déterminant de l'interaction polymère en brosse - particule, nous avons effectué des expériences de séchage de gouttes avec des suspensions de particules de latex, qui ne présentent pas d'interaction spécifique avec les polymères en brosse étudiés (paragraphe II.2.2). Nous avons préparé des suspensions dans lesquelles les particules de carbonate de calcium ont été remplacées par des particules de latex, à une concentration équivalente de $c_L = 1,6 \cdot 10^{-3}$ g/g. Nous notons L ces suspensions, et LP1-7 les suspensions additivées de polymère P1-7 à $c = 8 \cdot 10^{-5}$ g/g. Les résultats de séchage de gouttes sont présentés Figure V.26(a). Le dépôt obtenu pour la suspension LP1-7 est aussi hétérogène que celui issu de la suspension L ne contenant pas de polymère en brosse.² Ici, il n'existe pas d'interaction spécifique entre les polymères en brosse P1-7 et les particules de latex ; et ces polymères ne permettent pas l'inhibition de l'effet anneau de café dans des suspensions de particules de latex.

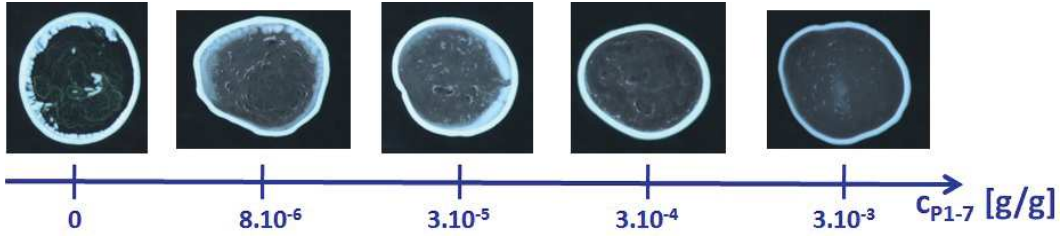
Enfin, nous avons préparé des suspensions de microsphères de polystyrène commerciales, à une concentration de $c_{ps} = 6,7 \cdot 10^{-3}$ g/g. Les microsphères utilisées sont des Polybead Polystyrène 1,0 μm de la marque Polysciences, chargées négativement. Possédant une surface de nature proche de celle des particules de latex ci-dessus pour des raisons de charge, nous pouvons supposer que ces particules de PS ne présentent pas non plus d'interaction avec les particules de CaCO_3 . La Figure V.26(b) montre les dépôts secs obtenus après séchage de gouttes de ces suspensions de volume 20 μL . Ici encore, l'ajout de polymères en brosse P1-7 n'est pas efficace pour inhiber le motif anneau de café. Cela est vérifié sur une large gamme de concentration en polymère.

En conclusion, la suppression de l'anneau de café par les polymères en brosse n'est obtenue que si ces polymères présentent une interaction spécifique avec les particules de la suspension.

2. La référence [81] suggère que des particules de latex dont la surface est neutre sont soumises à un phénomène de piégeage interfacial conduisant à un dépôt homogène. Ce n'est pas le cas ici puisque nous observons le motif anneau de café : cette explication est donc mise en défaut par nos expériences.



(a) Gouttes séchées de suspensions de latex L (à gauche) et LP1-7 (à droite). $c_L = 7,0 \cdot 10^{-5}$ g/g. $V = 20 \mu\text{L}$, $R \approx 3,5$ mm.

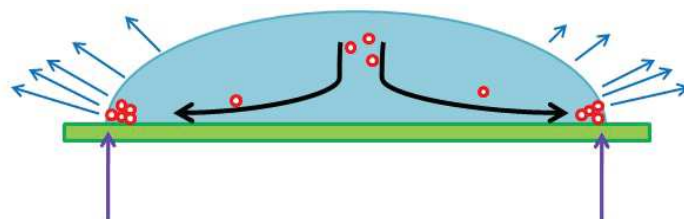


(b) Gouttes séchées de suspensions de microsphères de polystyrène contenant des polymères P1-7 à différentes concentrations. $c_{PS} = 6,7 \times 10^{-3}$ g/g. $V = 20 \mu\text{L}$, $R \approx 3,5$ mm.

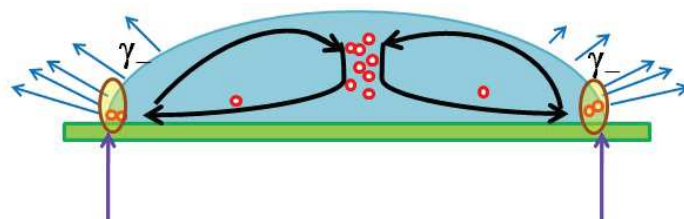
FIGURE V.26 – Impact de l'ajout de polymères en brosse P1-7 dans des suspensions de particules de latex et de polystyrène.

V.5.4 Inhibition de l'anneau de café par effet Marangoni auto-induit

Nous sommes maintenant en mesure de proposer un nouveau mécanisme d'inhibition de l'effet anneau de café dans les suspensions CL par les polymères en brosse P1-7. La Figure V.27 présente deux schémas décrivant les phénomènes mis en jeu durant le séchage d'une part d'une suspension CL et d'autre part d'une suspension CLP1-7. Dans le cas d'une suspension CL (Figure V.27(a)), le scénario classique de Deegan *et al.* [70] opère comme nous l'avons montré : la ligne de contact de la goutte est piégée, le flux d'évaporation diverge près de la ligne triple, ce qui crée un flux capillaire à l'intérieur de la goutte. Ce flux capillaire transporte les particules de carbonate de calcium - et de latex - du centre vers le bord de la goutte, où les particules s'accumulent et forment l'anneau de café. Dans le cas d'une suspension CLP1-7 (Figure V.27(b)), l'auto-piégeage de la ligne triple et le flux évaporatif divergent sont toujours présents, ce qui engendre la mise en place du flux capillaire à temps courts. Les particules de carbonate de calcium s'accumulent au bord. Du fait de l'interaction spécifique existant entre les polymères P1-7 et les particules de CaCO_3 , les polymères en brosse sont localisés au voisinage de la surface des CaCO_3 et s'accumulent le long de la ligne triple. Nous savons par ailleurs que ces polymères possèdent des propriétés tensioactives (paragraphe I.6.4) et qu'ils conservent ces propriétés lorsqu'ils sont en interaction avec les particules de carbonate de calcium, comme démontré dans le paragraphe II.2.6. Un abaissement local de la tension de surface se produit donc le long de la ligne triple par rapport aux régions du centre de la goutte. Ceci induit des flux Marangoni, qui s'opposent à la direction du flux capillaire et vont permettre de redisperser les particules de carbonate de calcium du bord vers le centre de la



(a) Cas d'une suspension CL : formation d'anneau de café par le flux capillaire généré par la divergence du taux d'évaporation au bord.



(b) Cas d'une suspension CLP1-7 : formation d'un motif homogène grâce à une redistribution des particules par flux Marangoni auto-induit.

FIGURE V.27

goutte. Finalement le dépôt sec obtenu est homogène.

Nous appelons ce mécanisme « flux Marangoni auto-induit » car ce sont directement les particules de carbonate de calcium, portant à leur surface les polymères en brosse, qui provoquent la création de l'effet Marangoni lors de leur accumulation au bord de la goutte. C'est là l'originalité et la force de ce nouveau mécanisme d'inhibition de la formation d'anneau de café. Les polymères en brosse, de par leur interaction spécifique avec les particules de carbonate de calcium, ne sont pas libres mais situés proches de la surface des particules. Comme une partie de ces particules s'accumule à la périphérie de la goutte et y demeure tout au long du séchage, notamment les particules qui contribuent à l'auto-piégeage de la ligne triple à temps courts, un « réservoir » de tensioactifs est mis en place au bord de la goutte. C'est pourquoi le gradient de tension de surface le long de l'interface eau-air est conservé tout au long du séchage de la goutte, et l'effet Marangoni persiste jusqu'à la fin du séchage. Ceci justifie qu'il suffit d'une très faible quantité de polymère en brosse introduite pour induire et conserver un effet Marangoni durable, par rapport au cas d'un effet Marangoni solutal classique induit par un tensioactif de type SDS ou Triton X-100.

L'effet Marangoni « auto-induit » est d'autant plus efficace que les particules portent avec elles les molécules tensioactives. Les particules de CaCO_3 ne sont pas seulement entraînées par un flux Marangoni créé par des tensioactifs ; dans notre cas, elles le créent. En outre, nous avons montré que la cinétique d'adsorption-désorption des polymères P1-7 est très lente. Nous avons démontré dans le paragraphe C que cela est toujours vrai lorsque les polymères en brosse sont en interaction avec les particules de CaCO_3 . En d'autres termes, une fois

adsorbées à l'interface, on peut considérer que les particules de CaCO_3 avec du polymère à proximité de leur surface ne se désorbent pas : les temps d'équilibration sont de l'ordre de 2000 s. Ceci renforce encore le fait que l'effet Marangoni auto-induit persiste durant toute la durée du séchage. La mobilité des particules à l'interface est probablement plus lente que celle de tensioactifs classiques, qui sont des petites molécules qui diffusent rapidement le long de l'interface et peuvent annihiler le gradient de tension de surface avant la fin du séchage de la goutte. Le cas échéant, le flux Marangoni s'éteint.

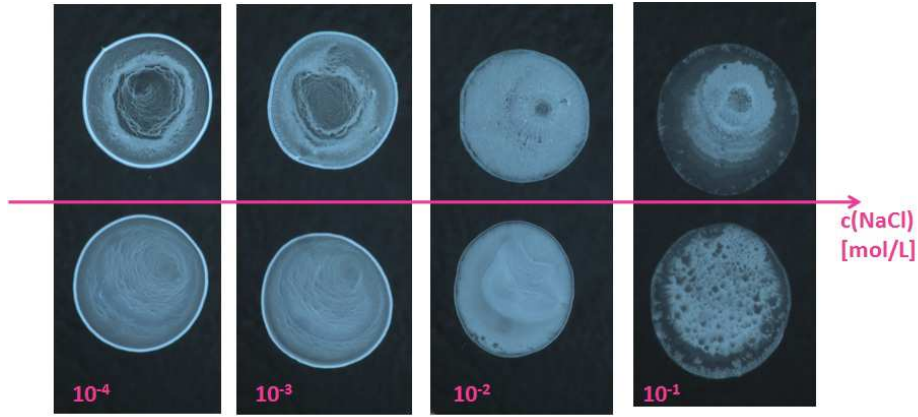
Ce mécanisme de flux Marangoni auto-induit doit s'appliquer pour toutes les suspensions dans lesquelles les polymères P1 ajoutés exhibent une interaction spécifique avec les particules de carbonate de calcium, c'est-à-dire pour une masse molaire supérieure ou égale à $3 \cdot 10^5$ g/mol. Les particules de latex présentes dans les suspensions CLP1-7, minoritaires et sans interaction avec les particules de CaCO_3 , sont probablement en partie redistribuées vers le centre par le flux Marangoni auto-induit. Le reste des particules de latex reste empilé à la périphérie, comme suggéré par les observations en MEB (Figure V.7.f.).

V.5.5 Variabilité des conditions physicochimiques : effet de la force ionique

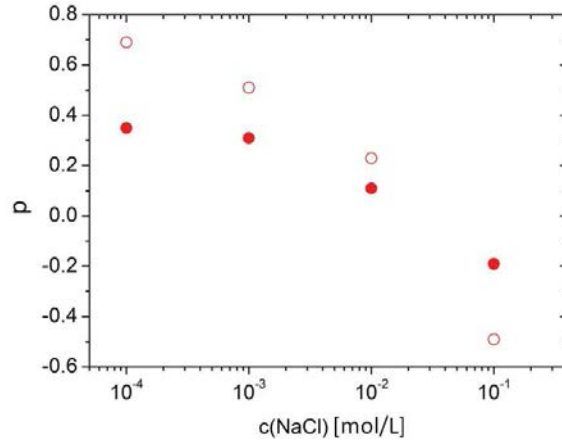
Nous nous intéressons maintenant à l'influence d'un paramètre physicochimique du système qui est l'effet de la force ionique. En effet, la variation de la salinité du milieu est susceptible de modifier les interactions entre les particules en suspension, et éventuellement les interactions particules-substrat [101]. La force ionique est un paramètre qui peut donc affecter le motif obtenu après séchage d'une goutte. En outre, ce paramètre est très important du point de vue industriel. Les procédés auront potentiellement besoin d'être modifiés selon la force ionique de l'eau utilisée, dont la composition peut varier avec la localisation géographique.

Observations expérimentales du séchage de suspensions contenant du sel ajouté

Pour étudier ce paramètre, des suspensions CL et CLP1-7 diluées ($c_c = 6,5 \cdot 10^{-3}$ g/g ; $c_c = 6,5 \cdot 10^{-4}$ g/g ; $c_{P1-7} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ g/g) ont été préparées avec différentes concentrations en NaCl ajouté : 10^{-4} ; 10^{-3} ; 10^{-2} ; 10^{-1} mol/L. Des gouttes de ces suspensions de volume $V = 20 \mu\text{L}$ ont été déposées sur des lames de verre. La Figure V.28 présente les motifs secs obtenus et les paramètres d'irrégularité correspondants. La Figure V.28 montre que *l'ajout de sel dans le milieu permet apparemment de diminuer puis de supprimer l'effet anneau de café dans les suspensions CL*. Les suspensions CLP1-7 montrent que les motifs secs obtenus sont toujours plus homogènes en présence de polymère en brosse P1-7 dans la suspension, quelque soit la force ionique. Dans les suspensions CLP1-7 en effet, le dépôt à faible salinité est déjà homogène. Mais l'ajout de NaCl à $c(\text{NaCl}) = 10^{-2}$ mol/L semble supprimer même l'anneau de l'extrême bord, ce qui diminue encore l'effet anneau de café. Ces observations sont appuyées par les données quantitatives de la Figure V.28(b). Les paramètres d'irrégularité diminuent lorsque $c(\text{NaCl})$ augmente, pour CL et CLP1-7. Mais les valeurs de p calculées pour les suspensions CL sont toujours supérieures à celles des suspensions CLP1-7. A concentration élevée en sel ($c(\text{NaCl}) = 10^{-1}$ mol/L), les dépôts prennent un aspect cristallin. Une interaction



(a) Gouttes séchées de suspensions CL (en haut) et CLP1-7 (en bas) à différentes concentrations en sel ajouté.



(b) Paramètres d'irrégularité associés pour CL (symboles évidés) et CLP1-7 (symboles pleins). Des valeurs négatives sont obtenues pour la plus haute concentration en sel mais la quantification de p est délicate du fait de la diffusion de la lumière par ces dépôts.

FIGURE V.28

entre le sel et les unités PEO des chaînes pendantes PEM pourrait induire de la cristallisation, comme reporté dans la littérature [131].

En parallèle, nous avons dilué les suspensions CL et CLP1-7 à l'eau de ville plutôt qu'à l'eau milliQ. Les dépôts secs de gouttes de volume $20 \mu\text{L}$ sont présentés Figure V.29. Leur allure est très similaire à celle des dépôts de la Figure V.28 obtenus avec $c(\text{NaCl}) = 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'eau de ville contient en effet diverses espèces ioniques dont des sels dissous. Pour l'eau de Paris, la force ionique est effectivement de l'ordre de 10^{-2} mol/L . Les profils en coupe de ces gouttes obtenus par profilométrie mécanique, représentés sur la Figure V.29, confirment quantitativement que la hauteur de l'extrême bord de ces dépôts est très faible. Elle est de l'ordre de $4 \mu\text{m}$ environ, contre $12 \mu\text{m}$ trouvés pour les suspensions CL et CLP1-7 diluées à

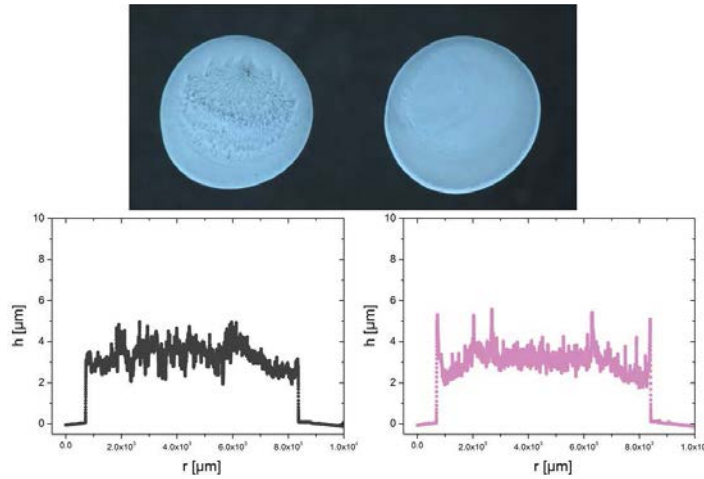


FIGURE V.29 – Haut : gouttes séchées de suspensions CL (à gauche) et CLP1-7 (à droite) diluées à l'eau de ville. Bas : profils en coupe correspondants.

l'eau milliQ (voir Figure V.7). Une autre observation importante est qu'en présence de sel à 10^{-2} mol/L, ces dépôts apparaissent moins brillants que ceux obtenus sans sel ajouté. C'est la conséquence d'une rugosité de surface plus importante. Nous l'observons expérimentalement sur le profil de la suspension CLP1-7 séchée, en bas à droite de la Figure V.29 : le plateau d'épaisseur est plus irrégulier que celui obtenu pour CLP1-7 sur la Figure V.7.

En conclusion, *l'ajout (modéré) de sel dans les suspensions CL conduit à la suppression du motif anneau de café. Il permet en particulier d'aplanir l'extrême bord du dépôt, y compris dans les suspensions CLP1-7 contenant du polymère en brosse. Cependant les motifs homogènes obtenus sont plus rugueux qu'en l'absence de sel ajouté.* En outre, le rôle du polymère en brosse P1-7 et de la force ionique semblent s'additionner.

Visualisation des écoulements hydrodynamiques lors du séchage de suspensions contenant du sel ajouté

Nous avons rationalisé les phénomènes à l'oeuvre lors de l'ajout de polymères en brosse dans les suspensions de carbonate de calcium dans le paragraphe V.5.4. Il nous reste à comprendre comment la présence de sels ajoutés modifie le mécanisme de formation et d'inhibition de l'anneau de café dans ces suspensions. À cet effet, nous avons effectué des expériences de microscopie de fluorescence sur ces suspensions diluées à l'eau de ville ($c_c \approx 5,8 \cdot 10^{-4}$ g/g ; $c_L \approx 5,8 \cdot 10^{-5}$ g/g). La Figure V.30 présente les résultats obtenus pour une suspension CL avec une focalisation sur le plan inférieur des gouttes ($z = 0$) et sur le dessus des gouttes, à $z = 70 \mu m$. Quelques trajectoires radiales sont distinguées sur ces images, notamment dans le plan inférieur sur la Figure V.30(a). Elles sont beaucoup moins nombreuses et marquées que dans le cas de la suspension CL sans sel ajouté (Figure V.21(a)) : le flux capillaire est réduit. Nous avons confirmé cette observation par visualisation du séchage de gouttes en microscopie confocale, non présentée ici. Mais l'élément majeur à remarquer est le motif du centre de la Figure V.30(b) : il résulte de petits mouvements désordonnés des traceurs fluorescents autour

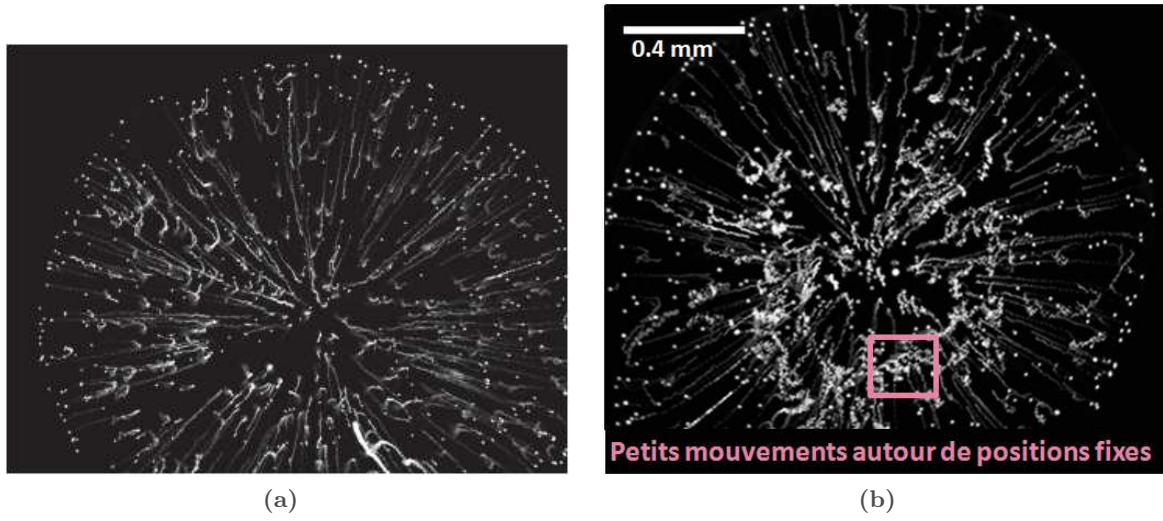


FIGURE V.30 – Superposition d’images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d’une goutte de suspension CL avec environ 10^{-2} mol/L de NaCl ajouté ($V = 0,2 \mu\text{L}$; objectif 5x) (a) dans le plan inférieur ($z = 0$) et (b) dans un plan supérieur $z = 70 \mu\text{m}$.

de certaines positions fixes. Nous avons confirmé ces observations par des expériences de vidéomicroscopie, lors du séchage de gouttes au microscope optique, et au banc optique. Un « réseau » de particules de carbonate de calcium est visible à la surface de la goutte. Dans ce réseau les particules sont quasi-immobiles et ne se déplacent que très localement autour d’une position donnée, en conservant leur arrangement. Ceci engendre des trajectoires « parallèles » distinguées sur la Figure V.30(b), repérées par des rectangles roses.

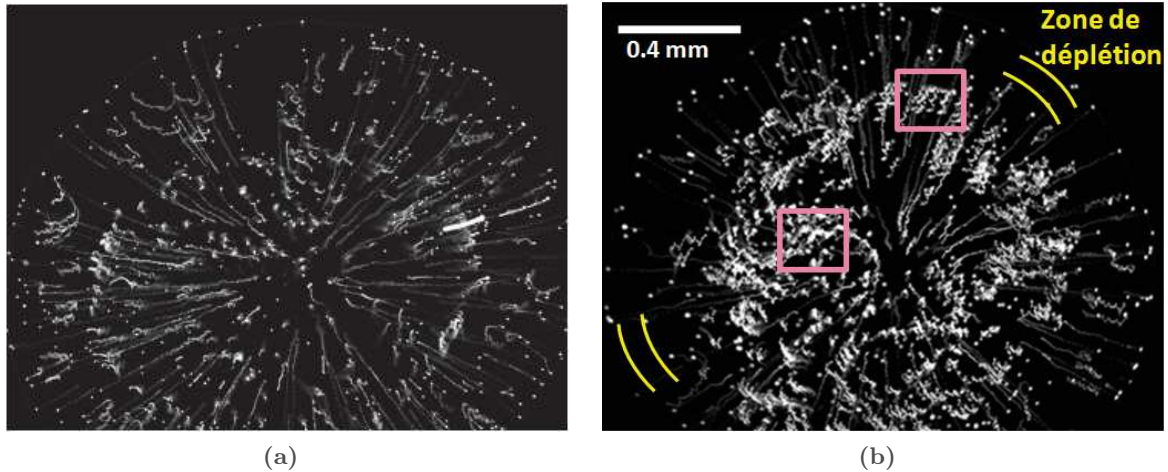


FIGURE V.31 – Superposition d’images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d’une goutte de suspension CLP1-7 avec environ 10^{-2} mol/L de NaCl ajouté ($V = 0,2 \mu\text{L}$; objectif 5x) (a) dans le plan inférieur ($z = 0$) et (b) dans un plan supérieur $z = 70 \mu\text{m}$.

Quant à la suspension CLP1-7 ($c_{P1-7} = 2,3 \cdot 10^{-6}$ g/g), dont les superpositions d’images sont visibles Figure V.31, elle présente aussi un réseau de surface peu mobile installé sur une

grande partie de la surface de la goutte. Ce réseau est bien visible sur la Figure V.31(b), proche de l'interface eau-air. Mais il est aussi décelable dans le plan inférieur de la goutte, sur la Figure V.31(b). Des trajectoires radiales (voir la Figure V.31(a)) existent mais sont encore moins nombreuses que pour la suspension CL. La zone de déplétion identifiée dans les suspensions CLP1-7 sans sel ajouté (voir Figure V.23(a)) est également visible ici en présence de sel, dans le plan inférieur comme dans le plan supérieur. Ces éléments indiquent aussi la *présence d'un flux Marangoni dans la suspension CLP1-7 en présence de sel ajouté*. Enfin, la densité de trajectoires est plus élevée pour cette suspension contenant du polymère en brosse que pour la suspension CL. Ceci traduit le fait qu'il y a davantage de mouvements de particules dans ce plan proche de la surface de la goutte en présence de polymère en P1-7. Cela est cohérent avec la présence du flux Marangoni dans la suspension CLP1-7, absent de la suspension CL.

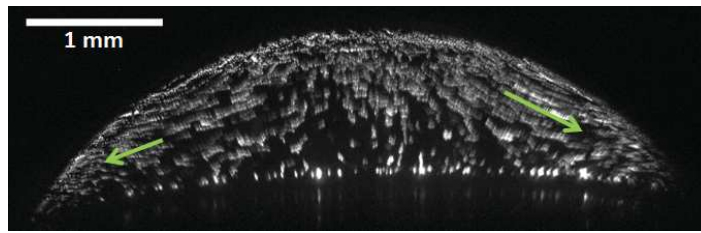
Ces visualisations mettent donc en évidence la présence d'un réseau de particules de carbonate de calcium induit par la présence de sel dans le milieu. Pour mieux comprendre l'action du sel, nous avons effectué des expériences de diffusion de lumière sur les suspensions CL et CLP1-7 diluées à l'eau de ville. Aucune signature d'agrégation des particules de carbonate de calcium n'a été décelée : le rayon hydrodynamique trouvé pour ces suspensions est le même que celui mesuré pour CL et CLP1-7 diluées à l'eau milliQ. Ainsi, l'effet du sel n'a aucune conséquence dans le volume de la goutte. Les réseaux de particules visualisés plus haut sont donc bien formés *en surface*, à l'interface eau-air.

Des indices supplémentaires nous sont apportées par la visualisation des flux hydrodynamiques grâce à l'expérience de nappe laser dans ces suspensions contenant du sel ajouté. L'expérience de nappe laser effectuée avec les suspensions CL conduit à des images dont un exemple typique est présenté Figure V.32(a). Cette image ressemble beaucoup à celle de la suspension CL sans sel ajouté présentée Figure V.22. Des trajectoires dirigées vers la ligne de contact de la goutte sont visibles (flèches vertes) : le flux capillaire est toujours présent dans la suspension CL, même en présence de sel ajouté. Cela est cohérent avec l'existence des trajectoires radiales vues en microscopie de fluorescence ci-dessus (Figure V.30(b)).

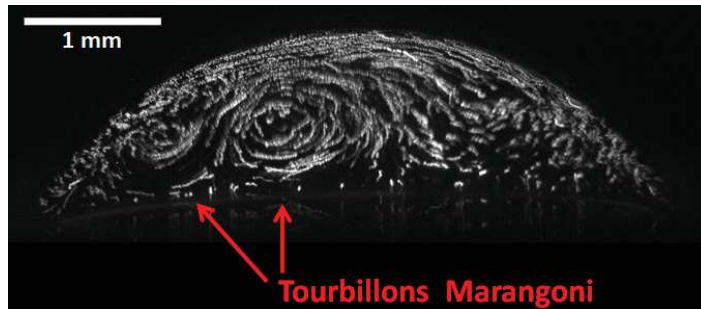
Enfin, la Figure V.32(b) représente le résultat de l'expérience de nappe laser obtenu pour une suspension CLP1-7 diluée à l'eau de ville. Deux anneaux de recirculations sont observés. Ils sont de même nature que ceux vus dans les suspensions CLP1-7 diluées à l'eau milliQ. Cela confirme que le sel ajouté n'annihile pas les flux Marangoni auto-induits engendrés par la présence des polymères P1-7. Ils sont toujours actifs.

Discussion

Pour conclure, *l'ajout de sel dans les suspensions CL et CLP1-7 conduit à la formation de réseaux lâches de particules à la surface des gouttes*. Ces réseaux sont probablement dus à l'écrantage des charges de surface des particules de carbonate de calcium par le sel. Lorsque ces particules s'adsorbent à l'interface eau-air et viennent au contact les unes des autres, elles s'organisent en un réseau solidaire puisque la répulsion électrostatique entre particules n'existe



(a) Superposition d'images de microscopie à fluorescence du séchage d'une goutte de suspension CL avec 10^{-2} mol/L environ de NaCl ajouté. $V = 5 \mu\text{L}$. Les flèches vertes soulignent les trajectoires dirigées vers la ligne triple.



(b) Superposition d'images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d'une goutte de suspension CLP1-7 avec 10^{-2} mol/L environ de NaCl ajouté. $V = 5 \mu\text{L}$.

FIGURE V.32

plus. Il s'agit d'un mode de piégeage interfacial. Le réseau recouvre toute la surface de la goutte, et les particules qui le forment sont immobiles durant le séchage.

Dans les suspensions CL, ne contenant pas de polymères en brosse, le flux capillaire dû à l'évaporation est réduit mais existe toujours dans le volume. Cependant, le réseau de surface permet la formation d'une « peau » uniforme qui se dépose horizontalement et sur toute la surface de la goutte à la fin du séchage. Le motif anneau de café n'est pas observé après séchage. Dans les suspensions CLP1-7, le flux capillaire est presque éteint et le flux Marangoni auto-induit est toujours présent. Celui-ci provoque même la rétraction du réseau interfacial vers le centre de la goutte à la fin du séchage : ceci est bien observé au banc optique mais non-présenté dans ce manuscrit. Le motif sec obtenu est homogène.

Nous sommes en mesure de faire le lien entre les flux hydrodynamiques dans ces suspensions CL et CLP1-7 avec $c(\text{NaCl}) \approx 10^{-2}$ mol/L et la morphologie des dépôts secs observés sur la Figure V.29. Les bords ont une hauteur réduite du fait de l'amoindrissement du flux capillaire dans ces gouttes. La déposition du réseau de surface permet de couvrir toute la surface de la goutte. Cependant les particules sont connectées les unes aux autres : cette couverture est faite de petits agrégats. Ceci explique la rugosité des dépôts observés. Dans le cas des suspensions CL, le dépôt reste hétérogène du fait du flux capillaire en volume. Dans le cas des suspensions CLP1-7, en présence de polymère en brosse, les flux Marangoni mènent à un dépôt beaucoup plus homogène avec une faible accumulation de matière vers le centre, résultat de la rétraction du réseau de surface.

V.6 Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons mis en évidence l'effet anneau de café lors du séchage de gouttes de suspensions colloïdales de carbonate de calcium. Nous avons caractérisé les dépôts secs par plusieurs techniques expérimentales, d'observation en transmission, en réflexion, par profilométrie mécanique, en vue de haut, de côté, avec des gouttes de différentes tailles. Nous avons montré que les méthodes classiques d'inhibition de l'effet anneau de café ne fonctionnent pas dans les suspensions CL. En revanche, l'ajout de polymères en brosse P1-7 dans ces suspensions, même à très faible concentration, supprime très efficacement l'anneau de café. L'influence de différents paramètres physiques et physicochimiques du système sur la suppression de l'anneau de café a été étudiée. En particulier l'ajout de sel dans les suspensions conduit aussi à l'inhibition du motif anneau de café.

Nous avons investigué les mécanismes sous-jacents par des techniques de visualisation des écoulements hydrodynamiques à l'intérieur des gouttes. Celles-ci nous ont permis d'asseoir nos hypothèses en identifiant les flux impliqués lors du séchage des gouttes. La Figure V.33 récapitule les différents mécanismes de séchage décrits pour les différentes suspensions étudiées : CL, CLP1-7, en l'absence ou en présence de sel ajouté. Dans les suspensions CL ne contenant que du carbonate de calcium et du latex, le scénario classique de formation de l'anneau de café est à l'oeuvre : le flux capillaire conduit à l'accumulation des particules à la périphérie de la goutte. Dans les suspensions CLP1-7 comprenant des polymères en brosse P1-7, les propriétés tensioactives des polymères P1-7 et l'interaction spécifique existant entre ces polymères et les particules de CaCO_3 conduisent à la création d'un flux Marangoni auto-induit. Ce flux permet la redistribution des particules et l'obtention d'un dépôt homogène. L'interaction spécifique polymère en brosse - particule minérale est un paramètre clé de ce mécanisme. Elle est effective lorsque les polymères en brosse ont une masse molaire suffisamment élevée, supérieure à $1 \cdot 10^5$ g/mol.

L'ajout de sel dans ces suspensions induit l'écrantage des charges de surface des particules CaCO_3 et la formation de réseaux lâches de particules connectées à la surface des gouttes. Cet élément s'ajoute aux flux existants dans les gouttes. Il réduit le flux capillaire et supprime partiellement l'effet anneau de café, donnant lieu à des dépôts plus réguliers même dans les suspensions CL ne contenant pas de polymère en brosse. Mais ces dépôts présentent une rugosité accrue due à l'agrégation des particules.

Finalement, nous sommes parvenus à comprendre et rationaliser le rôle fonctionnel des polymères en brosse lors du séchage de suspensions de carbonate de calcium. Nous avons vu que ce rôle peut être étendu à d'autres suspensions colloïdales, comme les suspensions de dioxyde de titane. Ce dernier élément est intéressant pour le développement de nouvelles applications. Pour aller plus loin dans ce travail, une quantification par PIV de la vitesse de déplacement des particules au cours du séchage a été entreprise. Il serait enrichissant de l'approfondir pour les différentes conditions étudiées afin d'obtenir plus d'informations quantitatives sur les flux hydrodynamiques [82]. De la microscopie confocale en 3D pourrait de plus être envisagée.

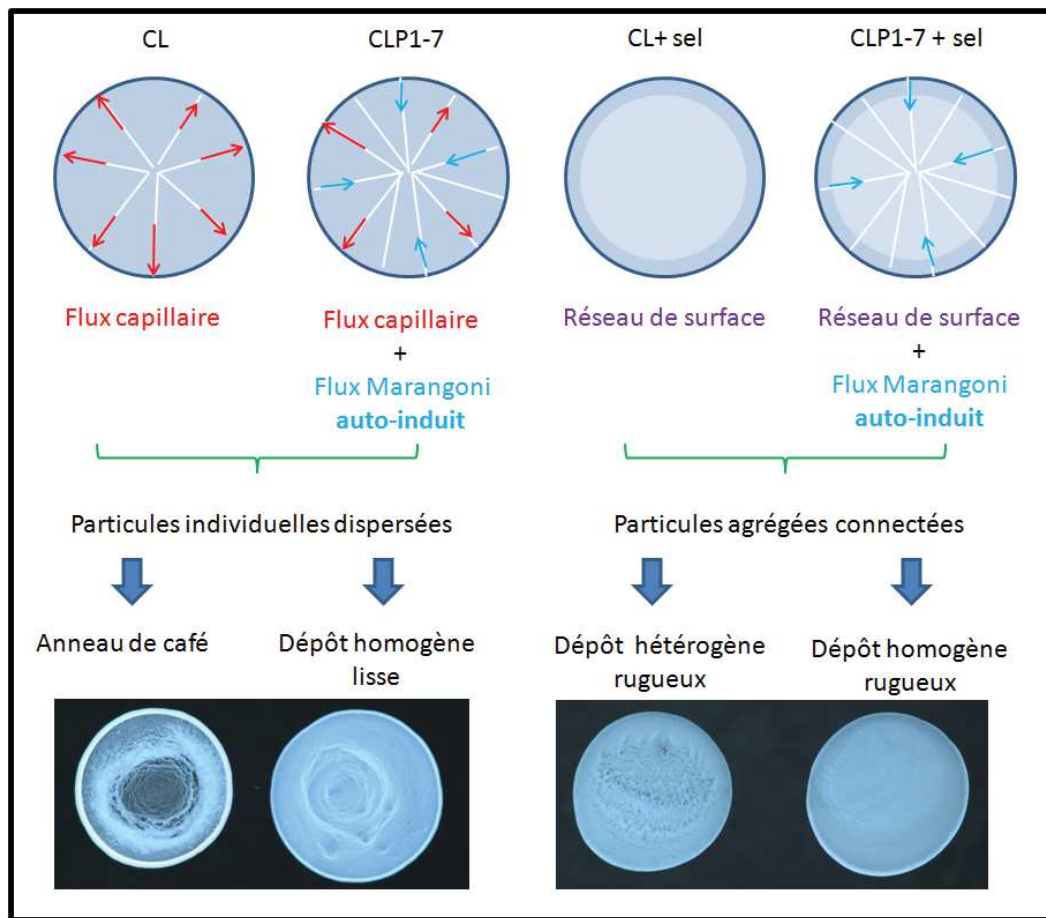


FIGURE V.33 – Schéma récapitulatif du Chapitre V : mécanismes de séchage dans les gouttes de suspensions de carbonate de calcium, contenant ou non des polymères en brosse P1-7, en présence ou en l'absence de sel ajouté.

Enfin, le test de séchage mis au point est pertinent par rapport à l'application industrielle : il permet de discriminer des suspensions différentes du point de vue de leurs propriétés de rétention d'eau, par exemple les suspensions CL et CLP1-7 avec un rapport $\frac{c_c}{c_{P1-7}} = 250$ couramment utilisé en application, sur la Figure V.7(a.) (dont nous avons caractérisé les propriétés de rétention d'eau par le test standard, Figure III.2 et par le test d'immobilisation, Figure III.8). Ainsi, ce test permet de rendre compte des performances applicatives des suspensions de couchage de façon directe et rapide.

VI Extension à un fluide biologique : le sang

Sommaire

VI.1 Introduction	179
VI.1.1 Composants et rhéologie du sang	180
VI.1.2 Anneau de café sanguin	181
VI.1.3 Hémostase et coagulation	183
VI.1.4 Angioplastie et stents	184
VI.2 Matériel et méthodes développées	186
VI.2.1 Protocole de prélèvement de sang	187
VI.2.2 Test de séchage de goutte	187
VI.2.3 Frottis sanguin	188
VI.2.4 Tests d'hémostase	188
VI.3 Biocompatibilité du polymère en brosse P1-7	190
VI.4 Séchage de gouttes de sang	191
VI.4.1 Séchage de gouttes de sang pur	192
VI.4.2 Action du polymère en brosse sur le séchage de gouttes de sang	195
VI.5 Action anticoagulante des polymères en brosse	200
VI.6 Conclusion et perspectives	201

VI.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons établi la double fonction des polymères en brosse P1-7 dans les suspensions minérales de carbonate de calcium. D'une part, ils permettent la rétention de la phase liquide interstitielle, ce qui maintient la mobilité des particules dans les suspensions concentrées (Chapitre III). D'autre part, ces polymères ont un pouvoir tensioactif, et empêchent ainsi les hétérogénéités de dépôts des particules minérales (Chapitre V). La clé de ces propriétés réside dans l'interaction spécifique qui existe entre les polymères en brosse et les particules minérales. Dès lors, les polymères en brosse sont susceptibles de remplir le même rôle dans des suspensions de nature différente, comme les suspensions de dioxyde de titane (Chapitre V). Cette compréhension nous conduit à penser que le rôle fonctionnel des polymères en brosse dans les suspensions concentrées a un caractère générique.

Le sang rentre dans ce cadre conceptuel. Il s'agit d'une suspension aqueuse comprenant majoritairement des globules rouges, colloïdes de taille micronique, à une fraction massique de 45%. Du point de vue structural, cette suspension biologique s'apparente à une suspension colloïdale concentrée. Dans le sang, la formation de caillots obéit à des phénomènes physicochimiques qui s'accompagnent d'une réduction de mobilité de la phase solide. Enfin, des mesures d'électrophorèse capillaire suggèrent que les hématies développent des interactions spécifiques avec les polymères en brosse que nous étudions. En effet, la mobilité électrophorétique mesurée pour du sang de rat frais non-adjuvanté, dilué 10^4 fois, est $\mu_{sang} = -1,8 \mu\text{m.cm/V/s}$. Pour le même sang auquel du polymère P1-7 a été ajouté à la concentration $c_{P1-7} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$, la mobilité vaut $\mu_{sang+P1-7} = -2,9 \mu\text{m.cm/V/s}$. Ces deux valeurs sont significativement différentes : la présence de polymère en brosse modifie effectivement la charge de surface des globules rouges, ce qui indique la possible existence d'une interaction hématies - polymères en brosse.

En faisant l'analogie particules minérales - globules rouges, un effet similaire à celui trouvé dans les suspensions minérales est donc attendu dans le sang. L'idée sous-jacente est que si ces polymères confirment effectivement leurs propriétés de redispersant et d'anti-agrégant dans un milieu comme le sang, alors, un nouveau champ des possibilités s'ouvre vers des applications biomédicales. En particulier, nous avons cherché à savoir si ces polymères pourraient jouer un rôle dans la prévention de thromboses artérielles et dans le développement technologique de dispositifs médicaux implantables comme les stents.

Nous allons dans un premier temps présenter les notions de base concernant les caractéristiques du sang, de l'hémostase et de la coagulation. Nous verrons que des travaux sur le séchage de gouttes de sang existent déjà dans la littérature. Nous exposerons aussi un bref état de l'art sur les stents. Nous présenterons ensuite les méthodes expérimentales que nous avons mises en oeuvre pour investiguer l'action des polymères P1-7 dans le sang, puis les résultats obtenus.

VI.1.1 Composants et rhéologie du sang

Le sang est une suspension colloïdale complexe, constituée de cellules sanguines (globules rouges, globules blancs et plaquettes) dispersées dans une solution aqueuse de molécules organiques, de protéines et de sels, appelée plasma. Ces particules colloïdales sont concentrées à $4,5 \cdot 10^{-1} \text{ g/g}$. Les globules rouges, sphéroïdes de diamètre $8 \mu\text{m}$ environ, représentent 97 % du volume des particules dispersées : 5 millions de globules rouges par mm^3 de sang dans des conditions normales. Ce sont par conséquent ces globules rouges qui conditionnent la rhéologie du sang, notamment sa viscosité [146].

En effet, le plasma pris isolément se comporte comme un fluide newtonien, de viscosité $1,2 \text{ mPa.s}$ [147]. Au contraire, le sang présente un comportement de fluide non-newtonien. La viscosité apparente du sang augmente de façon non-linéaire avec la fraction volumique de globules rouges, aussi appelée hématocrite. Elle dépend aussi de l'état d'agrégation et des propriétés mécaniques des globules rouges, notamment de leur déformabilité [148]. En

outre, le sang est rhéofluidifiant (voir Figure VI.1(a)). L'étude de ses propriétés viscoélastiques divise encore la communauté : les mesures sont très délicates et donnent lieu à des données contradictoires, notamment au sujet de l'existence d'un seuil d'écoulement [149, 150].

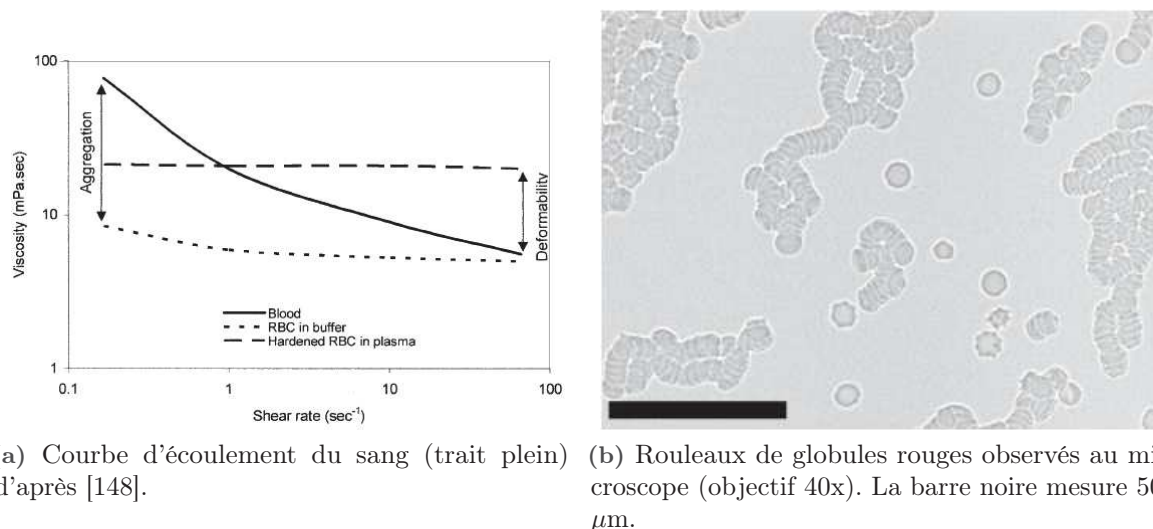


FIGURE VI.1

Cette propriété de rhéofluidification est attribuée au comportement des globules rouges en solution. À faible taux de cisaillement ou en conditions quasi-statiques, ils sont capables de former des « rouleaux » de façon réversible (voir Figure VI.1(b)), de façon spontanée et dans le sang normal. La formation de ces rouleaux a été très étudiée et leur origine a été controversée. Il est maintenant admis qu'il s'agit d'un mécanisme de déplétion [151, 152, 153]. À fort taux de cisaillement, les rouleaux se défont et les globules rouges tendent à s'aligner, ce qui a pour effet de diminuer la viscosité du sang [154]. La taille des rouleaux est inversement proportionnelle à l'amplitude du cisaillement imposé. Aussi, dans les zones de faible cisaillement du système circulatoire, ces empilements de globules rouges augmentent la taille effective des objets de la suspension, donnant lieu à une augmentation de la viscosité du sang [151]. La densité du sang varie entre 1020 et 1060 kg/m³ selon les individus et la composition du sang. Sa tension de surface est de 69,8 mN/m $\pm$ 4,6% ; elle vaut 58,8 mN/m $\pm$ 4,9% pour le plasma [155].

VI.1.2 Anneau de café sanguin

Nous avons déjà évoqué au Chapitre IV les possibilités de dépistage de certaines pathologies par séchage de gouttes de fluides biologiques. Les premiers travaux de cet ordre réalisés à partir de plasma humain datent de 1982 [156]. Le séchage de gouttes de plasma sur du papier filtre permet la détection de l'hépatite B. Cette méthode de diagnostic rapide, simple et peu coûteuse, est extrêmement judicieuse dans des cas de conditions matérielles et climatiques difficiles, typiquement dans les pays défavorisés ou isolés, ou encore dans des milieux désertiques.

Nous nous concentrons ici sur le séchage de gouttes de sang. Brutin *et al.* [155] apportent

une grande contribution à ce sujet en étudiant des gouttes de sang humain dont le fibrinogène, protéine responsable de la coagulation, a été extrait. Le substrat utilisé est le verre. Les auteurs mettent en évidence une différence entre les motifs secs pour des individus en bonne santé et des individus anémiés ou en hyperlipidémie (dysfonctionnement se traduisant par un taux élevé de graisse dans le sang), comme l'illustre la Figure VI.2. Dans le cas d'anémie (Figure VI.2(b)),

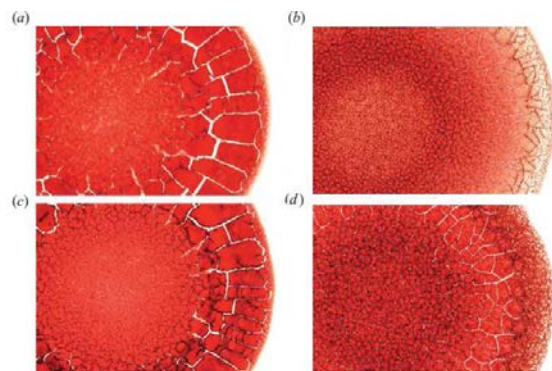


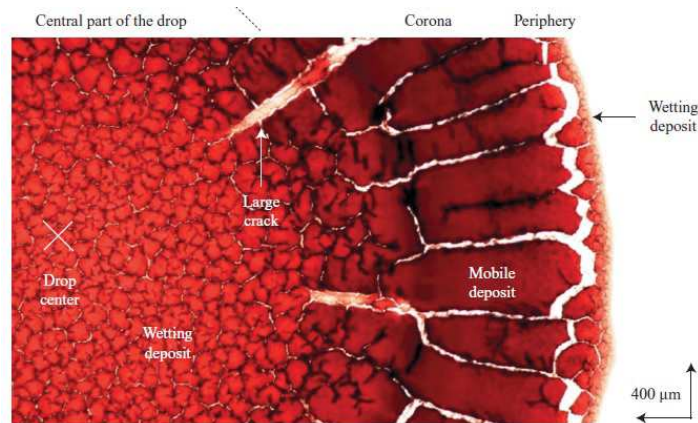
FIGURE VI.2 — Gouttes de sang de quatre sujets différents : (a) femme de 27 ans en bonne santé ; (b) personne en anémie ; (c) homme de 31 ans en bonne santé ; (d) personne en hyperlipidémie. Le rayon de ces gouttes mesure 3 mm environ. D'après [155].

la partie périphérique de la goutte est très claire par rapport à la partie centrale. Dans le cas d'hyperlipidémie, cette couronne périphérique est plus foncée, épaisse et « grasseuse ». Brutin *et al.* étudient pour la première fois le mécanisme de séchage de gouttes de sang. Au cours du séchage, les globules rouges et autres particules colloïdales « lourdes » s'accumulent à la périphérie de la goutte, où ils forment une couronne faite de larges plaques « mobiles » séparées par des craquelures (voir Figure VI.3(a)). Ces plaques n'adhèrent pas au substrat du fait de la présence de protéoglycanes à la surface des globules rouges, qui préviennent l'adhésion de ces cellules aux parois des organes et des veines. La ligne de contact se rétracte aux premiers instants du séchage, ce qui explique la zone de fine épaisseur à la périphérie de la couronne. Le reste du fluide, principalement du plasma, constitue la partie centrale de la goutte séchée. Celle-ci présente des petits motifs typiques et adhère au substrat de verre après l'évaporation.

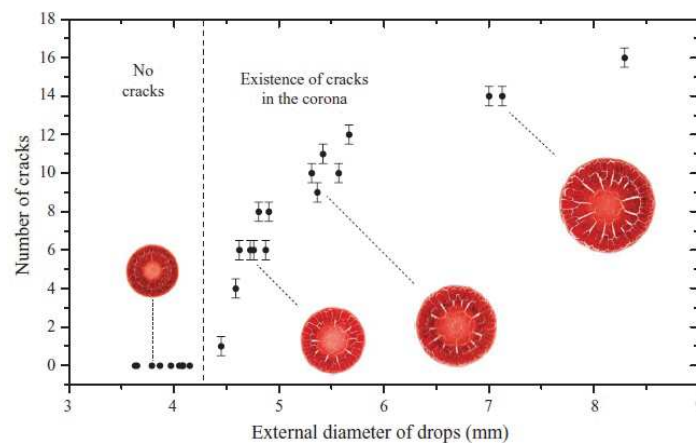
Ainsi, il est démontré que *les globules rouges dans le sang sont soumis à l'effet anneau de café lors du séchage d'une goutte.*

Une étude théorique appuie cette analyse en montrant que les grosses particules comme les protéines s'accumulent bien à l'extérieur de la goutte, décrivant ainsi l'effet anneau de café bien connu, alors que les solutés comme les sels sont distribués uniformément sur toute la surface de la goutte [157].

Comme présenté sur la Figure VI.3(b), le nombre de craquelures de la couronne augmente avec le diamètre de la goutte. Des études ultérieures se concentrent sur l'influence de l'humidité sur le séchage de ces gouttes, ou sur la formation des craquelures, aussi rencontrées lors du séchage de suspensions colloïdales classiques [158, 159]. Plus l'humidité du milieu environnant est élevée, plus l'angle de contact est faible et plus le diamètre initial de la goutte est important. L'humidité peut donc affecter le motif sec obtenu.



(a) Goutte de sang séchée de diamètre 5,9 mm. D'après [155].



(b) Dépendance du nombre de craquelures de la couronne avec le diamètre de la goutte de sang. Figure d'après [155].

FIGURE VI.3

VI.1.3 Hémostase et coagulation

L'hémostase est un processus physiologique qui regroupe l'ensemble des phénomènes déclenchés par une lésion vasculaire et destinés à limiter les pertes sanguines au niveau de la brèche vasculaire. Lors de la formation d'une brèche vasculaire, typiquement lors d'une coupure ou d'une blessure, le sang entre en contact avec le sous-endothélium, qui est la couche la plus interne des vaisseaux sanguins. Ce contact déclenche deux phénomènes fondamentaux qui se déroulent parallèlement : l'hémostase primaire et la coagulation. L'hémostase primaire consiste en l'adhésion, l'activation des plaquettes et leur agrégation au niveau du site de la lésion. Le facteur tissulaire démasqué provoque l'activation locale des facteurs de la coagulation plasmatiques. Cette « cascade » de la coagulation conduit à la formation de thrombine, protéine de la coagulation sanguine, et à la transformation de la protéine fibrinogène en fibrine, protéine filamenteuse insoluble. Le thrombus, qui est l'ensemble formé par les plaquettes agrégées et la fibrine, comble la brèche vasculaire et permet la cicatrisation. Ensuite a lieu le processus de fibrinolyse, qui va permettre la redissolution du caillot et la reperméabilisation du vaisseau.

[160, 161].

Le Temps de Quick (TQ) et le Temps de Céphaline avec Activateur (TCA) sont des tests biologiques permettant d'explorer globalement la coagulation plasmatique. En vue du diagnostic d'un syndrome hémorragique, ils peuvent être associés à une numération des plaquettes et éventuellement complétés par des examens explorant la fibrinoformation, tels le temps de thrombine et le temps de reptilase. Comme illustré par la Figure VI.4, deux voies sont traditionnellement distinguées dans la cascade de la coagulation. La voie intrinsèque - ou endogène - est notamment liée aux facteurs du système contact : facteur XII, kininogène, prékallcréine. La voie extrinsèque - ou exogène - est celle du facteur tissulaire VII. Les voies intrinsèque et extrinsèque se recoupent au niveau du tronc commun de la coagulation, qui fait intervenir les facteurs II, X et V ainsi que le fibrinogène et la fibrinoformation.

Les éléments explorés par le TQ appartiennent à la voie extrinsèque et au tronc commun. Les éléments explorés par le TCA sont ceux de la voie intrinsèque, mais également les facteurs du tronc commun.

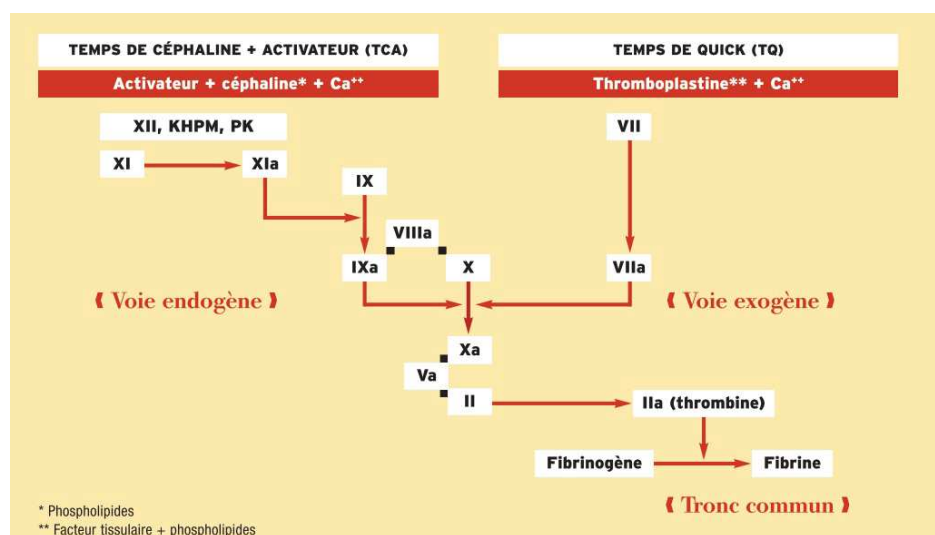


FIGURE VI.4 – Schéma de l'exploration globale de la coagulation par les tests de TQ et de TCA. D'après [160].

VI.1.4 Angioplastie et stents

Les maladies cardiovasculaires sont actuellement la principale cause de mortalité à travers le monde avec plus de 17 millions de décès par an (source : OMS : WHO/NMH/NVI/15.1 - Rapport 2014), en augmentation constante en Asie. Le traitement de ces maladies représente donc un enjeu de santé publique majeur. Parmi ces maladies, les infarctus et les accidents vasculaires cérébraux sont généralement des événements aigus et sont principalement dus au blocage d'une artère empêchant le sang de parvenir au cœur ou au cerveau. Leur cause la plus courante est la constitution d'un dépôt gras sur les parois internes des vaisseaux sanguins alimentant ces organes. Ce rétrécissement du diamètre interne du vaisseau est appelé

sténose. Une voie pour remédier à la sténose d'une artère est d'effectuer une angioplastie. Cette procédure permet de dilater une artère rétrécie à l'aide d'un ballon que l'on gonfle à l'intérieur, écrasant ainsi la plaque d'athérome responsable de la sténose (voir Figure VI.5). Dans la plupart des cas, une endoprothèse vasculaire, ou stent, est mise en place suite à la revascularisation de l'artère par angioplastie. Ce ressort métallique, positionné sur le ballon d'angioplastie, s'expand lors du gonflage et empêche le retour élastique de la sténose. Plus de 400 000 stents sont mis en place lors d'angioplasties chaque année en France. Les stents les

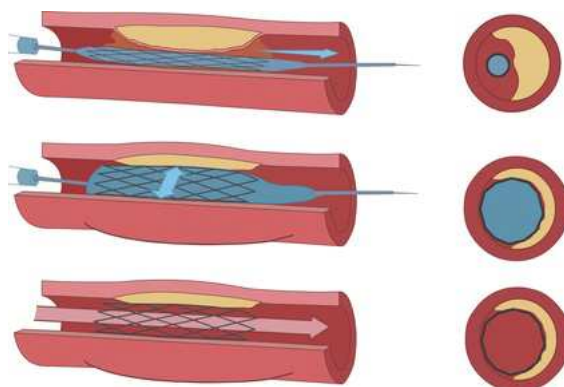


FIGURE VI.5 – Schématisation d'une angioplastie et vue en coupe de l'artère (source : *actusoins.com*). Le stent et le ballon non-ouverts sont avancés dans la zone rétrécie. Le ballon est ensuite gonflé, ce qui ouvre le stent et élargit la zone. Le ballon est finalement retiré, le stent reste en place et maintient l'artère élargie. La « lumière artérielle » est restaurée.

plus simples, dits « nus », sont constitués de métaux inertes. Le plus répandu sur le marché est l'acier inoxydable (316L), mais il peut aussi s'agir d'alliages métalliques Nickel-Titane ou Cobalt-Chrome.

Cependant, au niveau du site dilaté se produit une réaction inflammatoire locale avec prolifération tissulaire. Celle-ci peut aboutir, dans 15 % des cas environ, à une resténose progressive du vaisseau. Pour diminuer cette hypertrophie endothéliale, une nouvelle génération de stents dits « pharmaco-actifs » a été développée. Ces stents comportent sur le maillage métallique un revêtement polymère, qui renferme des agents médicamenteux antiprolifératifs. Les polymères utilisés sont typiquement du PTFE ou du PET. Les stents actifs font chuter le risque de resténose à 3% environ. Il demeure cependant un autre risque important suite à la pose de stent : la thrombose tardive. La présence du stent, corps étranger métallique, dans la paroi artérielle, génère une inflammation locale chronique qui favorise la formation de caillots tardive. Un traitement antiagrégant plaquettaire permet d'éviter la thrombose intra-stent dans les premières semaines suivant la pose du stent. Il faut laisser le temps à la réendothélialisation de se faire de façon à ce que le métal soit recouvert par les cellules de la paroi interne de l'artère. Cependant, dans le cas des stents actifs, une réendothélialisation incomplète et retardée des mailles métalliques est observée. La cicatrisation est retardée, la formation de caillots est favorisée et la thrombose tardive du stent bien plus fréquente.

Pour remédier à ce problème, différentes solutions ont été envisagées et développées : des

stents actifs ne contenant plus de polymère, avec des revêtements nouveaux, ou utilisant des polymères dégradables. Mais ce sont surtout les stents entièrement dégradables qui font l'objet des recherches les plus poussées et prometteuses actuellement. Ils sont constitués de polymères ou d'alliages métalliques. Les types de polymères actuellement disponibles diffèrent selon leur composition chimique et leur durée de résorption. Le plus répandu est le PLLA (Poly-L-lactic acid) [162]. Quant aux alliages métalliques biorésorbables, ceux à base de magnésium semblent être les plus convaincants dans les évaluations actuelles [163] (voir Figure VI.6(b)). Tout l'enjeu réside dans la difficulté de trouver un compromis entre le processus de dégradation du stent et le maintien de l'intégrité mécanique durant son implantation (voir Figure VI.6(a)). La période de régénération de la paroi artérielle est de 6 à 12 mois. Le stent doit ainsi s'être dégradé totalement 12 à 24 mois après sa pose [163]. Ces nouveaux stents biodégradables auraient

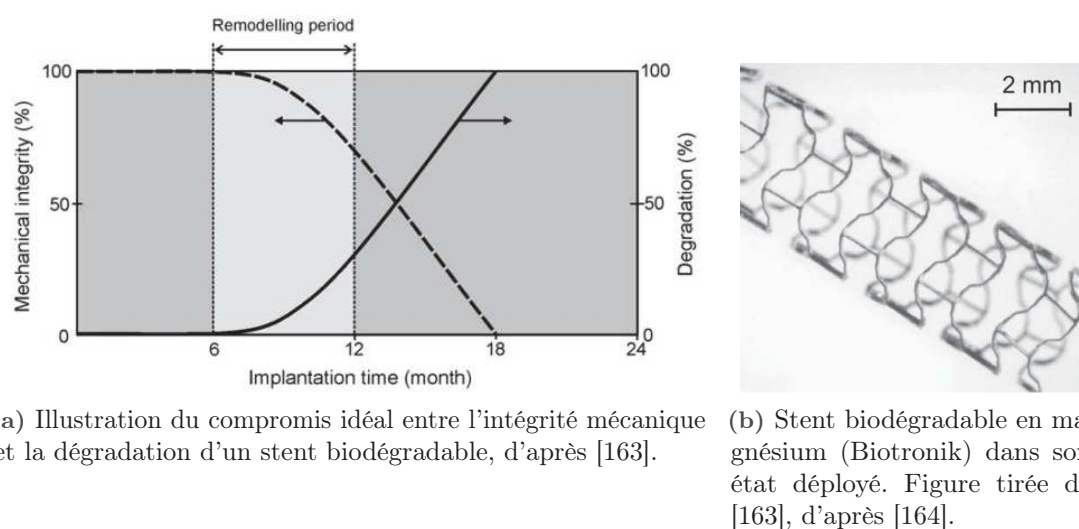


FIGURE VI.6

l'avantage d'éliminer non seulement la resténose mais aussi les défauts d'endothélialisation des mailles ou la persistance de polymère, donc de supprimer aussi les risques de thrombose tardive de stent. De plus, l'absence de matériel métallique à long terme permettrait de restituer les propriétés vasomotrices et mécaniques de la paroi artérielle [162]. Pour ces raisons, les stents biodégradables pourraient notamment être cruciaux pour le traitement de maladies cardiaques congénitales des bébés.

VI.2 Matériel et méthodes développées

En travaillant dans le sang, suspension colloïdale biologique, nous abordons un problème plus complexe que les suspensions de particules inertes. Nous souhaitons observer les éventuels effets hydrodynamiques induits par les polymères en brosse lors du séchage de gouttes de sang, mais nous devons aussi prendre en compte les effets de lyse de cellules que leur présence peut impliquer, ainsi que les effets liés à la coagulation. Ces deux derniers aspects questionnent la biocompatibilité des polymères en brosse étudiés et leur possible pouvoir pro-coagulant

ou anti-coagulant. C'est dans cette démarche que s'inscrivent les méthodes expérimentales développées et décrites ci-dessous.

VI.2.1 Protocole de prélèvement de sang

Les animaux utilisés sont des rats de 150 à 300 g de chez Janvier Laboratories, France. Ces animaux arrivent au Laboratoire de Neurobiologie de l'ESPCI ParisTech 3 jours après leur naissance. Les chercheurs prennent indifféremment des rats mâles et femelles pour la culture cellulaire et n'utilisent que la moitié de la portée. Pour notre étude, les rats non-utilisés ont été laissés en vie et laissés grandir jusqu'à nos expériences. Les manipulations sont réalisées par Sophie Pezet, Maître de conférence en Physiologie, habilitée par la réglementation européenne. La technique utilisée est une ponction cardiaque par voie intra-péritonéale. Elle commence avec une anesthésie profonde de l'animal par injection de pentobarbital sodique à 80 mg/kg. L'aiguille utilisée pour l'anesthésie est une 25G de diamètre 0,5 mm et de longueur 16 mm. Ensuite, le sang est prélevé par aspiration dans le ventricule gauche. La seringue utilisée pour le prélèvement est une 18G de diamètre 1,2 mm et de longueur 4 cm. Typiquement, 4 mL de sang peuvent être recueillis sur chaque rat par cette méthode.

Notons que cette méthode a été préférée par rapport au prélèvement de sang sur rat tué par décapitation. Nous avons en effet remarqué dans des essais préliminaires que cette méthode donne lieu à des échantillons de sang qui coagulent extrêmement rapidement, en quelques secondes. La mort « violente » du rat provoque probablement la libération dans le sang d'une décharge importante de protéines et hormones susceptibles de modifier la composition basale du sang, et d'induire des comportements anormaux telle cette coagulation soudaine. De plus, le prélèvement peut être contaminé par des débris et liquides tissulaires [165].

VI.2.2 Test de séchage de goutte

Une fois le sang récupéré, deux types d'expériences de séchage sont envisageables.

- Soit nous utilisons le sang dans son état natif, sans ajout d'anticoagulant. Il faut alors l'utiliser très rapidement avant qu'il ne coagule. Un tube de 2 mL est préparé au préalable : une certaine quantité de solution mère de P1-7 est pesée à l'intérieur avec une balance Sartorius précise à 0,0001 g. Lorsque le sang est prélevé, la masse voulue de sang est ajoutée dans ce tube, placé sur la balance, puis le mélange est vortexé quelques secondes. Le reste de sang est transvasé dans un deuxième tube.
- Soit nous souhaitons ajouter au sang natif un anticoagulant : nous introduisons alors le sang par fractions de 1,8 mL dans des tubes BD Vacutainer 9NC contenant 0,2 mL d'un additif liquide, une solution de citrate de sodium et d'acide citrique tamponnée de concentration 0,109 M, qui est un inhibiteur de la coagulation. L'homogénéisation du mélange se fait en retournant délicatement le tube 4 fois. Le mélange du sang avec le polymère P1-7 se fait ensuite comme décrit ci-dessus.

Le dépôt des gouttes de sang s'effectue immédiatement après mélange pour le sang natif, et au maximum une heure après mélange pour le sang avec anticoagulant ajouté. Contrairement

à des études de la littérature [155], nous ne conservons pas les tubes de sang (la conservation du sang dans de tels tubes jusqu'à 6 jours après prélèvement est reportée). Les gouttes de sang sont déposées avec une micropipette P20 du fournisseur VWR, sur des lames de verre préalablement lavées à l'éthanol. Les volumes des gouttes formées sont $V = 20 ; 10 ; 5 \mu\text{L}$.

VI.2.3 Frottis sanguin

Nous réalisons des frottis sanguins afin de différentier et d'observer les différents composants du sang, en l'absence et en présence de polymère en brosse. Pour cela, nous utilisons une méthode manuelle d'étalement [165, 166] à partir d'échantillons de sang bruts et additivés avec du polymère P1-7. Nous n'ajoutons pas d'anticoagulant à ces échantillons. La première opération est l'étalement d'une goutte de sang posée sur une lame de verre, à l'aide d'une autre lame de verre formant un angle d'inclinaison d'environ 30° ; elle permet de séparer par taille les composants du sang. La lame est séchée à l'air libre. Ces frottis sont réalisés dans le même temps que les tests de séchage, immédiatement après le prélèvement sanguin, sur le sang sans anticoagulant ajouté.

La deuxième phase consiste en la révélation des frottis par la coloration de May-Grünwald-Giemsa. Cette technique fréquemment utilisée en hématologie [165, 167] comprend des colorants acides et basiques, qui révèlent très bien les contrastes de bleu et de rouge. À cet effet, les lames sont plongées successivement dans différents bains de colorants et de rinçage (voir Figure VI.7) :

- 5 min dans le colorant de May-Grünwald
- 1,5 min dans une solution tampon PBS
- 16 min dans le colorant de Giemsa dilué 20 fois en volume avec de l'eau distillée
- 10 s dans l'eau distillée (rinçage rapide)

Les lames sèchent ensuite à l'air libre durant 30 min à 1 h. Suit la phase de rinçage et de déshydratation. A nouveau les lames sont plongées durant 2 min dans différentes solutions : éthanol 96 %, éthanol absolu, xylène, et xylène à nouveau (propre). La phase finale est la fixation par la (résine) DPX. Deux gouttes de DPX sont déposées sur le bas de chaque lame toujours mouillée de xylène, et une lamelle est appliquée sur le dessus. La résine doit s'étaler entre lame et lamelle de façon homogène, sans bulles et sans amas.

Les lames ainsi montées sèchent une nuit à l'air libre. Elles peuvent ensuite être conservées durant des années, à température ambiante.

VI.2.4 Tests d'hémostase

Pour caractériser un éventuel pouvoir anti-coagulant des polymères en brosse, des tests d'hémostase sont effectués. Nous avons choisi de réaliser ces tests d'hémostase avec le même protocole qu'utilisé chez l'humain. Une fois le sang prélevé (et additivé, le cas échéant), nous en introduisons 1,8 mL dans un tube BD Vacutainer 9NC contenant 0,2 mL d'une solution de citrate de sodium et d'acide citrique de concentration 0,109 M, tamponnée, inhibitrice de la coagulation. L'homogénéisation du mélange se fait en retournant délicatement le tube 4 fois.

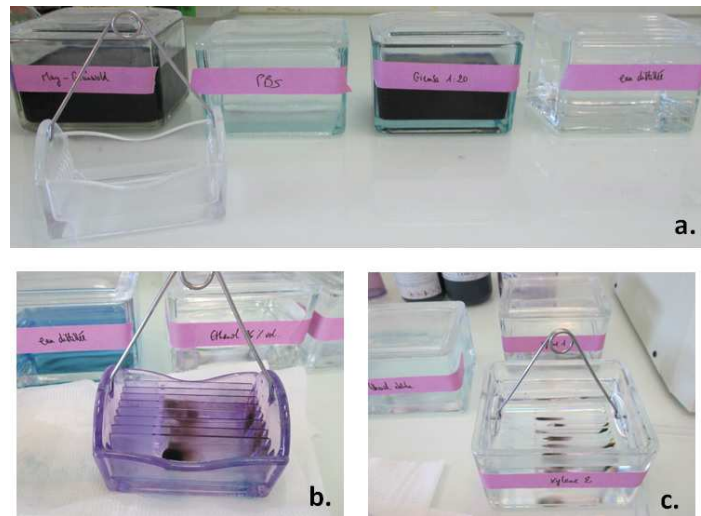


FIGURE VI.7 – a. Bains de révélation des frottis et porte-lames en verre utilisé ; b. Après révélation ; c. Après rinçage et déshydratation.

Les tubes ainsi préparés sont directement transférés au Laboratoire d'Analyses Médicales Claude Bernard - avec le concours d'Olivier Giverdon, pharmacien biologiste - et dosés le jour même (dans les 5 h après la préparation). Des tests de temps de Quick (TQ) et de temps de céphaline activée (TCA) sont effectués en aveugle sur nos tubes. Ces tests permettent de vérifier l'intégrité respective des voies extrinsèque (exogène) et intrinsèque (endogène) de la coagulation. Ils prennent pour référence un témoin qui dans notre cas sera un témoin humain, celui utilisé par le laboratoire en routine.

Le TCA mesure le temps de coagulation d'un plasma citraté pauvre en plaquettes (centrifugation), après recalcification et activation de la phase contact de la coagulation en présence de céphaline. Dans ce test, la céphaline remplace les phospholipides procoagulants plaquettaires. Le résultat sera ici exprimé de la façon suivante : $TCA = \frac{TCA_{rat}}{TCA_{témoin}}$. Les valeurs de référence $TCA_{témoin}$ habituelles chez l'adulte humain sont comprises entre 30 et 40 secondes selon le réactif utilisé par le laboratoire. Le TCA est allongé significativement si le rapport des temps de coagulation est supérieur ou égal à 1,2.

Le TQ mesure le temps de coagulation d'un plasma citraté pauvre en plaquettes (centrifugation), après recalcification et activation par une thromboplastine, source de facteur tissulaire et de phospholipides procoagulants. Il est plus court que le TCA : 12 à 13 secondes chez le sujet normal, et aussi comparé au temps d'un témoin. Il est exprimé ici en International Normalized Ratio (INR) : $INR = \left(\frac{TQ_{rat}}{TQ_{témoin}} \right)^{ISI}$ où l'ISI est l'Indice de Sensibilité International spécifique du réactif thromboplastine utilisé. L'INR n'a pas d'unité. Il est par définition indépendant du réactif et des machines de mesure utilisés par le laboratoire d'analyses.

VI.3 Biocompatibilité du polymère en brosse P1-7

Nous devons en premier lieu vérifier le caractère biocompatible du polymère P1-7 avec le milieu sanguin. Sur la Figure VI.8, nous présentons des clichés de sang en microscopie en transmission, entre lame et lamelle. Des rouleaux de globules rouges sont observés immédiatement après le prélèvement. Ils sont très nombreux en présence de polymère P1-7 dans le sang. Cependant, après 24 heures, avec ou sans P1-7 ajouté, les hématies sont de nouveau dans un état individuel et dispersé. Ainsi, *le polymère P1-7 n'induit pas d'irréversibilité dans la formation des rouleaux. Il ne modifie pas le comportement des globules rouges en solution.*

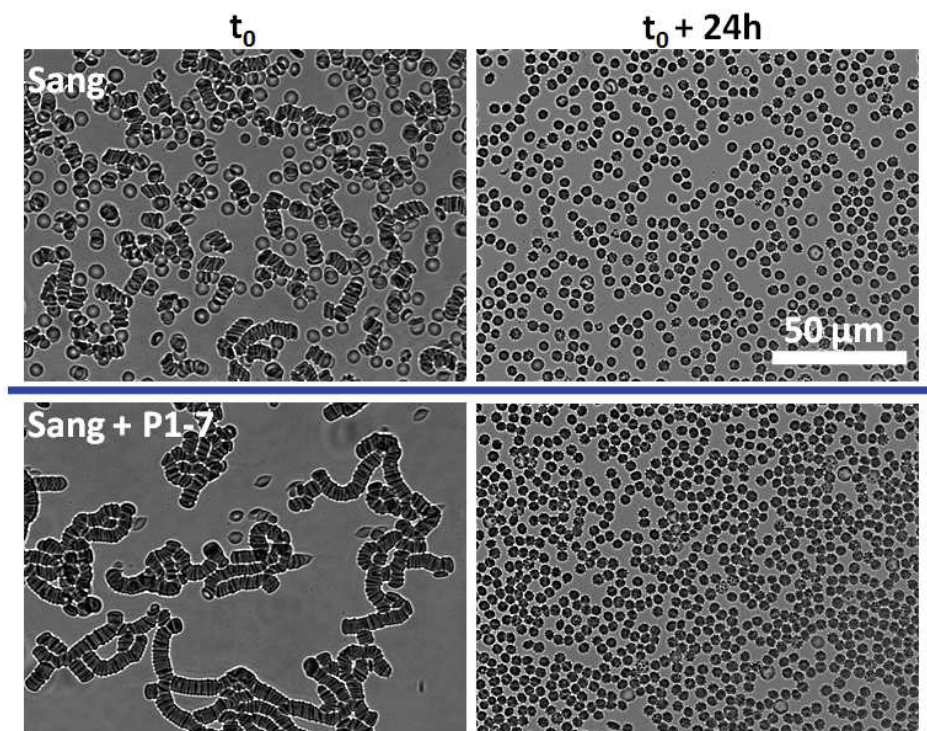


FIGURE VI.8 — Sang de rat observé en microscopie par transmission entre lame et lamelle (objectif 40x), juste après prélèvement (gauche : état humide), et après 24 heures (droite : état sec). En haut : sang non-additivé ; en bas : sang contenant $8 \cdot 10^{-3}$ g/g de polymère P1-7. Les rouleaux observés après prélèvement disparaissent après 24 heures.

La coloration des frottis par la technique de May-Grünwald-Giemsa permet de différencier les différents composants du sang. Les plus nombreux sont les globules rouges, largement majoritaires dans les images de la Figure VI.9. Des globules blancs sont également visibles, plus gros et d'un bleu plus foncé, souvent polynucléaires. Également colorées en bleu, bien plus petites et moins nombreuses, des plaquettes sont discernables. Sur la Figure VI.9, un frottis de sang « témoin » non-additivé (à gauche) est présenté en regard de chaque frottis du même sang contenant le polymère P1-7, pour chaque concentration en polymère testée. Ces frottis montrent que l'aspect et la taille des hématies sont les mêmes avec ou sans P1-7. *Le sang contenant du polymère P1-7 demeure donc isotonique : l'aspect des globules rouges est*

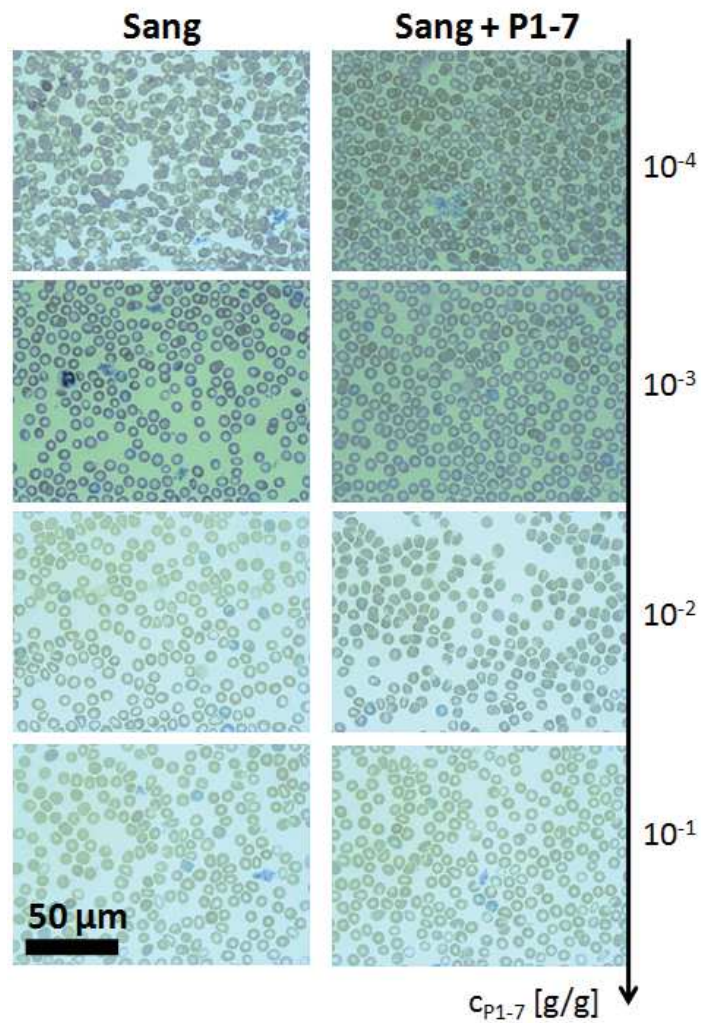


FIGURE VI.9 – Frottis sanguins de sang non-additivé témoin (à gauche) et contenant différentes concentrations de polymère P1-7 (à droite) observés en microscopie à transmission (objectif 40x).

inchangé.

Toutefois, à des concentrations supérieures à 10^{-2} g/g de P1-7 ajouté, l'aspect macroscopique du sang est notablement altéré. Le mélange a une viscosité importante et est difficile à étaler sur une lame. Le cliché présenté sur la Figure VI.9 représente une zone du frottis où l'on parvient à observer des cellules sanguines, qui semblent intactes. Il s'agit cependant d'une zone particulière de la lame.

VI.4 Séchage de gouttes de sang

Nous exposons d'abord les résultats obtenus en test de séchage de goutte sur du sang pur, avec ou sans ajout d'anticoagulant, mais ne contenant pas de polymères en brosse.

VI.4.1 Séchage de gouttes de sang pur

Sang pur avec ajout d'anticoagulant

Nous présentons sur la Figure VI.10 le motif sec obtenu après séchage d'une goutte de sang pur issu d'une femelle, avec anticoagulant ajouté, déposées sur des lames de verre. Différents volumes de gouttes ont été testés : 5, 10 et 20 μL . Les hématies - ou globules rouges - apparaissent en rouge. Les zones de couleur foncée correspondent aux régions les plus riches en globules rouges.

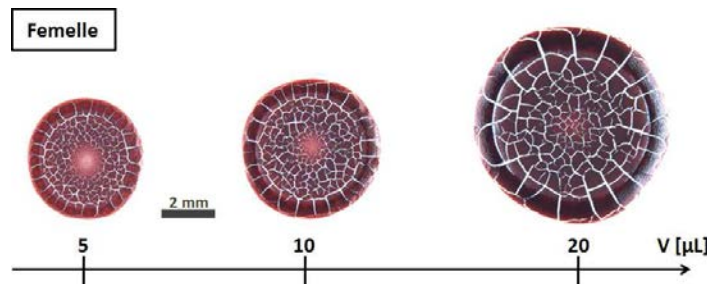


FIGURE VI.10 — Gouttes séchées de sang de rat femelle avec anti-coagulant ajouté, observées en réflexion, de différents volumes.

Sur la goutte de 5 μL , nous observons une couronne très dense en globules rouges formée en périphérie, présentant des craquelures. La zone intérieure est composée de motifs plus fins, et au centre une zone de « lumière » est visible. Le centre de la goutte est en effet totalement déplété de globules rouges. Quel que soit le volume de sang déposé, ce motif de type anneau de café est retrouvé. La zone de déplétion centrale est moins marquée pour $V = 20 \mu\text{L}$, mais des observations en vue de côté des gouttes (non-présentées ici) montrent que la couronne externe est très prononcée, formant une butte en périphérie. Ces observations nous permettent de conclure que *ce sang pur avec anticoagulant ajouté conduit à un dépôt de type anneau de café*.

En reprenant le raisonnement de l'analyse en lois d'échelle développée dans le Chapitre IV, il apparaît dans le cas du sang un nouveau phénomène qui peut influencer le séchage de la goutte : la coagulation, à laquelle est associé un temps caractéristique τ_{coag} . La coagulation peut en effet conduire à la formation d'agrégats cellulaires impliquant des globules rouges, ou induire la gélification du sang durant le processus de séchage. En présence d'anticoagulant, ce temps caractéristique τ_{coag} est infini. Ainsi les temps caractéristiques hydrodynamique et d'évaporation sont très petits devant le temps caractéristique de coagulation : $\tau_{hydro}, \tau_{evap} \ll \tau_{coag}$. Le motif anneau de café se forme donc de la même façon que pour une suspension colloïdale de particules inertes.

Le nombre de craquelures de la couronne externe diminue avec le diamètre de la goutte : 30, 28 et 19 craquelures sont dénombrées sur les gouttes ci-dessus (de gauche à droite). Cette évolution est contraire à celle reportée dans la référence [155] (voir Figure VI.3(b)), avec des nombres de craquelures plus élevés dans nos expériences. Cependant, nous travaillons ici avec du sang de rat, pas d'humain, ce qui peut expliquer le décalage observé. De plus nous ne

contrôlons pas précisément dans nos expériences des paramètres telle l'humidité relative, qui influe effectivement sur le séchage [158].

Sang pur sans ajout d'anti-coagulant

Les études sur du sang natif sans ajout d'anticoagulant sont relativement rares, ce qui fait des expériences ci-dessous un cas très particulier. La Figure VI.11 présente les motifs obtenus après séchage de ces gouttes de sang frais, non-adjuvanté et issu d'une jeune femelle, déposées sur des lames de verre. Différents volumes de gouttes ont été testés : 5 ; 10 et 20 μL .

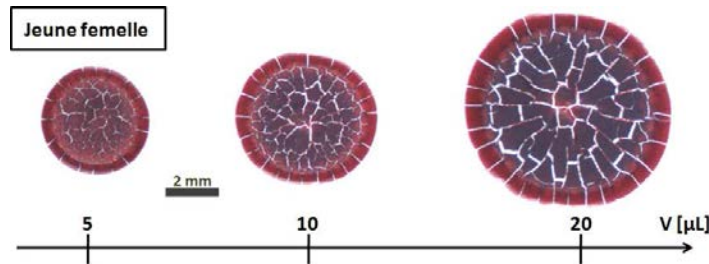


FIGURE VI.11 — Gouttes séchées de sang de jeune femelle sans anti-coagulant ajouté, observées en réflexion, de différents volumes.

Sur la goutte de volume 5 μL , nous observons une couronne très foncée, donc très dense en globules rouges, formée en périphérie. Une zone claire est ensuite distinguée, puis le centre de la goutte présente une teinte plus foncée, toutefois moins foncée que celle de la couronne externe. *Ce sang pur sans ajout d'anticoagulant conduit aussi à un dépôt de type anneau de café.*

Cependant, nous n'observons pas de zone dépourvue de globules rouges au centre la goutte. Ces expériences étant effectuées sans ajout d'anticoagulant au sang, les phénomènes liés à la coagulation sont susceptibles de s'ajouter aux phénomènes purement liés à l'évaporation de la goutte. Le temps caractéristique de coagulation du sang de rat étant de l'ordre de la minute, nous avons dans cette situation $\tau_{hydro} \sim 2 \text{ s} < \tau_{coag} \sim 30 \text{ s} \ll \tau_{evap} \sim 2 \cdot 10^3 \text{ s}$. Ceci peut expliquer la différence d'allure entre la zone centrale dans les gouttes de la Figure VI.11 et celle des gouttes de sang contenant de l'anticoagulant (Figure VI.10). En l'absence d'anticoagulant ajouté, le séchage des gouttes de sang résulte d'une combinaison de phénomènes beaucoup plus complexes, véritablement liés à sa nature de fluide biologique.

Nous observons sur la Figure VI.11 que le motif sec varie en fonction du diamètre de la goutte. La couronne externe est toujours présente, mais la zone claire disparaît et le centre de la goutte devient plus foncé lorsque le diamètre de la goutte augmente. Nous n'avons pas d'interprétation de cette variation du motif avec le diamètre de la goutte. Il est possible que la coagulation induise des différences plus prononcées à temps longs. Les temps de séchage des gouttes dépendant de leur volume (1h15 environ pour une goutte de 20 μL , 35 min pour $V = 5\mu\text{L}$), des effets additionnels liés à la coagulation peuvent être subis à grand volume initial.

Pour ces gouttes de sang sans anticoagulant ajouté, nous vérifions expérimentalement que le nombre de craquelures de la couronne externe augmente avec le diamètre de la goutte : 16, 22 puis 25 craquelures sont dénombrées sur les gouttes ci-dessus (de gauche à droite). Ces valeurs sont à nouveau plus élevées que celles obtenues dans la littérature, mais l'évolution observée est similaire à celle de la référence [155] (Figure VI.3(b)).

Sensibilité aux caractéristiques de l'animal

De façon intéressante, nous remarquons sur la Figure VI.12 que les gouttes de sang (sans anticoagulant ajouté) provenant d'une femelle ayant eu des petits moins d'un mois avant l'expérience donnent des résultats assez différents. La couronne périphérique est toujours visible, et très prononcée sur ces trois gouttes. Cependant l'aspect du sang dans la zone centrale n'est pas le même : il semble plus épais et est particulièrement foncé sur la goutte de 20 μL . De plus, le nombre de craquelures ne varie pas de façon monotone avec le diamètre initial de la goutte (19, 14 et 18 craquelures dénombrées de gauche à droite). Les craquelures parallèles à la couronne sont très réduites, voire inexistantes pour la goutte de plus grand diamètre. Ces singularités peuvent être dues à une composition différente du sang du fait d'une récente grossesse. Ces mêmes observations ont été répétées avec le sang d'autres femelles. Ainsi, le

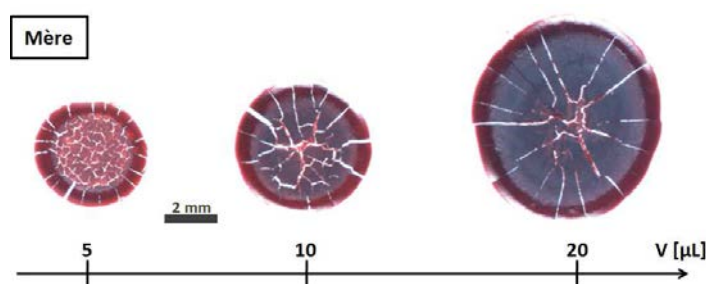


FIGURE VI.12 – Gouttes de sang (sans anti-coagulant ajouté) séchées de différents volumes, observées en réflexion, provenant d'une femelle ayant eu des petits au cours du mois précédant l'expérience.

test de séchage de goutte permet de discriminer des femelles jeunes ou ayant eu une récente grossesse.

Notons que le sexe des rats ne semble pas influencer les résultats du test de séchage de goutte de façon significative. Le sang de jeunes rats mâles ou femelles donne des motifs secs comparables.

Sensibilité au mode de prélèvement du sang

Nous avons expliqué dans le paragraphe VI.2.1 que le mode de prélèvement du sang choisi pour l'étude systématique est la ponction cardiaque. Cependant, il est intéressant de comparer les motifs secs présentés ci-dessus (Figure VI.11) à ceux obtenus dans des expériences préliminaires avec du sang de raton prélevé après décapitation, sans ajout d'anticoagulant. Ces résultats sont présentés sur la Figure VI.13.

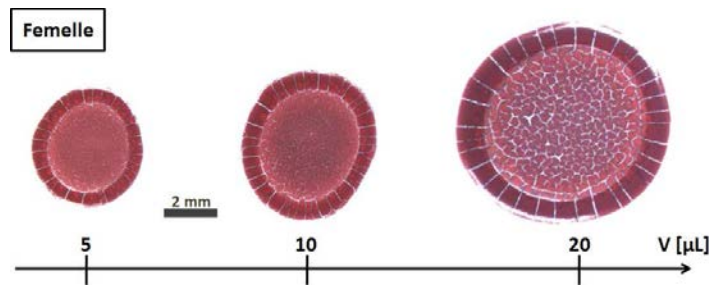


FIGURE VI.13 – Gouttes de sang (sans anti-coagulant ajouté) séchées de différents volumes, observées en réflexion, provenant d’une femelle tuée par décapitation.

Le motif obtenu semble intermédiaire entre les cas d’un sang natif avec anticoagulant ajouté (Figure VI.10) et celui d’un sang natif sans anticoagulant ajouté (Figure VI.11), prélevés par ponction cardiaque. En effet, l’anneau de café est très prononcé sur ces gouttes séchées, et la mosaïque de craquelures dans la région intérieure des gouttes est très serrée, comme dans le cas du sang contenant un anticoagulant. Cependant, il n’y a pas de zone centrale dépourvue de particules. La région intérieure est homogène, comme dans le cas du sang sans anticoagulant ajouté. Ces observations concordent avec l’hypothèse que le sang prélevé après décapitation est dépourvu de certaines substances pro-coagulantes (paragraphe VI.2.1). En effet, nous prélevons le surnageant d’un caillot formé très rapidement, ce caillot ayant probablement absorbé une grande partie des facteurs de la coagulation. Nous sommes donc dans un cas intermédiaire de sang ne contenant pas d’anticoagulant ajouté mais duquel certains facteurs pro-coagulants ont été retirés, du fait de la décapitation de l’animal.

VI.4.2 Action du polymère en brosse sur le séchage de gouttes de sang

Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus lorsque le polymère en brosse P1-7 est incorporé dans le sang. Dans un premier temps, nous nous affranchissons des effets liés à la coagulation en incorporant le P1-7 dans du sang auquel un anticoagulant a été ajouté. Dans un deuxième temps, nous exposerons les résultats de l’incorporation du polymère P1-7 dans un sang natif sans ajout d’anticoagulant.

Séchage de gouttes de sang avec anti-coagulant ajouté en présence de polymères en brosse

Pour les expériences ci-dessous, le sang est prélevé par ponction cardiaque sur une femelle et nous ajoutons l’anticoagulant puis le polymère en brosse à différentes concentrations. La Figure VI.14 présente les motifs obtenus après séchage des gouttes de sang de volume $5 \mu L$. Leur diamètre est de 4 mm environ.

Pour les trois concentrations de polymère P1-7 ajoutés les plus faibles, le motif sec obtenu est comparable à celui du sang ne contenant pas de polymère en brosse. En revanche, à $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$, nous observons une homogénéisation complète du dépôt : la zone centrale déplétée de globules rouges disparaît et la différence de structure entre la couronne externe et la région intérieure de la goutte s’efface. Afin de quantifier cet effet, nous réutilisons ici les

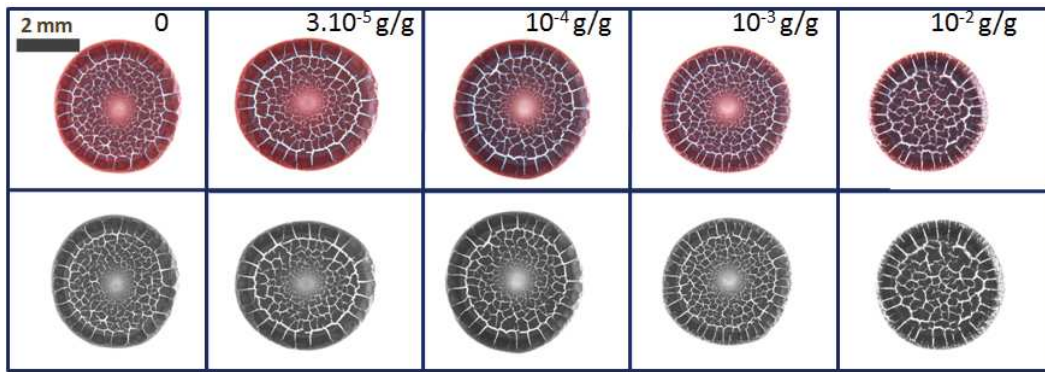


FIGURE VI.14 – Haut : Gouttes séchées de sang avec anticoagulant ajouté contenant différentes concentrations de polymère P1-7, observées en réflexion. Leur volume initial est $5 \mu L$. Bas : Transformation de ces images en niveaux de gris.

outils développés dans le Chapitre V. Les profils en niveaux de gris des mêmes gouttes de sang, avec $c_{P1-7} = 0$ et $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$, sont présentés sur la Figure VI.15. Ils confirment la

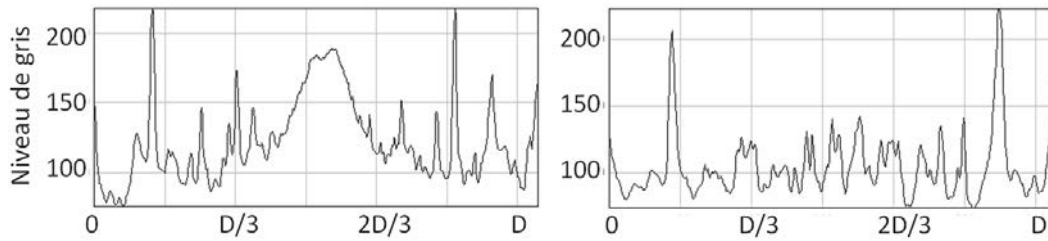


FIGURE VI.15 – Profils en niveaux de gris des gouttes de sang, avec anticoagulant ajouté, obtenus suivant une coupe rectangulaire. À gauche : sang ne contenant pas de polymère en brosse ($c_{P1-7} = 0$) ; À droite : sang contenant du polymère P1-7 à $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$.

morphologie de type « butte » et l'existence de la zone de déplétion centrale pour la goutte ne contenant pas de polymère en brosse : le niveau de gris du bord est proche de 0 (correspondant à du noir), témoignant d'une densité élevée de globules rouges à la périphérie, puis ce niveau de gris croît progressivement en allant vers l'intérieur jusqu'à environ 180, valeur la plus élevée correspondant à la zone dépourvue de globules rouges. Le profil de la goutte contenant du polymère P1-7 à $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$, bien que présentant des pics et des creux liés à l'existence des craquelures, est plus plat (valeur moyenne d'environ 100) que celui de la goutte de sang pur. Ceci traduit une distribution homogène des globules rouges en présence de polymère en brosse.

Nous montrons donc ici que *le polymère P1-7 permet l'inhibition de l'effet anneau de café dans des gouttes de sang contenant un anticoagulant, lorsqu'il est introduit à une concentration suffisamment élevée*. Dans ces expériences, nous travaillons avec du sang contenant un anticoagulant ajouté, donc les effets de la coagulation n'interviennent pas et le sang se comporte comme une suspension colloïdale de particules inertes. Ainsi, *l'action purement hydrodynamique du polymère en brosse lors du séchage de gouttes de suspensions minérales est transposable au cas du sang*.

Séchage de gouttes de sang sans anti-coagulant ajouté en présence de polymères en brosse

Que se passe-t-il à présent dans le cas où nous n'ajoutons pas d'anticoagulant dans le sang ? Pour les expériences ci-dessous, nous prélevons du sang sur différents rats par ponction cardiaque et ajoutons le polymère en brosse à différentes concentrations. Pour cette étude, nous excluons les femelles ayant déjà eu des petits. Nous avons vérifié que malgré la variabilité induite par les différents systèmes vivants, chaque raton étant unique, ces expériences sont reproductibles. Trois essais au minimum ont été réalisés pour chaque concentration en polymère P1-7 ajouté au sang. La Figure VI.16 présente les motifs obtenus après séchage des gouttes de sang de volume $5 \mu L$. Leur diamètre est de 4 mm environ.

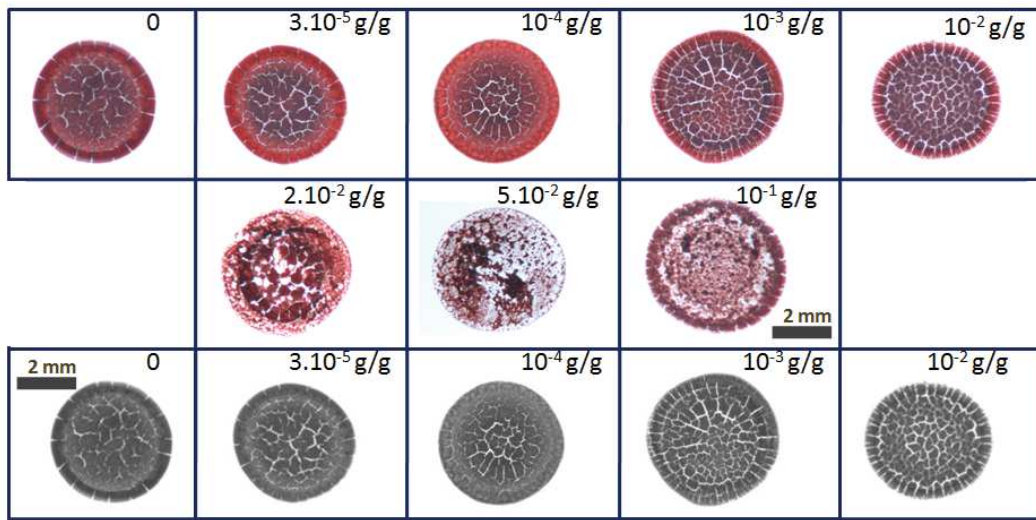


FIGURE VI.16 – Haut : Gouttes séchées de sang contenant différentes concentrations de polymère P1-7, observées en réflexion. Leur volume initial est $5 \mu L$. Bas : Transformation des images en niveaux de gris, de $c_{P1-7} = 0$ à $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$.

Le résultat marquant de ces expériences est que lors de l'ajout de polymère P1-7 à $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$, nous retrouvons exactement le même motif sec que sur la Figure VI.14. En l'absence d'anticoagulant ajouté, le polymère en brosse provoque la même homogénéisation complète du dépôt à $c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$. Le contraste de couleur entre la périphérie et le centre de la goutte séchée est très atténué; la couronne disparaît presque totalement. Le polymère P1-7 permet donc une redistribution des globules rouges sur toute la surface initiale de la goutte et l'obtention d'un dépôt uniforme. Le traitement des images en niveaux de gris permet de voir encore plus explicitement l'uniformisation du dépôt produit par la présence du polymère en brosse (Figure VI.17). Sur la goutte de gauche ($c_{P1-7} = 0$), la couronne externe donne une valeur proche de 0 (correspondant à du noir). Une zone claire est ensuite distinguée (niveau de gris d'environ 120); le centre de la goutte a une teinte plus foncée, toutefois moins foncée que l'anneau externe. L'effet anneau de café est confirmé par ce profil. Sur la goutte de droite, contenant le polymère P1-7 ($c_{P1-7} = 10^{-2} \text{ g/g}$), le contraste entre la périphérie et la zone intérieure de la goutte est très réduit. Nous observons encore des pics et des creux liés à

l'existence des craquelures, mais le profil de la goutte contenant du polymère P1-7 est plus plat que celui de la goutte de sang pur. La distribution des globules rouges est bien homogène en présence de polymère en brosse.

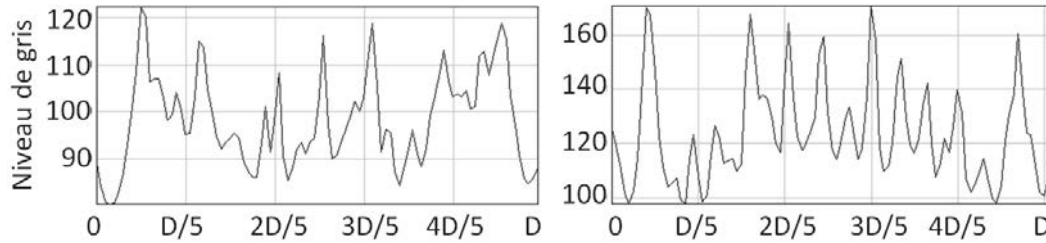


FIGURE VI.17 – Profils en niveaux de gris des images de la Figure VI.16 pour $c_{P1-7} = 0$ et $c_{P1-7} = 10^{-2}$ g/g.

En détaillant le contenu de la Figure VI.16, nous pouvons remarquer que l'ajout de P1-7 à des concentrations faibles $c_{P1-7} = 3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ g/g mène à l'atténuation de la couronne extérieure sombre. Les images transformées en niveaux de gris (Figure VI.16 bas) montrent que la couronne extérieure est significativement éclaircie. Le polymère en brosse semble donc avoir une action sur le séchage de la goutte de sang même à très faible concentration. À concentration intermédiaire, $c_{P1-7} = 10^{-3}$ g/g, l'homogénéisation du dépôt dû à la présence du polymère P1-7 est déjà presque totale. Le niveau de gris associé (Figure VI.16 bas) est bien homogène sur l'ensemble de la goutte. À plus haute concentration en polymère ajouté, supérieure ou égale à $2 \cdot 10^{-2}$ g/g, nous atteignons une « dose toxique ». La texture du sang change complètement et de gros agrégats sont visibles sur les motifs de gouttes sèches.

Dans ces expériences, nous remarquons aussi une modification du motif de craquelures induite par la présence de polymère P1-7. Le nombre de craquelures de la couronne externe augmente sensiblement avec la concentration en P1-7 ajouté. La taille caractéristique du motif de craquelures au centre diminue sensiblement au fur et à mesure que la concentration en P1-7 augmente (jusqu'à 10^{-2} g/g).

Nous avons choisi de déposer des gouttes de faible volume $5 \mu\text{L}$ afin de pouvoir observer une zone représentative de l'ensemble de la goutte en microscopie optique, en transmission. La Figure VI.18 présente les clichés obtenus avec un objectif 5x. Ces images confirment à nouveau les observations précédentes : pour $c_{P1-7} = 3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ g/g la couronne extérieure est plus claire. Puis à $c_{P1-7} = 10^{-3} - 10^{-2}$ g/g les globules rouges sont redistribués sur toute la surface de la goutte de façon homogène. La multiplication des craquelures de la couronne externe lorsque la concentration de polymère P1-7 augmente est bien visible.

Quelles que soient les caractéristiques de l'animal (sexe, grossesse récente ou non), le volume de la goutte déposé (de 5 à $20 \mu\text{L}$) et le mode de prélèvement du sang, l'action du polymère en brosse est inchangée. La Figure VI.19 illustre les résultats obtenus à partir d'un sang prélevé sur une femelle décapitée. À gauche se trouve la goutte de sang pur (Figure

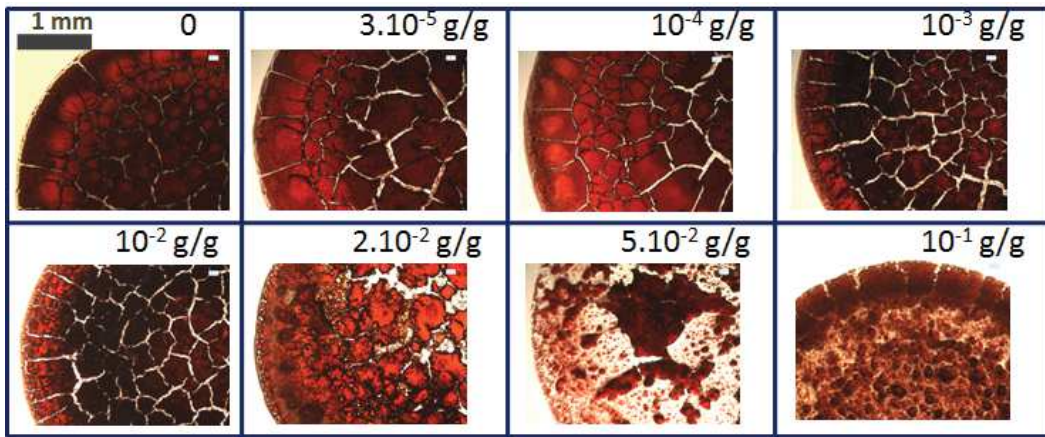


FIGURE VI.18 – Détails des gouttes séchées de la Figure VI.16, observées au microscope optique en transmission (objectif 5x).

VI.19.(a)), à droite la goutte de sang contenant $9 \cdot 10^{-3}$ g/g de polymère P1-7. Le motif sec

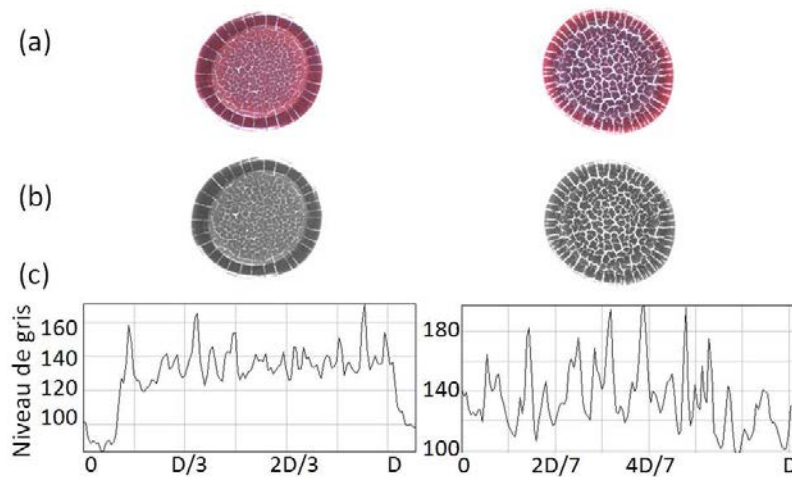


FIGURE VI.19 – (a) Gouttes séchées de sang pur (à gauche) et contenant du polymère P1-7 à $9 \cdot 10^{-3}$ g/g (à droite), observées en réflexion. $V = 20 \mu\text{L}$ et $R \approx 3,5$ mm. (b) Transformation des images en niveaux de gris. (c) Profils en niveaux de gris obtenus suivant une coupe rectangulaire.

obtenu en présence de polymère P1-7 est tout à fait semblable à celui de la Figure VI.16, qui était issu d'un sang prélevé par ponction. Le polymère en brosse inhibe encore l'anneau de café sanguin. La Figure VI.19.(c) gauche révèle une déplétion importante de globules rouges dans toute la région intérieure de la goutte de sang pur. Les bords sont au contraire très denses en hématies : le niveau de gris est beaucoup plus faible au bord qu'au centre de la goutte. La Figure VI.19.(c) droite montre un profil plus homogène en terme de niveau de gris moyen, traduisant une redistribution efficace des globules rouges par le polymère P1-7.

Finalement, nous montrons que le polymère P1-7 permet aussi l'inhibition de l'effet anneau de café dans des gouttes de sang en l'absence d'anticoagulant ajouté, à $c_{P1-7} = 10^{-2}$ g/g. Cet effet est reproductible, indépendant du mode de prélèvement du sang et conduit à un motif

sec identique à celui d'une goutte de sang contenant un anticoagulant ajouté et le polymère P1-7 à la même concentration $c_{P1-7} = 10^{-2}$ g/g.

VI.5 Action anticoagulante des polymères en brosse

Nous avons effectué nos expériences de séchage de goutte sur du sang en présence d'anticoagulant ajouté, et avons observé que le polymère en brosse P1-7 permet l'inhibition de l'effet anneau de café lorsqu'il est incorporé à $c_{P1-7} = 10^{-2}$ g/g. La même modification du motif sec, qui consiste en une redispersion des globules rouges sur toute la surface de la goutte, est observée lorsque le polymère en brosse est ajouté à du sang ne contenant pas d'anticoagulant ajouté. Ces expériences impliquent de nous questionner sur la possibilité d'une action de ce polymère en brosse sur la coagulation du sang.

Ainsi, les tests de TQ et de TCA décrits plus haut (paragraphe VI.2.4) ont été effectués afin d'évaluer les effets de l'ajout de polymère P1-7 sur la coagulation du sang de rat. Cette étude a été effectuée sur une population de 3 rats par concentration en polymère ajoutée. Chaque valeur de l'INR ou du TCA représentée Figure VI.20 pour une concentration en polymère donnée est la moyenne de 3 dosages indépendants de sangs prélevés sur trois rats différents. D'après la Figure VI.20(a), l'ajout de P1-7 n'a pas d'impact sur l'INR, sauf à concentration très importante. À $c = 5 \cdot 10^{-2}$ g/g en effet, l'INR est augmenté de façon spectaculaire mais cet ajout massif de polymère modifie fortement la composition et les propriétés rhéologiques du sang, comme signalé précédemment. Le polymère P1-7 n'a donc pas d'action sur la voie extrinsèque de la coagulation.

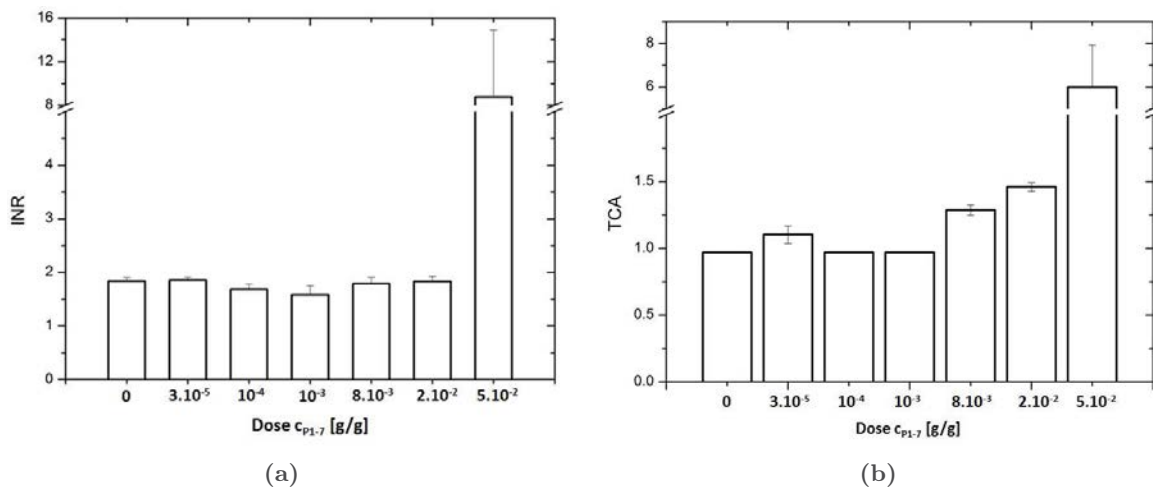


FIGURE VI.20 – INR et TCA de sangs de rats additivés à différentes concentrations en polymère P1-7. Étude réalisée sur une population de $n = 3$ rats pour chaque concentration de P1-7.

En revanche, nous voyons sur la Figure VI.20(b) que l'ajout de P1-7 augmente significativement le TCA. Cet allongement du TCA correspond à une coagulation ralentie. *Le polymère P1-7 a donc un effet anti-coagulant avec une action portant sur la voie intrinsèque de la*

coagulation. Cette action est effective à partir de $c_{P1-7} = 8 \cdot 10^{-3}$ g/g de polymère ajouté. Comme pour l'INR, à trop forte concentration en P1-7 ajouté le TCA correspondant dépasse les limites physiologiques, et le sang mélangé à la solution de polymère P1-7 devient incoagulable.

Notons que les sangs de rats femelles ayant eu des petits ne montrent pas de valeurs d'INR et de TCA significativement différentes des sangs de rats « jeunes ».

VI.6 Conclusion et perspectives

Le test de séchage de goutte nous a permis de vérifier que l'addition de polymères P1-7 dans le sang à des concentrations voisines de 10^{-2} g/g conduit effectivement à une redistribution homogène des globules rouges et ceci de façon reproductible. Cette *modification du motif de séchage est corrélée à une action anti-coagulante* du polymère P1-7. En effet, l'inhibition de l'effet anneau de café est la plus forte à une concentration d'environ 10^{-2} g/g de polymère ajouté ; c'est également à cette concentration que le P1-7 induit une augmentation du TCA. *Le polymère en brosse a donc une action à la fois sur l'hydrodynamique et la coagulation lors du séchage des gouttes de sang.*

De façon surprenante, le test de séchage de goutte semble plus sensible aux variations de composition du sang que les tests de coagulation standards d'INR et de TCA. L'action du polymère en brosse sur le motif sec - en l'absence d'anticoagulant ajouté - est visible à plus faible concentration (Figure VI.16) que dans les tests de coagulation. Le test de séchage de goutte permet aussi de détecter si le sang testé provient d'un jeune raton ou d'une femelle ayant eu une grossesse récente. Nous pouvons ici rapprocher ces observations de résultats reportés plus tôt dans ce manuscrit, dans un autre contexte. Nous avons vu par exemple que le test d'immobilisation du Chapitre III ne permet pas de discriminer une suspension contenant une quantité très faible de polymère P1-7 ($\frac{c_c}{c_{P1-7}} = 6500$) d'une suspension ne contenant pas de P1-7 (Figure III.12). Le test de séchage de goutte, lui, montre une très grande différence de motif obtenu dans les deux cas (Figure V.13). *Ce test de séchage de goutte apparaît donc comme un outil extrêmement puissant de par sa sensibilité à la composition de la suspension.* Cette idée rejoint l'utilisation du test de séchage pour les diagnostics et dépistages de certaines pathologies, présentée au Chapitre IV [144]. Le motif sec est porteur de l'empreinte de la composition de la suspension testée.

D'après ces résultats, nous pourrions envisager d'utiliser les polymères P1-7 comme de nouveaux anticoagulants circulants. Cependant, leur action sur la coagulation n'est effective qu'à une concentration d'environ 10^{-2} g/g, qui est une dose trop élevée pour l'incorporation de ces polymères en injection directe dans le sang. En revanche, une autre application possible ces polymères en brosse serait de les greffer sur des stents. Ils pourraient être présents sur le revêtement du stent, à concentration relativement forte, mais au contraire du cas d'un produit circulant, cette dose serait localisée. Les polymères en brosse seraient alors susceptibles, par leur action hydrodynamique et anticoagulante, d'empêcher localement la formation de caillots. Nous pouvons même imaginer les co-greffer avec des polymères pharmaco-actifs afin de créer de nouveaux revêtements de stents. Ce concept relativement simple - en regard des technologies

comme les stents biodégradables - pourrait représenter une nouvelle solution à la thrombose tardive qui demeure un important problème post-angioplastie.

Pour poursuivre l'investigation du mode d'action des polymères P1-7 dans le sang, il serait crucial de comprendre la nature de l'interaction entre ces copolymères et les composants du sang. Ceci pourrait être fait via des tests plus spécifiques sur des facteurs de la voie de coagulation intrinsèque (facteurs VIII, XI) et une étude fondamentale sur ce sujet. Une deuxième perspective concerne les propriétés anti-coagulantes et redispersantes de ces polymères en présence d'un écoulement. Dans les expériences précédentes, nous avons seulement testé des situations « statiques ». Pour se rapprocher de l'application, nous avons imaginé des expériences de millifluidique mimant la circulation sanguine. Avec ou sans stents incorporés dans le circuit, nous pourrions tester l'aptitude des polymères P1-7 à limiter le risque de thrombose sur une artère nue ou post-angioplastie. Le dispositif correspondant est présenté Figure VI.21. Nous avons effectué avec ce dispositif des expériences préliminaires que nous ne

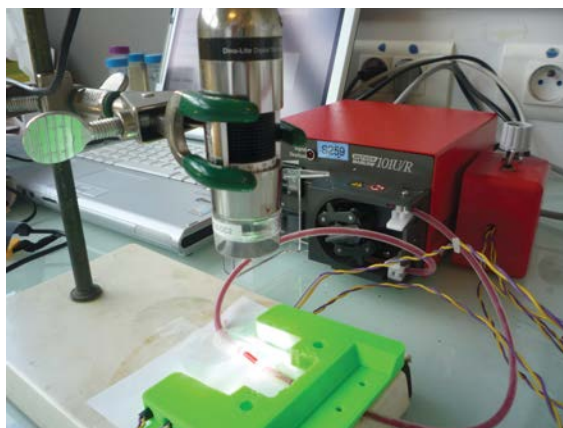


FIGURE VI.21 — Circuit millifluidique mimant la circulation sanguine (pompe cardiaque) avec pose éventuelle d'un stent. Il comprend une pompe péristaltique, des tuyaux en silicone de diamètre 2 mm et une caméra Dino-Lite Premier de référence AD7013MZT permettant de visualiser l'écoulement du sang au niveau d'un capillaire en verre parallélépipédique inséré dans le circuit.

présentons pas ici mais qui sont en cours d'optimisation. À travers ces expériences de biologie, nous avons mis en évidence le rôle possible des polymères en brosse P1-7 dans la prévention et le traitement des maladies cardiovasculaires.

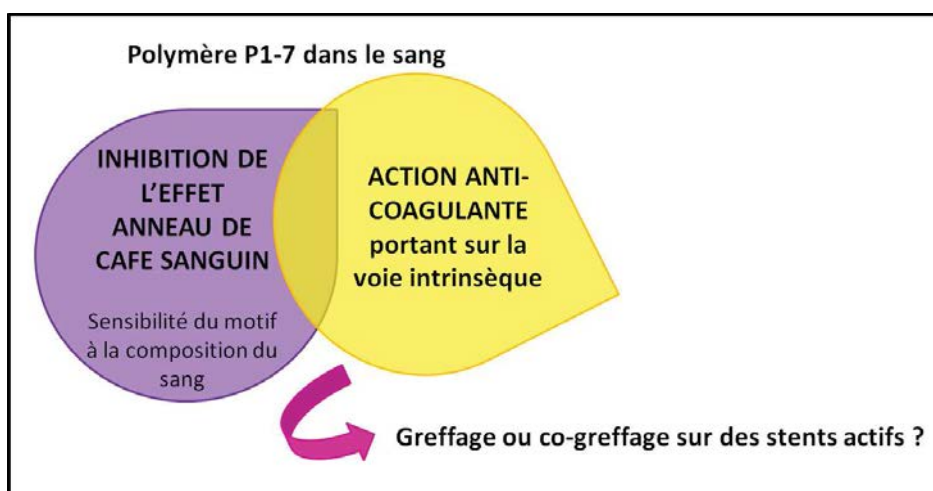


FIGURE VI.22 – Résumé schématique du Chapitre VI : le polymère en brosse permet l'inhibition de l'effet anneau de café dans le sang, couplée à une action anti-coagulante.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons démontré les nouvelles fonctionnalités que confèrent des polymères à brosse à squelette polyélectrolyte aux suspensions colloïdales concentrées, utilisées notamment dans l'industrie papetière. Les objectifs que nous présentions en introduction ont été atteints. Cependant, avant de refermer ce mémoire, il est utile de remettre en contexte l'ensemble des résultats en les éclairant de manière critique.

Les polymères que nous avons étudiés ont été conçus et synthétisés par nos collaborateurs industriels pour des applications industrielles. Leur synthèse au laboratoire est cependant maîtrisée et bien contrôlée, ce qui nous a permis de disposer de ces polymères en quantités significatives et dans une grande gamme de masses molaires. En dépit de limitations en termes de polydispersité et de densité de chaînes latérales, qui sont inhérentes au système choisi et au mode de synthèse utilisé - méthode « grafting through » par copolymérisation radicalaire conventionnelle - les polymères étudiés s'apparentent bien à des macromolécules possédant une architecture en brosse. Nous pouvons en donner l'image idéalisée, et paradoxale, de polymères neutres, linéaires, et « épais ». L'épaisseur est donnée par le diamètre de la brosse cylindrique formée par les chaînes latérales partiellement étirées. Cette caractéristique unique explique les valeurs élevées des concentrations de recouvrement et donc les faibles viscosités mesurées en solution aqueuse. L'absence de caractère polyélectrolyte résulte de l'écrantage des charges ioniques portées par le squelette par les brosses latérales. La dynamique locale de ces macromolécules en solution est particulièrement riche car elle implique une diversité de modes - coopératifs, diffusifs, et structuraux - rencontrés dans d'autres polymères à architecture complexe. Idéalement, pour aller plus loin, il serait intéressant de disposer de macromolécules plus monodisperses pour raffiner l'étude structurale décrite au Chapitre I.

Les polymères en brosse constituent des additifs de choix dans la formulation des suspensions concentrées utilisées dans les procédés de couchage du papier. Ils permettent d'obtenir à des concentrations très modérées une synergie de propriétés - interfaciales, rhéologiques, texturales - qui ont été mises en évidence et décrites au Chapitre II. Un point clé est l'existence d'interactions spécifiques entre les polymères et les surfaces chargées des particules colloïdales notamment de carbonate de calcium. Cette propriété constitue le fil conducteur de cette thèse.

La question initiatique de ce projet portait sur la signification et les implications de la propriété dite de rétention d'eau attribuée à ces polymères dans le monde papetier. Au Chapitre III, grâce à un montage original, nous avons pu explorer en détail les propriétés de déshydratation de films de suspensions concentrées additivées par les polymères en brosse.

Nous avons établi que la contribution de ces polymères à la rétention d'eau est une propriété cinétique : ils retardent l'élimination de l'eau mais ne modifient pas l'état final du film, à la fois du point de vue de la structure et de la teneur en eau résiduelle. Cette propriété résulte à la fois du caractère hydrophile des polymères et de leur capacité à s'adsorber à la surface des particules de la suspension. Ce résultat possède au moins deux retombées pratiques. D'une part nous établissons la relation entre notre étude fondamentale et les tests normalisés qui sont utilisés dans l'industrie papetière. D'autre part, nous sommes à même de recommander l'utilisation de ces polymères dans des applications nouvelles, par exemple dans des enduits ou revêtements repositionnables.

Ce travail a aussi été l'occasion d'explorer des pistes nouvelles dont nous ne soupçonnions ni l'existence, ni les implications au début de la thèse. Une première « découverte », rapportée au Chapitre V, est la possibilité de supprimer les défauts de séchage en « anneaux de café » des suspensions colloïdales. La compréhension de l'origine de ces défauts, et surtout la recherche de solutions pour les éliminer, constituent actuellement des défis importants sur les plans fondamental et technologique, comme nous l'avons reporté au Chapitre IV. Avec les polymères en brosse, nous pensons apporter une solution robuste, versatile, utilisant de très faibles quantités de produit. Nous avons identifié un mécanisme original qui repose sur l'existence d'un flux Marangoni que nous qualifions d'auto-induit car il est créé par les polymères transportés par les particules de la suspension. Les propriétés interfaciales des polymères et l'existence d'interactions spécifiques avec les particules colloïdales sont à la base de ce mécanisme. Nous avons vérifié sur plusieurs exemples que le mode d'action des polymères comme inhibiteur de défauts de séchage opère chaque fois qu'ils sont capables de s'adsorber à la surface des pigments. De nouveau il y a là une source potentielle de retombées applicatives par exemple dans les technologies d'impression par jets d'encre.

Le test de séchage de goutte s'est révélé être un test pertinent par rapport aux performances réelles des suspensions de couchage en application, ce qui est d'un intérêt certain. Il représente un moyen direct, rapide, peu coûteux et très sensible d'estimation des propriétés de rétention d'eau. La Figure VI.23 illustre un test effectué en aveugle sur des suspensions de carbonate de calcium de différents types, vendues à des papetiers. Ces suspensions ont été classées par performances de rétention d'eau d'après les résultats du test normalisé de Coatex, révélatrices de leurs performances en application. Parallèlement à ces résultats, le test de séchage de goutte a été réalisé à partir de ces suspensions. Le paramètre d'irrégularité p suit exactement la même évolution que la quantité d'eau perdue par la suspension : plus la masse d'eau perdue est élevée, plus le dépôt sec obtenu est hétérogène. En outre, nous avons vérifié que l'ajout de polymère P1-7 dans la suspension la plus médiocre en terme de rétention d'eau provoque une homogénéisation du dépôt sec, traduisant une amélioration de la rétention d'eau de la suspension. Cette étude supplémentaire menée en aveugle sur des formulations industrielles valide notre approche et la pertinence du test de séchage de goutte vis-à-vis de l'application.

La deuxième « découverte » de cette thèse a été la transposition de ces résultats aux fluides biologiques, mise en évidence au Chapitre VI. L'ajout de polymères en brosse au sang

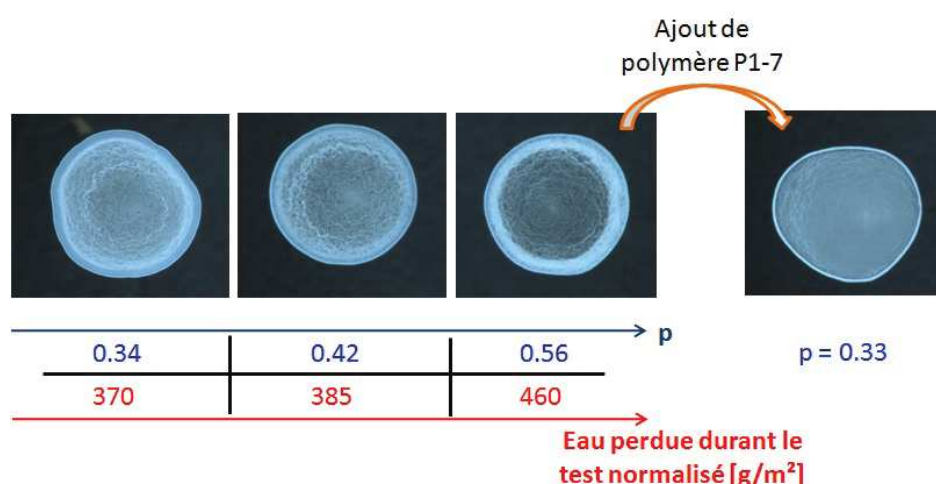


FIGURE VI.23 – Corrélation entre le résultat du test de séchage de goutte (paramètre d'irrégularité p) et du test de rétention d'eau standard (quantité d'eau perdue par la suspension). Les gouttes ont un rayon de 3,5 mm environ ($V_0 = 20 \mu\text{L}$).

entraîne d'une part la suppression de l'effet anneau de café, et d'autre part une modification de la coagulation. En effet, nous avons découvert que ces polymères en brosse ont un pouvoir anti-coagulant. Ces travaux sur le sang ouvrent potentiellement des applications biomédicales. L'utilisation des polymères en brosse co-greffés avec des polymères pharmaco-actifs sur des stents semble en particulier une voie sérieuse à explorer.

Nos travaux ont permis de mieux comprendre et maîtriser les propriétés de nouvelles familles de polymères en brosse dans les suspensions de carbonate de calcium destinées à l'industrie papetière. Ils ont aussi élargi la palette des applications possibles de ces polymères : le domaine des peintures par exemple avec les suspensions de dioxyde de titane, mais aussi le domaine biomédical.

A Détails et analyses supplémentaires en DLS

D'autres polymères de même structure que les polymères P1 et P0 ont été synthétisés dans le but de déterminer si l'absence d'un des deux acides AA et AMA lors de la synthèse avait un impact sur les tailles caractéristiques des polymères en brosse. Nous avons analysé ces polymères par diffusion de la lumière. Les résultats sont présentés dans le Tableau A.1 ci-dessous. Comparons les duos de polymères suivants : P0-0.6 et P0-0.5 sans AA (masses molaires comparables, base macromonomère MAMPEG) et P1-0.6 et P0-0.4 sans AA (masses molaires comparables, base macromonomère PEM). Aucune différence de rayon hydrodynamique n'est induite par l'absence de l'acide acrylique lors de la synthèse des polymères en brosse.

Produit	Monomères	Masse molaire M_w donnée par Coatex [g/mol]	R_H [nm]
P1-7	PEM 3070 + AMA + AA	$7 \cdot 10^6$	45
P1-0.6	PEM 3070 + AMA + AA	$6 \cdot 10^5$	21
P1-0.4 sans AA	PEM 3070 + AMA	$4 \cdot 10^5$	17
P1-0.8 sans AMA	PEM 3070 + AA	$8 \cdot 10^5$	24
P0-6	MAMPEG 5000 + AMA + AA	$6 \cdot 10^6$	65
P0-0.6	MAMPEG 5000 + AMA + AA	$6 \cdot 10^5$	21
P0-0.5 sans AA	MAMPEG 5000 + AMA	500 000	23

Tableau A.1 – Caractéristiques des polymères étudiés en diffusion de lumière : composition, masse molaire et rayon hydrodynamique.

B Théorie de la goutte pendante

Dans nos expériences de tensiométrie réalisées par la méthode de la goutte pendante (paragraphe I.6.1), l'extraction de la valeur de la tension de surface γ à partir de l'équation du profil de la goutte se fait de la façon suivante. Elle consiste à écrire l'équilibre mécanique des forces qui s'exercent sur la goutte de solution de polymère. Rappelons tout d'abord l'expression de la pression de Laplace de la goutte, en notant r_1 et r_2 les rayons de courbure principaux et k_1 et k_2 les courbures associées :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \gamma (k_1 + k_2)$$

D'après la représentation schématique proposée Figure B.1, nous pouvons écrire en considérant

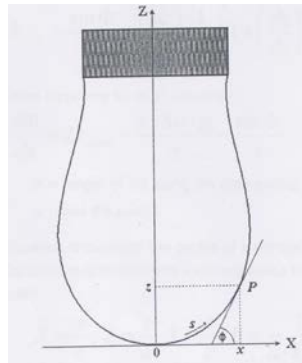


FIGURE B.1 – Représentation schématique d'une goutte pendante.

les points O (à l'apex) et P :

$$\Delta p_O - \Delta p_P = z \cdot \Delta \rho \cdot g$$

où g est l'accélération de la gravité et $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre la solution de polymère et l'air. A l'apex, les deux courbures principales sont égales pour des raisons de

Annexe B. Théorie de la goutte pendante

symétrie axiale de la goutte. Nous notons donc $k_{O_1} = k_{O_2} = k_{apex}$. Au point P nous avons

$$k_{P_1} = \frac{d\Phi}{ds} = \left(\frac{d^2z}{dx^2} \right) \cdot \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{-3/2} \text{ et}$$

$$k_{P_2} = \frac{\sin\Phi}{x} = \left(\frac{dz}{dx} \right) \cdot \frac{1}{x} \cdot \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{-1/2}$$

où Φ est l'angle entre les tangentes à la goutte au point P. Par conséquent l'égalité des forces se réécrit :

$$\frac{d\Phi}{ds} = 2k_{apex} - \frac{z \cdot \Delta\rho \cdot g}{\gamma} - \frac{\sin\Phi}{x}$$

avec s l'abscisse curviligne le long du contour de la goutte.

Cette équation décrit le profil de la goutte à l'équilibre hydrodynamique. Nous pouvons la rendre adimensionnée en notant $X = \frac{x}{a}$, $Z = \frac{z}{a}$, $S = \frac{s}{a}$, $B = \frac{1}{a \cdot k_{apex}}$, with $a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho \cdot g}}$.

B est le paramètre de forme de la goutte pendante, adimensionné ; a est le nombre capillaire.

Ainsi, l'équation du profil de la goutte à l'équilibre devient

$$\frac{d\Phi}{ds} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin\Phi}{X}; \frac{dX}{ds} = \cos\Phi; \frac{dZ}{ds} = \sin\Phi$$

avec pour conditions aux limites à l'apex : $X = Z = S = \Phi = 0$, d'où $\frac{\sin\Phi}{X} = \frac{1}{B}$.

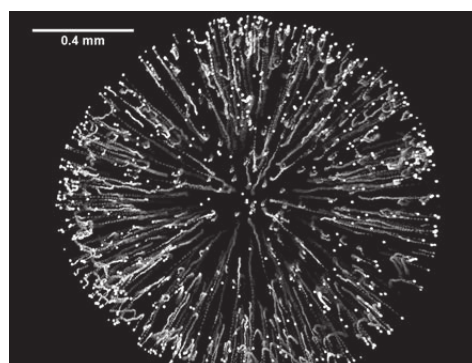
Ce dernier ensemble d'équations constitue le jeu d'équations fondamental d'une goutte pendante.

B est l'unique paramètre qui décrit la forme du profil de la goutte. En faisant varier ce paramètre de forme, il est possible de calculer des profils théoriques de goutte et d'ajuster au profil mesuré : la tension de surface γ peut alors être calculée. Le problème réside donc dans la difficulté de déterminer le profil théorique correct de façon précise et rapide. Il existe de nombreuses méthodes pour pallier à ce problème. Le logiciel que nous avons utilisé emploie la méthode statistique dite « robuste de comparaison de forme ».

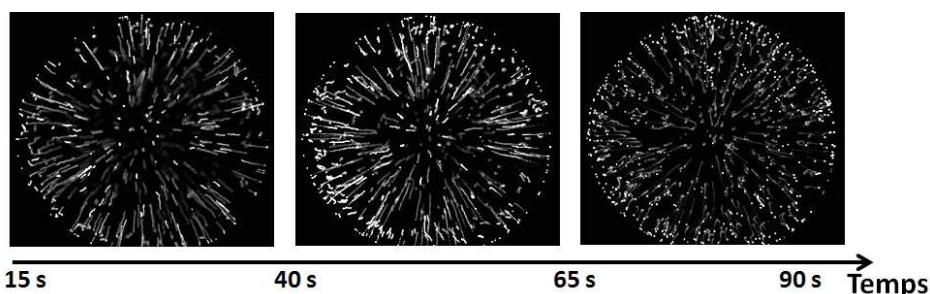
C Décomposition temporelle du séchage de gouttes en microscopie à fluorescence

Les superpositions d'images obtenues lors du séchage de gouttes de suspensions CL et CLP1-7 par microscopie à fluorescence ont été présentées dans les paragraphes V.5.1 et V.5.2.

En effectuant ces superpositions d'images non pas sur la durée totale du séchage mais par groupes de 25 images, nous pouvons découper temporellement le séchage de la goutte de suspension CL ; cela est montré Figure C.1(b). Nous visualisons l'établissement progressif du



(a) Superposition d'images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d'une goutte de suspension CL ($V = 0,2 \mu L$, objectif 5x, plan $z = 0$).



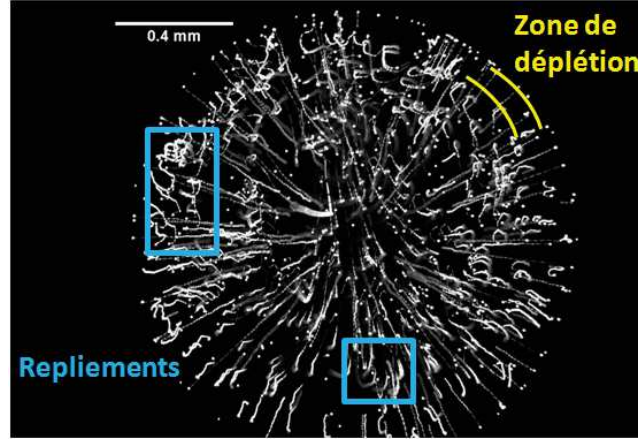
(b) Décomposition du séchage en 3 séquences temporelles : superpositions d'images correspondantes.

FIGURE C.1

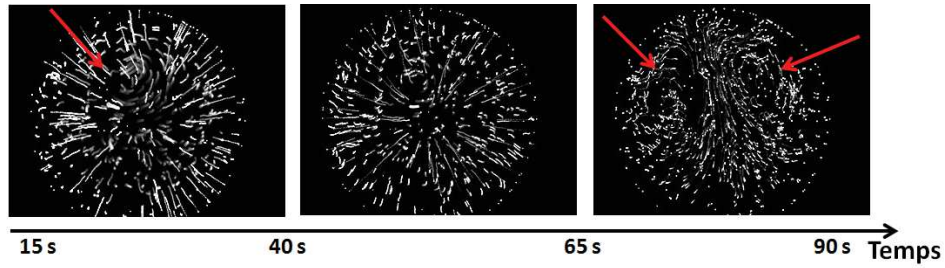
Annexe C. Décomposition temporelle du séchage de gouttes en microscopie à fluorescence

flux capillaire et la formation de l'anneau de café par appauvrissement de la zone centrale.

Sur la Figure C.2(b), la décomposition temporelle du séchage de la goutte de suspension CLP1-7 permet de bien visualiser les recirculations de Marangoni globales, entraînant les particules de l'extérieur vers l'intérieur sur l'échelle du rayon de la goutte.



(a) Superposition d'images de microscopie à fluorescence obtenues lors du séchage d'une goutte de suspension CLP1-7.



(b) Décomposition du séchage en 3 séquences temporelles et superpositions d'images correspondantes ($V = 0,2 \mu\text{L}$, objectif 5x, plan $z = 0$). Les flèches rouges indiquent des recirculations de Marangoni globales à l'échelle de la goutte.

FIGURE C.2

Bibliographie

- [1] S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, and K. Matyjaszewski, "Cylindrical molecular brushes : Synthesis, characterization, and properties," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 759–785, July 2008.
- [2] W. H. Simon, "Wear propeties of articular cartilage in vitro," *J. Biomechanics*, vol. 4, pp. 379–389, 1971.
- [3] J. E. Scott, "New Concepts in Biochemistry Proteodermatan and Proteokeratan Sulfate (Decorin , Lumican / Fibromodulin) Proteins Are Horseshoe Shaped . Implications for Their Interactions with Collagen ," vol. 35, no. 27, pp. 0–4, 1996.
- [4] G. D. Jay, K. Haberstroh, and C.-j. Cha, "Comparison of the boundary-lubricating ability of bovine synovial fluid , lubricin , and Healon," 1997.
- [5] L. E. Bromberg and D. P. Barr, "Self-Association of Mucin," *Biomacromolecules*, vol. 1, pp. 325–334, Sept. 2000.
- [6] J. P. Celli, B. S. Turner, N. H. Afdhal, R. H. Ewoldt, G. H. Mckinley, R. Bansil, and S. Erramilli, "Rheology of Gastric Mucin Exhibits a pH-Dependent Sol - Gel Transition," pp. 1580–1586, 2007.
- [7] X. Banquy, J. Burdyn, D. W. Lee, K. Matyjaszewski, and J. Israelachvili, "Bioinspired Bottle-Brush Polymer Exhibits Low Friction and Amontons-like Behavior," *Journal of the American Chemical Society*, pp. 1–4, Apr. 2014.
- [8] R. Morini, *Rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium en présence de fluidifiant*. PhD thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis, 2013.
- [9] D. Platel, *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur la durabilité des bétons*. PhD thesis, Université de Marne-la-Vallée, 2002.
- [10] K. Yamada, T. Takahasi, S. Hanehara, and M. Matsuhisa, "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer," *Cement and Concrete Research*, vol. 2, no. 30, pp. 197–207, 2000.
- [11] K. Ito and S. Kawaguchi, "Poly (macromonomers) : Homo- and Copolymerization," vol. 142, 1999.

- [12] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, and S. Pispas, "The Strength of the Macromonomer Strategy for Complex Macromolecular Architecture : Molecular Characterization, Properties and Applications of Polymacromonomers," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 24, pp. 979–1013, Nov. 2003.
- [13] Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, and Y. Yamashita, "On the intrinsic viscosity of poly(macromonomer)s," *Macromolecules*, no. 22, pp. 1522–1546, 1989.
- [14] M. Wintermantel and et al., "Molecular bottlebrushes," *Macromolecules*, no. 29, pp. 978–983, 1996.
- [15] A. Mendrek, S. Mendrek, B. Trzebicka, D. Kuckling, W. Walach, H.-J. Adler, and et al., "Polyether core-shell cylinder - polymerization of polyglycidol macromonomers," *Macromol. Chem. Phys.*, no. 132, pp. 197–206, 2005.
- [16] S. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. Li, K. Huggins, M. Keser, and et al., "Supramolecular materials : self-organized nanostructures," *Science*, no. 276, pp. 384–389, 1997.
- [17] M. Gauthier and M. Moller, "Uniform highly branched polymers by anionic grafting : arborescent graft polymers," *Macromolecules*, no. 24, pp. 4548–4553, 1991.
- [18] H. Gao and K. Matyjaszewski, "Synthesis of molecular brushes by « grafting onto » method : combination of ATRP and click reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 129, pp. 6633–6639, 2007.
- [19] Y. Ederle, F. Isel, S. Grutke, and P. Lutz, "Anionic polymerization and copolymerization of macromonomers. Kinetics structure control," *Macromol. Symp.*, no. 132, pp. 197–206, 1998.
- [20] J. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled « living » radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 117, p. 5614, 1995.
- [21] N. V. Tsarevsky and K. Matyjaszewski, "'Green' atom transfer radical polymerization : from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials.," *Chemical reviews*, vol. 107, pp. 2270–99, June 2007.
- [22] W. a. Braunecker and K. Matyjaszewski, "Controlled/living radical polymerization : Features, developments, and perspectives," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, pp. 93–146, Jan. 2007.
- [23] H.-i. Lee, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, S. Yu, S. S. Sheiko, N. Carolina, and C. Hill, "Cylindrical Core-Shell Brushes Prepared by a Combination of ROP and ATRP," pp. 4983–4989, 2006.

-
- [24] H.-J. Tian, W. Qu, Y.-F. Zhu, Z. Shen, and X.-H. Fan, "Synthesis and properties of a rod-g-rod bottlebrush with a semirigid mesogen-jacketed polymer as the side chain," *Polymer Chemistry*, vol. 5, p. 4948, Apr. 2014.
- [25] H. G. Borner, K. Beers, K. Matyjaszewski, S. S. Sheiko, and M. Mo, "Synthesis of Molecular Brushes with Block Copolymer Side Chains Using Atom Transfer Radical Polymerization," pp. 4375–4383, 2001.
- [26] F. Sun, S. S. Sheiko, and M. Mo, "Conformational Switching of Molecular Brushes in Response to the Energy of Interaction," pp. 9682–9686, 2004.
- [27] A. M. Elsen, Y. Li, Q. Li, S. S. Sheiko, and K. Matyjaszewski, "Exploring quality in gradient copolymers.," *Macromolecular rapid communications*, vol. 35, pp. 133–40, Jan. 2014.
- [28] Y. Nakamura, Y. Wan, J. W. Mays, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis, "Radius of Gyration of Polystyrene Combs and Centipedes in Solution," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 8323–8328, Oct. 2000.
- [29] S. Bolisetty, C. Airaud, Y. Xu, a. Müller, L. Harnau, S. Rosenfeldt, P. Lindner, and M. Ballauff, "Softening of the stiffness of bottle-brush polymers by mutual interaction," *Physical Review E*, vol. 75, p. 040803, Apr. 2007.
- [30] Y. Tsukahara, Y. Ohta, and K. Senoo, "Liquid crystal formation of multi-branched polystyrene induced by molecular anisotropy associated with its high branch density," *Polymer*, no. 36, pp. 3413–3416, 1995.
- [31] M. Wintermantel and et al., "Lyotropic phases formed by « molecular bottlebrushes »,," *Angew. Chem. Int. Ed.*, no. 34, pp. 1472–1474, 1995.
- [32] I. M. Storm, M. Kornreich, A. Hernandez-Garcia, I. K. Voets, R. Beck, M. a. Cohen Stuart, F. a. M. Leermakers, and R. de Vries, "Liquid Crystals of Self-Assembled DNA Bottlebrushes.," *The journal of physical chemistry. B*, Feb. 2015.
- [33] K. Huang and J. Rzaev, "Well-Defined Organic Nanotubes from Multicomponent," *Journal of American Chemical Society*, vol. 131, no. 19, pp. 6880–6885, 2009.
- [34] Z. Li, J. Ma, C. Cheng, K. Zhang, and K. L. Wooley, "Synthesis of Hetero-Grafted Amphiphilic Diblock Molecular Brushes and Their Self-Assembly in Aqueous Medium," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 1182–1184, Feb. 2010.
- [35] J. a. Johnson, Y. Y. Lu, A. O. Burts, Y. Xia, A. C. Durrell, D. a. Tirrell, and R. H. Grubbs, "Drug-loaded, bivalent-bottle-brush polymers by graft-through ROMP.," *Macromolecules*, vol. 43, pp. 10326–10335, Dec. 2010.
- [36] X. Li, S. L. Prukop, S. L. Biswal, and R. Verduzco, "Surface Properties of Bottlebrush Polymer Thin Films," *Macromolecules*, vol. 45, pp. 7118–7127, Sept. 2012.

- [37] S. Jha, S. Dutta, and N. B. Bowden, "Synthesis of Ultralarge Molecular Weight Bottlebrush Polymers Using Grubbs' Catalysts," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 4365–4374, June 2004.
- [38] G. M. Miyake, V. a. Piunova, R. a. Weitekamp, and R. H. Grubbs, "Precisely tunable photonic crystals from rapidly self-assembling brush block copolymer blends," *Angewandte Chemie*, vol. 51, pp. 11246–8, Nov. 2012.
- [39] G. M. Miyake, R. A. Weitekamp, V. A. Piunova, and R. H. Grubbs, "Synthesis of Isocyanate-Based Brush Block Copolymers and Their Rapid Self-Assembly to Infrared-Reflecting Photonic Crystals," *Journal of the American Chemical Society*, pp. 14249–14254, Aug. 2012.
- [40] S.-k. Ahn, D. L. Pickel, W. M. Kochemba, J. Chen, D. Uhrig, J. P. Hinestrosa, J.-M. Carrillo, M. Shao, C. Do, J. M. Messman, W. M. Brown, B. G. Sumpter, and S. M. Kilbey, "Poly(3-hexylthiophene) Molecular Bottlebrushes via Ring-Opening Metathesis Polymerization : Macromolecular Architecture Enhanced Aggregation," *ACS Macro Letters*, vol. 2, pp. 761–765, Aug. 2013.
- [41] B. Liu, S. Narayanan, D. T. Wu, and M. D. Foster, "Polymer Film Surface Fluctuation Dynamics in the Limit of Very Dense Branching," *Macromolecules*, vol. 46, pp. 3190–3197, Apr. 2013.
- [42] M. Hu, Y. Xia, G. B. McKenna, J. A. Korn, and R. H. Grubbs, "Linear Rheological Response of a Series of Densely Branched Brush Polymers," pp. 6935–6943, 2011.
- [43] S. J. Dalsin, M. a. Hillmyer, and F. S. Bates, "Molecular Weight Dependence of Zero-Shear Viscosity in Atactic Polypropylene Bottlebrush Polymers," *ACS Macro Letters*, vol. 3, pp. 423–427, May 2014.
- [44] C. Locatelli-Champagne, *Encapsulation de molécules hydrophobes par des polyélectrolytes amphiphiles : relation structure-propriétés*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [45] Q. Fu, J. M. Ren, and G. G. Qiao, "Synthesis of novel cylindrical bottlebrush polypseudorotaxane via inclusion complexation of high density poly(ϵ -caprolactone) bottlebrush polymer and α -cyclodextrins," *Polymer Chemistry*, vol. 3, no. 2, p. 343, 2012.
- [46] B. J. Frisken, "Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data," *Applied Optics*, vol. 40, pp. 4087–4091, Aug. 2001.
- [47] S. W. Provencher and P. Stepanek, "Global analysis of dynamic light scattering autocorrelation functions," *Part. Part. Syst. Charact.*, no. 13, pp. 291–294, 1996.
- [48] M. Rubinstein and R. H. Colby, *Polymer Physics*. 2003.
- [49] W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. 2007.

-
- [50] U. Zettl, S. T. Hoffmann, F. Koberling, G. Krausch, J. Enderlein, L. Harnau, and M. Ballauff, "Self-diffusion and Cooperative Diffusion in Semidilute Polymer Solutions as measured by Fluorescence Correlation Spectroscopy," pp. 1–14, Feb. 2010.
- [51] a. N. Semenov, D. Vlassopoulos, G. Fytas, G. Vlachos, G. Fleischer, and J. Roovers, "Dynamic Structure of Interacting Spherical Polymer Brushes," *Langmuir*, vol. 15, pp. 358–368, Jan. 1999.
- [52] D. Vlassopoulos and M. Cloitre, "Tunable rheology of dense soft deformable colloids," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 19, pp. 561–574, Dec. 2014.
- [53] J. Juárez, S. Goy-López, A. Cambón, M. A. Valdez, P. Taboada, and V. Mosquera, "Surface Properties of Monolayers of Amphiphilic Poly(ethylene oxide)-Poly(styrene oxide) Block Copolymers," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 15703–15712, 2010.
- [54] W. Sempels, R. De Dier, H. Mizuno, J. Hofkens, and J. Vermant, "Auto-production of bio-surfactants reverses the coffee ring effect in a bacterial system.," *Nature communications*, vol. 4, p. 1757, Apr. 2013.
- [55] H. Bernard, *Contribution à l'étude de la déshydratation d'une dispersion pigmentaire lors du couchage du papier*. PhD thesis, 2001.
- [56] H. K. Alm, G. Strom, K. Karlstrom, J. Schoelkopf, and P. A. C. Gane, "Effect of excess dispersant on surface properties and liquid interactions on calcium carbonate containing coatings," *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, vol. 25, no. 1, pp. 82–92, 2010.
- [57] J. J. Taylor and W. M. Sigmund, "Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries," *Journal of colloid and interface science*, vol. 341, pp. 298–302, Jan. 2010.
- [58] C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, B. Cabane, and F. Tournilhac, "The frontier between adsorption and precipitation of PAA on CaCO_3 ," *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 52, no. 2, pp. 1257–1273, 1997.
- [59] G. a. Tribello, C. Liew, and M. Parrinello, "Binding of calcium and carbonate to polyacrylates.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 113, pp. 7081–5, May 2009.
- [60] C. Geffroy, J. Persello, a. Foissy, P. Lixon, F. Tournilhac, and B. Cabane, "Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 162, pp. 107–121, Mar. 2000.
- [61] J. E. Loy, J. Guo, and S. Severtson, "Role of adsorption fractionation in determining the CaCO_3 scale inhibition performance of polydisperse sodium polyacrylate," *Ing. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 1882–1887, 2004.
- [62] A. Karunasena and J. E. Glass, "Interactions in associative thickener/220 nm methyl methacrylate latex dispersions," *Progress in Organic Coatings*, no. 17, pp. 301–320, 1989.

- [63] A. Karunasena and J. E. Glass, “The influence of latex-associative thickener interactions on latex dispersion rheology,” *Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials : Science and Engineering*, no. 61, pp. 544–549, 1989.
- [64] S. Liufu, H. Xiao, and Y. Li, “Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 281, pp. 155–63, Jan. 2005.
- [65] R. G. Egres and N. J. Wagner, “The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition,” *Journal of Rheology*, vol. 49, no. 3, p. 719, 2005.
- [66] K. Wollny, “New Rheological Test Method to Determine the Dewatering Kinetics of Suspensions,” *Applied Rheology*, vol. 11, no. 2, pp. 192–202, 2001.
- [67] M. R. Barmi and C. D. Meinhardt, “Convective flows in evaporating sessile droplets,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 118, pp. 2414–21, Mar. 2014.
- [68] H. Hu and R. G. Larson, “Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 6, pp. 1334–1344, 2002.
- [69] R. G. Larson, “Transport and Deposition Patterns in Drying Sessile Droplets,” *AIChE Journal*, vol. 60, no. 5, pp. 1539–1571, 2014.
- [70] R. D. Deegan, O. Bakajin, and T. F. Dupont, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops,” *Nature*, vol. 389, pp. 827–829, oct 1997.
- [71] H. Hu and R. G. Larson, “Analysis of the effects of marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet,” *Langmuir*, pp. 3972–3980, jan 2005.
- [72] H. Y. Erbil, “Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops : a review,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 170, pp. 67–86, Jan. 2012.
- [73] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, and T. A. Witten, “Contact line deposits in an evaporating drop,” *Physical Review E*, vol. 62, pp. 756–765, jul 2000.
- [74] G. Berteloot, A. Hoang, A. Daerr, H. P. Kavehpour, F. Lequeux, and L. Limat, “Evaporation of a sessile droplet : Inside the coffee stain,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 370, pp. 155–161, Jan. 2012.
- [75] A. G. Marín, H. Gelderblom, D. Lohse, and J. H. Snoeijer, “Order-to-Disorder Transition in Ring-Shaped Colloidal Stains,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 085502, Aug. 2011.
- [76] X. Shen, C.-M. Ho, and T.-S. Wong, “Minimal size of coffee ring structure,” *The journal of physical chemistry. B*, vol. 114, pp. 5269–74, Apr. 2010.

-
- [77] E. Senses, M. Black, T. Cunningham, S. a. Sukhishvili, and P. Akcora, "Spatial ordering of colloids in a drying aqueous polymer droplet.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 29, pp. 2588–94, Feb. 2013.
- [78] B. Weon and J. Je, "Capillary force repels coffee-ring effect," *Physical Review E*, vol. 82, pp. 1–4, July 2010.
- [79] V. H. Chhasatia, A. S. Joshi, and Y. Sun, "Effect of relative humidity on contact angle and particle deposition morphology of an evaporating colloidal drop," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 23, p. 231909, 2010.
- [80] T. Kajiya, E. Nishitani, T. Yamaue, and M. Doi, "Piling-to-buckling transition in the drying process of polymer solution drop on substrate having a large contact angle," *Physical Review E*, vol. 73, p. 011601, Jan. 2006.
- [81] M. Anyfantakis, Z. Geng, M. Morel, S. Rudiuk, and D. Baigl, "Modulation of the Coffee-Ring Effect in Particle/Surfactant Mixtures : the Importance of Particle-Interface Interactions.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Apr. 2015.
- [82] H. Bodiguel and J. Leng, "Imaging the drying of a colloidal suspension," *Soft Matter*, vol. 6, no. 21, p. 5451, 2010.
- [83] A. Askounis, K. Sefiane, V. Koutsos, and M. E. R. Shanahan, "Structural transitions in a ring stain created at the contact line of evaporating nanosuspension sessile drops," *Physical Review E*, vol. 87, p. 012301, Jan. 2013.
- [84] E. Rio, a. Daerr, F. Lequeux, and L. Limat, "Moving contact lines of a colloidal suspension in the presence of drying.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 22, pp. 3186–91, Mar. 2006.
- [85] L. Zhang, Y. Nguyen, and W. Chen, "Coffee ring formation dynamics on molecularly smooth substrates with varying receding contact angles," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 449, pp. 42–50, May 2014.
- [86] H. Hu and R. G. Larson, "Marangoni effect reverses coffee-ring depositions.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 110, pp. 7090–4, Apr. 2006.
- [87] E. Hendarito and Y. B. Gianchandani, "Size sorting of floating spheres based on Marangoni forces in evaporating droplets," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 23, p. 075016, July 2013.
- [88] T. Kajiya, D. Kaneko, and M. Doi, "Dynamical Visualization of « Coffee Stain Phenomenon » in Droplets of Polymer Solution via Fluorescent Microscopy," *Langmuir*, vol. 24, pp. 12369–12374, July 2008.
- [89] Y. Jung, T. Kajiya, T. Yamaue, and M. Doi, "Film Formation Kinetics in the Drying Process of Polymer Solution Enclosed by Bank," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 031502, Mar. 2009.

- [90] Y.-F. Li, Y.-J. Sheng, and H.-K. Tsao, "Evaporation stains : suppressing the coffee-ring effect by contact angle hysteresis.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 29, pp. 7802–11, June 2013.
- [91] S. Semenov, A. Trybala, H. Agogo, N. Kovalchuk, F. Ortega, R. G. Rubio, V. M. Starov, and M. G. Velarde, "Evaporation of droplets of surfactant solutions.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 29, pp. 10028–36, Aug. 2013.
- [92] R. Dou and B. Derby, "Formation of coffee stains on porous surfaces.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 28, pp. 5331–8, Mar. 2012.
- [93] M. Pack, H. Hu, D.-O. Kim, X. Yang, and Y. Sun, "Colloidal Drop Deposition on Porous Substrates : Competition among Particle Motion, Evaporation, and Infiltration.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, July 2015.
- [94] a. Crivoi and F. Duan, "Three-dimensional Monte Carlo model of the coffee-ring effect in evaporating colloidal droplets.," *Scientific reports*, vol. 4, p. 4310, Jan. 2014.
- [95] T. Breinlinger and T. Kraft, "A simple method for simulating the coffee stain effect," *Powder Technology*, vol. 256, pp. 279–284, Apr. 2014.
- [96] N. Lebovka, V. Gigiberiya, O. Lytvyn, Y. Tarasevich, I. Vodolazskaya, and O. Bondarenko, "Drying of sessile droplets of laponite-based aqueous nanofluids," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 462, pp. 52–63, Nov. 2014.
- [97] L. Cui, J. Zhang, X. Zhang, L. Huang, Z. Wang, Y. Li, H. Gao, S. Zhu, T. Wang, and B. Yang, "Suppression of the coffee ring effect by hydrosoluble polymer additives.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, pp. 2775–80, May 2012.
- [98] a. Crivoi and F. Duan, "Amplifying and attenuating the coffee-ring effect in drying sessile nanofluid droplets," *Physical Review E*, vol. 87, p. 042303, apr 2013.
- [99] A. Crivoi and F. Duan, "Effect of surfactant on the drying patterns of graphite nanofluid droplets.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 117, pp. 5932–8, May 2013.
- [100] N. I. Lebovka, S. Khrapatiy, R. Melnyk, and M. Vygornitskii, "Effects of hydrodynamic retardation and interparticle interactions on the self-assembly in a drying droplet containing suspended solid particles," *Physical Review E*, vol. 89, p. 052307, May 2014.
- [101] R. Bhardwaj, X. Fang, P. Somasundaran, and D. Attinger, "Self-assembly of colloidal particles from evaporating droplets : role of DLVO interactions and proposition of a phase diagram.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 26, pp. 7833–42, June 2010.
- [102] L. Morales, J.-y. Parlange, M. Wu, F. J. Pe, W. Zhang, W. Sang, and T. S. Steenhuis, "Surfactant-Mediated Control of Colloid Pattern Assembly and Attachment Strength in Evaporating Droplets Vero n," *Langmuir*, vol. 29, pp. 1831–1840, Jan. 2013.

-
- [103] V. R. Dugyala and M. G. Basavaraj, “Control over Coffee-Ring Formation in Evaporating Liquid Drops Containing Ellipsoids,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 30, pp. 8680–6, July 2014.
- [104] N. Anantharaju and M. V. Panchagnula, “Experimental and computational study of triple line shape and evolution on heterogeneous surfaces,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 455, pp. 19–27, Aug. 2014.
- [105] P. G. Pittoni, C.-h. Lin, T.-s. Yu, and S.-y. Lin, “On the Uniqueness of the Receding Contact Angle : Effects of Substrate Roughness and Humidity on Evaporation of Water Drops,” *Langmuir*, vol. 30, pp. 9346–9354, July 2014.
- [106] H. B. Eral, D. M. Augustine, M. H. G. Duits, and F. Mugele, “Suppressing the coffee stain effect : how to control colloidal self-assembly in evaporating drops using electrowetting,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 10, p. 4954, 2011.
- [107] H. B. Eral, D. van den Ende, and F. Mugele, “Say goodbye to coffee stains,” *Physics World*, pp. 33–37, Apr. 2012.
- [108] K. Uno, K. Hayashi, T. Hayashi, K. Ito, and H. Kitano, “Particle adsorption in evaporating droplets of polymer latex dispersions on hydrophilic and hydrophobic surfaces,” *Colloid & Polymer Science*, vol. 276, pp. 810–815, Oct. 1998.
- [109] T. Still, P. J. Yunker, and A. G. Yodh, “Surfactant-induced Marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 28, pp. 4984–8, Mar. 2012.
- [110] R. Bennacer and K. Sefiane, “Vortices, dissipation and flow transition in volatile binary drops,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 749, pp. 649–665, May 2014.
- [111] X. Xu, L. Ma, D. Huang, J. Luo, and D. Guo, “Linear growth of colloidal rings at the edge of drying droplets,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 447, pp. 28–31, Apr. 2014.
- [112] Y.-C. Hu, Q. Zhou, H.-M. Ye, Y.-F. Wang, and L.-S. Cui, “Peculiar surface profile of poly(ethylene oxide) film with ring-like nucleation distribution induced by Marangoni flow effect,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 428, pp. 39–46, July 2013.
- [113] P. Sahu and B. Prasad, “Dilution does the trick : Role of mixed solvent evaporation in controlling nanoparticle self-assembly,” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 447, pp. 142–147, Apr. 2014.
- [114] V. Nguyen and K. Stebe, “Patterning of Small Particles by a Surfactant-Enhanced Marangoni-Bénard Instability,” *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 164501, Apr. 2002.

- [115] V. N. Truskett and K. J. Stebe, "Influence of surfactants on an evaporating drop : Fluorescence images and particle deposition patterns," *Langmuir*, no. 19, pp. 8271–8279, 2003.
- [116] P. J. Yunker, T. Still, M. a. Lohr, and a. G. Yodh, "Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions.," *Nature*, vol. 476, pp. 308–11, Aug. 2011.
- [117] J. Vermant, "When shape matters," *Nature*, vol. 476, pp. 286–287, Aug. 2011.
- [118] J. Loudet, a. Alsayed, J. Zhang, and a. Yodh, "Capillary Interactions Between Anisotropic Colloidal Particles," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 018301, Jan. 2005.
- [119] D. Vella and L. Mahadevan, "The Cheerios effect," *American Journal of Physics*, vol. 73, no. 9, p. 817, 2005.
- [120] P. J. Yunker, M. a. Lohr, T. Still, A. Borodin, D. J. Durian, and a. G. Yodh, "Effects of Particle Shape on Growth Dynamics at Edges of Evaporating Drops of Colloidal Suspensions," *Physical Review Letters*, vol. 110, p. 035501, Jan. 2013.
- [121] K. Ozawa, E. Nishitani, and M. Doi, "Modeling of the Drying Process of Liquid Droplet to Form Thin Film," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 4229–4234, June 2005.
- [122] T. Okuzono, K. Ozawa, and M. Doi, "Simple Model of Skin Formation Caused by Solvent Evaporation in Polymer Solutions," *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 136103, Sept. 2006.
- [123] T. Okuzono and M. Doi, "Effects of elasticity on drying processes of polymer solutions," *Physical Review E*, vol. 77, p. 030501, Mar. 2008.
- [124] T. Kajiya, W. Kobayashi, T. Okuzono, and M. Doi, "Controlling the drying and film formation processes of polymer solution droplets with addition of small amount of surfactants.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 113, pp. 15460–6, Nov. 2009.
- [125] T. Okuzono, M. Kobayashi, and M. Doi, "Final shape of a drying thin film," *Physical Review E*, vol. 80, p. 021603, Aug. 2009.
- [126] T. Kajiya, C. Monteux, T. Narita, F. Lequeux, and M. Doi, "Contact-line recession leaving a macroscopic polymer film in the drying droplets of water-poly(n,n-dimethylacrylamide)(pdma)solution," *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 6934–6939, 2009.
- [127] J. Mu, P. Lin, and Q. Xia, "Concentric rings of polystyrene and titanium dioxide nanoparticles patterned by alternating current signal guided coffee ring effect," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 261601, June 2014.
- [128] T. a. H. Nguyen, M. a. Hampton, and A. V. Nguyen, "Evaporation of Nanoparticle Droplets on Smooth Hydrophobic Surfaces : The Inner Coffee Ring Deposits," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 4707–4716, Mar. 2013.

-
- [129] D. Willmer, K. A. Baldwin, C. Kwartnik, and D. J. Fairhurst, "Growth of solid conical structures during multistage drying of sessile poly(ethylene oxide) droplets.," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 12, pp. 3998–4004, Apr. 2010.
- [130] K. Baldwin and D. Fairhurst, "The effects of molecular weight, evaporation rate and polymer concentration on pillar formation in drying poly(ethylene oxide) droplets," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 441, pp. 867–871, Jan. 2014.
- [131] D. Kaya, V. a. Belyi, and M. Muthukumar, "Pattern formation in drying droplets of polyelectrolyte and salt.," *The Journal of chemical physics*, vol. 133, p. 114905, Sept. 2010.
- [132] B. Shin, M.-W. Moon, and H.-Y. Kim, "Rings, igloos, and pebbles of salt formed by drying saline drops.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 30, pp. 12837–42, Nov. 2014.
- [133] C. Allain and L. Limat, "Regular patterns of cracks formed by directional drying of a colloidal suspension," *Physical Review Letters*, vol. 74, apr 1995.
- [134] Y. Zhang, Y. Qian, Z. Liu, Z. Li, and D. Zang, "Surface wrinkling and cracking dynamics in the drying of colloidal droplets.," *The European physical journal. E, Soft matter*, vol. 37, p. 38, Sept. 2014.
- [135] L. Pauchard, F. Parisse, and C. Allain, "Influence of salt content on crack patterns formed through colloidal suspension desiccation," *Physical Review E*, vol. 59, pp. 3737–3740, Mar. 1999.
- [136] W. Han and Z. Lin, "Learning from "coffee rings" : ordered structures enabled by controlled evaporative self-assembly.," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 51, pp. 1534–46, Feb. 2012.
- [137] M. Kuang, L. Wang, and Y. Song, "Controllable Printing Droplets for High-Resolution Patterns.," *Advanced materials*, pp. 1–9, 2014.
- [138] Z. Zhang and W. Zhu, "Controllable fabrication of a flexible transparent metallic grid conductor based on the coffee ring effect," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 9587–9591, Sept. 2014.
- [139] E. L. Talbot, L. Yang, A. Berson, and C. D. Bain, "Control of the Particle Distribution in Inkjet Printing through an Evaporation-Driven Sol-Gel Transition.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, pp. 9572–83, June 2014.
- [140] A. Shimoni, S. Azoubel, and S. Magdassi, "Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by "coffee ring effect".," *Nanoscale*, vol. 6, pp. 11084–9, Sept. 2014.

- [141] R. Gebhardt, J.-M. Teulon, J.-L. Pellequer, M. Burghammer, J.-P. Colletier, and C. Riekkel, "Virus particle assembly into crystalline domains enabled by the coffee ring effect.," *Soft matter*, vol. 10, pp. 5458–62, July 2014.
- [142] J. R. Trantum, M. L. Baglia, Z. E. Eagleton, R. L. Mernaugh, and F. R. Haselton, "Biosensor design based on Marangoni flow in an evaporating drop.," *Lab on a chip*, vol. 14, pp. 315–24, Jan. 2014.
- [143] J. T. Wen, C.-M. Ho, and P. B. Lillehoj, "Coffee ring aptasensor for rapid protein detection.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 29, pp. 8440–6, July 2013.
- [144] H. M. Gorr, Z. Xiong, and J. a. Barnard, "Pattern recognition for identification of lysozyme droplet solution chemistry.," *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, vol. 115, pp. 170–5, Mar. 2014.
- [145] L. Daubersies, J. Leng, and J.-B. Salmon, "Confined drying of a complex fluid drop : phase diagram, activity, and mutual diffusion coefficient," *Soft Matter*, pp. 5923–5932, apr 2012.
- [146] M. Thieret, *Biology and Mechanics of Blood Flows - Part II : Mechanics and Medical Aspects*. 2008.
- [147] J. Dupire, *Dynamique de cellules sanguines dans des microécoulements*. PhD thesis, Université d'Aix-Marseille, 2012.
- [148] O. K. Baskurt and H. J. Meiselman, "Blood Rheology and Hemodynamics," *Seminars in thrombosis and hemostasis*, vol. 29, no. 5, pp. 435–450, 2003.
- [149] L. Campo-Deaño, R. P. a. Dullens, D. G. a. L. Aarts, F. T. Pinho, and M. S. N. Oliveira, "Viscoelasticity of blood and viscoelastic blood analogues for use in polydimethylsiloxane in vitro models of the circulatory system.," *Biomicrofluidics*, vol. 7, p. 34102, Jan. 2013.
- [150] M. Brust, O. Aouane, M. Thiébaud, D. Flormann, C. Verdier, L. Kaestner, M. W. Laschke, H. Selmi, a. Benyoussef, T. Podgorski, G. Coupier, C. Misbah, and C. Wagner, "The plasma protein fibrinogen stabilizes clusters of red blood cells in microcapillary flows.," *Scientific reports*, vol. 4, p. 4348, Jan. 2014.
- [151] G. Barshtein, D. Wajnblum, and S. Yedgar, "Kinetics of linear rouleaux formation studied by visual monitoring of red cell dynamic organization.," *Biophysical journal*, vol. 78, pp. 2470–4, May 2000.
- [152] B. Neu, R. Wenby, and H. J. Meiselman, "Effects of dextran molecular weight on red blood cell aggregation.," *Biophysical journal*, vol. 95, pp. 3059–65, Sept. 2008.
- [153] C. Wagner, P. Ste, and S. Svetina, "Aggregation of Red Blood Cells : From Rouleaux to Clot Formation," pp. 1–13, 2013.

-
- [154] H. Schmid-Schönbein and R. Wells, "Fluid Drop-Like Transition of Erythrocytes under Shear," *Science*, vol. 165, pp. 288–291, 1969.
- [155] D. Brutin, B. Sobac, B. Loquet, and J. Sampaol, "Pattern formation in drying drops of blood," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 667, pp. 85–95, Jan. 2011.
- [156] H. Zhuang, A. Coulepis, S. Locarnini, and I. Gust, "Detection of markers of hepatitis-B infection in serum dried onto filter paper - An application to field studies," *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 60, pp. 783–787, 1982.
- [157] Y. Tarasevich, I. Vodolazskaya, and O. Bondarenko, "Modeling of spatialtemporal distribution of the components in the drying sessile droplet of biological fluid," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 432, pp. 99–103, Sept. 2013.
- [158] W. Bou Zeid and D. Brutin, "Influence of relative humidity on spreading, pattern formation and adhesion of a drying drop of whole blood," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 430, pp. 1–7, Aug. 2013.
- [159] B. Sobac and D. Brutin, "Desiccation of a sessile drop of blood : Cracks, folds formation and delamination," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 448, pp. 34–44, Apr. 2014.
- [160] L. Darnige and A.-M. Fischer, "Troubles de l'hémostase et de la coagulation - Orientation diagnostique," *La revue du praticien*, vol. 63, pp. 699–708, may 2013.
- [161] A. Bezeaud, "UFR de Médecine Paris-7 Diderot - L2 - Hématologie - Physiologie et exploration de l'Hémostase," 2013.
- [162] N. Meneveau, "Stents biorésorbables : où en est-on ?," *CONSENSUS CARDIO pour le praticien*, vol. 67, pp. 35–38, mar 2011.
- [163] H. Hermawan, D. Dubé, and D. Mantovani, "Developments in metallic biodegradable stents.," *Acta biomaterialia*, vol. 6, pp. 1693–7, May 2010.
- [164] R. Erbel, C. D. Mario, J. Bartunek, J. Bonnier, B. D. Bruyne, F. R. Eberli, P. Erne, M. Haude, and B. Heublein, "Temporary scaffolding of coronary arteries with bioabsorbable magnesium stents : a prospective , non-randomised multicentre trial," pp. 1869–1875, 2007.
- [165] F. Descat, *Hématologie du rat : hématogramme et myélogramme*. PhD thesis, Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse, 2002.
- [166] Y. Bailly and P. Duprat, *Hemopoietic system - Normal blood cell values*. 1990.
- [167] B. Mitruka and H. Rawnsley, *Clinical biological and hematological reference values in normal experimental animals*. 1977.