

Filmification des systèmes colloïdaux



Yves HOLL

PLAN

1. Introduction
2. Description phénoménologique de la formation d'un film à partir d'un latex
3. Mécanismes de séchage
4. Mécanismes de déformation des particules
5. Coalescence des particules

Références générales :

- *Fundamentals of Latex Film Formation Processes and Properties*
J.L. Keddie, A.F. Routh
Springer 2010
- *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés et applications*
Ouvrage collectif (50 auteurs) coordonné par Jean-Claude Daniel et Christian Pichot
Édition Lavoisier (Tec & Doc) 2006
- *An overview of polymer latex film formation and properties*
P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson
Advances in Colloid and Interface Science **86** (2000) 195

Références générales (suite) :

- *Latex film formation*

M.A. Winnik

Current Opinion in Colloid & Interface Sci. **2** (1997) 192

- *The formation and properties of latex films*

M.A. Winnik

"Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers",
P.A. Lovell & M.S. El Aasser Eds, p. 467, Wiley, 1997

- *Film formation of latex*

J.L. Keddie

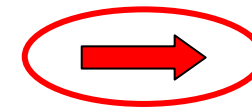
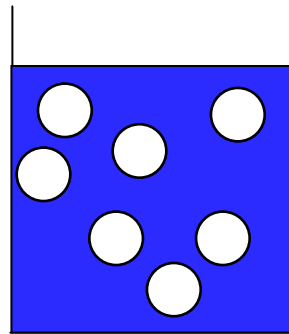
Mat. Sci. Eng. **R21** (1997) 101

Préparation des films à partir de colloïdes polymères :

- Monomères
- Polymères émulsionnés



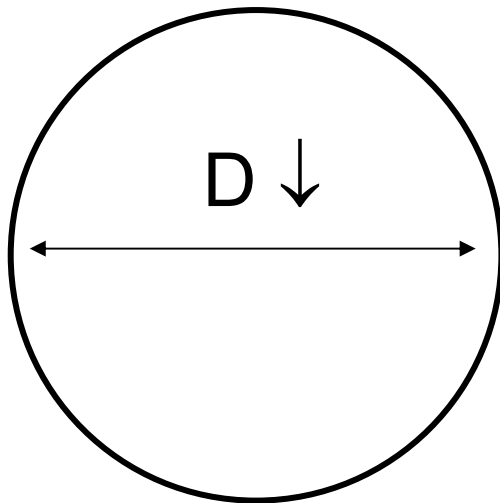
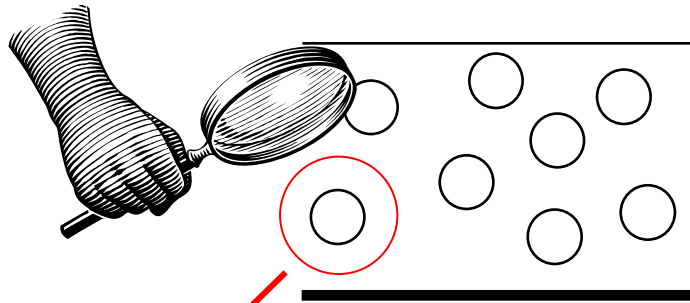
Latex



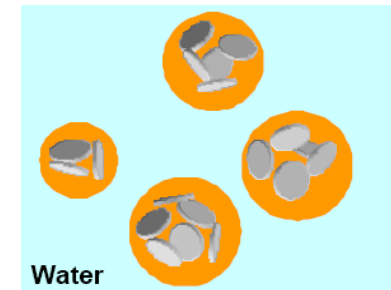
Film



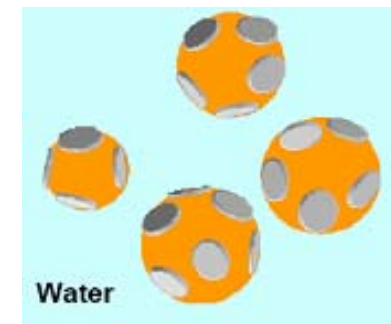
"Né dans l'eau"
(waterborne)



Composites



Water



Water

PLAN

1. Introduction

→ 2. Description phénoménologique de la formation d'un film à partir d'un latex

3. Mécanismes de séchage

4. Mécanismes de déformation des particules

5. Coalescence des particules

Sommaire partie 2.

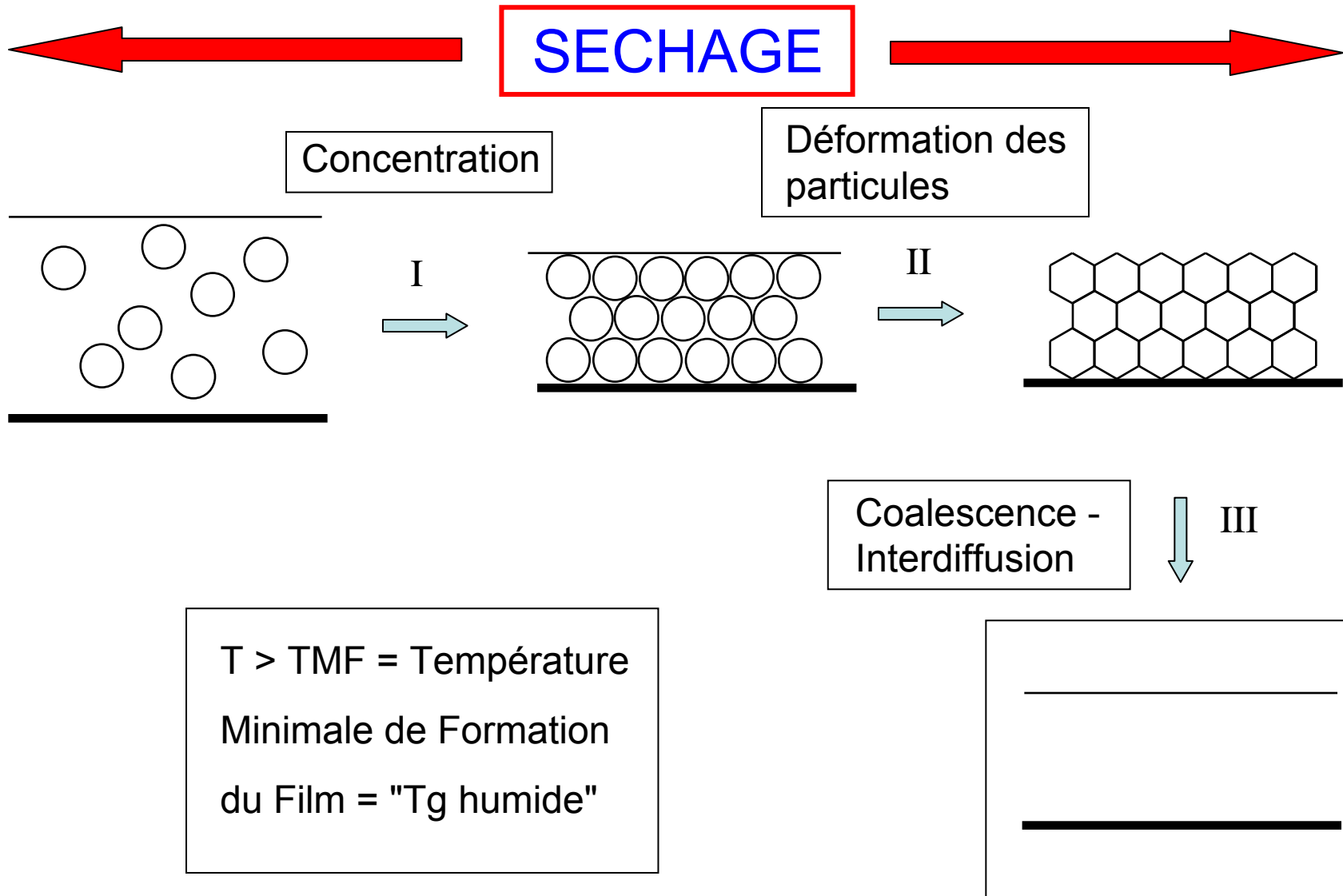
2.1. Du latex au film. Les trois étapes principales

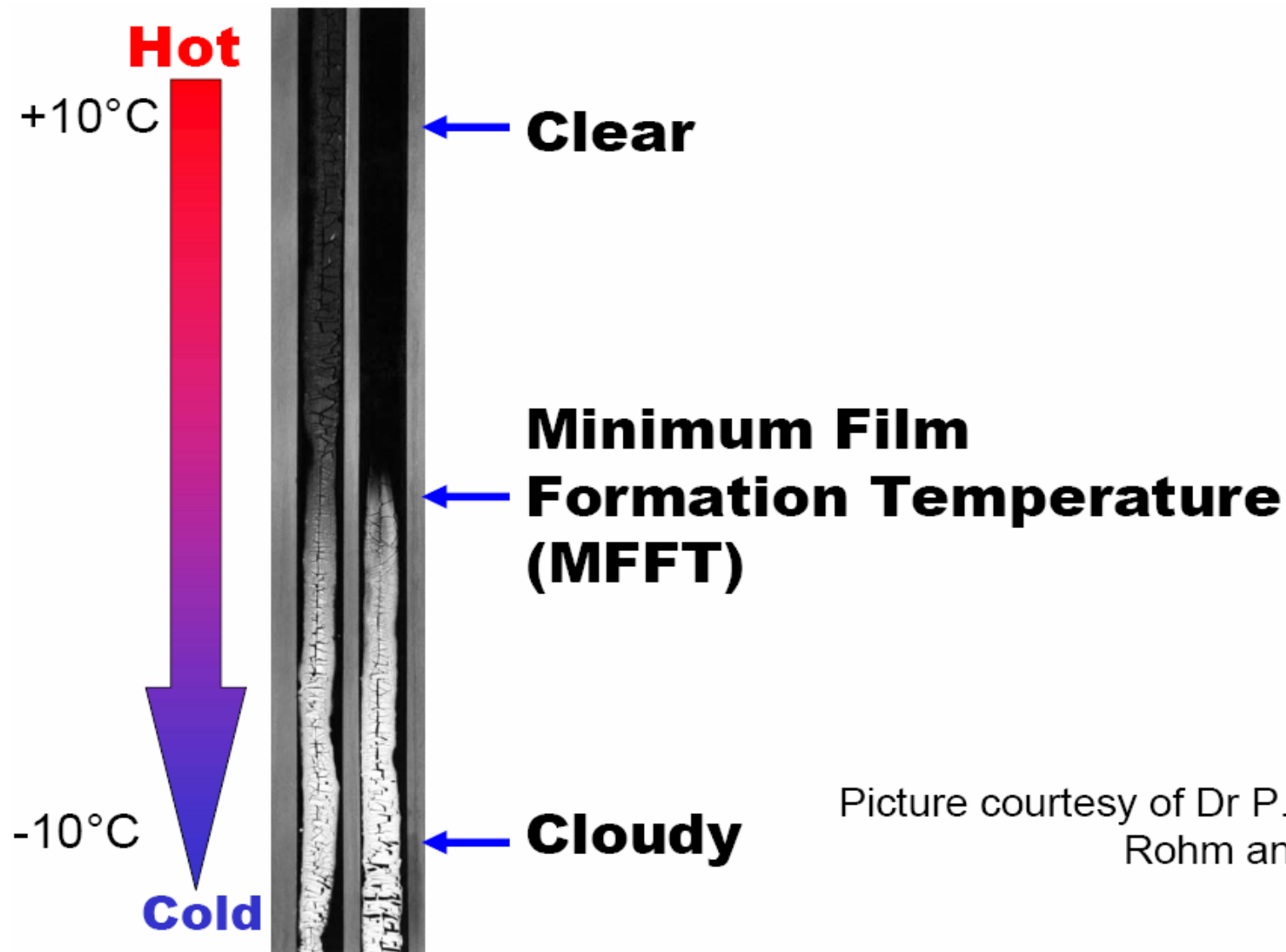
2.2. Etapes supplémentaires

2.3. Remarques :

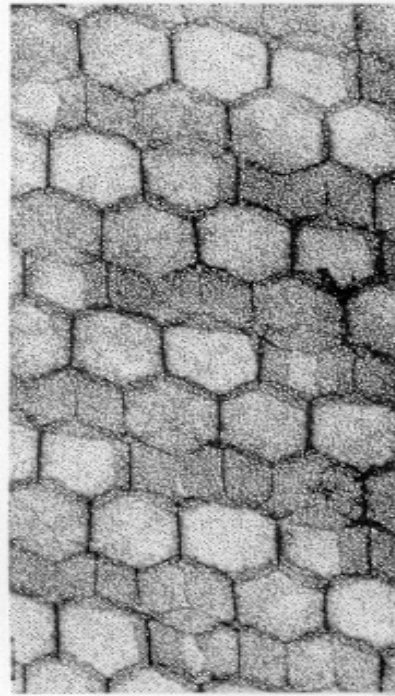
- ♦ Déformation avant contact
- ♦ Séchage avant déformation complète
- ♦ Thermodynamique
- ♦ Agent de coalescence

2.1. Du latex au film. Les trois étapes principales

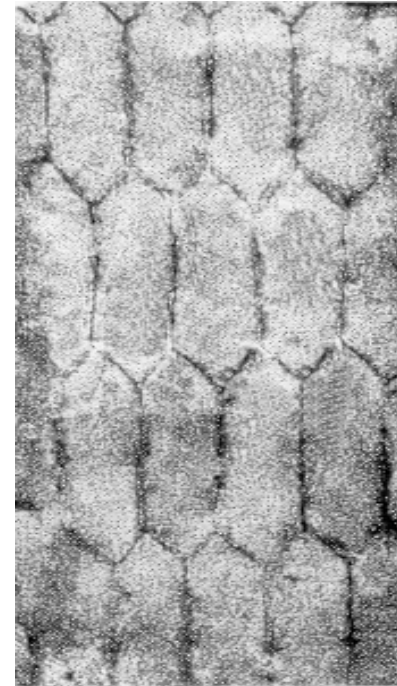




Picture courtesy of Dr P. Sperry
Rohm and Haas

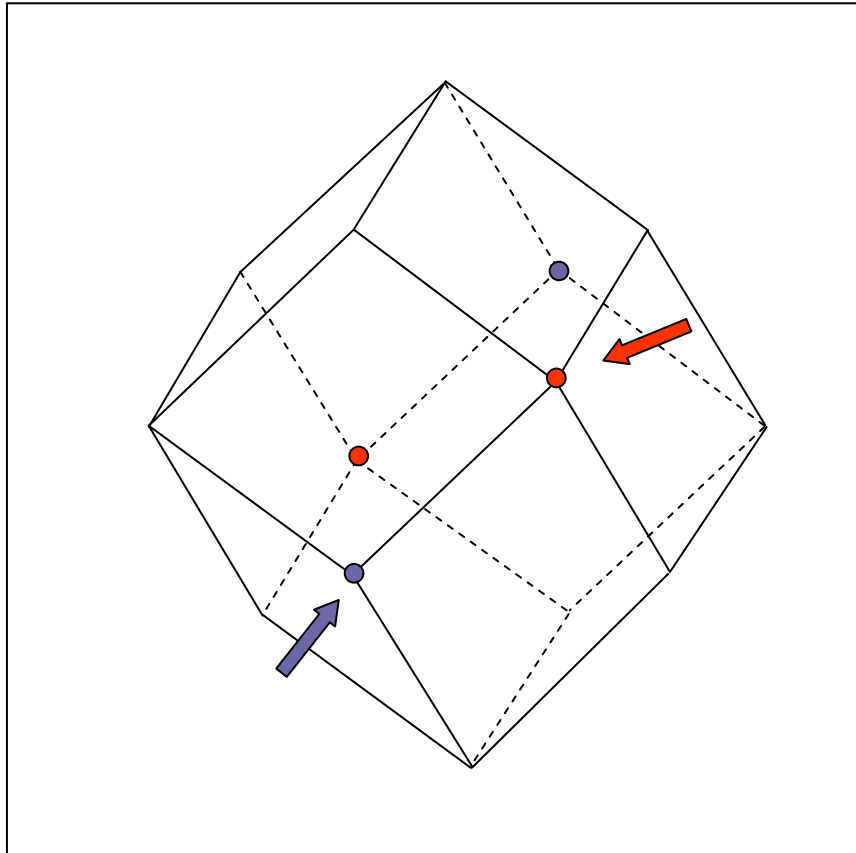


—
0,2 μm



D. Distler, G. Kanig Colloid & Polym. Sci. **256** (1978) 1052

Dodécaèdres rhombiques

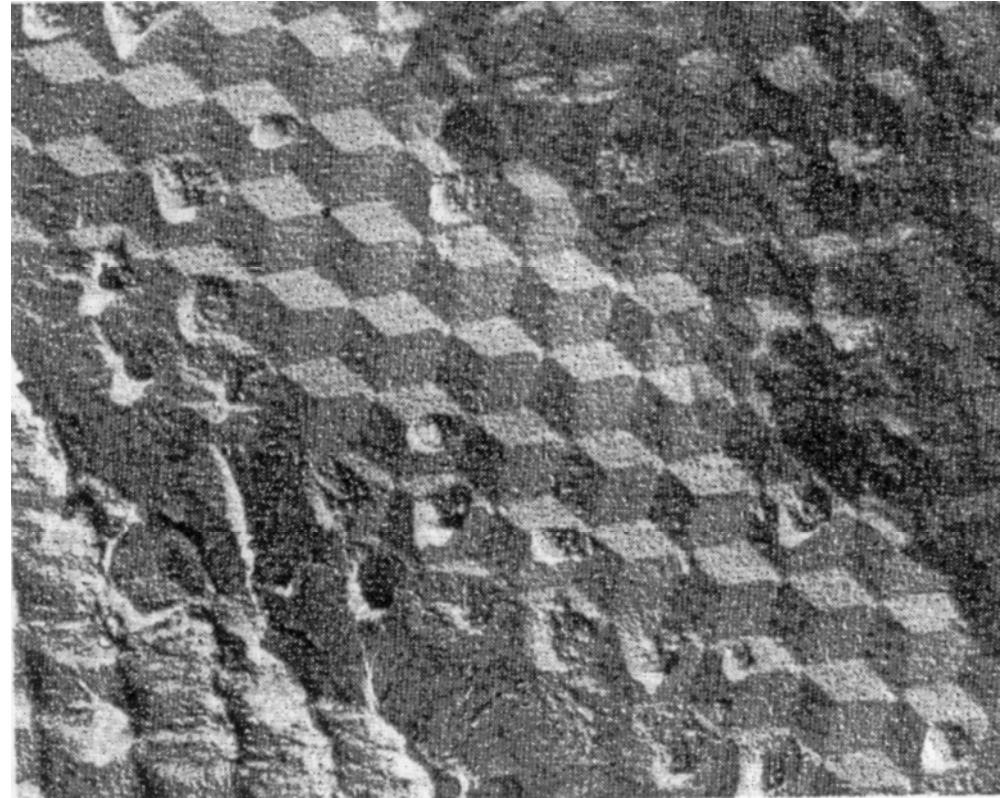
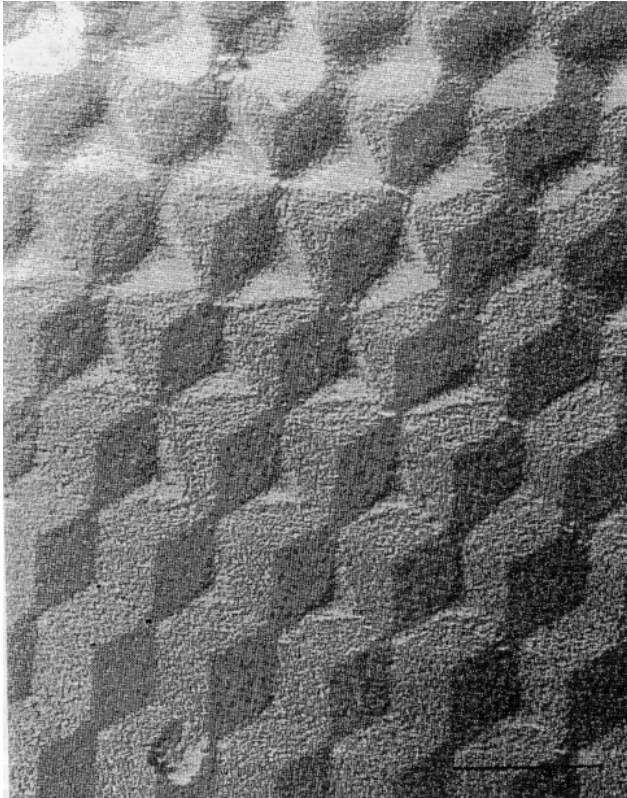


- 12 faces équivalentes
- 14 sommets de 2 types :
 - 6 \rightarrow 3 axes d'ordre 4
 - 8 \rightarrow 4 axes d'ordre 3

<http://mathworld.wolfram.com/RhombicDodecahedron.html>

<http://www.mathpages.com/home/coinc2.htm>

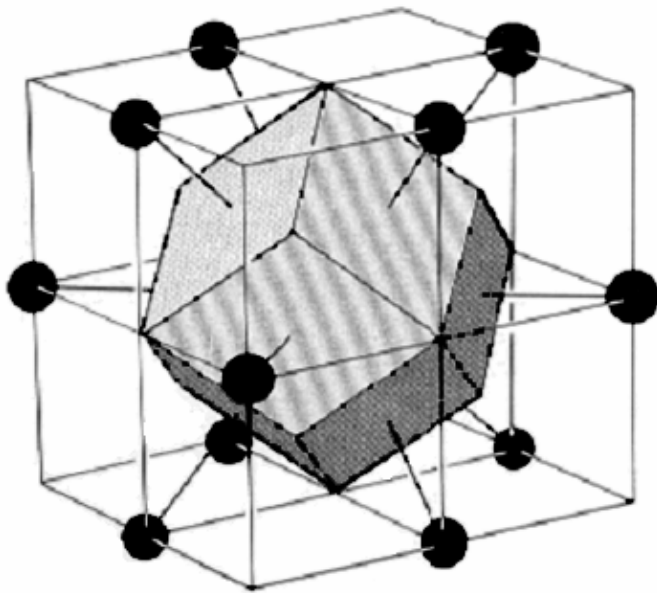
Dodécaèdres rhombiques : surfaces de fracture



PBMA $d = 337 \text{ nm}$

Wang, Kats, Juhué, Winnik, Langmuir **8** (1992) 1435

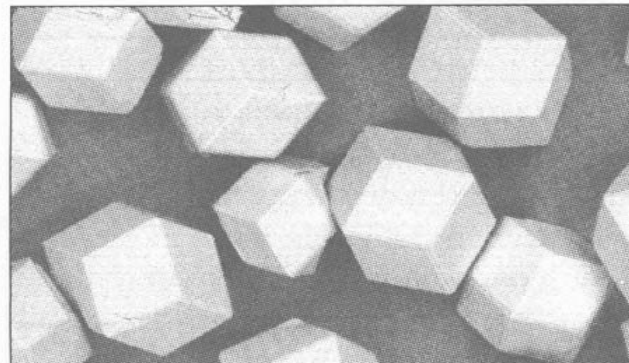
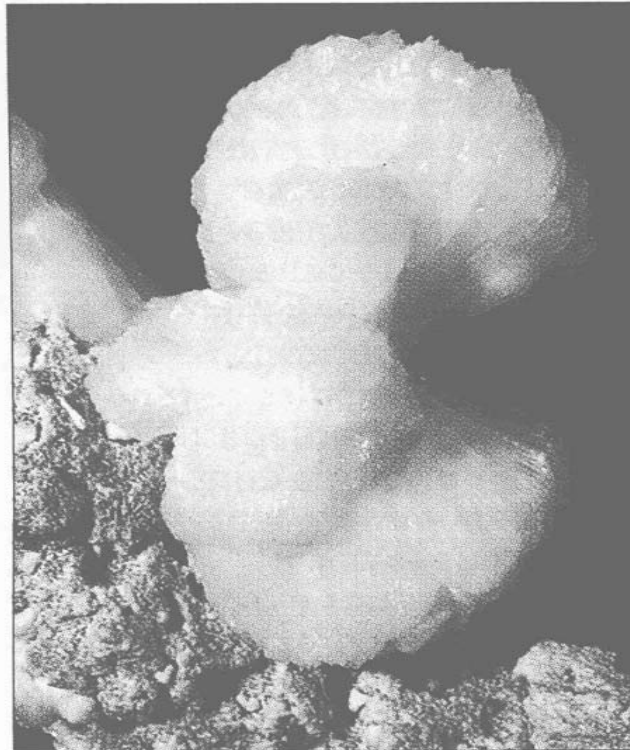
Cellules de Wigner-Seitz



Wigner-Seitz cell for the face-centered cubic Bravais lattice (a "rhombic dodecahedron"). The surrounding cube is *not* the conventional cubic cell of Figure 4.12, but one in which lattice points are at the center of the cube and at the center of the 12 edges. Each of the 12 (congruent) faces is perpendicular to a line joining the central point to a point on the center of an edge.

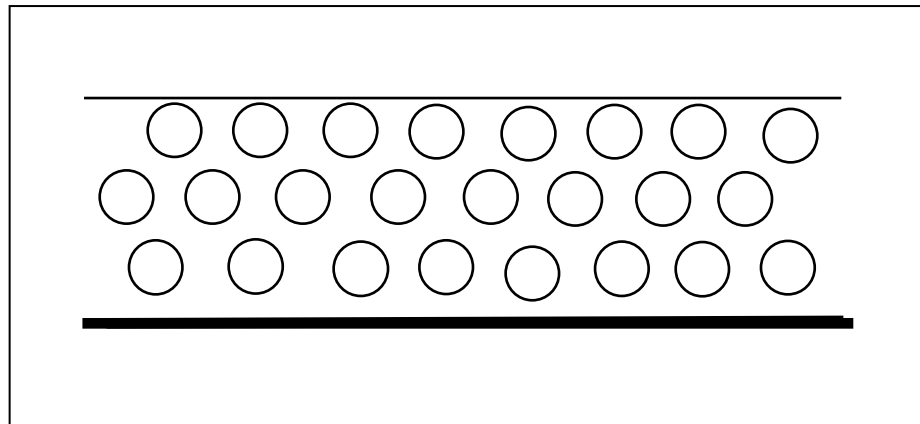
La stilbite (en haut) est un minéral de la famille des zéolithes. Pour répondre à des besoins industriels croissants et diversifiés, les chimistes ont commencé dans les années 1980 à synthétiser des matériaux analogues, à base de silicium et d'aluminium principalement. Ils les obtiennent en général sous forme de poudre (en bas, en microscopie électronique, chaque polyèdre est un cristallite).

© Nelly Bariand



2.2. Etapes supplémentaires

- Dans certains systèmes : transition désordre - ordre

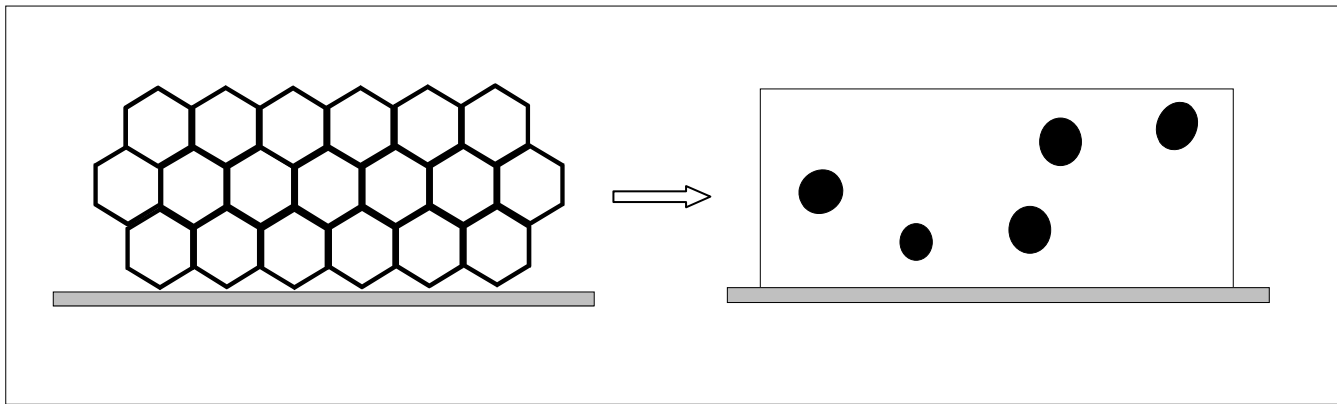
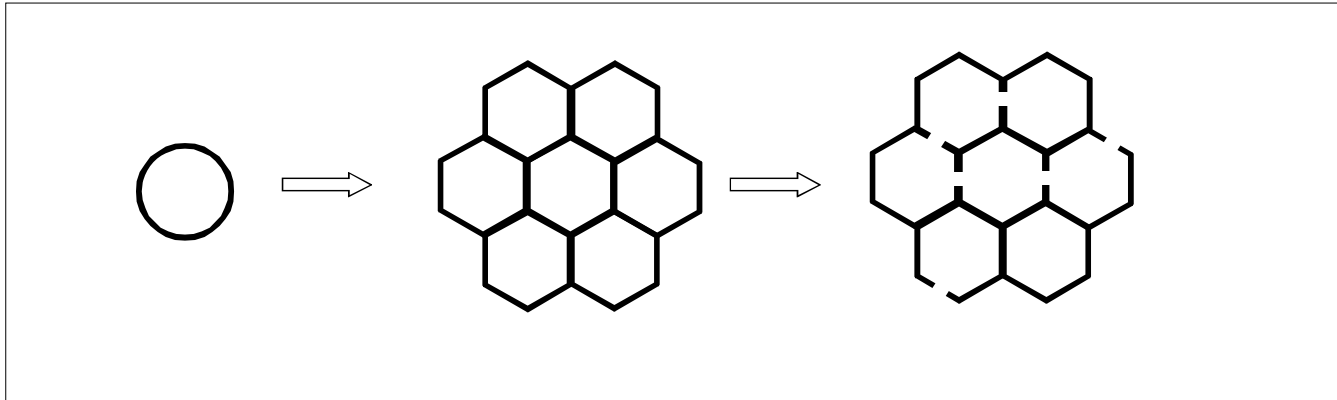


Cristal liquide
colloïdal

CFC ou CC

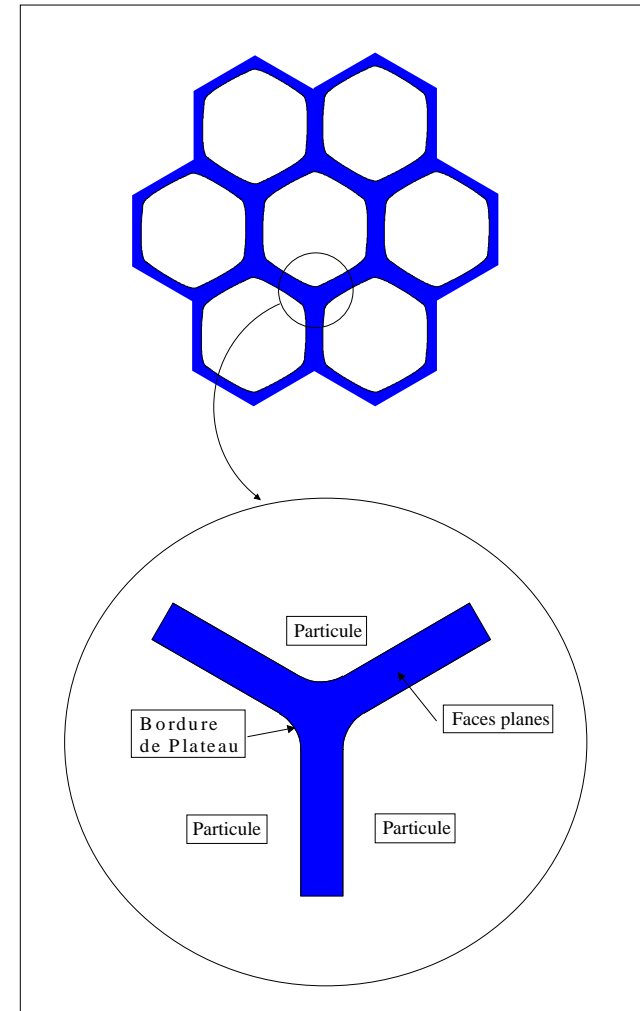
Sosnowski, Winnik et al. J. Polym. Sci. Polym. Phys. **32** (1994) 2499

- Ecorce hydrophile à la surface des particules



2.3. Remarques :

- ◆ Déformation avant contact



Crowley et al. Langmuir **8** (1992) 2110

Keddie et al. Macromolecules **28** (1995) 2673

♦ Séchage avant déformation complète

→ vides, peuvent disparaître sur des temps de l'ordre de l'heure ou du jour

Scriven et al. Tappi J. **76** (1993) 93

Keddie et al. Macromolecules **28** (1995) 2673

♦ Thermodynamique

Mise en contact / coalescence des particules : favorable d'un point de vue thermodynamique → destruction d'interface

$$\Delta G = \gamma \cdot A$$

ΔG = variation d' enthalpie libre

γ = tension interfaciale

A = Aire totale d' interface éliminée

♦ Agent de coalescence

Applications peinture, vernis, revêtements divers

Formation de film à température ambiante

⇒ nécessité d'une TMFF (T_g) proche de l'ambiante

⇒ film "mou" à l'ambiante → mauvaises propriétés (collant, salissures)

⇒ utilisation d'un agent de coalescence = plastifiant du polymère

→ formation du film à l'ambiante grâce au plastifiant

puis, évaporation du plastifiant ⇒ $T_g \nearrow$ ⇒ film "dur" à l'ambiante

Problème : COV !

→ mélanges de latex

→ latex cœur - écorce

Le séchage d'un point de vue pédagogique

- Fondamentaux du séchage
- Phénomènes de transport : convection / diffusion
- Phénomènes thermiques
- Phénomènes mécaniques
- Rôle des interactions

La [déformation](#) d'un point de vue pédagogique

- Résistance à la déformation : viscoélasticité
- Forces motrices de la déformation
 - Tensions interfaciales : polymère / air ou polymère / eau
 - Pression capillaire :
 - ❖ interface air / polymère / eau
 - ❖ théorie des anneaux capillaires
- Théories récentes sur la déformation : A. Routh

La [coalescence](#) d'un point de vue pédagogique

- Généralités sur la diffusion
 - Diffusion dans d'autres phénomènes
 - Systèmes enchevêtrés ou non
 - Distribution des coefficients de diffusion
- Techniques d'étude de l'interdiffusion
 - Diffusion des neutrons aux petits angles
 - Transfert de fluorescence
- Effets des paramètres :
 - Température
 - Masse
 - Agent de coalescence
 - pH

PLAN

1. Introduction

2. Description phénoménologique de la formation d'un film à partir d'un latex

→ 3. Mécanismes de séchage

4. Mécanismes de déformation des particules

5. Coalescence des particules

Contraste saisissant :

Trivialité (apparente) \longleftrightarrow Extrême complexité

couplage de phénomènes

- séchage vie courante
- Clausius Clapeyron 1834

- transport
- thermiques
- mécaniques
- interactions

Caractéristique générale du séchage des colloïdes :

hétérogénéité

milieu compartimenté : zones sèches / zones humides

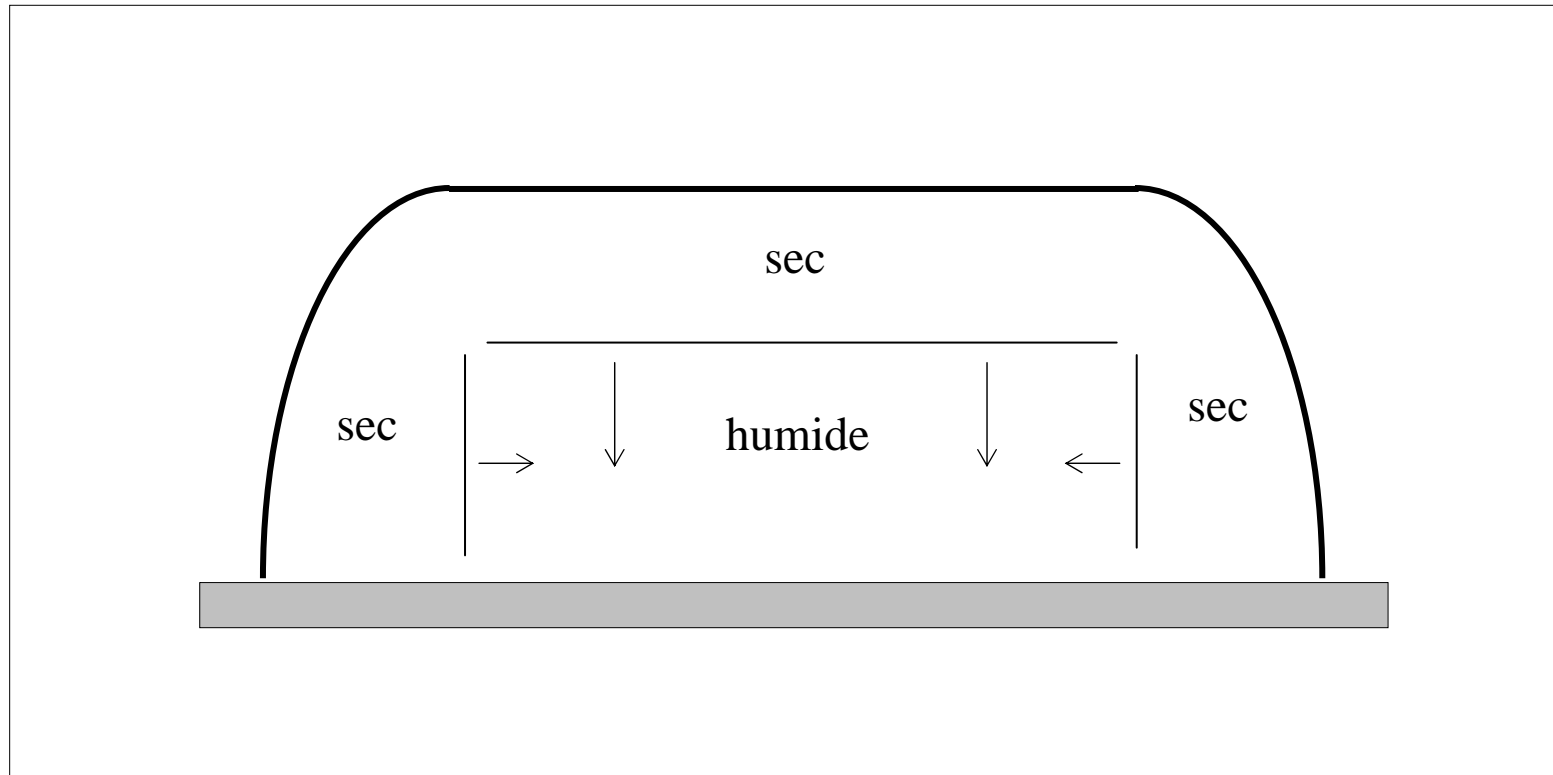
→ interfaces = fronts de séchage

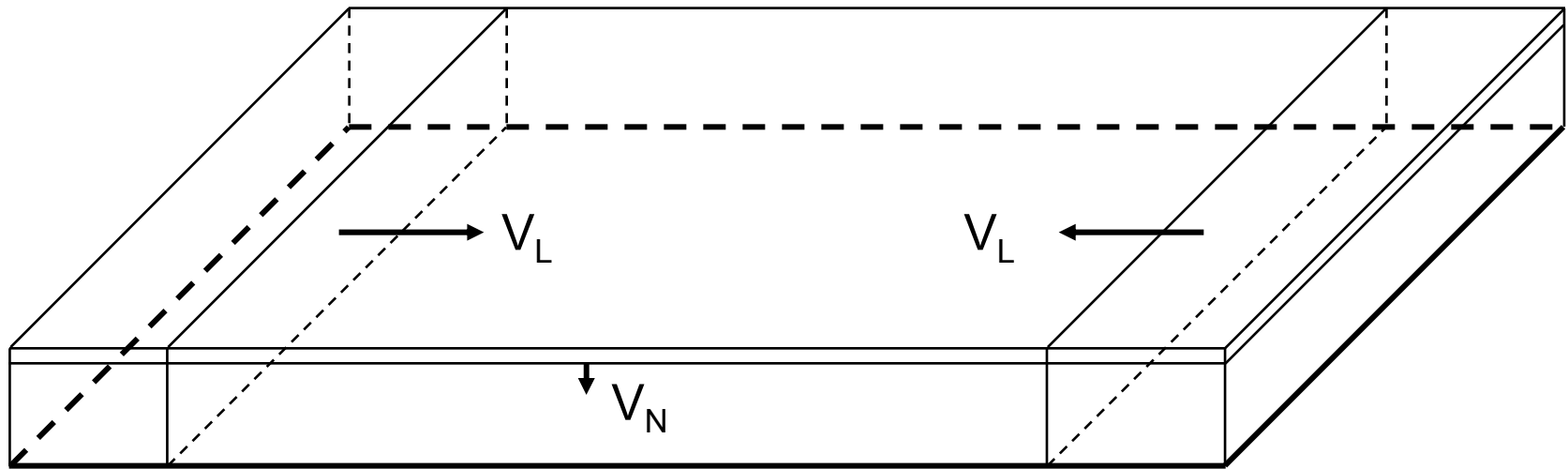
± diffuses

mobiles

- différentes directions
- différentes vitesses

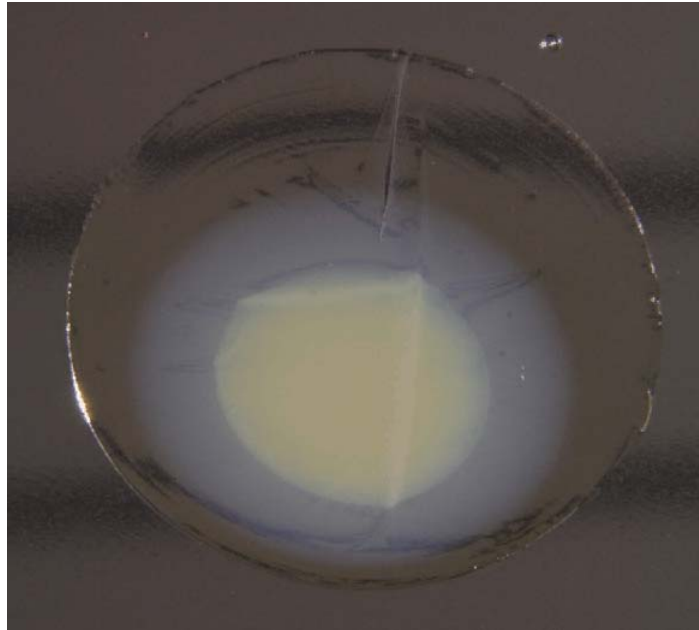
Fronts de séchage perpendiculaire et latéraux





$$V_L > V_N$$

Séchage d'un latex



vidéo A. König, D. Johannsmann, Université de Clausthal

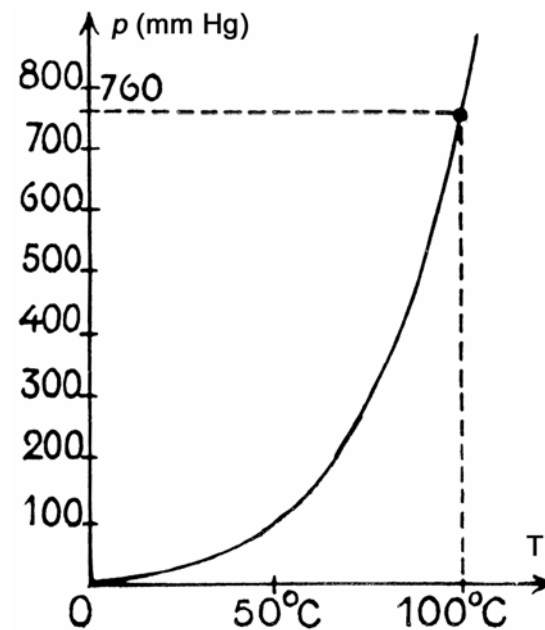
Le séchage d'un point de vue pédagogique

- Fondamentaux du séchage
- Phénomènes de transport : convection / diffusion
- Phénomènes thermiques
- Phénomènes mécaniques
- Rôle des interactions

- Fondamentaux du séchage

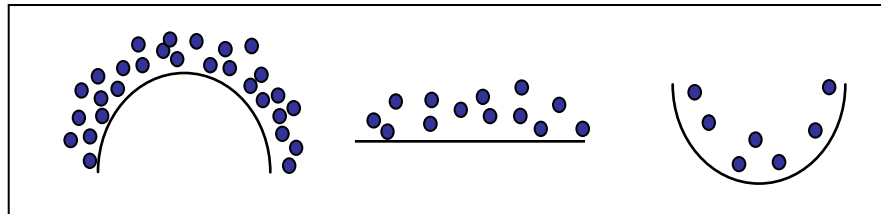
- ΔP : différence pression de vapeur / pression de vapeur saturante
- Pression de vapeur saturante = $f(T)$

$$P = C \exp\left(-\frac{Lv}{RT}\right)$$



- Pression de vapeur saturante = f (concentration)
= f (courbure)

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = \gamma V \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{Kelvin})$$

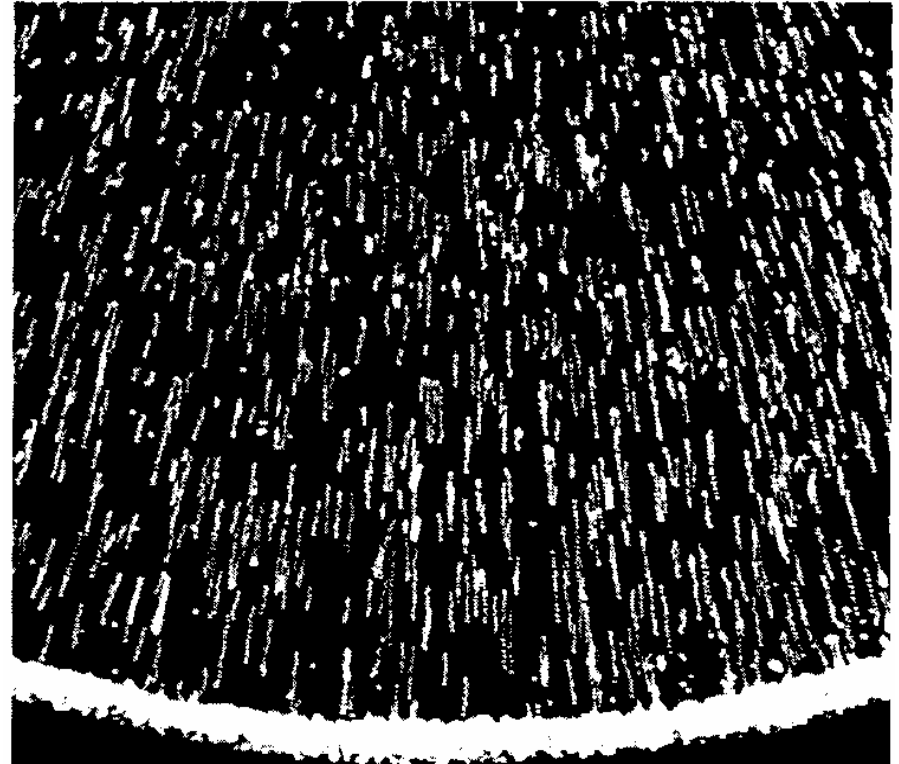
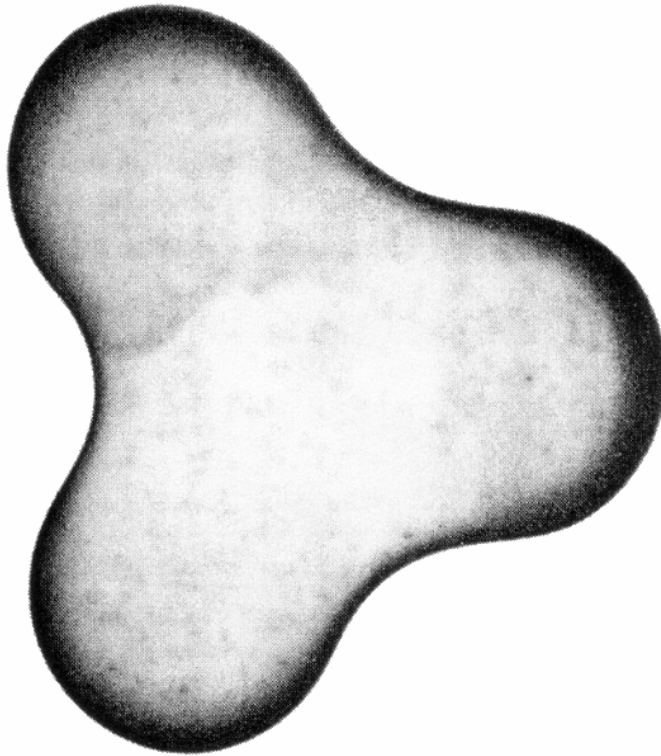


R (μm)	P/P ₀
1	1.001
0.1	1.011
0.01	1.114

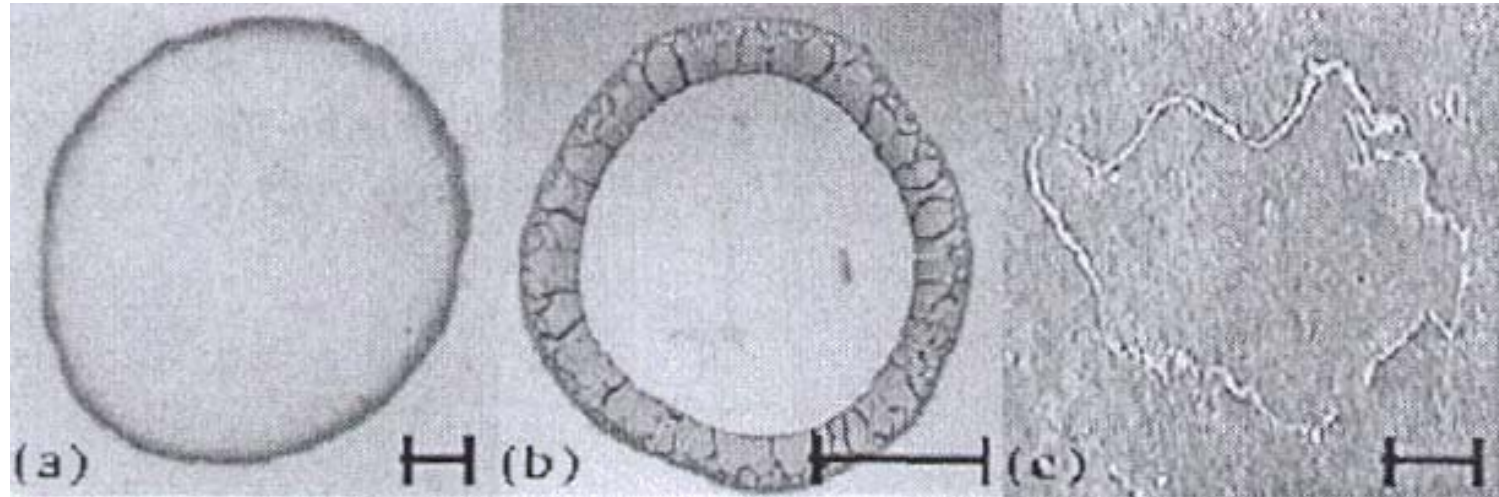
- Phénomènes de transport : convection / diffusion
 - convection en surface : effet Marangoni



- convection en volume : effet goutte de café



Deegan et al. Nature **389** (1997) 827



(a) Coffee stain; (b) dried colloidal microsphere; (c) salt deposit. The scale bar corresponds to approximately 1 cm.

Deegan et al. Phys Rev E **62** (2000) 756

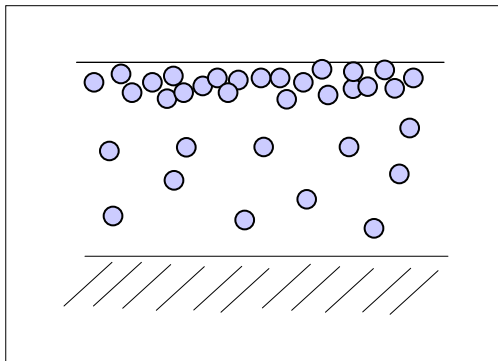


Arrangements de nanoparticules d'or sur silice traitée après séchage de dispersions aqueuses.

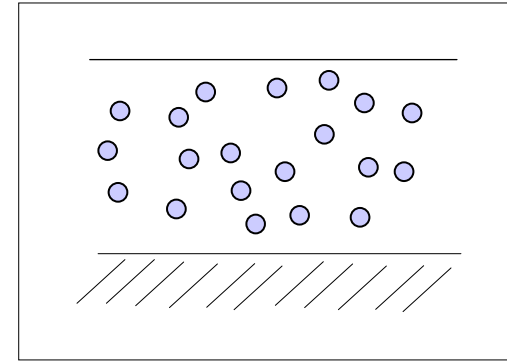
Haidara, Mougin 2004.

- Compétition convection / diffusion

Accumulation précoce de
particules à la surface



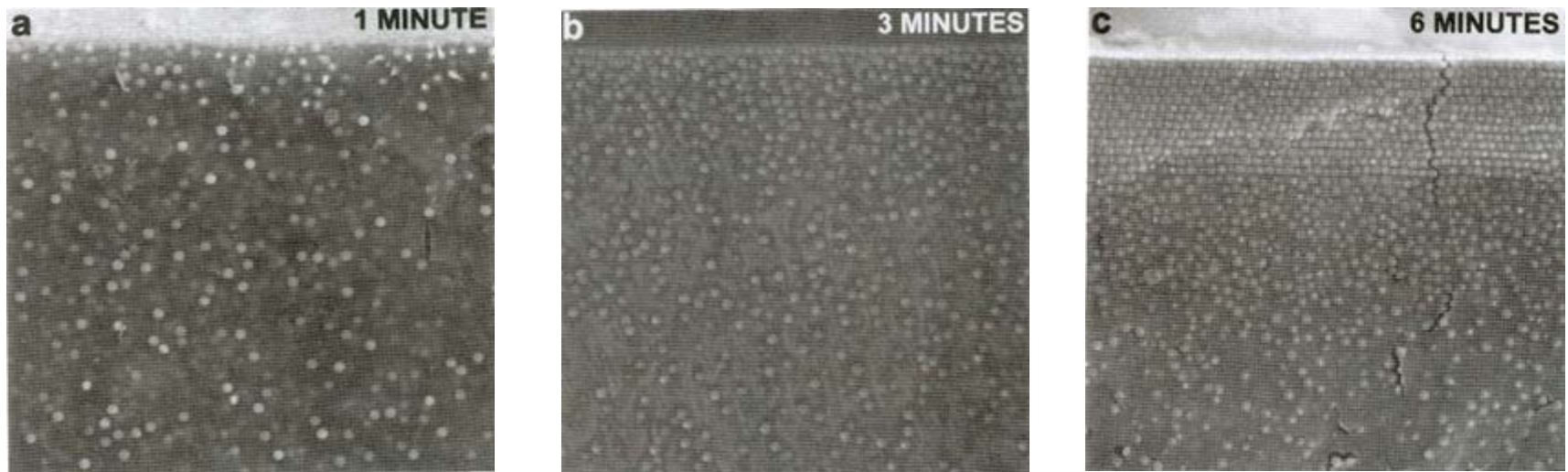
Distribution uniforme
des particules



Nombre de Peclet :
$$Pe = \frac{\text{convection}}{\text{diffusion}} = \frac{HE}{D_0}$$

H = hauteur initiale du film; E vitesse de séchage; D_0 coefficient de diffusion

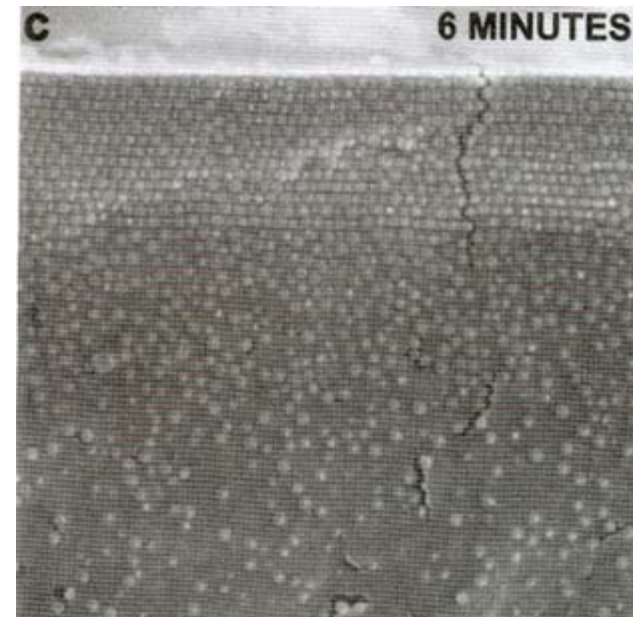
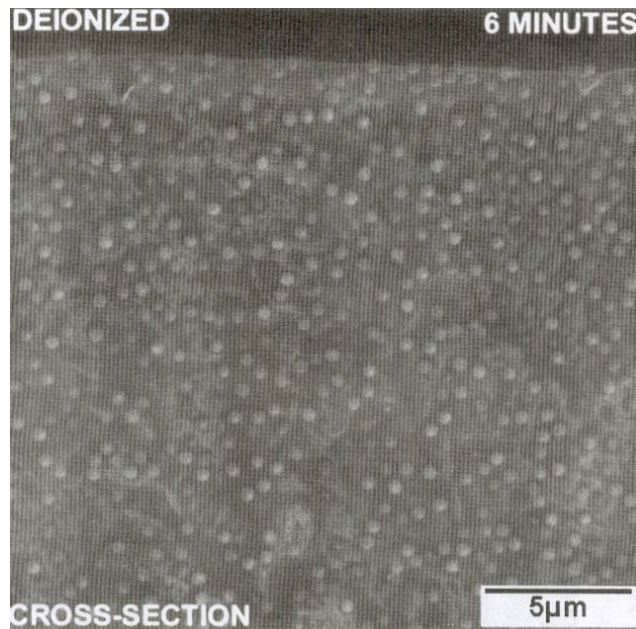
$Pe > 1$, la convection domine, les particules s'accumulent à la surface.



Latex dilué (10%) de PS (500 nm). Scriven et al., ACS 2001.

La surconcentration en particules à la surface ralentit l'évaporation.

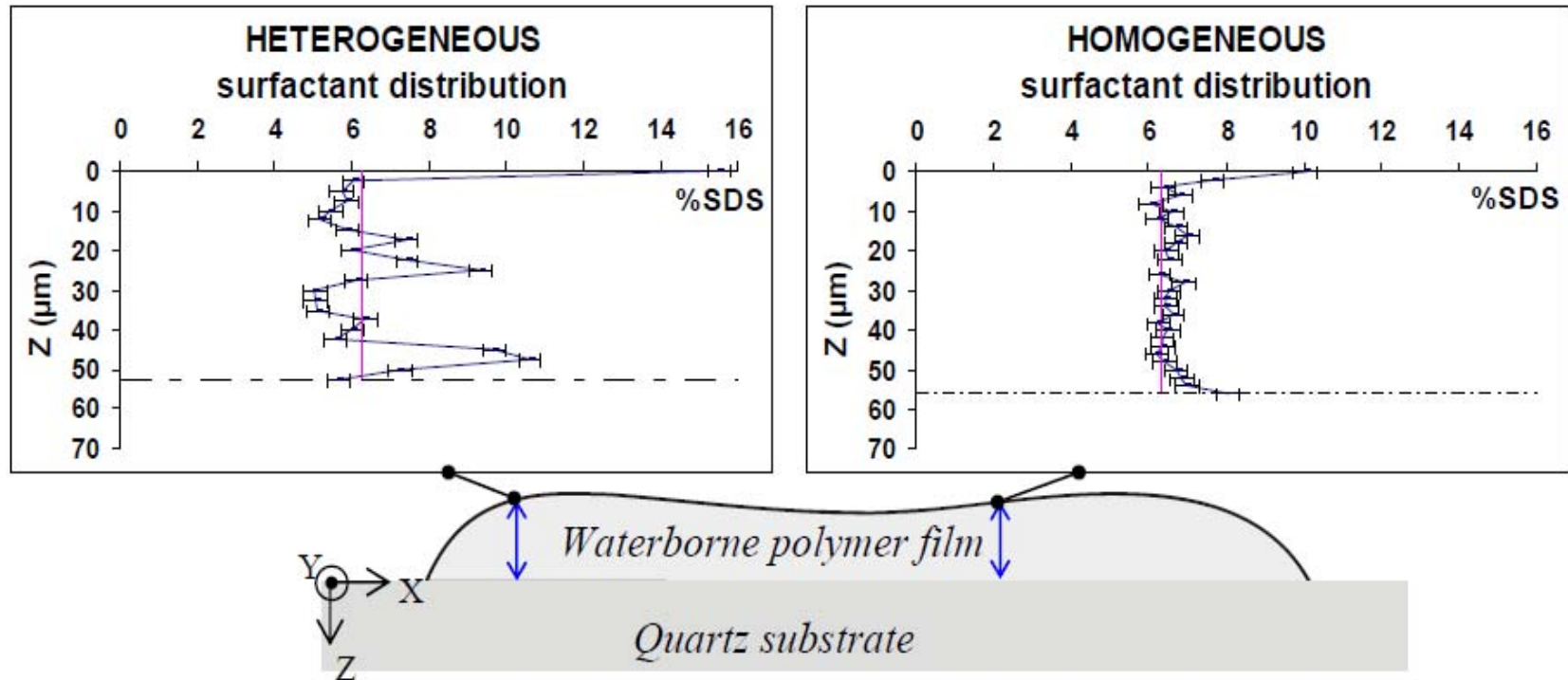
$Pe < 1$, la diffusion domine, les particules restent dispersées.



Latex dilué (10%) de PS (500 nm). Scriven et al., ACS 2001.

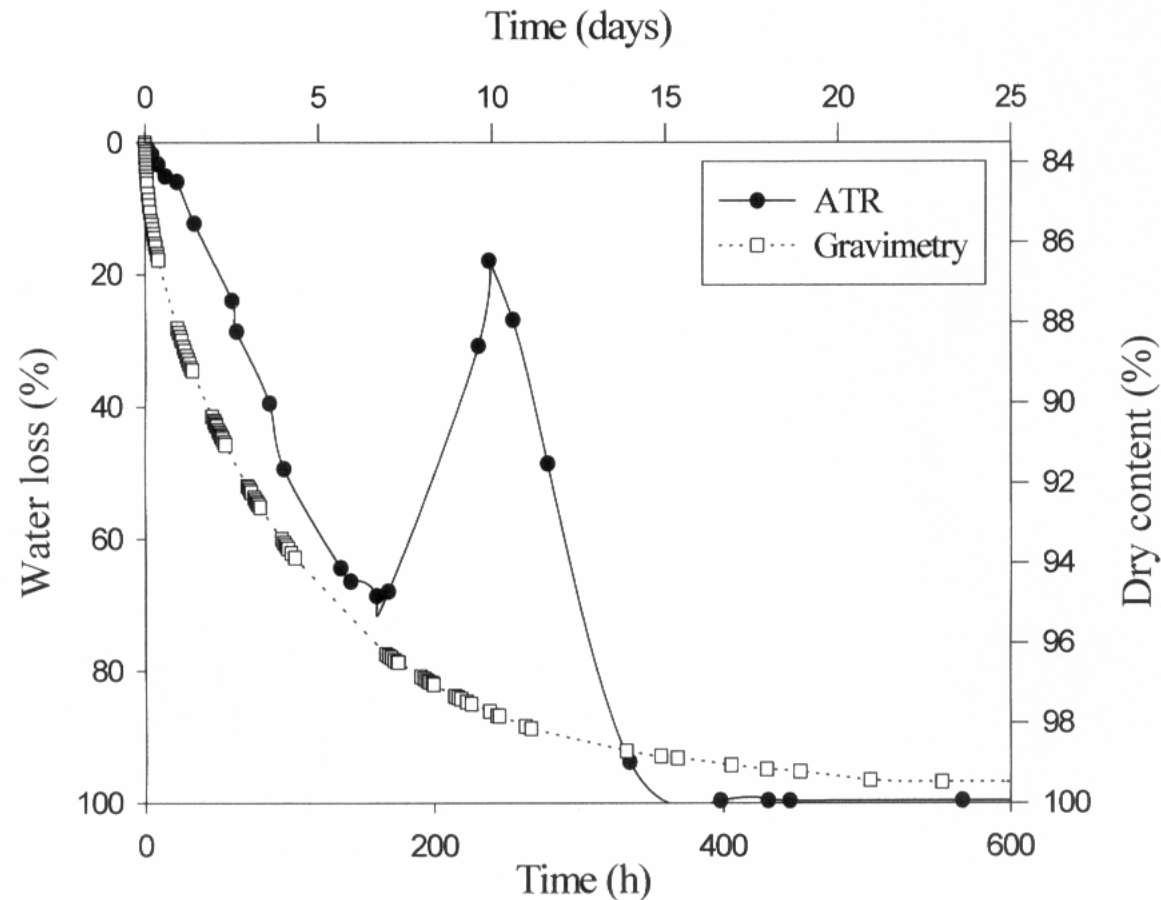
Il est possible qu'un changement de régime s'opère en cours de séchage.

Exemple : distribution de tensioactifs



C. Arnold *J Phys Chem B* 2010

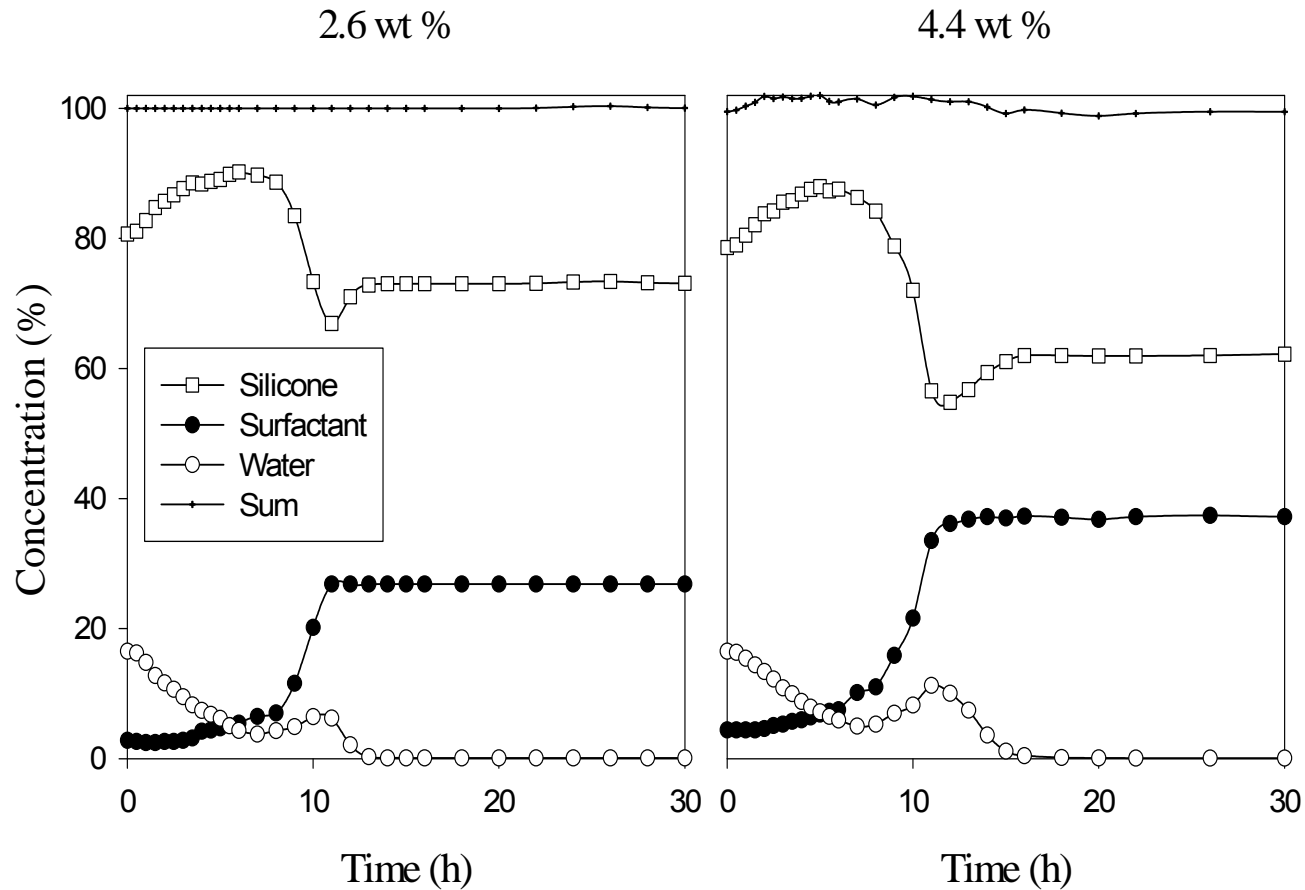
Redilution temporaire locale en cours de séchage



Emulsion de PDMS

D. Guigner Langmuir 2001

Transport convectif du tensioactif durant le séchage

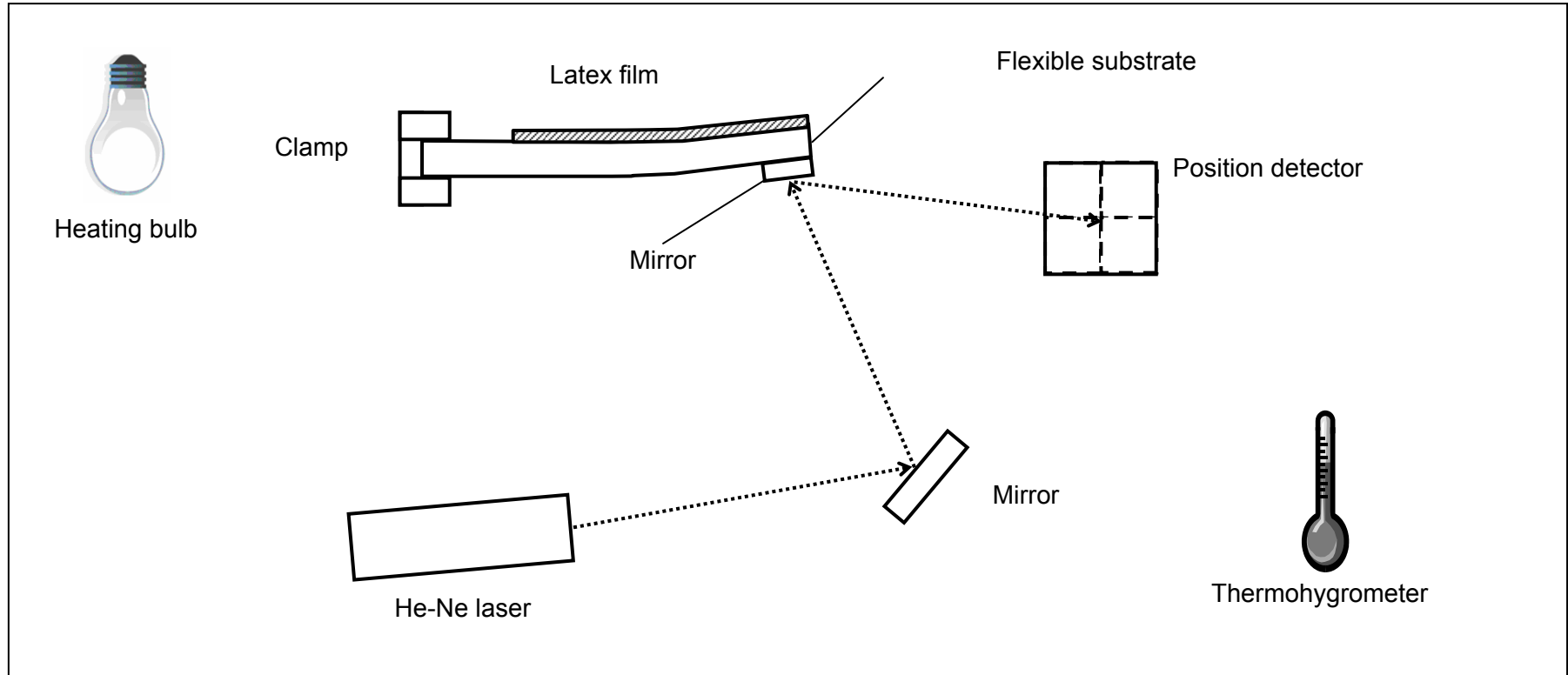


- Phénomènes thermiques : chaleur latente de vaporisation
 - analogies phénomènes de transport / thermiques
Peclet, Fick / Fourier,...
 - rôle des abaissements locaux de température sur les caractéristiques du milieu

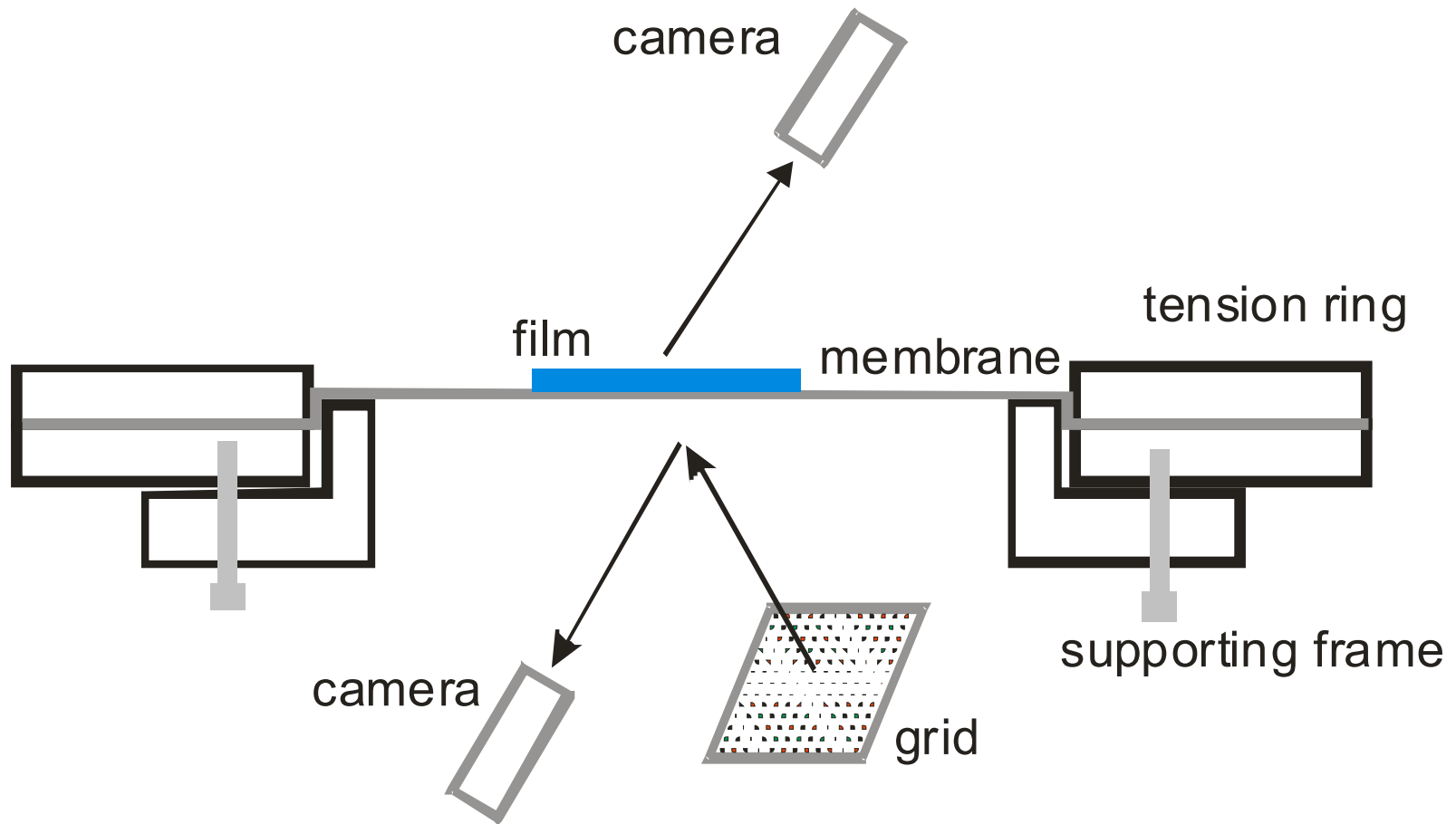
- Phénomènes mécaniques : contraintes liées au séchage



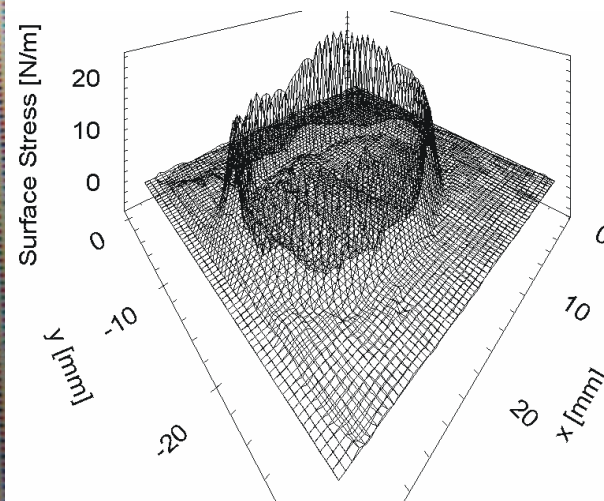
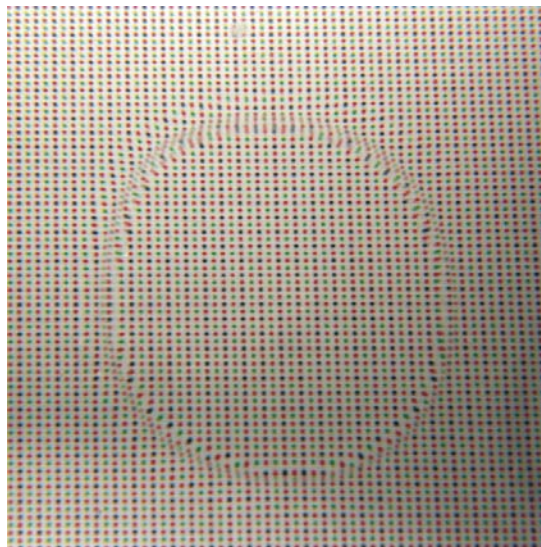
- mesure



A. Routh Langmuir 2009

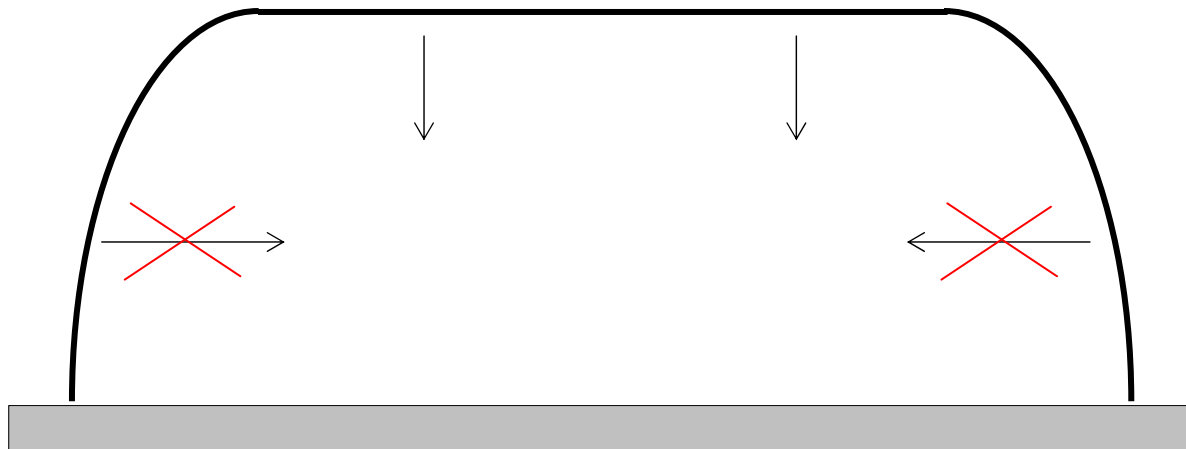


D. Johannsmann Université de Clausthal



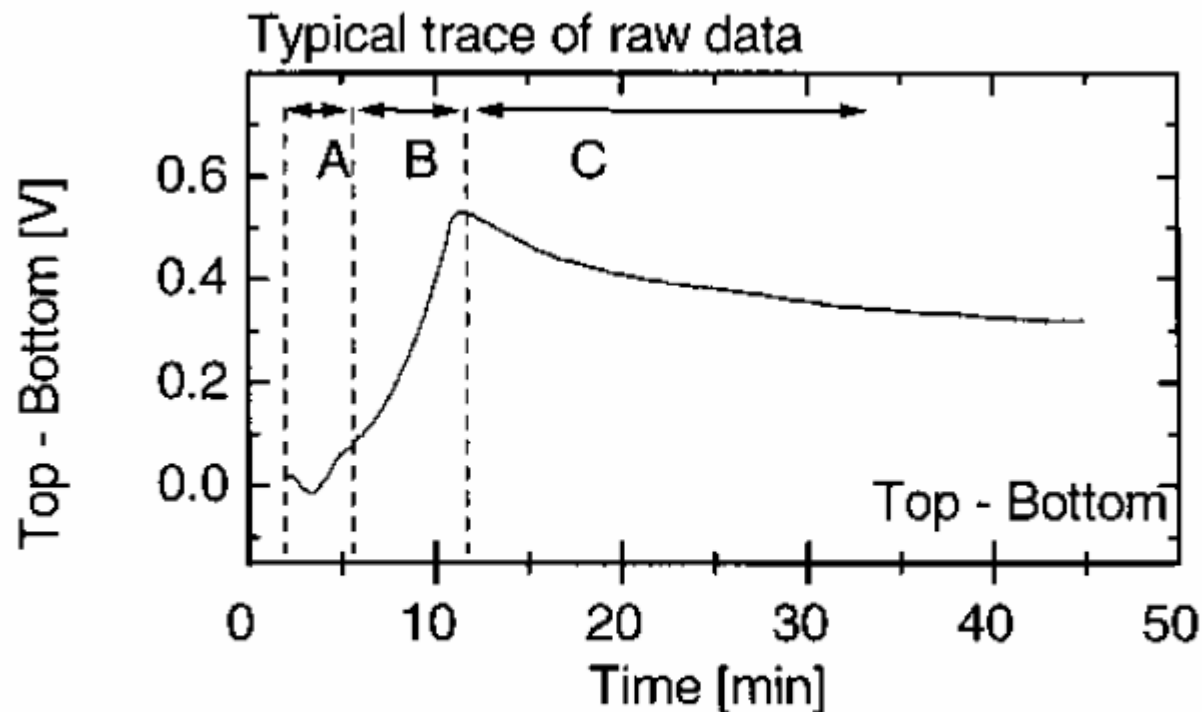
- origine

réduction de volume liée au séchage



⇒ contrainte latérale compressive

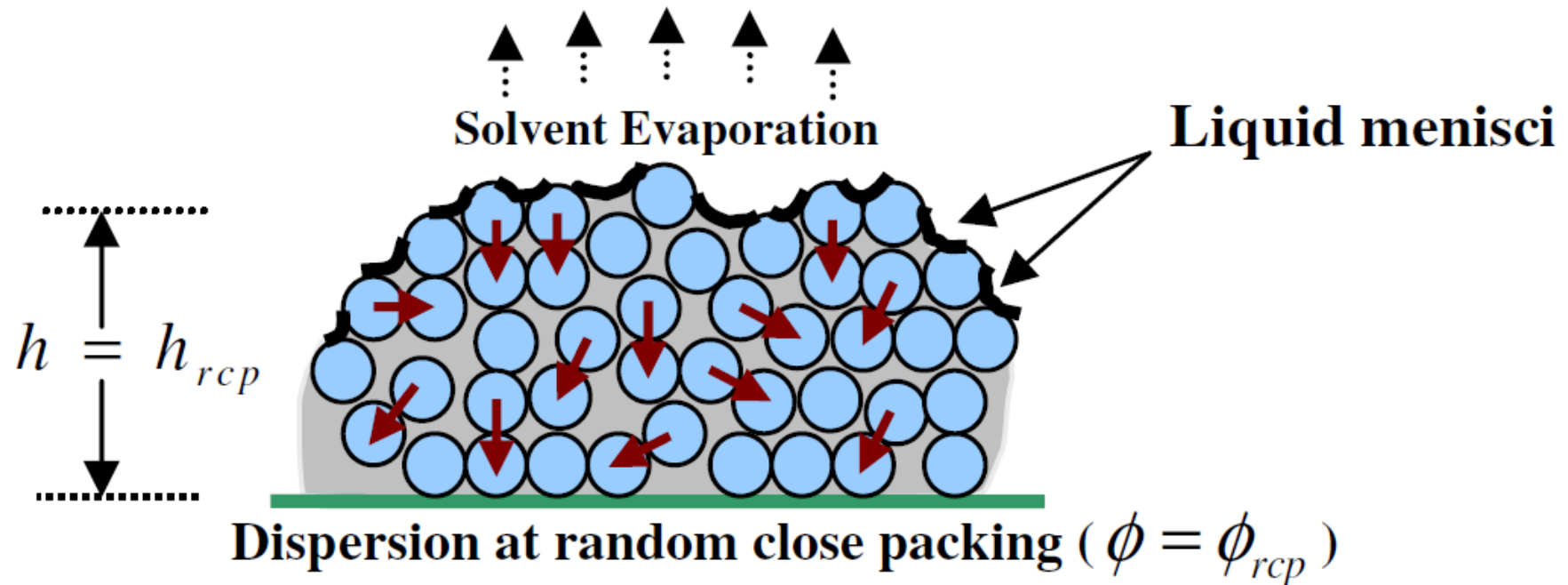
⇒ lame élastique courbée vers le haut



We distinguish between an initial phase with dilational stress (A), a second phase with a maximum in tensile stress (B), and stress relaxation on longer time scales (C).

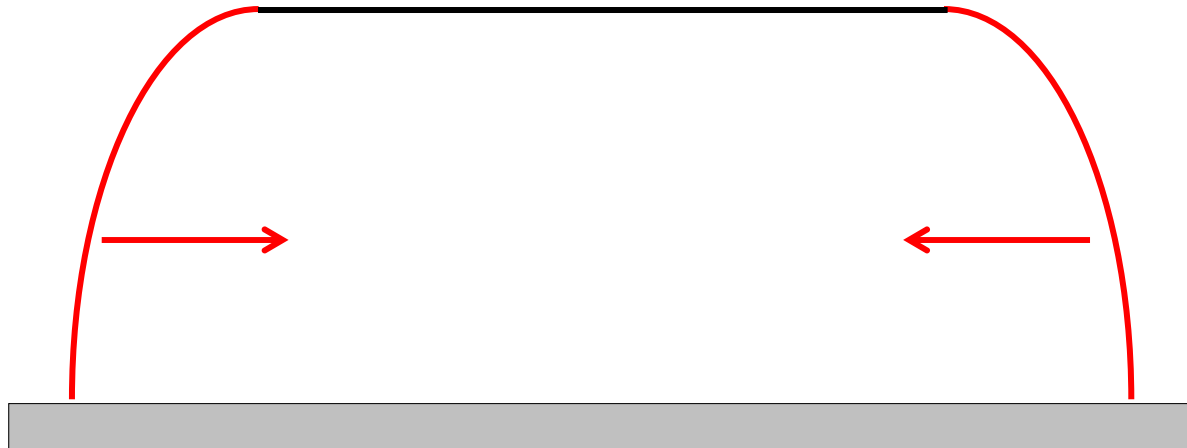
D. Johannsmann Langmuir 1999

pression capillaire



M. S. Tirumkudulu PRL 2007

pression capillaire "latérale"



- conséquences

- contraintes résiduelles → adhésion ↘
→ délamination spontanée
- craquelures → microscopiques → perméabilité ↘
→ résistance mécanique ↘
→ macroscopiques

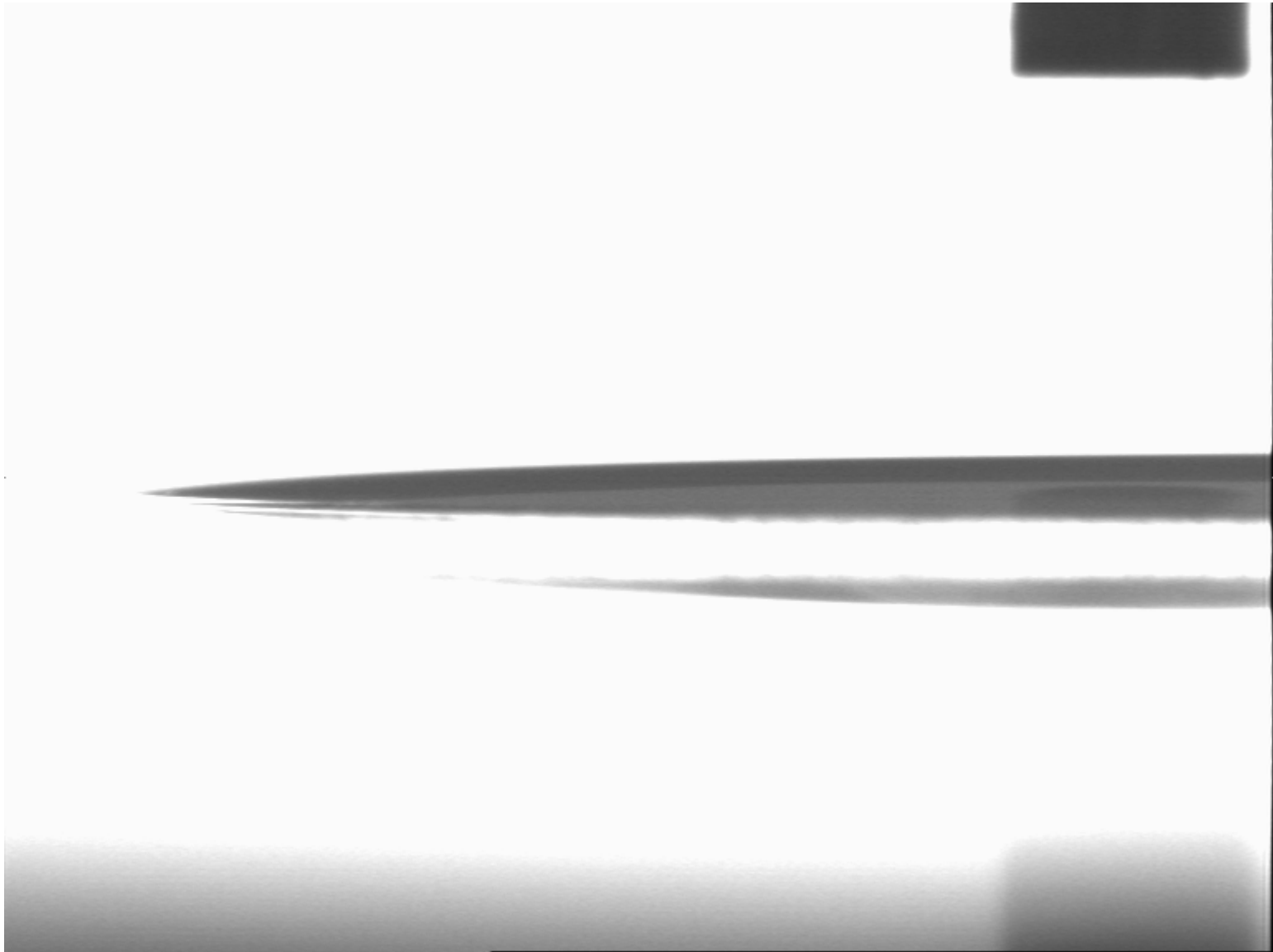
Rogier van der Weyden
1400 - 1464





AFP/HI

Sur "La Descente de croix" de Roger van der Weyden, on peut voir le réalisme d'une larme perlant à l'œil de saint Jean.



Thèse C. Arnold 2009

- Rôle des interactions

- échelle moléculaire

- distribution des espèces hydrophiles

- échelle mésoscopique

- organisation des particules à courte distance

- agrégation des particules

Remarques finales

- complexité ↗ quand substrat absorbant
- difficultés expérimentales :
 - systèmes opaques
 - résolution
 - sensibilité
 - rapidité (séchage flash)
- caractère incontournable des simulations

PLAN

1. Introduction

2. Description phénoménologique de la formation d'un film à partir d'un latex

3. Mécanismes de séchage

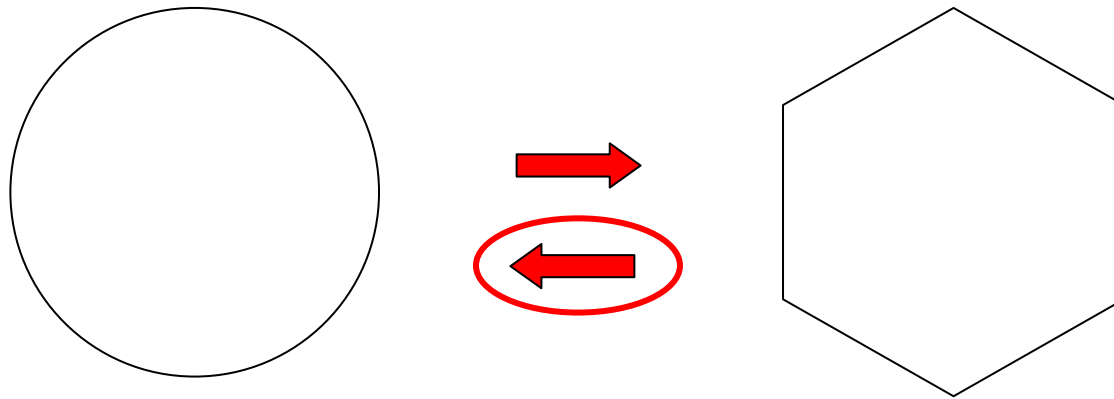
→ 4. Mécanismes de déformation des particules

5. Coalescence des particules

La déformation d'un point de vue pédagogique

- Résistance à la déformation : viscoélasticité
- Forces motrices de la déformation
 - Tensions interfaciales : polymère / air ou polymère / eau
 - Pression capillaire :
 - ❖ interface air / polymère / eau
 - ❖ théorie des anneaux capillaires
- Théories récentes sur la déformation : A. Routh

- Résistance à la déformation : viscoélasticité



viscoélasticité de la particule

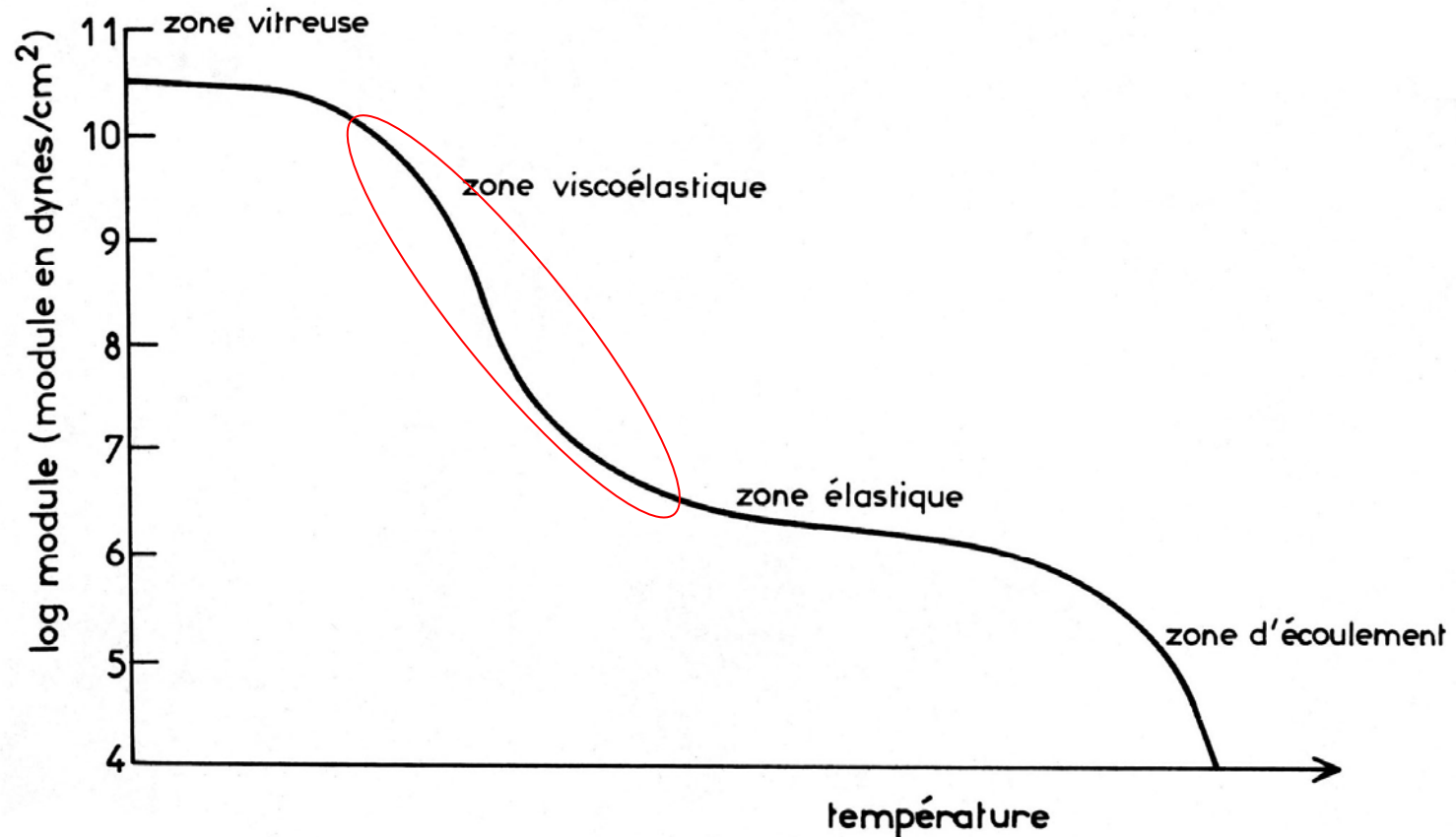
déformation élastique / écoulement visqueux

$E(T, \cancel{M})$

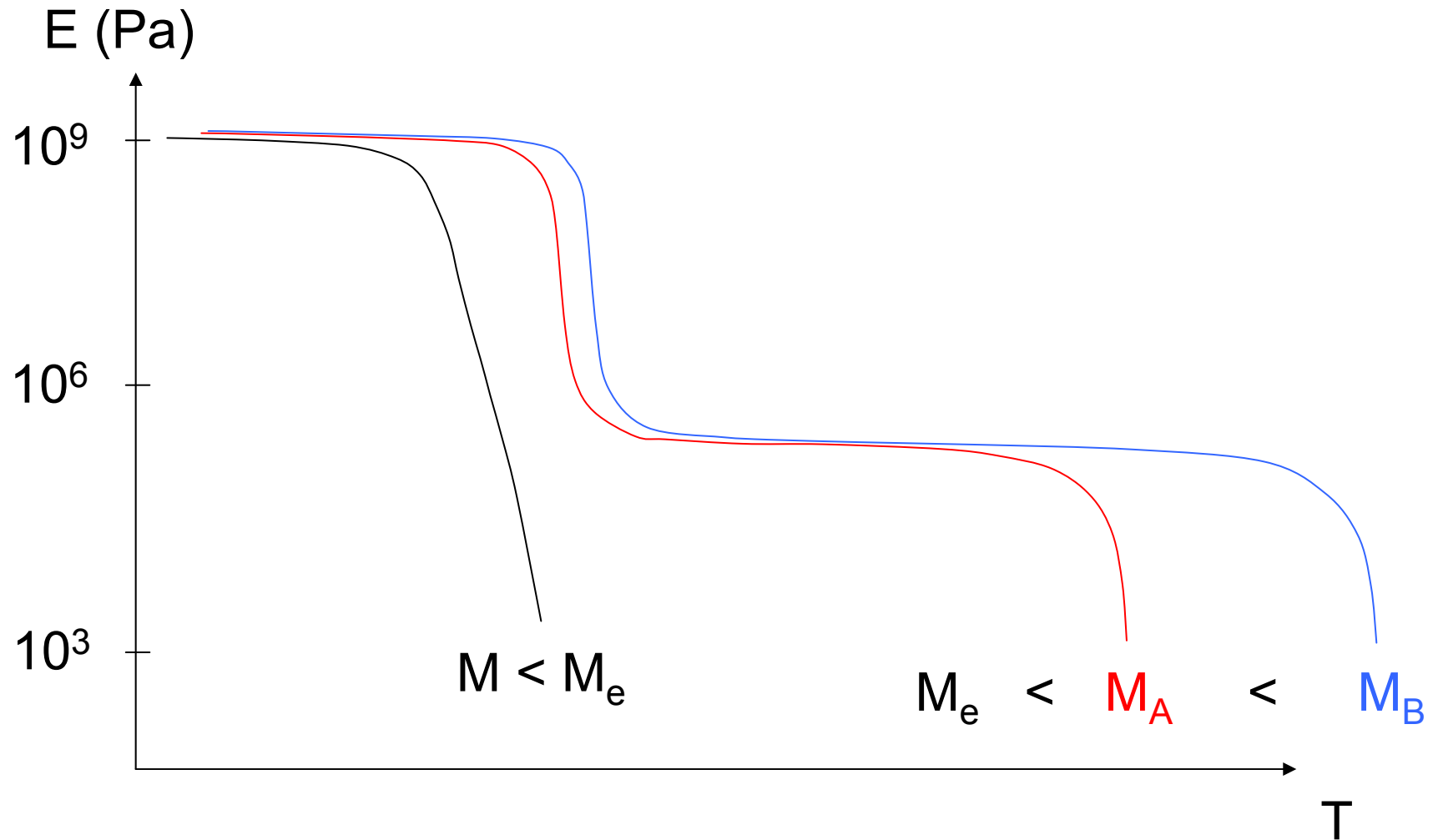
$\eta(T, M)$

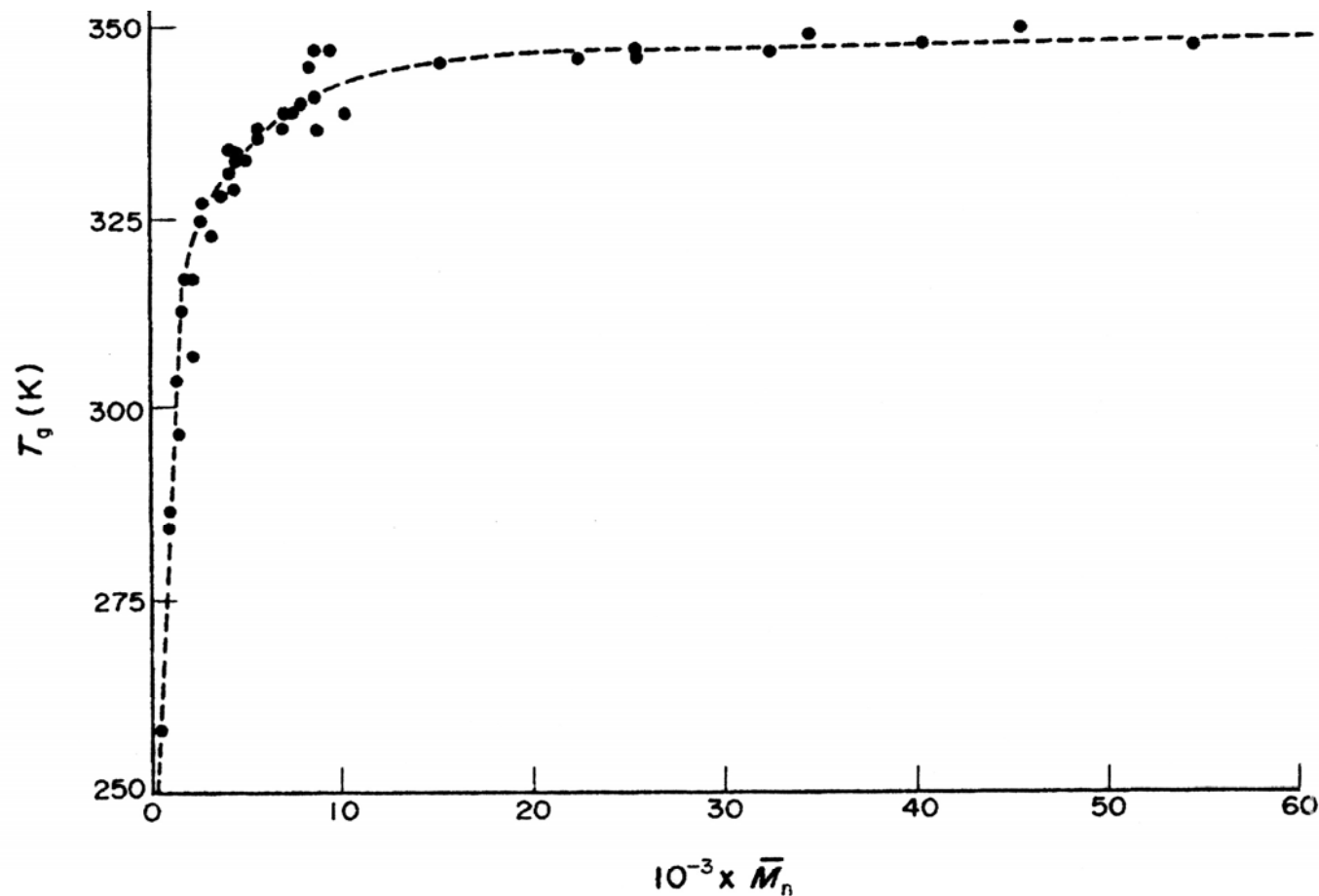
$$E = f(T)$$

dans la zone de transition



$$E = f(M)$$





Change in T_g with number-average molecular weight for poly(vinyl chloride), the dashed line is the Gibbs-DiMarzio prediction Pezzin et al. Eur. Polym. J. 6 (1970) 1053

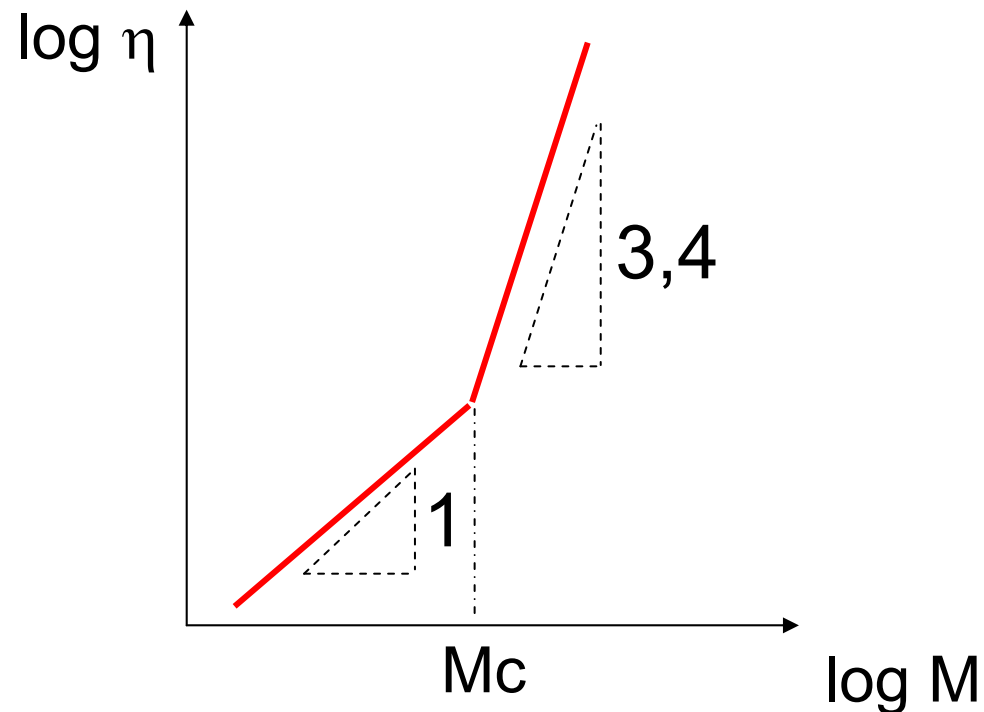
$$\eta = f(T)$$

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$E_a = 10^2 \text{ kJ/mol PS}$$

$$E_a = 30 \text{ kJ/mol PE}$$

$$\eta = f(M)$$



Etape de déformation : très sensible à T peu
sensible à M
 \Rightarrow déformation surtout élastique (à l'origine)

$T > T_g$ $D = 0,1 \mu\text{m}$ $\gamma_{\text{pa}} = 30 \text{ mJ/m}^2$

écoulement : $\approx 10^5 \text{ s}$ (≈ 28 heures)

déformation : $< 10^2 \text{ s}$

\Rightarrow déformation élastique, puis relaxation des
contraintes sur des temps de l'ordre du jour

Particules plus grosses ($D > 5 \mu\text{m}$) ou masses faibles :
contribution de l'écoulement visqueux à la déformation.

Mazur, Plazek, Prog. Org. Coat. **24** (1994) 225

- Forces motrices de la déformation

- Tension interfaciale : polymère / air (dry sintering)
→ évaporation avant déformation

$$\gamma_{pa} \approx 30 - 40 \text{ mJ/m}^2$$

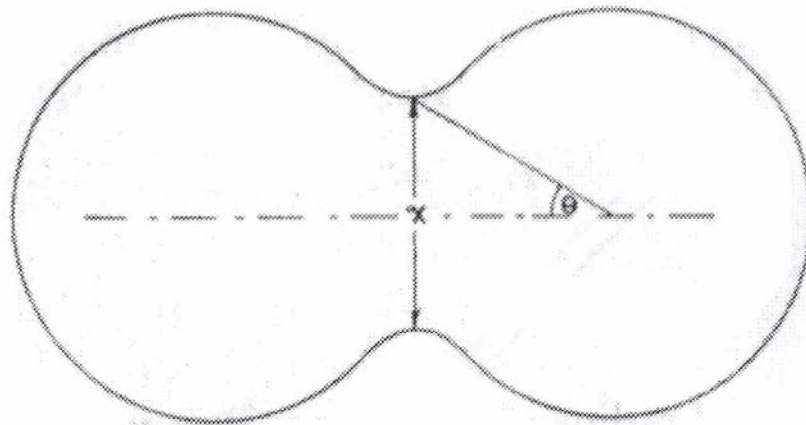


FIG. 1. Schematic representation of the cross section of sintered spherical particles.

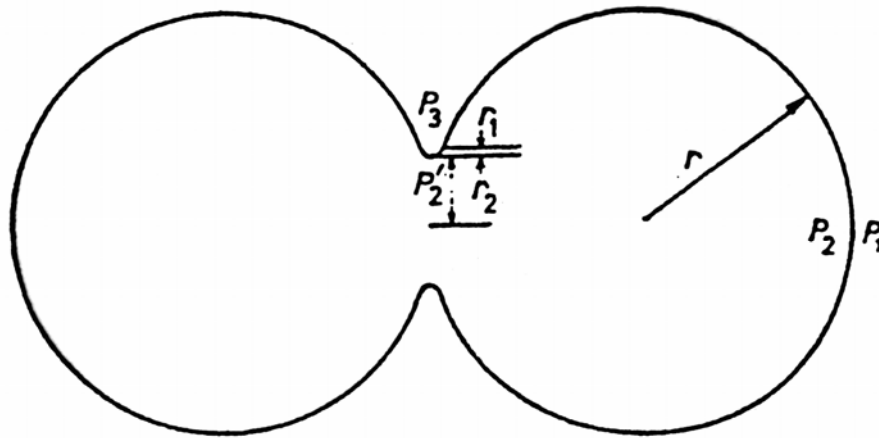
Dillon et al. J. Colloid Sci. **6** (1951) 108

- Tension interfaciale : polymère / eau

→ déformation avant évaporation

$$\gamma_{pe} < 10 \text{ mJ/m}^2$$

Vanderhoff J. Macromol. Chem. **1** (1966) 335

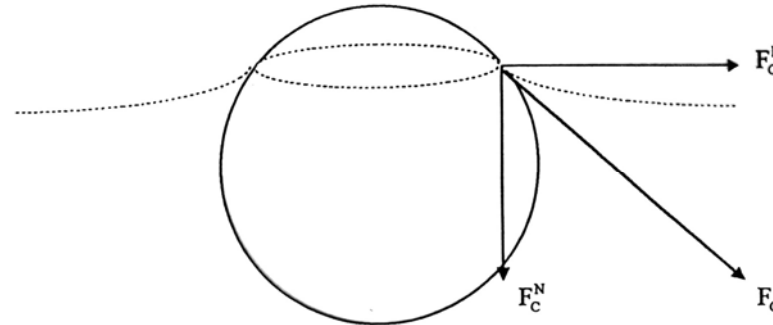


Loi de Laplace

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

↑ très grand

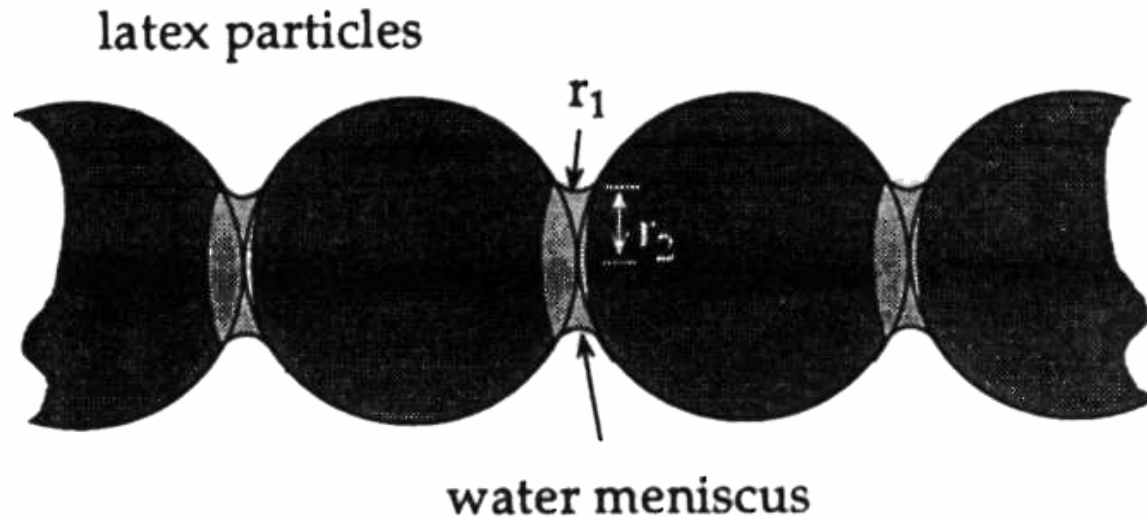
- Pression capillaire : ❖ interface air / polymère / eau



Capillary force F_C acting on a particle. F_C^P and F_C^N are the parallel and normal components of the capillary force, respectively. The dashed line represents the water level.

Brown J. Polym. Sci. **22** (1956) 423

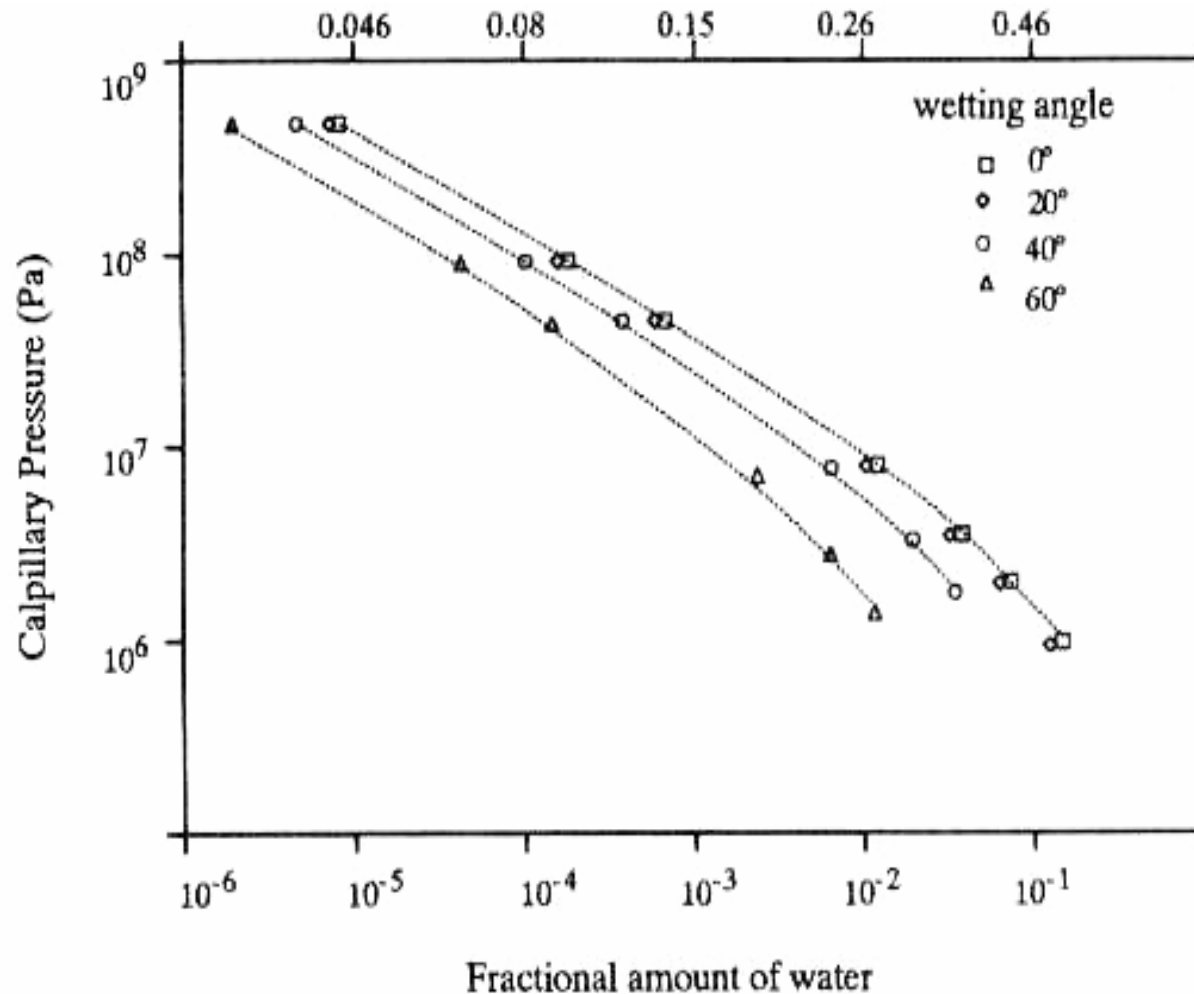
- Pression capillaire : ❖ théorie des anneaux capillaires



Water condensed in interstitial region of latex particles showing the radii of curvature r_1 and r_2 , and giving a capillary pressure

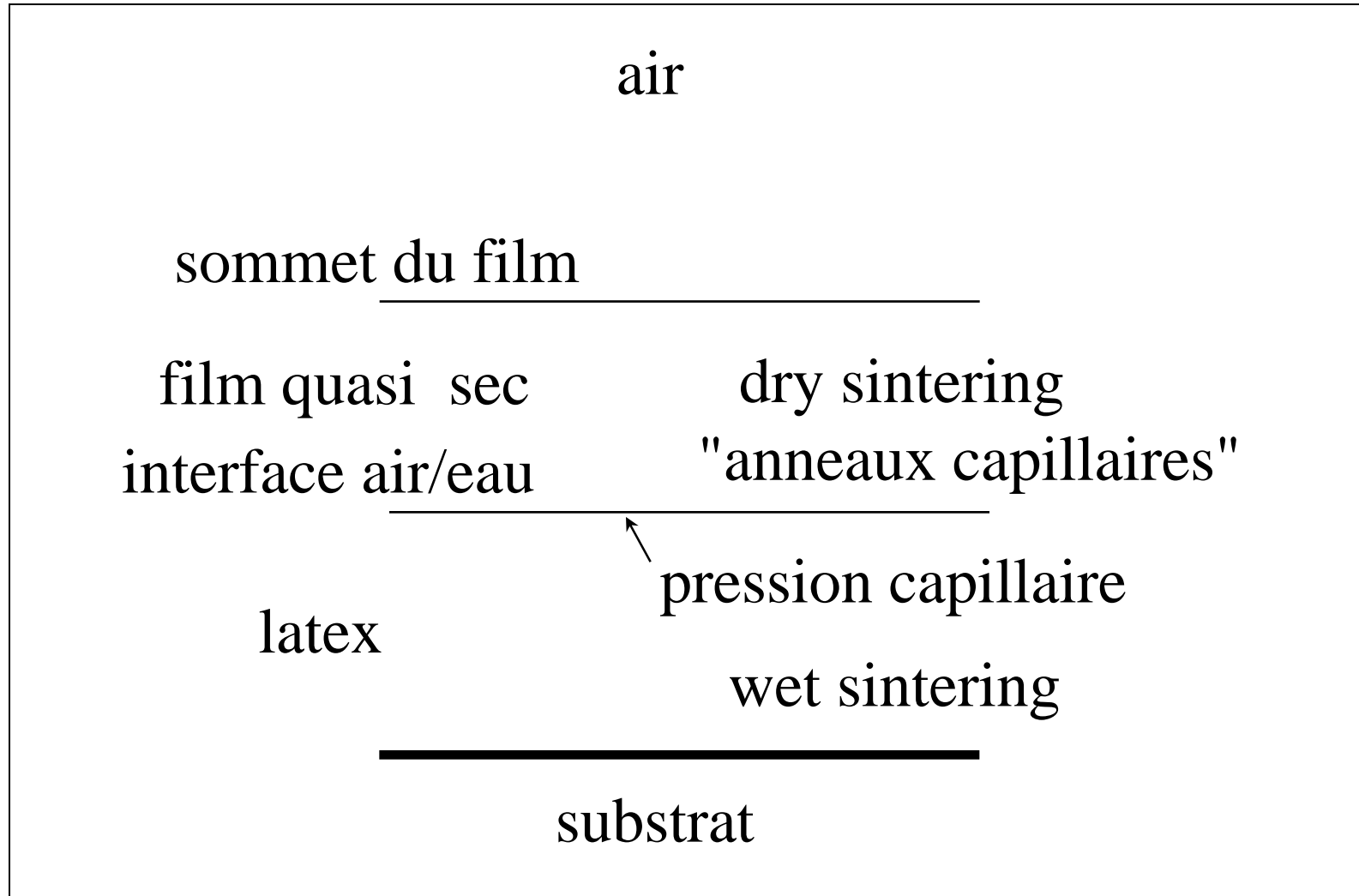
$$\Delta P = \gamma_w (1/r_1 + 1/r_2)$$

Lin et Meier Langmuir **11** (1995) 2726



Negative capillary pressure ΔP as a function of r_2/R and fractional amount of water (V_w/V_s) and of the polymer/water wetting angle for spheres with $R = 155$ nm.

- Théories récentes sur la déformation : A. Routh



$$\lambda = \frac{R\eta\dot{E}}{\gamma H}$$

R = rayon particule

η = viscosité polymère

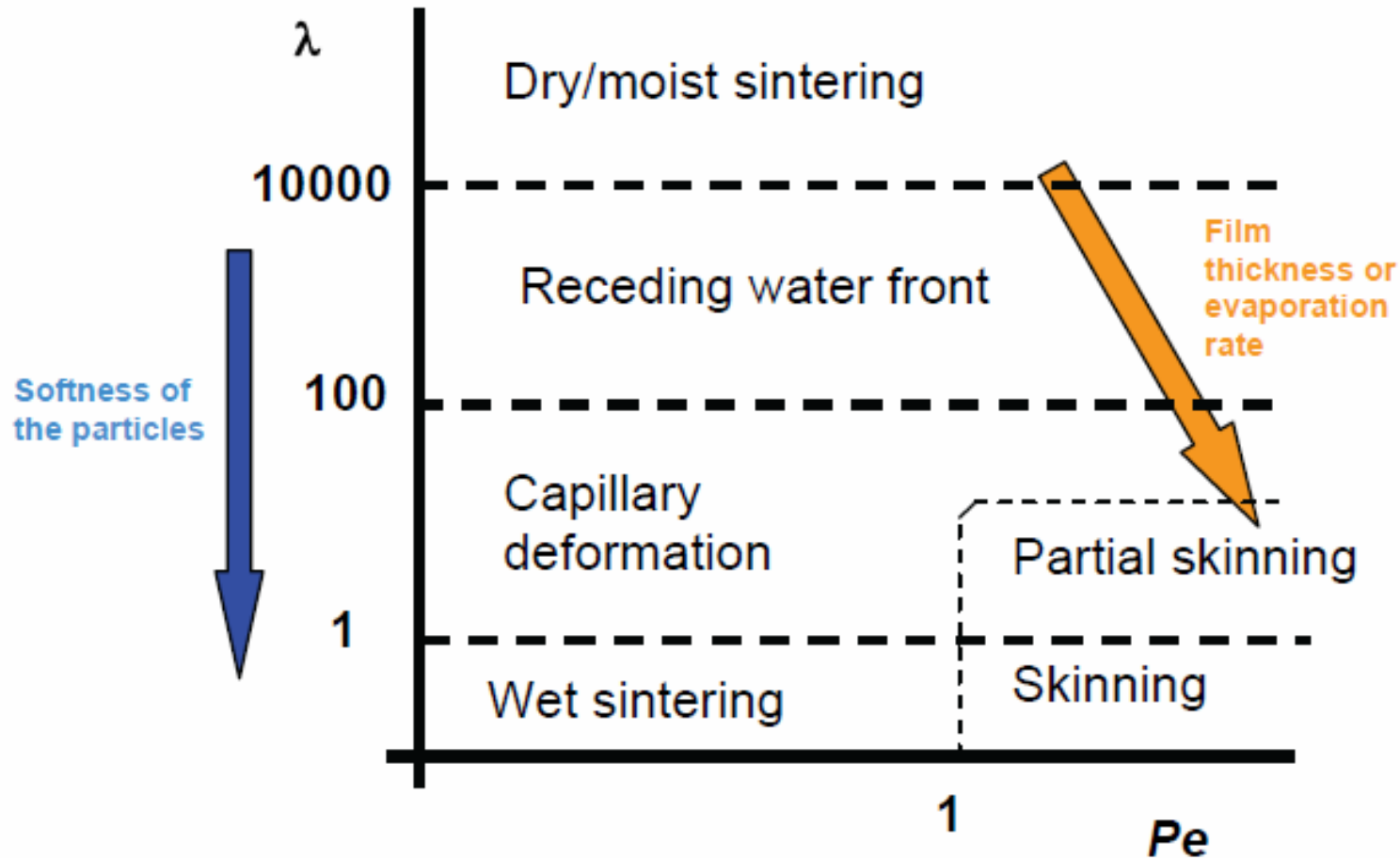
η_0 = viscosité phase continue

\dot{E} = vitesse séchage

γ = tension interfaciale

H = épaisseur film

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0 H \dot{E}}{kT}$$



Routh AF Russel WB Langmuir 2001

Conclusion sur la déformation :

→ toutes ces forces sont actives

→ importances relatives variables selon les systèmes, les conditions et le degré 'avancement du processus de formation du film

PLAN

1. Introduction

2. Description phénoménologique de la formation d'un film à partir d'un latex

3. Mécanismes de séchage

4. Mécanismes de déformation des particules

→ 5. Coalescence des particules

La coalescence d'un point de vue pédagogique

- Généralités sur la diffusion

- Diffusion dans d'autres phénomènes
- Systèmes enchevêtrés ou non
- Distribution des coefficients de diffusion

- Techniques d'étude de l'interdiffusion

- Diffusion des neutrons aux petits angles
- Transfert de fluorescence

- ### - Effets des paramètres :
- Température
 - Masse
 - Agent de coalescence
 - pH

- Généralités sur la diffusion

- Diffusion dans d'autres phénomènes

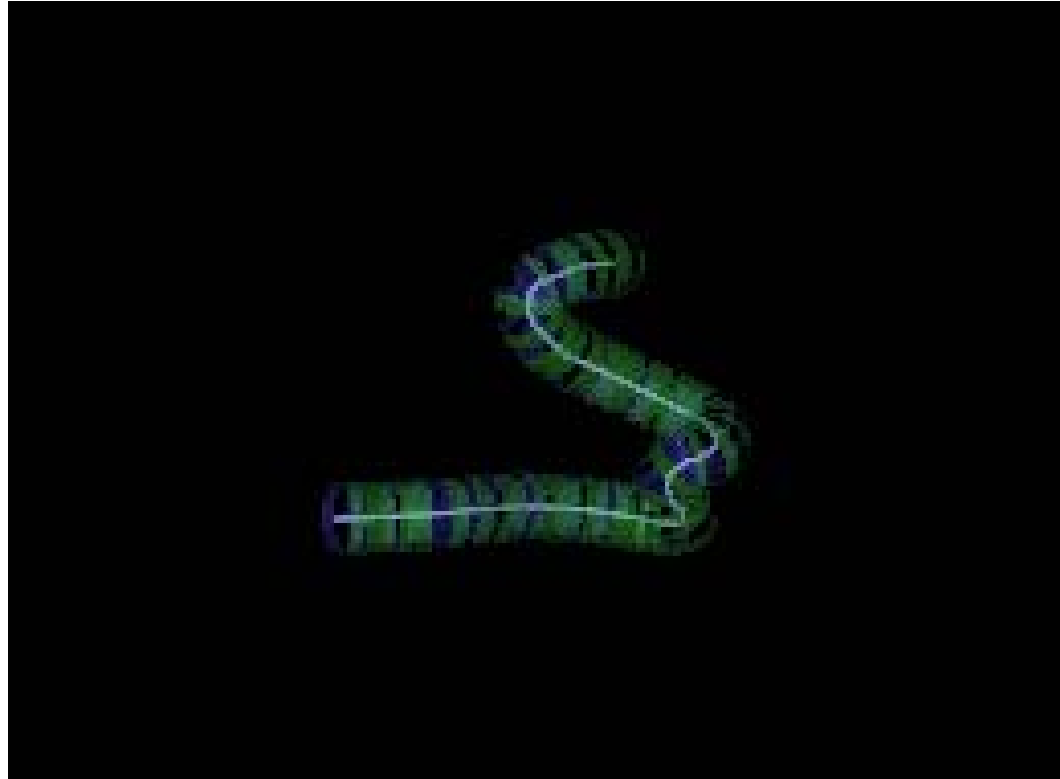
- ❖ soudure des polymères

- ❖ cicatrisation de fissures

- ❖ revêtements organiques en poudre

- ❖ moulage-compression de polymères en poudre

- Systèmes enchevêtrés ou non
 - ❖ les chaînes bougent (diffusent) dans le volume d'un polymère du fait de l'agitation thermique
 - ❖ surface = mur qui limite la "liberté" des chaînes : restriction diffusionnelle
 - ❖ surface mise en contact avec surface d'un matériau identique, restriction levée, les chaînes traversent l'interface
 - ❖ Systèmes enchevêtrés : $M > M_c$
diffusion \rightarrow reptation : la chaîne se déplace de manière unidirectionnelle, "tête la première" dans le tube formé par la matrice des chaînes enchevêtrées voisines



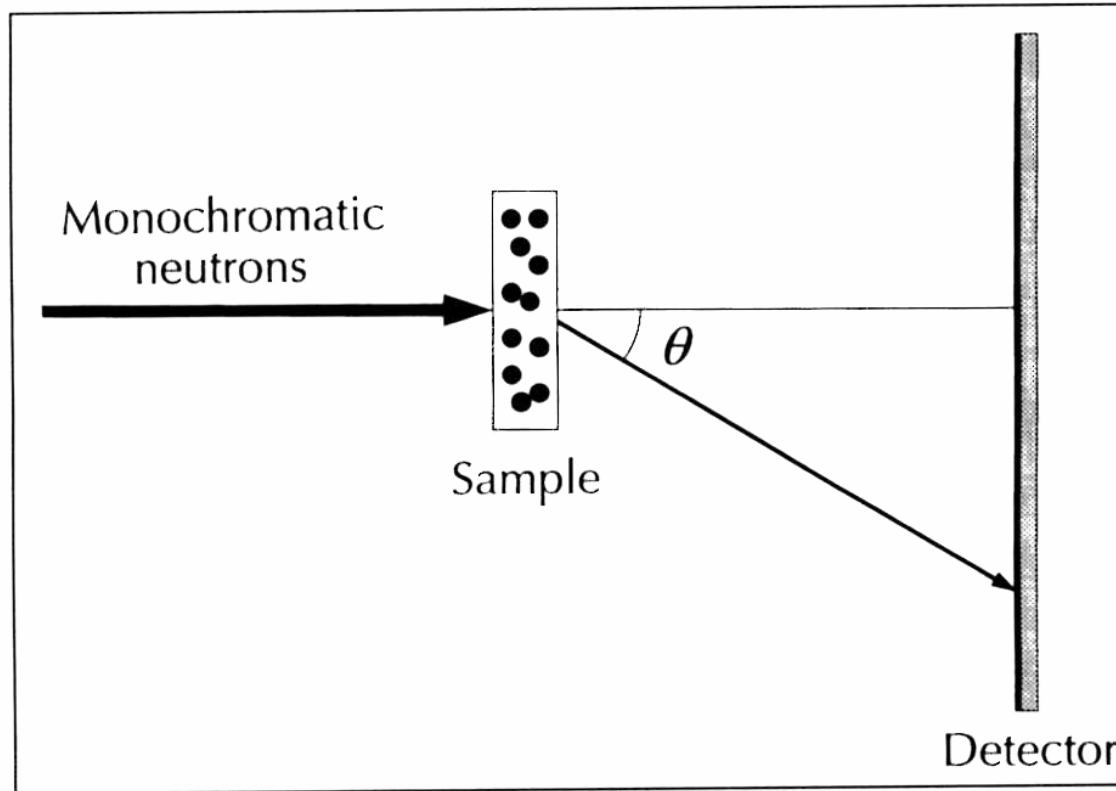
❖ D (coefficient de diffusion du centre de masse) $\propto M^{-2}$
(pour $M < M_c$, $D \propto M^{-1}$)

❖ $L \propto (Dt)^{1/2}$

- Distribution des coefficients de diffusion
 - ❖ Dans un latex : distribution de masses moléculaires et de compositions
 - ⇒ distribution de coefficients de diffusion
 - ⇒ mesure d'un coefficient de diffusion moyen
 - ❖ Petites chaînes diffusent plus vite que les grandes ⇒ coefficient de diffusion moyen plus élevé au début
 - ❖ On s'intéresse plus à des variations de coefficients de diffusion (masse, composition, additifs, température,...) qu'à des valeurs absolues

- Techniques d'étude de l'interdiffusion

- Diffusion des neutrons aux petits angles



$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$$

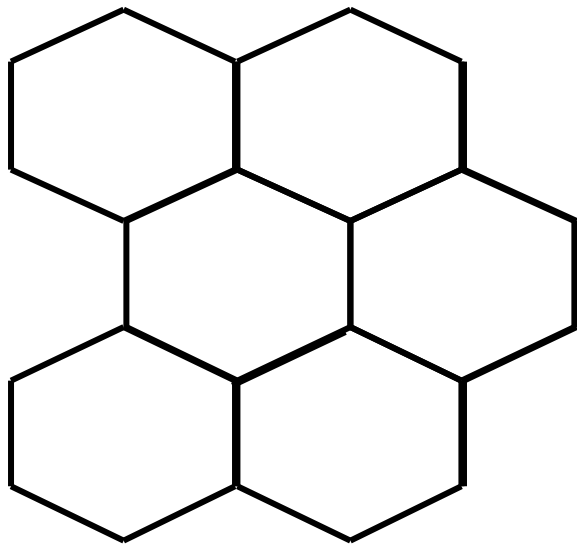
Sketch of a SANS diffractometer

L.H. Sperling et al. Polym. Adv. Technol. **5** (1994) 453

Deux approches principales :

①. Gonflement du film par eau lourde

Avant coalescence, phase hydrophile continue

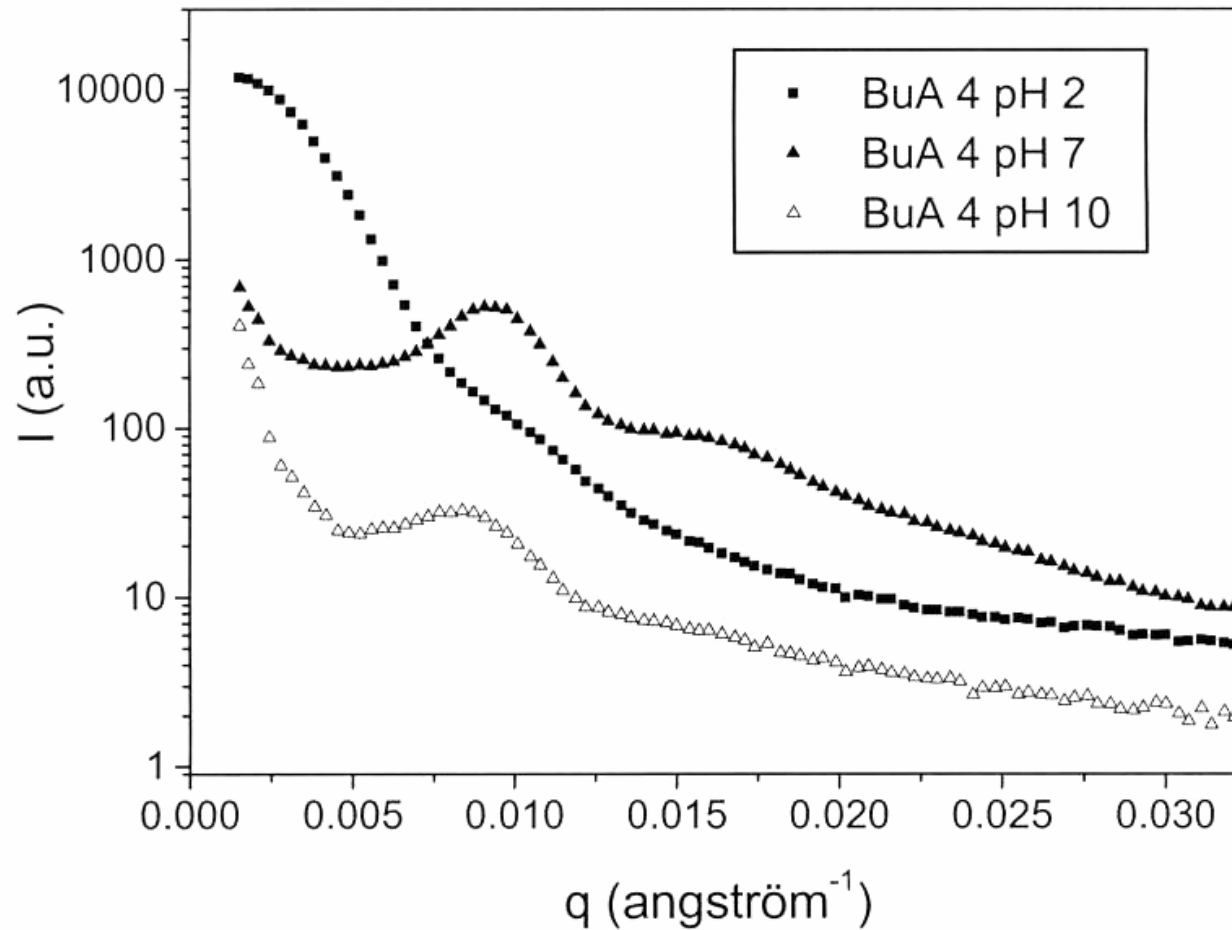


⇒ pic de structure en neutrons

Après coalescence : phase hydrophile discontinue

⇒ changement de forme des spectres : diffusion par des domaines ségrégués

Exemples de spectres



Belaroui JCIS 2003

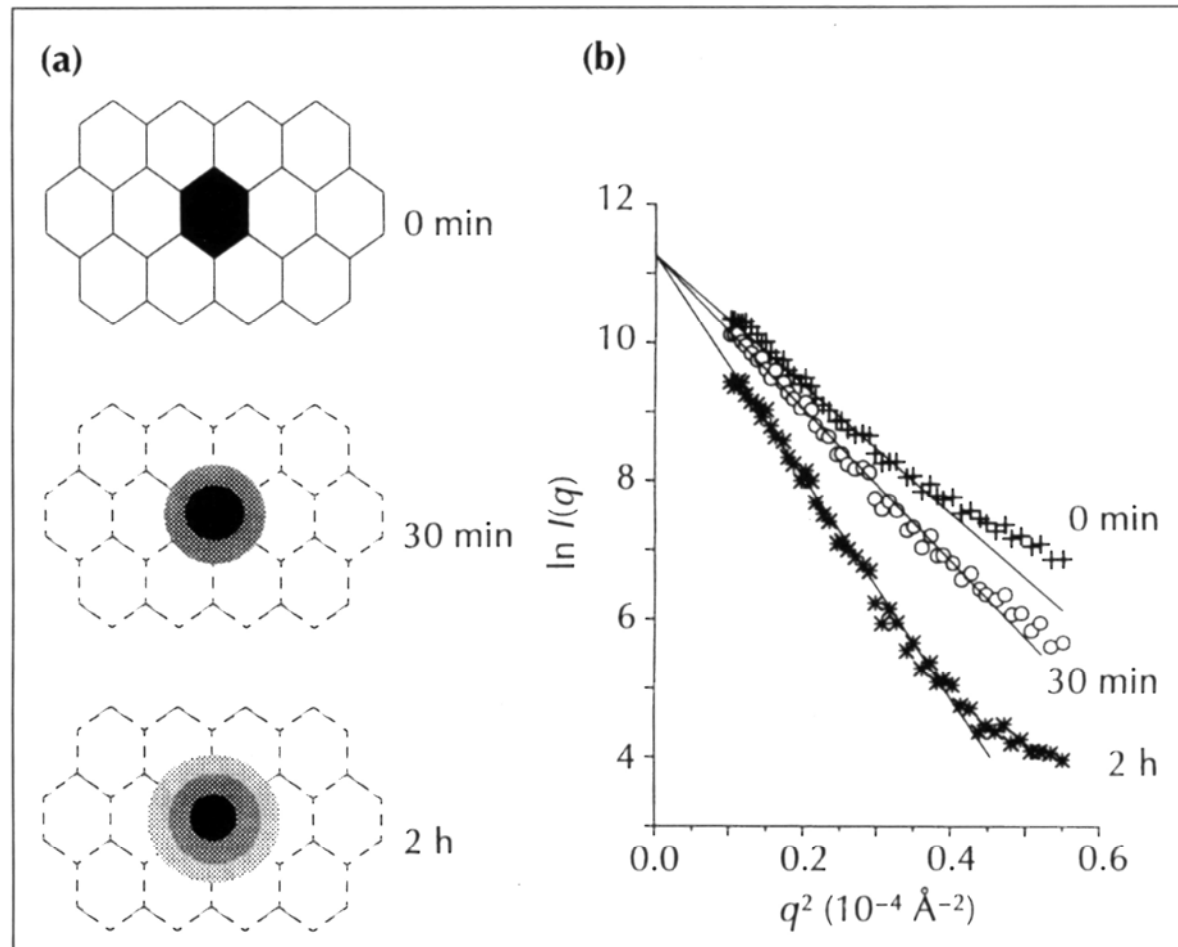
②. Marquage du polymère au deutérium

mesure du diamètre des particules marquées au cours du temps

→ coefficients de diffusion

→ $D = f(t, T, \text{autres paramètres})$

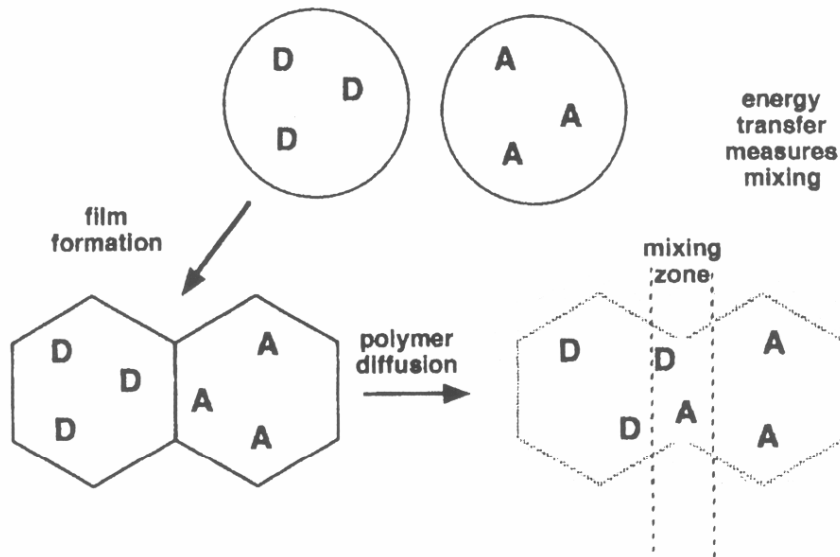
Y. Chevalier Trends Polym. Sci. **4** (1996) 197



Smearing of dilute deuterated particles (shown in black) by interdiffusion as studied by SANS; the deuterated polymer diffuses into the protonated neighbouring particles, and vice versa. (b) Experimental SANS data⁴³ for films cast from polystyrene particles as a function of annealing time above T_g ; the radius of gyration given by the slope (solid line) according to Guinier's law increases as a function of annealing time.

• Transfert direct de fluorescence

MEASURING POLYMER DIFFUSION BY ENERGY TRANSFER

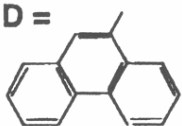


Energy transfer is a spectroscopic ruler

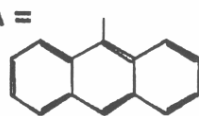


The rate and efficiency of energy transfer depends on the D/A separation distance as $(R_0/r)^6$.

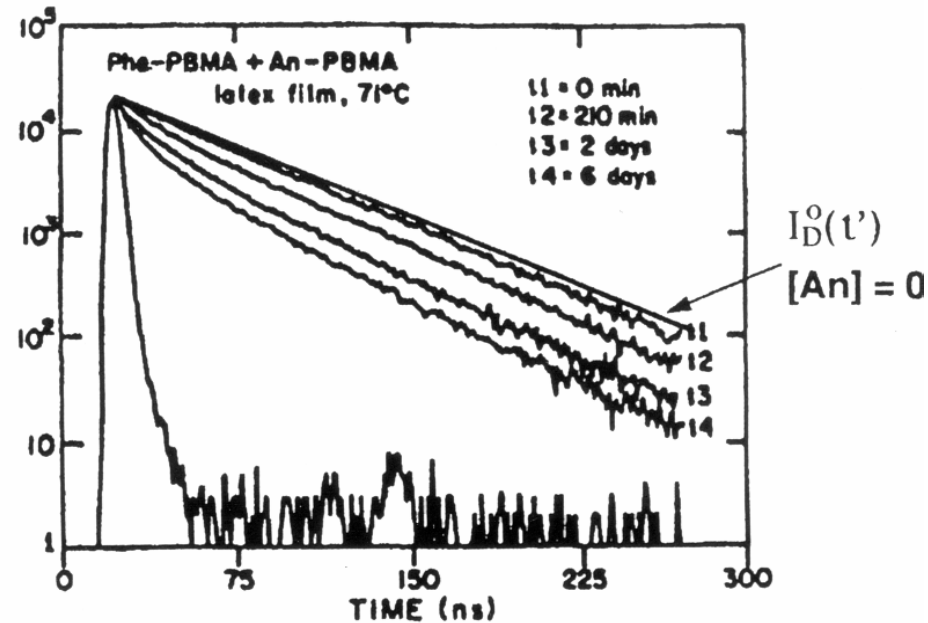
for D =



and A =



$R_0 = 23 \text{ \AA}$

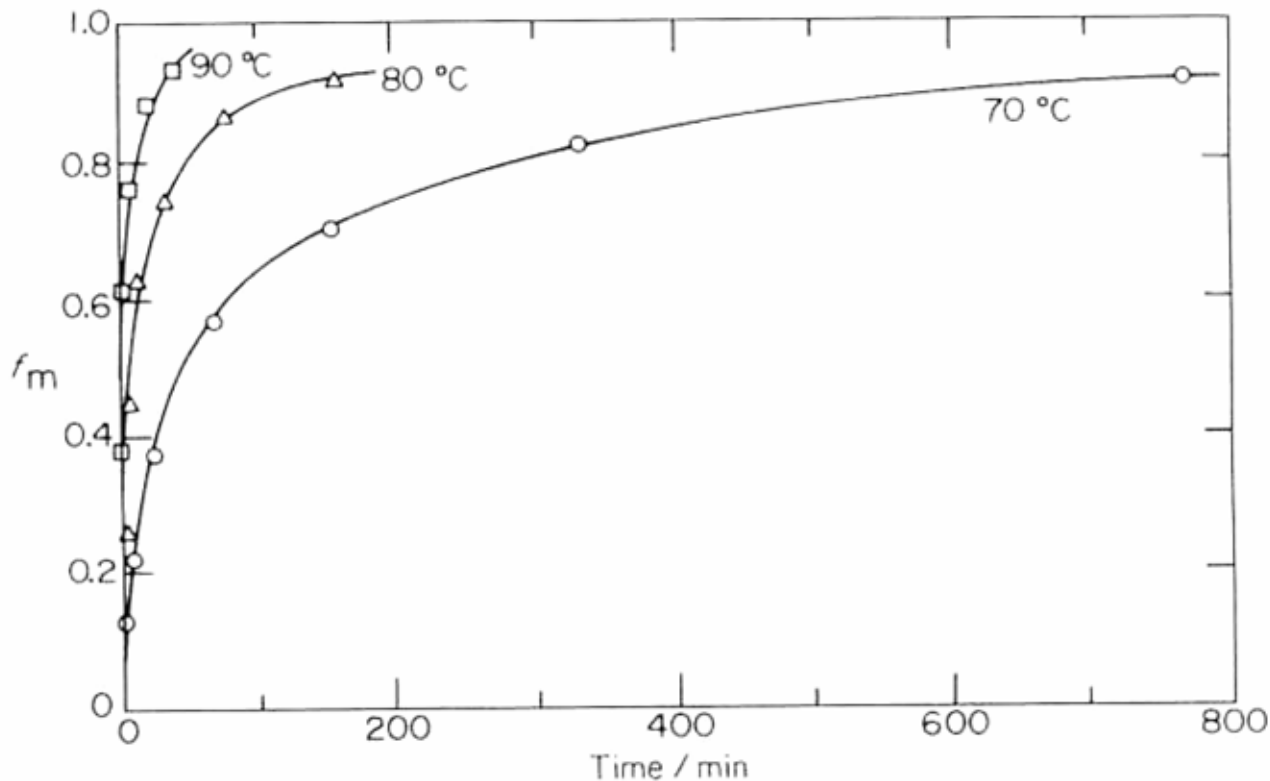


fraction de mélange

$$(fm) = \frac{\text{aire}(0) - \text{aire}(t)}{\text{aire}(0) - \text{aire}(\infty)}$$

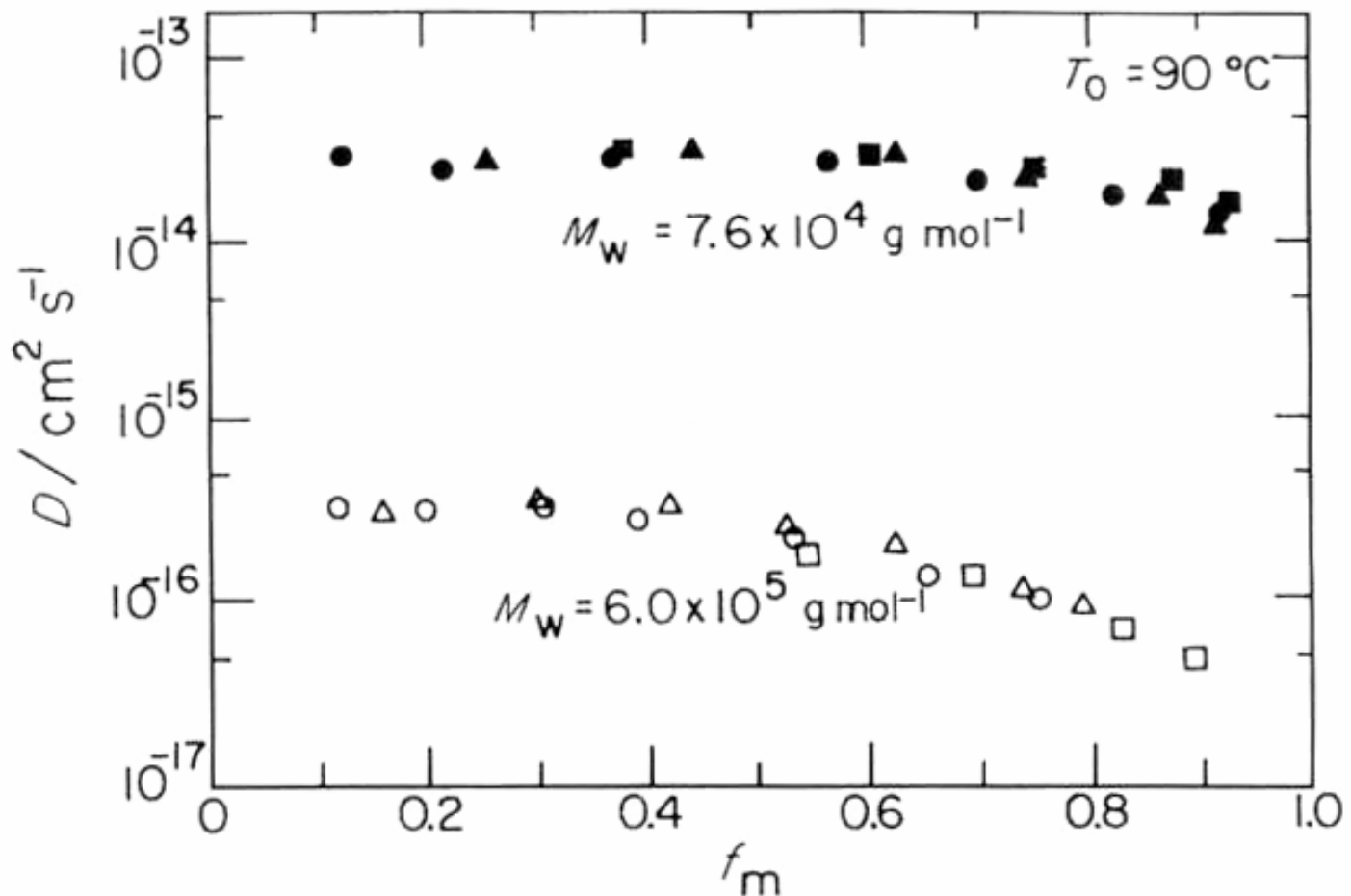
M. Winnik

- Effets des paramètres :
- Température
 - Masse
 - Agent de coalescence
 - pH



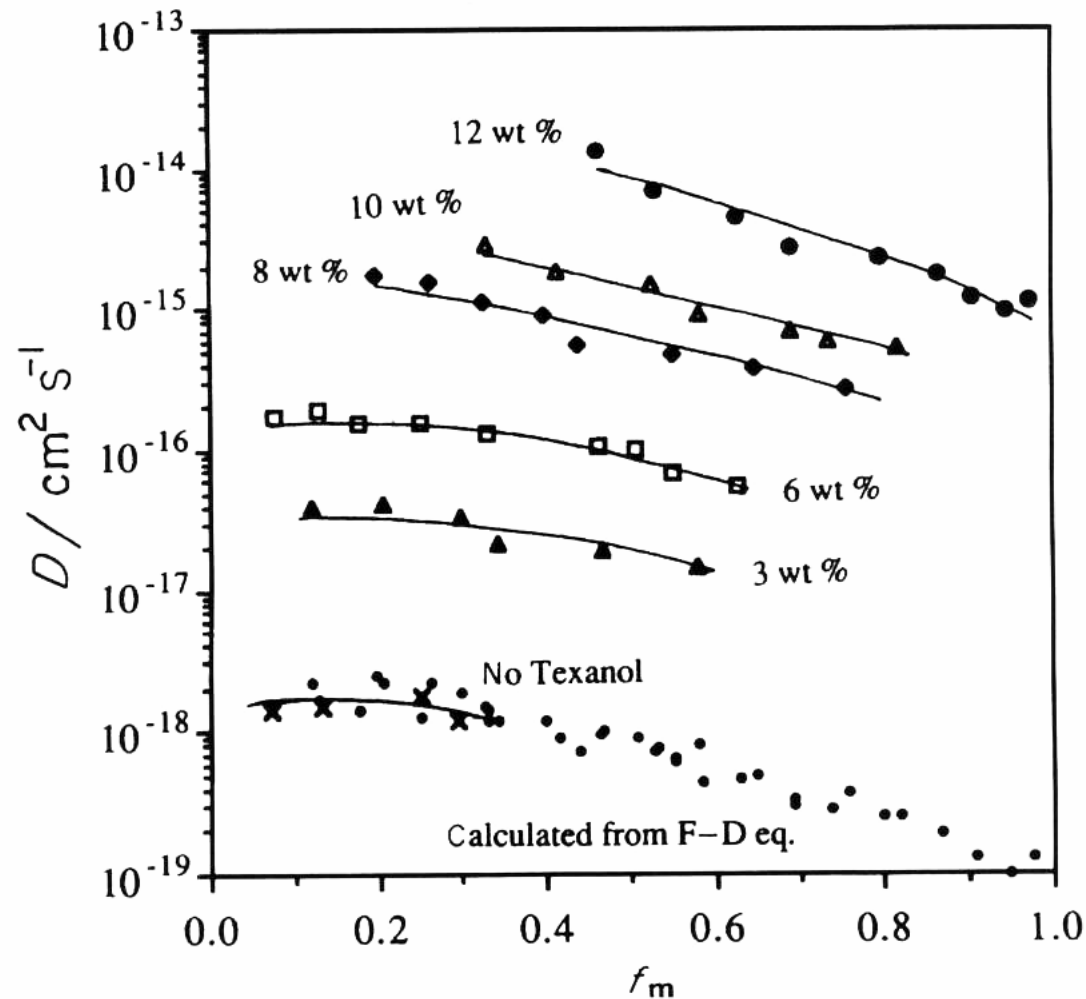
A plot of f_m vs annealing time for PBMA ($M_w = 75\,000\text{ g mol}^{-1}$) latex films annealed at different temperatures

- Masse



Two master curves generated from the type of data shown in Figure 14.19 for PBMA latex samples of $M_w = 75\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (upper curve) and $M_w = 500\,000 \text{ g mol}^{-1}$ (lower curve) using WLF parameters reported by Ferry [51]. Note that the mean effective diffusion coefficients decrease with increased extent of mixing

• Agent de coalescence



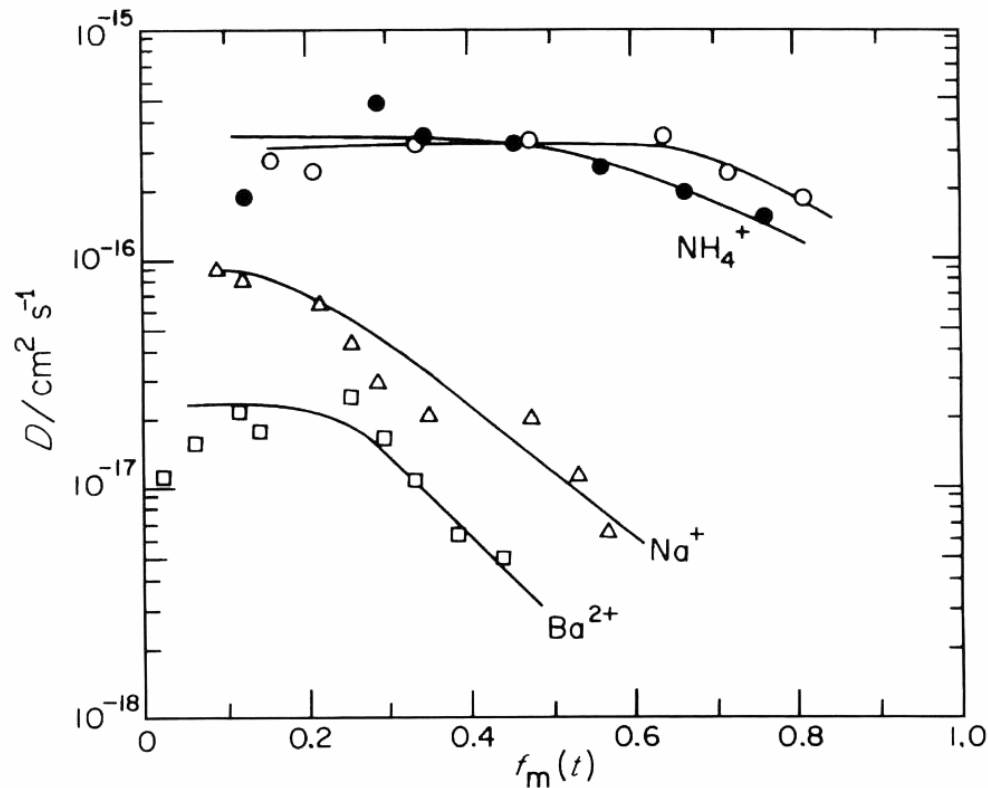
TPM : trimethylpentane-
diol monoisobutyrate
(Texanol)

3 % de TMP \rightarrow $D_{\text{eff}} \times 10$

Winnik et al.
J. Coat. Technol.
64 (811) (1992) 51

Plots of the mean effective diffusion coefficient at 36 °C as a function of f_m for series of PBMA latex films containing increasing amounts of TPM as a coalescing aid [59].

- pH



L'interdiffusion est très ralentie et la distribution des coefficients de diffusion élargie

Plot of the mean effective diffusion coefficient vs extent of mixing for the sample MA6 from Figure 14.23, to which one equivalent of ammonium, sodium or barium hydroxide, based upon titratable acid groups, was added to the dispersion prior to film formation. The annealing temperature was 100 °C

Conclusion générale sur les "Mécanismes de formation"

- Domaine de recherche très actif, aussi bien sur le plan académique que dans les centres de recherches industriels.
- Les mécanismes de formation conditionnent les propriétés des films de latex.
- Les systèmes à base d'eau se développent.
- Peu de connaissances sur les systèmes non conventionnels, par exemple les émulsions réactives.
- Peu de connaissances (académiques) sur les systèmes chargés.