

One process for depositing thin films on glass involves drying a liquid layer previously spread on the surface. During drying, vertical gradients in solute concentration can appear. This phenomenon is controlled by a Péclet number, which compares a characteristic evaporation time with a diffusion time for solute molecules. When the Péclet number is greater than unity, diffusion can no longer homogenise the solute concentration, and the solute accumulates near the interface with the air[1]. When the solute is an amorphous polymer, a glass transition driven by the solvent concentration can occur near this interface, leading to the formation of a skin. The presence of a solid skin can have important consequences for drying-related phenomena. In particular, recent observations show that the effect of defects on the final morphology of the film is probably modified by such a skin (Figure 1). However, it is difficult to predict the appearance of such a skin, as variations in the mutual polymer/solvent diffusion coefficient are generally poorly understood because they are difficult to measure. In addition, the thickness of the skin may be small (less than a micron), which makes it difficult to demonstrate experimentally.

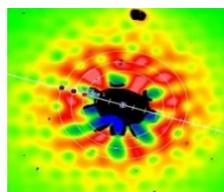
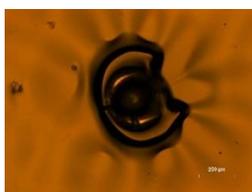


Figure 1 : (a) Cliché au microscope d'un film sec de PMMA/n-butyl acétate autour d'un défaut. (b) Champ d'épaisseur d'un film sec de PMMA/n-butyl acétate autour d'un défaut.

We propose to study the formation of vitreous skin during the drying of polymer solutions as a subject of Ph. D thesis. Different polymer/solvent couples with different mutual diffusion coefficients will be selected. Experiments will be developed to demonstrate the appearance of a very thin skin. These experiments will be based, for example, on measurements of the response to mechanical stress. The results will be compared with recent theoretical predictions on the formation of glassy skins in polymer solutions. The consequences for lateral flow in the film resulting from defects or non-uniform evaporation rates will be studied. The final objective of the thesis is to be able to predict skin formation and to determine the key parameters for obtaining uniform dry deposits after drying of polymer solutions.

[1] A. F Routh, "Drying of thin colloidal films", *Reports on Progress in Physics*, vol 76, 2013.

[2] L. Talini and F. Lequeux, "Formation of glassy skins in drying polymer solutions: approximate analytical solutions", *Soft Matter*, vol 19, 2023,

## Date and localisation :

The thesis will start in October 2024. It will take place mainly in the Surfaces du Verre et Interfaces (SVI) laboratory, located at Saint-Gobain Research Paris, 39 quai Lucien Lefranc, 90303 Aubervilliers. <http://svi.cnrs.fr/>. The thesis will thus benefit from an industrial environment allowing exchanges with research engineers from other departments at Saint-Gobain Research Paris. It will be carried out in collaboration with the SIMM laboratory (ESPCI).

## Preferred profile :

- Soft matter physicist;
- Taste for experiments ;

## Contact :

Laurence Talini ([laurence.talini@cnrs.fr](mailto:laurence.talini@cnrs.fr)) and Martin Coux ([martin.coux@saint-gobain.com](mailto:martin.coux@saint-gobain.com))

*Saint-Gobain conçoit, produit et distribue des matériaux et des solutions pensés pour le bien-être de chacun et l'avenir de tous. Ces matériaux se trouvent partout dans notre habitat et notre vie quotidienne : bâtiments, transports, infrastructures, ainsi que dans de nombreuses applications industrielles. Ils apportent confort, performance et sécurité tout en répondant aux défis de la construction durable, de la gestion efficace des ressources et du changement climatique.*

*Avec un chiffre d'affaires de 40.8 milliards d'euros en 2017, Saint-Gobain est présent dans 67 pays avec plus de de 179 000 collaborateurs. Saint-Gobain Research Paris, est l'un des 8 grands centres de recherche de Saint-Gobain.*

*Pour en savoir plus : [www.sgr-paris.saint-gobain.com](http://www.sgr-paris.saint-gobain.com)*

# Formation de peau vitreuse lors du séchage d'un film liquide

Un des procédés de dépôt de couche mince sur du verre consiste à sécher une couche liquide préalablement étalée sur la surface. Lors du séchage, des gradients de concentration verticaux en soluté peuvent apparaître. Ce phénomène est piloté par un nombre de Péclet qui compare un temps caractéristique d'évaporation à un temps de diffusion des molécules de soluté. Lorsque ce nombre de Péclet est grand devant l'unité, la diffusion ne permet plus d'homogénéiser la concentration en soluté, et ce dernier s'accumule près de de l'interface avec l'air<sup>[1]</sup>. Lorsque le soluté est un polymère amorphe, une transition vitreuse pilotée par la concentration en solvant peut se produire près de cette interface, conduisant à la formation d'une peau. La présence d'une peau solide peut avoir des conséquences importantes sur les phénomènes liés au séchage. En particulier, des observations récentes montrent que l'effet de défauts sur la morphologie finale du film est probablement modifié par une telle peau (Figure 1). Il est toutefois difficile de prédire l'apparition de cette dernière, en effet, les variations du coefficient de diffusion mutuelle polymère/solvant sont en général mal connues car difficiles à mesurer. D'autre part, l'épaisseur de la peau peut être faible (inférieure au micron), ce qui complique sa mise en évidence expérimentale.

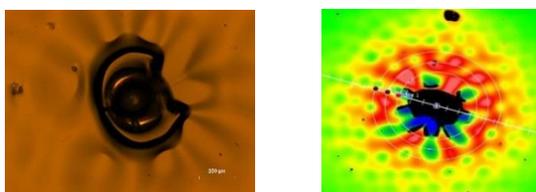


Figure 1 : (a) Cliché au microscope d'un film sec de PMMA/n-butyl acétate autour d'un défaut. (b) Champ d'épaisseur d'un film sec de PMMA/n-butyl acétate autour d'un défaut.

Dans cette thèse, nous proposons d'étudier la formation de peau vitreuse lors du séchage de solutions polymères. Différents couples polymère/solvant ayant des coefficients de diffusion mutuelle différents seront sélectionnés. Des expériences seront développées afin de mettre en évidence l'apparition d'une peau très fine, ces expériences seront par exemple basées sur des mesures de la réponse à une sollicitation mécanique. Les résultats seront confrontés aux prédictions théoriques récentes sur la formation de peau vitreuse<sup>2</sup> dans les solutions polymères. Les conséquences sur les écoulements latéraux dans le film résultant de défauts ou de vitesse d'évaporation non uniforme seront étudiées. L'objectif final de la thèse est de pouvoir prédire la formation de peau et de déterminer les paramètres clés pour obtenir des dépôts secs uniformes après séchage de solutions polymères.

[1] A. F. Routh, "Drying of thin colloidal films", *Reports on Progress in Physics*, vol 76, 2013.

[2] L. Talini and F. Lequeux, "Formation of glassy skins in drying polymer solutions: approximate analytical solutions", *Soft Matter*, vol 19, 2023,

## Date et localisation :

La thèse débutera en octobre 2024. Elle se déroulera essentiellement au sein du laboratoire Surfaces du Verre et Interfaces (SVI), localisé à Saint-Gobain Research Paris, 39 quai Lucien Lefranc, 90303 Aubervilliers. <http://svi.cnrs.fr/>. La thèse bénéficiera ainsi d'un environnement industriel permettant des échanges avec les ingénieurs de recherche des autres départements du centre de Saint-Gobain Research Paris. Elle se fera en collaboration avec le laboratoire SIMM (ESPCI).

## Profil souhaité :

- Physique de la matière molle ;
- Goût pour le travail expérimental ;

## Contact :

Laurence Talini ([laurence.talini@cnrs.fr](mailto:laurence.talini@cnrs.fr)) et Martin Coux ([martin.coux@saint-gobain.com](mailto:martin.coux@saint-gobain.com))

*Saint-Gobain conçoit, produit et distribue des matériaux et des solutions pensés pour le bien-être de chacun et l'avenir de tous. Ces matériaux se trouvent partout dans notre habitat et notre vie quotidienne : bâtiments, transports, infrastructures, ainsi que dans de nombreuses applications industrielles. Ils apportent confort, performance et sécurité tout en répondant aux défis de la construction durable, de la gestion efficace des ressources et du changement climatique.*

*Avec un chiffre d'affaires de 40.8 milliards d'euros en 2017, Saint-Gobain est présent dans 67 pays avec plus de de 179 000 collaborateurs. Saint-Gobain Research Paris, est l'un des 8 grands centres de recherche de Saint-Gobain.*

*Pour en savoir plus : [www.sgr-paris.saint-gobain.com](http://www.sgr-paris.saint-gobain.com)*