Thèse de Doctorat de
l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Physique des liquides
(ED 388 - Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre)

Présentée par

M. Hugo DOMÉJEAN

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Formation de capsules d'hydrogel à cœur aqueux par fragmentation d'un jet composé de fluides complexes

---

soutenue publiquement le vendredi 14 novembre 2014 devant le jury composé de :

M.	Christian LIGOURE	Rapporteur
M.	Pascal PANIZZA	Rapporteur
Mme	Élise LORENCEAU	Examinatrice
M.	Jean-François JOANNY	Examinateur
M.	Nicolas BREMOND	Co-encadrant
M.	Jérôme BIBETTE	Directeur de thèse

Thèse de Doctorat de
l'Université Pierre et Marie Curie

Spécialité Physique des liquides
(ED 388 - Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre)

Thèse réalisée au sein du Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés (LCMD), Institut Chimie Biologie et Innovation (CBI) - ESPCI ParisTech / CNRS-UMR8231 / PSL* Research University, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.

Présentée par

M. Hugo DOMÉJEAN

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Formation de capsules d'hydrogel à cœur aqueux par fragmentation d'un jet composé de fluides complexes

---

soutenue publiquement le vendredi 14 novembre 2014 devant le jury composé de :

M.	Christian LIGOURE	Rapporteur
M.	Pascal PANIZZA	Rapporteur
Mme	Élise LORENCEAU	Examinatrice
M.	Jean-François JOANNY	Examinateur
M.	Nicolas BREMOND	Co-encadrant
M.	Jérôme BIBETTE	Directeur de thèse

Résumé

Cette thèse a pour objectif de comprendre les mécanismes physiques régissant la formation de capsules submillimétriques à cœur aqueux possédant une membrane fine d'hydrogel et ainsi de mieux maitriser ce procédé. Des bigouttes sont d'abord formées dans l'air par fragmentation d'un jet cylindrique composé d'un cœur aqueux enveloppé par une solution d'alginate. La coque est ensuite gélifiée après immersion dans une solution de calcium. L'étude du co-écoulement au sein de l'injecteur a montré l'existence d'une instabilité élastique qui est amplifiée en présence de cations, du fait du caractère polyélectrolyte de l'alginate. Nous avons montré que cette instabilité était à l'origine d'un battement du jet composé en sortie d'extrusion. En provoquant un décentrage du cœur, l'instabilité induit une relaxation asymétrique du profil de vitesse, ce qui crée un couple qui courbe le jet. Nous avons mis en évidence cet effet en produisant des jets courbés à partir d'une pointe biseautée. La fragmentation du jet est ensuite contrôlée par une perturbation harmonique des débits d'injection. Nous observons une décroissance de la vitesse d'onde à la surface du jet pilotée par la tension de surface. La viscosité élevée des solutions d'alginate entraine une amplification de fluctuations de cette vitesse donnant lieu à des coalescences au sein du jet. L'ajout de tensioactifs peut exacerber cet effet en induisant une tension de surface dynamique à la surface du jet. Finalement, nous parvenons à produire des capsules submillimétriques de taille contrôlée, monodisperses, possédant une membrane fine, avec un taux d'encapsulation supérieur à 99%. Ces capsules trouvent des applications dans le domaine des biotechnologies comme nouvel outil pour la culture cellulaire.

Mots clefs : Capsules - Encapsulation - Jet - Fragmentation - Instabilité - Tensioactifs - Teapot effect - Hydrogel - Alginate

Abstract

The purpose of this work is to understand physical mechanisms that control the formation of aqueous-core submillimetric capsules with a thin hydrogel membrane. This comprehension will allow a better control of the process. Compound drops are first formed in the air by the break-up of a cylindrical jet composed of an aqueous core surrounded by an alginate solution. The shell is then solidified after immersion in a gelling calcium solution. The study of the co-flow inside the injector showed the existence of an elastic instability which is amplified in the presence of cations, due to the polyelectrolyte property of alginate. We showed that this instability causes the flapping of the compound jet out of the injector. The instability induces a displacement of the core fluid position which leads to an asymmetric velocity relaxation that creates a torque and finally bends the jet. We produced curved jets with a beveled capillary to demonstrate this effect. The jet break-up is controlled by a harmonic perturbation of the injection flow rates. We measured a decrease of the wave speed on the jet surface which is controlled by the surface tension. The alginate solution high viscosity causes an amplification of speed fluctuations that induces coalescence inside the jet. This amplification is enhanced by the addition of surfactants which create a dynamic surface tension at the jet interface. Finally, we managed to produce submillimetric and monodisperse capsules with a thin membrane, an encapsulation yield above 99% and a size that we can tune. These capsules can be used in biotechnology applications as a new tool for cell culture.

Key words : Capsules - Encapsulation - Jet - Break-up - Instability - Surfactants - Teapot effect - Hydrogel - Alginate

Remerciements

Le manuscrit est terminé, la thèse défendue, le diplôme de docteur obtenu. Dans mon canapé, je repense à toute cette épopée, bien sûr maintenant plus détendu, de la musique en fond ténu, à la main un verre d'une boisson raffinée. Une route parfois douloureuse, au bout du compte une fin heureuse, ce fut un beau voyage. À ce long périple sont associés, un grand nombre de visages, de personnages, que je souhaiterais remercier.

En premier lieu, je remercie Jérôme Bibette pour m'avoir accueilli au laboratoire, tout d'abord durant les trois mois de mon projet de recherche à l'ESPCI, puis au cours de mon stage de master et finalement pour ma thèse. Je le remercie pour sa confiance, sa vision optimiste et ambitieuse concernant ma thèse et les projets associés, la grande liberté dont j'ai pu jouir durant toutes ces années et enfin pour les conditions matérielles remarquables dont nous disposons au laboratoire.

Je remercie chaleureusement Nicolas Bremond pour son rôle de tout premier plan dans l'encadrement de cette thèse. Je le remercie pour la confiance avec laquelle nous avons pu travailler pendant plus de trois ans, pour son aide précieuse, ses idées et pour tout ce qu'il a pu m'apprendre et me transmettre. En particulier, je tiens à le remercier pour la rapidité avec laquelle il a relu mon manuscrit et pour tous ses commentaires.

Je remercie grandement Florence Condamine pour son travail de gestion et d'organisation du laboratoire, mais aussi pour son aide de tous les jours, ses astuces, bonnes idées et son anticipation de ce qui pourrait nous manquer. Merci de m'avoir permis de travailler dans d'aussi bonnes conditions.

Je remercie aussi Jean Baudry pour les discussions que nous avons pu avoir au cours de ma thèse, pour ses idées et conseils. Je tiens spécialement à le remercier pour son aide et ses conseils avisés lors de la préparation de ma soutenance.

Un grand merci à Jean-Yves Le Doujet pour la maintenance et l'entretien du laboratoire. Je le remercie pour sa gentillesse, sa disponibilité et les moments que nous avons pu partager. Merci à Florence Alexis qui a pris sa suite.

Je remercie aussi Lise Michelot et Isabelle Borsenger et Aurélie Cabit qui ont pris sa suite pour leur travail de gestion administrative et financière du laboratoire. Grâce à elles, passer une commande ou effectuer une tâche administrative n'a jamais été fastidieux, long ou pénible.

Un grand merci à Yvette Firminhac et Vivianne Fuchs pour leur travail à la bibliothèque de l'école. Merci d'avoir supporté avec calme mes dépassements à répétition des délais d'emprunt des livres et merci pour l'impression des manuscrits et la rapidité avec laquelle vous l'avez fait.

J'adresse un grand remerciement à Élise Lorenceau, Christian Ligoure, Pascal Panizza et Jean-François Joanny qui ont accepté de juger mon travail. Merci pour l'intérêt que vous y avez porté, pour vos remarques, questions, critiques et retours. Je vous remercie pour la discussion riche et intéressante qui a suivi ma présentation.

Je remercie chaleureusement Kevin Alessandri, Vasily Gurchenkov, Pierre Nassoy et Bibhu Ranjan Sarangi de l'Institut Curie avec lesquels nous avons collaboré sur l'encapsulation de cellules tumorales. Merci pour les discussions et les échanges que nous avons eus ensemble. J'en profite pour remercier l'ANR CapCell qui a financé une grande partie de ma thèse.

Je remercie grandement Guylaine Ducouret et Eric Lintingre du laboratoire SIMM, ainsi que Charlotte Pellet et Michel Cloître du laboratoire MMC pour m'avoir permis d'effectuer les mesures rhéologiques de mes solutions. Merci pour votre disponibilité, votre aide et vos conseils.

Je tiens à remercier Jose Carlos Gomes qui a fabriqué un grand nombre des pièces nécessaires à mon dispositif expérimental à l'atelier du laboratoire PECSA.

Je tiens aussi à remercier Quentin Vagne pour son aide lors du calcul du profil de vitesse au sein du co-écoulement confiné en présence d'une coque non newtonienne. Merci pour ses conseils, le théorème pi et nos discussions sur le choix des variables adimensionnées.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai cohabité pendant ces trois ans au laboratoire et particulièrement celles avec lesquelles j'ai pu travailler sur des temps plus ou moins longs sur des applications de l'encapsulation : Guillaume, Nicolas AT, Anette, Mathieu, Edouard, Shima, Vlasios, Noushin et Koceila.

Je remercie Vitor, Marion et Mathieu qui ont travaillé avec moi en tant que stagiaires. J'ai beaucoup apprécié travailler en binôme avec vous. Merci pour votre bonne humeur, nos échanges et votre travail ! Je tiens particulièrement à remercier Mathieu dont certains résultats sont présentés dans cette thèse.

Pendant quelques semaines, j'ai eu la chance d'être le coéquipier de Julie au démarrage du projet d'encapsulation de cellules hématopoïétiques. Je la remercie pour les très bons moments que nous avons alors partagés ensemble. Travailler de façon stérile sous une hotte, cultiver des cellules, philosopher en désinfectant les injecteurs, enrichir l'album photos de beaux spécimens de capsules et finalement parvenir à produire du sang artificiel : une agréable et mémorable parenthèse au cours de ma thèse !

Un immense merci à mes co-bureaux : Léopold, Leslie, Guillaume et Jairo, rejoints ensuite par Mathieu, Renaud et Cécile. La thèse n'aurait pas été la même sans la bonne ambiance de notre bureau. Pouvoir discuter de tout, rire tout en travaillant, manger des Princes, discuter l'esthétique de Toilet Paper, se disputer sur la température de la clim et la hauteur du store, boire du thé, débattre de l'intérêt du legging, voilà un bureau qui va me manquer !

Cette thèse a surtout été pour moi la folle équipe des *capsulers* avec Leslie, Perrine, Léopold et Lord Kevin à laquelle s'ajoutaient souvent Julie, Fanny, Nicolas AT, parfois Guillaume et tardivement Mathieu dans le labo *capsulers & Kevin*. Merci à ces compagnons de route, d'errance, de succès, de désespoir et de victoire, de rire, de danse, de chant, de combats jukebox-youtube et de zumba, de commérage, de ragotage, de gains, de tentative d'installation d'une dictature et d'utilisation de la scie à métaux.

Un peu plus loin mais toujours dans le coup, merci aux trois D : Denis, Damien et Donatien. Denis, ça valait le coup de t'attendre pour le RU !

C'est la fin de la thèse, mais aussi la fin d'une aventure de 7 ans à l'ESPCI... Merci à tous mes professeurs, à mes encadrantes de stage industriel et à mes amis qui m'ont accompagné, supporté, élevé et nourri durant cette belle tranche de vie.

Un grand merci à mes compagnons de planche, arlequineurs, godoteux ou zédipetus : folie, joie et oxygène.

Je tiens à remercier toute ma famille : Pierre, Sylvie, Lucas, Pauline, Justine et mon grand-père Jean, pour m'avoir accompagné, guidé et soutenu durant toutes ces années, pour m'avoir donné les conditions matérielles et personnelles d'arriver jusque là. Je les

remercie avec émotion d'avoir tous été réunis et présents le grand jour.

Je voudrais aussi remercier Jean, Myriam, Camille et Gis, de ma famille agrandie, pour leur bienveillance, leur soutien et leur présence le jour J.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur Testud, Monsieur Lièvre, Monsieur Reydellet et Monsieur Amiens, quatre professeurs remarquables qui, sans doute sans le savoir, sont pour beaucoup dans ce que je suis devenu.

Enfin, je remercie FIP, les Fipettes, les infos à moins dix et jazz à FIP pour leur accompagnement musical et sonore permanent au cours de cette thèse. Pour leur soutien musical, en particulier au moment de la rédaction, je tiens spécialement à remercier Brigitte Fontaine, Philip Glass, Christine and the Queens, Melingo, The Black Keys, The Knife, Django Django, Nôze, Joan Chamorro y Andrea Motis, Arcade Fire, Baxter Dury, M, Metronomy, Gotan Project, Philippe Katerine, Agnes Obel, Arcadi Volodos, Balthazar, Rodrigo y Gabriela, The Bloody Beetroots, CocoRosie, Sallie Ford and the sound outside, MIA, Hugo Kant, The XX, Chapelier Fou et surtout Chouk pour la musique joyeuse de tous les jours !

Paris, le 27 novembre 2014 H. D.

À mes grands-mères.

Table des matières

I Formation de capsules à cœur aqueux **13**

I.1 Techniques d'encapsulation 15
I.1.1 Formation de gouttes 15
I.1.2 Formation d'une membrane 17
I.2 Une technique originale pour former des capsules à cœur aqueux comportant une membrane d'hydrogel 19
I.2.1 L'alginate 19
I.2.2 Formation et propriétés des capsules en régime goutte à goutte . . . 20
I.2.3 Comparaison avec les autres techniques d'encapsulation 24
I.3 Formation de capsules par fragmentation d'un jet composé 25
I.3.1 Vers des capsules plus petites pour des applications en biologie . . . 25
I.3.2 Transition dripping-jetting 26
I.3.3 Premières applications de ces capsules 27
I.3.4 Une méthode d'encapsulation nouvelle ? 28
I.4 Conclusion 30

II Co-écoulement sous confinement **33**

II.1 Position de l'interface au sein d'un co-écoulement stratifié confiné 34
II.1.1 Équations générales 34
II.1.2 Fluides newtoniens 35
II.1.3 Fluides non newtoniens 38
II.2 Instabilité au sein d'un écoulement stratifié - état de l'art 42
II.2.1 Instabilité visqueuse au sein d'un écoulement stratifié de fluides newtoniens 42
II.2.2 Instabilité élastique au sein d'un écoulement stratifié de fluides non newtoniens miscibles en géométrie cylindrique 47
II.3 Dispositif expérimental utilisé et protocole suivi 51
II.3.1 Dispositif expérimental 51
II.3.2 Propriétés des fluides utilisés 53
II.3.3 Grandeurs caractéristiques 58
II.4 Coextrusion sous confinement 60
II.4.1 Eau - glycérol 60
II.4.2 Eau - PEO 62
II.4.3 Eau - Alginate 64
II.5 Effet du sel sur l'instabilité de cisaillement 65
II.5.1 Eau salée - alginate 65
II.5.2 Comment comprendre l'effet du sel sur l'instabilité de cisaillement ? 65
II.6 Comment retrouver un co-écoulement stable ? 71
II.7 Conclusion 72

III Formation d'un jet liquide **75**
III.1 Suppression du confinement et formation d'un jet composé 76
III.1.1 Dispositif expérimental 76
III.1.2 Formation d'un jet *composé* 77
III.2 Relaxation des contraintes en sortie d'extrusion 81
III.3 Battement d'un jet composé 87
III.4 Relaxation asymétrique de la vitesse d'un jet en sortie d'extrusion 92
III.5 Conclusion 98

IV Fragmentation **101**
IV.1 De la fragmentation d'un jet simple à la fragmentation d'un jet composé - état de l'art 101
IV.2 Étude expérimentale de la fragmentation d'un jet composé 112
IV.2.1 Dispositif expérimental 112
IV.2.2 Évolution de la vitesse d'onde 119
IV.2.3 Effet des propriétés des liquides sur la courbe de dispersion 125
IV.3 Influence des tensioactifs sur la fragmentation 131
IV.3.1 Modification de γ et variation de la longueur de fragmentation 131
IV.3.2 Effet Marangoni et ralentissement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau 135
IV.4 Origine de la dispersion de la vitesse d'onde 136
IV.4.1 Mécanisme d'amplification de la dispersion de la vitesse d'onde . . . 136
IV.4.2 Influence des tensioactifs sur la vitesse d'onde et sa dispersion 140
IV.4.3 Dispersion de la vitesse et coalescence au sein du jet 144
IV.5 Conclusion 147

V Encapsulation **151**
V.1 Taux d'encapsulation 152
V.1.1 Battement du jet et encapsulation 153
V.1.2 Bain de gélification 157
V.1.3 Concentration en SDS dans la solution d'alginate 158
V.2 Contrôle de la taille et de la monodispersité des capsules 159
V.2.1 Paramètres de contrôle de la taille des capsules 159
V.2.2 Coalescence 160
V.3 Contrôle de la forme des capsules 164
V.4 Conclusion 166

Conclusion **169**

A Annexe - Co-écoulement avec une coque non newtonienne **173**

B Annexe - Instabilité élastique au sein du co-écoulement confiné en présence de cations **177**

C Annexe - Liste des symboles **181**

Bibliographie **195**

I Formation de capsules à cœur aqueux

Sommaire

I.1 Techniques d'encapsulation 15
I.1.1 Formation de gouttes 15
I.1.2 Formation d'une membrane 17
I.2 Une technique originale pour former des capsules à cœur aqueux comportant une membrane d'hydrogel 19
I.2.1 L'alginate 19
I.2.2 Formation et propriétés des capsules en régime goutte à goutte . . 20
I.2.3 Comparaison avec les autres techniques d'encapsulation 24
I.3 Formation de capsules par fragmentation d'un jet composé 25
I.3.1 Vers des capsules plus petites pour des applications en biologie . . 25
I.3.2 Transition dripping-jetting 26
I.3.3 Premières applications de ces capsules 27
I.3.4 Une méthode d'encapsulation nouvelle ? 28
I.4 Conclusion 30

LE PROCESSUS D'ENCAPSULATION consiste à emprisonner une ou plusieurs substances au sein d'un matériau enrobant semi-perméable. L'objet obtenu peut se présenter sous la forme d'une *bille* (une matrice continue de matériau enrobant dans laquelle la substance encapsulée est dispersée) ou d'une *capsule* (un objet possédant une structure de type cœur-coque où la substance encapsulée compose le cœur qui est entouré d'une membrane constituée du matériau enrobant).

Depuis le début des années 1930, ces objets ont connu un essor important dans de nombreux domaines et pour des applications variées [157, 147]. Ils peuvent par exemple être utilisés pour :

— protéger la substance encapsulée du milieu environnant. Cela permet par exemple d'améliorer la stabilité d'une dispersion, de prévenir une dénaturation de la substance encapsulée, d'empêcher une réaction chimique avec un composé extérieur ou encore de ralentir l'oxydation et l'évaporation du composé encapsulé.

— contrôler la libération de la substance encapsulée. Un fois isolé au sein d'une bille ou d'une capsule, le composé peut ensuite être libéré par dégradation du matériau enrobant au moment voulu. Selon le matériau utilisé cette dégradation pourra être contrôlée par des moyens mécaniques (cisaillement, ...), chimiques ou physico-chimiques

(modification du pH, solubilisation, ...). Cette fonction permet en particulier l'utilisation de ces objets comme vecteurs de substances actives pour des applications cosmétiques ou pharmaceutiques.

— structurer et fonctionnaliser : l'encapsulation peut modifier les propriétés physiques et physico-chimiques de la substance encapsulée ou du milieu environnant dans lequel elles sont intégrées.

Ces fonctions ont permis le développement de nombreuses applications notamment dans les industries cosmétiques [66, 126], pharmaceutiques [143], textiles [108, 114], agroalimentaires [128], du papier [99, 158] ou du bâtiment [87].

Plus récemment, l'encapsulation a trouvé des applications en biologie. La compartimentation de l'espace qu'induit l'encapsulation permet en effet d'utiliser les capsules comme bioréacteurs [118, 144, 90, 109, 98]. Il est possible d'encapsuler des cellules qui vont ensuite se développer et éventuellement se diviser au sein de la capsule. L'encapsulation de cellules uniques permet en outre l'obtention de colonies monoclonales [153]. La possibilité de produire un grand nombre de capsules identiques ouvre aussi la voie à du tri cellulaire ou de substances actives [94]. Enfin, l'encapsulation permet la culture d'agrégats cellulaires. Dans les organismes multicellulaires, les cellules possèdent une structure en trois dimensions et elles expérimentent un environnement tridimensionnel. Les méthodes de cultures classiques pour les tissus cellulaires (boîtes de petri, ...) permettent uniquement l'obtention de structures bidimensionnelles très éloignées des situations in vivo. Il a été montré que l'utilisation de ces structures en deux dimensions expliquait dans certains cas l'incapacité des tissus cultivés à reproduire les comportements observés in vivo [45]. La culture de sphéroïdes en trois dimensions représente donc une avancée importante en biologie, en particulier dans l'étude des cellules tumorales [138].

Une telle compartimentation de l'espace est aussi possible en utilisant simplement des gouttes dispersées dans une phase continue immiscible. Les gouttes d'émulsion sont ainsi utilisées depuis longtemps comme bioréacteurs [93, 113]. Plus récemment, la possibilité de produire à haut débit et de façon contrôlée des gouttes en microfluidique a aussi permis d'utiliser ces systèmes pour du tri cellulaire, de l'analyse à haut débit, ... [91, 77, 23, 11].

Toutefois, les capsules présentent l'avantage de posséder une membrane. Celle-ci confère une protection contre les contraintes mécaniques ce qui facilite leur manipulation et permet de les utiliser sous agitation. La membrane opposera aussi une contrainte (généralement élastique) au développement des cellules au sein de la capsule. Dans le cas de la culture d'agrégats cellulaires, ceci permet de créer un environnement tridimensionnel pour les cellules encapsulées et de se rapprocher des conditions in vivo. Dans certains cas, la contrainte exercée in vivo sur les cellules par la matrice extracellulaire et recréée in vitro par la membrane, joue un rôle crucial sur le développement et le métabolisme cellulaires [2].

Enfin, la semiperméabilité de la membrane des capsules permet de contrôler les échanges moléculaires entre l'intérieur et l'extérieur de la capsule. Comme représenté sur la figure I.1, la taille typique des pores de la membrane permet en général à l'oxygène et aux nutriments, nécessaires au développement et au métabolisme des cellules encapsulées, de circuler librement à travers la membrane. En revanche, les pores sont trop petits pour laisser passer les cellules encapsulées qui restent emprisonnées. De la même façon aucune cellule extérieure ne pourra pénétrer au sein de la capsule.

En débutant par une collaboration avec l'équipe de Pierre Nassoy de l'Institut Curie, c'est dans ce contexte d'*encapsulation pour la biologie* que s'est déroulée cette thèse. Il

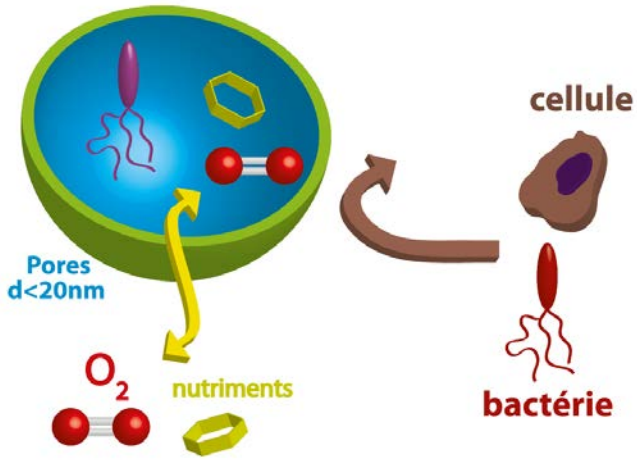


FIGURE I.1 – Représentation schématique de l'utilisation des capsules comme bioréacteurs et du contrôle des échanges moléculaires grâce à la semiperméabilité de la membrane.

y a quelques années, le laboratoire a en effet développé une technique d'encapsulation originale permettant la formation de capsules millimétriques à cœur aqueux pouvant servir de bioréacteurs. Cependant, pour certaines applications, notamment l'encapsulation d'agrégats de cellules tumorales, il peut être nécessaire de réduire la taille des capsules. Au cours de cette thèse, il a ainsi fallu adapter le processus d'encapsulation développé au laboratoire afin de pouvoir former des capsules de taille submillimétrique. Outre cet aspect technique, l'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes physiques régissant la formation de ces capsules, afin de mieux la maîtriser.

Dans ce chapitre introductif, nous allons ainsi présenter les différentes méthodes d'encapsulation existantes. Nous décrirons ensuite le processus original développé au laboratoire et enfin la méthode d'encapsulation par fragmentation de jet composé développée au cours de cette thèse. Nous nous efforcerons à chaque fois de comparer ces techniques avec celles existantes.

I.1 Techniques d'encapsulation

Pour des applications en biologie, l'encapsulation au sein de billes est souvent peu adaptée ou limitante quant aux applications possibles. Les cellules encapsulées sont en effet piégées au sein d'une matrice continue de gel ce qui limite leur croissance et une éventuelle agrégation cellulaire [88]. La formation de capsules avec un cœur liquide aqueux est par conséquent plus adaptée et souvent nécessaire. C'est pourquoi nous traiterons dans ce chapitre essentiellement de la formation de capsules à cœur aqueux.

I.1.1 Formation de gouttes

Pour former des capsules à cœur liquide, il est tout d'abord nécessaire de former des *gouttes* liquides. À l'issue du processus d'encapsulation, ces gouttes constitueront le cœur liquide des capsules. La formation de gouttes passe nécessairement par la fragmentation d'un liquide, ce qui requiert la création d'une interface. Il existe ainsi globalement deux procédés pour former des gouttes : l'émulsification (où une interface est créée entre deux liquides immiscibles) et l'atomisation (où une interface est créée avec l'air ambiant).

Émulsification

L'émulsification requiert l'utilisation de deux liquides immiscibles (ou possédant entre eux une tension de surface) et consiste à disperser des gouttes de l'un des deux liquides (la phase dispersée) dans le second (la phase continue) en présence de tensioactifs pour stabiliser l'émulsion [92]. Cette dispersion s'effectue généralement par cisaillement (mécanique, ultrasonore, etc.) et mène à la formation de gouttes polydisperses, dont la taille est difficilement contrôlable. L'inhomogénéité du cisaillement imposé induit en effet une dispersion des tailles des gouttes formées.

Les systèmes microfluidiques représentent aujourd'hui une nouvelle voie d'émulsification. Ils permettent en effet de contrôler la taille des gouttes formées en les produisant une à une au sein de dispositifs de taille micrométrique. Ceux-ci tirent profit de l'écoulement de deux liquides immiscibles au sein de quatres géométries principales [21] (les jonctions T ou Y [141], *flow focusing* [7], émulsification à la marche [84] et co-écoulement [42]) pour former des gouttes de taille calibrée. Ces systèmes permettent aussi bien la formation d'émulsions simples que d'émulsions doubles. Sur la figure I.2, issue des travaux de Utada et al. [146] on peut voir la formation d'émulsions doubles monodisperses réalisées en une seule étape avec des capillaires en verre. En une seule étape le fluide interne est encapsulé dans une goutte de fluide intermédiaire, elle-même dispersée dans le fluide externe. Le rayon des gouttes obtenues et le rayon du cœur de fluide interne sont contrôlés par le rapport entre les débits des différents fluides [71]. La possibilité de former ces bigouttes et leur stabilité dépend des valeurs du paramètre d'étalement entre les différents fluides [117].

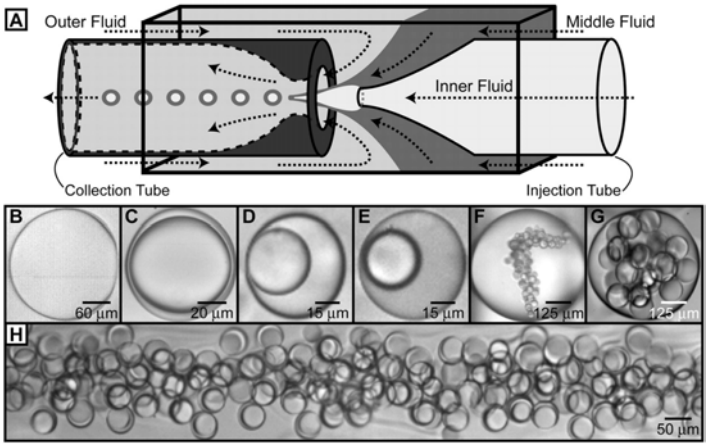


FIGURE I.2 – Figure issue de [146]. (A) Représentation schématique du procédé de double émulsification. Les capillaires en verre ont un rayon interne de l'ordre du millimètre et le rayon terminal du convergent peut varier de la dizaine à la centaine de microns. (B-E) : Exemples de bigouttes. (F-G) : Émulsions doubles possédant plusieurs cœurs. (H) : Collection de bigouttes récupérées en sortie du dispositif.

Atomisation

Une autre voie pour la formation de gouttes liquides est l'atomisation. Le liquide est alors fragmenté directement dans l'air et c'est la tension de surface avec l'air ambiant qui contrôle la fragmentation.

Le processus d'atomisation le plus simple s'effectue en régime goutte à goutte : un

liquide est mis sous écoulement au sein d'un tube d'où il émerge en formant des gouttes qui se détachent de façon périodique. La compétition des forces en présence (la capillarité qui s'oppose au détachement de la goutte et la gravité qui l'induit) permet la formation de gouttes monodisperses dont la taille est contrôlée par le diamètre du tube et les propriétés du liquide (cf. section I.2.2). Si deux fluides sont utilisés et mis sous co-écoulement au sein du tube il est possible en utilisant le même procédé de former des bigouttes.

Si le débit d'injection du liquide utilisé est augmenté, un jet se forme en sortie du tube et non plus des gouttes : on dit que le système passe en régime jet (cf. section I.3 pour une discussion sur cette transition). Naturellement, l'existence d'une tension de surface entre le liquide et l'air ambiant entraine la fragmentation du jet en gouttes. L'instabilité capillaire à l'origine de cette fragmentation est appelée *instabilité de Rayleigh-Plateau* et sera discutée au chapitre IV.

La fragmentation naturelle du jet donne cependant naissance à des gouttes polydisperses. Pour contrôler la taille des gouttes formées, il est nécessaire de contrôler la fragmentation du jet en imposant une excitation. Les techniques les plus classiques consistent à utiliser un champ électrique [61] ou à faire vibrer le jet à l'aide d'ondes acoustiques [119] ou d'un actuateur piézoélectrique [37, 83, 155].

Une autre technique appelée electrospray consiste à imposer une différence de potentiel très élevée, de plusieurs kilo volts, entre le jet et une contre électrode. Le jet se fragmente alors en gouttes chargées qui se repoussent et sont attirées par la contre électrode. Cette technique, comparable à celle utilisée dans les spectromètres de masse, nécessite bien entendu l'utilisation de fluides conducteurs. Elle permet souvent de former des gouttes de faible taille ($< 100\mu m$) mais ne permet pas un très bon contrôle de cette taille. Les gouttes formées sont par conséquent souvent polydisperses [101, 58].

Comme dans le régime goutte à goutte, l'utilisation de deux fluides mis en co-écoulement, permet la formation d'un jet composé de deux liquides et la formation de bigouttes.

I.1.2 Formation d'une membrane

Une fois les gouttes liquides formées, il est nécessaire de créer une membrane à leur surface. Nous allons présenter quelques-unes des techniques les plus couramment utilisées, qui font toutes intervenir des polymères.

Coacervation

La premier procédé que nous allons décrire est la coacervation. Elle peut être de deux types : la coacervation simple et la coacervation complexe.

La coacervation *simple* consiste à faire précipiter un polymère en abaissant sa solubilité dans le solvant où il a été initialement solubilisé [95]. La modification de la solubilité du polymère peut s'effectuer par différents moyens : modification de la température, évaporation du solvant où le polymère est solubilisé, ajout d'un électrolyte, d'un solvant dans lequel le polymère n'est pas soluble ou d'un second polymère.

La coacervation *complexe* consiste quant à elle à faire précipiter simultanément deux polyélectrolytes de charges opposées en abaissant leur solubilité par modification du pH. Les deux polymères s'agrègent alors ensemble par interaction électrostatique.

La désolvatation du ou des polymères donne naissance à des domaines riches en polymères et pauvres en solvant dispersées au sein du solvant. Ces domaines sont appelés coacervats. Avec le temps ils peuvent s'aggréger et donner lieu à une séparation de phase [9].

En utilisant deux phases immiscibles et en faisant précéder le processus de coacervation

par une étape d'émulsification ou d'atomisation, il est ainsi possible d'encapsuler la phase dispersée. Cette encapsulation s'effectue en deux étapes [111, 130, 102]. La coacervation entraîne tout d'abord la formation de coacervats au sein de la phase où les polymères étaient initialement solubilisés. Ces coacervats peuvent ensuite s'adsorber à l'interface entre les deux phases et former ainsi une membrane qui encapsule la phase dispersée. Ceci ne pourra cependant réussir que sur une certaine gamme de concentrations des espèces en présence (polymère(s), phase continue et phase dispersée) dépendant de leur diagramme de phase ternaire [9] et de leurs tensions de surface respectives.

Une fois la coacervation effectuée, et l'interface peuplée de coacervats, il est parfois possible de solidifier la membrane par exemple par réticulation des polymères présents au sein des coacervats.

Une méthode proche utilisant des émulsions doubles eau-huile-eau consiste à solubiliser initialement le polymère dans la phase huile. Une fois les bigouttes formées, la phase huile est extraite, par exemple par évaporation. Si les polymères utilisés sont amphiphiles, l'extraction du solvant entraine la précipitation des polymères à l'interface des gouttes aqueuses et leur auto-organisation en phase lamellaire [146, 100]. In fine, on obtient par cette méthode des capsules à cœur aqueux au sein d'une phase aqueuse (ces capsules sont appelées polymersomes) : la phase dispersée est donc de même nature que la phase continue.

Polymérisation interfaciale

Une réaction de polymérisation interfaciale peut aussi être utilisée pour créer des capsules [8]. La méthode consiste à utiliser deux monomères : l'un présent dans la phase dispersée et l'autre dans la phase continue. Spontanément ou sous contrôle, une réaction de polymérisation peut alors avoir lieu entre les deux monomères, à l'interface entre les deux phases. Cette polymérisation permet ainsi la formation d'une membrane de polymère à la surface des gouttes de milieu dispersé.

Encapsulation couche par couche

L'encapsulation couche par couche consiste à former une membrane par déposition sucessive, sur une particule colloïdale, de polymères pouvant interagir entre eux [79]. Les interactions utilisées peuvent être par exemple des liaisons hydrogènes, des interactions hydrophobes ou des interactions électrostatiques. Dans ce dernier cas par exemple, on déposera successivement des polyélectrolytes chargés négativement et des polyélectrolytes chargés positivement. À l'issue de cette déposition, une membrane composée de plusieurs couches de polymères est formée à la surface de la particule colloïdale qui sert de support. Celle-ci est finalement supprimée sélectivement, par dissolution par exemple, afin d'obtenir une capsule à cœur liquide.

Transition sol-gel

Plus généralement, une grande variété de méthodes d'encapsulation utilisent la propriété qu'ont certains polymères de pouvoir former un gel. Un gel est un réseau tridimensionnel de polymères réticulés capable de développer une pression osmotique et un module élastique [24]. C'est la porosité des gels qui rend possible l'existence d'une pression osmotique. La taille caractéristique des pores empêche certaines espèces trop grosses de diffuser à travers le gel, les autres voient leur coefficient de diffusion modifié par l'existence de ces pores et la tortuosité du réseau. Enfin, l'existence de points de réticulation entre les polymères composant le gel confère à celui-ci une certaine élasticité et résistance à la déformation.

La réticulation entre les polymères peut être permanente : on parle alors de gel *chimique* et la gélification est induite par des réactions chimiques qui donnent lieu à une réticulation covalente. Mais la réticulation peut aussi être temporaire, c.-à-d. réversible : on parle alors de gel *physique*. Elle est dans ce cas induite par un levier physico-chimique (par exemple une modification de pH, une modification de température ou l'ajout d'un ion).

La formation d'un gel s'effectue via une transition sol-gel, autrement appelée *gélification*. Les polymères non réticulés sont tout d'abord dissouts dans un solvant. Puis on active leur réticulation à l'aide de l'un des processus chimiques ou physico-chimiques cités plus haut.

Les méthodes d'encapsulation tirant profit de cette transition sol-gel consistent à former une membrane gélifiée autour de la substance à encapsuler.

Nous allons présenter deux méthodes fréquemment utilisées et recourant à des polymères hydrosolubles pouvant former des gels physiques par ajout d'un ion (les ions ajoutés réticulent les polymères de façon réversible par interaction électrostatique) [118].

La première méthode consiste à former des gouttes de solution ionique, contenant la substance à encapsuler, au sein de la solution de polymère. Les ions vont diffuser à la surface des gouttes et former par gélification une membrane. L'épaisseur de cette membrane est contrôlée par le temps laissé à la diffusion [27]. Cette méthode peut être effectuée dans l'autre sens : on peut obtenir le même résultat en formant des gouttes de solution de polymère, contenant la substance à encapsuler, au sein de la solution ionique [154].

La seconde méthode est une méthode mixte tirant profit de la transition sol-gel mais aussi d'une polymérisation interfaciale. Elle consiste tout d'abord à former des billes de gel par gélification de gouttes de solution de polymère, contenant la substance à encapsuler, au sein de la solution ionique. Ces billes sont ensuite mises en présence d'un second polymère capable de réagir de façon covalente avec le premier. Il se forme ainsi une nouvelle membrane à la surface des billes. Les billes de gel sont finalement dissoutes pour obtenir des capsules à cœur liquide [50, 20].

La transition sol-gel peut aussi être utilisée avec des émulsions doubles eau-huile-eau. [146] ont par exemple produit une telle émulsion avec un système microfluidique. Le fluide intermédiaire est une huile contenant un polymère photoréticulable (NOA). Après formation, les bigouttes sont exposées à un rayonnement UV menant à la gélification du fluide intermédiaire et donc à la formation d'une membrane autour du fluide interne encapsulé.

I.2 Une technique originale pour former des capsules à cœur aqueux comportant une membrane d'hydrogel

Maintenant que nous avons présenté ces différentes techniques, nous allons décrire une technique d'encapsulation originale développée il y a quelques années par le laboratoire. Cette technique permet la formation de capsules millimétriques à cœur aqueux comportant une membrane d'hydrogel. Cette membrane est formée grâce à la gélification d'une solution d'alginate.

Dans cette section, nous allons tout d'abord présenter les propriétés de l'alginate puis nous décrirons cette méthode d'encapsulation et la comparerons aux techniques existantes que nous venons de présenter.

I.2.1 L'alginate

L'alginate est un polysaccharide naturel particulièrement abondant dans les algues brunes marines (*Phaeophyceae*). Il en constitue un des composants structurels et représente plus de 40% de la masse sèche de ces algues.

Comme on peut le voir sur la figure I.3, l'alginate est un copolymère composé de deux monomères : le β-D-mannuronate (noté M) et le α-L-guluronate (noté G). L'alginate peut être considéré comme un copolymère tri-blocs composé de blocs M ou G (constitués uniquement de monomères M ou G) en alternance avec des blocs MG constitués à la fois de monomères M et G [51]. La présence de groupements carboxyliques COO^- au sein de l'alginate en fait en outre un polyélectrolyte. Les masses molaires des polymères d'alginate peuvent varier de 50 à 10^6 g.mol^{-1}. L'alternance des blocs au sein du polymère ainsi que la masse molaire vont dépendre de l'origine de l'alginate.

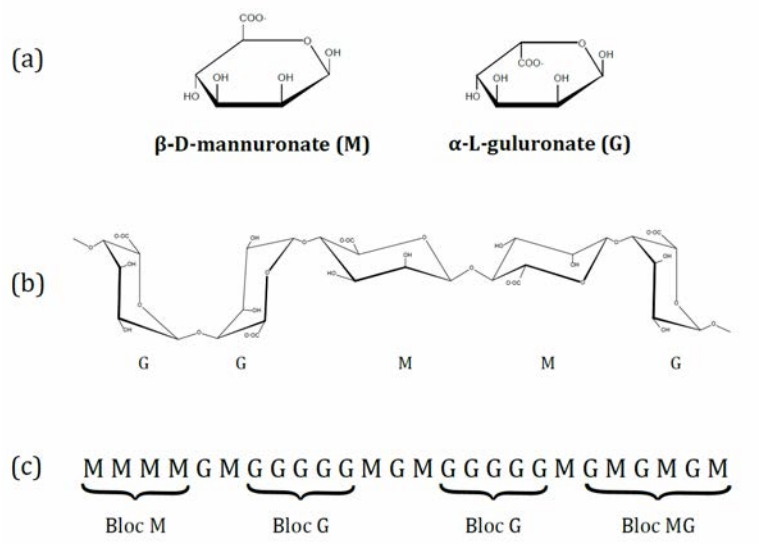


FIGURE I.3 – Figure issue de [126]. Structure et composition de l'alginate. (a) : Monomères constituant l'alginate. (b) : Conformation des chaînes. (c) : Exemple de distribution des blocs au sein du polymère.

Une des propriétés remarquables de l'alginate est sa capacité à produire un gel physique en présence de cations divalents. Deux blocs G de deux chaînes polymères différentes peuvent en effet être réticulées par interaction électrostatique entre les groupements carboxyliques du polymère et un cation divalent (comme du Ca_{2+} par exemple). Cette réticulation est communément appelée *boîte à œuf* car le cation réticulant vient se loger dans une cavité formée par les blocs G. Le principe de cette transition sol-gel est représenté figure I.4.

La réticulation s'effectuant par interaction électrostatique, le gel formé est un gel physique c.-à-d. réversible. Il est ainsi possible de resolubiliser le gel d'alginate par exemple par ajout d'un chélatant du cation divalent.

Comme les points de réticulation s'effectuent au niveau des blocs G, les propriétés mécaniques du gel vont dépendre de la longueur des blocs G et de leur proportion au sein du polymère. Des polymères possédant une proportion importante de blocs G formeront ainsi généralement des gels avec un module d'Young plus élevé [51].

I.2.2 Formation et propriétés des capsules en régime goutte à goutte

La technique d'encapsulation développée par le laboratoire est représentée schématiquement figure I.5. Elle consiste en la formation d'une bigoutte par co-extrusion d'une solution d'alginate (pour le fluide externe) et d'une solution que l'on souhaite encapsuler

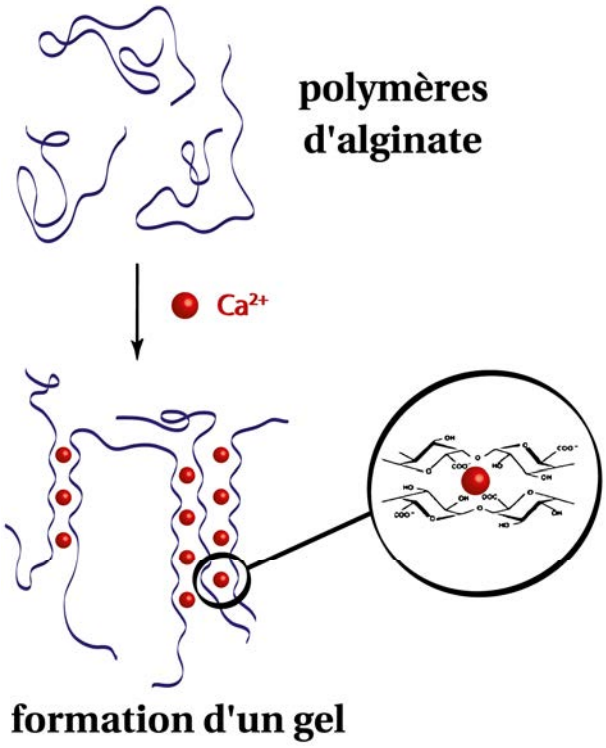


FIGURE I.4 – Représentation schématique de la gélification de l'alginate en présence de Ca^{2+}.

(pour le fluide interne). La bigoutte formée tombe ensuite dans une solution de $CaCl_2$ induisant la gélification de la solution d'alginate. Les ions Ca^{2+} diffusent en effet au sein de la solution d'alginate provoquant sa gélification. Par ce processus nous obtenons finalement une capsule sphérique comportant un cœur liquide entouré d'une membrane d'hydrogel d'alginate [22]. Le cœur de la capsule peut être aussi bien une solution aqueuse qu'une solution hydrophobe.

Les bigouttes sont formées dans un régime goutte à goutte. Leur taille est ainsi contrôlée par la compétition entre la force capillaire, qui s'oppose au détachement de la goutte, et la force gravitationnelle, qui induit le détachement.

En 1864, Tate [140] a ainsi montré qu'il était possible de calculer le rayon de gouttes formées dans un tel régime, en considérant l'équilibre entre ces deux forces au point de détachement : la goutte se détache lorsque son poids devient tout juste supérieur à la force capillaire qui la maintenait à l'extrémité de l'injecteur. Il obtient ainsi :

$$R_{goutte} \sim \left(\frac{3}{2}\frac{R\gamma}{\rho g}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{2}R \cdot l_{cap}^2\right)^{\frac{1}{3}} \tag{I.1}$$

avec R_{goutte} le rayon de la goutte, R celui de l'injecteur, γ la tension de surface entre le liquide utilisé et le milieu ambiant (ici l'air), ρ la masse volumique du liquide utilisé, g l'accélération de la pesanteur. Le rayon de la goutte peut aussi s'exprimer en fonction de la longueur capillaire, l_{cap}, qui représente la compétition entre la force capillaire et la force gravitationnelle. Elle se définit ainsi :

$$l_{cap} = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{I.2}$$

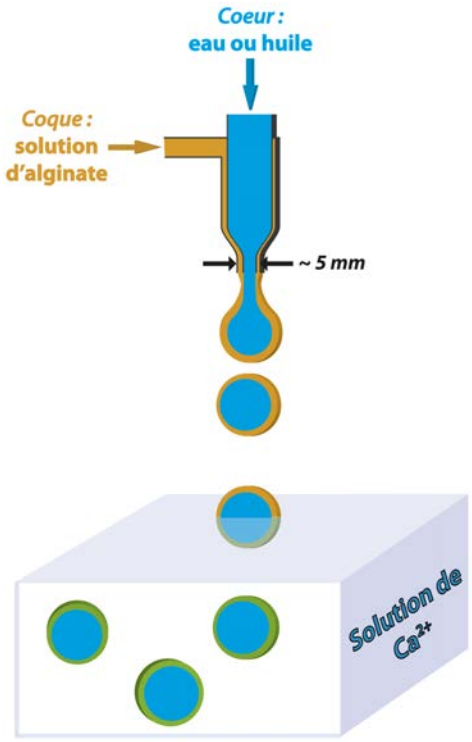


FIGURE I.5 – Schéma du procédé d'encapsulation en régime goutte à goutte développé par le LCMD. Une bigoutte formée à partir de tubes capillaires coaxiaux chute dans un bain de calcium entrainant la gélification de la solution d'alginate.

L'expression (I.1) reste cependant une approximation qui ne prend pas en compte les conditions de détachement de la goutte à l'extrémité de l'injecteur. Rayleigh [124] puis Harkins and Brown [68] ont montré que le rayon de la goutte s'exprimait en fait sous la forme : $R^3_{goutte} = R \cdot l^2_{cap} \cdot f\left(\frac{R}{l_{cap}}\right)$ avec f une fonction compliquée de $\frac{R}{l_{cap}}$. Les récents travaux de Yildirim et al. [162] ont en particulier montré que :

$$\frac{R_{goutte}}{R} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} 3,60^{\frac{1}{2,81}} \left(\frac{l_{cap}}{R}\right)^{\frac{2}{2,81}} \tag{I.3}$$

dans la limite où la vitesse d'injection du liquide tend vers 0.

Le rayon des bigouttes et finalement des capsules formées est donc directement contrôlé par le diamètre de l'injecteur. Leslie Rolland, dans le cadre de sa thèse [126], a étudié de façon approfondie les propriétés des capsules formées avec ce procédé. Les fluides sont injectés dans l'injecteur à l'aide de pousse-seringues à faible débit. Avec un injecteur de 1,5 mm de rayon et dans ses conditions expérimentales ($\gamma = 35\ mN.m^{-1}$) elle obtient typiquement des capsules possédant un rayon de 1,7 mm.

Le procédé de goutte à goutte se répétant de façon régulière avec une fréquence de l'ordre du hertz, cette technique permet l'obtention de capsules monodisperses de taille contrôlée.

L'épaisseur de la membrane d'alginate est aussi directement contrôlée par le rapport des débits entre le fluide de cœur et le fluide de coque.

Cependant, lors de l'impact des bigouttes avec le bain de gélification, Bremond et al. [22] ont montré que les bigouttes étaient soumises à d'importantes déformations. Dans le

cas d'un cœur aqueux (et donc miscible avec la solution d'alginate) ces déformations s'accompagnent aussi d'un mélange des fluides au sein de la bigoutte. La différence de vitesse entre la bigoutte et la solution de calcium *immobile* est à l'origine de cette déformation et de l'apparition de vortex au sein de la bigoutte.

L'encapsulation n'est donc possible que pour des épaisseurs de membranes suffisamment importantes. Si la membrane est trop fine, la déformation de la bigoutte et le mélange interne empêchent la capsule de se former.

Toutefois, Bremond et al. [22] ont montré que l'ajout de sodium dodécylsulfate (SDS), un tensioactif anionique, dans la solution d'alginate permettait la formation de capsules avec une membrane plus fine. Le SDS est en effet non soluble dans une solution de $CaCl_2$. Au moment de l'impact, le SDS présent dans la solution d'alginate va ainsi précipiter à l'interface de la bigoutte, lui conférant une certaine rigidité, ce qui réduit la déformation de la bigoutte et les mélanges internes.

Afin d'améliorer le mouillage de la bigoutte avec le bain de gélification au moment de l'impact, Bremond et al. [22] ont en outre montré qu'il était nécessaire d'ajouter une faible quantité de tensioactif (par exemple du tween 20 à moins de 0,1 %m) dans la solution de calcium.

Avec une concentration de 10 mM de SDS dans la solution d'alginate et en ajoutant environ 0,1 %m de tween 20 dans le bain de gélification, Rolland [126] parvient ainsi à former des capsules dont l'épaisseur relative e/R (avec e l'épaisseur de la membrane d'alginate) varie entre 3% et 20 %.

Rolland [126] a étudié la stabilité de ces capsules en présence de sel. Il existe en effet un équilibre entre la forme gélifiée de l'alginate et sa forme solubilisée :

$$\text{Alg-Ca-Alg}_{(gel)} \underset{k_{on}}{\overset{k_{off}}{\rightleftharpoons}} 2\ \text{Alg}_{(sol)} + \text{Ca}^{2+}$$

avec k_{off} la constante de vitesse de dissociation et k_{on} la constante de vitesse d'association.

Dans de l'eau pure, Leslie Rolland a observé que les capsules d'alginate ne se dissolvaient pas. Le passage de l'état gélifié à l'état dissocié nécessite en effet que le système franchisse une barrière énergétique associée à une énergie d'activation E_a : $k_{off} = k_0 exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$. Ce résultat signifie donc que E_a est très élevée et que la barrière énergétique à franchir dans de l'eau pure est trop élevée pour que la dissolution du gel ait lieu (k_{off} est très faible et la dissolution infiniment lente). La présence d'ions peut néanmoins modifier la valeur de cette barrière énergétique et donc influencer la stabilité des capsules formées. Pour le vérifier, Leslie Rolland a placé des capsules dans des solutions de $NaCl$ ou de citrate (un chélatant du calcium) et a étudié leur temps de rupture en fonction de la concentration des solutions. Elle a montré que le temps de rupture était à peu près inversement proportionnel à la force ionique de la solution. La présence d'autres ions favorise donc la dissolution du gel, c.-à-d. entraine une augmentation de k_{off}. Pour que les capsules restent stables il faut donc les placer dans de l'eau ultrapure ou veiller à ce qu'il y ait toujours une certaine quantité d'ions Ca^{2+} en solution.

Par des mesures de fuites Rolland [126] a aussi mis en évidence le caractère semi-perméable de la membrane d'alginate. Des polymères ont été encapsulés et leur diffusion à travers la membrane est quantifiée en mesurant la concentration en polymère dans le milieu extérieur. Selon la taille du polymère encapsulé, la diffusion est plus ou moins ralentie par la présence de la membrane. Il existe en outre une taille critique au delà de laquelle les polymères restent emprisonnés au sein de la capsule et ne diffusent plus. Dans ses conditions expérimentales, L. Rolland a mesuré une taille de l'ordre de 10 à 20 nanomètres pour les pores les plus gros.

Enfin, elle a effectué une étude des propriétés mécaniques des capsules formées. Dans ses conditions expérimentales, les capsules possèdent un module d'Young de l'ordre de 70 kPa. Leslie Rolland a en outre montré que la déformation maximale des capsules dans le régime élastique était inversement proportionnelle au rapport e/R et qu'elle diminuait quand la concentration en alginate augmentait. Le module d'Young est en effet proportionnel à la concentration en alginate (une augmentation de la concentration en alginate entraine une augmentation des points de réticulation au sein du gel).

I.2.3 Comparaison avec les autres techniques d'encapsulation

La technique d'encapsulation que nous venons de présenter possède de nombreux avantages. Contrairement aux procédés utilisant une transition sol-gel et nécessitant une émulsification, la taille des gouttes est ici controlée. L'épaisseur de la membrane est aussi contrôlée directement par le rapport des débits et n'est pas sujette au contrôle délicat d'un temps de diffusion comme c'était le cas pour certaines techniques que nous avons décrites. En outre, à l'issue du processus, aucune molécule d'alginate ne reste en solution dans le cœur de la capsule comme c'est le cas de certaines techniques par contrôle du temps de diffusion.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, l'utilisation d'une émulsification avec un système microfluidique nécessite l'utilisation de fluides immiscibles. Cela rend bien entendu ce type d'encapsulation avec un cœur aqueux compliqué à mettre en place. Certaines techniques existent cependant.

Morimoto et al. [109] font par exemple se mélanger dans un système microfluidique une solution d'alginate contenant aussi du $CaC0_3$ (insoluble) avec une solution d'acide acétique [120] ou de glucono-1,5-lactone juste avant émulsification. L'acide acétique ou la lactone abaissent le pH au sein de la goutte ce qui permet la formation d'ions Ca^{2+} à partir des $CaCO_3$ insolubles et finalement la gélification de l'alginate. En ajoutant ensuite de la poly-L-lysine (PLL) qui va venir se complexer sur la surface des billes d'alginate, ils créent une nouvelle membrane par polymérisation interfaciale. Les billes d'alginate sont finalement dissoutes par du citrate, la bille d'alginate ayant servi de matrice pour la formation de la membrane PLL-alginate.

Zhang et al. [164] forment eux des gouttes d'alginate dans un système microfluidique avec un solvant organique dans lequel ils parviennent à dissoudre une faible quantité de CaI_2.Celui-ci va diffuser au sein des gouttes d'alginate et faire gélifier la périphérie. Ils arrêtent la gélification et contrôlent donc l'épaisseur de la membrane en plaçant les capsules dans un grand volume d'huile, ce qui stoppe la diffusion. La méthode proposée par Liu et al. [98] consiste aussi à contrôler le temps de diffusion après rencontre d'une goutte d'alginate et d'une goutte de solution de $CaCl_2$ formées au sein d'un dispositif microfluidique.

Si ces techniques présentent l'avantage de pouvoir contrôler la taille des capsules formées, elles nécessitent cependant de nombreuses étapes, l'utilisation de solutions hydrophobes (qui ne sont généralement pas compatibles pour des applications en biologie), ou ne permettent pas un contrôle fin de l'épaisseur de la membrane.

Il a toutefois été montré qu'une émulsification dans un système microfluidique était possible avec des fluides miscibles. Il est en effet possible de créer une faible tension de surface entre deux fluides miscibles par dissolution d'une concentration importante de deux polymères ou sels différents dans de l'eau. Le système peut alors se séparer en deux domaines distincts enrichis en chacune des espèces, une faible tension de surface existant entre les deux. Les travaux de Cheung Shum et al. [36] ont cependant montré que la formation de capsules par transition sol-gel avec un tel système restait difficile : en général

le gel prend en masse dans le dispositif ou les membranes formées ont une durée de vie très limitée.

Pour conclure, cette technique d'encapsulation constitue un nouveau moyen simple de produire des capsules à cœur liquide, de taille et d'épaisseur de membrane contrôlées, présentant des performances souvent supérieures aux techniques d'encapsulation classiques. Ces capsules sont aujourd'hui exploitées par la société CAPSUM pour des applications dans le domaine de la cosmétique.

I.3 Formation de capsules par fragmentation d'un jet composé

Le processus d'encapsulation par goutte à goutte que nous venons de décrire permet la formation en une seule étape de capsules à cœur aqueux sans utilisation de solutions hydrophobes. L'alginate est en outre un polymère biocompatible. Comme nous l'avions indiqué en introduction, de telles capsules peuvent ainsi être utilisées pour des applications en biologie.

I.3.1 Vers des capsules plus petites pour des applications en biologie

Bremond et al. [22] ont en effet montré la possibilité de cultiver des microorganismes pendant plusieurs jours au sein de ces capsules. Ils ont formé des capsules en utilisant un milieu de culture cellulaire contenant des levures comme fluide de cœur au moment de la coextrusion. Des levures ont ainsi été encapsulées au sein des capsules qui ont été replacées dans un milieu de culture après gélification de la membrane. De la même façon, il est possible d'encapsuler tout type de cellules.

Comme nous l'avions représenté figure I.1, la semiperméabilité de la membrane d'alginate rend possible l'utilisation de ces capsules comme bioréacteurs. La taille des pores de la membrane d'alginate empêche en effet les cellules encapsulées de sortir de la capsule : elles restent emprisonnées. À l'inverse, aucune cellule extérieure ne pourra pénétrer au sein de la capsule. Les cellules encapsulées demeurent donc isolées. En revanche, l'oxygène et les nutriments nécessaires au développement et au métabolisme des cellules encapsulées peuvent circuler librement à travers la membrane. Il est ainsi possible de renouveler continûment le milieu de culture au sein des capsules.

Cependant, pour certaines applications il peut être nécessaire ou plus pratique de former des capsules plus petites que celles que nous venons de décrire. En particulier, la taille des capsules peut représenter un paramètre critique si les cellules encapsulées forment des agrégats. Au sein de gros amas cellulaires la diffusion de l'oxygène et des nutriments deviendra en effet un facteur limitant la croissance cellulaire. Des applications telles que du criblage peuvent aussi tirer profit d'une réduction du volume des capsules et donc de leur encombrement. Plus petites, les capsules peuvent enfin devenir plus faciles à manipuler.

Malheureusement, le processus d'encapsulation par coextrusion goutte à goutte permet difficilement la formation de capsules de diamètre inférieur au millimètre (cf. équation (I.3)). Il a donc été nécessaire d'envisager un autre dispositif pour former des bigouttes de plus petite taille. Le dispositif qui a été retenu est représenté figure I.6.

Contrairement au cas précédent, les bigouttes sont formées par fragmentation d'un jet composé des deux liquides. C'est ce passage en régime jet qui permet l'obtention de capsules plus petites, d'une taille similaire au diamètre de l'injecteur, c.-à-d. de l'ordre de

la centaine de microns. Une excitation du jet par un actuateur piézoélectrique permet en outre de contrôler la fragmentation du jet et d'obtenir ainsi des capsules monodisperses.

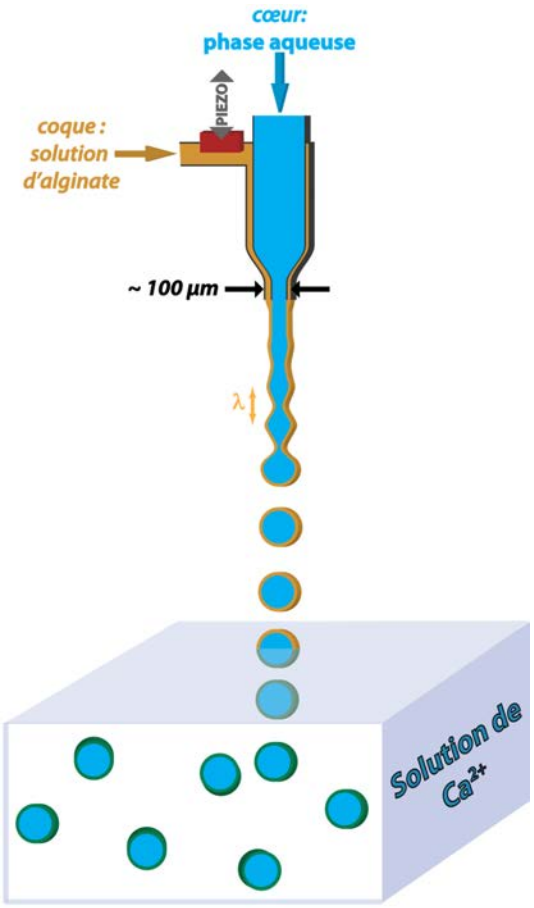


FIGURE I.6 – Représentation schématique du dispositif d'encapsulation par fragmentation d'un jet composé.

I.3.2 Transition dripping-jetting

La transition entre le régime goutte à goutte et le régime jet (transition *dripping-jetting* en anglais) est régie par le nombre de Weber [39] :

$$We = \frac{\rho R v^2}{\gamma} \tag{I.4}$$

avec ρ la masse volumique du fluide utilisé, R le rayon de l'injecteur, v la vitesse d'injection du fluide au sein de l'injecteur et γ la tension de surface entre le fluide et le milieu ambiant (ici l'air).

Ce nombre représente la compétition entre l'énergie cinétique du fluide en sortie d'injecteur et son énergie capillaire.

Pour des $We \ll 1$, la capillarité domine et le système est en régime goutte à goutte (régime *dripping*). En revanche, pour $We \gg 1$, c'est l'énergie cinétique qui domine et l'extrusion donne lieu à la formation d'un jet (régime *jetting*). Pour des valeurs du nombre de Weber intermédiaires, le régime goutte à goutte est maintenu mais avec formation de

gouttes de tailles diverses et à intervalles de temps non réguliers, voire chaotiques (régime *dripping faucet*) [39].

Il existe donc un nombre de Weber critique, We_c, pour lequel la transition entre le régime goutte à goutte et le régime jet a lieu. La valeur de We_c dépend des propriétés des fluides utilisés et de la taille de l'injecteur. Clanet and Lasheras [39] ont défini théoriquement l'expression de We_c pour un fluide non visqueux. Dans ce cas, We_c ne dépend que du nombre de Bond : $Bo = \frac{4\rho g R^2}{(2\gamma)^{\frac{1}{2}}}$ calculé à partir du rayon interne *et* externe de l'injecteur, qui représente la compétition entre la force gravitationnelle et la force capillaire.

En présence de polymères, Clasen et al. [40] ont montré l'existence d'un régime de goutte à goutte retardé — c.-à-d. à l'extrémité d'un jet — pour des valeurs de We intermédiaires entre les deux régimes. Les auteurs ont appelé ce régime le *gobbling*. L'élasticité de la solution permet en effet au jet de se maintenir malgré la contrainte élongationnelle exercée par la formation d'une goutte à son extrémité. Cette goutte grossit au cours du temps grâce à l'apport de liquide par le jet. Elle peut éventuellement temporairement remonter le jet à mesure de sa croissance, puis elle se détache lorsque que la force qu'elle exerce sur le jet est devenue trop importante. Le phénomène se répète alors périodiquement. En présence de polymères, il existe donc deux nombres de Weber critiques : le premier au delà duquel le phénomène de gobbling apparaît et le second au delà duquel le système passe en régime jet.

Herrada et al. [72] ont étudié numériquement la transition dripping-jetting dans le cas d'un jet composé de deux liquides non miscibles en l'absence de polymères. Leur étude montre que la valeur de We_c augmente avec le nombre de Reynolds défini à partir du fluide de cœur, que We_c augmente avec le rayon du fluide de cœur et enfin qu'il existe toujours un We_c même pour des épaisseurs de coque infiniment faibles.

Le nombre de Reynolds, noté Re, représente la compétition entre les forces inertielles et les forces visqueuses :

$$Re = \frac{\rho v R}{\eta} \tag{I.5}$$

avec η la viscosité dynamique du fluide.

I.3.3 Premières applications de ces capsules

Cette thèse a débuté dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Pierre Nassoy au sein de l'Institut Curie, financée par l'ANR Capcell. Des capsules d'alginate à cœur aqueux de taille submillimétrique obtenues par fragmentation (non contrôlée) d'un jet composé ont ainsi été utilisées par Kévin Alessandri [1] dans le cadre de sa thèse.

Les travaux de Alessandri et al. [2] ont permis l'encapsulation de cellules tumorales au sein de ces capsules et la visualisation par microscopie de leur croissance sous forme de sphéroïdes. Quand le sphéroïde est suffisamment gros, il atteint la membrane élastique de la capsule et exerce sur elle une pression qu'il a été possible de mesurer. Les capsules ont ainsi servi de capteurs de force. Enfin, les auteurs ont pu étudier l'influence du confinement sur la croissance et la différenciation des cellules tumorales.

Cette technique est aussi maintenant utilisée au laboratoire pour encapsuler différents types de cellules humaines ou de microorganismes. Sur la figure I.7, on peut voir un exemple d'encapsulation d'algues. L'encapsulation se fait sous excitation et les capsules formées possèdent une taille contrôlée.

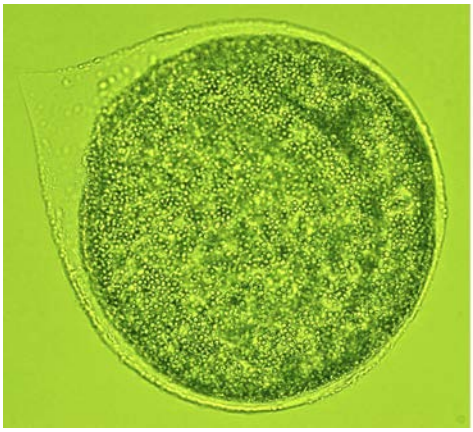


FIGURE I.7 – Capsule contenant des algues, son diamètre est de l'ordre de 500 μm.

I.3.4 Une méthode d'encapsulation nouvelle ?

Comme nous l'avons indiqué en introduction, l'utilisation de la fragmentation contrôlée d'un jet pour encapsuler une substance d'intérêt ou des cellules n'est pas nouvelle. Comme nous le verrons au chapitre IV, la possibilité de contrôler la fragmentation d'un jet et donc la taille des gouttes formées est connue depuis longtemps.

Un certain nombre de travaux a ainsi porté sur l'encapsulatioSn par fragmentation d'un jet de polymères pouvant subir une transition sol-gel. Une solution de polymère contenant aussi la substance à encapsuler est ainsi extrudée à des We permettant la formation d'un jet. Le jet se fragmente ensuite en gouttes de taille contrôlée et les gouttes sont finalement gélifiées. Les travaux de Seifert and Phillips [131], Serp et al. [134], Zhang et al. [165] et Rodríguez-Rivero et al. [125] ont par exemple porté sur l'encapsulation par fragmentation d'un jet formé à partir d'un solution d'alginate. Ces méthodes ne permettent toutefois pas la formation de *capsules* possédant un cœur liquide, mais uniquement de *billes* qui, comme nous l'avons vu, présentent un certaines nombres de limitations pour des applications en biologie.

Certains auteurs ont donc modifié le protocole précédent afin de parvenir à produire des capsules cœur-coque à partir de la fragmentation d'un jet.

Koch et al. [90] couplent par exemple ce protocole avec une technique que nous avons décrite en début de chapitre. Ils forment tout d'abord des billes d'alginate par fragmentation d'un jet et gélification des gouttes dans une solution de Ca^{2+}. Ils se servent ensuite de ces billes comme support pour la formation d'une nouvelle membrane par polymérisation interfaciale à la surface des billes. La bille est ensuite dissoute grâce à un chélatant du calcium.

Bocanegra et al. [15] forment quant à eux un jet composé en utilisant comme fluide externe une solution contenant un polymère photoréticulable (du methacrylate). Après formation des bigouttes, la membrane est formée en vol par photoréticulation UV du polymère de coque. L'épaisseur de la membrane est contrôlée par le temps d'exposition aux UV.

Enfin, Berkland et al. [13] forment aussi un jet composé en utilisant comme fluide externe une solution contenant un polymère pouvant cristalliser à froid. Les bigouttes formées par fragmentation du jet sont laissées deux jours à - 20˚C pour former la membrane de la capsule. L'épaisseur de la membrane est contrôlée par le rapport des débits entre le fluide de cœur et le fluide de coque.

Toutes ces techniques permettent la formation de capsules submillimétriques à cœur liquide dont l'épaisseur de la membrane peut être contrôlée. Toutefois, elles peuvent nécessiter des conditions expérimentales (cristallisation à froid, exposition aux UV) ou des composés (pour la photoréticulation) qui ne sont pas compatibles avec des applications en biologie. Les techniques de Koch et al. [90] et Bocanegra et al. [15] ont en outre l'inconvénient de laisser des molécules d'alginate ou de polymère photoréticulant au sein de la capsule.

Dans les années 2000, la société EncapBioSystems Inc. (rachetée depuis par Buchi Labortechnik AG) a lancé sur le marché un appareil nommé *Encapsulator Startup* permettant la formation de capsules avec un cœur aqueux [70]. Le laboratoire a acquis un de ces appareils. Son principe d'encapsualtion est le même que celui représenté figure I.6.

Au cours de sa thèse, Whelehan [156] a utilisé et étudié ce dispositif commercial pour purifier des molécules pouvant avoir des applications dans le domaine pharmaceutique. Ses travaux ont donné lieu à un article : [157].

Le dispositif d'encapsulation par fragmentation d'un jet composé n'est donc pas nouveau. Son utilisation selon le principe représenté figure I.6 pour former des capsules à cœur aqueux a en outre donné lieu au développement d'un appareil commercial qui a déjà été utilisé et étudié. Mais en l'état, les performances de l'Encapsultor sont en fait limitées :

— Whelehan and Marison [157] ne parviennent à former des capsules que si l'épaisseur de la membrane est suffisamment importante. Ils observent que si les bigouttes possèdent une proportion trop faible en alginate, un grand nombre d'entre elles se cassent à l'impact dans le bain gélifiant. Comme Bremond et al. [22], les auteurs ont montré que l'ajout d'une trace de tensioactif dans la solution de Ca^{2+} facilitait la gélification des bigouttes et diminuait le nombre de capsules cassant à l'impact. En revanche, les auteurs n'utilisent pas de SDS au sein de leur solution d'alginate. Avec leurs conditions expérimentales, les valeurs minimales typiques de e/R obtenues sont de 30%.

— Les auteurs utilisent en outre des alginates de faible masse molaire et leurs solutions en alginate sont faiblement concentrées [1]. Pour des concentrations trop élevées, ils obtiennent un jet instable et ne parviennent plus à former des bigouttes de taille contrôlée. Comme nous l'avons vu plus haut, les propriétés mécaniques des capsules formées dépendent de la concentration en alginate et de la longueur des chaînes polymères.

— Les fluides de cœur et de coque utilisés sont immiscibles, ce qui empêche le mélange entre les deux fluides et facilite l'encapsulation.

— Enfin, dans les conditions optimales, les auteurs garantissent un taux d'encapsulation d'au moins 90%, ce qui peut encore être insuffisant pour certaines applications.

Ces limitations proviennent en grande partie d'une méconnaissance des phénomènes physique en jeu dans la formation de ces capsules. Le processus que nous souhaitons utiliser fait en effet intervenir un certain nombre de phénomènes complexes qu'il est nécessaire de mieux comprendre afin de pouvoir contrôler et maîtriser l'encapsulation par fragmentation de jets composés. Notons par exemple les propriétés non newtoniennes des solutions d'alginate utilisées qui possèdent des propriétés rhéofluidifiantes et viscoélastiques. Le

1. L'alginate utilisée par Whelehan and Marison [157] est la Keltone LV fournie par Inotech. Les concentrations typiquement utilisées sont de 2-3 %m. La viscosité des solutions est ainsi de l'ordre de 100-300 mPa.s. En chauffant à 60°C la solution d'alginate au moment de la coextrusion ils parviennent à utiliser des concentrations supérieures à 4 %m.

co-écoulement qui a lieu au sein de l'injecteur s'effectue entre fluides possédant des propriétés rhéologiques différentes ce qui peut induire des instabilités interfaciales. Les taux de cisaillement élevés au sein de l'injecteur et nécessaires à la formation d'un jet peuvent en outre exacerber les comportements non newtoniens de la solution d'alginate et favoriser l'apparition d'instabilités entre les deux fluides. Les deux fluides utilisés étant miscibles il faut aussi éviter qu'ils ne se mélangent ce qui empêcherait la formation de capsules. Ce point devient particulièrement critique au moment de la pénétration des bigouttes dans le bain de calcium, où elles sont soumises à d'importantes déformations qui génèrent du mélange au sein des capsules.

Afin d'obtenir des capsules possédant une membrane plus fine, des propriétés mécaniques adéquates et un taux d'encapsulation proche de 100% il est donc nécessaire d'étudier dans le détail les différentes étapes de la formation de ces capsules : le co-écoulement au sein de l'injecteur, la formation du jet, sa fragmentation et enfin la formation des capsules.

I.4 Conclusion

Depuis près d'un siècle, l'encapsulation connait un essor important en raison des nombreuses applications qu'elle génère dans des domaines très variés. Les techniques les plus couramment utilisées pour la production de capsules de type cœur-coque ont été présentées dans ce chapitre.

Ces techniques ne permettent cependant pas la formation de capsules à cœur aqueux, biocompatibles, de taille et d'épaisseur de membrane contrôlables et possédant un cœur libre du polymère formant la membrane. Le laboratoire a ainsi développé une technique originale permettant la formation de capsules millimétriques par coextrusion en régime goutte à goutte d'une solution aqueuse et d'une solution d'alginate. La coque des bigouttes formées est gélifiée au sein d'une solution de Ca^{2+} à l'issue du processus. Cette technique permet de contrôler la taille et l'épaisseur de la membrane des capsules, avec une épaisseur relative de membrane pouvant varier de 3 à 20%.

Ces capsules ont trouvé des applications dans le domaine de la cosmétique mais peuvent aussi être utilisées pour des applications en biotechnologie en servant de bioréacteurs. Toutefois, pour certaines applications, il est nécessaire de former des capsules de taille submillimétrique ce qui est difficilement réalisable avec cette technique. Un procédé proche, consistant en la fragmentation d'un jet composé d'un cœur aqueux et d'une coque d'alginate, a ainsi été envisagé.

Ce type de procédé n'est pas nouveau et est utilisé au sein d'un appareil commercial que le laboratoire a acquis. Cependant, les performances en terme d'épaisseur de membrane, de propriétés mécaniques et de taux d'encapsulation restent limitées.

Il est en effet nécessaire de mieux comprendre les phénomènes physiques à l'œuvre dans ce procédé afin de pouvoir en améliorer les performances. À partir de l'appareil commercial, l'objet de cette thèse est ainsi le développement d'un dispositif plus performant, ce qui passe par l'étude physique des différentes étapes qui jalonnent ce type d'encapsulation. Ces étapes, résumées figure I.8 sont : le co-écoulement de fluides complexes sous confinement au sein de l'injecteur, la formation du jet, la fragmentation et son contrôle et enfin la formation des capsules.

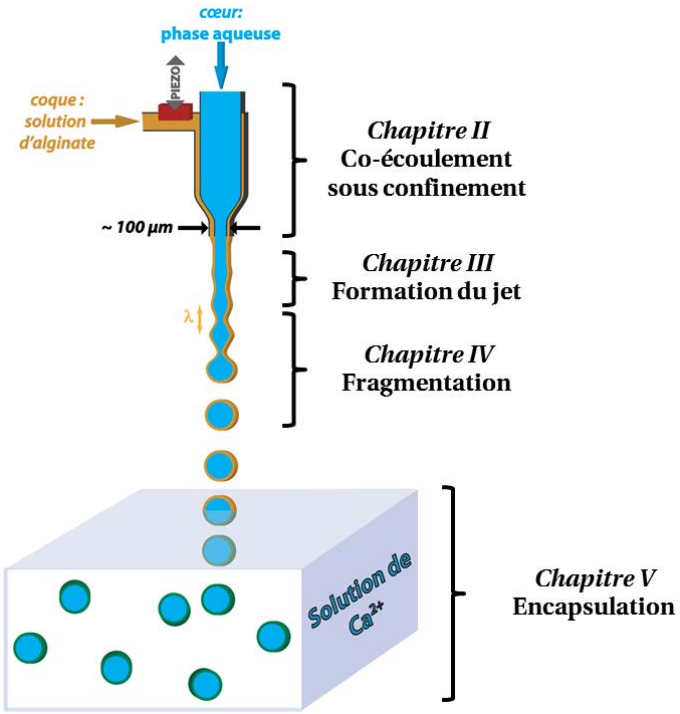


FIGURE I.8 – Représentation graphique du déroulement du manuscrit.

II Co-écoulement sous confinement

Sommaire

II.1 Position de l'interface au sein d'un co-écoulement stratifié confiné . . . 34
II.1.1 Équations générales . . . 34
II.1.2 Fluides newtoniens . . . 35
II.1.3 Fluides non newtoniens . . . 38
II.2 Instabilité au sein d'un écoulement stratifié - état de l'art . . . 42
II.2.1 Instabilité visqueuse au sein d'un écoulement stratifié de fluides newtoniens . . . 42
II.2.2 Instabilité élastique au sein d'un écoulement stratifié de fluides non newtoniens miscibles en géométrie cylindrique . . . 47
II.3 Dispositif expérimental utilisé et protocole suivi . . . 51
II.3.1 Dispositif expérimental . . . 51
II.3.2 Propriétés des fluides utilisés . . . 53
II.3.3 Grandeurs caractéristiques . . . 58
II.4 Coextrusion sous confinement . . . 60
II.4.1 Eau - glycérol . . . 60
II.4.2 Eau - PEO . . . 62
II.4.3 Eau - Alginate . . . 64
II.5 Effet du sel sur l'instabilité de cisaillement . . . 65
II.5.1 Eau salée - alginate . . . 65
II.5.2 Comment comprendre l'effet du sel sur l'instabilité de cisaillement ? 65
II.6 Comment retrouver un co-écoulement stable ? . . . 71
II.7 Conclusion . . . 72

AU SEIN DU DISPOSITIF D'ENCAPSULATION développé dans le cadre de cette thèse, des fluides aux propriétés rhéologiques différentes sont contraints à s'écouler de façon concentrique sous confinement. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à de tels co-écoulements et nous décrirons en particulier leur stabilité. Les fluides utilisés et les conditions expérimentales imposées — guidées par celles qui seront employées lors du processus d'encapsulation — nous mèneront à des co-écoulements dans des conditions qui n'ont pas encore été étudiées expérimentalement. Les conclusions de cette étude apporteront en outre des éléments importants pour le développement du dispositif d'encapsulation.

Le système considéré est ainsi composé de deux fluides miscibles s'écoulant de façon concentrique au sein d'un conduit cylindrique, comme représenté sur la figure II.1.

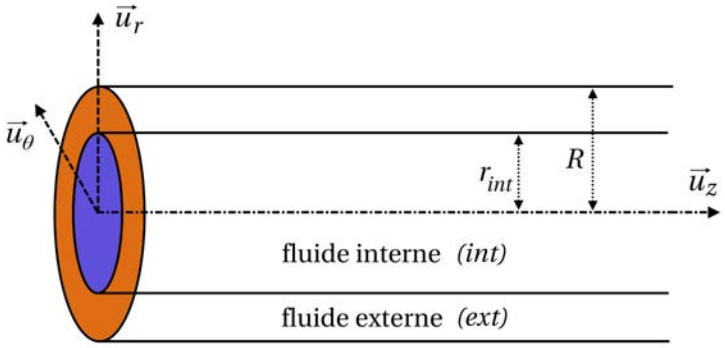


FIGURE II.1 – Schéma du système étudié. Il s'agit du co-écoulement concentrique de deux fluides miscibles au sein d'un conduit cylindrique.

II.1 Position de l'interface au sein d'un co-écoulement stratifié confiné

Au sein d'un tel co-écoulement, la position de l'interface entre les différents fluides et leurs vitesses respectives sont fixées par le rayon du conduit, les débits imposés et les propriétés rhéologiques des fluides. Il est possible de déterminer cette position et ces vitesses en utilisant les équations de l'hydrodynamique.

II.1.1 Équations générales

Le mouvement d'une particule de fluide est décrit par l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho\left(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+(\vec{v}\cdot\overrightarrow{grad})\vec{v}\right)=\overrightarrow{div}\left(\underline{\underline{\sigma}}\right)-\overrightarrow{grad}(p)+\vec{f} \tag{II.1}$$

où ρ est la masse volumique du fluide, $\vec{v}$ la vitesse du fluide, $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur des contraintes de viscosité, p la pression, et $\vec{f}$ les forces volumiques appliquées au fluide.

Nous nous plaçons en régime stationnaire et faisons l'hypothèse d'un co-écoulement à faible nombre de Reynolds. Aucune force volumique n'est en outre présente [1]. L'équation (II.1) se simplifie donc en :

$$\overrightarrow{div}\left(\underline{\underline{\sigma}}\right)-\overrightarrow{grad}(p)=0 \tag{II.2}$$

Du fait de la géométrie cylindrique du co-écoulement, nous choisissons un repère cylindrique $(r,\ \theta,\ z)$ avec l'axe (Oz) confondu avec l'axe de révolution du cylindre.

Les fluides sont supposés incompressibles et sont mis en mouvement par un gradient de pression imposé selon l'axe (Oz). L'écoulement se fait dans le sens positif.

1. Au vu des vitesses qui seront imposées et des tailles caractéristique du système expérimental (cf paragraphe II.3), nous pouvons négliger la gravité : $Fr=\frac{v}{g.R}>1$.

Seule la composante longitudinale de la vitesse est supposée non nulle ($v_r = v_\theta = 0$ et $\vec{v} = (0, 0, v_z)$).

En outre, en raison de la géométrie cylindrique du co-écoulement, le système est invariant par rotation autour de l'axe central du conduit (Oz), les grandeurs ne dépendent donc pas de la variable θ.

L'hypothèse d'incompressibilité donne :

$$\begin{aligned} div(\vec{v}) &= 0 \\ &= \frac{1}{r}\frac{\partial(rv_r)}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \\ &= \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad \Rightarrow \quad \vec{v} = \vec{v}_z(r) \end{aligned} \tag{II.3}$$

La vitesse, longitudinale, ne dépend que de la variable r.

Nous utiliserons pour la suite l'indice int pour le fluide interne (de cœur) et l'indice ext pour le fluide externe (de coque). L'interface entre les deux fluides se trouve à une distance r_{int} du centre du conduit, de sorte que le fluide de cœur s'écoule dans l'espace défini par $0 \leqslant r \leqslant r_{int}$. Le fluide de coque se trouve lui dans l'espace défini par $r_{int} \leqslant r \leqslant R$, avec R le rayon du conduit dans lequel s'écoulent les fluides.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

— condition de non glissement aux parois :

$$v_{ext}(r = R) = 0 \tag{II.4}$$

— continuité des vitesses à l'interface :

$$v_{int}(r = r_{int}) = v_{ext}(r = r_{int}) \tag{II.5}$$

— égalité des contraintes tangentielles à l'interface :

$$\sigma_{zr}^{int}|_{r=r_{int}} = \sigma_{zr}^{ext}|_{r=r_{int}} \tag{II.6}$$

Les fluides étant miscibles, il n'y a pas de tension superficielle entre eux.

En outre, nous avons les relations suivantes entre les débits imposés (Q_{int} et Q_{ext}) et les vitesses des fluides [2] :

$$\begin{aligned} Q_{int} &= \int_0^{r_{int}} 2\pi r v_{int}\,\mathrm{dr} \\ Q_{ext} &= \int_{r_{int}}^{R} 2\pi r v_{ext}\,\mathrm{dr} \end{aligned} \tag{II.7}$$

II.1.2 Fluides newtoniens

Dans le cas d'un co-écoulement de fluides newtoniens, comme $\vec{v} = (0, 0, v_z(r))$, la seule composante non nulle du tenseur des contraintes de viscosité est $\sigma_{zr} = \eta\frac{\partial v_z}{\partial r}$. L'équation (II.2) se réduit ainsi à :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\sigma_{zr}) = \frac{\eta}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) \tag{II.8}$$

2. Nous supposons ici que les deux fluides miscibles qui composent le co-écoulement ne se mélangent pas. Nous verrons plus loin que cette hypothèse est vérifiée en pratique avec nos conditions expérimentales.

À noter que les autres dérivées de la pression sont nulles ($\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$).

La résolution de l'équation (II.8) pour chacun des deux fluides et l'utilisation des conditions aux limites (II.4), (II.5) et (II.6) nous permettent de déterminer l'expression de leur vitesse :

$$v_z^{int}(r) = \frac{1}{4}\frac{\partial p}{\partial z}\left(\frac{1}{\eta_{ext}}(r_{int}^2 - R^2) + \frac{1}{\eta_{int}}(r^2 - r_{int}^2)\right) \quad ; \quad 0 \leqslant r \leqslant r_{int} \tag{II.9}$$
$$v_z^{ext}(r) = \frac{1}{4\eta_{ext}}\frac{\partial p}{\partial z}\left(r^2 - R^2\right) \quad ; \quad r_{int} \leqslant r \leqslant R$$

avec

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{-8.Q_{ext}.\eta_{ext}}{\pi.(r_{int}^2 - R^2)^2} \tag{II.10}$$

L'écoulement est dans la direction (Oz), dans le sens positif. Les débits sont donc positifs et le gradient de pression $\frac{\partial p}{\partial z}$ est bien négatif.

En utilisant les relations (II.7), (II.9) et (II.10) nous pouvons finalement déterminer la position de l'interface entre les deux fluides r_{int} en fonction des différents paramètres du système :

$$\tilde{r}_{int}^2 = \frac{1 + r_q \pm (1 + m.r_q)^{\frac{1}{2}}}{2 + r_q - m} \quad ; \quad 0 \leqslant \tilde{r}_{int} \leqslant 1 \tag{II.11}$$

avec $\tilde{r}_{int} = \frac{r_{int}}{R}$ le rayon interne du co-écoulement normalisé par le rayon R du conduit, $r_q = \frac{Q_{int}}{Q_{ext}}$ le rapport des débits interne sur externe et enfin $m = \frac{\eta_{ext}}{\eta int}$ le rapport des viscosités externe sur interne des fluides considérés.

Le gradient de vitesse au sein de l'écoulement prend ainsi la forme suivante :

$$\frac{\mathrm{d}v_z^j}{\mathrm{d}r}(r) = \frac{4r.Q_{ext}.\eta_{ext}}{\pi\eta_j.R^4.(1 - \tilde{r}_{int}^2)^2} \tag{II.12}$$

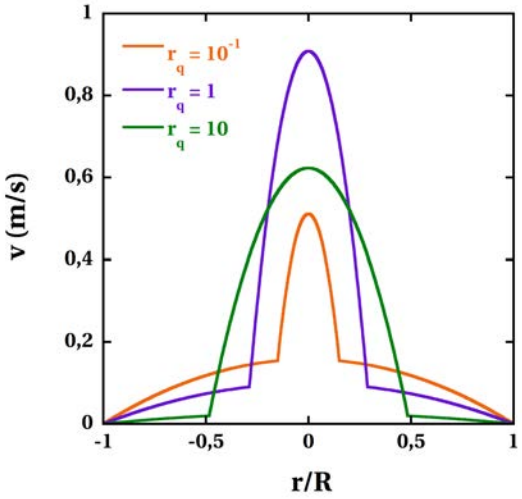
avec $j = int$ ou ext.

La position relative de l'interface dépend uniquement du rapport des débits entre les deux fluides et du rapport de leurs viscosités. Il est ainsi à noter que si le rapport des viscosités m est fixé, la position de l'interface entre les deux fluides ne dépend pas des valeurs *absolues* des débits imposés, mais uniquement de leur rapport r_q. Ceci implique qu'à m et r_q fixés, la position de l'interface restera constante quel que soit le nombre de Reynolds [3] Re.

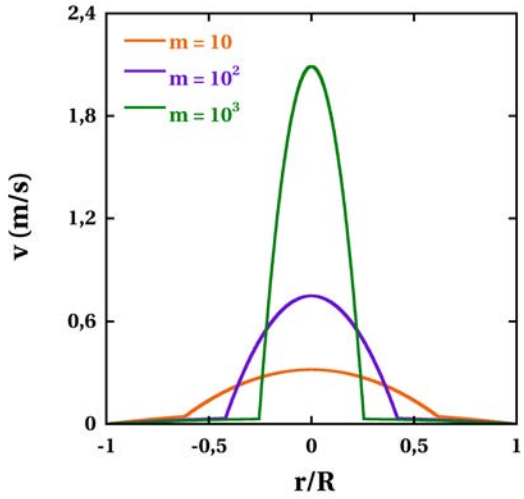
En revanche, la vitesse des fluides ainsi que le gradient de pression dépendent eux bien entendu des valeurs absolues des débits. Toutefois, la connaissance de Q_{int}, Q_{ext}, η_{int}, η_{ext} et R suffit à déterminer le gradient de pression puis la vitesse des fluides.

Sur la figure II.2 on peut voir des profils de vitesse typiques pour de tels co-écoulements avec un cœur moins visqueux que le fluide de coque ($m \geqslant 1$). On constate sans surprise qu'il s'agit du raccordement de deux profils de Poiseuille avec une différence de vitesse absolue entre les deux fluides : la vitesse du fluide de cœur (moins visqueux) est toujours supérieure à celle du fluide de coque, même lorsque $r_q < 1$. Sur la figure II.2(a) on peut remarquer que la variation de la vitesse maximale du fluide de cœur ne varie pas de façon

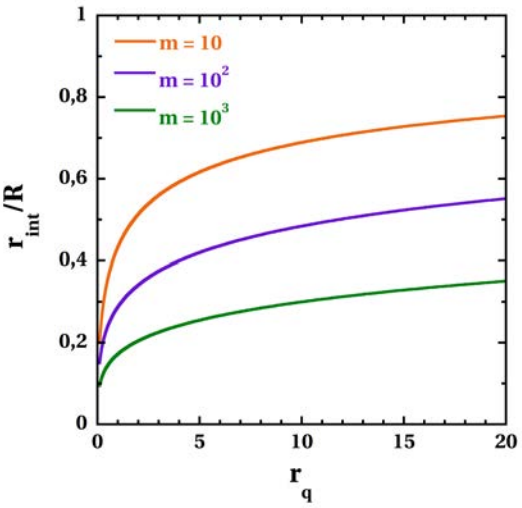
3. Ici, nous définissons Re comme $\frac{\rho R v^*}{\eta}$ avec $v^* = \frac{Q_{coeur}+Q_{coque}}{\pi R^2}$ comme vitesse caractéristique.



(a) Effet de r_q sur le profil de vitesse ($m = 100$)



(b) Effet de m sur le profil de vitesse ($r_q = 5$)



(c) Variation de $\tilde{r}_{int}$ en fontion de r_q pour différentes valeurs de m

FIGURE II.2 – Profils de vitesse et position de l'interface pour différentes valeurs de r_q et m, pour des fluides newtoniens avec une coque plus visqueuse que le cœur ($m \geqslant 1$). Le débit total est constant ($Q_{tot} = 150\ mL.h^{-1}$) ainsi que le rayon du conduit ($R = 400\ \mu m$).

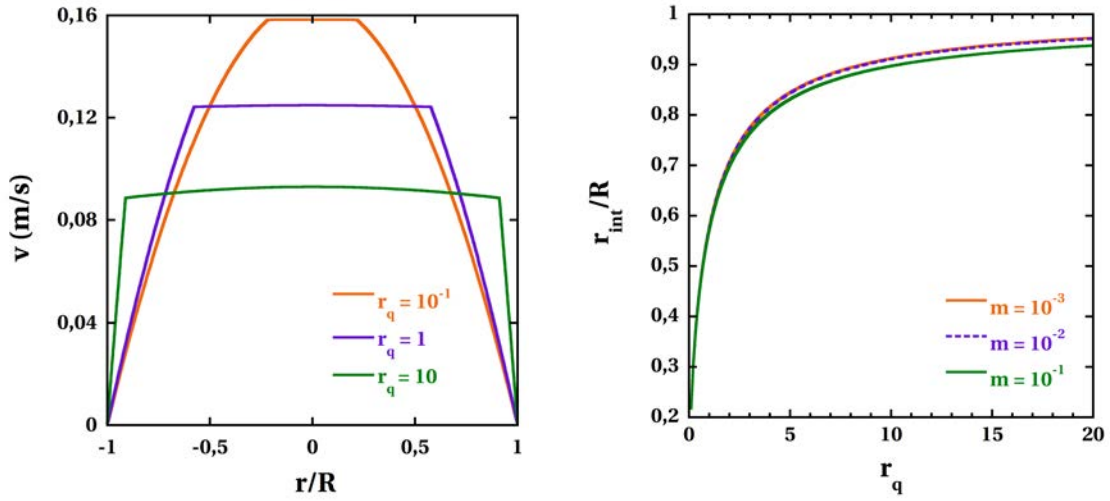
monotone avec r_q. Elle est en revanche monotone avec m comme cela est visible sur la figure II.2(b).

Sur la figure II.2(c) est représentée l'évolution de $\tilde{r}_{int}$ en fontion de r_q pour différentes valeurs de m. On constate que plus le fluide de coque est visqueux, plus $\tilde{r}_{int}$ devient faible, c'est à dire plus le fluide de coque occupe de l'espace au sein du conduit. Pour $m \geqslant 10^2$, $\tilde{r}_{int}$ demeure inférieur à $\frac{1}{2}$ même pour des valeurs élevées de r_q.

Même si cette configuration ne sera pas étudiée par la suite, nous avons aussi représenté sur la figure II.3 les profils de vitesse ainsi que les variations de $\tilde{r}_{int}$ avec r_q obtenus dans le cas d'un co-écoulement avec un fluide de cœur plus visqueux que le fluide de coque, c.-à-d. $m \leqslant 1$.

Sur la figure II.3(a) on constate que les profils de vitesse obtenus dans cette configuration

sont très différents de ceux où la coque était le fluide le plus visqueux. La vitesse du fluide de cœur varie très peu avec r, son profil de vitesse s'apparentant alors davantage à un profil bouchon qu'à un profil de type Poiseuille. La viscosité du fluide de cœur n'a alors que peu d'influence sur ce profil comme sur la position de l'interface comme on peut le voir sur la figure II.3(b). Hormis pour de faibles valeurs de r_q, le fluide de cœur occupe alors l'essentiel de l'espace au sein du conduit, contrairement à la situation précédente.



(a) Effet de rq sur le profil de vitesse ($m = 10^{-2}$)

(b) Variation de $\tilde{r}_{int}$ en fontion de r_q pour différentes valeurs de m

FIGURE II.3 – Profils de vitesse et position de l'interface pour différentes valeurs de r_q et m, pour des fluides newtoniens avec un cœur plus visqueux que la coque ($m \leqslant 1$). Le débit total est constant ($Q_{tot} = 150\, mL.h^{-1}$) ainsi que le rayon du conduit ($R = 800\, \mu m$).

II.1.3 Fluides non newtoniens

Dans le cas où au moins un des deux fluides est non newtonien la situation est un peu plus complexe. Il faut en effet parvenir à déterminer la loi constitutive pour la contrainte de viscosité, ce qui peut ne pas être évident.

Un moyen efficace et aisé d'y parvenir consiste à généraliser la loi constitutive de la contrainte de viscosité d'un fluide newtonien, en prenant en compte une dépendance de la viscosité au taux de cisaillement (Bird et al. [14]). En effet, pour un fluide newtonien, le tenseur des contraintes de viscosité $\underline{\underline{\sigma}}$ vaut :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \eta \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \tag{II.13}$$

avec η la viscosité du fluide newtonien (qui est une constante, ne dépendant pour un fluide donné que de la température et la pression) et $\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$ le tenseur des gradients de vitesse : $\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \overrightarrow{grad}(v) + {}^{t}\overrightarrow{grad}(v)$.

Pour généraliser cette expression aux fluides non newtoniens, il *suffit* de considérer la dépendance de η avec les composantes du tenseur des gradients de vitesse. L'expression (II.13) devient ainsi :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \eta(\underline{\underline{\dot{\gamma}}}) \cdot \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \tag{II.14}$$

où η n'est plus une constante mais une fonction de $\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$. Dans le cadre du système que nous étudions (cf figure II.1) où $\vec{v} = \vec{v}_z(r)$, l'expression (II.14) se simplifie encore : la seule composante non nulle de $\dot{\underline{\underline{\gamma}}}$ étant $\frac{\partial v_z}{\partial r}$ l'expression (II.14) devient :

$$\sigma_{zr} = \eta(|\frac{\partial v_z}{\partial r}|) \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \tag{II.15}$$

Nous définissons le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ comme positif. Au sein de notre écoulement, nous avons donc :

$$\dot{\gamma} = -\frac{\partial v_z}{\partial r} \tag{II.16}$$

Il est à noter que cette généralisation du taux de croissance visqueuse ne prend absolument pas en compte une potentielle élasticité de la solution. De sorte qu'aucune contrainte normale ne pourra émerger de nos équations. Cependant, cela n'aura aucune importance dans le cadre de notre étude de l'écoulement de base puisque l'interface entre les deux fluides est rectiligne.

Il s'agit maintenant de déterminer la fonction $\eta(|\dot{\gamma}|)$, c'est à dire la dépendance de la viscosité du fluide au taux de cisaillement. Les fluides non newtoniens que nous allons utiliser par la suite sont des solutions de polymères présentant un comportement *rhéofluidifiant*. Nous allons donc réduire notre discussion à l'étude de ces fluides.

L'allure typique de leur courbe d'écoulement est représentée en figure II.4. Nous pouvons y distinguer deux régimes (Macosko [103], Bird et al. [14]).

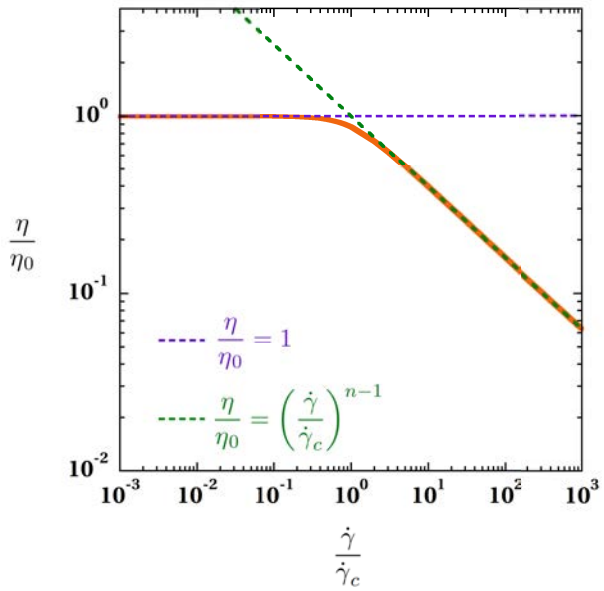


FIGURE II.4 – Allure typique de la variation de la viscosité apparente avec le taux de cisaillement pour un fluide rhéofluidifiant.

Tout d'abord un régime newtonien aux faibles taux de cisaillement, pour lequel la viscosité du fluide est indépendante du taux de cisaillement : le fluide se comporte comme un fluide newtonien de viscosité η_0.

Vient ensuite un second régime où la viscosité apparente du fluide décroit quand le taux de cisaillement augmente. Ce caractère rhéofluidifiant devient significatif lorsque le taux de

cisaillement, noté $\dot{\gamma}$, devient supérieur à un taux de cisaillement critique noté $\dot{\gamma}_c$. Lorsqu'une solution de polymères est cisaillée les chaînes qui étaient initialement entremêlées se séparent et s'alignent avec les lignes de courant. Il y a ainsi diminution de la viscosité apparente de la solution à mesure que le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ augmente (Guyon et al. [67]).

Enfin, à très fort taux de cisaillement, la viscosité apparente de la solution peut redevenir indépendante du taux de cisaillement et atteindre une viscosité η_∞, dite viscosité à taux de cisaillement infini. Cette viscosité est généralement la viscosité du solvant η_s. Toutefois cette limite n'est pas toujours observable expérimentalement, en particulier parce que la dégradation du polymère peut devenir trop importante à très grand taux de cisaillement, et ce avant d'atteindre η_∞. Elle n'a pas été représentée sur la figure II.4.

La viscosité apparente d'une telle solution rhéofluidifiante peut ainsi être décrite par le modèle empirique de Carreau-Yasuda (Macosko [103], Bird et al. [14]).

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty).\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^a\right)^{\frac{n-1}{a}} \tag{II.17}$$

Les paramètres η_∞, η_0 et $\dot{\gamma}_c$ ont déjà été définis plus haut. n est un exposant sans dimension qui décrit la variation de la viscosité apparente en fonction du taux de croissance dans le régime non newtonien. $n > 1$ pour un fluide rhéoépaississant (c.-à-d. dont la viscosité apparente augmente avec le taux de cisaillement) et $n < 1$ pour un fluide rhéofluidifiant, ce qui sera notre cas. a est aussi un paramètre sans dimension qui permet de mieux décrire la transition entre les deux régimes, newtonien et non newtonien.

Comme nous n'observerons jamais η_∞ et que $\eta_0 \gg \eta_\infty$, nous simplifions l'équation (II.17) par :

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^a\right)^{\frac{n-1}{a}} \tag{II.18}$$

Nous retrouvons avec cette équation les deux régimes que nous avons décrits plus haut :

— à faible taux de cisaillement $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_c$: $\eta \sim \eta_0$ comme représenté sur la figure II.4,

— à taux de cisaillement élevé $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c$, l'expression (II.18) se simplifie au premier ordre en une simple loi de puissance :

$$\frac{\eta}{\eta_0} \sim \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{n-1} \tag{II.19}$$

qui donne une bonne approximation du comportement rhéofluidifiant de la solution à haut taux de cisaillement comme représenté figure II.4.

Finalement, à faible taux de cisaillement les résultats obtenus en II.1.2 demeurent valides puisque le fluide se comporte comme un fluide newtonien. En revanche, à taux de cisaillement élevé, pour déterminer la vitesse des fluides ainsi que la position de leur interface, il est nécessaire reprendre les équations établies en II.1.1 avec :

$$\sigma_{zr} = -\eta_0 \dot{\gamma}_c \cdot \left(\frac{-\frac{\partial v_z}{\partial r}}{\dot{\gamma}_c}\right)^n \tag{II.20}$$

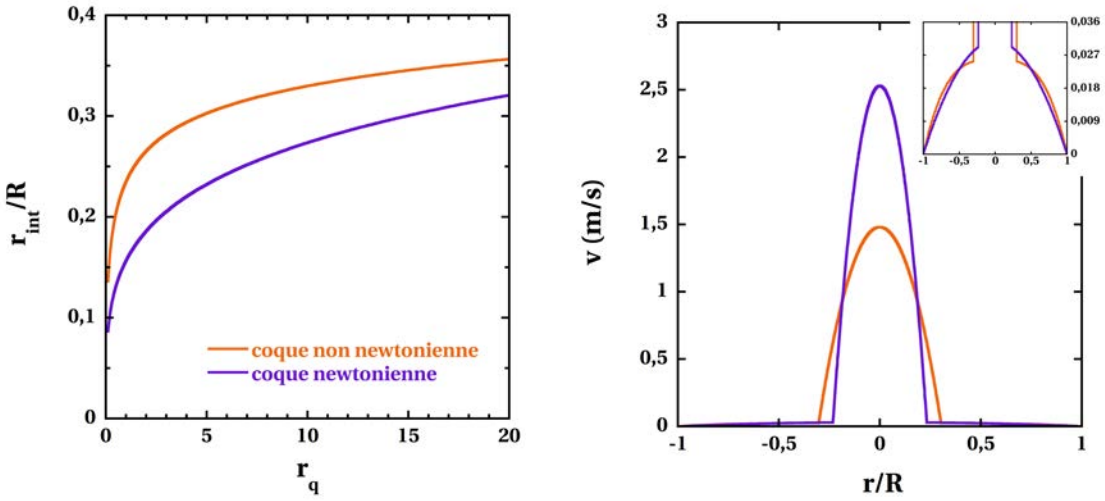
Dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement à des configurations où le cœur est composé d'un fluide newtonien alors que la coque est constituée d'un fluide non

newtonien rhéofluidifiant. Pour cette raison, le calcul de la position de l'interface entre les deux fluides et celui de leur vitesse respective au sein du co-écoulement n'ont été effectués que pour cette configuration.

Le détail du calcul, plus complexe que dans le cas newtonien, ainsi que les expressions obtenues pour $\tilde{r}_{int}$, v_{int} et v_{ext} ne sont pas reportés ici mais pourront être trouvés en Annexe A.

Contrairement au cas newtonien, la position de l'interface au sein de l'écoulement dépend des valeurs *absolues* des débits et non plus uniquement de leur rapport. Les taux de cisaillement au sein du fluide de coque dépendent en effet du nombre de Reynolds. La viscosité de la coque va donc varier avec Re ce qui a pour conséquence une modification de la position de l'interface. Les paramètres rhéologiques du fluide de coque apparaissant dans l'expression de sa viscosité apparente (cf équation (II.18)) entrent aussi bien entendu en compte dans l'expression de $\tilde{r}_{int}$.

Le jeu de variables nécessaire à la détermination de $\tilde{r}_{int}$ devient ainsi : r_q, m maintenant défini comme le rapport entre la viscosité à cisaillement nul du fluide de coque et la viscosité du fluide de cœur ($m = \frac{\eta_0}{\eta_{int}}$) et enfin une nouvelle grandeur adimensionnée : $q_v = \frac{Q_{ext}}{R^3.\dot{\gamma}_c}$ faisant intervenir le débit externe ainsi que les paramètres n et $\dot{\gamma}_c$ de la loi rhéologique du fluide de coque.



(a) Position de l'interface en fonction de r_q : comparaison entre les configurations coque newtonienne/coque non newtonienne ($Q_{tot} = 150\ mL.h^{-1}$).

(b) Comparaison des profils de vitesse en présence d'une coque newtonienne ou non newtonienne ($Q_{tot} = 150\ mL.h^{-1}$, $r_q = 5$). L'encart permet de mieux visualiser les différences entre les profils de vitesse du fluide de coque.

FIGURE II.5 – Comparaison de la position de l'interface et du profil de vitesse selon la configuration coque newtonienne ou coque non newtonienne. Le fluide de cœur a une viscosité de 1 $mPa.s$. Dans le cas non newtonien, le fluide de coque a les propriétés suivantes : $\eta_0 = 1,5\ Pa.s$, $n = -0,58$ et $\dot{\gamma}_c = 19\ s^{-1}$. Dans le cas newtonien, il a simplement pour viscosité : $\eta_{ext} = 1,5\ Pa.s$. Le rayon du conduit est de 400 μm).

La figure II.5 permet de comparer les résultats obtenus pour la position de l'interface et le profil de vitesse pour des écoulements avec une coque newtonienne ou une coque non newtonienne. Les propriétés prises pour le liquide non newtonien, renseignées dans la légende, correspondent à un des fluides qui sera étudié par la suite.

Figure II.5(a), on constate que $\tilde{r}_{int}$ est toujours supérieur dans le cas d'un écoulement avec une coque non newtonienne, le cœur occupe donc davantage d'espace dans cette configuration. Ceci peut être compris comme une conséquence de l'abaissement de la viscosité du fluide de coque du fait du cisaillement : tout se passe comme si m était plus faible que dans le cas newtonien.

Figure II.5(b), il est possible de comparer les profils de vitesse. On constate que l'allure globale des profils reste inchangée. Les valeurs des vitesses prises par le fluide de coque dans les deux configurations sont aussi assez comparables. En revanche, le fluide de cœur atteint des vitesses plus élevées dans le cas newtonien. Ceci peut s'expliquer simplement en tenant compte de la différence de position de l'interface : dans le cas newtonien, le rayon interne est plus faible, le fluide va donc s'écouler plus rapidement, par conservation du volume.

II.2 Instabilité au sein d'un écoulement stratifié - état de l'art

Dans la section précédente, nous avons décrit l'état de base en régime stationnaire d'un co-écoulement de fluides mus par un gradient de pression au sein d'un conduit cylindrique. Nous avons développé le cas où tous les fluides sont newtoniens et celui où le fluide externe, de coque, est non newtonien avec des propriétés rhéofluidifiantes. Toutefois, ce type d'écoulement n'est pas toujours stable et l'état de base que nous venons de décrire peut être perturbé. Nous allons dans cette section nous attacher à décrire les instabilités qui peuvent se développer au sein de tels écoulements à partir de la littérature existante.

Les co-écoulements induits par un gradient de pression sont en effet fréquemment utilisés dans l'industrie. On en trouve par exemple dans les procédés de mise en forme de polymères par coextrusion en vue de produire des films multicouches ou de réaliser des profilés (Valette [148]). Pour de tels procédés, les extrudeuses utilisées peuvent avoir des géométries planes (extrusion entre deux plaques) ou cylindriques (extrusion dans un tube). Mais les co-écoulements sont aussi utilisés dans tous les procédés de lubrification, notamment dans l'industrie pétrolière (Martínez-Palou et al. [104], Ghosh et al. [60]) où de l'eau, moins visqueuse que le pétrole, est utilisée en couche externe comme lubrifiant afin de diminuer la perte de charge et donc le coût énergétique de l'extraction.

La déstabilisation de tels co-écoulements représente ainsi une véritable problématique industrielle car elle peut devenir catastrophique pour l'application considérée (Charru [29]). Dans les procédés de co-extrusion de polymères, la qualité des films obtenus et en particulier l'homogénéité de leur épaisseur vont dépendre fortement de la stabilité de l'écoulement (Valette et al. [150], [151], [149], [152], Morris [110], Anderson et al. [6]). En lubrification, une perturbation de l'écoulement peut provoquer la rupture du film lubrifiant ou la fragmentation du cœur que l'on cherche à extraire (Bai et al. [10], and D. D. Joseph et al. [5], [80]). De telles instabilités doivent donc absolument être évitées, ce qui explique peut-être la quantité d'études que l'on peut trouver sur le sujet.

II.2.1 Instabilité visqueuse au sein d'un écoulement stratifié de fluides newtoniens

En 1967, Yih [161] étudie la stabilité linéaire [4] à grande longueur d'onde, c.-à-d. $k.R \ll 1$ avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ le nombre d'onde associé à la perturbation et λ la longueur d'onde, d'un

4. Une étude de stabilité linéaire consiste à ajouter aux variables de l'état de base une petite perturbation. Le signe du taux de croissance associé à cette perturbation nous renseigne ensuite sur la stabilité de l'état de base.

co-écoulement composé de deux couches de fluides immiscibles en géométrie de Couette plan [5] ou de Poiseuille plan [6]. Les fluides possèdent la même densité mais ont des viscosités différentes. Il montre que pour ces deux géométries, l'interface peut être instable et que cette instabilité est uniquement due à la *différence de viscosité existant entre les deux fluides*. Il démontre en outre que l'instabilité peut se développer quel que soit le nombre de Reynolds, la stabilité de l'écoulement dépendant du *rapport des viscosités* entre les deux fluides et de la *position de l'interface*. Une augmentation de l'épaisseur de la couche la plus visqueuse et une réduction du rapport des viscosités tendent à stabiliser l'écoulement.

Hooper and Boyd [78] réalisent en 1983 l'étude de stabilité linéaire en ondes courtes, c.-à-d. $k.R \gg 1$, de couches de fluides miscibles, de même densité dans un écoulement de type Couette plan, avec parois à l'infini. Les auteurs montrent que l'écoulement est toujours instable et que c'est encore une fois la différence de viscosité qui en est à l'origine. L'instabilité se développe à faible longueur d'onde au niveau de l'interface entre les deux fluides. La tension de surface a un effet stabilisant.

Un an plus tard Hinch [76] reprend les travaux de Hooper and Boyd [78] et montre notamment que le nombre de Schmidt [7] doit être très grand devant 1 afin que l'instabilité puisse être observée expérimentalement entre fluides miscibles, ce qui peut rendre son observation difficile. En 2000, Charru and Hinch [30] reprennent cette analyse et la complètent afin de donner une vue d'ensemble sur l'instabilité à faible et grande longueur d'onde en écoulement de Couette plan (on pourra aussi retrouver une discussion similaire dans le livre de Charru [29]). Ils confirment que l'ingrédient à l'origine de cette instabilité est la différence de viscosité entre les deux fluides. Lorsque l'interface est perturbée, la condition de *continuité des vitesses* entre les deux fluides au niveau de l'interface induit une modification locale du profil de vitesse stationnaire : c'est ce qui initie l'instabilité. Cette perturbation est ensuite amplifiée par advection via la contrainte de cisaillement engendrée au niveau de l'interface perturbée.

Comme suggéré par Hinch [76], Ern et al. [57] montrent en 2003, toujours théoriquement dans le cadre d'une étude de stabilité linéaire en écoulement de Couette pour des fluides miscibles, que la diffusion stabilise l'interface. Le nombre de Peclet [8] (noté Pe) et l'épaisseur de la zone de diffusion (notée δ) deviennent ainsi deux nouveaux paramètres dont dépend la stabilité : pour que l'écoulement devienne instable il faut que Pe soit suffisamment grand et que δ suffisamment petit. Dans le cas contraire, les deux fluides tendent en effet à se mélanger, ce qui supprime le saut de viscosité à l'interface qui est à l'origine de l'instabilité.

Géométrie cylindrique et fluides immiscibles

En 1971 Hickox [74] est le premier à analyser l'effet d'une différence de viscosité sur la stabilité d'un co-écoulement au sein d'un conduit cylindrique. Les fluides considérés sont immiscibles et possèdent une différence de viscosité mais aussi de densité. Le fluide le plus visqueux est le fluide de coque (ce qui sera aussi notre cas). Il réalise une étude de stabilité linéaire à grande longueur d'onde ($k \cdot R \ll 1$). Hickox démontre l'existence de deux modes d'instabilité : un mode *asymétrique* — instable quelles que soient les valeurs de tension

5. Un écoulement de type *Couette plan* est un écoulement entre deux plans parallèles, dont l'un est en mouvement rectiligne uniforme par rapport à l'autre.

6. Un écoulement de type *Poiseuille plan* est un écoulement induit par un gradient de pression entre deux plans parallèles fixes.

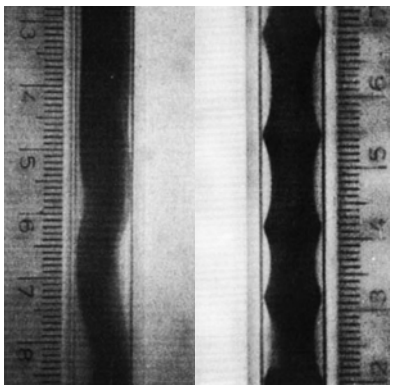
7. $Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D}$ avec D le coefficient de diffusion entre les deux fluides, η la viscosité et ρ la masse volumique.

8. $Pe = \frac{U \cdot L}{D}$ avec U et L respectivement une vitesse et une longueur caractéristiques de l'écoulement. D est la constante de diffusion entre les deux fluides. $Pe = Sc \cdot Re$. Le nombre de Peclet compare le temps de convection et le temps de diffusion.

de surface, viscosité et densité — et un mode *axisymétrique* dont la stabilité dépend de la position de l'interface. Le taux de croissance de ces deux modes dépend de m et $\tilde{r}_{int}$. À m fixé, il existe une valeur critique de $\tilde{r}_{int}$ pour laquelle le taux de croissance passe par un maximum. Une diminution de la différence de densité entre les deux fluides a un effet stabilisant.

Pour des fluides immiscibles de même densité, Joseph et al. [82] ont montré par une analyse linéaire à $k \cdot R \ll 1$ et $k \cdot R \gg 1$ que l'écoulement pouvait être stable lorsque le fluide le moins visqueux est le fluide de coque (c.-à-d. dans une situation de lubrification). La stabilité dépend toujours de m et $\tilde{r}_{int}$.

Expérimentalement, Charles et al. [28] en 1961 puis Bai et al. [10] et Joseph and Renardy [80] en 1992 rapportent différents motifs d'instabilité pouvant apparaitre au sein d'un co-écoulement d'huile dans de l'eau en conduit cylindrique (nous sommes là dans le contexte de l'extraction pétrolière, avec une couronne d'eau lubrifiante). Ces observations sont synthétisées en diagrammes d'états par and D. D. Joseph et al. [5]. Les fluides considérés ici possèdent une tension de surface, une émulsification partielle ou totale peut donc avoir lieu au sein de tels écoulements. Mais les auteurs observent aussi des instabilités axisymétriques et des instabilités asymétriques — nous dirons par la suite qu'il s'agit de motifs hélicoïdaux — dues à la différence de viscosité entre le cœur et la coque. Le type d'instabilité observé dépend de m, Re, r_q ou $\tilde{r}_{int}$ et de la différence de densité entre les deux fluides comme décrit par Hickox [74]. Nous pouvons observer quelques-uns de ces motifs figure II.6.



(a) **(b)**

FIGURE II.6 – Images extraites de Bai et al. [10] où l'ont peut voir **(a)** un motif d'instabilité hélicoïdal et **(b)** un motif d'instabilité axisymétrique. Le cœur foncé est une huile alors que la coque claire est de l'eau.

Géométrie cylindrique et fluides miscibles

Ces études, bien que plus proches de notre situation du fait de la géométrie et du type d'écoulement, concernent toutefois des fluides possédant une tension de surface, ce qui n'est pas notre cas. À notre connaissance, la première observation expérimentale ayant été faite en écoulement de Poiseuille cylindrique entre deux fluides miscibles a été réalisée par Cao et al. [25]. L'étude concerne deux fluides rhéofluidifiants (donc non newtoniens) miscibles, de même densité, s'écoulant au sein d'un tube de 25,4 mm de diamètre. Le nombre de Deborah [9] de leur écoulement valant 10^{-3} ils considèrent que tout effet élastique

9. $De = \frac{\tau}{t_f}$ avec τ le temps de relaxation de la solution et t_f un temps caractéristique de l'écoulement.

peut être négligé. Ils observent un motif d'instabilité hélicoïdal (cf. figure II.7) pour $m = 24$ et $r_q = 1$ à partir d'un Reynolds critique d'environ 7. En augmentant le nombre de Reynolds le motif asymétrique se développe de plus en plus et peut finir par fragmenter le fluide de cœur.

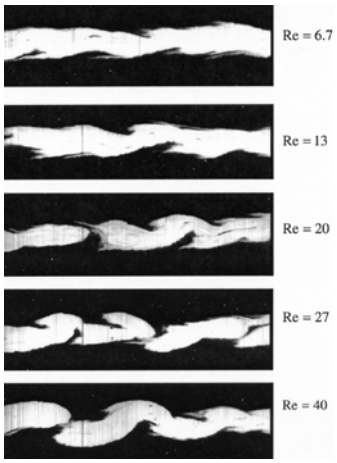


FIGURE II.7 – Figure issue de Cao et al. [25]. Évolution du motif d'instabilité en fonction du nombre de Reynolds Re_{int} pour $m = 24$ et $r_q = 1$. Le motif d'instabilité observé est asymétrique.

En 2007, Selvam et al. [132] réalisent la première étude théorique de la stabilité d'un co-écoulement de fluides newtoniens *miscibles* en géométrie cylindrique. Ils étudient numériquement la stabilité de perturbations axisymétrique ($\beta = 0$) et asymétriques ($\beta = 1$) sur l'écoulement de base en faisant varier les différents paramètres de contrôle que nous avons déjà mis en évidence : Re, $\tilde{r}_{int}$ et m. Contrairement au cas immiscible, les auteurs ont aussi pour variable le nombre de Peclet et l'épaisseur δ de la couche de mélange à l'interface entre les deux fluides. Comme nous l'avons vu en géométrie plane [76, 57], les auteurs montrent que la diffusion et une couche de mélange épaisse stabilisent l'écoulement en réduisant le contraste de viscosité entre les deux fluides.

Comme on peut le voir sur la figure II.8(a) issue de leur article, à chaque rapport de viscosité, m, correspond un nombre de Reynolds critique Re_c au delà duquel le co-écoulement est instable. La valeur de Re_c diminue lorsque le rapport des viscosité augmente. Lorsque le cœur est moins visqueux que la coque ($M > 0$) cette figure montre aussi que c'est le mode asymétrique qui se développe en premier, contrairement au cas où le cœur est le fluide le plus visqueux où c'est alors le mode axisymétrique qui se développe en premier. La figure II.9 montre l'évolution du taux de croissance des instabilités asymétriques et axisymétriques en fonction de Re pour différents contrastes de viscosité dans le cas où la coque est le fluide le plus visqueux. Comme figure II.8(a) on observe bien une diminution de Re_c lorsque m augmente. Les taux de croissance des perturbations asymétriques sont toujours supérieurs à ceux des perturbations axisymétriques : expérimentalement on devrait donc observer des motifs sinueux. La situation est inverse dans la configuration où le cœur est le fluide le plus visqueux : les perturbations axisymétriques dominent. Enfin on peut constater que le taux de croissance maximal augmente avec m. Les auteurs montrent aussi que la situation où le cœur est le fluide le moins visqueux est la situation la plus instable. Enfin, sur la figure II.8(b) on peut voir que la valeur du Re_c dépend aussi de la position de l'interface.

En 2008, dans le cadre de sa thèse, D'Olce [47] réalise une étude expérimentale de la co-extrusion de fluides miscibles en géométrie cylindrique. Le fluide de cœur est une solution de $CaCl_2$ alors que la solution de coque est une solution d'hydroxyethyl cellulose. Toutefois

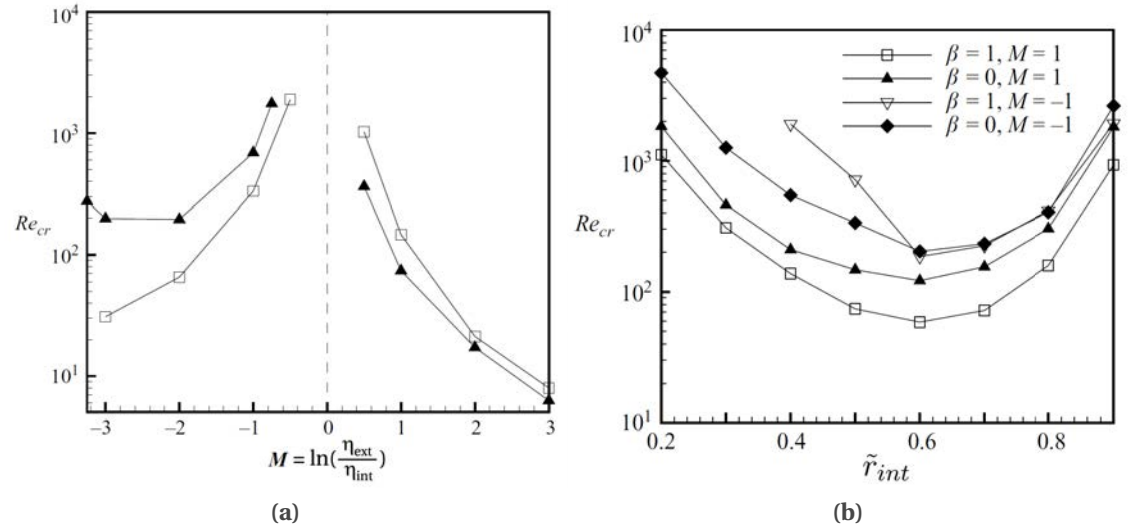


FIGURE II.8 – Figures issues de Selvam et al. [132]. **(a)** Évolution du nombre de Reynolds critique Re_c en fonction du rapport des viscosités. Comme rajouté sur la figure $M = ln(m)$, le cas où le cœur est moins visqueux que la coque correspond ainsi à $M > 0$. ▫ : mode axisymétrique ; ▲ : mode asymétrique. (Sc, $\tilde{r}_{int}$, δ)=(1 ; 0,5 ; 0,025) **(b)** Évolution du nombre de Reynolds critique Re_c en fonction de la position de l'interface. $\beta = 0$ correspond à une perturbation axisymétrique et $\beta = 1$ a une perturbation asymétrique. (Sc, δ)=(1 ; 0,025)

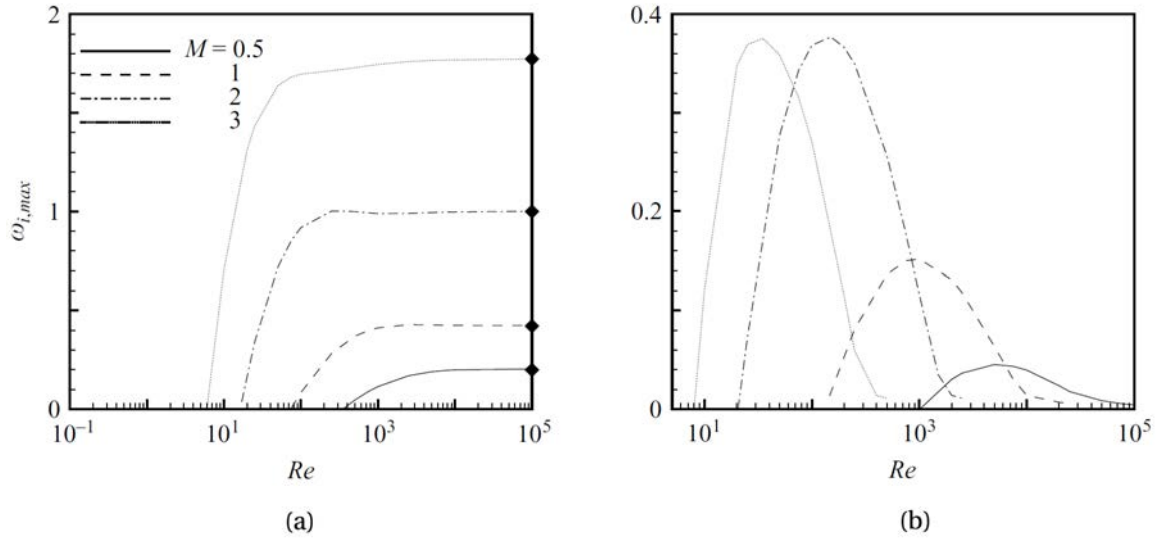


FIGURE II.9 – Figures issues de Selvam et al. [132]. Évolution du taux de croissance en fonction du nombre de Reynolds dans le cas d'une perturbation asymétrique **(a)** et d'une perturbation axisymétrique **(b)**. $M = ln(m)$. (Sc, $\tilde{r}_{int}$, δ)=(1 ; 0,5 ; 0,025).

aux taux de cisaillement explorés, les deux fluides peuvent être considérés comme newtoniens. Les deux fluides ont en outre la même densité et $m_{max} = 42$ (la coque est toujours plus visqueuse que le cœur). M. D'Olce observe deux motifs d'instabilités axisymétriques représentés figure II.10**(a)** : un motif qualifié de *champignon* et un motif qualifié de *perle*. Au delà d'une certaine distance, les motifs peuvent devenir asymétriques comme cela est visible figure II.10**(b)**. Comme représenté figure II.10**(c)** l'existence de ces motifs dépend

du nombre de Reynolds et de la position de l'interface. M. D'Olce observe que la droite d'équation $Re = \frac{0{,}68}{\tilde{r}_{int}^2}$ permet de séparer les domaines associés à chacun des deux motifs (cf. figure II.10**(c)**). Cette étude a aussi fait l'objet d'un article [48].

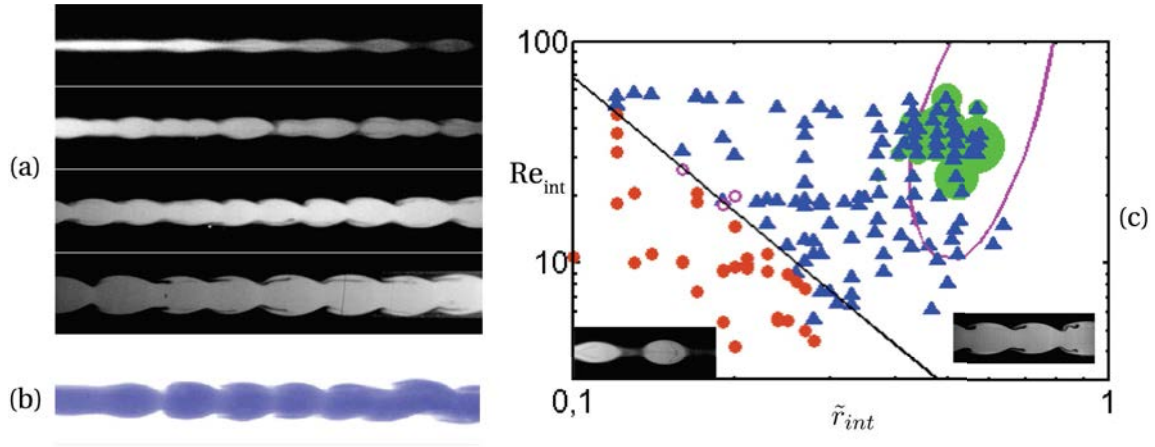


FIGURE II.10 – Figure réalisée à partir de D'Olce [47]. **(a)** De haut en bas : évolution typique des motifs d'instabilité observés à Re constant quand $\tilde{r}_{int}$ augmente. L'instabilité passe d'un motif perle (en haut) à un motif champignon (en bas). ($Re_{int} = 18$, $m = 25$, $\tilde{r}_{int} = [0,12\,;\ 0,19\,;\ 0,24\,;\ 0,25]$). **(b)** Au delà d'une certaine distance après l'injecteur, M. D'Olce observe parfois que les motifs deviennent asymétriques comme on peut le voir à l'extrémité droite de cette image. **(c)** Diagramme d'état des deux motifs en fonction de Re_{int} et $\tilde{r}_{int}$ pour $m = 25$. ● : motif perle, ▲ : motif champignon. La droite, qui a pour équation $Re = \frac{0{,}68}{\tilde{r}_{int}^2}$, semble séparer les deux domaines. Les cercles verts entourant certains motifs champignons repèrent les situations où l'instabilité a été observée comme absolue part D'Olce [47]. La ligne violette délimite la zone d'instabilité absolue calculée par Selvam et al. [133].

Ces motifs sont associés à une instabilité convective au niveau de l'interface entre les deux fluides, de longueur d'onde voisine du rayon de l'injecteur (ici de 1 cm). Les motifs perle ne suivent aucune équation de dispersion tirée d'une étude de stabilité linéaire, alors que les motifs champignons ont une vitesse proche de celle calculée à partir d'une étude de stabilité linéaire à faible longueur d'onde. Toutefois, à mesure que $\tilde{r}_{int}$ augmente les motifs instables apparaissent de plus en plus près de la sortie de l'injecteur, ce qui fait penser au passage d'une instabilité convective a une instabilité absolue. En utilisant le même système, D'Olce et al. [49] a effectivement montré expérimentalement (puis Selvam et al. [133] numériquement) que l'instabilité pouvait être absolue pour m suffisamment grand sur une certaine gamme de $\tilde{r}_{int}$ formant un îlot (cf. figure II.10**(c)**). L'extension de cette plage de $\tilde{r}_{int}$ augmente quand m augmente. En revanche, en dessous d'une certaine valeur de m critique ou pour une configuration avec un cœur plus visqueux que la coque, l'instabilité ne peut être que convective.

Pour finir, nous citerons une revue de Govindarajan and Sahu [64] réalisée sur le sujet.

II.2.2 Instabilité élastique au sein d'un écoulement stratifié de fluides non newtoniens miscibles en géométrie cylindrique

Dans tous les systèmes décrits jusqu'à présent, les fluides étaient newtoniens (ou pouvaient être considérés comme tels) et l'instabilité à l'interface entre les deux liquides étaient due à leur différence de viscosité. Que se passe-t-il cependant lorsque au moins un des deux fluides est non newtonien et possède des propriétés viscoélastiques ? Dans ce cas, il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur rendant compte de l'élasticité des solutions :

le nombre de Weissenberg noté Wi. Il s'agit d'un nombre sans dimension comparant le temps de relaxation de la solution, τ, au taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$, au sein de l'écoulement :

$$Wi = \dot{\gamma}\tau \tag{II.21}$$

Chen [33] réalise en 1991 une étude de stabilité linéaire aux grandes longueurs d'onde ($kR \ll 1$) sur un co-écoulement de fluides élastiques non miscibles dans un conduit cylindrique à faible nombre de Reynolds. Les propriétés rhéologiques des fluides sont décrites par le modèle de Maxwell convecté [10]. Il montre qu'une instabilité peut apparaître à l'interface entre les deux liquides même en l'absence de tension de surface et de différence de viscosité : cette instabilité est provoquée par la différence d'élasticité entre les deux fluides qui crée un saut de contrainte normale au niveau de l'interface quand celle-ci est perturbée. L'instabilité mise en évidence est uniquement axisymétrique. Dans le cas d'un cœur newtonien et d'une coque viscoélastique, la stabilité de l'écoulement dépend de m et de la position de l'interface. À m fixé l'écoulement sera instable si $\tilde{r}_{int}$ est supérieur à une valeur critique. En outre, plus m est élevé plus la région instable est large. On remarquera qu'il suffit qu'un seul des deux fluides soit viscoélastique pour que cette instabilité puisse apparaître. Cette condition est en effet suffisante pour qu'une différence de contrainte normale apparaisse à l'interface. Dans le cas où les deux fluides sont viscoélastiques, l'écoulement ne sera instable que pour une certaine gamme de m et $\tilde{r}_{int}$ dont l'extension diminue à mesure que la différence entre les Wi associés à chacun des deux fluides diminue.

Un an plus tard, Chen and Joseph [34] reprennent le même système en réalisant cette fois le calcul d'instabilité linéaire à faible longueur d'onde ($kR \gg 1$). Ils mettent à nouveau en évidence l'existence d'une instabilité due à la différence de contrainte normale entre les deux fluides. Alors qu'à $kR \ll 1$, les effets de la stratification visqueuse étaient du même ordre que ceux de la stratification élastique, dans le cas $kR \gg 1$ les effets de la stratification élastique dominent. Comme à $kR \ll 1$, la stabilité de l'écoulement dépend de la différence de Wi entre les deux fluides, de m et de $\tilde{r}_{int}$. La tension de surface a un effet stabilisant. Pour $Wi \to 0$, les auteurs donnent une expression analytique du taux de croissance σ :

$$\sigma = \frac{4(1-m)\cdot m}{(1+m)^2 \cdot \left(\frac{1}{\tilde{r}_{int}^2+m-1}\right)^2} \cdot (m \cdot Wi_{int} - Wi_{ext}) \tag{II.22}$$

Le co-écoulement est instable lorsque $\sigma > 0$. La stabilité dépend donc uniquement de la différence :

$$m \cdot Wi_{int} - Wi_{ext} \tag{II.23}$$

En particulier si le cœur est newtonien, c.-à-d. $Wi_{int} = 0$, l'écoulement est toujours instable quelle que soit la position de l'interface. Pour un fluide de cœur moins visqueux que le fluide de coque ($m > 1$), l'écoulement sera instable pour $m \cdot Wi_{int} - Wi_{ext} < 0$.

La même année, Hinch et al. [75], suite à l'article de Chen [33], reprennent le même système sans faire d'hypothèse concernant la rhéologie des fluides utilisés : les auteurs introduisent seulement une différence de contraintes normales au niveau de l'interface. Ils retrouvent les mêmes résultats que K. Chen concernant les perturbations axisymétriques à $kR \ll 1$. Les auteurs poursuivent ensuite l'étude aux perturbations asymétriques à $kR \ll 1$ pour des fluides de même viscosité ($m = 1$). Ils montrent que lorsque le cœur est moins

10. Un fluide dont les propriétés rhéologiques sont décrites par le modèle de de Maxwell convecté possède une viscosité constante et un temps de relaxation τ à l'origine de contraintes normales sous cisaillement : $N_1 = 2\eta \cdot \tau \cdot \dot{\gamma}^2$, avec N_1 la première contrainte normale et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement [115].

élastique que la coque, les perturbations asymétriques sont toujours instables (quelle que soit la position de l'interface) et que leur taux de croissance est supérieur à celui des perturbations axisymétriques de grandes longueurs d'onde. Dans les deux cas, le taux de croissance atteint un maximum pour une certaine position de l'interface. L'étude est toujours faite à faible nombre de Reynolds.

En 2011, Bonhomme [16] (voir aussi l'article publié [17]) réalise pour la première fois l'étude expérimentale de cette instabilité élastique entre deux fluides miscibles s'écoulant concentriquement au sein d'un conduit cylindrique. Le fluide de cœur est de l'eau alors que le fluide de coque est une solution de poly(vinylalcool). Aux concentrations utilisées et aux taux de cisaillements qui seront appliqués, la viscosité de la coque peut être considérée comme constante. Le fluide de coque possède néanmoins des propriétés viscoélastiques : son temps de relaxation varie entre 10 et 100 ms selon la concentration. Le fluide est décrit par un modèle de Maxwell convecté. Le diamètre interne de l'injecteur est de $800\ \mu m$ et $m_{max} = 650$. Sous certaines conditions de débits (et donc de Re et de position de l'interface) O. Bonhomme parvient à observer une instabilité d'origine élastique représentée sur la figure II.11. Dans le cas du motif convecté, il existe une certaine distance notée L_s sur laquelle l'écoulement paraît stable, avant que n'apparaisse le motif d'instabilité ondulé comme on peut le constater sur la figure II.11.

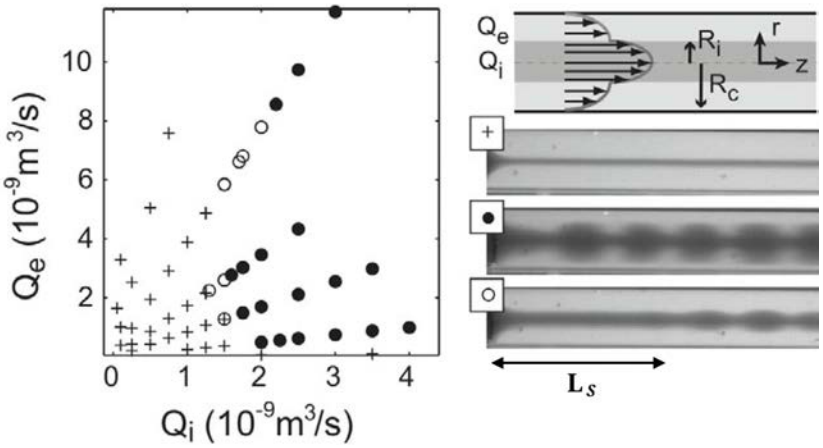


FIGURE II.11 – Figure adaptée de Bonhomme [16]. Diagramme d'état obtenu en fonction des débits de cœur et de coque. Le fluide de coque possède une viscosité de 0,1 Pa.s et un temps de relaxation de l'ordre de 10 ms. (+) : écoulement stable, deux motifs sont observés quand l'écoulement est instable : (●) : motif ondulé et (○) : motif ondulé advecté.

Comme la viscosité des fluides est ici constante, la position de l'interface ne dépend que du rapport des débits r_q et non du débit total. O. Bonhomme observe qu'à r_q fixé et donc à position de l'interface fixe, quand le débit total augmente le système passe d'un état stable, à un état instable convecté, puis L_s diminue jusqu'à ce que l'instabilité apparaisse dès la sortie de l'injecteur.

Pour s'assurer que l'instabilité observée est d'origine élastique et non visqueuse (étant donné que les deux solutions présentent aussi une différence de viscosité), O. Bonhomme réalise la même expérience en remplaçant le fluide de coque par une solution de glycérol de même viscosité (0,1 Pa.s). Aux mêmes débits que ceux balayés précédemment, elle n'observe aucune instabilité, ce qui valide l'origine élastique de l'instabilité observée.

Les longueurs d'onde des motifs observés sont proches du rayon du conduit ($\sim 400\ \mu m$). O. Bonhomme utilise ainsi l'approximation ondes courtes et $Wi \to 0$ de Chen and Joseph

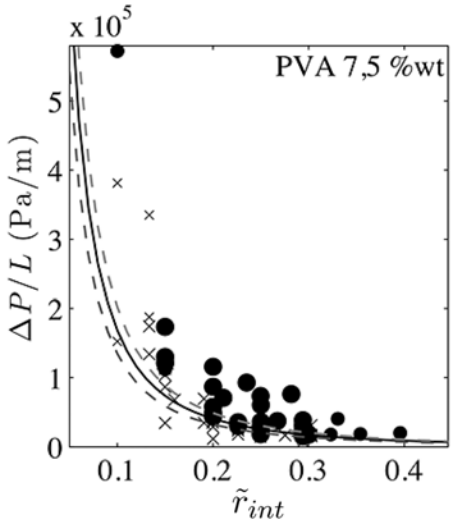


FIGURE II.12 – Figure issue de Bonhomme [16]. Diagramme d'état en fonction des variables $\tilde{r}_{int}$ et $\frac{\partial p}{\partial z}$. Le fluide de coque possède une viscosité de 0,65 Pa.s et un temps de relaxation de l'ordre de 100 ms. (×) : écoulement stable, (●) : écoulement instable. $L_c = 10R$. Les courbes correspondent au critère de stabilité pour différents τ : de bas en haut 140 ms, 120 ms et 100 ms.

[34] pour déterminer la relation de dispersion de l'instabilité (cf. équation (II.22)). L'expression obtenue ne fait alors plus qu'intervenir les variables : m, τ, η_{ext}, R (qui sont constantes pour une solution donnée) et surtout $\tilde{r}_{int}$ et $\frac{\partial p}{\partial z}$. ($\tilde{r}_{int}$,$\frac{\partial p}{\partial z}$) est ainsi un nouveau jeu de variables qui permet de décrire l'instabilité : le système sera instable pour des grandes valeurs de $\tilde{r}_{int}$ et $\frac{\partial p}{\partial z}$ suffisamment élevées.

Afin de décrire la transition entre le régime stable et instable en prenant en compte la nature convective de l'instabilité, O. Bonhomme développe un critère simple de stabilité. Supposons que l'instabilité apparaisse (au niveau de l'interface) à une distance L de l'injecteur. Le temps typique de croissance de l'instabilité est en outre $T_i = \frac{1}{\omega_i}$ avec ω_i le taux de croissance temporel de l'instabilité. Pendant ce temps, une particule de fluide à l'interface est convectée à la vitesse $v_z(\tilde{r}_{int})$. On a donc $L = \frac{v_z(\tilde{r}_{int})}{\omega_i}$. Expérimentalement on peut ainsi fixer une longueur critique notée L_c : si aucune instabilité n'est observée à l'interface du co-écoulement avant cette longueur L_c, alors le co-écoulement est considéré comme stable. Le critère de stabilité devient ainsi : $\frac{v_z(\tilde{r}_{int})}{\omega_i} > L_c$ et l'écoulement est stable, alors que $\frac{v_z(\tilde{r}_{int})}{\omega_i} < L_c$ est l'écoulement est instable. En utilisant l'équation (II.22), Bonhomme et al. [17] définissent de cette façon la frontière entre les domaines stables et instables du co-écoulement :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{critique} = \frac{\eta_0}{L_c \tau} \frac{1-\tilde{r}_{int}^2}{\tilde{r}_{int}^2} \frac{(1+m)^2}{m(m-1)} \tag{II.24}$$

Ce critère de stabilité ne dépend que de $\tilde{r}_{int}$ et $\frac{\partial p}{\partial z}$.

Un exemple d'utilisation de ce critère par O. Bonhomme est reporté en figure II.12. Notons que le temps de relaxation de la solution intervient dans l'expression du taux de croissance et donc du critère de stabilité. O. Bonhomme propose ainsi l'ajustement du critère de stabilité sur les points expérimentaux, en prenant τ comme inconnue, comme un nouveau moyen de mesurer ce temps de relaxation.

Il est important de remarquer que malgré un choix arbitraire de la valeur de L_c, le résultat obtenu ne dépendra pas de cette longueur : L_c intervenant dans le critère de

stabilité, celui-ci permet de bien discriminer les régimes stables et instables quelle que soit sa valeur et elle n'influe pas sur la valeur obtenue pour τ.

II.3 Dispositif expérimental utilisé et protocole suivi

Dans cette partie, nous allons à notre tour réaliser une étude expérimentale de la stabilité d'un co-écoulement en géométrie cylindrique de fluides miscibles. Les fluides étudiés seront tout d'abord newtoniens, puis nous utiliserons des fluides non newtoniens au comportement rhéofludifiant pour le fluide de coque. Nous comparerons les résultats obtenus avec ceux — théoriques et expérimentaux — de la littérature.

Vis à vis du dispositif global de production des capsules, cette étude nous permettra, comme nous le verrons par la suite, de mimer et de mieux comprendre les co-écoulements ayant lieu au sein de nos injecteurs.

II.3.1 Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé doit permettre le co-écoulement de deux fluides au sein d'un conduit cylindrique, tout en assurant un bon centrage des deux fluides en son sein et en permettant une observation de l'écoulement.

Nous avons opté pour un système composé de capillaires en verre collés sur une lame de verre ([145]). Le centrage est assuré par l'alternance de capillaires ronds et de capillaires carrés. Le dispositif est représenté figure II.13. Le capillaire rond permettant l'injection du fluide de cœur à été étiré (à l'aide d'une étireuse à capillaire) puis poncé afin de permettre la mise en contact des deux fluides à l'intérieur du second capillaire rond. C'est au niveau de ce dernier capillaire que s'effectue l'observation du co-écoulement.

Les capillaires ronds ont un diamètre extérieur de $1\ mm$ et un diamètre intérieur de $780\ \mu m$. Les capillaires carrés ont pour longueur de côté $1\ mm$ à l'intérieur et $1,4\ mm$ à l'extérieur. L'extrémité du capillaire étiré et poncé possède un diamètre d'environ $400\ \mu m$. Tous les capillaires sont en borosilicate.

Outre son intérêt pour le centrage des capillaires, l'utilisation d'un capillaire carré permet de corriger la distorsion optique due à la courbure du capillaire rond. Pour parvenir à corriger totalement cette distorsion, du glycérol est injecté entre les deux capillaires, puis la voie est bouchée. Le glycérol possède en effet le même indice optique que le verre borosilicate des capillaires [11].

Des aiguilles collées (cf. II.13(a)) permettent de raccorder des tubes au dispositif. L'injection des fluides est ensuite assurée par des pousses seringues (Harvard Apparatus PhD Ultra). Les co-écoulements sont donc réalisés à débits contrôlés.

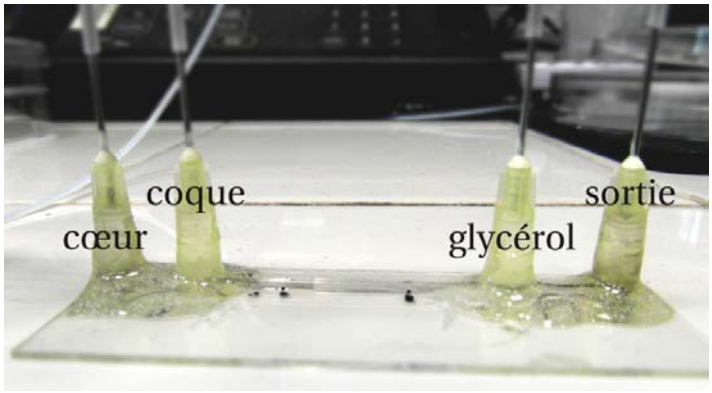
Nous réaliserons généralement des mesures à débit total fixé en faisant varier r_q afin d'observer la dépendance de la stabilité de l'écoulement en fonction de la position de l'interface à Re constant. Les différents débits totaux qui seront alors balayés sont : $10\ mL.h^{-1}$, $50\ mL.h^{-1}$, $100\ mL.h^{-1}$ et $140\ mL.h^{-1}$.

L'observation se fait sous microscope en lumière blanche et à l'aide d'une caméra rapide (Photron FastCam 1024PCI). Le dispositif est placé horizontalement.

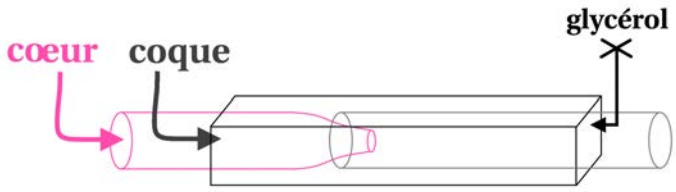
Le co-écoulement peut être visualisé sur une longueur totale de $2\ cm$.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure II.13(c) le centrage de notre système n'est malheureusement pas parfait. Ceci peut être dû aux erreurs sur les dimensions des capillaires, mais sans doute aussi à l'élongation que nous avons effectuée sur le capillaire.

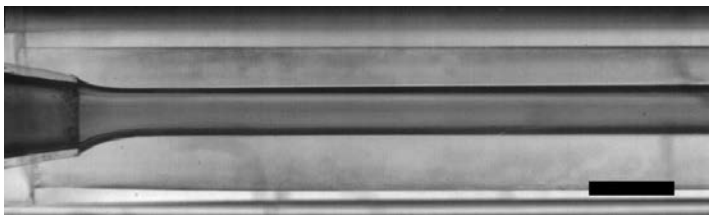
11. $n = 1,474$ d'après les deux fournisseurs : Vitrocom pour les capillaires et Sigma-Aldrich pour le glycérol



(a)



(b)



(c)

FIGURE II.13 – Dispositif expérimental utilisé pour visualiser le co-écoulement entre fluides miscibles en géométrie cylindrique. **(a)** Photo du dispositif. Celui-ci est collé sur une lame de verre. Des tubes sont raccordés à des aiguilles collées aux extrémités des capillaires afin d'assurer l'injection des liquides. Du glycérol est injecté dans la troisième voie afin d'assurer la continuité des indices optiques. Cette voie peut ensuite être fermée. **(b)** Schéma du dispositif. L'alternance de capillaires ronds et carrés permet un centrage du système. Le capillaire assurant l'injection du cœur a été étiré et poncé afin d'assurer la mise en contact des deux fluides directement dans le second capillaire rond. **(c)** Image sous microscope du dispositif après injection des deux liquides. Comme on peut le constater, il existe malheureusement un décentrage de l'ordre de 10%/. La barre d'échelle a une longueur de $500\mu m$.

La différence d'indice optique entre les différents fluides utilisés étant faible, il est nécessaire d'en colorer un des deux afin de visualiser l'interface. Nous avons choisi de colorer le fluide de cœur à l'aide d'une solution de nanotubes de carbones. Cette solution est préparée en dispersant aux ultrasons pendant plusieurs heures 1g de nanotubes de carbone et 1g de brij 78 (un tensioactif non ionique qui va stabiliser les nanotubes en solution) dans 98g d'eau mQ. La solution obtenue est ensuite centrifugée et seul le surnageant est conservé. Une très faible quantité suffit pour colorer suffisamment le fluide de cœur : les nanotubes de carbones sont utilisés dans des concentrations variant de $1,8.10^{-2}$ $\%m$ à

$2,7.10^{-2}$ $\%m$.

II.3.2 Propriétés des fluides utilisés

Nous allons maintenant présenter les propriétés des fluides que nous allons utiliser tout au long de cette thèse.

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau mQ et mises sous agitation au moins une nuit. Elles sont systématiquement filtrées à $5\ \mu m$ avant utilisation. Quand elles ne sont pas utilisées dans la journée, elles sont conservées à 4° afin de ralentir le développement de microorganismes (les polymères que nous utilisons sont dans leur grande majorité biodégradables). Au delà de quelques semaines, elles ne sont plus conservées. Passée cette durée nous commençons en effet à observer le développement de microorganismes ou des modifications de leurs propriétés rhéologiques — typiquement nous mesurons une diminution de la viscosité.

Les propriétés rhéologiques des solutions sont mesurées avec un rhéomètre Anton Paar MCR501 en géométrie de Couette C-DG26.7/T200/SS (diamètre du cylindre interne : 23,820 mm ; diamètre du cylindre externe : 27,594 mm) au laboratoire MMC de l'ESPCI ParisTech, ou avec un rhéomètre TA Instrument ARES LS1 en géométrie cône-plan (diamètre : $50\ mm$, gap : $45\ \mu m$, angle : $0,04\ rad$) au laboratoire SIMM à l'ESPCI ParisTech. Les deux rhéomètres sont régulés en température. Nous effectuons trois types de mesure :

— des mesures en écoulement permanent qui nous permettent d'obtenir la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Après un cisaillement à $200\ s^{-1}$ qui nous permet de préparer toutes les solutions dans le même état initial, une rampe logarithmique décroissante puis croissante en taux de cisaillement est appliquée. L'état stationnaire est atteint avant chaque variation du taux de cisaillement (avec le premier rhéomètre) ou une moyenne est effectuée sur plusieurs mesures au même taux de cisaillement (avec le second rhéomètre),

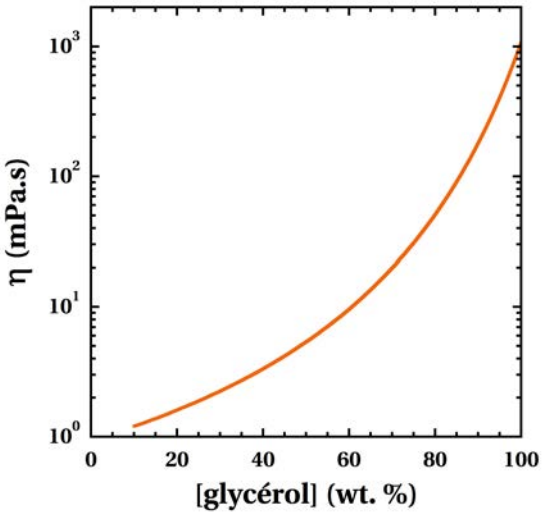
— des mesures en cisaillement oscillant avec balayage en déformation qui nous permettent de mesurer les modules élastique (G') et visqueux (G") de nos solutions en fonction de la déformation γ. Nous imposons une rampe logarithmique croissante en déformation. La déformation est périodique en temps avec une fréquence angulaire ω constante fixée à $1\ rad.s^{-1}$,

— et des mesures en oscillation avec balayage en fréquence qui nous permettent d'obtenir les modules élastiques et visqueux des solutions en fonction de la fréquence angulaire. Nous imposons une rampe logarithmique décroissante en fréquence angulaire à déformation constante. Ces mesures sont effectuées dans le régime linéaire, c.-à-d. dans le régime où G' et G" ne dépendent pas de la déformation, en fixant la déformation à $1\ \%$. Les mesures en cisaillement avec balayage en déformation ont montré que toutes les solutions utilisées étaient en régime linéaire à cette déformation.

Les fluides newtoniens que nous utiliserons seront essentiellement de l'eau mQ et des solutions de glycérol.

Glycérol

Le glycérol utilisé est fourni par Sigma-Aldrich. Il est pur à plus de $99\ \%$. La masse volumique du glycérol est de $M_{glycerol} = 92,09\ g.mol^{-1}$ et sa densité est de $d_{glycerol} = 1,25$. Les solutions de glycérol sont réalisées avec de l'eau mQ.



[Glycérol] (%m)	$\eta\ (mPa.s)$
45	4,2
50	5,4
60	9,6
75	30,8
80	50,9
90	180
100	1080

FIGURE II.14 – Viscosité d'une solution de glycérol. Le solvant est de l'eau et la température est fixée à 23˚C. Résultats établis à partir de [35]. **(a)** En fonction de la concentration massique de la solution. **(b)** Valeurs de la viscosité pour certaines concentrations.

Les solutions de glycérol sont des fluides newtoniens : leur viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement. En revanche, elle dépend de façon compliquée de la température et de la concentration en glycérol. Cheng [35] a établi un modèle empirique permettant de la déterminer. Nous représentons figure II.14 son évolution en fonction de la concentration en glycérol d'après le modèle [35], à 23˚C. Au cours de nos expériences avec du glycérol, nous avons ainsi veillé à maintenir la température de la salle à 23 ± 1˚C.

Dans le tableau figure II.14, nous indiquons les viscosités des solutions de glycérol aux concentrations les plus couramment utilisées dans cette thèse, à 23˚C.

Alginate LF200FTS

L'alginate que nous utilisons est fournie par FMC Biopolymer avec la référence Protanal LF200FTS, dont le contre ion est du Na^+. Comme nous l'avons indiqué au chapitre I.2.1, il s'agit d'un polymère naturel (à opposer ici à synthétique) extrait d'algues brunes. Pour cette raison, ses propriétés dépendent fortement du lieu et de l'année d'extraction et par conséquent du lot utilisé.

Afin de déterminer certaines des propriétés du lot utilisé, Leslie Rolland a effectué au cours de sa thèse [126] des mesures de diffusion statique de la lumière à différents angles et différentes concentrations. Le traitement de ces mesures nous a permis de déterminer :

— la masse molaire moyenne : $M_w = 150.10^3\ g.mol^{-1}$,

— le rayon de giration moyen : $R_g = 90\ nm$,

— la concentration de recouvrement notée c^* : $c^* = 77\ g.m^{-3} \sim 7,7.10^{-3}\ \%m$.

Il est à noter que toutes ces grandeurs sont des grandeurs moyennes : le polymère est distribué en taille.

La concentration de recouvrement c^* représente la concentration à partir de laquelle les pelotes de polymère commencent à interagir entre elles. De la dimension d'une concentration massique, elle est définie de la façon suivante (Rubinstein and Colby [127]) :

$$c^* \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot R_g^3 \cdot \mathcal{N}_A}{M_w} \sim 1 \tag{II.25}$$

avec M_w la masse molaire, R_g le rayon de giration et $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro. Elle représente donc la concentration à partir de laquelle tout le volume de la solution est peuplé de pelotes en contacts. Pour $c < c^*$ les pelotes sont éloignées les unes des autres et interagissent très peu, voire n'interagissent pas entre elles. On qualifie alors la solution de *diluée* et ses propriétés se rapprochent de celle du solvant. En revanche pour $c > c^*$, les pelotes commencent à s'enchevêtrer et leurs interactions sont importantes. Bien que la majorité du volume de la solution soit toujours occupée par le solvant (à c^* la fraction volumique de polymère demeure en général très faible), une part importante des propriétés de la solution est alors régie par le polymère. C'est le cas en particulier de ses propriétés rhéologiques. On qualifie alors la solution de *semi-diluée*. c^* représente la frontière entre ces deux régimes.

En ce qui nous concerne, les solutions d'alginate seront en régime *concentré* : les concentrations utilisées seront toujours très supérieures à c^* ($c \sim 2\ \%m$) et les propriétés rhéologiques de nos solutions seront donc totalement définies par l'alginate.

La plupart de notre étude sera réalisée avec des solutions concentrées à 1,7%m en alginate. Nous avons donc effectué des mesures rhéologiques pour cette solution avec le rhéomètre Anton Paar en géométrie de Couette.

Sur la figure II.15(a) on peut voir la viscosité de cette solution en fonction du taux de cisaillement. Comme on peut le constater, la solution présente un comportement rhéofluidifiant avec un plateau newtonien à faible taux de cisaillement et une viscosité qui décroit ensuite. La courbe a été ajustée avec le modèle de Carreau-Yasuda (cf. équation (II.18)) donnant une viscosité à cisaillement nul de $\eta_0 = 1,82\ Pa.s$. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la viscosité dans le domaine non newtonien peut être modélisée par une loi de puissance découlant de ce modéle. On pourra en trouver l'équation dans la légende de la figure II.15(a).

Le taux de cisaillement critique, $\dot{\gamma}_c$, associé au début du régime rhéofluidifiant peut être utilisé pour déterminer le temps de relaxation, τ, de la solution : $\tau = \frac{1}{\dot{\gamma}_c}$. Pour une solution d'alginate LF200FTS concentrée à 1,7 %m, on trouve ainsi : $\tau \sim 22\ ms$.

Sur la figure II.15(b) on peut voir la mesure des modules élastiques (G') et visqueux (G") en fonction de la pulsation, pour cette même solution. Comme on peux le constater, le module visqueux est toujours supérieur au module élastique sur toute la gamme de fréquence explorée. Ceci signifie que notre solution a essentiellement un caractère visqueux. Nous n'avons en outre pas réussi à observer le croisement entre G' et G" : cette courbe ne nous permet donc pas de déterminer le temps de relaxation de notre solution [12].

Toutefois si l'on mesure la contrainte normale imposée par la solution sur la géométrie du rhéomètre en fonction du taux de cisaillement nous obtenons la courbe présentée figure II.16. On constate que cette contrainte est non nulle et qu'elle croît avec le taux de cisaillement. Même si l'élasticité de la solution est faible elle peut donc donner lieu à une contrainte normale pour des taux de cisaillement suffisamment élevés (supérieur à une dizaine de s^{-1}). Notre solution a donc bien un comportement *viscoélastique*.

Dans tout la suite de cette thèse, l'alginate utilisée sera toujours de la Protanal LF200FTS. Par commodité d'écriture, nous dirons alors simplement *alginate*.

Oxyde de polyéthylène (PEO)

Nous utiliserons aussi des solutions d'oxyde de polyéthylène (que nous abrègerons par *PEO* pour PolyEthylen Oxide) fourni par Sigma Aldrich avec une masse molaire de

12. Nous pouvons seulement conclure que $\tau < 63\ ms$, ce qui est en accord avec la valeur déterminée à partir de $\dot{\gamma}_c$.

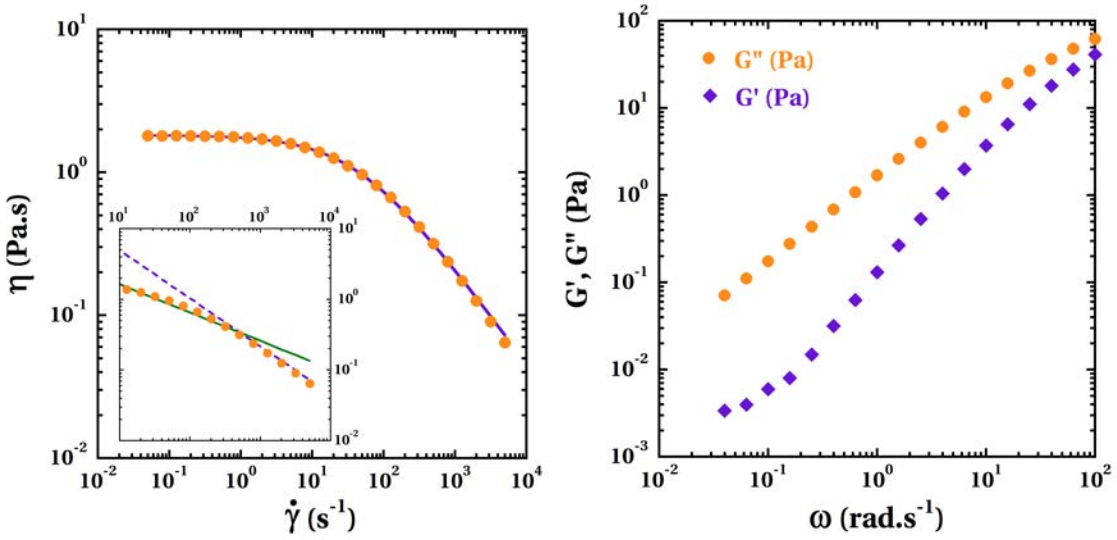


FIGURE II.15 – Rhéologie d'une solution d'alginate LF200FTS à 1,7 %m. La mesure a été réalisée à 20°C. **(a)** Courbe d'écoulement. (●) : mesures expérimentales ; (—) : courbe d'ajustement réalisée avec le modèle de Carreau-Yasuda (cf. (II.18)) : $\eta_0 = 1,82\ Pa.s$, $\dot{\gamma}_c = 44\ s^{-1}$, $a = 0,8$ et $n = 0,32$; $\chi^2 = 1,4.10^{-3}$. Dans l'encart : zoom sur la partie non newtonienne de la courbe d'écoulement. (- -) : ajustement avec la loi de puissance découlant du modèle de Carreau-Yasuda : $\eta = 1,82\left(\frac{\dot{\gamma}}{44}\right)^{-0.85}$ (cf. (II.19)). (—) : autre loi de puissance : $\eta = 1,82\left(\frac{\dot{\gamma}}{7,7}\right)^{-0.40}$; $\chi^2 = 6,7.10^{-2}$ permettant de modéliser avec plus de précision la viscosité aux taux de cisaillement typiques de notre système (entre 10 et quelques centaines de s^{-1}). À 23°C la viscosité de la solution diminue légèrement, mais les paramètres de l'ajustement par le modèle de Carreau-Yasuda changent peu : $\eta_0 = 1,54\ Pa.s$, $\dot{\gamma}_c = 45\ s^{-1}$, $a = 0,83$ et $n = 0,36$; $\chi^2 = 3,2.10^{-4}$. **(b)** Modules élastique (G') et visqueux (G") en fonction de la pulsation. Déformation de 1 %.

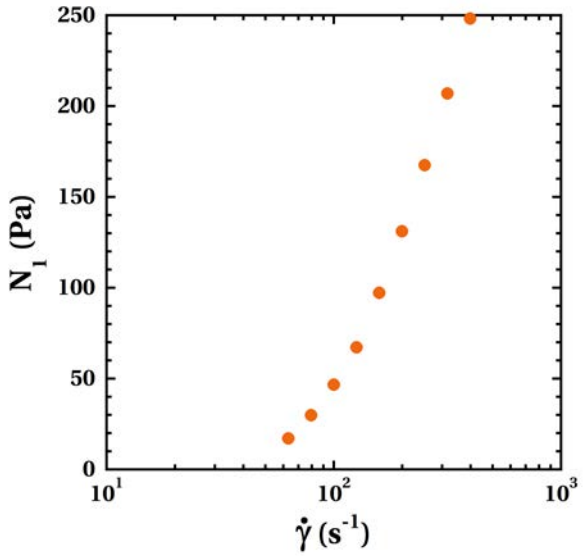


FIGURE II.16 – Contrainte normale exercée par la solution d'alginate (LF200FTS à 1,7 %m) sur la géométrie du rhéomètre en fonction du taux de cisaillement.

$M_w = 2.10^6\ g.mol^{-1}$. La courbe d'écoulement d'une solution de PEO à $1,5\ \%m$ est présentée figure II.17(a). Elle a été réalisée sur le rhéomètre TA Instruments en géométrie cône-plan. La solution présente un caractère rhéofluidifiant et nous avons ajuster la courbe à l'aide d'un modèle de Carreau-Yasuda donnant une viscosité à cisaillement nul de $\eta_0 = 0,75\ Pa.s$. Comme pour l'alginate nous avons ajusté la viscosité dans le domaine rhéofluidifiant par une loi de puissance.

La détermination du temps de relaxation de la solution de PEO à 1,5 %m à partir de $\dot{\gamma}_c$ donne : $\tau \sim 70\ ms$. Cette solution présente donc un caractère élastique plus prononcé que la solution d'alginate à 1,69 %m.

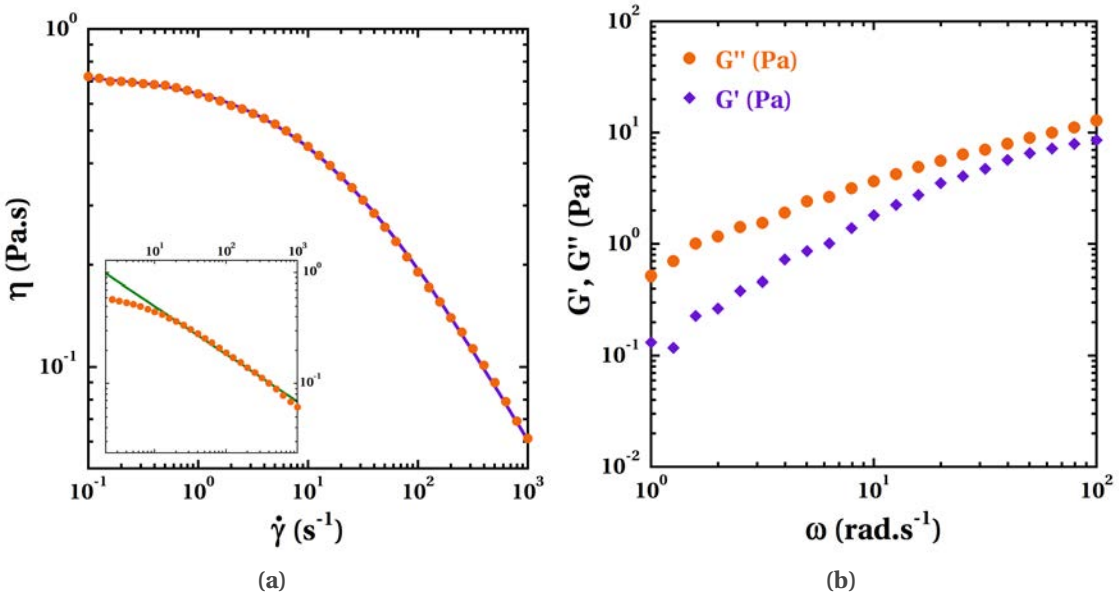


FIGURE II.17 – Rhéologie d'une solution de PEO 2.10^6 Da à 1,5 %m à 20°C. **(a)** Courbe d'écoulement. (●) : mesures expérimentales ; (—) : courbe d'ajustement réalisée avec le modèle de Carreau-Yasuda (cf. (II.18)) : $\eta_0 = 0,74\ Pa.s$, $\dot{\gamma}_c$= $14\ s^{-1}$, $a = 0,67$ et $n = 0,43$; $\chi^2 = 4,0.10^{-4}$. Dans l'encart : zoom sur la partie non newtonienne de la courbe d'écoulement. (—) : ajustement en loi de puissance effectué dans le régime rhéofluidifiant : $\eta = 0.74\left(\frac{\dot{\gamma}}{4}\right)^{-0.43}$, $\chi^2 = 4,0.10^{-2}$ pour $10^3\ s^{-1} > \dot{\gamma} > 10\ s^{-1}$. **(b)** Modules élastique (G') et visqueux (G") en fonction de la pulsation. Déformation de 1 %. *Ces mesures ont été effectuées par Mathieu de la Motte Saint Pierre.*

Sur la figure II.17(b) on peut voir les modules élastiques et visqueux en fonction de la pulsation. La mesure a été réalisée sur le même rhéomètre à $1\ \%$ de déformation, après avoir vérifié que nous étions bien en régime linéaire. On constate là encore que la solution présente un caractère essentiellement visqueux.

2-hydroxyethyl cellulose (HEC)

Enfin, le dernier polymère qui sera utilisé dans le cadre de cette thèse est le 2-hydroxyethyl cellulose (qui sera par la suite abrégé en *HEC*) avec une masse molaire de $M_w = 1,3.10^6\ g.mol^{-1}$ fourni par Sigma Aldrich.

La courbe d'écoulement d'une solution à 0,5 %m réalisée avec le rhéomètre Anton Paar en géométrie de Couette est présentée figure II.18. On peut à nouveau constater que la solution présente un comportement rhéofluidifiant. L'ajustement avec le modèle de Carreau-Yasuda donne une viscosité à cisaillement nul de $\eta_0 = 50\ mPa.s$. On constate

de plus que cette solution présente un plateau newtonien pour des valeurs de taux de cisaillement plus élevées que les solutions précédentes d'alginate ou de PEO : $\dot{\gamma}_c = 127\ s^{-1}$.

La détermination du temps de relaxation d'un solution de HEC à 0,5 %m donne : $\tau \sim 8\ ms$.

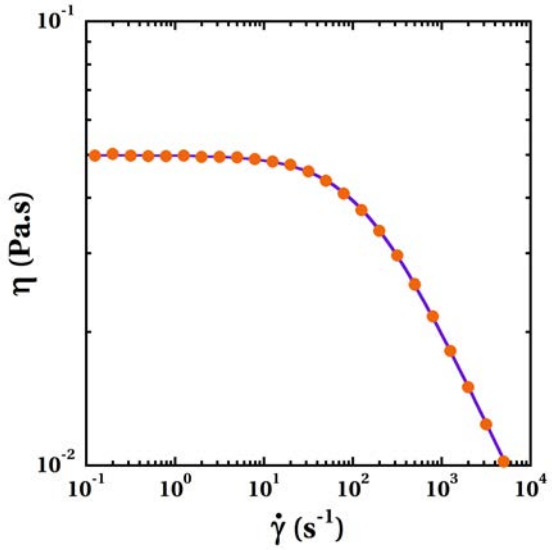


FIGURE II.18 – Courbe d'écoulement d'une solution d'hydroxyethyl cellulose $1,3.10^6\ g.mol^{-1}$ à 0,5 %m. (●) : mesures expérimentales ; (—) : courbe d'ajustement réalisée avec le modèle de Carreau-Yasuda (cf. (II.18)). Les paramètres de cet ajustement sont : $\eta_0 = 50\ mPa.s$, $\dot{\gamma}_c = 127\ s^{-1}$, $a = 1.05$ et $n = 0,57$; $\chi^2 = 4.4.10^{-7}$. Les mesures ont été réalisées à 20°C.

La mesure du module élastique et du module visqueux de la solution, à une déformation de 1 %, en balayage de fréquence confirme que la solution présente essentiellement un caractère visqueux : le module élastique est inférieur d'environ un ordre de grandeur au module visqueux sur toute la plage de fréquences balayées (de 10^{-2} à $10^2\ rad.s^{-1}$).

Les solutions de HEC seront exclusivement utilisées comme fluides de cœur. Dans nos conditions expérimentales, les taux de cisaillement au sein du fluide de cœur seront généralement inférieures à $\dot{\gamma}_c$ de sorte que la solution de HEC pourra être considérée comme un fluide newtonien de viscosité $50\ mPa.s$.

II.3.3 Grandeurs caractéristiques

Nous définirons le nombre de Reynolds de la façon suivante selon qu'il est calculé à partir de la viscosité du fluide de cœur ou du fluide de coque :

$$Re_{int} = \frac{\rho_{int} \cdot \tilde{U} \cdot R}{\eta_{int}} \tag{II.26}$$

$$Re_{ext} = \frac{\rho_{ext} \cdot \tilde{U} \cdot R}{\eta_{ext}} \tag{II.27}$$

Avec $\tilde{U} = \frac{Q_{int}+Q_{ext}}{\pi R^2} = \frac{Q_{tot}}{\pi R^2}$ comme vitesse caractéristique, R le rayon interne du conduit, Q le débit des fluides, ρ leur masse volumique et η leur viscosité.

À noter que nous aurons toujours $\rho_{int} \sim \rho_{ext} \sim \rho_{eau}$ sauf quand nous utiliserons du glycérol.

Au vu des fluides utilisés, des débits qui seront imposés et des dimensions caractéristiques de notre dispositif expérimental, nous pouvons définir les gammes de Reynolds que nous aurons dans le cadre de cette thèse :

— $Re_{int} \in [1 - 10^2]$

— $Re_{ext} \in [10^{-3} - 5.10^{-2}]$

Comme nous en avons discuté précédemment, l'élasticité des solutions utilisées peut être quantifiée grâce au nombre de Weissenberg qui compare le temps de relaxation de la solution et le taux de cisaillement au sein de l'écoulement :

$$Wi = \dot{\gamma}\tau \tag{II.28}$$

En prenant pour $\dot{\gamma}$ les valeurs typiques du taux de cisaillement au centre de la couche de fluide de coque ($r = \frac{r_{int}+R}{2}$), nous obtenons :

$$Wi \in [0,2 - 70]$$

Enfin, comme nous l'avons indiqué dans la partie II.2, la diffusion peut avoir une contribution importante sur le comportement des écoulements. Nous pouvons évaluer son importance comparativement à la convection via le nombre de Peclet :

$$Pe = \frac{\tilde{U} \cdot R^2}{D \cdot L} \tag{II.29}$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'espèce considérée et L la longueur sur laquelle s'effectue le co-écoulement (avec notre dispositif, $L = 2\,cm$).

Le coefficient de diffusion du glycérol dans l'eau à 25°C vaut $1,06.10^{-9}\ m^2.s^{-1}$ [97]. Il est possible d'estimer celui d'une molécule d'alginate à partir de la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_H} \tag{II.30}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température et r_H le rayon hydrodynamique de la molécule considérée. En prenant le rayon de giration de l'alginate déterminé précédemment à la place de r_H, nous obtenons un coefficient de diffusion de l'alginate dans l'eau à 25°C de : $2,4.10^{-12}\ m^2.s^{-1}$.

En prenant $Q_{tot} = 10\ mL.h^{-1}$ (le débit total le plus faible qui sera utilisé), nous pouvons maintenant évaluer les valeurs minimales du nombre de Peclet en présence de glycérol ou d'alginate dans le fluide de coque :

$$Pe_{min}^{gly} \sim 40$$
$$Pe_{min}^{alg} \sim 1,8.10^4$$

Le nombre de Peclet associé au PEO que nous utilisons ($M_w = 2.10^6\ g.mol^{-1}$) est du même ordre de grandeur que celui de l'alginate, voire supérieur, au vu des masses molaires respectives.

Comparée à la convection, la diffusion restera donc toujours négligeable dans notre écoulement. Ce résultat indique en outre qu'il n'y a pas de mélange entre les fluides de cœur et de coque.

II.4 Coextrusion sous confinement

Grâce au dispositif expérimental décrit figure II.13 nous allons maintenant étudier la stabilité de co-écoulements sous confinement. Le dispositif d'encapsulation développé au cours de cette thèse nous conduit à utiliser des solutions d'alginate de viscosité élevée et de faible élasticité comme nous venons de le voir. Les débits nécessaires sont quant à eux de l'ordre de $100\ mL.h^{-1}$. Ces contraintes vont nous conduire à décrire des co-écoulements dans des conditions qui n'ont pas encore été étudiées expérimentalement : contraste de viscosités élevé ($m \in [180; 2000]$) et/ou débits élevés.

Avec notre dispositif, le co-écoulement peut être observé sur une longueur d'environ $2\ cm$. Il faut cependant fixer une longueur critique permettant de définir le caractère stable ou instable de l'écoulement. Nous choisissons : $L_c = 20R$. Un écoulement sera ainsi considéré comme stable si aucune perturbation de l'interface n'est observée avant L_c.

II.4.1 Eau - glycérol

En premier lieu, nous allons étudier la coextrusion d'eau ultrapure et d'une solution de glycérol à $90\ \%m$ ($\eta = 180\ mPa.s$ à 25˚C). L'eau se trouve dans le cœur alors que la solution de glycérol constitue le fluide de coque. Le rapport de viscosité entre les deux fluides vaut ainsi : $m = 180$ et les deux fluides sont newtoniens.

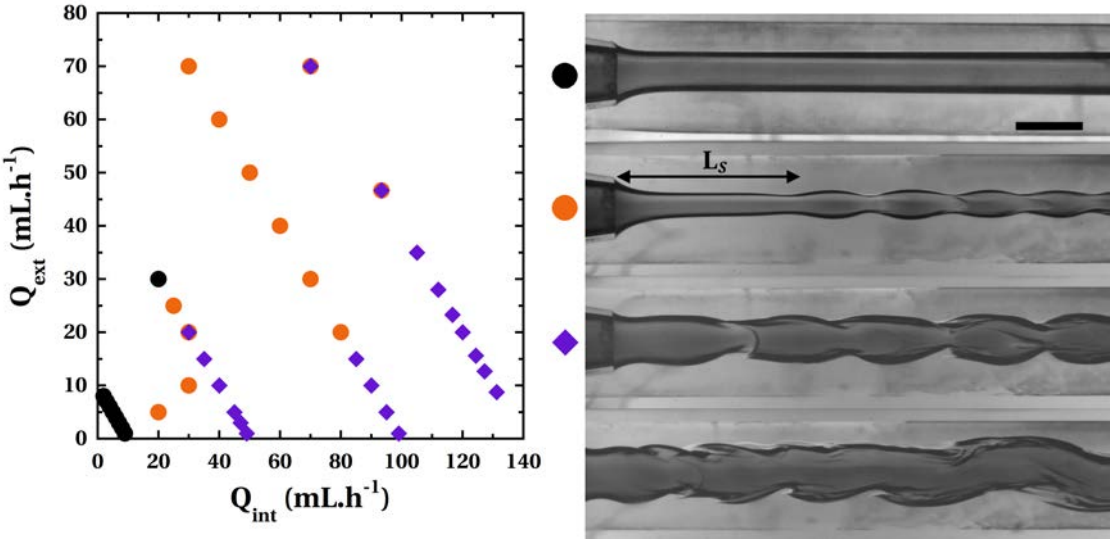
Les résultats des mesures effectuées à différents débits sont représentés en figure II.19. Comme prédit par Selvam et al. [132], une instabilité visqueuse apparaît pour des valeurs de Q_{tot} et donc de Re suffisamment élevées. Cependant, contrairement à leur prédiction théorique, les motifs d'instabilité que nous obtenons sont axisymétriques. Comme D'Olce [47] (cf. figure II.10), nous observons en effet deux motifs d'instabilité axisymétriques différents : un motif *perle* et un motif *champignon* que l'on peut voir figure II.19(b). Nous observons néanmoins parfois une évolution des motifs champignons en motifs hélicoïdaux comme cela est représenté figure II.19(b). Comme nous l'avons indiqué, cette évolution est aussi relevée par M. D'Olce.

Nous observons en outre une différence de nature importante entre les deux motifs : le motif perle est advecté alors que le motif champignon ne l'est jamais. Dans le premier cas, le jet parait stable sur une certaine longueur notée L_s avant que n'apparaisse l'instabilité (cf. figure II.19(b)). À débit total fixé, la longueur L_s diminue quand le débit du fluide de cœur augmente. Le motif champignon apparait lui systématiquement dès la mise en contact des deux fluides, faisant penser à une instabilité absolue.

Afin de comparer davantage nos résultats avec ceux de M. D'Olce, nous représentons comme elle le diagramme d'état obtenu dans le plan (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$). Les valeurs de $\tilde{r}_{int}$ ont été obtenues à partir de l'équation (II.11). Ceci a en particulier l'avantage de permettre de mieux visualiser l'évolution de la stabilité en fonction de ces deux grandeurs. On observe à Re fixé — et donc Q_{tot} fixé — que le système passe d'un état stable à un état instable quand $\tilde{r}_{int}$ augmente. On constate aussi, en accord avec les prédictions théoriques de Selvam et al. [132] (cf figure II.8(b)), qu'une augmentation de Re entraîne une diminution de la valeur de $\tilde{r}_{int}$ à partir de laquelle l'écoulement devient instable.

Nous observons ainsi globalement la même évolution que celle observée par M. D'Olce [13]. Les longueurs d'onde mesurées sont aussi du même ordre de grandeur que le rayon du

13. À une différence près : les motifs champignon qu'elle observait pouvaient être convectés alors qu'avec notre système ils ne le sont jamais. Les différences observées entre les observations de M. D'Olce et les nôtres peuvent sans doute s'expliquer par la différence de rapport de viscosité entre nos liquides : $m = 25$ dans les travaux de M. D'Olce alors que nous avons un rapport de viscosité bien plus élevé : $m = 180$.



(a) (b)

FIGURE II.19 – **(a)** Diagramme d'état obtenu pour une solution de glycérol à 90%m ($\eta = 180\,mPa.s$ à 25°C) dans la coque et de l'eau ultrapure colorée dans le cœur. (●) : écoulement stable. Les motifs d'instabilités observés sont les suivants : (●) : pour un motif de perles convectées ; (◆) pour un motif de champignons apparaissant dès la sortie de l'injecteur. **(b)** Détail des motifs observés dans l'écoulement. De haut en bas : jet stable, motif de perles, motif de champignons et enfin, transformation d'un motif de champignons en motif sinueux. Il s'agit de l'évolution observée à Re constant et $\tilde{r}_{int}$ croissant. La barre d'échelle a une longueur de 500 μm.

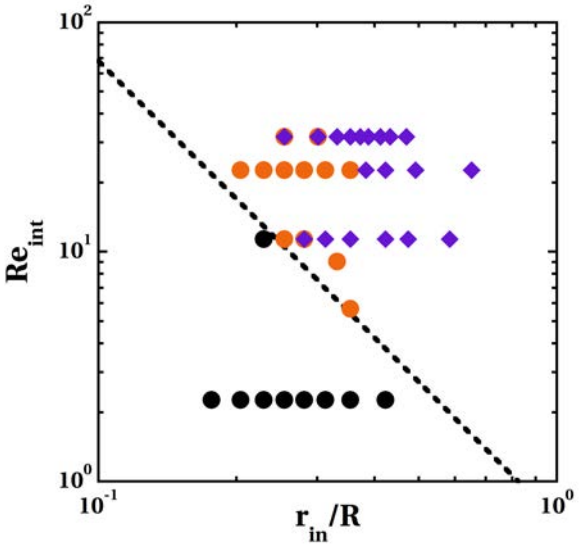


FIGURE II.20 – Diagramme d'état présenté en fonction du jeu de variables (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$). La droite en pointillés d'équation $Re = \frac{0,68}{\tilde{r}_{int}^2}$ permet de séparer les domaines stables et instables.

conduit. Comme M. D'Olce, nous observons en outre que les motifs se rapprochant d'une instabilité absolue (◆) se concentrent dans une zone de l'espace des variables (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$).

En nous inspirant de M. D'Olce qui parvenait à discriminer les deux motifs d'instabilité par une courbe d'équation $Re = \frac{Cste}{\tilde{r}_{int}^2}$, nous parvenons à discriminer les états stables des

états instables par la courbe d'équation $Re = \frac{0{,}68}{\tilde{r}_{int}^2}$, comme cela est visible sur la figure II.20.

Bonhomme [16] dans sa thèse, mais aussi dans l'article [17], justifie l'origine élastique de l'instabilité qu'elle observe en remplaçant son fluide de coque non newtonien par une solution de glycérol de viscosité équivalente ($\eta = 0,1\ Pa.s$ et $m = 100$). Elle n'observe alors aucune instabilité pour l'ensemble des débits balayés. Cette expérience servira aussi de justification à l'origine élastique de l'instabilité des co-écoulements qu'elle étudie avec des valeurs de m allant jusqu'à 650.

Nous observons pourtant une instabilité dans notre cas où $m = 180$. Ceci s'explique par la différence des débits imposés et par conséquent des variables Re et $\tilde{r}_{int}$ dans nos expériences respectives. Dans les expériences menées par O. Bonhomme $\tilde{r}_{int} \sim 0,2$ pour $Re_{max} \sim 12$ et $Re \sim 4$ pour $\tilde{r}_{int}^{max} \sim 0,4$. Dans ces conditions, notre co-écoulement est aussi stable. Il n'y a donc pas d'incohérence, nos expériences sont seulement réalisées à des débits plus importants.

II.4.2 Eau - PEO

Nous réalisons maintenant la co-extrusion d'eau ultrapure dans le cœur et d'une solution de PEO $2.10^6\ g.mol^{-1}$ à 1,5%m dans la coque. En prenant pour viscosité de la solution de PEO sa viscosité à cisaillement nul, le rapport des viscosités au sein de notre écoulement est : $m = 740$. Contrairement au cas précédent, le fluide de coque est un fluide non newtonien : nous avons vu qu'à cette concentration, la solution de PEO possède des propriétés rhéofluidifiantes et viscoélastiques (avec $\tau \sim 70\ ms$).

Le diagramme d'état obtenu est donné figure II.21. On constate que l'écoulement est toujours instable quels que soient les débits. Contrairement au cas avec le glycérol, les motifs d'instabilité sont exclusivement asymétriques. Deux motifs d'instabilité sont en effet observés et représentés figure II.21(b) : un motif hélicoïdal convecté (▲) et un motif absolu apparaissant dès la mise en contact des deux fluides (■). Ce dernier motif est d'abord axisymétrique puis devient vite hélicoïdal.

Afin de mieux observer l'évolution de ces motifs à Re constant, nous représentons figure II.22(a) le diagramme d'état obtenu en fonction des variables (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$) en utilisant les expressions établies en Annexe A. On observe qu'à Re constant, en augmentant $\tilde{r}_{int}$ l'instabilité passe d'un motif sinueux convecté à un motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides. Entre les deux, nous observons une diminution de L_s à mesure que $\tilde{r}_{int}$ augmente. Nous obtenons donc la même évolution que celle observée dans l'expérience réalisée avec une solution de glycérol et que celle observée par Bonhomme [16] et D'Olce [47].

Toutefois, comme nous l'avons déjà relevé, les motifs asymétriques observés ici sont très différents de ceux, axisymétriques, observés avec la coque de glycérol newtonienne. Nous pensons que cette différence est due à une origine élastique de l'instabilité observée ici. Comme prédit par Hinch et al. [75] et Chen and Joseph [34] notre système avec un cœur non élastique moins visqueux que la coque viscoélastique est en effet toujours instable et comme prédit par Hinch et al. [75] nous observons des motifs asymétriques. Ceci tend à confirmer l'origine élastique, et non visqueuse, de l'instabilité observée avec du PEO dans le fluide de coque.

Toutefois, les motifs que nous observons sont aussi différents de ceux observés par Bonhomme [16] — axisymétriques — alors que l'instabilité de son système est aussi d'origine élastique. Pourtant, en comparant la figure II.12 issue de [16] et notre figure II.22(b), pour lesquelles les rapports de viscosité entre les fluides sont du même ordre de grandeur, on

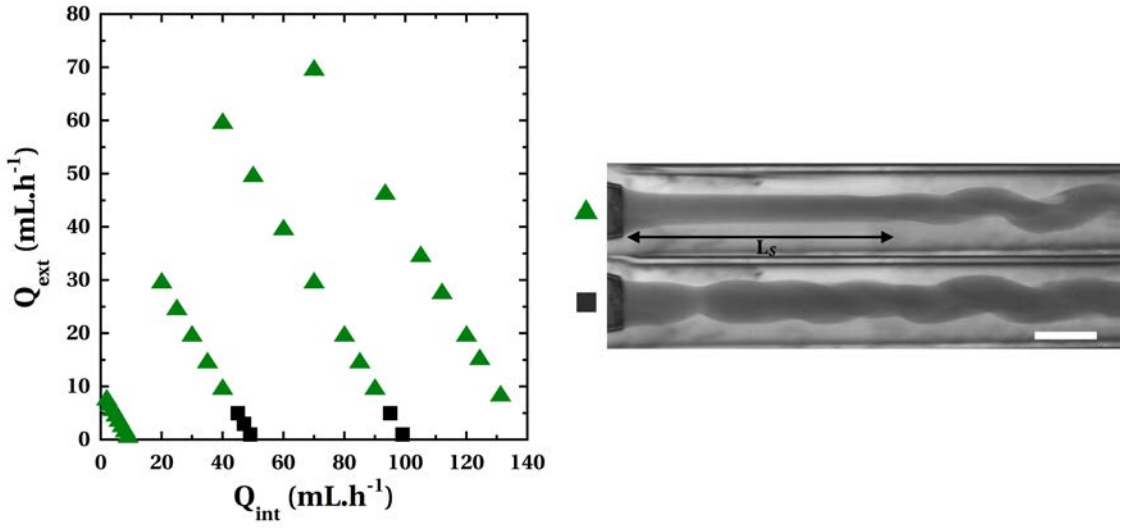


FIGURE II.21 – (a) Diagramme d'état obtenu pour une solution de PEO $2.10^6\ g.mol^{-1}$ à 1,5%m dans la coque et de l'eau ultrapure colorée dans le cœur. (▲) : motif hélicoïdal convecté ; (■) motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides. **(b)** Détail des motifs observés dans l'écoulement. De haut en bas : motif sinueux advecté, motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides. Il s'agit de l'évolution observée à Re constant et $\tilde{r}_{int}$ croissant. La barre d'échelle a une longueur de 500 μm.

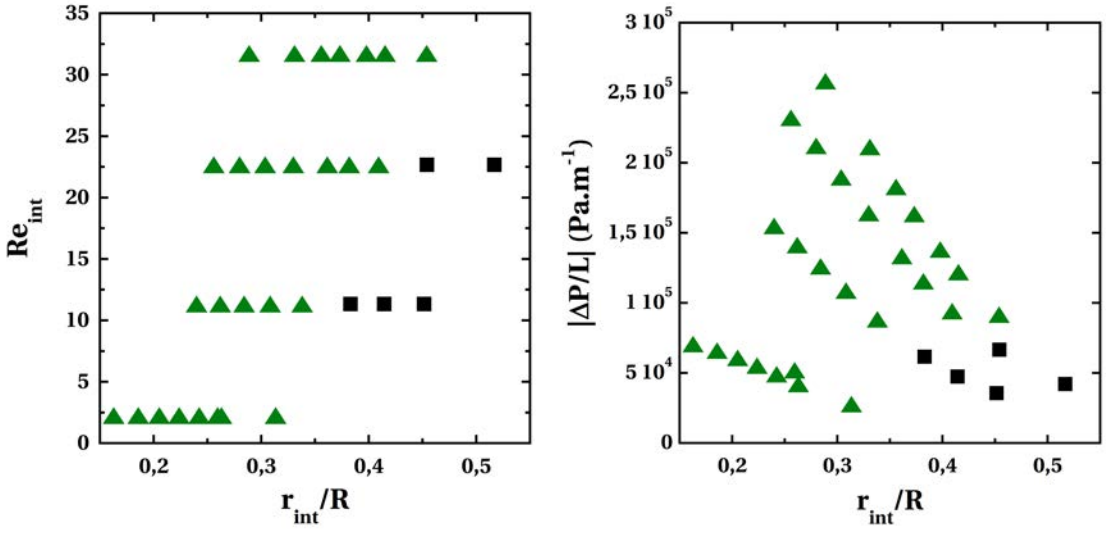


FIGURE II.22 – (a) Diagramme d'état présenté en fonction du jeu de variables (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$). **(b)** Diagramme d'état présenté en fonction du jeu de variables ($\frac{\partial p}{\partial z}$, $\tilde{r}_{int}$).

constate que les valeurs des gradients de pression et des positions d'interface balayées sont aussi du même ordre de grandeur. La différence de symétrie entre nos motifs pourrait cependant s'expliquer par l'écart entre les propriétés de nos deux fluides. Le fluide de coque utilisé par O. Bonhomme peut-être modélisé par un fluide de Maxwell convecté et possède donc une viscosité constante. Au contraire, la viscosité de notre fluide de coque varie beau-

coup avec le taux de cisaillement et son caractère rhéofluidifiant est très important comme nous l'avons vu en section II.3.2. Ce qui explique d'ailleurs que les gradients de pression imposés dans les expériences de O. Bonhomme soient du même ordre de grandeur que les nôtres alors que les débits qu'elle impose sont bien plus faibles.

Les expérience menées par Cao et al. [25] avec des fluides rhéofluidifiants semblent aller dans ce sens puisqu'ils observent aussi des motifs d'instabilité hélicoïdaux. Notre expérience tend cependant à remettre en cause l'absence d'effet élastique dans leurs observations. Comme nous l'avions indiqué en section II.2, ils rejettent la possibilité que l'élasticité puisse intervenir dans leur système car le nombre de Deborah de leur écoulement est très faible devant 1. Toutefois, comme nous l'avons vu dans cette même section, ce n'est pas seulement le nombre de Deborah qui intervient dans l'instabilité mais aussi le nombre de Weissenberg [14]. Il est difficile d'évaluer les taux de cisaillement dans leurs expériences, mais le temps de relaxation de leur solution est du même ordre que celui de nos solutions ($\sim 10\,ms$) et ils travaillent à des nombres de Reynolds entre 10 et 40. En outre, comme nous l'avons vu, ce n'est pas la valeur absolue de Wi qui intervient mais la différence $mWi_{int} - Wi_{ext}$ (cf. équation (II.23)).

II.4.3 Eau - Alginate

Nous réalisons enfin la co-extrusion d'eau ultrapure comme fluide de cœur et d'une solution d'alginate à 1,7 %m en fluide de coque. En prenant comme valeur de viscosité pour l'alginate sa viscosité au plateau newtonien, le rapport de viscosité de ce système vaut $m \sim 1500$. Comme avec le PEO nous sommes alors dans une configuration où la coque est viscoélastique. Le caractère élastique de la solution d'alginate est cependant moins prononcé que celui de la solution de PEO ($\tau \sim 22\,ms$).

Nous avons observé ce co-écoulement aux mêmes débits que dans les deux cas précédents et pour tous ces débits l'écoulement s'est révélé *stable*.

De faibles oscillations de l'interface faisant penser à un motif hélicoïdal convecté sont cependant apparues pour certains débits. Mais ces oscillations apparaissent à des distances supérieures à 40 fois le rayon du conduit — soit plus de 1,5 cm — alors que dans tous les cas précédents les instabilités relevées apparaissaient à moins de 20 fois le rayon du conduit. En outre, les amplitudes des instabilités observées étaient même à cette distance bien plus faibles que celles observées dans les cas précédents.

Nous pouvons toutefois nous demander pourquoi l'écoulement est stable alors que le rapport des viscosités est très élevé — ce qui tendrait à rendre l'écoulement encore plus instable que dans les deux cas précédents — et qu'une instabilité d'origine élastique est possible ($Wi_{int} = 0$). Nous pensons que cette stabilité s'explique par deux effets. Tout d'abord, le temps de relaxation de la solution d'alginate est trois fois plus faible que celui de la solution de PEO. Si nous utilisons l'expression du taux de croissance établie par Chen and Joseph [34] (cf. équation (II.22)) (même les motifs que nous observons sont asymétriques), le taux de croissance de l'instabilité en présence d'alginate est par conséquent trois fois plus faible que dans l'expérience réalisée avec du PEO. Enfin, Selvam et al. [132] ont montré (cf. figure II.9) que le taux de croissance de l'instabilité dépend non seulement du rapport des viscosités mais aussi du nombre de Reynolds. Les auteurs définissent celui-ci à partir du fluide de coque, c.-à-d. $Re = Re_{ext}$. En prenant η_0 pour la viscosité de la coque, le nombre de Reynolds a donc été diminué de près d'un facteur 35 comparé à l'expérience réalisée avec du glycérol et de près d'un facteur 2 comparé à l'expérience réalisée avec du PEO. Il est

14. Le premier compare le temps de relaxation du polymère à la durée de l'expérience alors que le second le compare au taux de cisaillement.

donc probable que le taux de croissance de l'instabilité soit plus faible que dans les deux cas précédent ce qui expliquerait à nouveau que l'instabilité ne soit observée que très loin de la mise en contact des fluides.

II.5 Effet du sel sur l'instabilité de cisaillement

La plupart des milieux de culture cellulaire contiennent des ions en concentrations variables (pour les milieux de culture habituellement utilisés pour la croissance des bactéries Escherichia coli par exemple, la concentration en NaCl peut aller de 9 à $170\ mM$). Lors d'un processus d'encapsulation en vue d'applications en biologie (cf. chapitre V) de tels milieux devront être utilisés comme fluides de cœur. L'alginate étant un polyélectrolyte, la présence de ces cations peut influencer sa rhéologie. Il est donc important d'étudier l'effet de l'ajout d'un sel sur la stabilité du co-écoulement.

II.5.1 Eau salée - alginate

Afin de mimer un milieu de culture cellulaire nous utilisons une solution de NaCl concentrée à $0,44\ \%m$ (soit environ $75\ mM$) ce qui correspond à la concentration dans un milieu de culture utilisé au laboratoire. Les milieux de culture sont principalement composés d'eau, d'ions, d'acides aminés et d'une source de carbone (du glucose par exemple) dans des concentrations telles que leur viscosité est proche de celle de l'eau.

Nous réalisons ainsi la co-extrusion d'une solution de NaCl à $0,44\ \%m$ dans le cœur et d'une solution d'alginate concentrée à $1,7\ \%m$ dans la coque. La situation est donc en tout point similaire à celle étudiée précédemment hormis la présence d'ions Na^+ et Cl^- dans le cœur.

Contrairement au cas sans NaCl l'écoulement est maintenant instable pour certaines valeurs de débits, comme on peut le voir dans le diagramme d'état représenté figure II.23 dans les deux jeux de variables (Q_{int},Q_{ext}) et (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$). Comme dans le cas du PEO, nous observons exclusivement des motifs asymétriques et ceux-ci sont de deux types : un motif hélicoïdal convecté et un motif instable apparaissant dès la sortie de l'injecteur. Dans ce dernier cas, le motif est d'abord axisymétrique puis devient vite hélicoïdal. Des images détaillées de ces motifs sont données figure II.24. Comme on peut le voir sur la figure II.23(b), la même évolution est aussi observée à Re constant quand $\tilde{r}_{int}$ augmente.

Nous avons effectué la même expérience :

— en plaçant le NaCl dans la solution d'alginate,

— en plaçant la solution de NaCl à la fois dans le cœur et dans la coque,

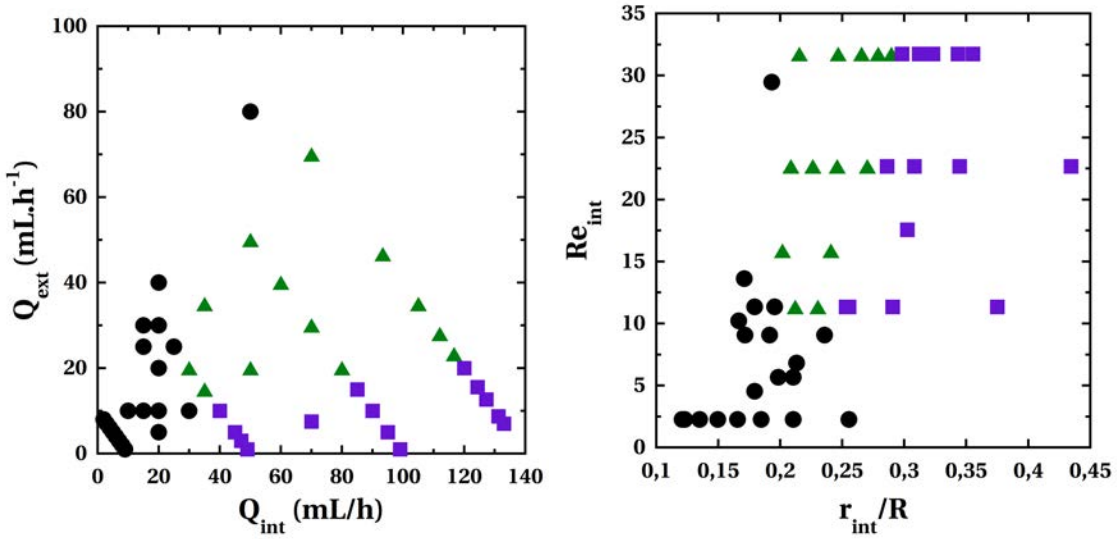
— en réduisant la concentration de NaCl dans le cœur à $7,5\ mM$,

— en utilisant du KCl à la place du NaCl dans le cœur, toujours à $75\ mM$.

À chaque fois les résultats obtenus sont similaires au diagramme obtenu figure II.23. On pourra trouver le détail de ces diagrammes pour chacune de ces situations en annexe B.

II.5.2 Comment comprendre l'effet du sel sur l'instabilité de cisaillement ?

Il s'agit maintenant de comprendre pourquoi l'ajout de NaCl modifie la stabilité du co-écoulement. Comme nous l'avons relevé, il ne faut pas oublier que l'alginate est un polyélectrolyte anionique et que sa rhéologie peut être modifiée par l'ajout d'un cation.



(a) (b)

FIGURE II.23 – Diagramme d'état obtenu pour la coextrusion d'une solution de NaCl à $0,44\ \%m$ dans le cœur et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ dans la coque. (●) : écoulement stable. Les motifs d'instabilité observés sont les suivants : (▲) motif hélicoïdal convecté ; (■) motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides. **(a)** Représenté en fonction du jeu de variables (Q_{int},Q_{ext}). **(b)** Représenté en fonction du jeu de variables (Re_{int}, $\tilde{r}_{int}$).

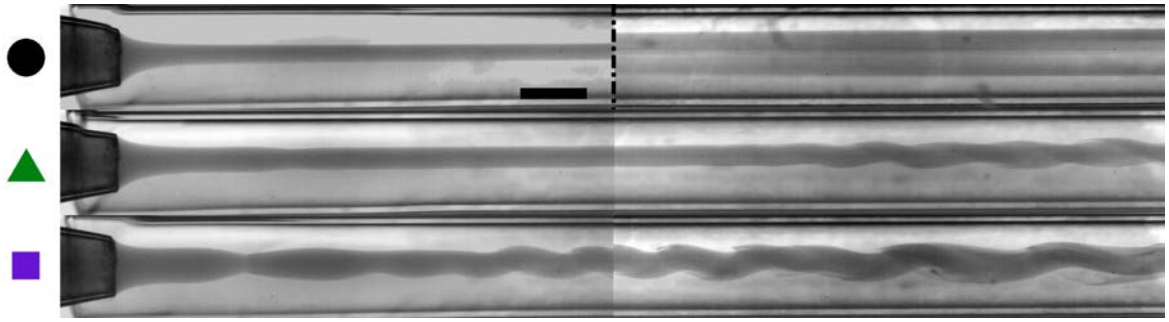


FIGURE II.24 – Détail des motifs d'instabilité observés pour le co-écoulement d'un cœur composé d'une solution de NaCl à $0,44\ \%m$ et d'une coque composée d'une solution d'alginate à $1,7\ \%m$. De haut en bas : jet stable, motif hélicoïdal convecté, motif instable dès la sortie de l'injecteur. $Q_{tot} = 50\ mL.h^{-1}$. De haut en bas est reproduite l'évolution observée pour la stabilité de l'écoulement à Re constant et $\tilde{r}_{int}$ croissant. Pour chaque ligne, deux clichés réalisés à des temps différents ont été collés ce qui explique la discontinuité visible au milieu de l'image. En revanche la continuité spatiale est conservée. Hormis pour la première ligne où les deux images sont séparées d'environ 16 mm. La barre d'échelle représente $500\ \mu m$

La force ionique, notée I [15], a en effet une influence sur la valeur de la viscosité intrinsèque [16], notée $[\eta]$, d'une solution de polyélectrolytes (ici pour des solution d'alginate :

15. $I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 \cdot C_i$, avec z_i la valence de l'ion i et C_i sa concentration molaire. La somme s'effectue pour toutes les espèces ioniques présentes en solution.

16. La viscosité intrinsèque d'une solution peut être définie à partie du développement du viriel de sa viscosité à faible concentration : $\eta = \eta_{solvant}\left(1 + [\eta].c + k_H.[\eta]^2.c^2 + ...\right)$, où k_H est le coefficient de Huggins [127]. La viscosité intrinsèque représente ainsi la pente initiale, c.-à-d. à très faible concentration, de l'évolution de la viscosité relative $\frac{\eta}{\eta_{solvant}}$ en fonction de la concentration. De la dimension de l'inverse d'une concentration

Smidsrød [136], Pamies et al. [116]). Les répulsions électrostatiques présentes au sein d'une chaîne de polymère chargée sont responsables de sa conformation et de la valeur de son rayon de giration. Lorsque la force ionique de la solution augmente, les ions ajoutés vont écranter les charges présentes sur les chaines de polymère et ainsi diminuer les répulsions électrostatiques. La chaîne prend alors une conformation plus compacte et son rayon de giration, R_g, diminue. On peut mesurer expérimentalement que $[\eta]$ varie comme $I^{-\frac{1}{2}}$ avec $[\eta] \sim \frac{1}{c^*} \sim \frac{1}{R_g^3}$ (Rubinstein and Colby [127]).

Cette diminution du rayon de giration s'accompagne ainsi dans les solutions diluées d'une diminution de la viscosité [116]. Toutefois, dans le cas de solutions semi-diluées ou concentrées — ce qui est notre cas — la situation est différente. Les chaînes de polymères commencent en effet à interagir entre elles et la conformation des chaines isolées n'a plus un rôle prépondérant sur les propriétés rhéologiques de la solution.

En régime semi-dilué il a ainsi été observé sur des solutions d'alginate [116] ou sur des solutions de Xanthane [159] : tout d'abord une diminution de la viscosité quand la force ionique augmente, puis au delà d'un certaine concentration en sel, une élévation de la viscosité. Si la diminution de la viscosité peut être comprise par la conformation plus compacte des polymères, l'augmentation peut être expliquée par l'apparition d'interactions intermoléculaires entre chaines et une augmentation de l'enchevêtrement, facilitées par l'écrantage des charges présentes sur les chaines et par la concentration élevée en polymères.

Outre cet effet sur la viscosité, Wyatt et al. [159] ont aussi observé un effet sur l'élasticité de solutions de Xanthane. À force ionique constante, ils ont observé une diminution puis une augmentation du temps de relaxation de la solution quand la concentration en polymère est augmentée. Ce qui suggère à nouveau une structuration plus importante des chaines polymères entre elles c.-à-d. une augmentation de la densité de points d'enchevêtrement, rendue possible par la présence de sel à concentration en polymères suffisamment élevée.

L'ajout de sels peut donc avoir des effets importants sur les propriétés rhéologiques de notre solution d'alginate. Pour déterminer leur nature, nous avons effectué des mesures rhéologiques sur une solution d'alginate contenant $0,44\%m$ de NaCl et allons les comparer avec celles obtenues pour une solution d'alginate sans sel. Les mesures ont été réalisées avec le rhéomètre Anton Paar muni d'une géométrie Couette selon le protocole décrit en section II.3.2. La comparaison des courbes d'écoulement et des mesures de G' et G" en balayage de fréquence à 1 % de déformation est donnée figure II.25.

Nous pouvons noter plusieurs différences. La courbe d'écoulement montre tout d'abord qu'en présence de NaCl la solution d'alginate possède à faible taux de cisaillement une viscosité plus élevée. Nous ne sommes pas parvenus à réaliser un ajustement avec le modèle de Carreau-Yasuda mais la viscosité au plateau newtonien semble être de l'ordre de $2,84\ Pa.s$ contre $1,82\ Pa.s$ sans sel, soit une augmentation de plus de 55 %. Dans le régime rhéofluidifiant toutefois, les viscosités des deux solutions sont comparables.

Enfin, la mesure des modules élastiques et visqueux en balayage de fréquence montre qu'en présence de NaCl la solution d'alginate possède un module élastique plus élevé. La différence entre les modules élastiques des deux solutions diminue cependant à mesure que la fréquence augmente. Le NaCl semble donc conférer à la solution d'alginate une élasticité plus élevée, bien que cette augmentation d'élasticité se révèle faible à fréquence élevée, c.-à-d. à des temps proches de ceux intervenant dans nos écoulements.

Ces mesures sont cohérentes avec les résultats trouvés dans la littérature et que nous

massique : $[\eta] \sim \frac{1}{c^*} \sim \frac{1}{R_g^3}$.

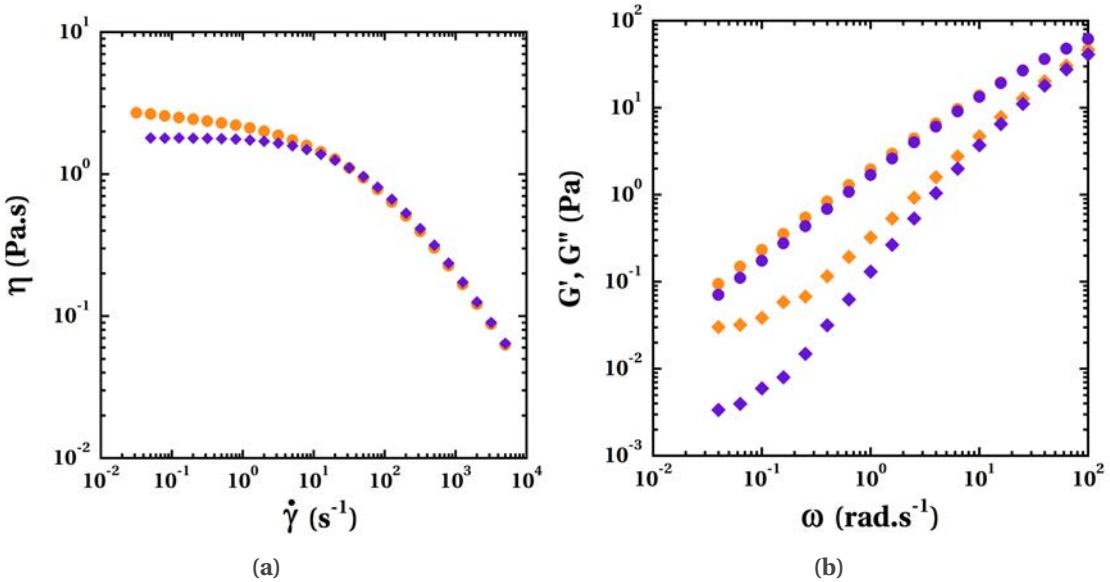


FIGURE II.25 – Comparaison des propriétés rhéologiques d'une solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,438 %m de NaCl ou sans sel. **(a)** Courbes d'écoulement. (●) : alginate avec 0,44 %m de NaCl ; (◆) : alginate sans sel. **(b)** Balayage en fréquence, à 1 % de déformation. (◆) : module élastique (G') ; (●) module visqueux (G"). L'alginate avec NaCl est représentée en orange et l'alginate sans sel en bleu. Les mesures ont été réalisées à 20°C.

venons de décrire.

Nous avons aussi mesuré, avec le même rhéomètre, la même géométrie et le même protocole, la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une solution d'alginate à 1,69 %m avec 0,5 mM de dodécylsulfate de sodium (SDS). Nous utiliserons régulièrement cette solution comme fluide de coque dans les chapitres suivants. Le SDS est un tensioactif ionique présentant des contres-ions Na^+. Nous pouvons donc aussi nous attendre à une modification des propriétés rhéologiques de la solution. La courbe d'écoulement obtenue est donnée figure II.26. On observe cette fois une diminution de la viscosité à faible taux de cisaillement : l'ajustement avec le modèle de Carreau-Yasuda donne une viscosité au plateau newtonien de $= 1,46\ Pa.s$ pour la solution avec $0,5\ mM$ de SDS contre $1,82\ Pa.s$ sans SDS. Comme précédemment, à haut taux de cisaillement, les viscosités des deux solutions deviennent similaires. Ce second résultat est à nouveau conforme à ce qui a été observé dans la littérature : l'augmentation de la force ionique entraîne en premier lieu une diminution de la viscosité, puis une augmentation de celle-ci au delà d'un certain seuil.

La mesure du module élastique en fonction de la fréquence (pour une déformation de $1\ \%$) montre en outre une légère différence comparé au cas sans SDS, mais celle-ci n'est pas significative vu la précision des mesures.

À partir des résultats obtenus grâces aux mesures rhéologiques des solutions, nous allons essayer de comprendre l'origine de l'instabilité du co-écoulement en présence de sel.

Une origine visqueuse ?

Comme nous l'avons vu, la solution avec 75 mM de NaCl possède une viscosité plus élevée. Le rapport des viscosités entre le cœur et la coque est ainsi plus grand que dans le cas sans NaCl, ce qui entraine une diminution de la valeur du Reynolds critique (cf.

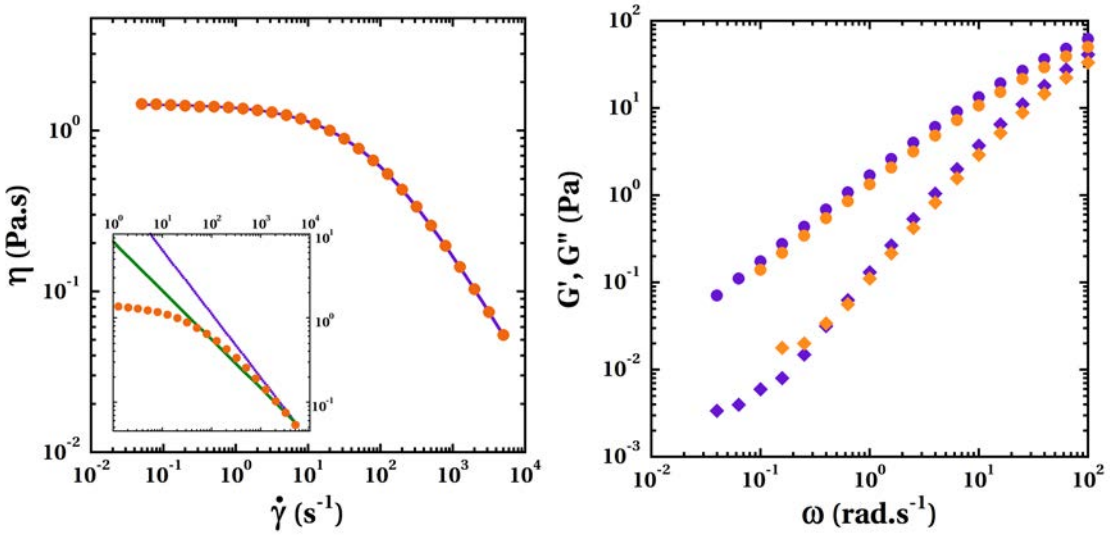


FIGURE II.26 – Rhéologie d'une solution d'alginate 1,7 % avec 0,5 mM de SDS. Mesures réalisées à 20˚C. **(a)** Courbe d'écoulement. (●) : mesures expérimentales, (—) : courbe d'ajustement réalisée avec le modèle de Carreau-Yasuda (cf. (II.18)) : $\eta_0 = 1,46\ Pa.s$, $\dot{\gamma}_c$= $70,8\ s^{-1}$, $a = 0,7$ et $n = 0,24$; $\chi^2 = 6,4.10^{-4}$. Dans l'encart : zoom sur la partie non newtonienne de la courbe d'écoulement. (—) : ajustement avec la loi de puissance découlant du modèle de Carreau-Yasuda : $\eta = 1,46\left(\frac{\dot{\gamma}}{70,8}\right)^{-0.76}$, $\chi^2 = 0,72$ (cf. ((II.19))). (—) : ajustement en loi de puissance effectué dans le régime rhéofluidifiant, plus précis que le précédent aux taux de cisaillement qui seront les nôtres : $\eta = 1,46\left(\frac{\dot{\gamma}}{19}\right)^{-0.58}$, $\chi^2 = 5,2.10^{-2}$. **(b)** Comparaison avec une solution sans SDS de la mesure de G' et G" en Balayage en fréquence, à 1 % de déformation. (◆) : module élastique (G') ; (●) module visqueux (G"). L'alginate avec 0,5 mM de SDS est représentée en orange et l'alginate sans SDS en bleu.

figure II.8(a) [132]). Toutefois, comme cela a déjà été discuté : toutes les expériences ont été réalisées pour des valeurs de débits identiques, le Re_{ext} du système est par conséquent lui aussi plus faible en présence de NaCl. Le nouveau Re_{ext} obtenu peut donc être plus faible que le nouveau Re_c et, s'il lui est supérieur, les taux de croissance de l'instabilité peuvent toutefois être plus faibles que dans le cas sans NaCl (cf. figure II.9). C'est ce qui expliquait en partie que le co-écoulement avec une coque composée d'une solution d'alginate à $1,7\%$ est stable aux débits balayés alors qu'il est instable avec une coque composée d'une solution de glycérol à 80% beaucoup moins visqueuse.

Afin de nous en assurer, nous avons en outre effectué une expérience de co-écoulement avec une coque composée d'une solution d'alginate concentrée à $1,75\%m$, plus visqueuse donc qu'à $1,7\%m$. Comme avec la solution concentrée à $1,7\%$ nous avons observé que le co-écoulement était stable pour la même gamme de débits balayés sur toute la longueur d'observation.

La différence de viscosité ne peut donc pas expliquer cette différence de stabilité.

Une origine élastique ?

Il reste maintenant la différence d'élasticité entre les deux solutions qui a été observée grâce aux mesures de modules élastiques en balayage de fréquence. Même faible, cette différence pourrait expliquer le changement de stabilité du système.

Une augmentation du temps de relaxation de la solution d'alginate entraine en effet

une augmentation du nombre de Weissenberg associé. L'expression du taux de croissance établie par Chen and Joseph [34] (cf. équation (II.22)) est directement proportionnelle à Wi. L'ajout de NaCl entraine par conséquent une augmentation du taux de croissance de l'instabilité élastique.

En outre, le diagramme de phase obtenu en présence de NaCl présente de fortes similitudes — concernant les motifs hélicoïdaux observés et leur évolution à Re constant quand $\tilde{r}_{int}$ augmente — avec celui qui a été obtenu avec le PEO comme fluide de coque. Les motifs asymétriques n'ont en particulier jamais été observés dans le cas d'une instabilité visqueuse. Ceci tend à appuyer l'origine élastique de l'instabilité apparaissant en présence de NaCl. Avec le PEO nous ne sommes toutefois jamais parvenus à observer de situation stable. Ceci tend à confirmer que l'ajout de NaCl n'entraine qu'une faible augmentation du temps de relaxation de la solution d'alginate : le nombre de Weissenberg reste plus faible qu'en présence de PEO et il en va donc de même pour les taux de croissance.

Jusqu'ici nous avons considéré dans la discussion que les propriétés rhéologiques de la solution d'alginate utilisée dans notre expérience étaient les mêmes que celles d'une solution d'alginate avec 75 mM de NaCl. Mais l'expérience a été réalisée avec une coque composée d'une solution d'alginate *sans* NaCl et d'un cœur *avec* NaCl. La rhéologie de la solution d'alginate n'a donc pu être modifiée que par diffusion du NaCl. Cette diffusion se fait en outre en même temps que l'écoulement des deux liquides, il s'agit donc d'une diffusion sous advection.

Considérons que $\tilde{r}_{int}= \frac{1}{2}$ et évaluons alors le temps nécessaire pour que le NaCl diffuse dans toute l'épaisseur d'alginate. La distance δ sur laquelle les ions Na^+ vont pouvoir diffuser pendant un temps t s'exprime :

$$\delta \sim (Dt)^{\frac{1}{2}}$$

avec D le coefficient de diffusion des ions Na^+ au sein de la solution d'alginate. En considérant que ce coefficient de diffusion est le même que dans l'eau, nous avons $D = 1,33.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$ à 25°C [97]. Avec $\tilde{r}_{int}= \frac{1}{2}$, l'épaisseur d'alginate vaut $h = 195\ \mu m$. Il faut donc $t_{diff} \sim 29\ s$ pour que les ions Na^+ diffusent dans toute l'épaisseur e d'alginate. Évaluons maintenant le temps de séjour de l'alginate au sein du dispositif en prenant comme vitesse caractéristique la vitesse de l'écoulement bouchon au sein de la couche d'alginate :

$$v^* = \frac{Q}{\pi \cdot (R^2 - r_{int}^2)}$$

Le temps de séjour t_s de la coque d'alginate au sein du dispositif s'exprime de la façon suivante :

$$t_s \sim \frac{L}{v^*} \tag{II.31}$$

avec L la longueur du dispositif : $L \sim 2\ cm$. En faisant varier Q de 10 à 140 $mL.h^{-1}$ comme dans notre expérience, nous obtenons donc $t_s \in [0, 2-3]\ s$. Finalement : $\frac{t_{diff}}{t_s} \in [10-150]$.

Ces ordres de grandeur nous montrent que les ions Na^+ n'ont pas le temps de diffuser dans toute la couche d'alginate. La modification de la rhéologie de la solution ne se fait donc que sur une couche à l'interface entre les deux fluides, l'épaisseur de cette couche augmentant avec la distance à l'injecteur. Il semble donc que nous soyons en présence d'une instabilité élastique se développant du fait de la modification dynamique des propriétés élastiques de la solution d'alginate provoquée par la diffusion des ions Na^+ à l'interface avec le fluide de cœur.

Notons en outre que l'apparition de motifs instables dès la sortie de l'injecteur — faisant penser à une instabilité de type absolu — n'est pas compatible avec une instabilité d'origine visqueuse. La lenteur du processus de diffusion implique en effet une modification significative des propriétés de l'alginate à une certaine distance de l'injecteur. Ce constat ne paraît en revanche pas incompatible avec une instabilité de type élastique, où une rigidification de l'interface rendue plus élastique pourrait provoquer de telles instabilités en amont de la zone plus élastique.

Pour finir la discussion, nous avons tracé sur la figure II.27 le diagramme de phase obtenu avec de l'alginate et du NaCl dans le plan ($\frac{\partial p}{\partial z}$, $\tilde{r}_{int}$) utilisé par Bonhomme [16]. Pour calculer les valeurs de $\frac{\partial p}{\partial z}$ et $\tilde{r}_{int}$, nous avons modélisé la viscosité de la solution de coque par la loi de puissance : $\eta = 2,84\left(\frac{\dot{\gamma}}{2,8}\right)^{-0.42}$ donnant une bonne approximation de la viscosité d'une solution d'alginate avec $75\ mM$ de NaCl pour des taux de cisaillement compris entre 10 et 500 s^{-1} ($\chi^2 = 4,6.10^{-2}$).

Nous avons alors cherché à déterminer la frontière entre les domaines stables et instables de notre diagramme avec le modèle proposé par Bonhomme [16] (cf. équation (II.24)) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{critique} = \frac{\eta_0}{L_c \tau}\frac{1-\tilde{r}_{int}^2}{\tilde{r}_{int}^2}\frac{(1+m)^2}{m(m-1)}$$

avec τ le temps de relaxation de la solution. En prenant $\tau = 9,8\ ms$ nous obtenons la frontière représentée figure II.27 en lignes pointillées d'équation :

$$|\frac{\partial p}{\partial z}| = 1,86.10^4.\frac{1-\tilde{r}_{int}^2}{\tilde{r}_{int}^2} \tag{II.32}$$

Celle-ci parvient relativement bien à séparer les domaines stable et instable. La valeur obtenue pour le temps de relaxation est en outre du bon ordre de grandeur. Cette valeur est toutefois à prendre avec précaution : le modèle proposé par Bonhomme [16] est valide pour des fluides dont la viscosité peut être considérée comme constante pour les taux de cisaillement balayés, ce qui n'est absolument pas notre cas. En outre, le modèle de Chen and Joseph [34] utilisé pour établir l'équation (II.24) est valable dans le cas d'instabilités axisymétriques, ce qui n'est pas non plus notre cas. Comme nous l'avons vu, aucun modèle analytique simple n'est disponible pour notre situation, c'est pourquoi nous continuons toutefois d'utiliser le modèle de Chen and Joseph [34].

II.6 Comment retrouver un co-écoulement stable ?

Les instabilités que nous venons de mettre en évidence expérimentalement et que nous avions auparavant étudiées à partir de la littérature peuvent avoir deux origines :

— un contraste de viscosité entre le fluide de cœur et le fluide de coque,

— une différence d'élasticité entre le fluide de cœur et le fluide de coque.

Dans notre cas, le fluide de coque possède des propriétés élastiques exacerbées en présence de cations, mais aussi une viscosité élevée. Un moyen de supprimer cette instabilité à l'interface du co-écoulement serait donc d'utiliser un fluide qui permette à la fois de diminuer le rapport de viscosité *et* la différence du nombre de Weissenberg. Comme nous l'avons déjà discuté, Chen and Joseph [34] ont développé un critère de stabilité simple ne dépendant plus que de la différence ($mWi_{int} - Wi_{ext}$) (cf. équation (II.23)) quand les

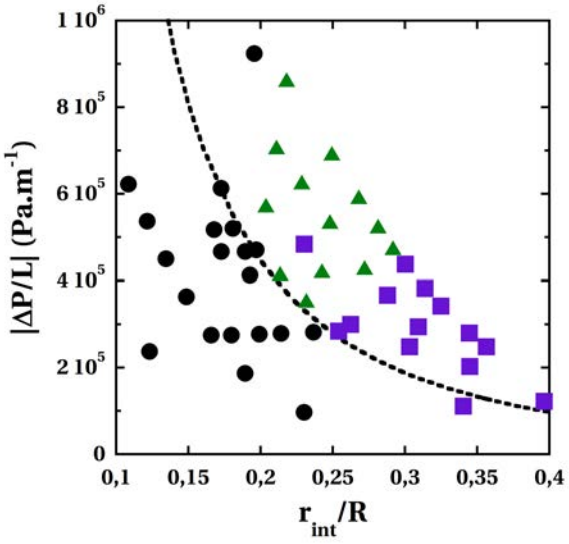


FIGURE II.27 – Diagramme d'état obtenu pour la co-extrusion d'une solution de NaCl à $0,44\%m$ dans le cœur et une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ dans la coque. La ligne pointillée d'équation (II.32) semble séparer les zones stables et instables, suivant le modèle développé par Bonhomme [16].

nombres de Weissenberg associés à chacun des deux fluides sont faibles. Même si cette étude reste limitée aux cas à faible longueur d'onde ($\frac{\lambda}{R} \ll 1$) et qu'elle ne traite pas les perturbations asymétriques, cette étude démontre tout de même que l'apparition d'un Wi_{int} non nul est favorable à l'obtention d'un écoulement stable. En outre, les travaux de Chen [33] à grande longueur d'onde ($\frac{\lambda}{R} \gg 1$), toujours dans le cas axisymétrique, ont montré que la diminution du rapport des viscosité, m, favorisait la stabilité de l'écoulement. Afin de retrouver un écoulement stable, il est donc favorable de viscosifier le fluide de cœur et d'utiliser un polymère afin d'avoir $Wi_{int} \neq 0$.

Dans cet objectif, nous avons utilisé comme fluide de cœur une solution de HEC $1,3.10^6\ g.mol^{-1}$ à $0,5\ \%m$ avec $75\ mM$ de NaCl et avons réalisé la co-extrusion avec une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ comme fluide de coque pour tous les débits balayés dans les expériences précédentes. Pour tous ces débits et sur les $2\ cm$ d'observation que permet le dispositif l'écoulement était *stable*.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au co-écoulement dans un conduit cylindrique de fluides miscibles.

Dans le cas de fluides newtoniens, la position de l'interface entre les deux liquides dépend uniquement du rapport de leurs débits noté r_q. En revanche, dans le cas de fluides non newtoniens la position de l'interface dépend à la fois de r_q, des valeurs absolues des débits ainsi que des propriétés rhéologiques des fluides.

De nombreuses études théoriques ont montré que l'existence d'une différence de viscosité et/ou d'élasticité entre le cœur et la coque peut rendre ce type d'écoulement instable. Les paramètres de contrôle de l'instabilité sont alors : le rapport des viscosités de la coque et du cœur noté m, les nombres de Weissenberg associés aux deux fluides, le nombre de Reynolds Re et enfin la position relative de l'interface $\tilde{r}_{int}$.

Les études expérimentales existantes ont permis l'observation de ces instabilités d'origine visqueuse ou élastique à l'interface entre les deux fluides. Plusieurs motifs d'instabilité ont par ailleurs été observés, ainsi que des instabilités de type convectif ou absolu.

Nos expériences se sont limitées à des configurations où le fluide de coque est plus visqueux que le fluide de cœur. Expérimentalement, nous avons observé que le co-écoulement d'eau et d'une solution de glycérol à $80\ \%m$ ($\eta = 51\ mPa.s$ à 23°C) pouvait être instable pour des valeurs de Re et $\tilde{r}_{int}$ suffisamment élevées, avec des motifs axisymétriques. La co-extrusion d'eau et d'une solution de PEO $2.10^6\ g.mol^{-1}$ à $1,5\ \%m$ s'est toujours révélée instable, avec des motifs asymétriques, pour tous les débits balayés. Dans ces conditions, l'instabilité semble d'origine élastique. La co-extrusion d'eau et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%$ est en revanche stable pour tous les débits balayés. Nous pensons que les taux de croissance de l'instabilité sont alors trop faibles pour que nous puissions l'observer, du fait des faibles valeurs de Re et de Wi_{ext}.

L'ajout de NaCl dans le fluide de cœur, afin de mimer les conditions d'un milieu de culture, rend ce co-écoulement instable pour des valeurs de Re et $\tilde{r}_{int}$ suffisamment élevées. Le sel ajouté, en écrantant les répulsions électrostatiques qui existent au sein des chaînes chargées d'alginate, entraîne une modification des propriétés rhéologiques de la solution : augmentation de la viscosité à faible taux de cisaillement, et légère augmentation du module élastique. Nous pensons que c'est cette augmentation du caractère élastique de la solution qui est à l'origine de l'instabilité.

Enfin, nous avons montré que l'ajout de $0,5\ \%m$ de HEC ($1,3.10^6\ g.mol^{-1}$) dans le cœur permet de retrouver un co-écoulement stable, même en présence de sel. L'ajout de HEC permet de diminuer le rapport m entre les deux fluides et introduit un nombre de Weissenberg non nul pour le fluide de cœur.



III Formation d'un jet liquide

Sommaire

III.1 Suppression du confinement et formation d'un jet composé 76

III.1.1 Dispositif expérimental 76

III.1.2 Formation d'un jet *composé* 77

III.2 Relaxation des contraintes en sortie d'extrusion 81

III.3 Battement d'un jet composé 87

III.4 Relaxation asymétrique de la vitesse d'un jet en sortie d'extrusion 92

III.5 Conclusion 98

SI NOUS SUPPRIMONS LE CONFINEMENT, une nouvelle interface liquide-air apparait pour le co-écoulement que nous venons d'étudier. Il se transforme alors en un *jet composé* de deux liquides.

Lors de la transition entre son état confiné et son état non confiné, le co-écoulement subit un changement brutal de conditions aux limites : il passe d'une condition de vitesse nulle aux parois à une condition de contrainte de cisaillement nulle à la surface libre.

Ce changement de conditions aux limites a pour conséquence une relaxation du profil de vitesse au sein du jet — associée à une relaxation des contraintes visqueuses — mais aussi une relaxation des éventuelles contraintes élastiques générées par le cisaillement sous confinement. Ces relaxations du profil de vitesse et des contraintes élastiques sont bien sûr liées à *l'histoire* du co-écoulement sous confinement et à la façon dont s'effectue la transition entre les états confiné et non confiné. Ce sont enfin elles qui vont fixer l'état du jet.

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser à trois aspects de ces relaxations et à leurs conséquences sur le jet ainsi formé. Nous allons tout d'abord étudier l'influence de la relaxation des contraintes visqueuses et élastiques sur le rayon du jet. Puis nous nous intéresserons à l'influence d'un co-écoulement instable sur ces relaxations et le comportement du jet. Enfin, nous étudierons l'effet d'un biseau sur la relaxation du profil de vitesses en caractérisant le profil du jet.

III.1 Suppression du confinement et formation d'un jet composé

III.1.1 Dispositif expérimental

Commençons tout d'abord par décrire le dispositif expérimental qui sera utilisé dans toute la suite de cette thèse pour former des jets composés de deux liquides.

Afin d'assurer l'injection et le centrage des fluides, nous avons conçu des injecteurs en résine époxyde. Ces injecteurs, dont le principe est représenté figure III.1(a), sont dessinés sous SolidWorks et sont ensuite produits par stéréolithographie par la société Proform avec une résolution de l'ordre de $50\ \mu m$. À l'extrémité des injecteurs, un espace prévu à cet effet — visible figure III.1(a) — permet d'insérer un capillaire en verre qui est ensuite collé (cf. figure III.1(b)). L'insertion du capillaire au sein de l'injecteur permet de conserver le centrage des fluides assuré par l'injecteur.

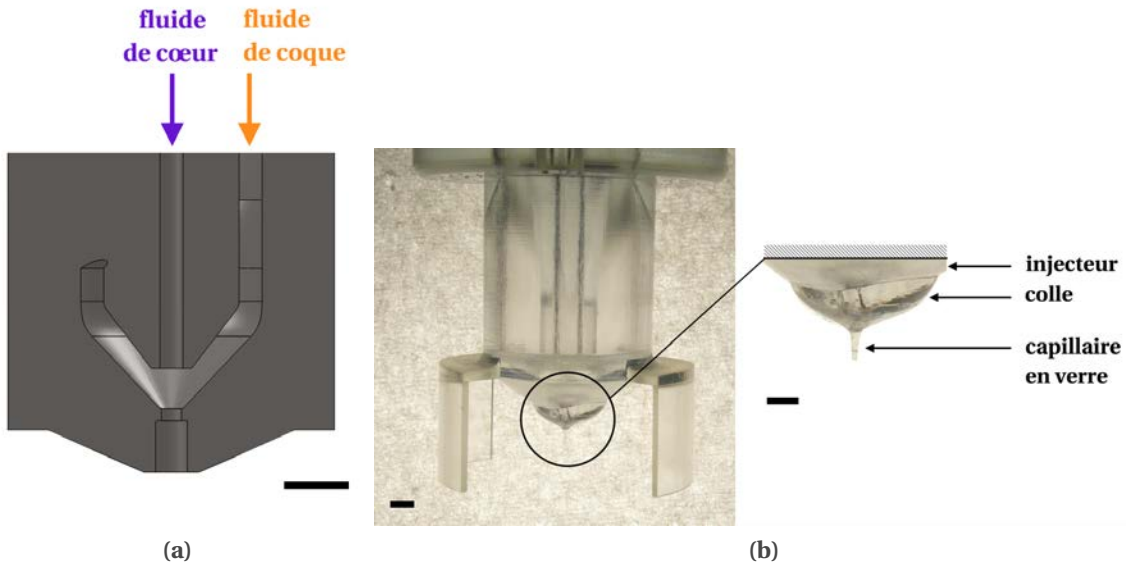


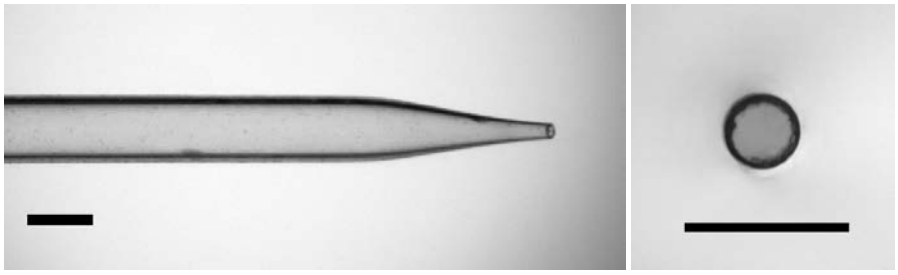
FIGURE III.1 – Exemple d'injecteur en résine époxyde utilisé pour la formation de jets composés de plusieurs liquides. Un capillaire en verre est collé à son extrémité. La barre d'échelle représente 2 mm. **(a)** : Schéma en coupe d'un injecteur. On peut voir l'emplacement dédié au capillaire en verre. **(b)** : Photographie d'un injecteur et vue détaillée de la pointe capillaire.

Les capillaires utilisés sont fournis par Harvard Apparatus. Ils ont un diamètre externe de 1 mm et un diamètre interne de 780 μm. Comme nous souhaitons former des jets possédant un diamètre de l'ordre de la centaine de microns, nous modifions l'extrémité des capillaires avant de les coller sur les injecteurs.

Les capillaires sont tout d'abord étirés à l'aide d'une étireuse à capillaire (Narishige PC-10). Nous obtenons ainsi des pointes avec un diamètre minimal de l'ordre du micron. Ces pointes sont ensuite coupées à l'aide d'une micro-forge (Narishige MF-900) au niveau d'une section possédant le diamètre souhaité. Afin de supprimer les éventuels défauts de découpe, l'extrémité des capillaires est alors poncée manuellement à l'aide de papiers abrasifs possédant une rugosité de 1 à 10 μm. Enfin, nous réalisons une silanisation de l'extrémité des capillaires pour éviter que les fluides ne mouillent le verre : les capillaires sont passés au plasma oxygène durant 15 mn afin de rendre leur surface réactive puis nous trempons leur extrémité durant quelques secondes dans une solution de silanes possédant

une longue chaine carbonée.

Figure III.2 nous pouvons voir un exemple de capillaire obtenu à l'issu de ce protocole. Ces capillaires sont finalement coupés afin de diminuer la perte de charge et la zone de mélange, puis insérés et collés dans les injecteurs comme décrit plus haut.



(a) **(b)**

FIGURE III.2 – Détail d'un capillaire avant collage. **(a)** Vue latérale. La barre d'échelle représente 1 mm. **(b)** Vue de face. L'orifice obtenu possède ici un diamètre de 180 μm. la barre d'échelle représente 500 μm.

Une fois l'injecteur terminé, le capillaire mesure environ $5 \pm 1\ mm$ de long, avec une section droite ($D_{int} = 780\ \mu m$, $D_{ext} = 1\ mm$) d'environ $3 \pm 1\ mm$ de long et une section convergente d'environ $2 \pm 1\ mm$ de long. Les fluides sont donc en contact sous confinement sur une longueur d'environ $7 \pm 1\ mm$ (en prenant aussi en compte la partie interne de l'injecteur hors capillaire).

L'injection des fluides s'effectue à l'aide de pousse-seringues (Harvard Apparatus, PhD Ultra) permettant un contrôle en débit et les expériences sont filmées avec une caméra rapide (Photron, FastCam SA3).

III.1.2 Formation d'un jet *composé*

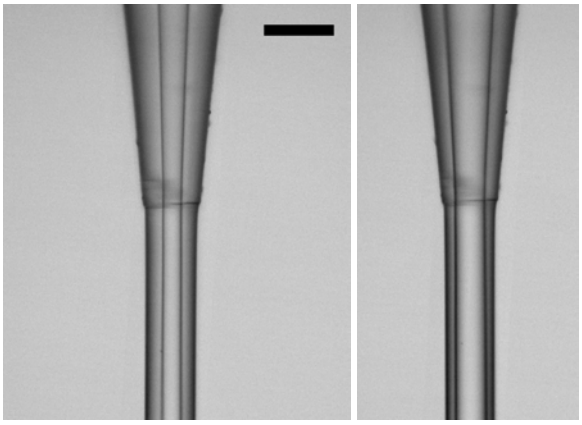
Grâce au dispositif que nous venons de décrire, il est maintenant possible de produire une jet composé de deux liquides.

Ceux-ci sont injectés et mis en contact au sein de l'injecteur et s'écoulent de façon concentrique sous confinement. Il s'agit alors d'un co-écoulement similaire à celui que nous avons étudié dans le chapitre précédent. La partie convergente présente à l'extrémité du capillaire constitue toutefois une différence. Alors que nous avons étudié le co-écoulement sous confinement dans le cas d'un conduit cylindrique de diamètre constant, le diamètre du conduit est ici constant (et égal au conduit du dispositif utilisé chapitre II) seulement sur une certaine longueur puis diminue jusqu'à un diamètre noté ϕ de l'ordre de la centaine de microns. La présence de ce convergent entraîne une accélération des fluides qui s'accompagne de fait d'une augmentation du Re et d'une modification de la position de l'interface $\tilde{r}_{int}$ quand nous utiliserons des fluides non newtoniens [1]. Il faudra donc tenir compte de ces deux paramètres quand nous utiliserons les observations et conclusions du chapitre précédent.

En sortie d'injecteur, le confinement est supprimé et le co-écoulement donne lieu à

1. Nous avons vu section II.1.3 que dans le cas de fluides non newtoniens, $\tilde{r}_{int}$ dépend non seulement du rapport des débits r_q — comme pour des fluides newtoniens — mais aussi du Re et des propriétés rhéologiques des fluides.

un jet composé de deux liquides s'écoulant toujours de façon concentrique. Figure III.3 on peut voir la transition entre le co-écoulement sous confinement et la formation du jet. Le fluide de cœur est une solution de glycérol alors que le fluide de coque est de l'eau. La différence d'indice optique entre les deux fluides permet de visualiser leur interface. On peut voir que l'écoulement s'effectue toujours de façon concentrique même une fois le confinement supprimé. Les deux clichés correspondent à deux valeurs différentes du rapport des débits r_q : on observe bien une modification de la position de l'interface.



(a) **(b)**

FIGURE III.3 – Transition entre le co-écoulement sous confinement et la formation du jet. Cœur : solution de glycérol à 78 %m ; Coque : eau. $Q_{tot} = 105\ mL.h^{-1}$. La barre d'échelle représente 200 μm. **(a)** $r_q = 0,1$ **(b)** $r_q = 0,3$

Au chapitre précédent, nous avons établi les équations (II.11) et (A.4) qui nous permettent de calculer la position de l'interface dans le cas de fluides newtoniens et non newtoniens. Toutefois, ces équations ne sont valables que dans le cadre du co-écoulement sous confinement. Au sein du jet, la situation est différente et ces deux équations ne sont plus valables.

La suppression du confinement entraine une modification des conditions aux limites du co-écoulement : il passe d'une condition de vitesse nulle à $r = R$ à une condition de contrainte de cisaillement nulle à $r = R_{jet}$, avec R_{jet} le rayon du jet. La suppression du confinement entraine en effet la disparition de la condition de non glissement aux parois et la viscosité de l'air, qui constitue le milieu extérieur, est négligeable devant la viscosité des fluides utilisés, même pour l'eau qui est le fluide le moins visqueux que nous utiliserons :

$$\eta_{eau} \sim 50.\eta_{air} \Rightarrow \frac{\partial v_z^{jet}}{\partial r}|_{r=R_{jet}} = \frac{\eta_{air}}{\eta_{eau}} \cdot \frac{\partial v_z^{air}}{\partial r}|_{r=R_{jet}} \sim 0$$

Nous avons pris ici le cas extrême de l'eau, mais presque toutes les expériences décrites par la suite seront réalisées avec une solution d'alginate ou de glycérol concentrée comme fluide externe. Dans ce cas le rapport de la viscosité de l'air et du fluide de coque est encore plus faible : $\frac{\eta_{air}}{\eta_{coque}} \in [10^{-5} - 2.10^{-4}]$ et l'approximation précédente est d'autant plus justifiée.

Cette modification des conditions aux limites s'accompagne d'une relaxation du profil de vitesse qui passe du raccordement de deux profils de Poiseuille cylindrique à un *profil bouchon*. Au sein du jet, une fois le profil bouchon établi, les deux fluides ont ainsi la même vitesse et le régime devient stationnaire. Ceci est vrai s'il est possible de négliger la gravité qui peut accélérer le fluide (entrainant une diminution du diamètre du jet) et empêcher le

jet d'atteindre un régime stationnaire. Mais nous nous placerons toujours dans des cas où le nombre de Froude est supérieur 1 et l'effet de la gravité peut alors être négligé. [2] Nous noterons ainsi v_{conv} la vitesse du profil bouchon, avec :

$$v_{conv} = \frac{Q_{coeur} + Q_{coque}}{\pi \cdot R_{jet}^2} = \frac{Q_{tot}}{\pi \cdot R_{jet}^2} \tag{III.1}$$

L'établissement du profil bouchon nécessite cependant un certain temps, noté t_b, qui dépend de la viscosité des fluides. On peut évaluer ce temps à partir de l'évolution de l'épaisseur de la couche limite δ :

$$\delta \sim \sqrt{\nu \cdot t}$$

avec $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ la viscosité cinématique. Le temps t_b correspond ainsi à la durée nécessaire pour que la quantité de mouvement diffuse sur toute la section du jet, c.-à-d. $\delta = R_{jet}$. Pendant ce temps toutefois, le fluide est toujours en mouvement avec $t \sim \frac{z}{v_{conv}}$. À partir de ces relations nous pouvons maintenant évaluer la distance nécessaire à l'établissement du profil bouchon, notée L_b, en fonction du rayon du jet, des débits et de la viscosité du fluide considéré :

$$L_b \sim \frac{v_{conv} \cdot R_{jet}^2}{\nu} \tag{III.2}$$

En prenant un rayon de jet typique de $75\ \mu m$ et un débit typique de $100\ mL.h^{-1}$, c.-à-d. $v_{conv} \sim 1,6\ m.s^{-1}$, on obtient : $L_b \sim 9\ mm$ pour un jet d'eau et $L_b > 5\ \mu m$ pour un jet réalisé à partir d'une solution d'alginate à 1,7 %m (la valeur de $5\ \mu m$ est obtenue en prenant la viscosité à cisaillement nul). Dans le cas d'un jet composé la situation est différente puisque le cœur et la coque n'occupent pas toute la section du jet : la diffusion de la quantité de mouvement ne doit donc s'effectuer que sur leur épaisseur respective. Ces deux valeurs donnent toutefois un ordre de grandeur et on constate la différence importante entre la valeur obtenue pour l'alginate et celle obtenue pour l'eau. Ceci nous montre que le profil bouchon sera établi très vite en sortie d'injecteur dans la couche d'alginate alors que le jet pourra parfois se fragmenter avant même que le profil bouchon n'ait pu s'établir dans le cœur composé d'eau. Nous verrons en effet dans le chapitre suivant que les longueurs de fragmentation typiques sont de l'ordre de la dizaine de millimètres avec nos conditions expérimentales.

En supposant que le profil bouchon est établi dans tout le jet, il nous est maintenant possible d'établir les nouvelles équations donnant la position de l'interface au sein du jet composé. Notons r_i la position de cette interface et $\tilde{r}_i = \frac{r_i}{R_{jet}}$ sa valeur adimentionnée par le rayon du jet. Avec les notations définies figure III.4, par conservation de la masse, nous obtenons :

$$\begin{aligned} Q_{coeur} &= \pi \cdot r_i^2 \cdot v_{conv} \\ Q_{coque} &= \pi \cdot \left(R_{jet}^2 - r_i^2\right) \cdot v_{conv} \\ \Rightarrow r_q &= \frac{r_i^2}{R_{jet}^2 - r_i^2} \end{aligned}$$

2. Le nombre de Froude : $Fr := v \cdot (gL)^{-\frac{1}{2}}$ compare l'énergie cinétique et le potentiel gravitationnel. Dans nos expériences : $v > 1,6\ m.s^{-1}$ et $L \sim 1\ cm$ on a donc $Fr > 5$.

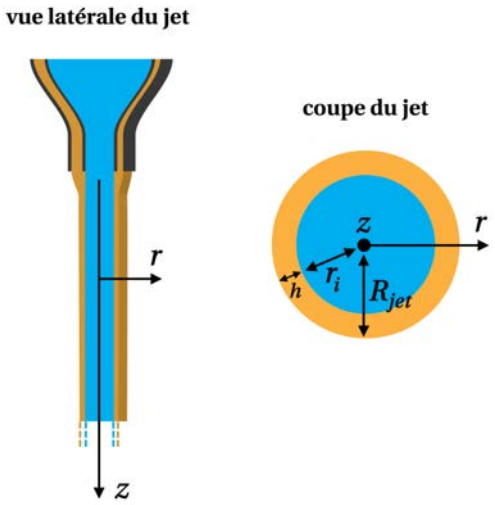


FIGURE III.4 – Définition des axes au sein du jet composé

Finalement :

$$\tilde{r}_i = \sqrt{\frac{r_q}{1+r_q}} \tag{III.3}$$

et $\tilde{h} = \frac{R_{jet}-r_i}{R_{jet}}$ l'épaisseur de fluide de coque adimentionnée vaut :

$$\tilde{h} = 1 - \sqrt{\frac{r_q}{1+r_q}} \tag{III.4}$$

Contrairement au cas sous confinement, la position de l'interface au sein du jet ne dépend que du rapport des débits, quelle que soit la nature des fluides considérés.

Si on considère à nouveau la figure III.3 et que l'on mesure la position de l'interface, l'équation (III.3) fournit de bons résultats (même si comme nous l'avons vu plus haut le profil bouchon n'est sans doute pas encore établi dans tout le jet et qu'il existe une distorsion optique due à la forme cylindrique du jet). Pour l'image **(a)** on mesure $\tilde{r}_i = 0,32 \pm 0,1$ et (III.3) donne $\tilde{r}_i = 0,3$; pour l'image **(b)** on mesure $\tilde{r}_i = 0,54 \pm 0,1$ et l'équation (III.3) donne $\tilde{r}_i = 0,49$.

Comme nous l'avons fait dans le cas du co-écoulement sous confinement, il est intéressant de discuter de l'importance de la diffusion moléculaire au sein de cet écoulement de fluides miscibles. Nous souhaitons en effet utiliser ce dispositif pour encapsuler le fluide de cœur par l'alginate contenue dans le fluide de coque (cf. le schéma de principe de l'encapsulation figure I.6). Il faut donc limiter le mélange des deux fluides : une diffusion trop importante serait critique pour le procédé.

Nous allons donc à nouveau évaluer le nombre de Peclet, c.-à-d. $Pe = \frac{R_{jet}^2 v_{conv}}{DL}$. Au chapitre précédent, en utilisant la relation de Stokes-Einstein (II.30) et en assimilant le rayon de giration de l'alginate à son rayon hydrodynamique, nous avons obtenu un coefficient de diffusion de l'alginate dans l'eau à 25°C de $2,4.10^{-12}\ m^2.s^{-1}$. En prenant $Q_{tot} \sim 100\ mL.h^{-1}$, $R_{jet} \sim 75\ \mu m$ et $L \sim 1,5\ cm$, ce qui correspond à des valeurs typiques dans nos expérience, nous obtenons ainsi :

$$Pe \sim 10^5$$

La diffusion est donc négligeable devant la convection. Il reste cependant à comparer l'épaisseur $\delta_{diffusion}$ sur laquelle les molécules d'alginate vont pouvoir diffuser à l'épaisseur h de la couche d'alginate. Comme nous l'avons vu, $\delta_{diffusion} \sim (Dt)^{\frac{1}{2}}$ avec $t \sim \frac{L}{v_{conv}}$. Finalement $\delta_{diffusion} \sim \left(\frac{R_{jet}^2}{Pe}\right)^{\frac{1}{2}}$ et le calcul donne $\delta_{diffusion} \sim 0,2\ \mu m$. Les valeurs typiques de r_q que nous utiliserons lors du processus d'encapsulation sont inférieures à 5. Avec $R_{jet} \sim 75\ \mu m$, on a finalement :

$$h \geqslant 6,5\ \mu m \sim 30.\delta_{diffusion}$$

La diffusion ne parvient donc pas à mélanger les fluides au sein du jet qui conserve sa structure cœur-coque.

C'est ce que l'on peut voir par exemple sur la figure III.5 : on peut visualiser l'interface entre les deux fluides et la structure cœur-coque du jet jusqu'à sa fragmentation [3]. Après fragmentation (elle sera étudiée dans le chapitre suivant) on obtient ainsi comme souhaité des bi-gouttes formées des deux liquides composant initialement le jet.

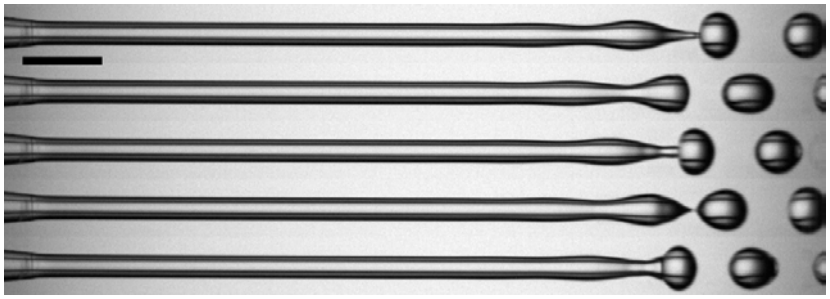


FIGURE III.5 – Mise en évidence de la conservation de la structure cœur-coque d'un jet composé jusqu'à sa fragmentation. Cœur : solution de glycérol à 78 %m ; Coque : eau. De haut en bas, le temps entre deux images est de 0,16 ms. La barre d'échelle représente 500 μm.

III.2 Relaxation des contraintes en sortie d'extrusion

Nous venons de voir que le changement des conditions aux limites de l'écoulement, une fois le confinement supprimé, induit une relaxation du profil de vitesse vers un profil bouchon. Nous avons en outre montré que cette relaxation s'accompagne d'une modification de la position de l'interface qui dépend notamment du nouveau rayon R_{jet} du jet. Nous n'avons cependant pas discuté de la valeur de R_{jet}. Dans cette section, nous allons donc nous intéresser à l'influence de la relaxation des contraintes sur le diamètre du jet formé.

Lorsqu'on forme un jet liquide, le rayon du jet en sortie d'extrusion évolue avec z jusqu'à atteindre une valeur constante que nous avons appelée R_{jet}. Mais en général R_{jet} est différent du rayon R de l'injecteur. Nous définissons ainsi un paramètre :

$$\xi := \frac{R_{jet}}{R} \tag{III.5}$$

3. À noter : pour des raisons pratiques de mise en page, les jets pourront être représentés horizontalement bien qu'ils soient toujours verticaux.

appelé gonflement du jet, qui est le rapport entre le rayon du jet — une fois qu'il a atteint sa valeur limite — et le rayon de l'injecteur.

Pour un fluide *newtonien*, nous allons voir que la valeur de ξ est fixée par la compétition entre la relaxation des contraintes visqueuses et celle du profil de vitesse. Le jet atteint son rayon limite R_{jet} lorsque le profil bouchon est établi. La gravité peut ensuite accélérer le jet et entrainer une diminution de son diamètre, mais comme nous l'avons vu plus haut, nous négligerons les effets de la gravité.

Middleman and Gavis [105] ont montré expérimentalement qu'un jet formé à partir d'un fluide newtonien pouvait connaitre une expansion ($\xi > 1$) ou une contraction ($\xi < 1$) de son diamètre en fonction des valeurs de Re et de We associées à l'écoulement au sein de l'injecteur. L'injecteur utilisé dans leurs expériences est un tube de diamètre constant (de l'ordre de la centaine de microns) et de quelques centimètres de long. We et Re sont définis ici à partir du diamètre de l'injecteur et de la vitesse moyenne au sein de l'injecteur.

Comme représenté sur la figure III.6, les auteurs observent que ξ est une fonction décroissante du nombre de Reynolds. Toutefois pour $Re < 16$ le diamètre du jet est supérieur au diamètre de l'injecteur, c.-à-d. $\xi > 1$, et pour $Re > 16$ supérieurs le jet se contracte. À $Re > 150$ le diamètre du jet atteint une valeur limite de l'ordre de $0,87R$. Enfin, pour de faibles valeurs de Re ($Re < 5$), les auteurs ont montré que le gonflement est presque constant ($\xi \sim 1,13$) et qu'il dépend faiblement de We : une augmentation de We entrainant alors une diminution de ξ.

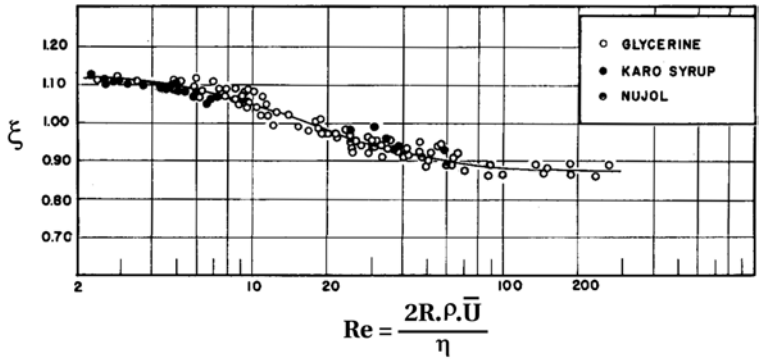


FIGURE III.6 – Figure réalisée à partir de [105]. Évolution du gonflement ξ en fonction de Re pour des fluides newtoniens.

Afin de comprendre ce phénomène, les auteurs réalisent un bilan de la quantité de mouvement — comprenant les forces inertielles, visqueuses et interfaciales — sur un volume compris entre la sortie de l'injecteur et une altitude z où l'écoulement bouchon est établi dans le jet. Ils parviennent à l'équation suivante [59] :

$$\xi^{-2} = \frac{4}{3} - \frac{8N}{Re} + \frac{2\left(\xi - 1\right)}{We^2} \tag{III.6}$$

où $N = \int_0^R \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_{z=0} \cdot r \, \mathrm{d}r$. Le terme $\frac{8N}{Re}$ représente donc la compétition entre la relaxation des contraintes visqueuses et l'inertie. Il n'est cependant pas possible d'établir analytiquement l'expression de N car cela suppose de résoudre la relaxation de la vitesse. Citons néanmoins les travaux de Goren and Wronski [63] qui obtiennent une expression de la relaxation de la vitesse dans deux cas limites : proche de l'injecteur pour de grandes valeurs de Re (où $v \sim \left(\frac{z}{R}Re\right)^{\frac{1}{3}}$) et loin de l'injecteur pour tout Re (où la relaxation de la vitesse suit une loi exponentielle).

L'équation (III.6) nous permet toutefois de retrouver la dépendance de ξ à Re et dans une moindre mesure à We. Cette équation nous montre essentiellement qu'en l'absence de viscosité, le jet accélère en sortie d'injecteur et se contracte [69]. Mais si le fluide est visqueux, la relaxation des contraintes visqueuses entraine la dissipation d'une partie de l'énergie cinétique du jet ce qui tend à le faire ralentir. Sous certaines conditions, ce ralentissement peut être suffisamment important pour faire gonfler le jet. La compétition entre ces deux effets est représentée par le terme $\frac{8N}{Re}$. On retrouve aussi que ξ tend vers une valeur de 0,87 pour $(Re,\ We) \longrightarrow (+\infty,\ +\infty)$.

Afin de mesurer le gonflement, les injecteurs présentés en section III.1.1 ont été modifiés afin qu'ils puissent accueillir des capillaires droits de $250\ \mu m$ de diamètre externe et $150\ \mu m$ de diamètre interne. Le capillaire mesure environ 7 mm de long. Nous avons alors mesuré le gonflement ξ de jets formés à partir de solutions de glycérol pour différentes valeurs de débits. La précision des mesures est de $\pm 7.10^{-2}$. Toutes les expériences de gonflement avec ce type de capillaire ont été effectuées par Mathieu de le Motte Saint Pierre dans le cadre de son stage de master 2 au laboratoire.

Nous représentons figure III.7, les résultats obtenus pour une solution de glycérol concentrée à 80 %m ($\eta \sim 51\ mPa.s$ à 23°C) : (■). Pour les débits balayés, Re reste inférieur à 8. Conformément aux observations de Middleman and Gavis [105], nous observons une faible diminution de ξ quand le débit augmente et le diamètre du jet est supérieur à celui de l'injecteur : $\xi > 1$.

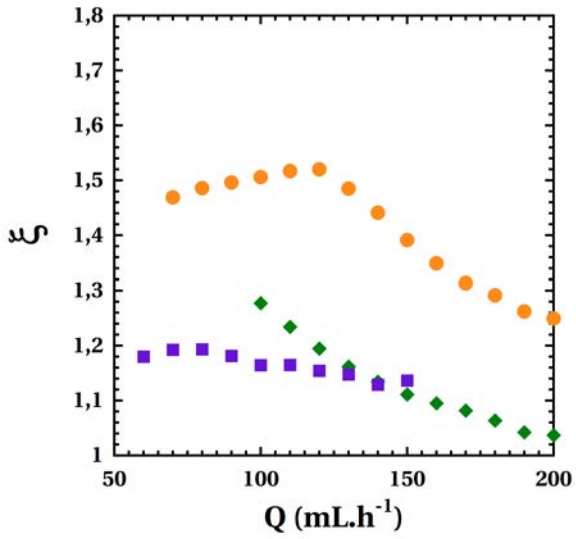


FIGURE III.7 – Gonflement en sortie d'extrusion, ξ, en fonction du débit, Q, pour les fluides suivants : (●) : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,5 mM de SDS ; (◆) : solution de HEC à 0,5 %m ; (■) : solution de glycérol à 80 %m ($\eta = 51\ mPa.s$ à 23°C). $R = 75\ \mu m$. *Mesures effectuées par Mathieu de la Motte Saint Pierre.*

Si l'on réalise maintenant la même expérience avec une solution d'alginate on obtient le résultat représenté figure III.7 par (●). On constate que le comportement est différent : non seulement les valeurs de ξ sont plus importantes, mais le gonflement connait une première phase où il augmente avec le débit. Nous allons voir que cette différence est due au caractère viscoélastique de l'alginate.

Le cisaillement au sein de l'injecteur entraîne en effet une élongation des chaînes polymères qui finissent par s'aligner avec l'écoulement [115]. Ce phénomène est à l'origine

d'une contrainte normale qui va relaxer une fois le confinement et donc le cisaillement supprimés. Ceci n'est évidemment possible que si le fluide est capable de stocker de l'énergie élastique : il n'apparaît donc qu'avec des fluides viscoélastiques. Pour qu'un fluide viscoélastique puisse stocker de l'énergie sous forme élastique, il faut en outre que son temps de relaxation soit supérieur au temps associé au cisaillement. Autrement dit, il faut que le nombre de Weissenberg associé à l'écoulement soit supérieur à 1.

Middleman and Gavis [106] ont aussi étudié la formation de jets avec des fluides viscoélastiques. Comme dans le cas newtonien, ils effectuent un bilan de quantité de mouvement sur un volume de contrôle débutant à la sortie de l'injecteur et se terminant à une altitude z où la vitesse a relaxé en profil bouchon. Le calcul est cependant différent du cas newtonien puisqu'il faut ici rajouter la relaxation de la contrainte normale créée au sein de l'injecteur. En outre, la viscosité du fluide est modélisée par une loi de puissance de la forme $\eta = \eta_0 \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^{n-1}$ (cf. II.1.3). Les auteurs obtiennent ainsi la relation suivante pour le gonflement [59] :

$$\xi^{-2} = \frac{3n+1}{2n+1} - \frac{\Delta\bar{T}}{\rho\bar{U}^2} + \frac{2\left(\xi-1\right)}{We^2} \tag{III.7}$$

avec $\bar{U}$ la vitesse moyenne au sein de l'injecteur. Le terme $\Delta\bar{T}$ — dont les auteurs n'ont pas d'expression analytique — représente à la fois la relaxation des contraintes visqueuses associées à la relaxation du profil de vitesse *et* la relaxation de la contrainte normale. Le rapport $\frac{\Delta\bar{T}}{\rho\bar{U}^2}$ compare donc la relaxation des forces normales et des contraintes visqueuses aux forces inertielles. Le terme $\Delta\bar{T}$ favorise le gonflement alors que les forces inertielles favorisent la contraction du jet. Le gonflement du jet va donc dépendre de la compétition entre ces deux termes. La dépendance au nombre de Weber montre en outre qu'une diminution de We favorise le gonflement. Pour $n = 1$, on retrouve l'équation (III.6).

Comme nous l'avons observé avec l'alginate figure III.7, les expériences menées par Middleman and Gavis [106] ont montré qu'une augmentation de la vitesse d'injection s'accompagne dans un premier temps d'un augmentation de ξ qui atteint un maximum, puis diminue jusqu'à contraction du jet quand la vitesse augmente encore. Dans un premier temps $\Delta\bar{T}$ l'emporte donc sur le terme inertiel, mais à haute vitesse l'inertie finit par dominer. Les valeurs de ξ sont aussi supérieures à celle obtenues dans le cas newtonien : ceci s'explique par la relaxation des contraintes normales — inexistantes dans le cas newtonien — qui favorisent le gonflement.

La contrainte normale générée au sein de l'injecteur dépend du cisaillement. Middleman and Gavis [106] mesurent ainsi une augmentation de $\Delta\bar{T}$ avec le taux de cisaillement dans l'injecteur. Toutefois, comme dans le cas newtonien, il est difficile d'obtenir une expression analytique de ce terme.

Tanner [139] a ainsi développé un modèle plus simple permettant de relier le gonflement au taux de cisaillement dans l'injecteur. À faible nombre de Reynolds, c'est essentiellement la relaxation de la contrainte normale qui régit le gonflement, ξ dépend donc essentiellement de la contrainte de cisaillement au sein de l'injecteur. Tanner parvient à l'expression suivante pour le gonflement :

$$\xi = \left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{N_1}{2.\sigma_{rz}}\right)^2_{r=R}\right)^{\frac{1}{6}} + 0,13 \tag{III.8}$$

où $N1$ est la première différence de contraintes normales ($N_1 = \sigma_{zz} - \sigma_{rr}$) et σ_{rz} la contrainte de cisaillement. Dans cette expression, $0,13$ sont ajoutés au gonflement afin de tenir compte

du gonflement newtonien observé à faible Re ($\xi \sim 1,13$ pour $Re < 5$, cf. [105]). On retrouve bien le fait que le gonflement d'un fluide *non newtonien* est la superposition du gonflement *newtonien* induit par la relaxation des contraintes visqueuses auquel s'ajoute un gonflement d'origine *non newtonienne* lié à la relaxation de la contrainte normale.

Un des avantages de ce modèle est que les valeurs de N_1 et σ_{rz} ne sont évaluées qu'au niveau de la paroi de l'injecteur, c'est à dire à $r = R$. Pour un fluide dont la viscosité peut être modélisée par une loi de puissance (cf. II.1.3), nous avons dans un tube cylindrique de rayon R la relation suivante pour le taux de cisaillement à la paroi [14] :

$$\dot{\gamma}_m = \dot{\gamma}(r = R) = \frac{1+3n}{4n} \cdot \frac{4Q}{\pi R^3} \tag{III.9}$$

La première différence de contraintes normales N_1 est une fonction paire de $\dot{\gamma}$ qui dépend aussi des propriétés rhéologiques du fluide et notamment de son élasticité. Plus le cisaillement est important, plus les chaines polymères sont étirées et elles s'alignent davantage avec les lignes de courant. Une augmentation du taux de cisaillement entraine donc une augmentation de N_1. Mais N_1 dépend aussi de la capacité qu'ont les macromolécules à s'allonger et à stocker de l'énergie sous forme élastique.

Dans les expériences de Allain et al. [3], les auteurs vérifient ainsi que les gonflements obtenus pour différents débits se superposent lorsqu'ils sont tracés en fonction de $\dot{\gamma}_m$. Ils réduisent en outre l'influence de la gravité et des forces interfaciales en formant le jet dans un bain de même densité que le fluide composant le jet.

Le problème de ce modèle, développé pour des écoulements de fondus de polymères où la viscosité est très élevée et les vitesses d'injection faibles, est qu'il ne prend pas en compte l'inertie qui s'oppose au gonflement. C'est ce qui explique que nous observions tout d'abord une augmentation de ξ à mesure que Q et donc $\dot{\gamma}_m$ augmentent — la relaxation de la contrainte normale l'emporte sur les forces inertielles —, puis à partir d'un certain débit critique, une diminution de ξ quand Q et par conséquent $\dot{\gamma}_m$ continuent d'augmenter : l'inertie l'emporte. C'est l'illustration de la compétition introduite par le terme $\frac{\Delta\bar{T}}{\rho\bar{U}^2}$ dans l'équation (III.7).

Figure III.7, sont représentées par (◆) les mesures effectuées avec une solution de HEC concentrée à 0,5 %m. Cette solution possède un temps de relaxation plus faible que la solution d'alginate et nous pouvons observer que le gonflement prend par conséquent aussi des valeurs plus faibles. Nous n'observons en outre pas le régime présent avec la solution d'alginate où ξ augmente avec Q. Il n'a pas été possible d'effectuer de mesures à des débits plus faibles car il n'y a alors plus formation de jet (We est trop faible).

Sur la figure III.8, on peut observer le gonflement d'une solution d'alginate concentrée à 1,7 %m, issue d'un injecteur avec un capillaire droit de $150\ \mu m$ de diamètre interne, pour différents débits. Le débit augmente de gauche à droite. On peut remarquer une évolution dans le profil du gonflement. En dessous de $130\ mL.h^{-1}$, le gonflement s'effectue dès la sortie du capillaire. En revanche, pour des débits plus élevés le gonflement est retardé : en sortie d'injecteur le diamètre du jet demeure constant sur une certaine longueur avant d'augmenter et d'atteindre sa valeurs maximale un peu plus loin, avec passage entre ces deux diamètres par un point d'inflexion.

Une explication de ce phénomène peut être donnée en considérant la compétition entre le phénomène de gonflement associé à la relaxation des contraintes normales et la relaxation du profil de vitesse en profil bouchon [41]. Si le temps associé au premier phénomène est plus court que celui associé à la relaxation de la vitesse alors le gonflement a lieu dès la sortie de l'injecteur. En revanche, si le profil de vitesse met moins de temps à relaxer que la contrainte normale, on observe un gonflement retardé.

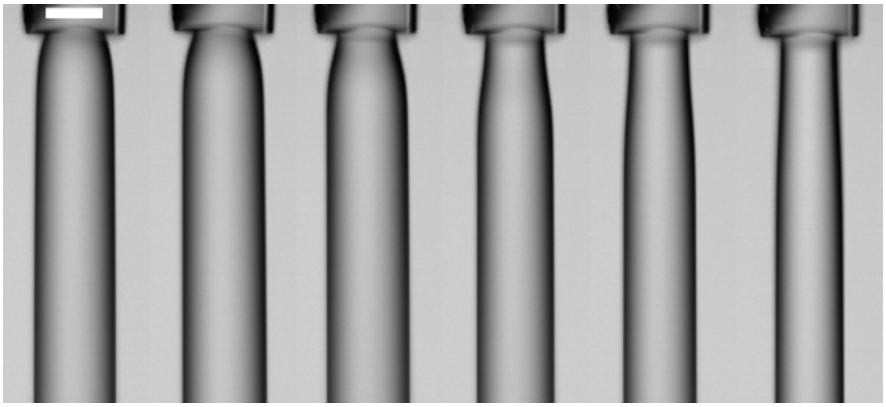


FIGURE III.8 – Gonflement en sortie d'extrusion d'une solution d'alginate concentrée à 1,7 %m. De gauche à droite : $Q = 70$, 110, 130, 150 ,170 et 190 $mL.h^{-1}$. $R = 75\ \mu m$. La barre d'échelle représente 150 μm. *Expérience réalisée par Mathieu de la Motte Saint Pierre.*

Toutefois, Joseph et al. [81] proposent une autre explication qui est notamment appuyée par les expériences réalisées par Cloitre et al. [41]. Le gonflement retardé peut être vu comme un phénomène non linéaire associé à un changement de nature de l'écoulement qui passe de sur à sous critique. Il est en effet possible de définir un nombre de Mach, noté M, à partir des nombres de Weissenberg Wi et de Reynolds Re : $M = \sqrt{Wi.Re} = \frac{U}{c}$ avec $U = \frac{Q}{\pi R_z^2}$, R_z étant le rayon du jet à l'altitude z et c la vitesse des ondes élastiques. Le gonflement retardé apparaît lorsque M est suffisamment grand en sortie d'injecteur. Dans ce cas, M diminue avec z et devient inférieur à 1 lorsque le jet atteint son diamètre maximal. Il prend en outre une valeur proche de 1 au niveau du point d'inflexion.

Pour le processus d'encapsulation il est nécessaire de produire des jets *composés* d'un cœur aqueux et d'une coque constituée d'une solution d'alginate. Nous avons donc mesuré le gonflement de tels jets produits avec un capillaire droit de $150\ \mu m$ de diamètre interne. Les résultats obtenus avec une solution de glycérol concentrée à 80 %m dans le cœur sont donnés figure III.9. Le débit total est fixé à 120 mL.h^{-1} et nous faisons varier le rapport r_q des débits entre le cœur et la coque. Nous présentons les résultats en fonction de l'épaisseur h de la coque d'alginate au sein de la section droite de l'injecteur, adimensionnée par R : $\frac{h}{R} = 1 - \tilde{r}_{int}$. Les valeurs de $\tilde{r}_{int}$ sont calculées à partir des équations établies en Annexe A.

On constate que le gonflement croît linéairement avec l'épaisseur de la couche d'alginate au sein de l'injecteur. Nous avons aussi reporté sur la même figure les valeurs du gonflement obtenues à $Q = 120\ mL.h^{-1}$ pour chacun des deux fluides : en orange, le gonflement obtenu avec la solution d'alginate ; en bleu le gonflement obtenu avec la solution de glycérol. On observe le résultat attendu intuitivement : le gonflement du jet composé évolue entre ces deux valeurs de gonflement. Il tend vers le gonflement obtenu avec une solution d'alginate pour des valeurs élevées de $\frac{h}{R}$ et tend au contrainte vers le gonflement obtenu avec la solution de glycérol à faible valeur de $\frac{h}{R}$.

Figure III.9(b), nous avons tracé les valeurs de $\dot{\gamma}_m$ (calculées pour le jet composé à partir des équations établies en Annexe A) et des r_q imposées en fonction de $\frac{h}{R}$. Pour des épaisseurs de coque élevées, au delà de $\frac{h}{R} \sim 0,4$, la valeur de $\dot{\gamma}_m$ reste très proche de celle obtenue en l'absence de cœur. Pour des épaisseurs de coque inférieures, le taux de cisaillement augmente.

Des valeurs de $\dot{\gamma}_m$ supérieures au cas sans cœur et la présence de toujours au moins 20% de solution d'alginate au sein du jet composé n'empêchent donc pas la diminution du

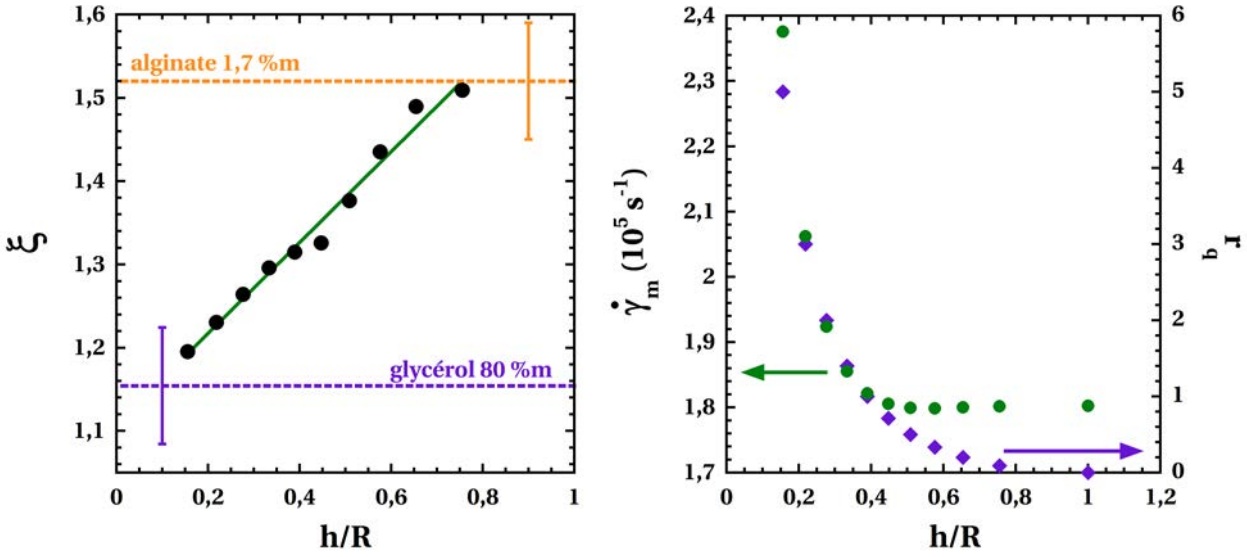


FIGURE III.9 – (a) Gonflement en sortie d'extrusion, ξ, d'un jet composé en fonction de $\frac{h}{R}$. Cœur : solution de glycérol à 80 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,5 mM de SDS. $Q_{tot} = 120\ mL.h^{-1}$. $R = 75\ \mu m$. Ligne orange : gonflement obtenu à ce débit avec un jet composé uniquement de la solution d'alginate. Ligne bleue : gonflement obtenu à ce débit avec un jet constitué uniquement de la solution de glycérol. L'ajustement linéaire a pour équation $y = 1,1 + 0,55x$; $R = 0,991$. *Expérience réalisée par Mathieu de la Motte Saint Pierre.* **(b)** Valeurs de $\dot{\gamma}_m$: (●) et de r_q : (◆) en fonction de $\frac{h}{R}$

gonflement du jet à mesure que r_q augmente. Ceci montre la limite de l'équation (III.8) : ne considérer que $\dot{\gamma}_m$ est une approximation. C'est la relaxation de la contrainte normale générée dans *tout* le fluide, qui dépend de $\dot{\gamma}(r)$, qui favorise le gonflement. Ceci est d'autant plus critique avec notre système où seule une couche de fluide est constituée d'un fluide viscoélastique. Enfin, il faut aussi tenir compte de l'inertie et de la relaxation des contraintes visqueuses. Ceci explique qu'une augmentation de $\dot{\gamma}_m$ ne s'accompagne pas systématiquement d'une augmentation du gonflement.

Nous observons un comportement similaire en remplaçant la solution de glycérol par une solution de HEC concentrée à 0,5 %m.

III.3 Battement d'un jet composé

Nous allons maintenant étudier l'influence de la stabilité du co-écoulement au sein de l'injecteur sur le comportement du jet composé.

Comme nous en avons discuté en section II.5, pour mimer l'utilisation d'un milieu de culture cellulaire, qui contient notamment des cations en concentrations variables, nous utilisons comme fluide de cœur une solution de NaCl concentrée à 75 mM. Si nous formons un jet composé avec une telle solution de NaCl dans le cœur et une coque constituée d'une solution d'alginate à 1,7 %m le jet composé obtenu présente un comportement singulier représenté figure III.10.

Au lieu de rester axisymétrique et dans l'axe de l'injecteur comme figure III.5, le jet se met à *battre*. À une distance donnée de l'injecteur, la position du centre du jet fluctue dans

l'espace, autour de l'axe de l'injecteur.

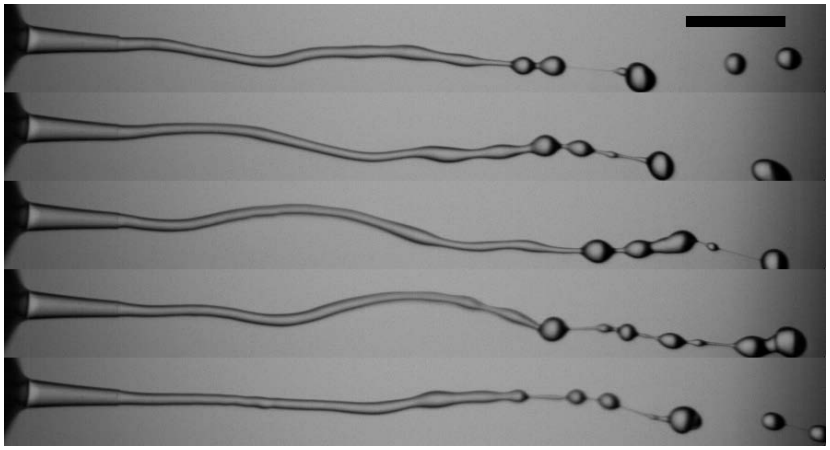


FIGURE III.10 – Comportement typique de *battement* obtenu avec un jet composé d'un cœur salé et d'une coque constituée d'une solution d'alginate. De haut en bas, le temps entre deux images est de 0,8 ms. La barre d'échelle représente 1 mm.

En section II.5.2, nous avons montré que l'ajout de NaCl dans le cœur provoquait une instabilité élastique au sein du co-écoulement confiné. Le phénomène de battement que nous observons pour le jet composé est lié à cette instabilité élastique qui a lieu ici en amont, au sein de l'injecteur.

Figure III.11, nous avons coloré le fluide de cœur afin de pouvoir observer l'interface entre les fluides de cœur et de coque. Comme nous l'avions observé au chapitre précédent, le co-écoulement au sein du capillaire en verre est instable et nous observons un motif hélicoïdal (ces images sont à comparer avec la situation stable représentée figure III.3). L'apparition de cette instabilité s'accompagne du battement du jet et nous avons pu observer visuellement une corrélation entre le passage de ces motifs hors de l'injecteur et la fluctuation de la position du jet.

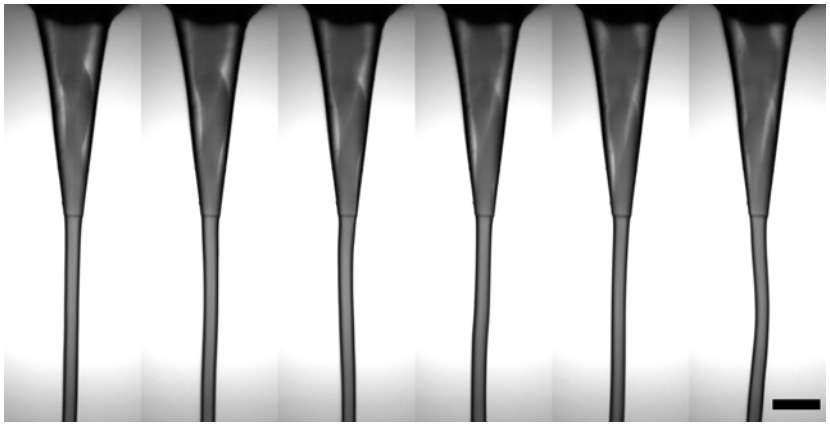


FIGURE III.11 – Corrélation entre le battement du jet et l'instabilité élastique au sein du co-écoulement. Le cœur coloré contient des ions Na^+, la coque est une solution d'alginate à 1,7 %m. De haut en bas, le temps entre deux images est de 1,23 ms. La barre d'échelle représente 500 μm.

Comment expliquer le lien entre l'instabilité élastique au sein du co-écoulement confiné

et ce battement ? Comme nous en avons discuté plus haut, le profil de vitesse relaxe en sortie d'injecteur d'un profil de type Poiseuille vers un profil bouchon. Cette relaxation ne s'effectue pas à la même vitesse ni de la même façon dans tout le jet : elle dépend de la viscosité (inhomogène dans le jet composé) et de la vitesse en sortie d'injecteur (qui dépend de r). En l'absence d'instabilité dans l'injecteur, la structure cœur-coque du jet est cependant axisymétrique. La relaxation du profil de vitesse s'effectue donc en conservant cette symétrie axiale.

En revanche, en présence d'une instabilité dans l'injecteur, le cœur est décentré et sa position fluctue au cours du temps. Le jet perd ainsi sa symétrie axiale et la répartition de la viscosité devient asymétrique. Pour cette raison, la relaxation du profil de vitesse s'effectue elle aussi de façon asymétrique, tout en dépendant du temps.

Nous pensons que c'est l'asymétrie de la relaxation du profil de vitesse et sa dépendance temporelle qui sont à l'origine du battement. Dans la section suivante, nous reviendrons sur cette hypothèse et la validerons à l'aide d'une expérience modèle.

Afin de quantifier le battement, nous mesurons au cours du temps et à une distance de $20R_{jet}$ de la sortie de l'injecteur l'écart du centre du jet à l'axe de l'injecteur. Comme représenté figure III.12, nous notons cette grandeur x. Nous utiliserons finalement l'écart-type de x, noté $\sigma(x)$, pour quantifier le battement : plus $\sigma(x)$ est élevé, plus le battement est important.

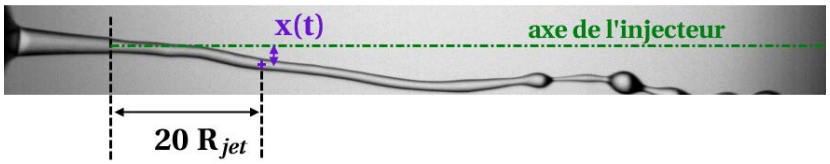
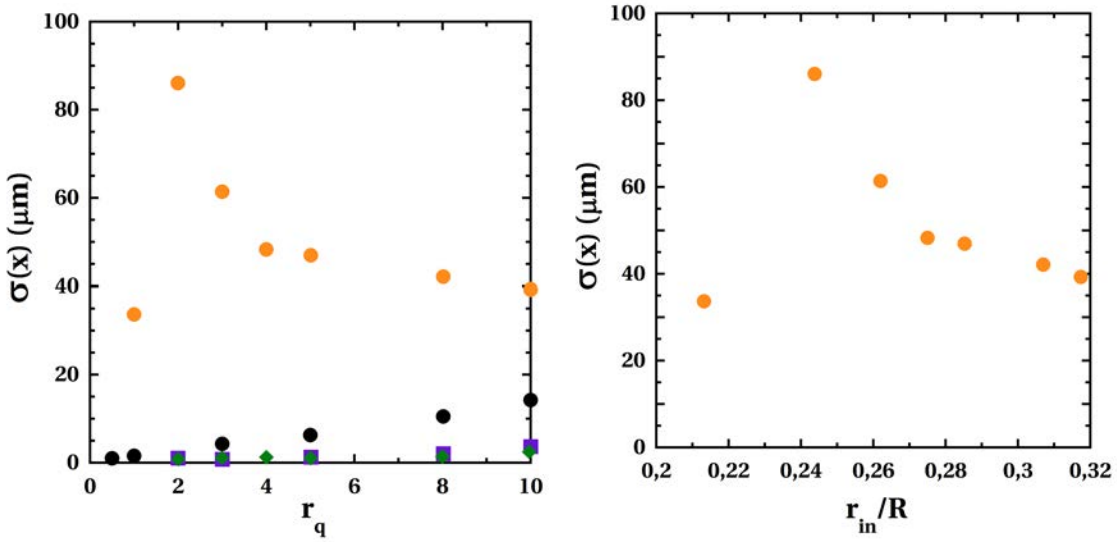


FIGURE III.12 – Mesure de $x(t)$ afin de quantifier le battement du jet.

Nous reportons figure III.13 les résultats obtenus avec un cœur composé d'une solution de NaCl à 75 mM et une coque constituée d'une solution d'alginate à 1,7 %m. Les mesures correspondantes sont représentées par (●) et nous les traçons en fonction du rapport des débits ou de $\tilde{r}_{int}$ (déterminée à partir de l'équation (A.4) et des propriétés rhéologiques définies figure II.25 pour l'alginate, pour $R = 390\ \mu m$ c.-à-d. au sein de la section droite du capillaire).

On constate que les valeurs de $\sigma(x)$ sont très élevées pour toutes les valeurs de r_q. Le rayon du jet mesurant environ $75\ \mu m$, la position du jet fluctue toujours de plus de 50% de son rayon au delà de l'axe de l'injecteur. Le battement atteint en outre un maximum pour $r_q = 2$, avec $\frac{\sigma(x)}{R_{jet}} \sim 1,3$. Au sein de la section droite du capillaire, le nombre de Reynolds calculé à partir de la viscosité du fluide de cœur, Re_{int}, vaut 25 indépendamment de r_q. Nous pouvons ainsi comparer ces données avec celles de l'instabilité élastique données figure II.23. Cette comparaison confirme que pour ces positions d'interface et cette valeur de Re_{int}, le co-écoulement est toujours instable. Nous avons vu en section II.2 que le taux de croissance de l'instabilité élastique dépendait de la position de l'interface (et donc de r_q) et qu'il existait un maximum. Il est donc normal d'obtenir un battement maximum pour une certaine valeur de r_q.

Section II.6, nous avions montré que l'ajout de 0,5 %m de HEC dans le cœur permettait de retrouver un co-écoulement stable, toujours en présence de 75 mM de NaCl dans le



(a) (b)

FIGURE III.13 – (a) Mesure du battement en fonction de r_q pour différents fluides de cœur. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,5 mM de SDS. Cœur : (●) : solution de NaCl à 75 mM ; (◆) : solution de HEC à 0,5 %m et NaCl à 75 mM ; (■) : solution de glycérol à 80 %m et NaCl à 75 mM ; (●) : eau ultrapure. **(b)** Mesure du battement en fonction de la position de l'interface dans le cas où le cœur est composé d'une solution de NaCl à 75 mM. $R_{jet} \sim 75\ \mu m$

cœur. Nous avons mesuré le battement d'un jet obtenu dans ces conditions et les résultats obtenus sont représentés figure III.13 par le symbole (◆). On constate l'absence totale de battement (seules de très faibles fluctuations de la position, inférieures à 5% du rayon du jet sont mesurées). Ceci est à nouveau en accord avec la stabilité observée au niveau du co-écoulement confiné.

Nous avons aussi effectué des mesures de battement en utilisant une solution de glycérol à 80 %m avec 75 mM de NaCl comme fluide de cœur. Les résultats obtenus sont représentés figure III.13 par le symbole : (■). Comme avec la solution de HEC, on constate une absence de battement pour toutes les valeurs de r_q balayées. Ces mesures semblent ainsi indiquer que le co-écoulement au sein de l'injecteur est stable.

Ce résultat est cependant étonnant. Afin d'expliquer la stabilité du co-écoulement après ajout de HEC dans le cœur, nous avions utilisé le critère de stabilité de Chen and Joseph [34] reporté équation (II.23). Ce critère, établi par une analyse linéaire pour $\lambda \ll R$ et $(Wi_{coeur}, Wi_{coque}) \rightarrow (0,0)$, indique que le co-écoulement est instable si :

$$mWi_{coeur} - Wi_{coque} < 0 \quad \text{pour} \quad m > 1$$

Comme le fluide de coque est une solution d'alginate : $Wi_{coque} \neq 0$. En présence de HEC, nous avons aussi $Wi_{coeur} \neq 0$. En revanche, après ajout de glycérol dans le cœur, Wi_{coeur} reste nul et d'après ce critère de stabilité le co-écoulement devrait rester instable : ce qui est en contradiction avec nos observations sur le battement du jet.

L'ajout de glycérol dans le cœur entraine cependant une augmentation de la viscosité qui ralentit la diffusion des ions Na^+ vers la solution d'alginate. En augmentant la viscosité du cœur à $51\ mPa.s$, l'épaisseur δ sur laquelle les ions Na^+ vont pouvoir diffuser au sein du cœur est réduite d'un rapport 7 (cf. équation (II.30) : $D \propto \eta^{-1}$ et $\delta \propto D^{\frac{1}{2}}$). La stabilité du

co-écoulement pourrait donc s'expliquer par cet effet : l'ajout de glycérol empêcherait ou réduirait les modifications rhéologiques de l'alginate induites par les ions Na^+.

Cependant, avec un cœur de glycérol à 80 %m nous avons aussi observé une absence de battement lorsque le NaCl est introduit directement dans la solution d'alginate. Cette explication n'est donc pas la bonne. La réduction du rapport des viscosités (m passe de $2,8.10^3$ à 56 après ajout du glycérol) ne permet pas non plus d'expliquer cet effet à partir de l'équation (II.22) établie par Chen and Joseph [34]. Elle prédit en effet une augmentation du taux de croissance quand m diminue. Cependant, cette équation n'est valable que pour des instabilités axisymétriques, ce qui n'est pas notre cas puisque nous observons des motifs asymétriques. Il n'existe en fait pas d'expression analytique permettant de modéliser simplement notre situation. La suppression du battement observée expérimentalement quand le rapport des viscosités m diminue semble toutefois indiquer que la réduction de m induit une diminution du taux de croissance de l'instabilité au sein du co-écoulement.

Nous avons enfin réalisé des mesures de battement avec un cœur composé d'eau ultrapure et une faible quantité de SDS dans la solution d'alginate. La concentration, qui est de 0,5 mM, est celle qui sera ensuite utilisée lors du processus d'encapsulation. La solution d'alginate contient donc 0,5 mM d'ions Na^+. Les résultats obtenus sont présentés figure III.13 par le symbole (●).

Le battement reste faible pour toutes les valeurs de r_q mais supérieur à celui obtenu avec une solution de HEC ou de glycérol. On observe en outre une augmentation du battement avec r_q.

Les expériences réalisées sous confinement au chapitre précédent (et montrées en Annexe B) avaient en effet montré que ce type de co-écoulement pouvait être instable pour certaines valeurs de Q_{tot} et r_q. Dans les cas instables, nous avions en outre systématiquement relevé que les perturbations au niveau de l'interface n'apparaissaient qu'au delà d'une distance de minimum $6\ mm$. Les amplitudes de ces perturbations étaient aussi plus faibles que celles obtenues avec une concentration de 75 mM de NaCl. Les taux de croissance de l'instabilité élastique avec 0,5 mM de Na^+ sont ainsi plus faibles que dans la situation avec 75 mM (ce qui s'explique par un Wi_{coque} moins élevé). Il est donc normal que nous observions un battement plus faible.

Cette expérience montre aussi l'importance de la valeur du taux de croissance sur le phénomène de battement. Il ne suffit pas que le co-écoulement soit instable pour que le jet formé ensuite présente un battement : il faut aussi que le taux de croissance associé à l'instabilité sous confinement soit suffisamment élevé. L'injecteur possède en effet une longueur finie (de l'ordre de 7 mm). Le phénomène de battement dépendra donc de l'amplitude de la perturbation qui aura eu le temps de se développer sur cette distance. Un écoulement instable ne découlera ainsi sur aucun battement si les taux de croissance de l'instabilité sont suffisamment faibles.

Nous avons en outre vérifié que le battement apparaissait aussi dans le cas d'une instabilité visqueuse, en l'absence d'élasticité. Un jet composé a été formé avec un cœur d'eau ultrapure et une coque constituée d'une solution de glycérol concentrée à 90 %m.

Dans le chapitre précédent, figure II.20, nous avons montré qu'à $Re_{int} = 22,6$ le co-écoulement sous confinement était stable pour $\tilde{r}_{int} < \tilde{r}_{int}^* := 0,18$, alors qu'il était instable pour $\tilde{r}_{int} > \tilde{r}_{int}^*$. À cette position de l'interface critique $\tilde{r}_{int}^*$ correspond un rapport des débits critiques : $r_q^* = 0,27$ (cf. équation (II.11)).

Dans les mêmes conditions de Re_{int} au sein de la section droite du capillaire, nous avons ainsi observé une absence de battement pour $r_q < r_q^*$ et au contrairement un battement du jet pour $r_q > r_q^*$. À nouveau, nous observons donc une corrélation entre l'instabilité au sein

du co-écoulement dans l'injecteur et le battement du jet.

Dans le cas d'une instabilité visqueuse, nous avons montré que les motifs d'instabilité sont axisymétriques. L'instabilité ne produit donc a priori pas de décentrage du cœur ce qui est en contradiction avec l'explication que nous avons donnée pour le battement. Mais nous avons aussi montré que ces motifs pouvaient se développer en motifs hélicoïdaux à une certaine distance de la mise en contact des fluides. Au sein du capillaire en verre, nous avons effectivement observé systématiquement un motif hélicoïdal accompagnant le battement du jet. Nous pouvons en voir un exemple figure III.14.

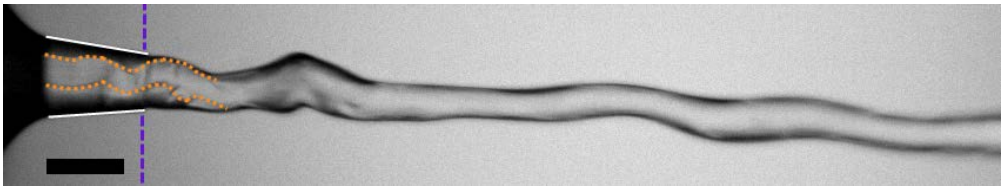


FIGURE III.14 – Observation d'un motif d'instabilité hélicoïdal au sein du capillaire avant battement du jet. L'interface entre le cœur et la coque est indiquée par la ligne pointillée orange. La position de la sortie de l'injecteur est indiquée par les tirets bleus. Les contours de l'injecteur sont eux repérés par une ligne blanche. Cœur : eau ultrapure. Coque : solution de glycérol à 90 %m. $Q_{tot} = 100\ mL.h^{-1}$, $R = 150\ \mu m$, $r_q = 1,5$. La barre d'échelle représente $250\ \mu m$

III.4 Relaxation asymétrique de la vitesse d'un jet en sortie d'extrusion

Nous venons de montrer que l'instabilité au sein du co-écoulement dans l'injecteur peut provoquer le battement du jet composé en sortie d'extrusion. En provoquant un décentrage du cœur, l'instabilité du co-éouclement induit une asymétrie de la viscosité au sein du jet composé, avec des zones riches en alginate visqueuses et des zones riches en cœur de viscosité plus faible. Nous expliquions ainsi le battement du jet par une relaxation asymétrique du profil de vitesse vers le profil bouchon : les zones visqueuses relaxant plus vite que les autres.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous réalisons dans cette section une expérience modèle avec un seul fluide. Nous induisons une relaxation asymétrique de la vitesse en utilisant comme injecteur une pointe biseautée.

Comme dans la section précédente, nous formons un jet à l'aide d'un capillaire en verre de 150 μm de diamètre interne et de 250 μm de diamètre externe. Cependant, l'extrémité des capillaires a cette fois été poncée manuellement, à l'aide de papiers abrasifs d'une rugosité de 12 μm, afin de former un biseau. Figure III.15 on peut voir la pointe biseautée qui sera utilisée. L'angle formé entre le biseau et une section droite du capillaire, noté β, est de 53°.

Formons maintenant un jet avec une solution de glycérol concentrée à 75 %m ($\eta \sim 31\ mPa.s$ à 23°C) à un débit de 115 mL.h^{-1}. Nous obtenons le jet représenté figure III.16. De façon étonnante le jet produit n'est pas droit. En sortie d'injecteur, le jet se courbe en direction de la pointe du biseau et finit par former un angle constant θ avec la direction de l'injecteur.

En réalisant cette même expérience pour plusieurs valeurs du débit d'injection, on constate que l'angle θ formé par le jet dépend du débit. Figure III.17 on peut voir que θ

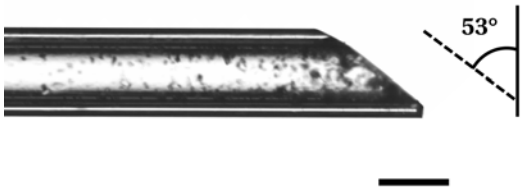


FIGURE III.15 – Photographie de la pointe biseautée utilisée. La barre d'échelle représente 200 μm.

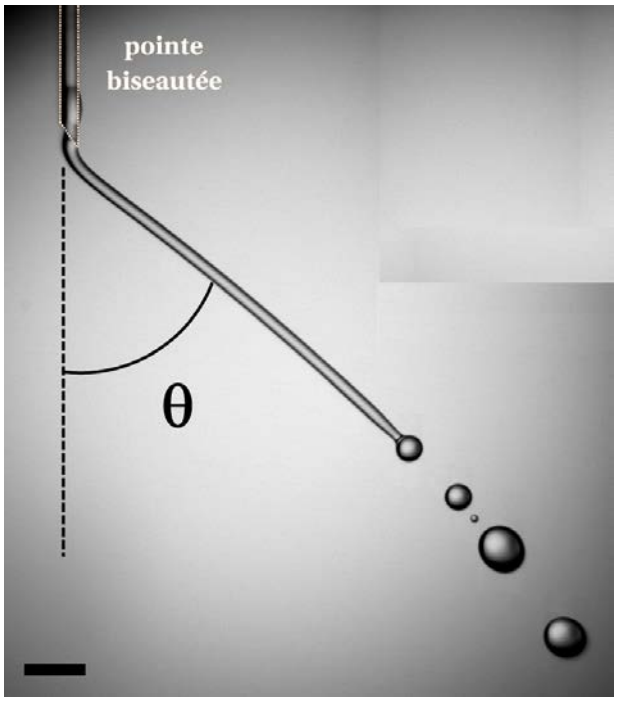


FIGURE III.16 – Exemple de jet obtenu avec une pointe biseautée et une solution de glycérol concentrée à 75 %m ($\eta \sim 31\ mPa.s$ à 23˚C). $Q = 115$ mL.h^{-1}. $\beta = 53^{\circ}$. $\theta = 63^{\circ}$. La pointe biseautée est repérée par une ligne pointillée blanche. La barre d'échelle représente 1 mm.

augmente à mesure que le débit d'injection diminue et que cet angle peut atteindre des valeurs supérieures à 90˚ pour des débits suffisamment faibles.

Une vue complète du jet dans une telle situation est représentée figure III.18. Au débit représenté, le jet alimente une goutte fixée à son extrémité qui grossit et se détache périodiquement quand elle atteint une taille critique.

Enfin, nous avons réalisé des mesures de θ en fonction du débit pour des fluides de viscosités différentes. Le débit est d'abord fixé à 300 mL.h^{-1} (ou à une valeur inférieure si le pousse-seringue cale) puis nous mesurons l'angle θ en diminuant progressivement le débit. Nous cessons de mesurer θ lorsque le système passe en régime goutte à goutte (We trop faible) ou lorsque le jet touche l'injecteur quand θ devient trop élevé. Les valeurs de Re calculées à partir du diamètre interne de l'injecteur et de Q varient entre 7 et 707 selon les débits et les fluides utilisés. Les valeurs de We varient elles de 1,3 à 23. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.19.

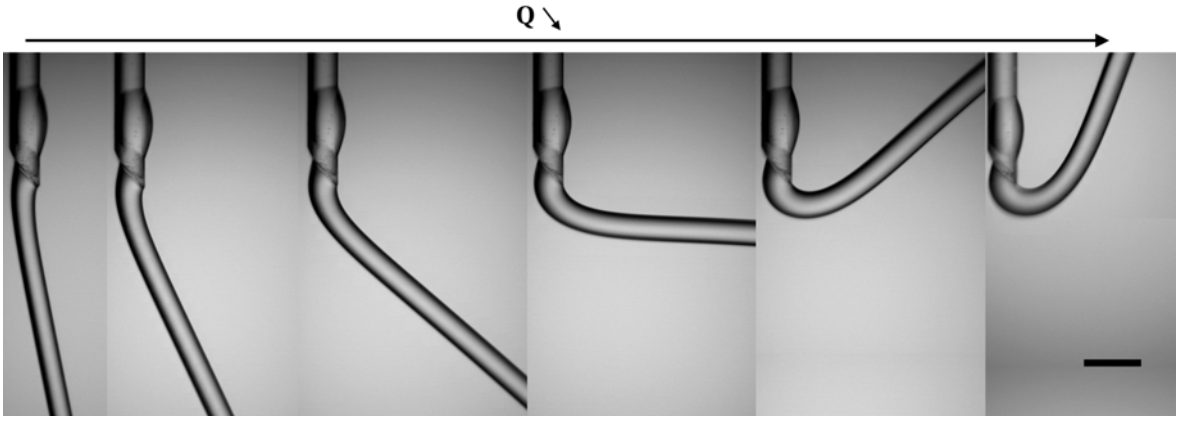


FIGURE III.17 – Évolution de θ avec Q. Le fluide est une solution de glycérol concentrée à 75 %m ($\eta \sim 31\ mPa.s$ à 23˚C). $\beta = 53$˚. Le débit diminue de gauche à droite : $Q = 180\ ;\ 140\ ;\ 120\ ;\ 110\ ;\ 105$ et $102\ mL.h^{-1}$. La barre d'échelle représente 500 μm.

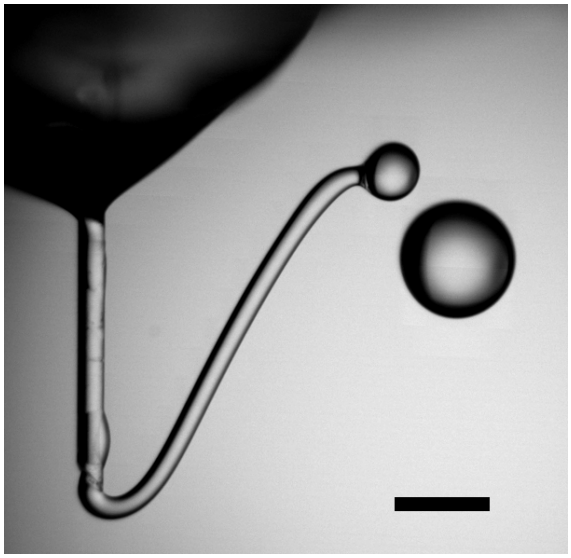


FIGURE III.18 – Pour certaines valeurs du débit d'injection le jet peut former un angle θ supérieur à 90˚. Le fluide est une solution de glycérol concentrée à 75 %m ($\eta \sim 31\ mPa.s$ à 23˚C). $\beta = 53$˚. $Q = 104\ mL.h^{-1}$. La barre d'échelle représente 1 mm.

Pour tous les fluides utilisés, nous retrouvons bien une augmentation de θ quand le débit diminue. Toutefois, la dépendance de θ à Q et les valeurs atteintes dépendent fortement de la viscosité de la solution. À débit fixé, θ augmente avec la viscosité de la solution. Pour des débits élevées, θ semble en revanche converger vers 0˚ quelle que soit la viscosité du fluide utilisé.

Dans l'encart, on peut voir que toutes les mesures se superposent si θ est tracé en fonction de $v_{conv} \cdot \eta^{-\frac{1}{4}}$ avec $v_{conv} := \frac{Q}{\pi R^2}$ (R est le rayon interne de l'injecteur), ce qui est cohérent avec l'évolution constatée de θ en fonction du débit et de la viscosité. En outre, ces points peut être ajustés par une fonction critique d'équation $y = 54,5\,(x - 3,4)^{-1,24}$. Le phénomène possède donc un caractère critique. Si nous notons κ_c la valeur critique du paramètre $\kappa := \left(v_{conv} \cdot \eta^{-\frac{1}{4}}\right)$: pour $\kappa > \kappa_c$ l'angle θ reste faible et proche de 0˚. En revanche, pour $\kappa < \kappa_c$ l'angle θ augmente très rapidement vers 180˚.

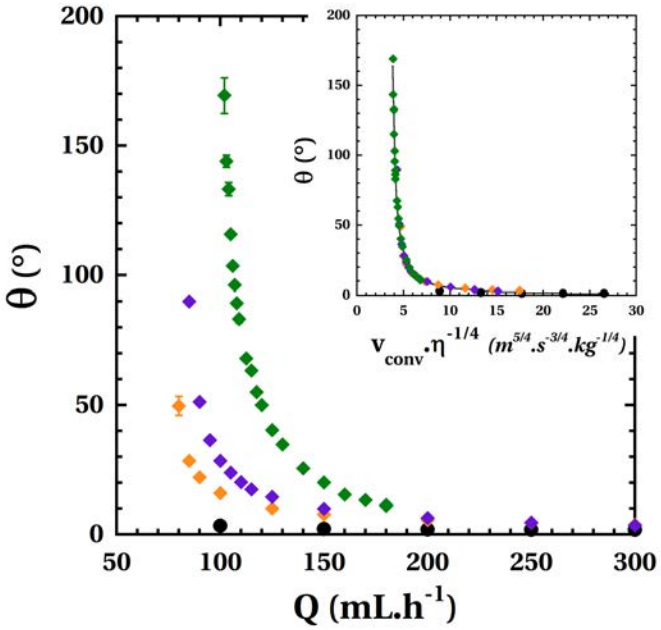


FIGURE III.19 – Évolution de θ avec Q pour des fluides de viscosités différentes. (●) : $\eta \sim 1\ mPa.s$, eau ultrapure ; (◆) : $\eta = 5,4\ mPa.s$, solution de glycérol à 50 %m ; (◆) : $\eta = 9,6\ mPa.s$, solution de glycérol à 60 %m ; (◆) : $\eta = 30,8\ mPa.s$, solution de glycérol à 75 %m. Les viscosités sont données à 23°C. Dans l'encart, θ est représenté en fonction de $v_{conv} \cdot \eta^{-\frac{1}{4}}$ ($v_{conv} := \frac{Q}{\pi R^2}$). La courbe d'ajustement a pour équation : $y = 54,5\,(x-3,4)^{-1,24}$, $R = 0.994$

Comment comprendre un tel comportement ?

Le phénomène que nous observons présente en fait de grandes similitudes avec le *teapot effect* (que nous pourrions traduire en français par "effet théière"). Comme nous l'avons sans doute déjà tous expérimenté, lorsque nous versons à grande vitesse du thé issue d'une théière, ils se forme un jet possédant une trajectoire balistique. Cependant, quand nous diminuons la vitesse de versement, le jet formé commence à se courber et finit par mouiller la théière et s'écouler à sa surface. L'angle formé entre la direction du bec verseur et le jet augmente ainsi à mesure que la vitesse diminue, jusqu'à une valeur critique où le jet "colle" à la surface de la théière. Il existe en outre une hystérésis : si on réaugmente la vitesse, l'angle formé ne retrouve pas sa valeur avant mouillage et le fluide continue de s'écouler à la surface de la théière jusqu'à des valeurs de vitesses supérieures à la valeur critique précédemment trouvée. C'est ce qu'on appelle le *teapot effect*.

Bien entendu, cet effet n'apparaît pas uniquement avec des théières et du thé et nous le retrouvons dès qu'un liquide s'écoule sur une surface possédant un bord à partir duquel une nouvelle interface liquide-air apparait et les contraintes de cisaillement générées par la surface disparaissent.

L'étude numérique et expérimentale de Kistler and Scriven [89] a permis de comprendre l'origine de ce phénomène. Il s'agit d'un effet hydrodynamique dépendant des propriétés des fluides utilisés (η et γ) où le mouillage et l'angle de contact au niveau du bord vont intervenir.

Afin d'étudier cet effet, les auteurs utilisent un plan incliné sur lequel ils font s'écouler

un fluide. Au delà du bord, le fluide forme alors une nappe liquide. Sur le plan, le fluide s'écoule avec un profil semi-parabolique alors qu'il devient de type bouchon au sein de la nappe liquide au delà d'une certaine distance. Au niveau du bord s'initie en effet une relaxation de la vitesse provoquée par la suppression du cisaillement qui existait à la surface solide du plan incliné. Cependant, cette relaxation ne se fait pas de la même façon sur toute l'épaisseur du fluide. Au niveau du bord, au moment où s'initie la relaxation, la vitesse n'est en effet pas la même sur toute l'épaisseur de liquide : la partie inférieure du fluide possède une vitesse nulle, ce qui n'est pas le cas de sa partie supérieure qui ne subit pas de cisaillement solide (cf. figure III.20).

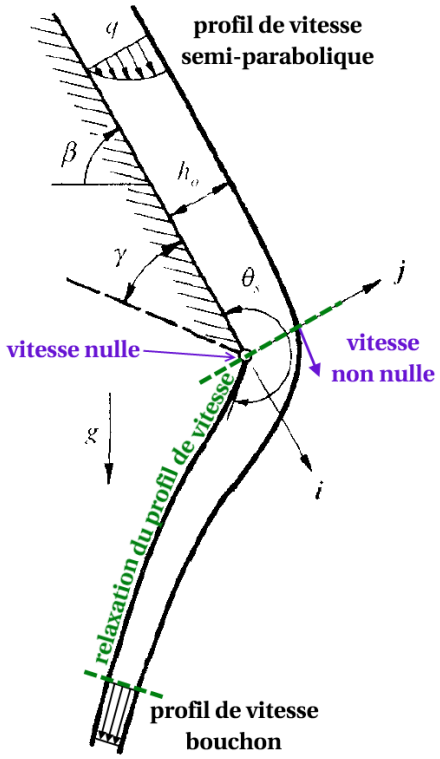


FIGURE III.20 – Adapté de Kistler and Scriven [89]. Relaxation de la vitesse qui passe d'un profil semi-parabolique sur le plan incliné à un profil bouchon au sein de la nappe liquide loin du bord. Cette relaxation ne se fait pas de la même façon sur toute l'épaisseur du fluide en raison de conditions initiales différentes. Cette anisotropie est à l'origine d'un couple qui induit une courbure de la nappe liquide.

Les auteurs, en faisant un bilan sur un volume de contrôle des moments exercés par les forces et le flux d'impulsion, montrent que cette anisotropie de la relaxation de la vitesse est à l'origine d'un couple qui courbe la nappe liquide vers le plan incliné et à laquelle la tension de surface s'oppose.

En travaillant à des Re inférieurs à 40, les auteurs observent qu'une diminution de Re entraine une augmentation de la courbure du jet. En revanche, à trop bas Re la courbure redevient très faible car la gravité finit par dominer. Par conséquent l'angle entre la nappe et le plan atteint un maximum pour une certain valeur de Re. Une augmentation de la tension de surface déplace en outre le Re associé à l'angle maximal vers des valeurs plus élevées. Enfin, la courbure dépend du mouillage au niveau du bord, avec une courbure plus importante lorsque le mouillage augmente.

Duez et al. [54] ont travaillé sur le même phénomène, à plus haut Re ($Re \in 500 - 10^3$), en faisant impacter un jet liquide sur un plan. Comme précédemment, le liquide forme une nappe liquide à partir du bord du plan et les auteurs mesurent l'angle θ formé entre la nappe et le plan. En traitant chimiquement la surface du plan, les auteurs parviennent à contrôler les conditions de mouillage et étudient leur rôle dans la courbure de la nappe liquide. À vitesse d'injection fixée, ils mesurent une diminution de θ à mesure que le mouillage diminue. En réduisant le mouillage de façon drastique grâce à un traitement super-hydrophobe (l'angle de contact entre le fluide et le plan vaut alors 175°) ils parviennent à supprimer le *teapot effect* : θ reste proche de 0 quelle que soit la vitesse d'injection. Ils proposent ainsi un mécanisme "inertio-capillaire" au *teapot effect* dont le point important est l'existence d'un ménisque qui relie l'écoulement à la surface de la plaque au niveau du bord. La courbure du bord de la plaque intervient donc aussi : une augmentation du rayon de courbure augmente la courbure de la nappe et favorise le mouillage de la surface.

Retour sur la pointe biseautée

Comme nous en avons déjà discuté plus haut et comme représenté figure III.21, une relaxation de vitesse a également lieu en sortie d'injecteur dans notre situation. Le profil de vitesse relaxe d'un profil Poiseuille au sein de l'injecteur vers un profil bouchon loin de l'injecteur dans le jet. En l'absence de biseau, cette relaxation s'effectue de façon axisymétrique et un jet droit se forme.

Cependant, la présence du biseau induit une relaxation asymétrique du profil de vitesse comme dans le cas du teapot effect. Comme représenté figure III.21 une partie du fluide commence à relaxer à partir de la section A alors que la relaxation ne concerne tout le fluide qu'à partir de la section B. Le biseau induit donc un retard sur la relaxation de vitesse pour une certaine partie du fluide, ce qui crée un couple à l'origine de la courbure du jet et de l'angle θ.

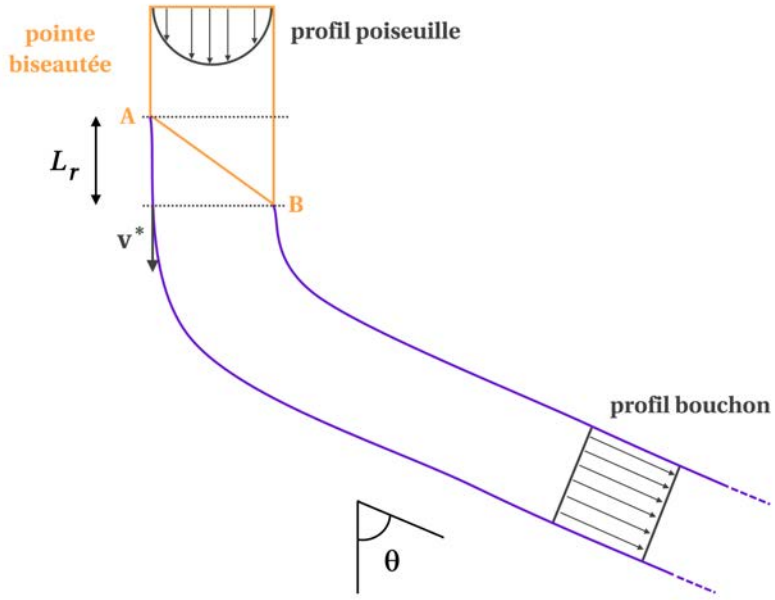


FIGURE III.21 – Représentation schématique de la relaxation du profil de vitesse au sein du jet en présence d'une pointe biseauté.

Quel que soit le fluide utilisé, ce retard et le couple associé existent du fait de la présence

du biseau. Cependant, la viscosité du fluide va moduler l'importance du retard et donc l'amplitude du couple créé. Il est compliqué d'établir la relaxation du profil de vitesse mais nous pouvons néanmoins comprendre cet effet de façon qualitative.

En ne considérant que les vitesses à la surface du jet dans le plan de la figure III.21, il apparait que l'amplitude du couple à l'origine de la courbure du jet va dépendre de la différence de vitesses entre l'interface gauche et l'interface droite au niveau de la section B. L'interface droite possède une vitesse nulle. Mais l'interface gauche possède une vitesse *non* nulle. La vitesse de cette interface a en effet relaxé à partir de la section A d'une vitesse nulle à une vitesse v^* sur une distance L_r. L'amplitude du couple créé dépend donc de la vitesse v^* qu'aura pu atteindre le fluide sur la distance L_r.

Qualitativement, cette vitesse dépend du développement de la couche limite, notée δ, qui s'exprime en fonction de la viscosité selon l'expression : $\delta^2 \sim \frac{\eta}{\rho} t^*$. Nous nous intéressons au développement de cette couche limite sur la distance $L_r \sim t^* \cdot v_{conv}$, nous pouvons donc réécrire δ sous la forme :

$$\delta^2 \sim \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{L_r}{v_{conv}} \tag{III.10}$$

La vitesse v^* sera d'autant plus élevée que δ sera grand et on retrouve bien les observations expérimentales.

Une augmentation de la viscosité a pour conséquence une relaxation plus rapide de la vitesse et donc une valeur de v^* plus élevée : le couple créé augmente et le jet se courbe davantage. En revanche, une augmentation de la vitesse d'injection (expérimentalement de Q) retarde spatialement la relaxation de la vitesse et v^* diminue : le couple créé est donc plus faible et le jet se courbe moins. Pour des valeurs très élevées de la vitesse, le jet n'a pas le temps de relaxer sur la distance L_r et $v^* \sim 0$: on retrouve alors une relaxation axisymétrique de la vitesse et la formation d'un jet droit ($\theta \sim 0$).

Ce point de vue qualitatif permet d'expliquer les observations expérimentales mais ne permet malheureusement pas de rendre compte du caractère critique du phénomène, ni de la dépendance de θ au paramètre $\left(v_{conv} \cdot \eta^{-\frac{1}{4}}\right)$. Il serait en outre intéressant d'étudier l'influence de la tension de surface sur le phénomène. On peut aussi s'attendre à une influence de l'angle du biseau puisque $L_r \sim R \cdot tan(\beta)$, avec β l'angle du biseau.

Il est maintenant possible de faire le lien entre cette expérience et le battement du jet composé. Dans ce dernier cas, c'est l'instabilité du co-écoulement dans l'injecteur qui induit une relaxation asymétrique du profil de vitesse au sein du jet composé. Le décentrage du cœur provoqué par l'instabilité conduit à une répartition asymétrique de la viscosité au sein du jet. Les zones plus visqueuses verront leur vitesse relaxer plus vite que les zones moins visqueuses ce qui crée, comme dans le cas du *teapot effect* ou de la pointe biseautée, un couple à l'origine d'une courbure du jet. Le décentrage du cœur est en outre instationnaire, le couple va donc varier avec le temps induisant une courbure de jet variant elle aussi temporellement : le jet bat.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la suppression du confinement à l'issue du co-écoulement au sein de l'injecteur permettait la formation d'un jet composé de deux liquides. Le jet possède une structure axisymétrique avec le fluide de cœur au centre du jet et le fluide de coque à sa périphérie. Les conditions d'écoulement et les temps caractéristiques

empêchent le mélange total des deux fluides et assurent la conservation de cette structure jusqu'à la fragmentation du jet.

La disparition du cisaillement au niveau de la paroi de l'injecteur au moment de la formation du jet entraine une relaxation du profil de vitesse vers un profil bouchon. Selon les conditions, cette relaxation s'accompagne d'une accélération ou au contraire d'une décélération de la vitesse moyenne du fluide qui induit respectivement une contraction ou un gonflement du jet. Le cisaillement dans l'injecteur entraine en outre une élongation des chaînes polymères d'alginate et un alignement de celles-ci avec l'écoulement. Ce phénomène est à l'origine d'une contrainte normale qui relaxe une fois le confinement supprimé. La relaxation de cette contrainte normale favorise le gonflement. Le rayon du jet composé est finalement intermédiaire entre celui qu'aurait un jet composé uniquement du fluide de cœur ou de coque. Sa valeur dépend du rapport des débits entre les deux fluides.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le co-écoulement au sein de l'injecteur pouvait être instable. Nous avons montré dans ce chapitre que cette instabilité entrainait un battement du jet formé. Ce battement semble pouvoir s'expliquer par une relaxation asymétrique de la vitesse en raison du décentrage du cœur induit par l'instabilité du co-écoulement.

Afin de le vérifier, nous effectuons une expérience modèle : nous imposons une relaxation asymétrique de la vitesse en formant un jet à partir d'une pointe biseautée. Le jet produit se courbe et finit par former un angle constant avec la direction de l'injecteur. Ce phénomène se rapproche du *teapot effect*. La relaxation asymétrique de la vitesse génère un couple qui induit la courbure du jet. Dans le cas de la point biseautée, l'amplitude du couple va dépendre de la viscosité et du débit d'injection. Dans le cas du co-écoulement instable, le caractère instationnaire du décentrage du cœur explique la variation de la courbure du jet avec le temps et finalement le battement du jet.



IV Fragmentation

Sommaire

IV.1 De la fragmentation d'un jet simple à la fragmentation d'un jet composé - état de l'art 101
IV.2 Étude expérimentale de la fragmentation d'un jet composé 112
IV.2.1 Dispositif expérimental 112
IV.2.2 Évolution de la vitesse d'onde 119
IV.2.3 Effet des propriétés des liquides sur la courbe de dispersion 125
IV.3 Influence des tensioactifs sur la fragmentation 131
IV.3.1 Modification de γ et variation de la longueur de fragmentation . . . 131
IV.3.2 Effet Marangoni et ralentissement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau 135
IV.4 Origine de la dispersion de la vitesse d'onde 136
IV.4.1 Mécanisme d'amplification de la dispersion de la vitesse d'onde . . 136
IV.4.2 Influence des tensioactifs sur la vitesse d'onde et sa dispersion . . . 140
IV.4.3 Dispersion de la vitesse et coalescence au sein du jet 144
IV.5 Conclusion 147

DANS LES CHAPITRES PRÉCÉDENTS, nous avons étudié la coextrusion sous confinement de deux fluides miscibles et les instabilités pouvant apparaître à leur interface. Nous nous sommes ensuite intéressés au jet composé qui se forme lorsque le confinement est supprimé. Nous avons montré que ce jet pouvait gonfler et battre, le battement étant corrélé à la stabilité du co-écoulement au sein de l'injecteur, c.-à-d. sous confinement. Nous allons dans ce chapitre considérer uniquement des situations où le jet composé est stable, c.-à-d. ne bat pas, et nous intéresser à sa fragmentation. Après un tour d'horizon sur l'état des connaissances concernant la fragmentation de jets, nous entamerons une étude expérimentale de la fragmentation de jets composés et nous analyserons en particulier l'influence des tensioactifs sur celle-ci.

IV.1 De la fragmentation d'un jet simple à la fragmentation d'un jet composé - état de l'art

La fragmentation de jets liquides est un phénomène fréquemment rencontré. Tout un chacun a déjà pu observer la fragmentation en gouttes d'un jet d'eau sortant d'un robinet, d'un arrosoir ou d'un tuyau d'arrosage.

Les premières traces d'une étude de ce phénomène datent cependant seulement du 19e siècle. En particulier, en 1833 Savart réalise une des premières études expérimentales de la fragmentation d'un jet [129]. Il confirme l'existence d'une telle fragmentation en montrant qu'il est possible de traverser rapidement un jet d'eau avec un objet fin sans que celui-ci ne ressorte mouillé. Il parvint de plus à observer cette fragmentation à l'aide d'un éclairage stroboscopique de sa confection, et remarqua l'existence de gouttes satellites au sein de la succession de gouttes produites par la fragmentation du jet. Il nota aussi l'existence d'une longueur d'onde caractéristique au sein du jet [56].

Il faut toutefois attendre 1843 et les travaux de Plateau pour que l'origine de cette fragmentation soit identifiée. Plateau comprit en effet que la *tension de surface*, notée γ, était le moteur de cette instabilité [119].

La création d'une surface δS entre deux milieux possédant une tension de surface γ a en effet un coût énergétique valant : $\delta S.\gamma$. La tension de surface tend ainsi à minimiser la surface entre deux milieux dont l'énergie interfaciale est non nulle. C'est pour cette raison par exemple qu'une goutte d'eau prend un forme sphérique dans l'air, ou que la surface entre un bain d'huile et un bain d'eau est plane. C'est cette même tension de surface qui va entraîner la fragmentation d'un jet : sous certaines conditions de taille, une collection de gouttes aura en effet une surface inférieure à celle d'un cylindre de même volume [29].

Considérons une section de jet de volume V. Celui-ci peut être représenté par un cylindre de rayon R et de longueur L tels que $V = \pi R^2.L$. La surface de cette section de jet vaut ainsi : $S_{cyl} = 2\pi.R.L$. Considérons maintenant N gouttes de rayon r de même volume total V : $V = N.\frac{4}{3}\pi r^3$. La surface totale de ces gouttes vaut : $S_g = N.4\pi r^2$. Finalement, nous obtenons :

$$\frac{S_{cyl}}{S_g} = \frac{2r}{3R} \quad \Longrightarrow \quad \text{si } r > \frac{3}{2}R \text{ alors } S_{cyl} > S_g$$

Ainsi la formation de gouttes *suffisamment grosses* permet de minimiser la surface du jet ce qui est plus favorable d'un point de vue énergétique.

La taille des gouttes étant liée à la valeur de la longueur d'onde de l'instabilité se propageant à la surface du jet, Plateau établit ainsi une longueur d'onde critique : $\lambda_{cr} = 2\pi R$. Toute perturbation de longueur d'onde supérieure à cette longueur d'onde critique est instable car elle permet une réduction de la surface du jet. La fragmentation d'un jet est donc une instabilité *capillaire*.

Il est possible de retrouver ce résultat en raisonnant sur la courbure de l'interface du jet. Comme représenté sur la figure IV.1, considérons un jet cylindrique de rayon R dont l'interface est perturbée par une onde de longueur d'onde λ et d'amplitude α.

L'existence d'une tension de surface γ entre le jet et l'air crée un gradient de pression ΔP de part et d'autre de l'interface du jet. Ce gradient s'exprime sous la forme :

$$\Delta P = P_{int} - P_0 = \gamma \cdot \mathscr{C} \tag{IV.1}$$

avec P_{int} la pression à l'intérieur du jet, P_0 la pression atmosphérique et $\mathscr{C}$ la courbure de l'interface du jet.

Calculons maintenant la pression aux points A et B, c.-à-d. au niveau d'un ventre et d'un nœud de l'onde. Pour cela, il faut d'abord déterminer les courbures axiales et orthoradiales

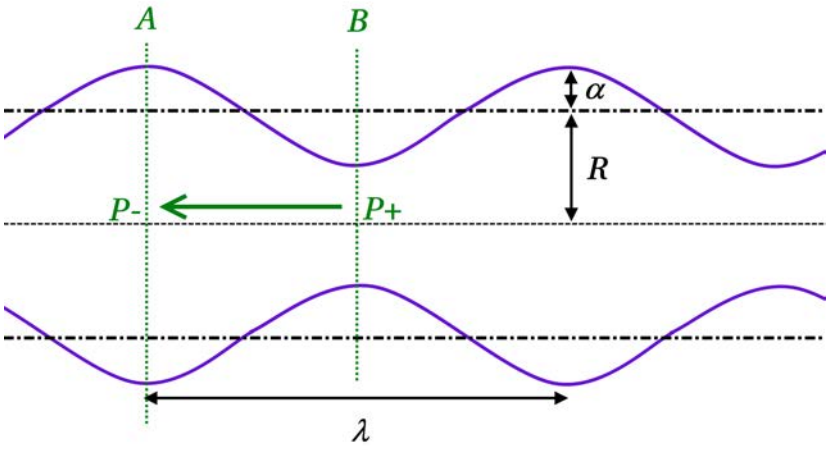


FIGURE IV.1 – Perturbation de longueur d'onde λ et d'amplitude α à la surface d'un jet cylindrique de rayon R et apparition d'une instabilité capillaire. La flèche verte représente l'écoulement généré par le gradient de pression.

en chacun des deux points [1] :

$$\mathscr{C}_A = \alpha\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{R+\alpha} \quad \Rightarrow \quad P_{int}^A = P_0 + \gamma\cdot\mathscr{C}_A$$

$$\mathscr{C}_B = -\alpha\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{R-\alpha} \quad \Rightarrow \quad P_{int}^B = P_0 + \gamma\cdot\mathscr{C}_B$$

$$\Rightarrow \quad P_{int}^B - P_{int}^A = -2\gamma\cdot\frac{4\pi^2\alpha}{\lambda^2} + \gamma\cdot\frac{2\alpha}{R^2-\alpha^2} \tag{IV.2}$$

La perturbation sera instable si elle peut s'amplifier, c.-à-d. si un écoulement est généré des nœuds vers les ventres (de B vers A). Cette situation se rencontre lorsque $P_{int}^B > P_{int}^A$ comme représenté sur la figure IV.1. Le premier terme de l'expression (IV.2), induit par la courbure axiale, est donc un terme stabilisant pour le jet, alors que le second terme, induit par la courbure orthoradiale est déstabilisant. Finalement, pour $\alpha \ll R$, l'onde à la surface du jet sera instable si $\lambda > 2\pi R$: on retrouve l'expression de λ_{cr} obtenue par Plateau. Dans ce cas, la pression au niveau des nœuds est supérieure à la pression au niveau des ventres ce qui génère un écoulement des nœuds vers les ventres et une amplification de la perturbation.

Cette description seule n'est toutefois pas suffisante pour décrire le phénomène : le jet formerait les gouttes les plus grosses possibles et aucune longueur d'onde caractéristique ne ressortirait. C'est Rayleigh, en 1878, qui comprit le premier qu'il fallait aussi prendre en compte la dynamique du jet. Former des gouttes à partir d'un jet nécessite de déplacer du fluide : l'inertie va ainsi s'opposer, ou en tout cas ralentir, le développement de l'instabilité. Il y a finalement compétition entre l'inertie stabilisante et la tension de surface déstabilisante : toutes les longueurs d'ondes instables ne se développent pas à la même vitesse et il existe une longueur d'onde optimale — repérée par Savart — qui est celle associée à la vitesse la plus élevée [121]. C'est pour cette raison que cette instabilité est liée aux noms de Plateau et Rayleigh et est couramment nommée *instabilité de Rayleigh-Plateau*.

En 1879, Rayleigh [122] réalisa la première analyse de stabilité linéaire temporelle appliquée à la fragmentation d'un jet. Cette analyse se limita d'abord à des fluides non visqueux

1. Pour le calcul de la courbure axiale, il faut utiliser l'expression générale de la courbure : $\mathscr{C} = -\frac{r''(z)}{(1+r'(z)^2)^{\frac{3}{2}}}$, avec $r(z) = R + \alpha cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right)$ la position de l'interface.

puis à des fluides purement visqueux ($Re \to \infty$) [123].

Les calculs ont ensuite été étendus par Chandrasekhar [26] pour des nombres de Re finis et depuis affinés pour prendre en compte les effets du gaz extérieur, de la relaxation du profil de vitesse ou de la présence de tensioactifs [62].

Lorsque l'amplitude des perturbations devient grande, en particulier proche de la zone de fragmentation, l'analyse linéaire n'est plus suffisante : les effets non linéaires ne sont plus négligeables et peuvent même finir par dominer le développement de l'instabilité. Ces effets non linéaires sont en particulier responsables de la formation des satellites observés par Savart. Des analyses plus complexes essayant de tenir compte de ces non linéarités ont ainsi vu le jour et une revue de ceux-ci pourra être trouvée chez Eggers and Villermaux [56].

L'analyse linéaire temporelle, comme celle effectuée par Rayleigh, consiste à suivre une portion de jet en se plaçant dans un référentiel qui se déplace dans la direction du jet et à la vitesse v de celui-ci. Le jet est en outre considéré comme infini et de rayon R en l'absence de perturbation. On introduit ensuite des perturbations infinitésimales périodiques de nombre d'onde K et on étudie leur stabilité.

L'amplitude de la perturbation de nombre d'onde K a pour expression en coordonnées cylindrique [62] :

$$\alpha_K(z,\theta,t) = Re[A_m.e^{i(Kz-\Omega_K t+m\theta)}] \tag{IV.3}$$

avec m le nombre azimutal et Ω_K la pulsation complexe associée à K : $\Omega_K = \Omega_{Re}^K + i\Omega_{Im}^K$. La grandeur Ω_{Im}^K représente le taux de croissance de la perturbation associée à K. C'est lui qui fournit la condition de stabilité de la perturbation associée à K : si $\Omega_{Im}^K > 0$ la perturbation est instable (son amplitude croît exponentiellement) et au contraire, si $\Omega_{Im}^K < 0$ la perturbation est stable (son amplitude décroît exponentiellement).

Une telle analyse montre que seules les perturbations axisymétriques (c.-à-d. avec $m = 0$) et avec $KR < 1$ sont instables. Notons que l'on retrouve la longueur d'onde critique obtenue par Plateau. En outre $\Omega_{Re}^K = 0$ ce qui implique que la vitesse de phase est nulle : dans le référentiel du jet il n'y a aucune propagation, seulement croissance de l'amplitude de la perturbation de façon exponentielle.

L'analyse permet aussi de calculer la valeur du taux de croissance associé à chaque nombre d'onde. Sur la figure IV.2 nous pouvons voir le résultat obtenu pour un jet d'eau. Une telle courbe s'appelle une courbe de dispersion. Le taux de croissance est normalisé par le temps capillaire qui rend compte de la compétition entre l'inertie et la capillarité et fournit une échelle de temps pour le développement de l'instabilité :

$$\tau_{cap} = \sqrt{\frac{\rho R^3}{\gamma}} \tag{IV.4}$$

avec ρ la masse volumique du fluide.

On retrouve l'existence d'un nombre d'onde critique au delà duquel les perturbations sont stables, ainsi que l'existence d'un nombre d'onde optimal pour lequel le taux de croissance de l'instabilité est maximal.

Comme l'inertie, la viscosité a une effet stabilisant sur l'instabilité : elle s'oppose au déplacement du fluide nécessaire à la fragmentation du jet en goutte. Sa prise en compte fait intervenir le nombre d'Ohnesorge qui rend compte de cette compétition entre forces visqueuses et forces capillaires :

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho\gamma R}} \tag{IV.5}$$

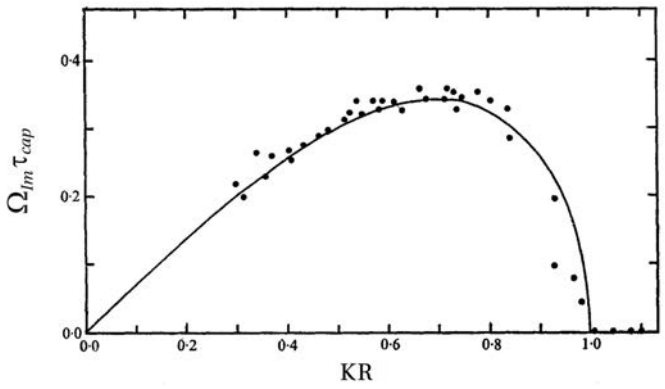


FIGURE IV.2 – Figure adaptée de [61]. Courbe de dispersion obtenue pour un jet d'eau. La ligne pleine représente la courbe théorique obtenue avec l'analyse linéaire temporelle de Rayleigh et les points sont les mesures expérimentales réalisées par Goedde and Yuen [61].

avec η la viscosité du fluide.

Comme représenté figure IV.3 une augmentation de la viscosité entraîne une diminution des valeurs des taux de croissance (l'instabilité est ralentie) ainsi qu'une diminution du nombre d'onde optimal. Plus le fluide sera visqueux plus la longueur d'onde optimale sera donc élevée et les gouttes formées de rayon important. L'augmentation de la viscosité entraine aussi un aplatissement de la courbe de dispersion avec un maximum de moins en moins marqué.

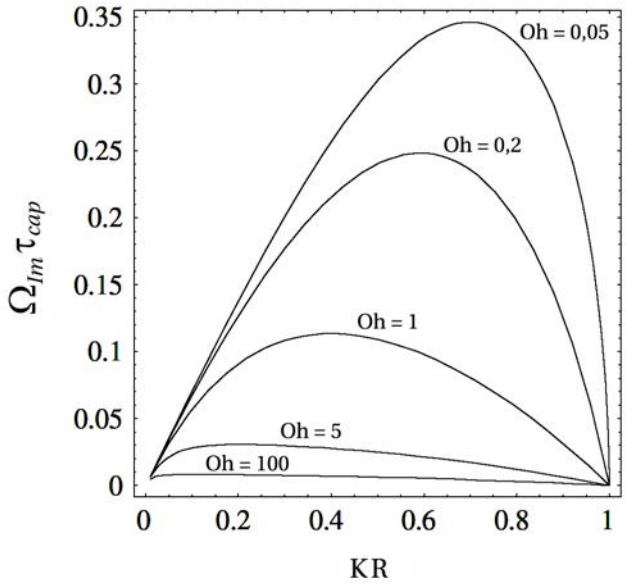


FIGURE IV.3 – Figure adaptée de [56]. Courbes de dispersion théoriques obtenues par une analyse linéaire temporelle prenant en compte la viscosité du fluide. Les résultats obtenus pour différentes valeurs de Oh sont représentés.

L'étude linéaire de l'instabilité, en prenant en compte la viscosité, aboutit à la relation de dispersion suivante [56] :

$$\Omega_{Im} \cdot \tau_{cap} = \sqrt{\frac{1}{2}\left((K \cdot R)^2 - (K \cdot R)^4\right) + \frac{9}{4}Oh^2(K \cdot R)^4} - \frac{3}{2}Oh \cdot (K \cdot R)^2 \tag{IV.6}$$

Connaissant les propriétés du fluide utilisé (η, γ, ρ et R), cette relation permet la détermination du taux de croissance de l'instabilité en fonction du nombre d'onde.

Cette description ne rend cependant pas bien compte de la réalité expérimentale où le jet possède une taille finie et les perturbations se propagent à sa surface. Keller et al. [85] ont ainsi développé une analyse linéaire de stabilité *spatiale* où la vitesse du jet joue un rôle important. Le nombre de Weber, que nous avons déjà défini au chapitre I.3 et qui représente le rapport entre l'énergie cinétique et l'énergie capillaire va ainsi intervenir : $We = \frac{\rho R v^2}{\gamma}$. Nous pouvons en outre le définir aussi comme le rapport au carré de la vitesse du jet, v, et de la vitesse capillaire définie comme suit :

$$v_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R}} = \frac{R}{\tau_{cap}} \tag{IV.7}$$

Dans cette description spatiale, les perturbations ne sont pas associées à un nombre d'onde, mais à une pulsation ω qui a cette fois une partie imaginaire nulle. L'amplitude de la perturbation associée à ω a ainsi pour expression [62] :

$$\alpha_\omega(z,\theta,t) = Re[A_m.e^{i(\omega t - \kappa_\omega z + m\theta)}] \tag{IV.8}$$

avec $\kappa_\omega = k_\omega + i\sigma_\omega$. La perturbation sera stable si $\sigma_\omega < 0$ et au contraire instable si $\sigma_\omega > 0$. Le développement de l'analyse montre à nouveau que seules les perturbations axisymétriques et pour lesquelles $k_\omega R < 1$ sont instables.

Contrairement au cas précédent, nous avons cette fois des modes instables qui se propagent à la vitesse $\frac{\omega}{k_\omega}$ avec une amplitude qui croît exponentiellement avec z et un taux de croissance σ_ω. Toutefois nous pouvons *a priori* relier les deux analyses — spatiales et temporelles — par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} &- \ k = K = \frac{\omega}{v} \\ &- \ \sigma = \frac{\Omega_{Im}}{v} \end{aligned} \tag{IV.9}$$

Cette équivalence, communément appelée *transformation de Gaster* est en vérité seulement vérifiée pour $We \gg 1$, c.-à-d. pour des vitesses de jet très supérieures à la vitesse capillaire [62]. Pour des valeurs modérées du nombre de Weber, on observe un décalage entre les deux descriptions. En particulier, comme représenté sur la figure IV.4 on observe une différence entre la vitesse de phase $\frac{\omega}{k}$ et la vitesse v du jet. L'écart entre ces deux vitesses dépend du nombre d'onde et il diminue à mesure que We augmente. Ceci laisse déjà pressentir la difficulté que peut représenter la mesure de taux de croissance et leur comparaison avec la théorie. Nous y reviendrons en section IV.2.3.

En l'absence de perturbation imposée, un jet se brise naturellement du fait de perturbations de diverses sources : fluctuations de la vitesse, vibration, etc. c.-à-d. du fait de l'existence de bruit. La fragmentation ne se fera pas à une longueur d'onde définie mais se fera cependant à des longueurs d'ondes proches de la longueur d'onde optimale. Ceci aura pour effet une longueur de fragmentation du jet fluctuante et la formation de gouttes polydisperses.

Afin de mesurer des taux de croissance, il est donc nécessaire de pouvoir imposer une perturbation à une fréquence définie et de faire varier ensuite celle-ci sur toute la gamme de mesure. Différentes études expérimentales ont ainsi été menées en imposant une perturbation harmonique au jet étudié. Différents moyens existent qui permettent d'imposer une telle perturbation, nous pouvons par exemple mentionner l'utilisation

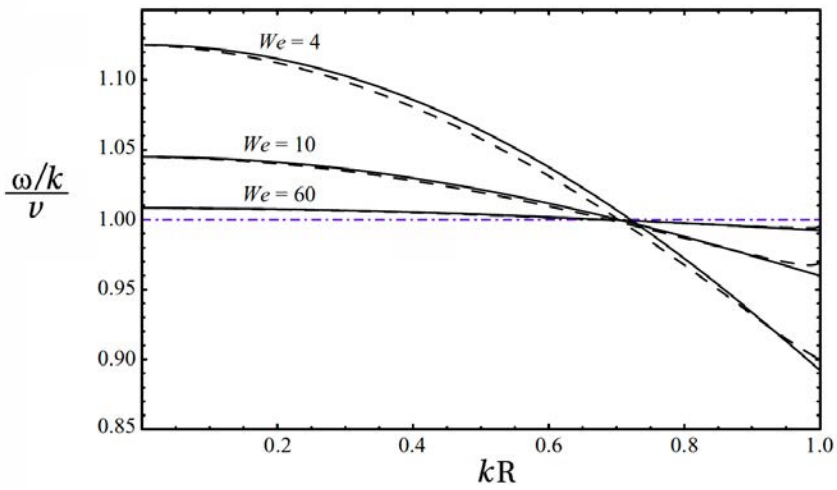


FIGURE IV.4 – Figure tirée de [62]. Rapport de la vitesse de phase $\frac{\omega}{k}$ et de la vitesse du jet v en fonction du nombre d'onde adimentionné, pour différentes valeurs de We. Les lignes pleines correspondent à un fluide non visqueux et les lignes pointillées à un fluide visqueux avec $Oh = 0,02$. La ligne bleue indique l'équivalence entre les deux vitesses.

d'ondes acoustiques [119], de champs électriques [61] ou d'actuateurs piézoélectriques [155], [83] et [37].

Parmi les plus anciennes études expérimentales, Goedde and Yuen [61] ont étudié la fragmentation de jets de différentes viscosités, excités par un champ électrique (le jet passe à travers une plaque trouée soumise à un champ électrique sinusoïdal) ou des ondes sonores.

Ils mesurent le diamètre des ventres et des nœuds du jet au cours du temps et en déduisent le taux de croissance. Ils observent que celui-ci n'est pas constant tout au long du jet du fait d'effets non linéaires particulièrement importants à faible nombre d'onde. Toutefois, en prenant la valeur moyenne des taux de croissance mesurés, leurs résultats sont en bon accord avec l'analyse linéaire temporelle de Rayleigh.

Ils notent enfin que les effets non linéaires sont à l'origine de la formation de filaments liquides entre les gouttes qui se détachent et peuvent former des satellites s'ils ne coalescent pas avec les gouttes adjacentes.

La formation de satellites a été beaucoup étudiée car elle représente un frein pour les imprimantes à jet d'encre qui utilisent ce phénomène de fragmentation. Il a en particulier été montré que la présence d'harmoniques au sein de la perturbation imposée pouvait favoriser l'apparition de gouttes satellites [56].

Fragmentation d'un jet contenant des polymères

Christanti and Walker [37] ont montré que l'ajout de polymères, même à faible concentration, favorisait la disparition de ces satellites. Une condition [2] serait $De > 1$. Comme on peut le voir sur la figure IV.5, cette suppression s'accompagne de la formation de longs filaments fluides entre les gouttes, qui ralentissent fortement la fragmentation du jet.

Les polymères ajoutés peuvent en effet avoir un temps de relaxation du même ordre de grandeur que les temps caractéristiques de l'écoulement, en particulier au moment du pin-

2. Le nombre de Deborah, noté De, représente ici le rapport entre le temps de relaxation du polymère et le temps typique nécessaire à la fragmentation du jet.

cement et de la fragmentation, ce qui peut entraîner une modification de la fragmentation [56], [18].

La formation de ces motifs en forme de chapelets avec des filaments liquides entre les gouttes (appelés *beads-on-a-string* en anglais), est en effet due à l'élongation des chaines polymères étirées par le flux élongationnel existant au sein des ponts capillaires en train de s'amincir. Les polymères résistent à cette élongation et retardent la fragmentation du jet. Dans un premier temps, le fluide viscoélastique va se comporter comme un fluide newtonien et le développement de l'instabilité est régi par l'instabilité linéaire. Toutefois, quand la contrainte élongationnelle atteint un certain seuil, l'élasticité des polymères entre en jeu et ceux-ci vont résister à la brisure du jet ce qui va entraîner la formation de filaments cylindriques dont l'amincissement est beaucoup plus lent [4]. La fragmentation du jet devient alors non linéaire et régie essentiellement par la contrainte élongationnelle.

Si la présence de polymères favorise l'apparition de filaments liquides entre les gouttes, il est aussi possible d'observer des motifs en forme de chapelets avec un fluide newtonien visqueux. Dans ce cas, c'est le ralentissement de l'instabilité capillaire, induit par la viscosité, qui est à l'origine de ces filaments. Dans le cas newtonien, l'amincissement des filaments est toutefois plus rapide qu'en présence de polymères.

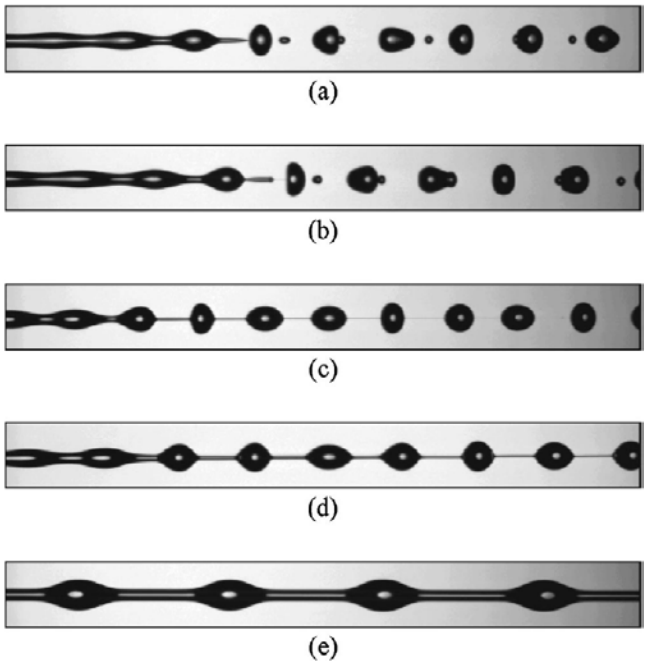


FIGURE IV.5 – Figure tirée de [37]. Effet de la viscoélasticité sur la fragmentation d'un jet. Tous les jets ont été excités à la même fréquence et avec la même amplitude. L'écoulement s'effectue de gauche à droite. La hauteur de chaque image mesure en réalité 2 mm. Toutes les solutions ont des viscosités similaires comprises entre 4,3 et 4,9 mPa.s. En revanche l'élasticité des solutions augmente de haut en bas, les temps de relaxation passant de 0 à environ 40 ms. **(a)** 50 %m glycerol. **(b)** 0,3 %m PEO 100 kDa. **(c)** 0,1 %m PEO 300 kDa. (d) 0,05 %m PEO 1000 kDa et **(e)** 0,043 %m PEO 5000 kDa.

Fragmentation d'un jet en présence de tensioactifs

L'ajout de tensioactifs va aussi modifier le développement de l'instabilité. De façon générale, en diminuant la tension de surface — qui est rappelons-le le moteur de l'instabilité — l'ajout de tensioactifs entraine une diminution de la valeur des taux de croissance et va

donc ralentir le développement de l'instabilité.

En 2002, Timmermans et Lister [142] étudient par une analyse linéaire et non linéaire la stabilité d'un jet liquide en présence de tensioactifs non solubles. Ils montrent que la présence de tensioactifs ralentit effectivement la fragmentation du jet. Mais ils montrent aussi que ce ralentissement est non seulement provoqué par la réduction de la tension de surface moyenne à la surface du jet mais aussi par la présence d'une contrainte tangentielle à la surface du jet. Cette contrainte qui s'oppose à la fragmentation est induite par des gradients de tension surface à la surface du jet.

L'apparition de cette contrainte est la manifestation de ce que l'on appelle l'effet Marangoni [67] : l'existence d'un gradient de tension de surface $\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}z}$ induit une contrainte tangentielle : $\sigma_{rz}^{(\gamma)} = \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}z}$ dirigée vers la zone où la tension de surface est la plus élevée.

En 2006 Dravid et al. [52], puis en 2008 Xue et al. [160] étudient numériquement l'effet d'un tensioactif non soluble sur la fragmentation de jets newtoniens puis rhéofluidifiants. Ils observent à nouveau un effet Maragoni au sein du jet et montrent qu'il est responsable de l'apparition de gouttes satellites. Cet effet Marangoni apparaît dans la zone d'amincissement du jet. La différence de courbure existant dans cette région entre les crêtes et les creux, induit une différence de pression ($\Delta p \sim \gamma \cdot \frac{2\alpha}{R_{jet}^2}$) à l'origine d'un écoulement des hautes pression vers les basses pression, c.-à-d. des creux vers les crêtes. Cet écoulement, représenté figure IV.6a est la conséquence de l'instabilité capillaire et à l'origine de la fragmentation du jet.

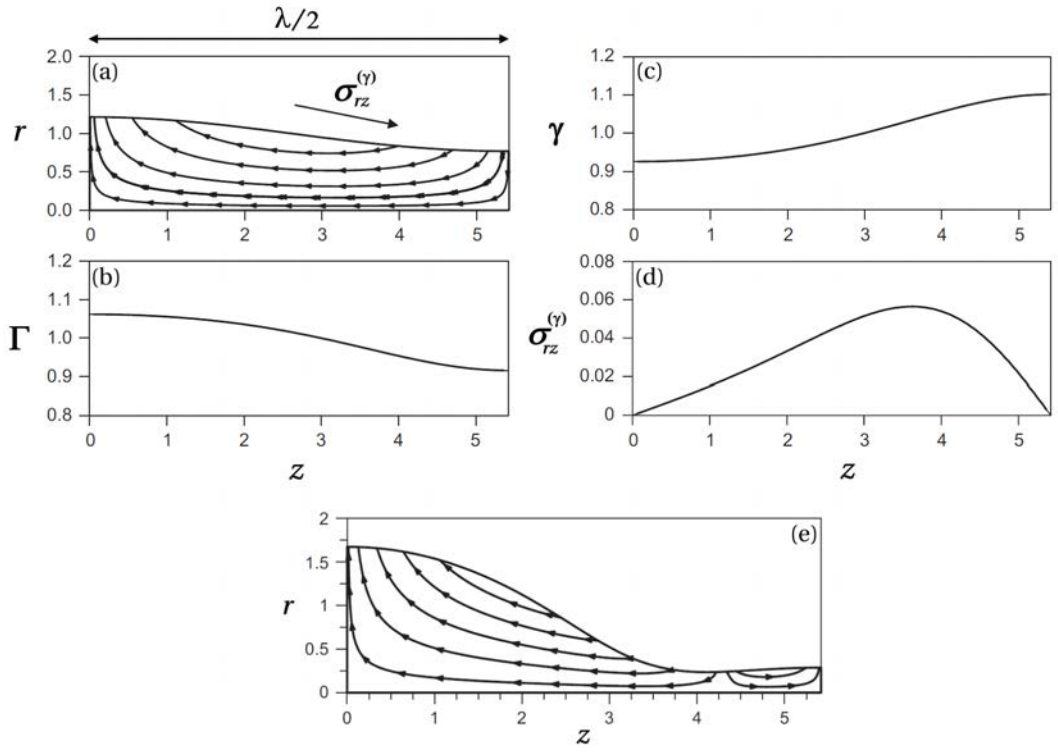


FIGURE IV.6 – Mécanisme d'apparition de l'effet Marangoni au niveau de la zone de pincement d'un jet. Figure réalisée à partir de [160]. $Re = 1$ et le fluide considéré est rhéofluidifiant. Les zones représentées se trouvent au niveau du pincement du jet sur une longueur $\frac{\lambda}{2}$. L'origine de z est prise au niveau du sommet d'une crête. **(a)** : écoulement généré par l'instabilité capillaire. **(b)** Concentration surfacique Γ en tensioactifs. **(c)** Tension de surface γ. **(d)** : Contrainte tangentielle créée par effet Marangoni. **(e)** : Écoulement au sein du jet après initiation de l'effet Marangoni. Un contre écoulement est visible au niveau du pincement, pour des valeurs de z élevées.

Toutefois, en présence de tensioactifs, cet écoulement a aussi pour conséquence une convection des molécules de tensioactifs hors de la zone de pincement : ils sont chassées de la zone de pincement vers les zones de crête. Ceci induit un gradient de concentration en tensioactif à la surface du jet (mais aussi en volume) entre les crêtes et les creux comme représenté figure IV.6b. Un gradient de tension de surface apparaît donc (figure IV.6c) : la surface des crêtes, riche en tensioactifs, possède une tension de surface plus faible que la surface des creux, appauvrie en tensioactifs par l'écoulement généré par l'instabilité capillaire. Une contrainte tangentielle $\sigma_{rz}^{(\gamma)}$ est finalement induite à la surface du jet par ce gradient de tension de surface (figure IV.6d). Cette contrainte, dirigée vers la zone de pincement, s'oppose à l'écoulement induit par l'instabilité de Rayleigh Plateau et va le ralentir. Si $\sigma_{rz}^{(\gamma)}$ est suffisamment élevée, elle va même créer un contre écoulement des crêtes vers les creux visant à supprimer le gradient de tension de surface (figure IV.6e).

Les auteurs observent que ce contre écoulement peut entraîner la formation de gouttes satellites au milieu des gouttes principales produites par la fragmentation du jet. Ces gouttes satellites sont aussi d'autant plus grosses que l'effet Marangoni est important.

L'effet Maragoni est modulé par trois grandeurs : la viscosité, le nombre de Peclet et la concentration en tensioactifs. Les contraintes de cisaillement visqueuses vont en effet s'opposer au contre écoulement généré par l'effet Marangoni. Xue et al. [160] observent ainsi que la taille des satellites formés est d'autant plus élevée que le fluide est rhéofluidifiant, alors qu'il pourra n'apparaître aucun satellite avec un fluide newtonien de même viscosité à cisaillement nul.

La diffusion tend à homogénéiser la concentration en tensioactifs à la surface du jet. Si Pe est faible, la diffusion va donc pouvoir s'opposer à la convection des tensioactifs hors de la zone de pincement et aucun effet Marangoni n'aura lieu.

Enfin, la valeur de $\sigma_{rz}^{(\gamma)}$ dépend du gradient de tension de surface : elle va donc dépendre de la concentration en tensioactifs. Si la concentration est faible, le gradient de tension de surface généré par l'écoulement induit par l'instabilité capillaire sera lui aussi faible. Au contraire, si la concentration est trop élevée, les molécules de tensioactifs vont rapidement repeupler la surface dépeuplée (cf. équation (IV.22)) et le gradient de tension de surface sera là encore faible. Il existe donc une gamme de concentrations propices à l'apparition de l'effet Marangoni, qui dépend du coefficient de diffusion et de la dynamique d'adsorption du tensioactif considéré.

En 2009, Craster et al. [44] étudient l'effet de tensioactifs *solubles* sur la fragmentation d'un jet newtonien. Ils retrouvent analytiquement le même phénomène que Dravid et al. [52] et Xue et al. [160] pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC.

Dans le cas de tensioactifs solubles, il peut être nécessaire de prendre en compte l'existence d'une tension de surface dynamique dans le développement de l'instabilité de Rayleigh-Plataeau. Selon la concentration en tensioactifs, le système peut en effet être hors équilibre. Les molécules de tensioactifs peuplant la surface par diffusion, l'équilibre met un certain temps à être atteint, qui dépend de la concentration initiale en tensioactifs. Dans le cas d'une tension de surface dynamique, la tension de surface du jet va ainsi diminuer à mesure que l'on s'éloigne de l'injecteur.

Fragmentation d'un jet composé

En 1982, Hertz and Hermanrud [73] réalisent la première — et l'une des seules — étude expérimentale de la fragmentation d'un jet composé de deux liquides. Un premier liquide est mis en mouvement grâce à un injecteur au sein d'un second liquide au repos. Le premier

liquide entraîne le second ce qui permet la formation d'un jet composé de ces deux liquides une fois la surface liquide-air franchie. Le premier liquide compose le cœur alors que le second liquide compose la coque. Les auteurs ont montré que la fragmentation de tels jets permettait la formation de gouttes composées des deux liquides. Si la tension de surface entre les deux fluides est faible, une bigoutte de fluide externe enfermant un cœur de fluide interne est formée comme représenté figure IV.7(a). En revanche, si la tension de surface entre le cœur et la coque est supérieure à celle entre la coque et l'air extérieur, le cœur commence à se fragmenter au sein du fluide de coque avant que ce dernier ne se fragmente. Cette configuration mène à la formation de gouttes composées incluant plusieurs gouttes de fluide de cœur comme cela est visible figure IV.7(b).

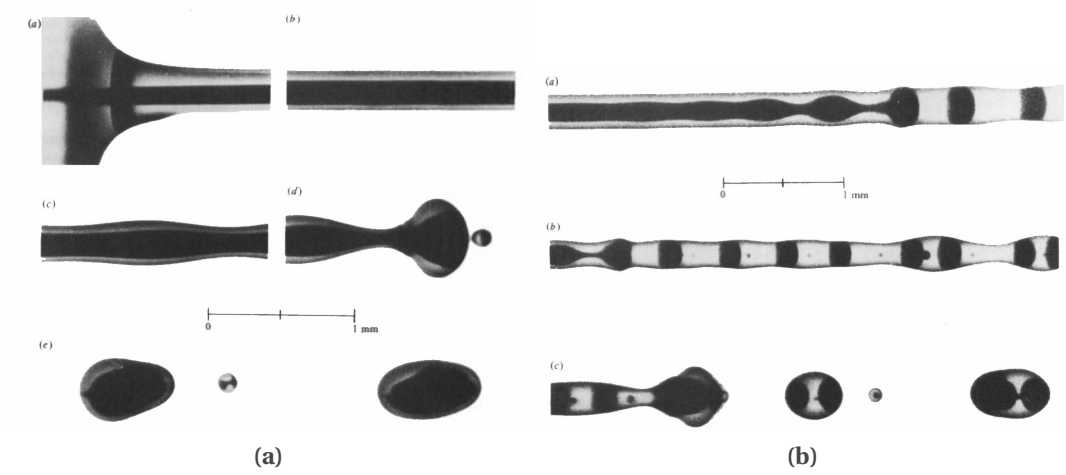


FIGURE IV.7 – Figures tirées de Hertz and Hermanrud [73]. **(a)** Les deux fluides sont des solutions de glycérol à $20\ \%m$. Le cœur est coloré. $v = 2,6\ m.s^{-1}$. **(b)** Le cœur est une solution de glycérol à $20\ \%m$ colorée, alors que la coque est une composée d'huile silicone. La tension de surface entre les deux fluides vaut environ $52\ mN.m^{-1}$ et $\gamma_{coque-air} \sim 20\ mN.m^{-1}$. $v \sim 2,4\ m.s^{-1}$.

En 1986, Kendall [86] réalise aussi une étude expérimentale concernant la fragmentation de jets composés. Il injecte à forte vitesse un gaz au sein d'un liquide au repos formant ainsi un jet composé d'un cœur gazeux et d'une coque fluide. Il démontre aussi la possibilité sous certaines conditions de former des *gouttes* formées des deux fluides : le liquide encapsulant un cœur gazeux.

Suite à ces deux études expérimentales de l'instabilité capillaire d'un jet composé, plusieurs études théoriques ont suivi. Elles n'ont cependant traité que le cas de fluides *immiscibles*. Cela ne correspond bien entendu pas à notre situation mais nous allons cependant donner un bref aperçu de leurs résultats.

L'analyse linéaire temporelle de Shkadov and Sisoev [135] montre qu'une perturbation axisymétrique peut mener au développement de deux modes axisymétriques instables plus tard qualifiés de *stretching* et *squeezing*. En *stretching* les interfaces des deux fluides se déplacent en phase. Ce mode d'instabilité est instable pour $k.r_{int} < 1$. Le mode *squeezing* est lui caractérisé par un mouvement des deux interfaces en opposition de phase et il est instable pour $k.R < 1$. Ces deux modes seront retrouvés systématiquement par toutes les études théoriques ultérieures. L'allure des courbes de dispersion obtenues est en outre comparable à celles obtenues pour un jet simple. Cette étude parvient enfin à la conclusion que c'est en premier lieu la tension de surface entre les deux liquides qui gouverne l'instabilité.

Chauhan et al. [32] montrent en 1996 que le mode *stretching* a toujours un taux de

croissance plus élevé que le mode *squeezing*. C'est donc le mode où les deux interfaces se déplacent en phase qui va dominer si l'analyse linéaire est valable jusqu'à la fragmentation du jet.

L'intégration de la viscosité dans l'analyse linéaire de Chauhan et al. [31] en 2000 montre que c'est le rapport des taux de croissance de l'instabilité se développant à l'interface entre le cœur la coque et de celle se développant à l'interface entre la coque et le milieu extérieur qui va déterminer lequel des deux fluides se fragmentera en premier. La majorité des conditions explorées mènent à une fragmentation plus rapide du fluide de cœur donnant lieu à la formation de gouttes contenant un certain nombre de gouttes du fluide interne en leur sein, comme observé par Hertz and Hermanrud [73] et représenté figure IV.7(b). Les valeurs des viscosités des fluides et des tensions de surface influent sur la valeur du nombre d'onde optimal. En revanche, la valeur du taux de croissance associé varie peu selon ces deux variables. Elle est davantage sensible au rapport de leurs densités.

En 2005, Craster et al. [43] réalisent une analyse linéaire et numérique en considérant des fluides avec un fort contraste de viscosité. Ils font en outre l'hypothèse que le fluide le plus visqueux est aussi le plus dense. Ils observent qu'une diminution de l'épaisseur du fluide le plus visqueux ou une augmentation de la tension de surface entre les deux liquides rend le système plus instable. L'analyse numérique montre que dans le cas où la coque est le fluide le plus visqueux le cœur *ou* la coque peuvent se fragmenter en premier. Le cœur se fragmentera pour des faibles valeurs de $\tilde{r}_{int}$ alors que la coque se fragmentera en premier pour des valeurs de $\tilde{r}_{int}$ élevées.

En 2006, Suryo et al. [137] réalisent une analyse numérique temporelle. Ils observent des écoulements de recirculation au sein du jet, en particulier au moment de la rupture, qui peuvent favoriser la formation de satellites. Le temps de brisure est diminué par une augmentation du Re, une diminution du rapport de viscosités entre les deux fluides, une diminution de la différence de densité et une augmentation de l'épaisseur du fluide externe. En revanche, une augmentation de la tension de surface peut ralentir ou au contraire accélérer l'instabilité suivant la valeur du nombre d'onde.

Mohsin et al. [107] réalisent en 2012 une étude numérique sur la stabilité d'un jet composé de fluides rhéofluidifiants. Ils montrent qu'un jet avec un cœur newtonien et une coque rhéofluidifiante donne des longueurs de fragmentation plus faibles que dans le cas d'un jet composé newtonien ou un jet où le fluide rhéofluidifiant est le cœur. Cette configuration permet en outre d'obtenir des satellites de plus petite taille. Enfin, dans cette situation, ils montrent qu'une réduction de la tension de surface entre les deux fluides entraine une augmentation de la longueur de fragmentation.

À notre connaissance il n'existe aucune étude théorique concernant la fragmentation de jets composés de fluides *miscibles*. Les deux seules études expérimentales ont été présentées plus haut et concernent elles aussi essentiellement des fluides immiscibles.

IV.2 Étude expérimentale de la fragmentation d'un jet composé

Après cette revue de la littérature concernant la fragmentation de jets, nous allons maintenant réaliser une étude expérimentale de la fragmentation d'un jet composé de deux liquides *miscibles*.

IV.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui décrit en section III.3. La co-extrusion des fluides et la formation du jet s'effectuent via un des injecteurs en résine

décrits dans cette section.

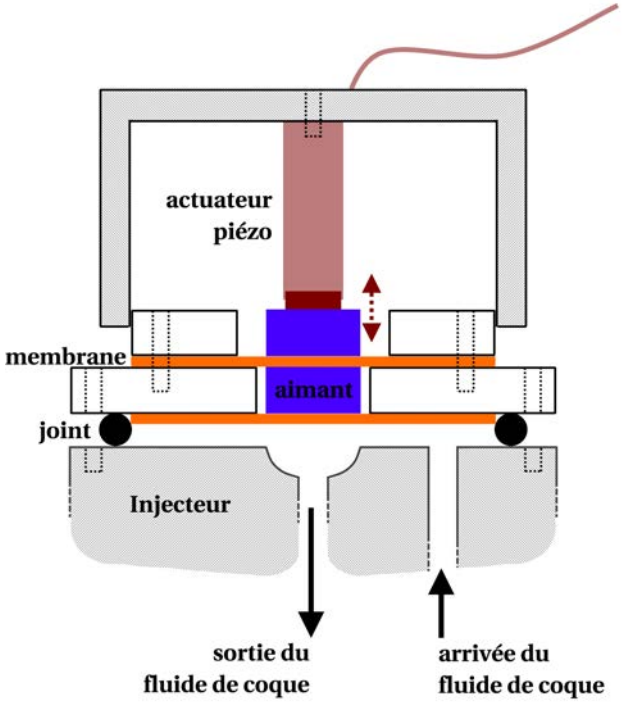


FIGURE IV.8 – Schéma du dispositif permettant le contrôle de la fragmentation du jet à l'aide d'un actuateur piézoélectrique.

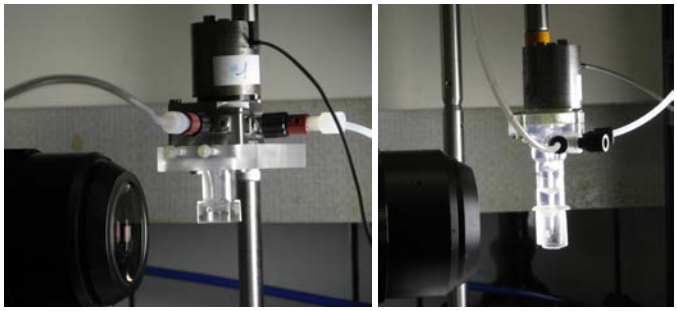
Comme nous l'avons indiqué plus haut, afin de pouvoir contrôler la fragmentation des jets formés il est possible d'imposer au jet une excitation par le biais d'ondes acoustiques, de champs électriques, de vibrations, etc. Nous utilisons ici un actuateur piézoélectrique (P-820.10 de la marque PI) pour imposer cette excitation. L'actuateur piézoélectrique agit sur les fluides via une membrane flexible sur laquelle il est positionné. Le dispositif est représenté sur le schéma de la figure IV.8. Une membrane flexible est en contact avec une chambre où s'écoule le fluide de coque. L'actuateur piézoélectrique peut imposer un déplacement de cette membrane et par conséquent modifier le volume de cette chambre. Les mouvements de l'actuateur piézoélectrique induisent par ce biais des modifications du débit du fluide de coque. En imposant un mouvement sinusoïdal à l'actuateur nous sommes ainsi capables d'imposer une perturbation harmonique aux débits des fluides.

Ce dispositif s'inspire largement de celui présent sur les injecteurs de l'Encapsulator (de la marque EncapBioSytems Inc) dont nous avons parlé au chapitre I.3.4. Les injecteurs que nous utilisons sont d'ailleurs de deux types. Le premier, représenté figure IV.9(a), est une buse en résine que nous vissons au socle de l'Encapsulator. Notre actuateur piézoélectrique est alors positionné sur ce socle, dont la partie supérieure est similaire au dispositif décrit figure IV.8. L'injection des fluides dans la buse s'effectue par l'intermédiaire de ce socle.

Le second type d'injecteurs, représenté figure IV.9(b), est totalement indépendant. L'actuateur est positionné directement sur l'injecteur sur lequel est fixé le dispositif de la figure IV.8, et l'injection des fluides s'effectue directement au sein de l'injecteur.

Dans la suite nous utiliserons indifféremment les deux types d'injecteurs.

L'actuateur piézoélectrique est contrôlé en tension via un générateur de fonction (Aim TTi TG1000) éventuellement couplé, si les tensions le nécessitent, à un amplificateur



(a) **(b)**

FIGURE IV.9 – Détails du dispositif expérimental utilisé pour la fragmentation de jets composés. **(a)** Injecteur et actuateur piézoélectrique couplés via le socle de l'encapsulator. **(b)** Injecteur indépendant. L'actuateur est directement positionné sur l'injecteur.

(PI E-505.10). Nous imposons un signal sinusoïdal dont nous contrôlons la *fréquence* et l'*amplitude* qui sont variables selon les expériences. La différence de potentiel imposée aux bornes de l'actuateur, notée V_{pp}, va définir le déplacement imposé à la membrane flexible et donc l'amplitude de la perturbation.

L'injection des fluides est contrôlée en débit par des pousse-seringues (Harvard Apparatus, PhD Ultra). Les jets formés sont filmés par une caméra rapide (Photron, FastCam SA3) et les films obtenus sont ensuite traités avec ImageJ et/ou Matlab. Les fluides utilisés sont ceux décrits en section II.3.2. Ils sont systématiquement préfiltrés à $5\ \mu m$. La coque sera toujours plus visqueuse que le cœur et le jet formé sera stable : nous nous placerons toujours dans des conditions où aucun battement n'est observé (cf. III.3).

Formons un jet composé de deux fluides : une coque visqueuse(composée d'une solution d'alginate ou de glycérol) et un cœur moins visqueux (respectivement une solution d'HEC à $0,5\ \%$ ou de l'eau). En l'absence d'excitation avec l'actuateur piézoélectrique — nous parlerons alors de jet *libre* — le jet se fragmente naturellement en gouttes du fait de la tension de surface existant entre le fluide de coque et l'air extérieur, comme nous l'avons vu en début de chapitre. Figure IV.10(b) est représentée une telle fragmentation, de haut en bas, chaque image est séparée de 1,7 ms. On constate que la fragmentation est erratique : elle se fait selon plusieurs modes détectables aux différentes longueurs d'ondes présentes à la surface du jet. Les bigouttes formées à l'issue de cette fragmentation ont ainsi des tailles variables.

Si l'on mesure au cours du temps le diamètre d'un tel jet à une distance de $40R_{jet}$ de l'injecteur et que nous calculons ensuite l'amplitude de sa transformée de fourrier (normalisée par $2RT$ avec R le rayon de l'injecteur et T la période d'acquisition) en fonction de la fréquence, on obtient le résultat présenté figure IV.10(a). Comme nous l'avons observé sur le jet, un large spectre de fréquences possède des amplitudes comparables, autrement dit nous obtenons du *bruit*. Toutefois, on peut remarquer qu'un massif centré autour de 1 kHz émerge de ce bruit. Il s'agit de la signature de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Les perturbations de la surface aux fréquences comprises entre environ 500 et 1500 Hz sont davantage amplifiées que les autres, et on observe un maximum d'amplification autour du kilo Hertz. Ce massif représente ainsi un semblant de courbe de dispersion de l'instabilité de Rayleigh-Plateau pour ce jet. Le diamètre du jet peut en effet s'exprimer de la façon

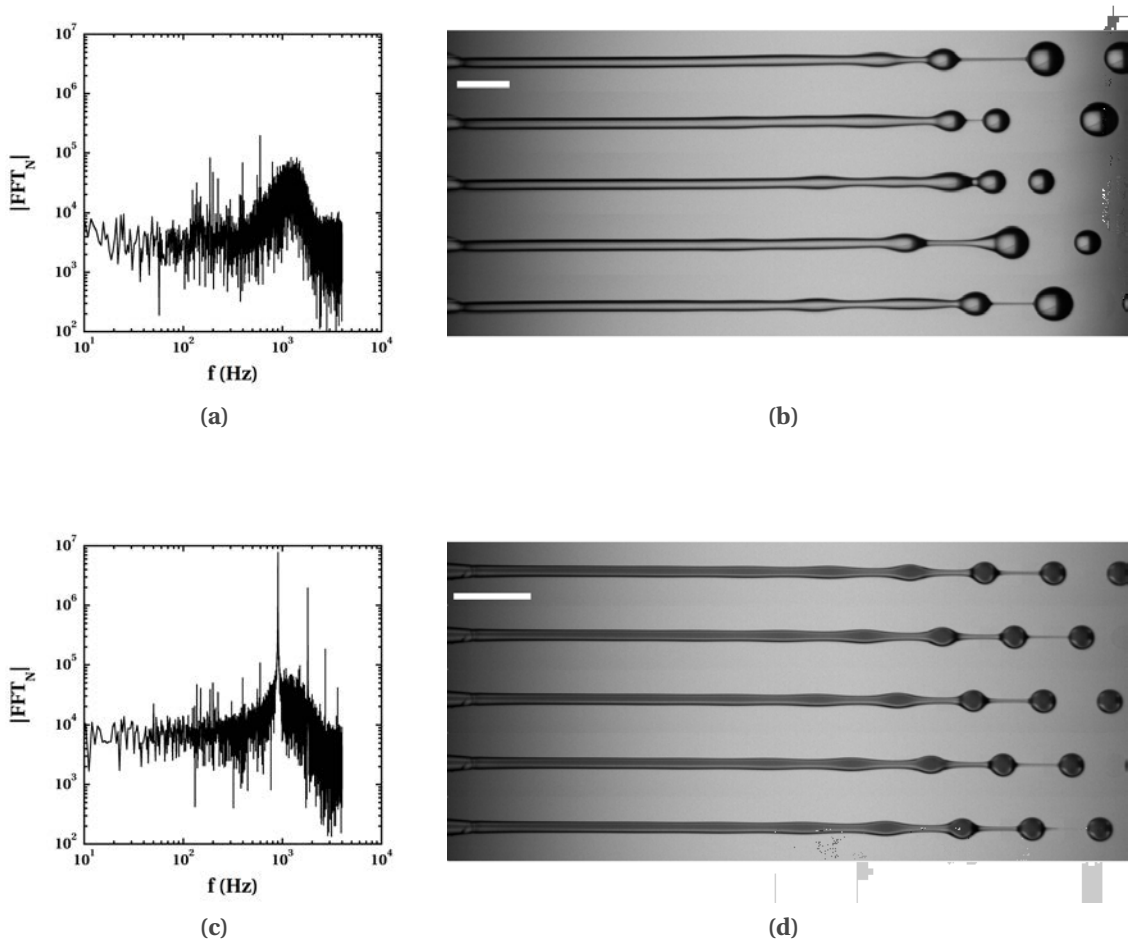


FIGURE IV.10 – Différences entre une fragmentation contrôlée et non contrôlée. **(a)** et **(c)** : Amplitude de la transformée de Fourier du diamètre du jet, normalisée par $2RT$, en fonction de la fréquence, respectivement pour un jet libre et un jet excité à 900 Hz et $V_{pp} = 1V$. La mesure a été effectuée à 20 diamètres de la sortie de l'injecteur. Cœur : solution de HEC à 0,5 %m. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. $r_q = 3$, $Q_{tot} = 140\, mL.h^{-1}$ et $R = 75\, \mu m$. Pour **(c)** le premier pic est à 900,8 Hz, le second à 1800 Hz, le troisième à 2701 Hz et enfin le dernier à 3601 Hz. **(b)** Jet libre possédant un cœur de glycérol à 80 %m et une coque d'alginate à 1,7 %m. Les débits sont respectivement de 115 et 23 $mL.h^{-1}$. De haut en bas, le temps entre deux images est de 1,7 ms. **(d)** Jet excité à 1600 Hz et $V_{pp} = 10V$. Le cœur est une solution d'eau colorée avec de l'amarante et la coque une solution de glycérol à 85 %m. Les débits sont respectivement de 90 et 30 $mL.h^{-1}$. De haut en bas, le temps entre deux images est de 0,26 ms. Les barres d'échelles ont une longueur de 1 mm.

suivante :

$$D(z,t) = D_0 + 2 \cdot \sum_f \alpha_f(z,t) \tag{IV.10}$$

avec D_0 le diamètre initial du jet en sortie d'injecteur et α_f l'amplitude de la perturbation de surface associée à la fréquence f. Cette amplitude s'exprime comme nous l'avons vu en début de chapitre (cf. équation (IV.8)) de la façon suivante :

$$\alpha_f(z,t) = A_0.e^{\sigma_f \cdot z} \cdot cos(2\pi f.t - k.z) \tag{IV.11}$$

avec A_0 l'amplitude initiale de la perturbation, σ_f son taux de croissance et k son nombre d'onde. Le signal que nous obtenons n'est ainsi pas un bruit blanc, il s'agit en fait d'un bruit blanc (qui *fournit* A_0 pour toutes les fréquences) passé au travers du filtre de l'instabilité de Rayleigh Plateau qui a amplifié certaines fréquences de ce bruit via σ_f. Toutefois, malgré cette amplification sélective, de nombreuses fréquences possèdent des amplitudes similaires comme observé figure IV.10(a). Ce qui explique que la fragmentation du jet ne soit pas contrôlée : les différents modes correspondants à ces différentes fréquences entreront en compétition dans la fragmentation du jet libre.

En revanche, si nous imposons une perturbation harmonique à l'aide de l'actuateur piézoélectrique, la situation est différente. On constate sur la figure IV.10(d) que la fragmentation du jet est alors contrôlée par un seul mode : une seule longueur d'onde est visible à la surface du jet et les bigouttes formées ont toutes la même taille. La fréquence à laquelle la perturbation a été imposée (900 Hz) possède en effet une amplitude plus élevée d'au moins deux ordres de grandeurs que les autres fréquences, comme on peut le voir sur la figure IV.10(c). En imposant une excitation à cette fréquence, nous avons augmenté l'amplitude initiale A_0 des perturbations de surface associées qui vont par conséquent se développer avec une amplitude plus importante que les autres. Nous avons ainsi forcé le système à sélectionner les perturbations de surface associées à une fréquence particulière et donc à une longueur d'onde définie. De cette manière, nous contrôlons la fragmentation du jet et obtenons une taille calibrée de bigouttes.

Les harmoniques supérieures de la fréquence d'excitation sont aussi visibles sur le spectre figure IV.10(c), avec des amplitudes de plus en plus faibles à mesure que leur ordre augmente. Ces harmoniques ont cependant peu d'influence sur la qualité de la fragmentation du jet. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, il existe une fréquence critique ($f_c \sim k_c.v$ avec $k_c R = 1$) au delà de laquelle les perturbations de surface associées sont stables. En général, les harmoniques se trouvent au delà de cette fréquence critique et ne se développent pas. Toutefois, comme nous l'avons mentionné, la présence d'harmoniques peut favoriser la formation de satellites lors de la brisure du jet.

Il faut faire ici une remarque importante illustrée figure IV.11. Dans cette expérience, nous avons excité le système à une fréquence appartenant à l'intervalle [500 ; 1500] Hz qui correspond aux fréquences qui sont naturellement les plus amplifiées avec ces conditions expérimentales. Autrement dit, nous avons excité le système à une fréquence possédant un fort taux de croissance. Ceci n'est pas anodin. Ce qui nous a permis de forcer le système à sélectionner une fréquence est en effet l'apport de suffisamment d'énergie à la perturbation associée à cette fréquence pour que son amplitude soit bien supérieure à celles des perturbations associées aux autres fréquences et ce jusqu'à la fragmentation du jet (figure IV.11(b)).

Ceci a bien entendu était facilité par le taux de croissance élevé de la fréquence excitée. Si nous excitons le système à une fréquence possédant un plus faible taux de croissance, il sera alors plus difficile de fournir suffisamment d'énergie pour que l'amplitude de la perturbation associée soit supérieure à celles associées aux autres fréquences sur toute la longueur du jet. Très rapidement, les perturbations possédant des taux de croissance bien supérieurs auront une amplitude similaire voire plus élevée (cf. figure IV.11(c)). La fragmentation n'est alors plus contrôlée par une seule fréquence. Au contraire, plusieurs fréquences sont présentes et la fragmentation ressemble à celle obtenue pour un jet libre.

En pratique, avec notre dispositif, il nous est impossible de forcer le système à sélectionner toutes les fréquences souhaitées. Nous pourrons toutefois le forcer sur une certaine gamme de fréquences — généralement de quelques centaines de Hertz — qui dépend

des fluides utilisés, de la taille de l'injecteur et de la vitesse. Cette gamme de fréquences correspond à des fréquences proches de la fréquence optimale f_{opt}, c.-à-d. possédant un taux de croissance élevé.

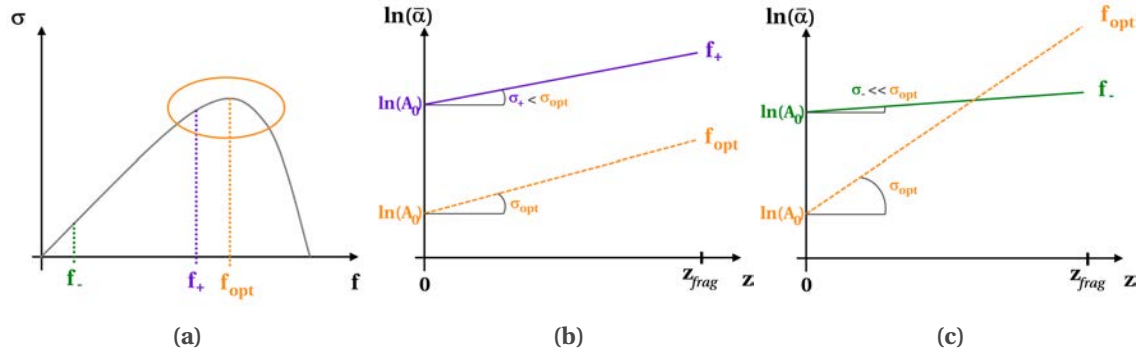
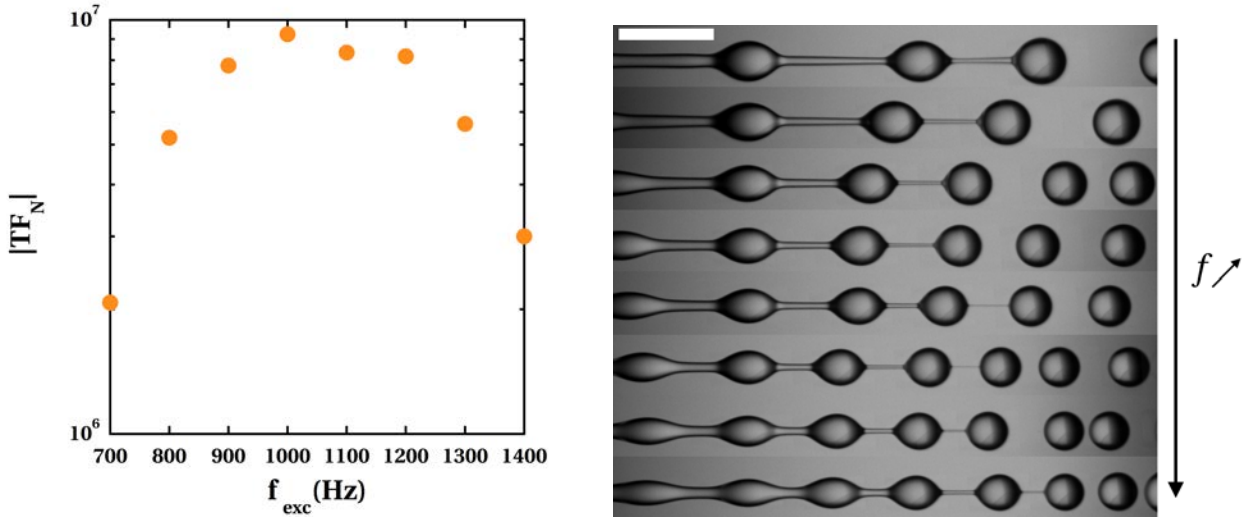


FIGURE IV.11 – Schéma représentant la difficulté de forcer le système à sélectionner toutes les fréquences souhaitées. **(a)** Taux de croissance en fonction de la fréquence. Nous considérons trois fréquences : f_{opt} dont le taux de croissance associé est maximal, f_+ de taux de croissance proche mais plus faible et f_- de taux de croissance bien plus faible. Les grandeurs associées seront respectivement indicées opt, $+$ et $-$. La plage de fréquences entourée en orange symbolise la gamme de fréquences pour laquelle il sera possible en pratique de forcer le système. $\bar{\alpha}$ représente la valeur maximale de l'amplitude de la perturbation notée α. Le taux de croissance est noté σ. **(b)** Le système est excité à la fréquence f_+. σ_+ est inférieur mais du même ordre de grandeur que σ_{opt}. En revanche $A_0^+ \gg A_0^{opt}$ du fait de l'excitation de sorte $\bar{\alpha}_+ \gg \bar{\alpha}_{opt}$ et ce pour toute valeur de z jusqu'à la fragmentation. On parvient ainsi à forcer le système à se fragmenter à la fréquence f_+. **(c)** Dans ce second cas de figure l'excitation est réalisée à f_-. On a alors $\sigma_- \ll \sigma_{opt}$. Ainsi, bien que $A_0^- \gg A_0^{opt}$ rapidement $\bar{\alpha}_{opt} \geqslant \bar{\alpha}_-$ et la fragmentation n'est pas contrôlée.

Cet effet peut être mis en évidence expérimentalement en mesurant l'amplitude de la transformée de fourier du diamètre du jet pour différentes fréquences d'excitation, comme représenté sur la figure IV.12(a). Les fréquences balayées représentent pour le système considéré la plage de fréquences pour laquelle on parvient à imposer au jet une fragmentation contrôlée à la fréquence d'excitation (cf. figure IV.12(b)) : en dessous de 700 Hz et au dessus de 1400 Hz la fragmentation n'est plus contrôlée. Alors que l'amplitude d'excitation V_{pp} est la même pour toutes les fréquences, c.-à-d. que A_0 est identique, l'amplitude de la transformée de Fourier obtenue dépend de la fréquence d'excitation. Les mesures sont en effet effectuées à une même distance de l'injecteur (20 diamètres de jet). Cette différence d'amplitude est due à la différence de valeur des taux de croissance associés aux différentes fréquences d'excitation. La courbe obtenue révèle à nouveau la courbe de dispersion de l'instabilité de Rayleigh-Plateau.

On pourrait objecter que l'effet observé peut aussi être la conséquence d'une dépendance du déplacement de l'actuateur piézoélectrique à la fréquence d'excitation. Malgré une différence de potentiel constante aux bornes de l'actuateur, celui-ci répondrait différemment selon la fréquence imposée. Nous nous sommes toutefois placés dans un régime où cette hypothèse peut être écartée : la fréquence de coupure de l'actuateur est donnée à 15 kHz par le fabricant — nous sommes un ordre de grandeur en dessous — et $V_{pp} = 1V$ sachant que l'actuateur est vendu pour ne pas avoir d'effets non linéaires jusqu'à $100\ V$. Dans toute la suite, nous resterons dans des conditions comparables. Nous pourrons donc considérer qu'à amplitude donnée, le déplacement de l'actuateur ne dépend pas de la fréquence imposée.



(a) (b)

FIGURE IV.12 – (a) Amplitude de la transformée de fourier du diamètre du jet, normalisée par $2RT$, pour différentes fréquences d'excitation. L'amplitude reportée est celle mesurée à la fréquence d'excitation. Les mesures sont effectuées à 20 diamètres de jet de l'injecteur. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles données en figure IV.10(c). **(b)** Fragmentation obtenue pour ces différentes fréquences d'excitation. La fréquence augmente de haut en bas. La distance à l'injecteur n'est pas respectée entre chacune des images : celles-ci ont été alignées sur un front d'onde proche de la zone de fragmentation afin de pouvoir comparer les longueurs d'ondes. On peut voir la diminution de la longueur d'onde à mesure que la fréquence d'excitation augmente. La barre d'échelle représente 1mm.

L'excitation du système à une fréquence f a pour effet, comme nous l'avons indiqué, de modifier l'amplitude initiale A_0 de la perturbation associée à f. Comme il est possible de moduler l'amplitude du déplacement de l'actuateur piézoélectrique via V_{pp}, l'amplitude V_{pp} nous permet de régler la valeur A_0 imposée. L'amplitude initiale A_0 de la perturbation est donc une fonction de V_{pp}. Il s'agit toutefois de déterminer cette dépendance de A_0 avec V_{pp}.

Pour cela, nous avons mesuré l'amplitude de la transformée de fourier du diamètre d'un jet pour différentes valeurs de V_{pp} à une distance fixe de l'injecteur. La fréquence d'excitation est constante et vaut 1 kHz ($\sim f_{opt}$). Nous reportons sur la figure IV.13 la valeur de cette amplitude à la fréquence d'excitation en fonction de V_{pp}.

Jusqu'à 10 V, nous pouvons modéliser la variation de $|TF_N|$ en fonction de V_{pp} par une loi de puissance. Cette loi de puissance nous donne directement la variation de A_0 en fonction de V_{pp}. En effet, $A_0(V_{pp})$ ne dépendant pas du temps, nous avons :

$$TF[D](f) = A_0(V_{pp}) \cdot TF[e^{\sigma_f \cdot z} \cdot cos(2\pi f.t - k.z)](f) = A_0(V_{pp}) \cdot Cste$$

et par conséquent :

$$|TF_N[D](f)| = Cste' \cdot A_0(V_{pp})$$

L'amplitude de la transformée de fourrier est donc directement proportionnelle à l'amplitude initiale de la perturbation associée. D'après la loi de puissance définie figure IV.13, nous avons donc :

$$A_0 = \beta \cdot {V_{pp}}^{0,7} \quad \text{pour } V_{pp} \leqslant 10\ V \tag{IV.12}$$

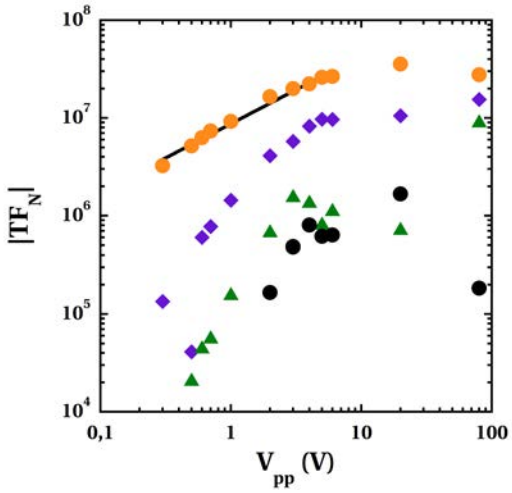


FIGURE IV.13 – Variation de l'amplitude de la transformée de fourier du diamètre du jet, normalisée par $2RT$, pour différentes valeurs de V_{pp}. Le jet est excité à 1 kHz. Les mesures sont effectuées à 20 diamètres de jet de l'injecteur. Les fluides utilisés sont les mêmes que ceux utilisés en figure IV.10(c). (●) : amplitude mesurée à la fréquence d'excitation de 1 kHz ; (◆) : amplitude mesurée pour la première harmonique ; (▲) : amplitude mesurée pour la deuxième harmonique ; (●) : amplitude mesurée pour la troisième harmonique. Jusqu'à 10 V, la variation de TF_N pour la fréquence fondamentale peut être modélisée par une loi de puissance : $TF_N = 8,7.10^6 \cdot {V_{pp}}^{0,7}$; $R = 0.988$.

avec β une constante.

Le fait que cette loi ne soit valide que jusqu'à 10 V n'est pas dramatique car nous travaillerons essentiellement à des amplitudes inférieures. Comme nous le verrons plus loin, au delà de 10 V l'amplitude d'excitation devient souvent trop importante pour qu'un véritable jet se forme : les fluides sont éjectés à grande vitesse de l'injecteur sans formation de jet.

Sur la figure IV.13 nous pouvons aussi observer une augmentation du nombre d'harmoniques ainsi qu'une augmentation de leur amplitude à mesure que V_{pp} augmente. Toutes les harmoniques ont une fréquence supérieure à f_c de sorte que la perturbation capillaire associée est stable. Toutefois, ces harmoniques pourront avoir un impact sur la fragmentation lorsque les effets non linéaires deviennent importants et en particulier concernant la formation de satellites. Il parait donc préférable de ne pas utiliser des amplitudes trop élevées pour limiter ces effets.

IV.2.2 Évolution de la vitesse d'onde

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de la vitesse d'onde au sein d'un jet.

Cette vitesse correspond à la vitesse à laquelle se propagent les perturbations à la surface du jet. En excitant le jet à l'aide de l'actuateur piézoélectrique nous sélectionnons, comme nous l'avons vu, les perturbations associées à la fréquence imposée. Nous pouvons donc mesurer la vitesse d'onde des perturbations associées à une fréquence particulière.

Concrètement, la vitesse d'onde représente la vitesse à laquelle se propage une crête à la surface du jet. Sur la figure IV.14 est représentée l'évolution au cours du temps d'un jet composé sous excitation. L'évolution se fait de haut en bas et l'écart entre deux images est de 0,25 ms. Une des crêtes à la surface du jet a été repérée par le symbole (*). En mesurant la position de cette crête au cours du temps, nous pouvons mesurer sa vitesse. Ceci est

vrai jusqu'à la fragmentation du jet. Au delà, la vitesse mesurée correspond à la vitesse des gouttes formées. Nous introduisons ainsi la *longueur de fragmentation*, notée L_{frag}, qui correspond à la distance entre l'injecteur et le centre de masse de la dernière "goutte" reliée au jet avant fragmentation. Cette grandeur est aussi représentée sur la figure IV.14.

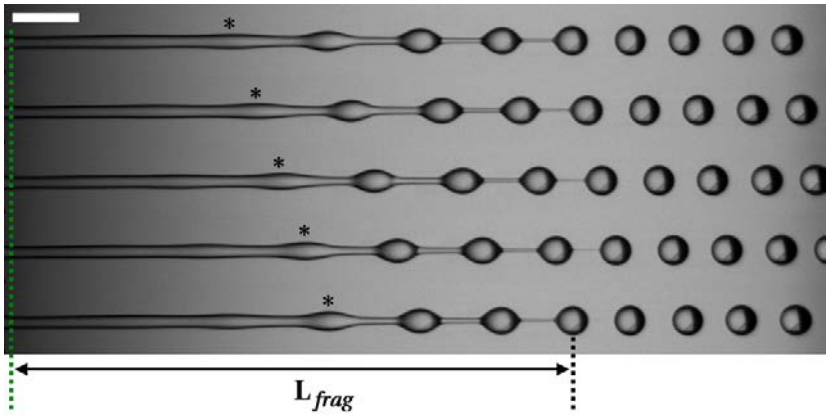


FIGURE IV.14 – Vitesse d'onde et longueur de fragmentation. Jet composé d'un cœur de HEC à 0,5 %m et d'une coque d'alginate à 1,7 %m. (Q_{coeur} $(mL.h^{-1})$, Q_{coque} $(mL.h^{-1})$, f (Hz), V_{pp} (V))=(105, 35, 1000, 1). L'évolution se fait de haut en bas. Le temps entre deux images est de 0,25 ms. La barre d'échelle représente 500 μm. La ligne pointillée verte indique la sortie de l'injecteur.

Pour ce même jet, nous représentons sur la figure IV.15, l'évolution de la vitesse d'onde mesurée à $1000\ Hz$ en fonction de z. L'origine de z est prise à la sortie de l'injecteur et la longueur de fragmentation, indiquée sur la figure, vaut dans cette situation $7,95\ mm \pm 100\mu m$. La vitesse représentée correspond à la vitesse moyenne entre 10 positions successives d'une crête :

$$v_{onde}(z') = \frac{z(t^* + 10t_{acq}) - z(t^*)}{10t_{acq}} \quad \text{avec } z' \text{ tel que } \frac{z(t^* + 10t_{acq}) + z(t^*)}{2} = z' \qquad \text{(IV.13)}$$

et t_{acq} le temps entre deux images : $t_{acq} = \frac{1}{f_{acq}}$, avec f_{acq} la fréquence d'acquisition. Dans les expériences destinées à la mesure de la vitesse d'onde, $f_{acq} = 12000$ ou 19000 images.s^{-1} et la résolution spatiale, variable selon les expériences, est toujours d'environ $6\ \mu m.px^{-1}$. La vitesse reportée est la valeur moyenne obtenue pour toutes les crêtes suivies.

On constate avec la figure IV.15 que cette vitesse décroit avec z jusqu'à une valeur constante qui correspond à la vitesse des gouttes formées.

Dans l'injecteur, le profil de vitesse des deux fluides est le raccordement de deux profils de Poiseuille cylindrique [3] (cf. chapitre II.1). En supprimant le confinement, les fluides sont passés d'une situation de vitesse nulle à $r = R$ à une situation de contrainte nulle à $r = R$. Cette modification des conditions aux limites a pour conséquence une relaxation du profil de vitesse vers un profil *bouchon* (cf. chapitre III.3). Au sein du jet, après établissement du profil bouchon, la vitesse ne dépend plus de r et atteint la *vitesse de convection* :

$$v_{conv} = \frac{Q_{coeur} + Q_{coque}}{\pi R_{jet}^2} = \frac{Q_{tot}}{\pi R_{jet}^2} \qquad \text{(IV.14)}$$

avec R_{jet} le rayon du jet.

3. Ceci n'est pas tout à fait vrai : notre injecteur n'est pas cylindrique mais possède la forme d'un convergent.

Les gouttes formées par la fragmentation du jet ont une vitesse inférieure à cette vitesse de convection. Lors de la fragmentation, les forces capillaires induisent en effet un ralentissement des fluides composant les gouttes. En utilisant la conservation de la quantité de mouvement et la conservation de la masse sur un volume de contrôle, il est possible de déterminer la vitesse de ces gouttes. Le calcul, mené par Dressler [53] donne [4] :

$$v_{goutte} = v_{conv} \cdot \left(1 - \frac{v_{cap}^2}{v_{conv}^2}\right) + \frac{v_{exc}^2}{2v_{conv}}$$

avec v_{cap} la vitesse capillaire [5] définie équation (IV.7) et v_{exc} la vitesse d'excitation. Le calcul est en effet effectué en supposant l'existence d'une excitation du jet donnant lieu à une variation sinusoïdale de la vitesse de l'interface du jet en sortie d'injecteur avec $v_{interface} = v_{conv} + v_{exc} \cdot sin(2\pi f_{exc} t)$ à l'entrée du volume de contrôle. On voit que si la vitesse d'excitation est suffisamment élevée, les gouttes pourront aller plus vite que le jet. Toutefois, dans notre cas, les variations de vitesse sont très faibles devant v_{conv} ($v_{exc} \ll v_{conv}$) et nous pouvons négliger ce second terme. L'expression de la vitesse des gouttes formées devient donc :

$$\begin{aligned} v_{goutte} &= v_{conv} \cdot \left(1 - \frac{v_{cap}^2}{v_{conv}^2}\right) \\ &= v_{conv} \cdot \left(1 - \frac{1}{We}\right) \end{aligned} \tag{IV.15}$$

et cette vitesse est toujours inférieure à la vitesse du jet. Dans cette seconde expression, nous avons fait intervenir le nombre de Weber, We, calculé à partir de v_{conv}. Il s'ensuit que la différence de vitesse entre le jet et les gouttes va dépendre de la valeur de We.

Dans cette expérience, $v_{conv} = 1,43 \pm 0,03\ m.s^{-1}$ et $v_{cap} = 0,886 \pm 4,5.10^{-3}\ m.s^{-1}$. Nous avons donc $We \sim 3$. Globalement, dans toutes les expériences menées au cours de cette thèse : $1 < We < 10$. Nous travaillons donc avec des nombres de Weber relativement faibles [6] et l'écart entre la vitesse du jet et celle des gouttes formées est importante (cette différence représente ici presque 40% de la vitesse jet).

C'est ce qui explique la décroissance de la vitesse du jet observée figure IV.15. Elle passe de v_{conv} à v_{goutte} sur L_{frag}. Après L_{frag} la vitesse reste constante et vaut v_{goutte}. Ces deux vitesses limites — calculées à partir des équations (IV.14) et (IV.15) — ont été représentées avec leur barre d'erreur sur la figure. La décroissance de la vitesse qui est observée est donc une conséquence directe des faibles valeurs de We dans nos expériences. Elle a pu être observée avec tous les fluides dont nous nous sommes servis, qu'ils soient newtoniens ou non, dans des jets simples comme dans des jets composés.

La vitesse calculée pour les gouttes est proche de celle mesurée expérimentalement, l'écart-type de la vitesse mesurée pour les gouttes valant environ $0,04\ m.s^{-1}$.

Si les approches temporelle et spatiale de l'instabilité de Rayleigh-Plateau étaient similaires nous devrions avoir $v_{onde} := \lambda f = v_{conv}$ (cf. relations (IV.9)), c.-à-d. que les perturbations devraient se propager à la même vitesse que le jet. Mais comme nous en avons discuté

4. Le volume de contrôle utilisé commence proche de la sortie de l'injecteur, avant apparition de toute vitesse radiale au sein du jet, et se termine au delà de la zone de fragmentation, à une distance où la forme des gouttes n'évolue plus.

5. Pour rappel : $v_{cap} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho R_{jet}}}$

6. Dans la littérature, les expériences sont menées à des We supérieurs : $We > 10$ pour [73], $We \sim 15$ pour [155], $We \sim 130$ pour [61] et $50 < We < 220$ pour [83] par exemple.

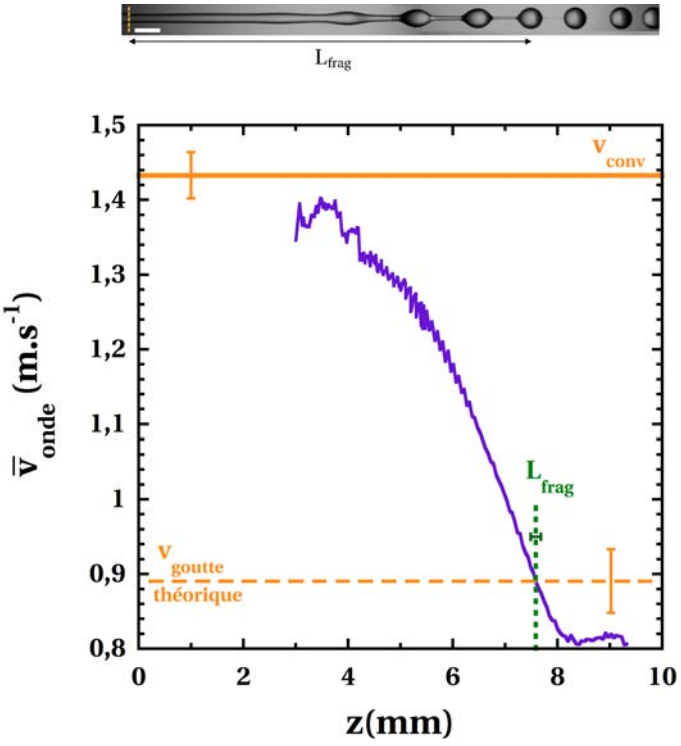


FIGURE IV.15 – Évolution de la valeur moyenne de la vitesse d'onde à la surface du jet en fonction de z. Cœur : solution de de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, R_{jet} (μm), f (Hz), V_{pp} (V))=(140, 3, 93, 1000, 1). La ligne et les tirets oranges correspondent respectivement aux valeurs de v_{conv} et v_{goutte} calculées à partir de (IV.14) et (IV.15). Une photo du jet, avec correspondance de l'abscisse, est placée au dessus du graphe. La ligne jaune correspond à la position de l'injecteur placé à $z = 0$. La barre d'échelle est de 500 μm.

plus haut (cf. figure IV.4), il n'y a pas d'équivalence entre les deux approches qui finissent cependant par converger à mesure que We augmente. Étant donné les faibles valeurs de We dans nos expériences, l'équivalence n'est pas assurée et nous nous attendons à des écarts — positifs ou négatifs selon la fréquence — de l'ordre de 5 à 10% entre v_{conv} et v_{onde} (cf. figure IV.4).

Proche de l'injecteur, l'amplitude des perturbations à la surface du jet est très faible. C'est pourquoi, nous ne parvenons à la mesurer. Il n'est ainsi pas possible de mesurer la vitesse de la perturbation aux premiers instants de son développement où elle prend sa valeur maximale. C'est ce qui explique qu'aucune vitesse ne soit reportée entre 0 et 3 mm sur la figure IV.15. Par conséquent, nous ne pouvons pas comparer la vitesse d'onde initiale avec v_{conv} et en apprécier la différence. Il semble toutefois, vu le profil de vitesse obtenu, que leurs valeurs soient proches comme attendu.

Notons aussi que la décroissance de vitesse mesurée est une signature du caractère *spatial* de l'instabilité que nous étudions. Dans l'approche temporelle, valable pour un jet infini, la perturbation possède une vitesse constante égale à celle du jet en se plaçant dans le référentiel du laboratoire (et non dans le référentiel du jet). Cette dernière approche ne peut donc pas rendre compte de nos observations. Nous n'avons en outre jamais vu mention de cette décroissance dans la littérature. Ceci s'explique sans doute par les faibles valeurs de We que nous expérimentons et donc à l'écart important entre v_{conv} et v_{goutte}, contrairement

aux cas trouvés dans la littérature où $v_{conv} \sim v_{goutte}$ du fait des valeurs élevées de We.

La vitesse d'onde représentée figure IV.15 est la valeur moyenne obtenue pour toutes les crêtes dont nous avons suivi la position. Sur la figure IV.16(a) nous représentons cette fois l'ensemble des vitesses mesurées en fonction de z. On constate qu'elles présentent une certaine dispersion. Pour plus de lisibilité, nous reportons l'écart-type σ de la vitesse en fonction de z sur la figure adjacente IV.16(b).

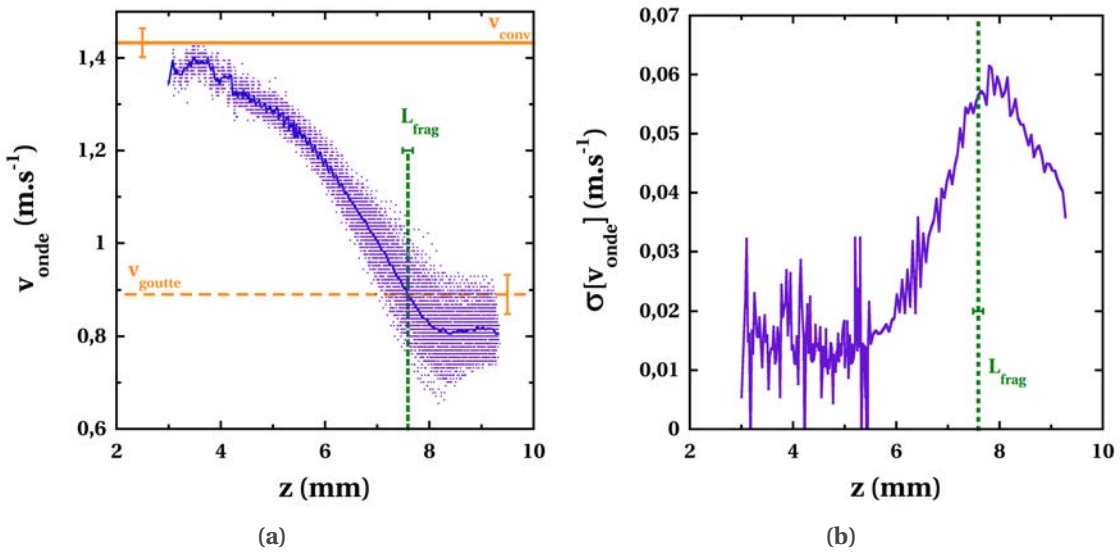


FIGURE IV.16 – Mesure de la dispersion de la vitesse d'onde en fonction de z. Cœur : solution de de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, R_{jet} (μm), f (Hz), V_{pp} (V))=(140, 3, 93, 1000, 1). **(a)** Ensemble des valeurs de vitesses d'onde mesurées en fonction de z. La valeur moyenne est reportée en trait plein. La ligne et les tirets oranges correspondent respectivement aux valeurs de v_{conv} et v_{goutte} calculées à partir de (IV.14) et (IV.15). **(b)** Écart-type de la vitesse d'onde en fonction de z.

Cette figure nous montre que la dispersion des vitesses n'est pas constante : elle représenterait dans ce cas la précision de nos mesures. Au contraire elle varie avec z : l'écart-type de la vitesse d'onde augmente avec z jusqu'à atteindre un maximum pour $z \sim L_{frag}$, puis il diminue. Pour les faibles valeurs de z, les valeurs de σ fluctuent beaucoup en raison de l'imprécision des mesures : l'amplitude des perturbation à la surface du jet est faible et nous commettons une erreur plus importante sur la détection des crêtes. En revanche, l'augmentation de σ observée pour des valeurs plus élevées de z n'est pas due à un biais expérimental : elle révèle bien une plus grande dispersion de la vitesse d'onde à mesure que z augmente, jusqu'à la fragmentation.

Nous avons pu observer cette dispersion de vitesse et cette évolution avec des fluides newtoniens comme avec des fluides non newtoniens. Le phénomène ne semble pas non plus lié à la nature *composée* du jet puisque nous l'avons observé aussi bien avec des jets simples qu'avec des jets composés.

En sortie d'injecteur, des fluctuations de vitesse non contrôlées créent nécessairement au cours du temps de faibles variations de la vitesse des ondes à la surface du jet. Ces variations de vitesse semblent s'amplifier avec z donnant lieu à l'évolution observée figure IV.16. Nous devrions donc obtenir une dispersion de vitesse d'autant plus grande que la longueur de fragmentation du jet est élevée. Ceci est confirmé par l'expérience reportée

figure IV.17. Le jet considéré est composé d'un cœur de glycérol à 80%m et d'une coque d'alginate à 1,7%m. Nous mesurons la dispersion de la vitesse d'onde en fonction de z avant fragmentation pour différentes longueurs de fragmentation obtenues en faisant varier V_{pp} de 300 mV à 10 V. Nous reportons sur cette figure la valeur maximale de l'écart-type de la vitesse d'onde avant fragmentation, normalisée par v_{conv}, en fonction de la longueur de fragmentation, normalisée par $\frac{v_{conv}}{f}$. On constate effectivement une diminution de la dispersion de la vitesse d'onde à mesure que la longueur de fragmentation diminue.

Nous donnerons une explication de ce phénomène en section IV.4.

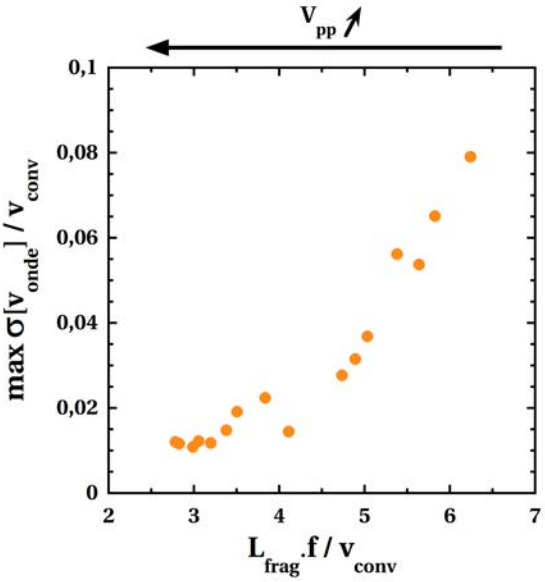
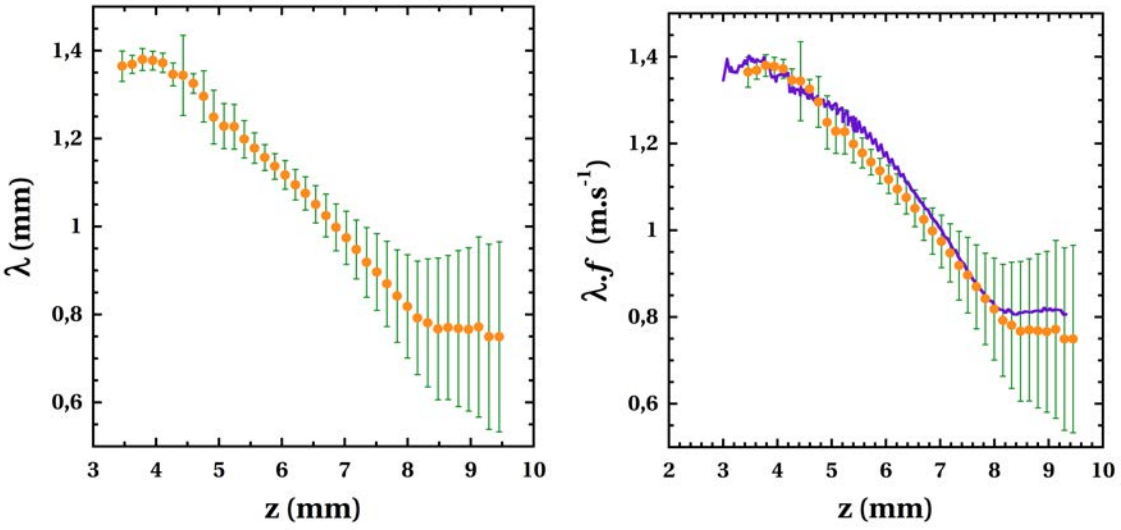


FIGURE IV.17 – Évolution de la dispersion de la vitesse d'onde en fonction de la longueur de fragmentation. Cœur : solution de glycérol à 80%m ; Coque : solution d'alginate à 1,7%m. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, R_{jet} (μm), f (Hz), v_{conv} $m.s^{-1}$)=(105, 3, 101, 700, 1, 21). Les différentes longueurs de fragmentation sont obtenues en faisant varier V_{pp} de 300 mV à 10 V de droite à gauche sur la figure.

Revenons à la décroissance de la vitesse d'onde observée sur la figure IV.15. Par définition $v_{onde} := \lambda f$, la fréquence f imposée étant constante on s'attend à une diminution de la longueur d'onde à la surface du jet avec z. C'est ce que nous avons vérifié en mesurant la longueur d'onde à la surface du jet en fonction de z comme représenté sur la figure IV.18(a). Comme nous venons d'en discuter, nous mesurons aussi une augmentation de la dispersion de la vitesse d'onde à mesure que z augmente. Il est donc normal que nous observions aussi une augmentation de l'écart-type de la longueur d'onde mesurée à mesure que z augmente, comme représenté par les barres d'erreur. Figure IV.18(b), nous avons voulu vérifier la relation $v_{onde} = \lambda f$ en traçant sur le même graphe les valeurs de λf, obtenues à partir de la mesure de la longueur d'onde, et les valeurs de la vitesse d'onde, mesurées grâce au suivi des positions des crêtes à la surface du jet au cours du temps (cf. figure IV.15). Nous obtenons une bonne correspondance entre les deux valeurs pour tous les z balayés.

Du fait de la relation $v_{onde} = \lambda f$, la longueur d'onde à la surface du jet est inversement proportionnelle à la fréquence d'excitation pour une vitesse donnée. En conservant les débits constants, nous avons ainsi modifié la fréquence d'excitation et mesuré la valeur moyenne de la longueur d'onde avant fragmentation. Les valeurs obtenues sont données sur la figure IV.19(a) en fonction de la fréquence d'excitation. On observe bien une décroissance



(a) (b)

FIGURE IV.18 – Évolution de la longueur d'onde, notée λ, à la surface du jet. Cœur : solution de de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, R_{jet} (μm), f (Hz), V_{pp} (V), v_{conv} $m.s^{-1}$)=(140, 3, 93, 1000, 1, 1, 43). **(a)** Évolution de λ en fonction de z. **(b)** Comparaison de $\lambda \cdot f$ et de la vitesse d'onde en fonction de z. Les points correspondent aux valeurs de $\lambda \cdot f$ obtenues à partir des longueurs d'onde mesurées et représentées en **(a)**. La courbe bleue représente la vitesse d'onde moyenne mesurée par le suivi des positions des crêtes et représentée en figure IV.15.

de la longueur d'onde quand la fréquence d'excitation augmente. Comme représenté dans l'encart, nous avons pu vérifier qu'une relation linéaire lie λ et f^{-1}.

Dans le processus d'encapsulation qui sera décrit au chapitre V, nous serons particulièrement intéressés par la taille des bigouttes formées. En raison de la variation de la vitesse d'onde avec la distance à l'injecteur, il est difficile de prévoir cette taille en fonction de la fréquence d'excitation. Nous avons tout de même pu vérifier une diminution de la taille des bigouttes formées quand la fréquence d'excitation augmente, comme représenté sur la figure IV.19(b).

En effet, par conservation du volume : $\lambda \cdot R_{jet}^2 \sim R_{goutte}^3 \Rightarrow R_{goutte} \sim \left(R_{jet}^2 \cdot \frac{v_{onde}}{f}\right)^{\frac{1}{3}}$.
À vitesse fixée, le rayon des gouttes diminue donc quand la fréquence augmente. Dans l'encart de la figure, nous pouvons d'ailleurs vérifier que le rayon des gouttes dépend bien linéairement de $f^{-\frac{1}{3}}$ (sauf pour le dernier point).

Ceci nous montre qu'il sera possible de moduler la taille des bigouttes formées, et donc in fine des capsules, en jouant uniquement sur la fréquence d'excitation. Dans cette expérience nous pouvons ainsi moduler cette taille sur un intervalle de 50 μm pour des bigouttes d'environ 200 μm de rayon.

IV.2.3 Effet des propriétés des liquides sur la courbe de dispersion

La courbe de dispersion d'une instabilité donne son taux de croissance en fonction de la fréquence ou du nombre d'onde, selon que l'étude est réalisée en spatial ou en temporel. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, dans le cas de l'instabilité de Rayleigh-Plateau la courbe de dispersion dépend des propriétés des fluides utilisés : ρ, γ, η ainsi que du rayon R_{jet} du jet. Dans notre cas, la situation est un peu particulière puisque le jet n'est

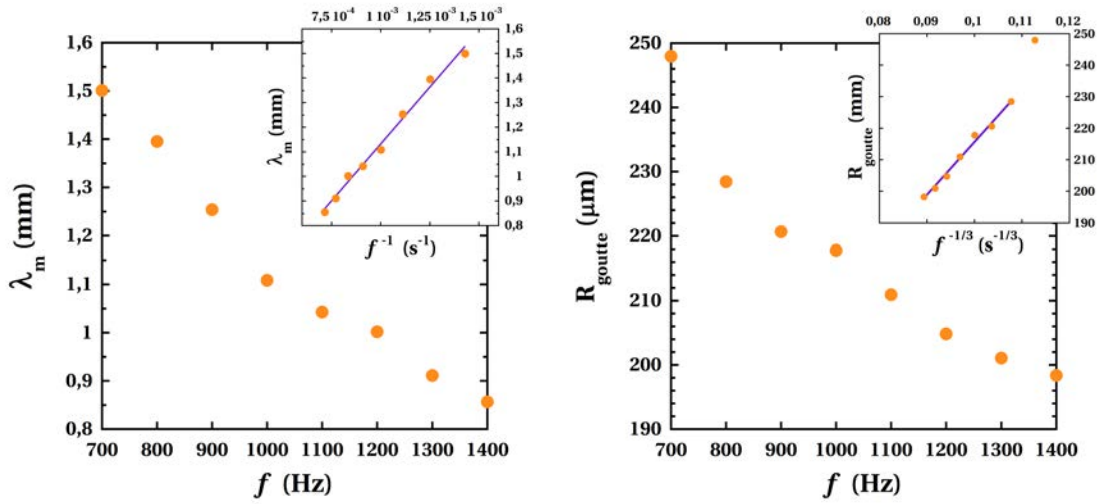


FIGURE IV.19 – Évolution de la longueur d'onde moyenne avant fragmentation et du rayon des bigouttes formées en fonction de la fréquence d'excitation. Cœur : solution de de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, R_{jet} (μm), V_{pp} (V), v_{conv} $m.s^{-1}$)=(140, 3, 93, 1, 1, 43). **(a)** Évolution de la longueur d'onde moyenne avant fragmentation en fonction de f. Dans l'encart est représentée la longueur d'onde moyenne en fonction de f^{-1}. La droite bleue correspond à la régression linéaire d'équation :$y = 0,208 + 924,1x$ avec $R = 0,995$. **(b)** Évolution des bigouttes formées en fonction de f. Dans l'encart le rayon des bigouttes est tracé en fonction de $f^{-\frac{1}{3}}$. La droite bleue correspond à la régression linéaire d'équation :$y = 48,3 + 1674x$ avec $R = 0,995$.

pas composé d'un seul fluide mais de deux. Si les valeurs de ρ et γ sont similaires pour les deux fluides, leurs viscosités sont en revanche différentes. À notre connaissance, il n'a jamais été établi de courbe de dispersion expérimentale de l'instabilité de Rayleigh-Plateau pour un jet composé. Dans cette section, nous allons voir comment une telle courbe peut être établie, puis nous étudierons l'influence de la présence des deux fluides sur celle-ci.

Pour établir la courbe de dispersion, il faut pouvoir mesurer le taux de croissance associé aux perturbations de différents nombres d'onde, ou de différentes fréquences. Expérimentalement, il est donc nécessaire d'imposer une perturbation à une fréquence donnée et de mesurer ensuite le taux de croissance associé. En faisant varier la fréquence de la perturbation, on parvient finalement à obtenir la courbe de dispersion.

Différentes méthodes expérimentales permettent de mesurer le taux de croissance. Les trois principales, qui sont notamment utilisées et détaillées par González and García [62], consistent à mesurer à une fréquence donnée :

— la longueur de fragmentation du jet,

— le temps de brisure du jet,

— ou l'amplitude de la perturbation de la surface du jet, c.-à-d. α, en fonction de z.

Outre la difficulté expérimentale associée à cette entreprise, l'interprétation des données obtenues et leur comparaison avec la théorie présente de nombreuses difficultés et sources d'erreur [62], [83]. Parmi celles-ci nous pouvons citer l'effet du fluide extérieur sur la vitesse du jet, la croissance non linéaire de l'instabilité (surtout proche de la fragmentation), la relaxation du profil de vitesse au sein du jet, le gonflement ou la contraction du jet, les non linéarités de l'excitation et enfin, l'absence d'équivalence entre les approches temporelles

et spatiales. Dans les sections précédentes, nous avons pu relever un certain nombre de ces biais, comme l'évolution de la vitesse au sein du jet ou son gonflement. En outre, comme nous l'avons relevé plus haut, les valeurs de We dans nos expériences sont faibles ($1 < We < 10$) : l'utilisation des relations (IV.9) pour passer de l'approche spatiale à l'approche temporelle sera donc entachée d'erreur (cf. figure IV.4).

Notre objectif ici est davantage de discuter l'effet du caractère *composé* du jet sur la courbe de dispersion que d'obtenir une courbe de dispersion avec le moins d'erreur possible. Conscients des erreurs que nous faisons, nous allons donc toutefois utiliser les relations (IV.6) et considérer que l'instabilité croit linéairement jusqu'à la fragmentation. Le rayon du jet R_{jet} que nous considèrerons sera le rayon du jet après éventuels gonflement ou contraction. Même si la vitesse du jet ne cesse d'évoluer avec z, nous considèrerons $v_{conv} = \frac{Q_{tot}}{\pi R_{jet}^2}$ comme la vitesse au sein du jet. Avec ces hypothèses et approximations, nous allons maintenant établir la courbe de dispersion d'un jet composé en utilisant la mesure de la longueur de fragmentation comme méthode de mesure du taux de croissance.

Comment utiliser la mesure de L_{frag} pour déterminer le taux de croissance ?

Avec les équations (IV.10) et (IV.11), nous avons établi l'évolution du diamètre du jet et de l'amplitude de la perturbation en fonction de t et de z. À une certaine distance de l'injecteur, que nous avons notée L_{frag}, le jet se fragmente. Cette fragmentation a lieu lorsque l'amplitude de la perturbation est égale au rayon du jet, c.-à-d. pour :

$$A_0.e^{\sigma_f \cdot L_{frag}} = R_{jet} \tag{IV.16}$$

et le jet se fragmente périodiquement [7] à la fréquence f. La longueur de fragmentation du jet est donc directement reliée au taux de croissance de l'instabilité par la relation suivante :

$$\sigma_f = \frac{ln\left(\frac{R_{jet}}{A_0}\right)}{L_{frag}} \tag{IV.17}$$

Le taux de croissance est inversement proportionnel à la longueur de fragmentation. Plus σ_f est élevé, plus l'instabilité se développe vite et le jet se fragmente tôt, c.-à-d. L_{frag} est faible.

Nous avons en outre établi avec l'équation (IV.12) la relation liant l'amplitude initiale de la perturbation, A_0, à la différence de potentiel imposée à l'actuateur piézoélectrique, V_{pp} : $A_0 = \beta \cdot {V_{pp}}^{\chi}$, avec $\chi = 0,7$ pour $V_{pp} \leqslant 10\ V$. En injectant cette relation dans l'équation (IV.17), on obtient une relation entre la longueur de fragmentation et V_{pp} :

$$L_{frag} = \frac{ln(R_{jet}) - ln(\beta)}{\sigma_f} - \frac{\chi}{\sigma_f} \cdot ln(V_{pp}) \tag{IV.18}$$

La longueur de fragmentation évolue donc linéairement avec $ln(V_{pp})$.

Afin de le vérifier, nous avons mesuré la longueur de fragmentation d'un jet en fonction de V_{pp} à fréquence constante. Les résultats obtenus avec un cœur constitué d'une solution de glycérol concentrée à 80 %m et une coque constituée d'une solution d'alginate concentrée à 1,7 %m sont présentés sur la figure IV.20.

Jusqu'à $V_{pp} = 10\ V$ on observe bien une décroissance linéaire de la longueur de fragmentation avec $ln(V_{pp})$. Au delà de $10\ V$ cette relation n'est en revanche plus valable, la

7. $D(L_{frag}, t) = 2R_{jet} + A_0.e^{\sigma_f \cdot L_{frag}} \cdot cos(2\pi f.t - k.L_{frag})$

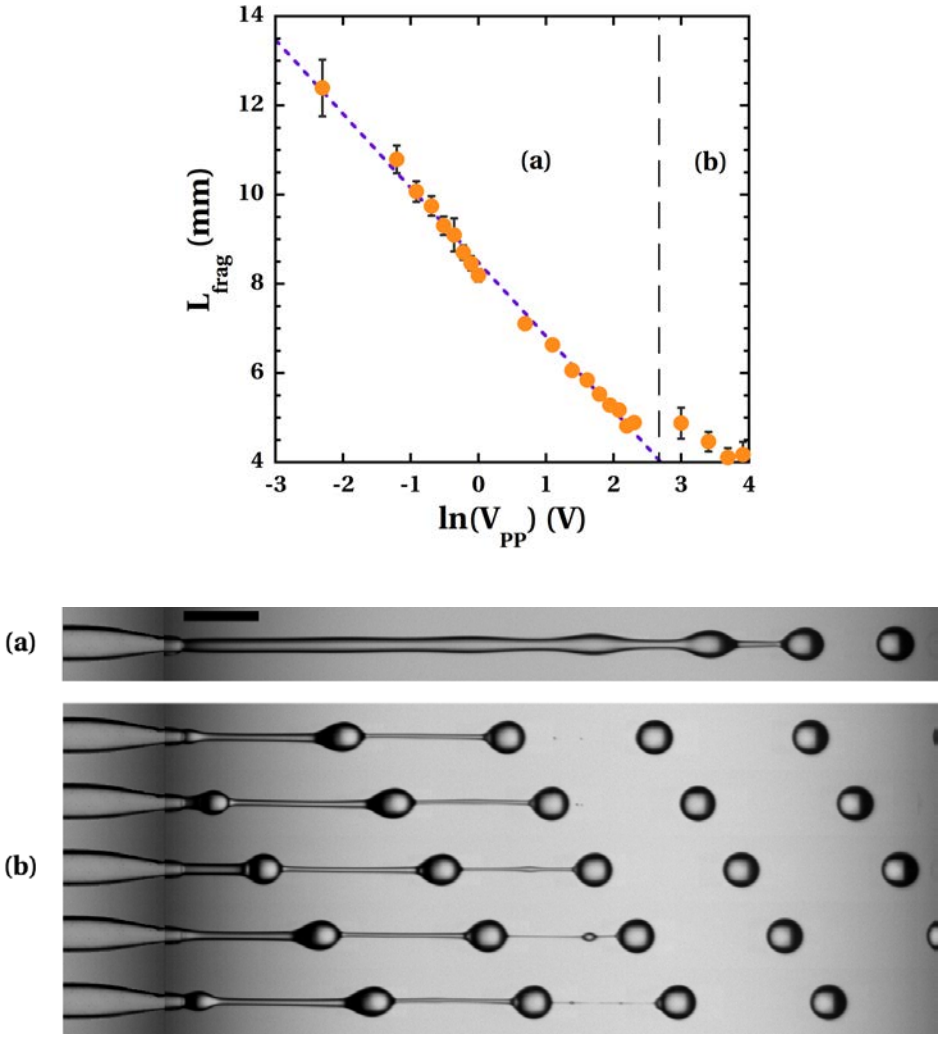


FIGURE IV.20 – Cœur : solution de glycérol à 80 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. (Q_{coeur} $(mL.h^{-1})$, Q_{coque} $(mL.h^{-1})$, f (Hz)) = (105, 35, 700). $R_{jet} = 110\ \mu m$. La courbe d'ajustement linéaire du premier régime de fragmentation a pour équation : $Lfrag = 8,48 - 1,66ln(V_{pp})$; $R = 0,998$. Sur les illustrations des deux régimes, un photo montage a été effectué pour représenter le capillaire. La barre d'échelle représente 1 mm. **(a)** Formation d'un jet. **(b)** Il n'y a plus véritablement de jet formé : des gouttes de liquide sont éjectées de l'injecteur. De haut en bas le temps entre deux images est de 0,42 ms

longueur de fragmentation évoluant beaucoup moins vite. Sur la figure IV.13, nous avions déjà observé un changement de comportement au delà de $10\ V$. Ceci s'explique par un changement de régime de fragmentation pour des amplitudes d'excitation trop importantes. Comme représenté sur la figure IV.20, en dessous de $10\ V$, la fragmentation est le résultat de l'instabilité de Rayleigh-Plateau qui croit linéairement à la surface du jet (sous figure **(a)**). En revanche, pour des amplitudes d'excitation supérieures, la fragmentation devient essentiellement non linéaire : le fluide est éjecté à grande vitesse du capillaire et une bigoutte de fluide se forme dès la sortie de l'injecteur (sous figure **(b)**). Ce type fragmentation correspond à ce qui est utilisé par exemple dans les imprimantes à jet d'encre. Nous n'allons ici considérer que des cas où l'instabilité est essentiellement linéaire, nous ne travaillerons donc qu'à des valeurs de V_{pp} inférieures à 10 V.

En utilisant l'ajustement linéaire de L_{frag} en fonction de $ln(V_{pp})$ tracé en bleu sur la figure IV.20 et l'équation (IV.18), nous pouvons déterminer la valeur du taux de croissance associé à la fréquence d'excitation, mais aussi la valeur de β, le préfacteur dans l'expression de A_0 en fonction de V_{pp}. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \beta &= 3,1.10^{-6}\, m.V^{-\chi} \\ \sigma_f &= 439\, m^{-1} \end{aligned} \tag{IV.19}$$

Mesure de L_{frag} et établissement des courbes de dispersion

Nous mesurons maintenant la longueur de fragmentation en fonction de la fréquence d'excitation pour un même jet composé (cœur : solution de glycérol à 80 %m ; coque : solution d'alginate à 1,7 %m) pour trois valeurs de r_q différentes : 1, 3 et 8. Les valeurs associées de l'épaisseur de la coque d'alginate adimensionnée par R_{jet}, $\tilde{h}$, sont données dans le tableau IV.1. Pour une fréquence donnée, nous mesurons la valeur moyenne de L_{frag} sur 20 fragmentations. Les résultats obtenus pour $r_q = 3$ sont représentés sur la figure IV.21(a).

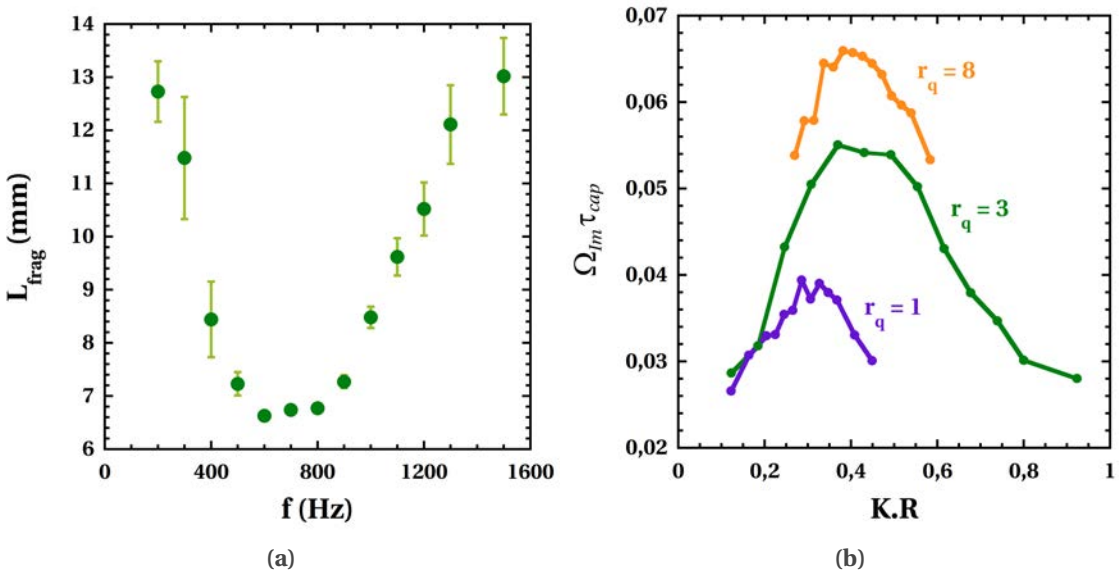


FIGURE IV.21 – Cœur : solution de glycérol à 80 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m. **(a)** L_{frag} en fonction de la fréquence d'excitation pour $r_q = 3$. **(b)** Courbes de dispersion temporelles, obtenues à partir de la mesure de L_{frag} en utilisant les équations (IV.17) et (IV.9)

Comme nous l'avons établi avec l'équation (IV.17) : $L_{frag} \sim \frac{1}{\sigma_f}$. On obtient ainsi un maximum du taux de croissance (et donc un minimum pour la longueur de fragmentation) pour une fréquence de l'ordre de 600 Hz. L'écart-type pour chaque mesure de L_{frag} est représenté sur la figure IV.21 à l'aide des barres d'erreur. À mesure que la fréquence d'excitation s'écarte de la fréquence optimale, la détermination de L_{frag} devient moins précise : L_{frag} fluctue de plus en plus. Cette fluctuation peut s'expliquer par la superposition au mode excité d'autres modes associés à des fréquences proches de la fréquence optimale (cf. la discussion figure IV.11). Nous perdons donc en précision quand la fréquence est éloignée de la fréquence optimale.

À partir des mesures de L_{frag} effectuées aux trois valeurs de r_q et des équations (IV.17) et (IV.9) que nous avons établies plus haut, il est enfin possible d'établir les courbes de dis-

persion temporelles associées. Les résultats obtenus sont donnés figure IV.21(b). Quand r_q augmente, la part de solution d'alginate dans le jet diminue (cf. équation (III.3)). La solution d'alginate étant plus visqueuse que la solution de glycérol ($m \sim 40$), une augmentation de r_q s'accompagne donc d'une diminution de la *viscosité moyenne* du jet composé.

L'évolution des courbes de dispersion avec r_q suit donc ce que nous pouvions attendre intuitivement. Quand r_q augmente — et donc que la viscosité moyenne au sein du jet diminue — l'amplitude des taux de croissance et le nombre d'onde optimal augmentent.

On peut maintenant essayer de comparer ces courbes de dispersion avec celles qui auraient été obtenues pour un jet composé d'un seul fluide. Il faut cependant établir la viscosité de ce fluide modèle du jet composé. Une idée peut être de prendre la viscosité moyenne du jet composé en tenant compte de la proportion respective de chacun des fluides. Dans ce cas on peut écrire cette viscosité *moyenne* du jet composé, notée $\bar{\eta}$, comme :

$$\bar{\eta} = \eta_{gly} + \tilde{h} \cdot (\eta_{alg} - \eta_{gly}) \tag{IV.20}$$

avec η_{gly} la viscosité de la solution de glycérol ($= 50,9\ mPa.s$), η_{alg} la viscosité de la solution d'alginate à cisaillement nul ($= 1,82\ Pa.s$) et $\tilde{h}$ l'épaisseur de la couche de coque, adimensionnée par R_{jet}, définie équation (III.3) et qui ne dépend que de r_q. L'utilisation de l'équation (IV.20) fournit les viscosités $\bar{\eta}$ indiquées dans le tableau IV.1.

r_q	$\tilde{h}$	$\bar{\eta}$ (Pa.s)	η^* (Pa.s)
1	0,29	0,56	0,309
3	0,13	0,29	0,231
8	0,06	0,15	0,172

Tableau IV.1

Les courbes de dispersion avec ces viscosités ont été calculées à partir de la relation de dispersion (IV.6) et les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.22(a).

On voit que la correspondance n'est pas bonne, mis à part pour $r_q = 8$ où les points expérimentaux et la courbe théorique présentent une certaine proximité. Pour $r_q = 1$ et 3 en revanche, les viscosités moyennes $\bar{\eta}$ prédites sont trop élevées et le calcul donne des taux de croissance et des nombres d'onde optimaux trop faibles. L'utilisation d'une viscosité moyenne évaluée à partir des proportions de chacun des fluides n'est donc pas bonne : cette méthode semble entrainer une surévaluation de la viscosité moyenne du jet composé.

À partir de la relation de dispersion (IV.6), il est possible de déterminer le taux de croissance maximal associé au nombre d'onde optimal pour un jet simple [56] :

$$\Omega_{Im}^{MAX} \tau_{cap} = \frac{1}{2\sqrt{2} + 6Oh} \tag{IV.21}$$

Pour chaque valeur de r_q, nous avons déterminé le taux de croissance maximal obtenu expérimentalement. Puis avec l'équation (IV.21), nous avons calculé la viscosité permettant d'obtenir ce taux de croissance maximal pour un jet simple, dans le cadre du calcul de l'instabilité linéaire temporelle. Les viscosités obtenues, notées η^*, sont données dans le tableau IV.1. Les courbes de dispersion obtenues avec ces viscosité sont représentés sur la figure IV.22(b).

La correspondance entre les points expérimentaux et les courbes théoriques est meilleure. Toutefois, les courbes de dispersion obtenues à partir de (IV.6) pour un jet simple de viscosité η^* ne parviennent pas bien a modéliser l'évolution du taux de croissance avec KR pour le jet composé.

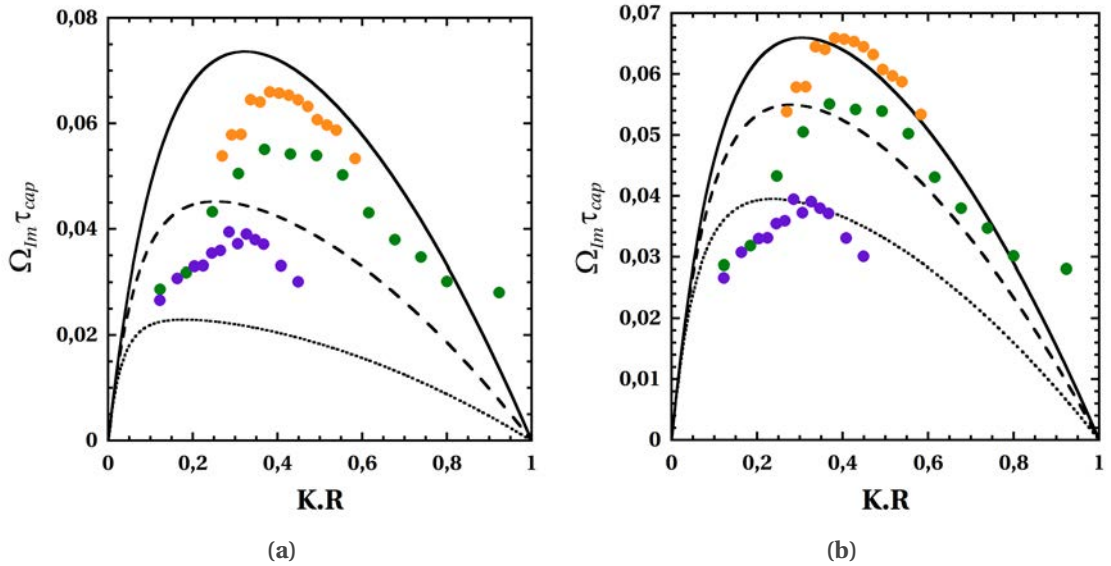


FIGURE IV.22 – Comparaison entre les taux de croissance mesurés et ceux obtenus par le calcul linéaire temporel de l'instabilité d'un jet simple. cœur : solution de glycérol à 80 %m ; coque : solution d'alginate à 1,7 %m. Les points expérimentaux sont représentés par : (●) : $r_q = 1$, (●) : $r_q = 3$ et (●) : $r_q = 8$. **(a)** Courbes théoriques avec $\bar{\eta} = (\cdots)$: 0,56 Pa.s, (- -) : 0,29 Pa.s et (—) : 0,15 Pa.s **(b)** Courbes théoriques avec $\eta^* = (\cdots)$: 0,309 Pa.s, (- -) : 0,231 Pa.s et (—) : 0,172 Pa.s

Ces observations reflètent bien la présence de deux viscosités distinctes au sein du jet composé. Ce caractère dual a pour conséquence l'obtention d'une courbe de dispersion dont les caractéristiques tiennent de ces deux viscosités. Ce qui rend sa modélisation par un jet simple de viscosité intermédiaire inappropriée. Nous n'avons en outre pas tenu compte du caractère non newtonien de la solution d'alginate qui entraine aussi un écart avec la relation de dispersion (IV.6).

IV.3 Influence des tensioactifs sur la fragmentation

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I.2.2 et comme nous en reparlerons dans le chapitre V, le dispositif d'encapsulation développé au cours de cette thèse nécessite l'utilisation de tensioactifs qui sont ajoutés dans la solution d'alginate. Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'influence de ces tensioactifs sur la fragmentation.

Dans le processus d'encapsulation le tensioactif utilisé est du dodécylsulfate de sodium, que nous abrègerons par *SDS*. La présence de contre-ions Na^+ dans ce tensioactif peut modifier, comme nous l'avons vu au chapitre II.5, la rhéologie de la solution d'alginate. Afin de nous soustraire de cet effet supplémentaire, nous allons dans un premier temps utiliser un tensioactif non ionique : du polyethylene glycol sorbitan monolaurate [8] , de nom commercial *tween 20*. Nous reviendrons ensuite, à la fin de ce chapitre, sur l'influence du SDS sur la fragmentation.

IV.3.1 Modification de γ et variation de la longueur de fragmentation

Quand des molécules de tensioactif sont ajoutées à une solution, celles-ci se séparent en deux phases : certaines molécules restent en solution alors que d'autres peuplent la

8. Le tween 20 utilisé est fourni par Sigma Aldrich et possède un HLB de 16,7 : il est donc soluble dans l'eau.

surface de la solution. On distingue ainsi une concentration C de molécules en solution dans le volume et une concentration Γ de molécules à l'interface. L'ajout de tensioactifs entraîne ainsi une augmentation du potentiel chimique μ du volume de la solution :

$$\mu = \mu_0(T) + RT \cdot ln(C)$$

mais aussi une augmentation du potentiel chimique μ_i de l'interface :

$$\mu_i = \mu_{i0}(T) + RT \cdot ln\left(\frac{\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}}{1-\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}}\right)$$

avec μ_0 et μ_{i0} les potentiels chimiques de référence, T la température, R la constante des gaz parfaits et Γ_∞ la concentration surfacique maximale en tensioactifs compte tenu de l'encombrement stérique en supposant l'absence d'interactions entre molécules [44]. Entre les deux phases, il existe un échange de molécules qui s'adsorbent à la surface et se désorbent pour revenir en solution. Cette échange peut atteindre un équilibre où les flux d'adsorption et de désorption deviennent égaux. On a alors $\mu = \mu_i$. À l'équilibre, les concentrations des deux phases sont ainsi liées par l'équation :

$$C_{eq} = exp\left(\frac{\mu_{i0}-\mu_0}{RT}\right) \cdot \frac{\frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_\infty}}{1-\frac{\Gamma_{eq}}{\Gamma_\infty}}$$

qui est appelée *isotherme d'adsorption de Langmuir*.

Au delà d'une certaine concentration en tensioactifs au sein du volume, nommée concentration micellaire critique (CMC), une troisième phase apparaît. Pour $C > CMC$, tout ajout de molécule n'affecte en effet plus les potentiels chimiques μ et μ_i qui demeurent constants. Les molécules ajoutées forment alors des agrégats, appelés *micelles*, en plaçant, dans le cas d'un solvant aqueux, leur queue hydrophobe au centre de l'agrégat et leur tête hydrophile à l'extérieur. Ces micelles constituent cette troisième phase. Comme μ_i reste constant pour $C > CMC$, la concentration surfacique Γ atteint à $C = CMC$ une valeur limite notée Γ_l.

En l'absence de tensioactifs, la solution possède une tension de surface γ_0. En revanche, en présence de tensioactifs, l'existence d'une concentration Γ de molécules amphiphiles à l'interface de la solution entraîne une diminution de sa tension de surface. À l'équilibre, cette variation de tension de surface $\mathrm{d}\gamma$ peut s'exprimer grâce à l'isotherme d'adsorption de Gibbs [44] :

$$\mathrm{d}\gamma = \gamma_{eq} - \gamma_0 = -\Gamma_{eq} \cdot \mathrm{d}\mu = -\Gamma_{eq} \cdot \mathrm{d}\mu_i$$

Cette équation indique aussi qu'à l'équilibre, au delà de la CMC, la tension de surface de la solution n'évolue plus : elle atteint une valeur limite $\gamma(\Gamma_l)$ indépendante de la quantité de tensioactifs ajoutée [24].

L'ajout de tween 20 dans la solution d'alginate entraine donc une diminution de la tension de surface entre le fluide de coque du jet et l'air composant le milieu ambiant. La tension de surface est le moteur de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. En présence de tensioactif, le jet est donc stabilisé et l'instabilité se développe plus lentement : les taux de croissance sont plus faibles. C'est ce que nous vérifions avec la figure IV.23 en mesurant, sous excitation à f fixée, la longueur de fragmentation du jet en fonction de la concentration en tensioactif.

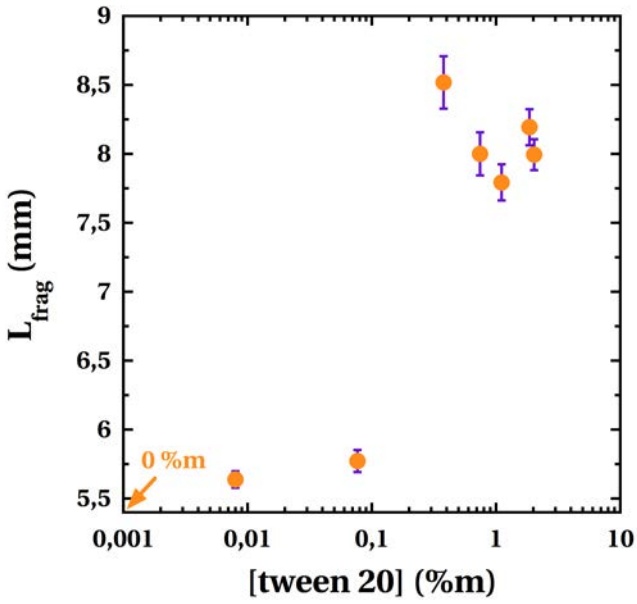


FIGURE IV.23 – Longueur de fragmentation du jet en fonction de la concentration en tween 20 dans la solution d'alginate. Cœur : solution de HEC à 0,5%m, Coque : solution d'alginate à 1,7% avec du tween 20 en concentration variable. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, V_{pp} (V), f (Hz), R_{jet} (μm), v_{conv} $m.s^{-1}$)=(125, 3, 3, 700, 95, 1, 2)

On observe comme attendu une augmentation de la longueur de fragmentation du jet quand la concentration en tween 20 augmente. L'augmentation de cette concentration entraîne une diminution de la tension de surface du jet et par conséquent une diminution du taux de croissance de l'instabilité. Au delà d'une concentration d'environ 0,4%m, L_{frag} finit cependant par se stabiliser autour de 8 mm.

Nous venons en effet de voir que la tension de surface d'une solution ne diminue pas infiniment quand on rajoute des molécules de tensioactif. Au contraire, elle atteint une valeur limite $\gamma(\Gamma_l)$ atteinte pour $C = CMC$. La CMC du tween 20 est donnée à $0,06\ mmol.L^{-1}$ par le fournisseur, soit une concentration massique d'environ $7,4.10^{-3}\ \%m$ ($M_{tween\ 20} = 1228\ g.mol^{-1}$). On s'attend donc à voir la longueur de fragmentation du jet saturer pour des concentrations proches de $7,4.10^{-3}\ \%m$.

En réalité, la saturation de L_{frag} est observée pour des concentrations bien plus élevées que la CMC : de l'ordre de 50 fois plus. Ceci s'explique par deux phénomènes.

Le premier est une dilution induite par le fluide de cœur. Initialement, le tensioactif n'est présent que dans la solution d'alginate composant la coque du jet. Une fois les fluides de cœur et de coque mis en contact dans l'injecteur, le tensioactif diffuse dans le fluide de cœur où il est aussi soluble. La concentration effective en tensioactif au sein du jet est donc plus faible que la concentration initiale dans la solution d'alginate. Dans cette expérience : $r_q = 3$. Au sein du jet, il y a donc en volume trois fois plus de fluide de cœur que de fluide de coque. La concentration effective en tensioactif est donc 4 fois plus faible que sa concentration initiale.

Finalement, la CMC n'est atteinte dans le jet que pour une concentration initiale dans la solution d'alginate d'environ $3.10^{-2}\ \%m$. Toutefois, cette concentration reste toujours bien plus faible que la concentration critique de 0,4%m à partir de laquelle L_{frag} devient constante. La dilution du tween 20 par le fluide de cœur ne peut donc pas expliquer à elle

seule cet écart.

Il faut en effet considérer aussi le caractère *dynamique* de la tension de surface dans notre expérience. Lors de la formation du jet, une interface entre le jet et l'air ambiant est créée. Initialement, cette interface n'est pas peuplée de molécules de tensioactif et la tension de surface entre le jet et l'air vaut donc γ_0, sa valeur en l'absence de tensioactif. Pour que la tension de surface atteigne sa valeur à l'équilibre, γ_{eq}, il faut laisser le temps aux molécules de s'adsorber à l'interface jet-air. Cette adsorption n'est pas instantanée et peut prendre de quelques millisecondes à quelques jours selon la nature du tensioactif et sa concentration [55]. La tension de surface devient donc une fonction du temps $\gamma(t)$ qui évolue de γ_0 pour $t = 0$ (l'origine du temps est prise au moment de la formation du jet) à γ_{eq} pour $t = t_{eq}$.

À $t = 0$: $C_0 > C_{eq}$ et $\Gamma_0 < \Gamma_{eq}$. Un flux de tensioactifs est donc créé du jet vers son interface : les molécules diffusent vers l'interface puis sont adsorbées. Selon la nature des tensioactifs utilisés et leur concentration, le peuplement de l'interface pourra être limité par la diffusion jusqu'à l'interface ou par l'étape d'adsorption en elle-même [55]. On définit ainsi une couche de liquide sous l'interface appelée *subsurface* vers laquelle diffusent les molécules. Il existe ensuite un taux de transfert entre la subsurface et l'interface. Selon les temps associés à ce transfert et au transport des molécules vers la subsurface, l'une ou l'autre de ces deux étapes sera limitante pour le processus d'adsorption. Le phénomène d'adsorption est en outre réversible : comme nous l'avons indiqué plus haut, il existe un échange permanent entre les molécules à l'interface et celles en volume.

Le modèle de Ward et Tordai décrit dans la revue de Eastoe and Dalton [55] considère que la diffusion est limitante aux temps courts, puis que c'est l'étape d'adsorption qui devient limitante à mesure que Γ augmente, c'est à dire que la surface libre à l'interface diminue :

$$\Gamma(t) = 2C_0\sqrt{\frac{D\cdot t}{\pi}} - 2\sqrt{\frac{D}{\pi}}\cdot\int_0^{\sqrt{t}} C_s\,\mathrm{d}(\sqrt{t-t'}) \tag{IV.22}$$

avec C_0 la concentration initiale en molécule de tensioactif au sein du jet en volume, D le coefficient de diffusion du tensioactif et C_S la concentration dans la subsurface. À temps court, on a donc [55] :

$$\Gamma(t) = 2C_0\sqrt{\frac{D\cdot t}{\pi}} \tag{IV.23}$$

et en première approximation, on peut écrire :

$$t_{eq} \sim \frac{1}{D}\cdot\left(\frac{\Gamma_{eq}}{C_0}\right)^2 \tag{IV.24}$$

Le temps nécessaire pour atteindre γ_{eq} dépend donc non seulement du coefficient de diffusion du tensioactif D mais aussi de sa concentration initiale en volume C_0 : plus C_0 sera élevée plus l'équilibre sera atteint rapidement.

Les micelles jouent aussi un rôle dans l'évolution de la tension de surface au cours du temps. Elles fournissent en effet un réservoir de molécules de tensioactif qui vont pouvoir peupler la surface. Pour que les molécules présentes au sein d'une micelle puissent être utilisées, il faut cependant que la micelle se désagrège. Le temps associé à ce phénomène entre en compte dans la contribution des micelles à la tension de surface dynamique.

Nous avons considéré dans cette discussion que l'équilibre était systématiquement atteint au bout d'un temps t_{eq}. Cependant, dans notre expérience le jet se fragmente à une

distance L_{frag} de l'injecteur. Le temps laissé au tensioactif pour atteindre l'équilibre n'est donc pas infini mais limité par le temps $t_{frag} \sim \frac{L_{frag}}{v_{conv}}$. Si $t_{eq} > t_{frag}$ l'équilibre ne pourra donc pas être atteint.

C'est ce qui explique sur la figure IV.23 que L_{frag} ne sature pas pour une concentration de $3.10^{-2}\ \%m$, mais pour des concentrations bien supérieures. En prenant $L_{frag} \sim 8\,mm$, $R_{jet} \sim 100\mu m$, $Q_{tot} \sim 100\,mL.h^{-1}$ et $D \sim 210^{-10}\,m^2.s^{-1}$ calculons le rapport entre le temps nécessaire pour qu'une molécule de tensioactif diffuse [9] vers la surface,t_{diff}, et le temps de fragmentation t_{frag} : $\frac{t_{diff}}{t_{frag}} = \frac{R_{jet}^2 v_{conv}}{DL_{frag}}$.

Nous obtenons $\frac{t_{diff}}{t_{frag}} \sim 5000$. Le temps nécessaire pour peupler la surface en tensioactif est donc très long comparé à la *durée de vie* du jet. Cependant en augmentant la concentration en tensioactif nous diminuons t_{eq} (cf. relation (IV.24)) et le système peut parvenir à atteindre l'équilibre avant la fragmentation du jet, c.-à-d. $t_{eq} < t_{frag}$. À partir de l'équation (IV.24) : $t_{eq} \sim \frac{1}{D} \cdot \left(\frac{\Gamma_{eq}}{C_0}\right)^2$, évaluons la concentration en tween 20 nécessaire pour avoir $t_{eq} \sim t_{frag}$. Nous prendrons pour Γ_{eq} la valeur de Γ_∞ trouvée dans la littérature : $\Gamma_\infty = 3,56.10^{-6}\ mol.m^{-2}$ à 20° [112]. Nous obtenons : $C_0 \sim 3\ mmol.L^{-1} \sim 0,4$ %m, soit environ 1,6 %m en tenant compte de la dilution par le fluide de cœur.

Sur la figure IV.23, nous avons vu que la longueur de fragmentation saturait à partir d'une concentration en tween 20 de l'ordre de 0,4%m. Nous trouvons donc le bon ordre de grandeur par le calcul. Finalement, c'est le caractère dynamique de la tension de surface qui explique que la longueur de fragmentation sature pour des concentrations supérieures à la CMC.

IV.3.2 Effet Marangoni et ralentissement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau

En présence de tensioactifs, l'augmentation de la longueur de fragmentation n'est pas uniquement induite par l'abaissement de la tension de surface. Comme nous en avons discuté en début de chapitre, un autre phénomène va aussi ralentir l'instabilité de Rayleigh-Plateau : l'effet Marangoni (cf. figure IV.6).

L'écoulement induit par l'instabilité de Rayleigh-Plateau au niveau des ponts capillaires entre les gouttes chasse en effet les molécules de tensioactif hors de la zone d'amincissement. Comme nous l'avons vu, ceci crée un gradient de concentration en tensioactifs et finalement un gradient de tension de surface à l'origine d'une contrainte tangentielle dirigée vers les ponts capillaires. Cette contrainte ralentit le développement de l'instabilité capillaire.

Cet effet dépend en particulier de la concentration en tensioactif. Si la concentration est trop faible, le gradient de tension de surface généré par l'écoulement est insuffisant pour créer une contrainte tangentielle qui pourrait ralentir l'instabilité. Au contraire, si la concentration est trop élevée, les molécules de tensioactif vont rapidement repeupler la surface dépeuplée et supprimer le gradient de tension de surface.

En 2011, Dechelette et al. [46] réalisent à notre connaissance la seule étude expérimentale de l'effet d'un tensioactif soluble sur la fragmentation. Comme nous avec la figure IV.23, ils mesurent une augmentation de la longueur de fragmentation à mesure que la concentration en tensioactifs augmente, puis une stagnation au delà d'une certaine valeur de concentration. Ils observent aussi ce qui avait été prédit théoriquement : une augmentation de la taille des satellites formés pour une certaine concentration en tensioactifs. En dessous

9. Nous ne connaissons pas le coefficient de diffusion du tween 20. Les molécules de tween possédant une structure proche de celle des molécules de polyéthylène glycol (PEG), nous prenons pour D la valeur trouvée dans la littérature pour des molécules de PEG de masse molaire $2\ kg.mol^{-1}$ [163]. $M_{tween\ 20} = 1228\ g.mol^{-1}$.

et au dessous de cette concentration en revanche, la taille des satellites reste constante. Il s'agit donc bien de l'effet Marangoni décrit plus haut.

En conclusion, il est nécessaire de prendre en compte l'abaissement de la tension de surface, son caractère dynamique et l'existence d'un effet Marangoni pour comprendre l'augmentation de la longueur de fragmentation avec la concentration en tensioactif et sa saturation au delà d'une certaine concentration critique.

IV.4 Origine de la dispersion de la vitesse d'onde

Dans la section IV.2.2, nous avons montré que la dispersion initiale des vitesses d'onde à la surface du jet était amplifiée avec z et que la valeur maximale de cette dispersion dépendait de la valeur de L_{frag}. Nous n'avons cependant pas expliqué l'origine de ce phénomène. Dans cette section, nous allons essayer de décrire le mécanisme à l'origine de cette amplification, puis nous verrons l'influence de l'ajout de tensioactif sur celui-ci. Enfin, nous montrerons le lien qu'il existe entre la dispersion de la vitesse et la coalescence entre gouttes au sein du jet.

IV.4.1 Mécanisme d'amplification de la dispersion de la vitesse d'onde

Retour sur la décroissance de la vitesse d'onde

Avant cela, revenons sur la décroissance de la vitesse d'onde que nous avons mise en évidence en section IV.2.2.

Nous avons en effet montré avec la figure IV.15 que la vitesse d'onde diminuait avec z, passant de v_{conv} proche de l'injecteur à v_{goutte} au moment de la fragmentation. Nous avons ainsi expliqué cette décroissance par une différence importante entre la vitesse des gouttes formées, v_{goutte}, et la vitesse de convection du jet, v_{conv}. Cette différence est induite par les forces capillaires qui ralentissent les fluides composant le jet. Grâce au calcul de Dressler [53] utilisant la conservation de la quantité de mouvement et la conservation de la masse sur un volume de contrôle, nous avons établi l'équation (IV.15) donnant la vitesse des gouttes formées : $v_{goutte} = v_{conv} \cdot \left(1 - \frac{1}{We}\right)$. Les faibles valeurs de We de nos expériences expliquent des différences de l'ordre de 40% entre la vitesse de convection et la vitesse des gouttes.

Essayons maintenant de comprendre l'origine de cette force capillaire, source de la décroissance des vitesses d'onde. Pour cela, nous allons suivre une "goutte" au cours de son mouvement au sein du jet.

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, le ralentissement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau suite à une augmentation de la viscosité s'accompagne, proche de la zone de fragmentation, de la formation de filaments liquides cylindriques entre les "gouttes" qui composent le jet. On peut voir l'apparition de ces filaments quand la viscosité augmente sur le figure IV.24. Nous avons aussi montré avec la figure IV.5) que l'apparition de cette structure en forme de chapelets de gouttes (qualifiée de *beads-on-a-string* en anglais) était favorisée par l'ajout de polymères. Cependant, dans le cas visqueux ou viscoélastique, les filaments formés ne sont pas de même nature et leur amincissement au cours du temps ne suit pas la même loi [56]. La goutte que nous allons suivre est donc reliée aux autres gouttes du jet par des filaments liquides dont le diamètre diminue au cours du temps.

Dans le cas visqueux, proche de la fragmentation, l'évolution du rayon r du filament

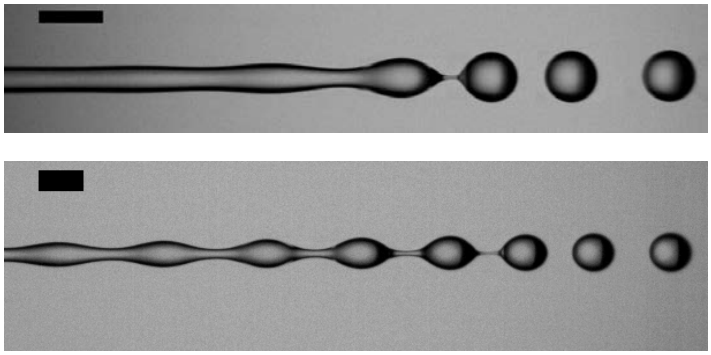


FIGURE IV.24 – Apparition d'un filament liquide entre les gouttes composant le jet quand la viscosité augmente. En haut : jet formé avec une solution de glycérol à 80%m, $\eta \sim 51\ mPa.s$ à 23˚C. En bas, jet formé avec une solution de glycérol à 95%, $\eta \sim 405\ mPa.s$ à 23˚C. La barre d'échelle est de 500 μm.

liquide peut être modélisé par l'expression suivante [56] :

$$r \sim \frac{\gamma}{\eta}(t_b - t) \tag{IV.25}$$

avec γ la tension de surface air-liquide, η la viscosité du fluide, t le temps et t_b le temps de brisure du filament. Dans le cas viscoélastique, l'évolution du rayon peut être modélisée par une loi exponentielle [4].

En présence d'alginate il n'est a priori pas évident de savoir quelle loi utiliser pour modéliser l'amincissement des filaments (à nos concentrations, les solutions d'alginate présentent des propriétés viscoélastiques mais possèdent des temps de relaxations faibles : $\tau \sim 20\ ms$). Nous avons donc mesuré au cours du temps le rayon des filaments liquides pour un jet composé avec une solution de HEC à 0,5 %m comme fluide de cœur et une solution d'alginate à 1,7 %m comme fluide de coque, excité pour une fréquence proche de la fréquence optimale. Sur la figure IV.25, nous avons représenté l'évolution du rayon, r, de ces filaments en fonction de $(t_b - t)$.

On constate que le modèle linéaire de l'équation (IV.25) proposé dans le cas visqueux rend bien compte de l'évolution des filaments liquides dans notre situation. Nous utiliserons donc cette relation. Les mesures de la figure IV.25 on en outre été effectuées entre $\frac{z}{L_{frag}} = 0,56$ et la fragmentation. Ce modèle peut par conséquent être utilisé sur une large extension du jet.

Comme le rayon des filaments évolue au cours du temps, il est difficile d'effectuer un bilan de conservation de la quantité de mouvement ou de la masse pour déterminer le mouvement des gouttes. Nous pouvons cependant faire un bilan des forces exercées par chacun des filaments sur la goutte considérée.

C'est ce qu'ont réalisé Li and Fontelos [96] dans leur étude numérique du mouvement de gouttes au sein d'une structure de type *beads-on-a-string* dans le cas de jets viscoélastiques. Ils ont observé différentes configurations pouvant donner lieu à des oscillations de la position des gouttes ou à de la coalescence, ainsi que du drainage de goutte par le biais des filaments liquides. En plus de l'excitation sinusoïdale de la surface du jet, ils imposent une faible excitation *asymétrique*. Celle-ci induit une différence entre les forces exercées par les filaments liquides de part et d'autre de la goutte. Cette force dépend du rayon du filament, de sa courbure, de la valeur de la tension de surface, de la contrainte visqueuse axiale et des contraintes élastiques radiales et axiales. Dans leur étude, l'élasticité des

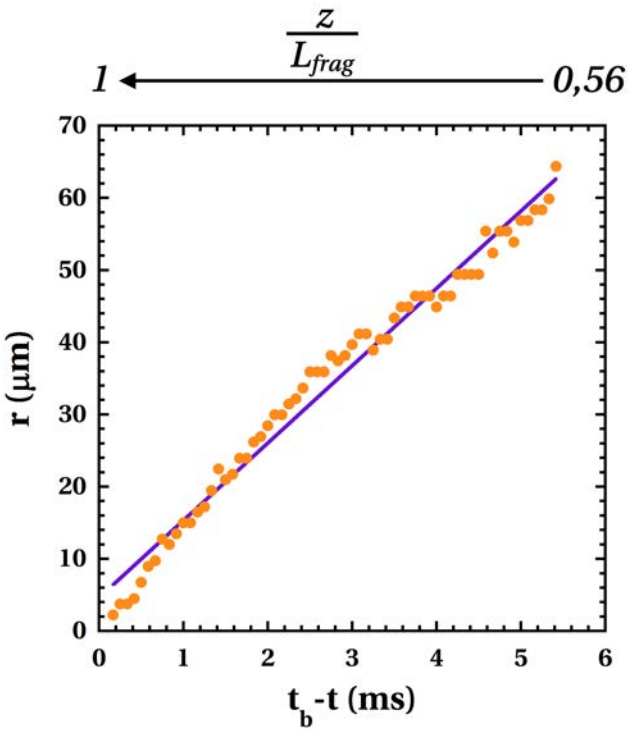


FIGURE IV.25 – Évolution du rayon des filaments liquides en fonction de $(t_b - t)$. Cœur : solution de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 1,86 %m de tween 20. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, f (Hz), V_{pp} (V), R_{jet} (μm))=(125, 3, 600, 3, 90). (—) : régression linéaire d'équation : $y = 4,6 + 11x$, $R = 0,990$.

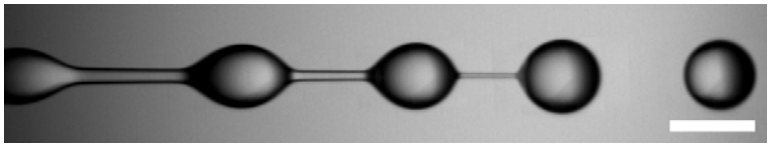
fluides est importante et la contrainte visqueuse axiale est négligée dans le calcul. Cette asymétrie des forces exercées sur la goutte induit une différence de vitesses entre les gouttes qui se succèdent. Finalement la position des gouttes est instable et certaines gouttes se rapprochent, ce qui peut mener à leur coalescence.

De la même façon, nous allons suivre une goutte au sein du jet et faire le bilan des forces exercées par chacun des filaments. Nous nous placerons dans le référentiel du jet en nous déplaçant à la vitesse de la goutte suivie. Les notations utilisées sont données sur la figure IV.26. Chaque goutte est entourée de deux filaments liquides de longueur L_i. Nous utiliserons dans toute la suite l'indice 1 pour les grandeurs en amont de la goutte et l'indice 2 pour les grandeurs en aval. Chacun de ces filaments possède un rayon r_i. Comme on peut le voir sur la figure IV.26(a) : $r_1 > r_2$. Le filament aval a en effet été créé avant le filament amont et il est plus proche de la brisure. Le temps séparant la formation de ces deux filaments est T la période d'excitation du jet ($T = \frac{1}{f}$). Nous pouvons rendre compte de cette différence de rayon en utilisant l'expression (IV.25) :

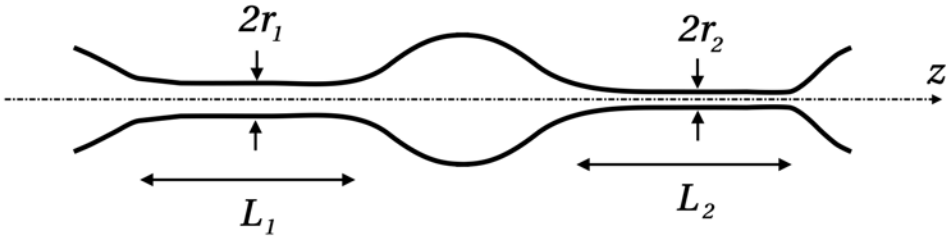
$$\begin{aligned} r_2 &\sim \frac{\gamma}{\eta}(t_b - t) \\ r_1 &\sim \frac{\gamma}{\eta}(t_b + T - t) \end{aligned} \tag{IV.26}$$

avec le temps de brisure t_b défini pour le filament aval (2).

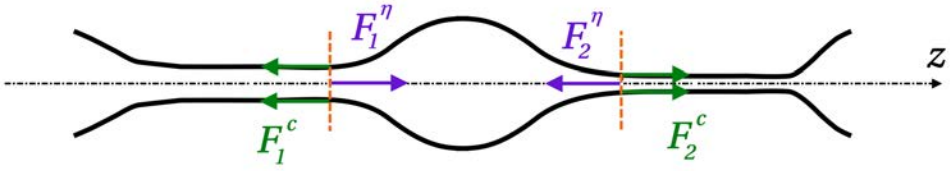
Comme représenté sur la figure IV.26(c), les filaments liquides exercent deux forces sur la goutte :



(a)



(b)



(c)

FIGURE IV.26 – (a) Les filaments liquides qui relient les gouttes possèdent un rayon qui diminue avec z. La barre d'échelle représente $500\ \mu m$. **(b)** Notations utilisées pour caractériser les filaments liquides entourant une goutte au sein du jet. **(c)** Détail des forces exercées par les filaments liquides sur une goutte au sein du jet : F^c la force capillaire et F^η la force visqueuse.

— une force capillaire notée F^c :

$$F^c \sim \frac{\gamma}{r} r^2 \sim \gamma r \tag{IV.27}$$

— et une force visqueuse notée F^η :

$$F^\eta \sim \eta \frac{\partial v}{\partial z} \cdot r^2 \tag{IV.28}$$

Il est possible d'évaluer la vitesse v en utilisant la conservation de la masse. L'amincissement des filaments s'accompagne en effet d'un écoulement qui *vide* les filaments et *remplit* les gouttes :

$$\pi r^2 v = 2\pi r L \dot{r} \quad \Rightarrow \quad v \sim \frac{L\dot{r}}{r} \tag{IV.29}$$

avec $\dot{r}$ la dérivée temporelle de r. Au niveau de la jonction entre le filament et la goutte, la vitesse du fluide passe de v dans le filament à 0 au sein de la goutte. Pour $R_g \gg r$ avec R_g le rayon de la goutte, la longueur caractéristique sur laquelle s'effectue ce gradient de vitesse est de l'ordre de r, nous obtenons finalement :

$$F^{\eta} \sim \eta \frac{L\dot{r}}{r^2} r^2 \sim \gamma L \tag{IV.30}$$

en utilisant (IV.29), (IV.28) et $\dot{r} \sim \frac{\gamma}{\eta}$.

Dans un système où $L_1 = L_2$ les forces visqueuses n'interviennent pas. Du fait de l'amincissement progressif des filaments liquides nous avons vu que $r_1 > r_2$: la force capillaire F_1^c est donc supérieure à F_2^c ce qui entraine le ralentissement des gouttes.

Mécanisme d'amplification de la dispersion de la vitesse d'onde

Comme nous l'avons montré plus haut, le ralentissement des gouttes s'accompagne d'une diminution de la longueur d'onde et par conséquent de la longueur L des filaments. Notre système se caractérise donc non seulement par $r_1 > r_2$, mais aussi par $L_1 > L_2$. Chaque goutte est ainsi soumise à des forces asymétriques, exercées par les filaments qui l'entourent. Ce déséquilibre peut favoriser une accélération ou au contraire un ralentissement des gouttes ce qui rend le système instable. Comme nous l'avons indiqué plus haut, il existe en effet nécessairement de faibles fluctuations de vitesses non contrôlées au sein du jet. Ces fluctuations de vitesse sont à l'origine de faibles variations des distances entre gouttes et des rayons des filaments liquides les séparant.

En utilisant les expressions des forces (IV.27) et (IV.30) que nous avons établies, on constate ainsi que comparativement à L_1, une diminution de L_2 favorise l'accélération des gouttes. Une diminution de L_2 s'accompagne en outre d'une augmentation de r_2 ce qui favorise aussi l'accélération. Au contraire, comparativement à L_1, une augmentation de L_2 favorise le ralentissement des gouttes, tout comme la diminution de r_2 qui accompagne l'augmentation de L_2.

De faibles variations des L_i et r_i entrainent donc des modifications locales de la vitesse des gouttes qui s'amplifient à mesure que les filaments liquides s'amincissent. Les gouttes étant toutes reliées, elles interagissent entre elles et les modifications locales de la vitesse peuvent générer des modifications à plus longue distance, rendant le système d'autant plus instable.

Pour que cette dispersion de vitesse puisse avoir lieu, il faut cependant que des filaments liquides existent entre les gouttes. Ces pourquoi nous avons observé figure IV.17 une diminution de la dispersion de la vitesse à mesure que L_{frag} diminue. Pour des valeurs de L_{frag} trop faibles le jet se fragmente trop vite sans qu'aucun chapelet de gouttes ne puisse se former. La figure IV.17 semble montrer que 5 longueurs d'onde sont nécessaires pour que le phénomène d'amplification apparaisse.

IV.4.2 Influence des tensioactifs sur la vitesse d'onde et sa dispersion

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des tensioactifs sur la vitesse d'onde et sa dispersion. Comme dans la section précédente, nous avons mesuré la vitesse d'onde d'un jet composé — cette fois en présence de tween 20 — en suivant au cours du temps les positions des crêtes à la surface du jet.

Sur la figure IV.27(a) on peut voir la comparaison des profils de vitesse obtenus avec et sans tween 20, toutes conditions égales par ailleurs. La courbe bleue correspond à une situation sans tensioactif alors que la courbe orange a été obtenue avec 0,38 %m de tween

20 dans la solution d'alginate. L'axe des abscisses a été adimensionné par L_{frag} afin de pouvoir comparer les deux situations.

Le profil général est similaire et on retrouve la décroissance de vitesse observée plus haut. En revanche, on constate que la vitesse des gouttes après fragmentation est supérieure en présence de tensioactifs. Ceci est aussi dû à la réduction de la tension de surface en présence de tween 20. Comme nous l'avons montré avec l'équation (IV.15), la vitesse des gouttes dépend de la vitesse capillaire qui fait intervenir la tension de surface (cf. équation (IV.7)). Une réduction de la tension de surface entraine donc une diminution de la vitesse capillaire et finalement une augmentation de la vitesse des gouttes après fragmentation du jet. La différence de valeurs entre ces vitesses nous permet d'estimer la valeur de la tension de surface moyenne en présence de 0,38 %m de tween 20 : $\rho \cdot R_{jet} \cdot v_{conv} \cdot \Delta v_{goutte} = -\Delta\gamma$. Avec $\rho = 10^3\ kg.m^{-3}$, $R_{jet} = 95\ \mu m$, $v_{conv} = 1,2\ m.s^{-1}$, $\Delta v_{goutte} \sim -0,11\ m.s^{-1}$ et $\gamma_0 = 73\ mN.m^{-1}$ on obtient finalement $\gamma_{0,38\ \%m\ tween} \sim 60\ mN.m^{-1}$. Cette tension de surface est bien supérieure à la tension de surface à l'équilibre, de l'ordre de $35\ mN.m^{-1}$ à 20°C [112].

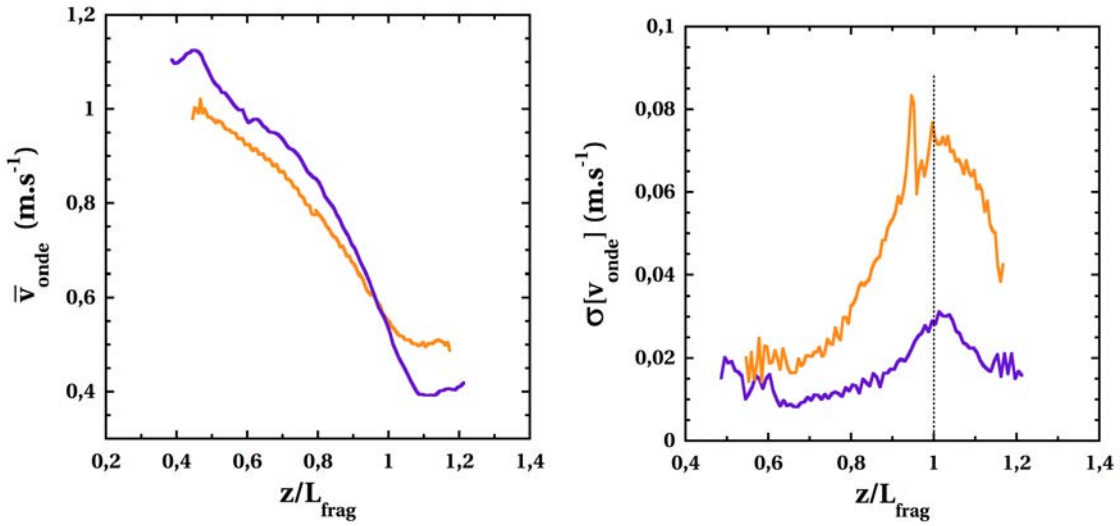


FIGURE IV.27 – Comparaison des profils de vitesse d'onde **(a)** et de sa dispersion **(b)** en présence et en l'absence de tensioactif. Cœur : solution de HEC à 0,5%m, Coque : solution d'alginate à 1,7% avec ou sans tween 20. ($Q_{tot}\ (mL.h^{-1})$, r_q, $V_{pp}\ (V)$, $f\ (Hz)$, $R_{jet}\ (\mu m)$, $v_{conv}\ m.s^{-1}$)=(125, 3, 3, 700, 95, 1, 2). En orange : 0,38 %m de tween 20 ; en bleu : pas de tensioactif.

Si nous comparons maintenant la distribution des vitesses dans les deux configurations avec la figure IV.27(b), on observe la même évolution globale : augmentation de la distribution de la vitesse avec z jusqu'à la longueur de fragmentation, où l'écart-type des vitesses prend sa valeur maximale. Mais on constate aussi qu'en présence de tensioactifs, les vitesses sont beaucoup plus distribuées : le maximum de l'écart-type est de l'ordre de $0,03\ m.s^{-1}$ en l'absence de tensioactifs alors qu'il est de l'ordre de $0,08\ m.s^{-1}$ avec 0,38 %m de tween 20.

On pourrait expliquer cette différence par l'augmentation de la longueur de fragmentation en présence de tensioactifs. Comme nous en avons discuté plus haut, l'augmentation de L_{frag} augmente en effet le nombre de gouttes reliées par des filaments liquides, ce qui favorise la dispersion de la vitesse et son amplification.

Toutefois, si on mesure maintenant la valeur maximale de cette dispersion de vitesse en fonction de la concentration en tween 20 on obtient la courbe montrée figure IV.28.

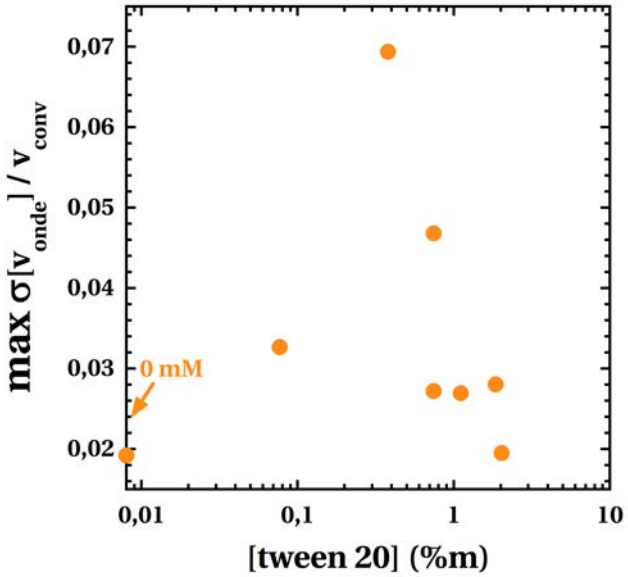


FIGURE IV.28 – Valeur maximale de l'écart-type de la vitesse avant fragmentation, normalisée par v_{conv}, en fonction de la concentration en tween 20. Cœur : solution de HEC à 0,5%m, Coque : solution d'alginate à 1,7% avec tween 20. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, V_{pp} (V), f (Hz), R_{jet} μm, v_{conv} $m.s^{-1}$)=(125, 3, 3, 700, 95, 1, 2)

On observe dans un premier temps une augmentation de la dispersion de la vitesse avec la concentration en tensioactif ce qui correspond à l'évolution attendue d'une augmentation de la dispersion de la vitesse avec la longueur de fragmentation. Cependant, la dispersion de vitesse atteint un maximum pour une concentration de 0,38 %m puis diminue quand la concentration augmente encore, alors que la longueur de fragmentation reste constante. On ce serait donc attendu à ce que la dispersion de vitesse demeure elle aussi constante au delà de cette concentration de 0,38 %m. Notons aussi que la dispersion de vitesse retrouve des valeurs comparables au cas sans tensioactif pour des concentrations proches de celles nécessaires pour que L_{frag} sature. Comme nous l'avons montré, à ces concentrations la tension de surface au sein du jet n'est plus dynamique mais est au contraire à l'équilibre.

Nous pensons ainsi que c'est l'introduction d'une tension de surface dynamique qui favorise la dispersion de vitesse. Les forces qu'exercent les filaments liquides sur les gouttes dépendent en effet directement de la valeur de la tension de surface (cf. équations (IV.27) et (IV.30)). En présence d'une tension de surface dynamique et en reprenant les notations de la figure IV.26, nous avons : $\gamma_1 > \gamma_2$ ce qui favorise encore le déséquilibre des forces exercées par les filaments sur la goutte.

En revanche, dès que la concentration en tensioactif est suffisamment élevée, la tension de surface redevient constante et on retrouve une situation comparable au cas sans tensioactif.

La figure IV.29 accrédite cette hypothèse. Nous mesurons le maximum de la dispersion de la vitesse normalisé avant fragmentation en fonction de L_{frag} normalisée. La longueur de fragmentation est modifiée en faisant varier V_{pp}.

Figure IV.17 nous avions effectué la même expérience en l'absence de tensioactif. Nous observions que la diminution de L_{frag} s'accompagnait d'une diminution continue de

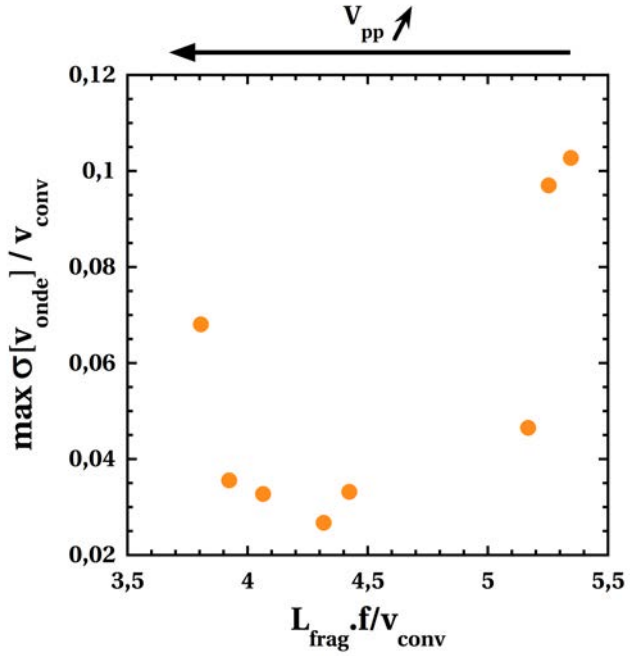


FIGURE IV.29 – Évolution de la dispersion de la vitesse, normalisée par v_{conv}, en fonction de L_{frag}, normalisée par $\frac{v_{conv}}{f}$, en présence de tween 20. La valeur de L_{frag} est modifiée en faisant varier V_{pp} de 500 mV à 10 V de droite à gauche sur la figure. Cœur : solution de HEC à 0,5%m, Coque : solution d'alginate à 1,7% avec du tween 20 à 0,745 %m. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, V_{pp} (V), f (Hz), R_{jet} (μm), v_{conv} $m.s^{-1}$)=(125, 3, 3, 700, 95, 1, 2)

la dispersion de vitesse. Dans un premier temps, c'est aussi ce que l'on observe ici en présence de tensioactifs. Mais en dessous d'une certaine valeur de L_{frag}, la dispersion de vitesse augmente quand L_{frag} continue de diminuer. Nous nous sommes en effet placés à une concentration en tensioactif légèrement au dessus de la concentration nécessaire à la saturation de L_{frag}. Cette concentration est aussi légèrement supérieure aux concentrations entrainant une augmentation de la dispersion de la vitesse. Ceci implique que $t_{eq} < t_{frag}$ et que la concentration élevée en tensioactif favorise un peuplement rapide de la surface. Il n'y a donc pas de tension de surface dynamique. Toutefois, à mesure que L_{frag} diminue, t_{frag} diminue aussi. Il arrive donc un moment où $t_{eq} > t_{frag}$ et où la diffusion ne parvient plus à assurer un repeuplement de la surface en tensioactifs. Le caractère dynamique de la tension de surface réapparait et la dispersion de la vitesse augmente.

Utilisation du SDS

Nous allons maintenant remplacer le tween 20 par du SDS. Sur la figure IV.30 est représentée l'évolution du maximum de dispersion de la vitesse ainsi que l'évolution de L_{frag} en fonction de la concentration en SDS dans la solution d'alginate.

Comme avec le tween 20, on observe que la dispersion de la vitesse augmente quand la concentration en tensioactif augmente, qu'elle passe par un maximum puis diminue. Toutefois, contrairement à la situation en présence de tween 20, au delà d'une certaine concentration, la dispersion de vitesse augmente à nouveau au lieu de continuer à diminuer.

En parallèle, la longueur de fragmentation augmente bien avec la concentration en SDS, mais nous n'observons pas de saturation.

Comme pour le tween 20, évaluons la concentration en SDS nécessaire pour que la

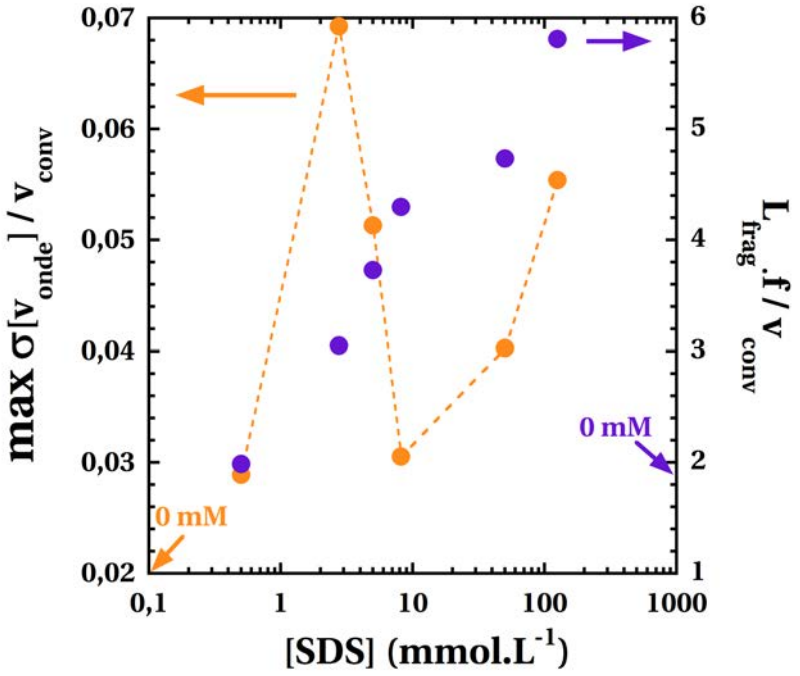


FIGURE IV.30 – Évolution de la dispersion de la vitesse et de L_{frag} en fonction de la concentration en SDS. Cœur : solution de glycérol à 80 %m. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec une concentration variable en SDS. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, V_{pp} (V), f (Hz), R_{jet} (μm))=(138 ; 3, 6 ; 20 ; 600 ; 111) (●) : $\frac{\max\sigma[v_{onde}]}{v_{conv}}$; (●) : $\frac{L_{frag}f}{v_{conv}}$

tension de surface atteigne l'équilibre au sein du jet, c.-à-d. $t_{eq} \sim t_{frag}$. Pour évaluer t_{frag}, prenons $L_{frag} \sim 8\,mm$, $v_{conv} \sim 1\,m.s^{-1}$: $t_{frag} \sim 8\,ms$. En prenant $\Gamma_\infty = 4,8.10-6\,mol.m^{-2}$ à 25°C [65] à la place de Γ_{eq} et $D = 5.10^{-10}\,m^2.s^{-1}$ [12] nous pouvons maintenant calculer la concentration C_0 nécessaire à partir de l'expression (IV.24) : $C_0 \sim 2,4\,mmol.L^{-1}$ soit environ $10\,mmol.L^{-1}$ en prenant en compte la dilution par le fluide de cœur.

La longueur de fragmentation devrait donc saturer au delà de $10\,mmol.L^{-1}$, ce qui n'est pas observé. Ceci s'explique par l'effet du SDS sur la rhéologie de l'alginate. Contrairement au tween 20 qui est non ionique, le SDS possède des contre-ions Na^+ en quantité équimoléculaire. Comme nous l'avons vu en section II.5, l'alginate est un polyélectrolyte et la présence de cations entraine une augmentation de la viscosité et de l'élasticité de solutions d'alginate. Une augmentation de viscosité ralentit l'instabilité de Rayleigh-Plateau : il est donc normal que L_{frag} continue d'augmenter quand la concentration en SDS augmente, même pour des concentrations supérieures à $10\,mmol.L^{-1}$.

Comme pour le tween 20, la dispersion de la vitesse passe par un maximum avant que l'aspect dynamique de la tension de surface ne disparaisse, c.-à-d. pour des concentrations inférieures à $10\,mmol.L^{-1}$. Le fait que la dispersion de vitesse augmente à nouveau au delà de cette concentration est lié à l'absence de saturation de L_{frag}. La longueur de fragmentation continue d'augmenter et par conséquent la longueur du chapelet de gouttes augmente aussi, ce qui favorise la dispersion de la vitesse comme nous l'avons vu .

IV.4.3 Dispersion de la vitesse et coalescence au sein du jet

Au sein du jet, la dispersion des vitesses peut favoriser la coalescence entre les gouttes. Certaines vont en effet avoir des vitesses plus élevées que d'autres et si elles en ont le temps,

les plus rapides vont rattraper les plus lentes et finalement coalescer.

Essayons d'estimer l'écart de vitesse nécessaire pour qu'un tel phénomène ce produise. En utilisant les valeurs de débits et de rayons typiques dans les expériences précédentes, nous avons $v \sim 1,5\ m.s^{-1}$, $f \sim 1000\ Hz$ et $L_{frag} \sim 8\ mm$. Ce qui donne une distance entre gouttes $\lambda \sim 1,5\ mm$ et un temps avant fragmentation de $t_{frag} \sim 5.10^{-2}\ s$. L'écart de vitesse entre deux gouttes Δv_{min} nécessaire pour qu'il y ait coalescence avant fragmentation s'exprime $\Delta v_{min} = \frac{\lambda}{t_{frag}}$. Finalement : $\Delta v_{min} \sim 0,03\ m.s^{-1}$.

Nous obtenons un écart de vitesse du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans les sections précédentes. En l'absence de tensioactifs de tels écarts de vitesse peuvent aussi être mesurés, mais en général proche de la fragmentation. La dispersion de vitesse n'est généralement pas suffisante pour induire de la coalescence et nous en observons rarement.

En revanche, nous avons vu que pour une certaine gamme de concentration en tensioactifs, la dispersion de la vitesse est beaucoup plus importante et ce même bien en amont de la fragmentation. Dans ce cas, la dispersion de vitesse peut être suffisante pour entraîner de la coalescence entre gouttes au sein du jet. Expérimentalement nous observons effectivement un grand nombre de coalescences pour ces concentrations en tensioactif.

Sur la figure IV.31 est représenté un tel évènement de coalescence. Nous suivons au cours du temps trois gouttes repérée par (g) pour la goutte de gauche, (c) pour celle du centre et enfin (d) pour celle de droite. La goutte de gauche rattrape la goutte centrale et fusionne avec elle avant fragmentation.

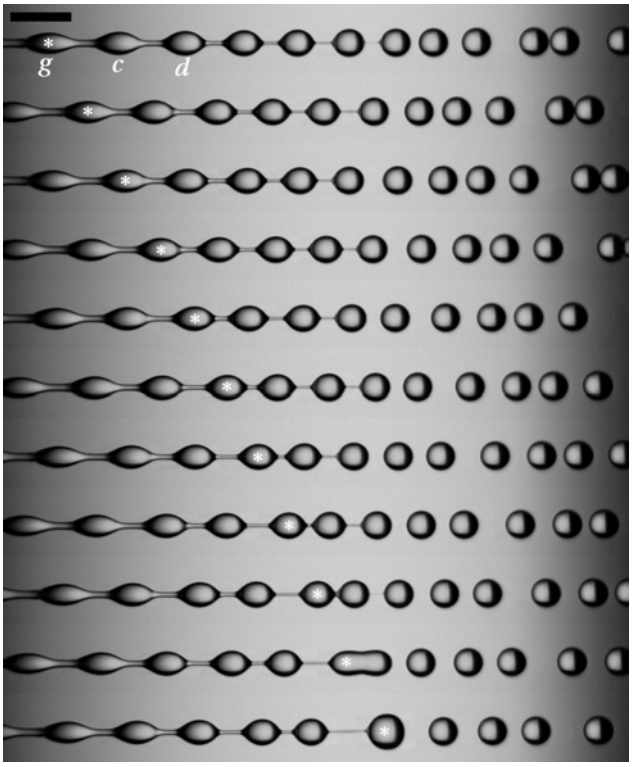


FIGURE IV.31 – Premier exemple de coalescence entre gouttes au sein du jet. Cœur : solution de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 5 mM de SDS. ($Q_{tot}\ (mL.h^{-1})$, r_q, $V_{pp}\ (V)$, $f\ (Hz)$, $R_{jet}\ (\mu m)$)=(125 ; 3 ; 3 ; 700 ; 112). De haut en bas le temps entre deux images est de 0,75 ms. La barre d'échelle représente 1 mm.

Les vitesses de chacune de ces gouttes ainsi que leurs distances respectives sont repor-

tées sur les figures IV.32 et IV.33. Sur la figure IV.32(a), la vitesse des gouttes est tracée en fonction du temps. On retrouve la décroissance de la vitesse dont nous avons discuté en début de chapitre. Conséquence de cette décroissance, cette courbe met aussi en avant le fait qu'à un instant t donné les gouttes ont toutes des vitesses différentes sur le jet, les plus éloignées de l'injecteur ayant les vitesses les plus faibles. Signe de la dispersion de la vitesse, on observe que la décroissance de la vitesse de la goutte de gauche s'effectue moins vite que celle des deux autres gouttes.

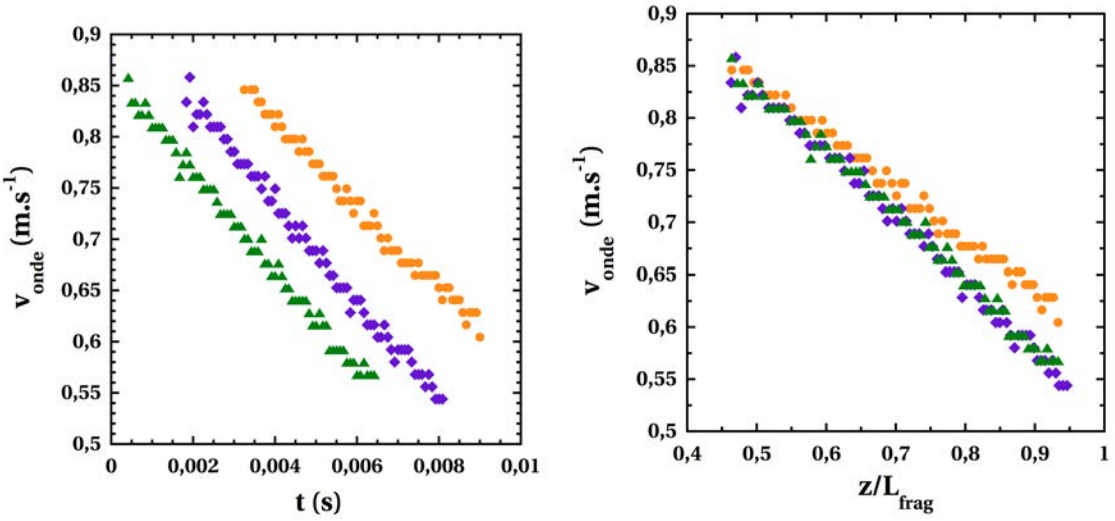


FIGURE IV.32 – Vitesses des gouttes suivies dans la figure IV.31. (●) : goutte de gauche ; (◆) : goutte centrale et (▲) : goutte de droite. **(a)** : Vitesse en fonction du temps. **(b)** : Vitesse en fonction de la distance à l'injecteur adimensionnée par L_{frag}.

Cette différence est plus visible sur la figure IV.32(b) où la vitesse est tracée en fonction de $\frac{z}{L_{frag}}$. Bien en amont de la fragmentation, les vitesses des trois gouttes suivent la même évolution. Mais à partir d'une certaine valeur de $\frac{z}{L_{frag}}$, la vitesse de la goutte de gauche décroit moins vite que celles des deux autres qui suivent la même évolution. L'écart de vitesse entre la goutte centrale et celle de gauche augmente avec z et la goutte de gauche, plus rapide, finit par rattraper la goutte centrale et peut fusionner avec elle, ce que nous avons observé avec la figure IV.31.

Sur la figure IV.33, nous pouvons maintenant suivre l'évolution de la distance entre les gouttes. Comme nous l'avions observé sur la figure IV.18 avec la mesure de la longueur d'onde, la figure IV.33(a) nous montre qu'à un instant t donné toutes les gouttes ne sont pas équidistantes. Au contraire, elles se rapprochent à mesure qu'elles s'éloignent de l'injecteur. Ceci est bien entendu une conséquence de la décroissance de la vitesse avec z. Le fait que toutes les gouttes ne soient pas équidistantes sur le jet favorise comme nous en avons discuté plus le haut le mécanisme à l'origine de la dispersion des vitesses. Sur cette même figure, on observe comme attendu une décroissance plus rapide de la distance entre les deux gouttes qui vont coalescer. La figure IV.33(b) donnée en fonction du temps, nous montre comme pour la vitesse, que les trois gouttes se comportent de la même façon bien en amont de la fragmentation, puis que la goutte de gauche se rapproche de plus en vite de la goutte centrale à mesure que l'écart de vitesse entre les gouttes croît.

Ces observations mettent en évidence l'existence d'un évènement à $\frac{z}{L_{frag}} \sim 0,55$ qui

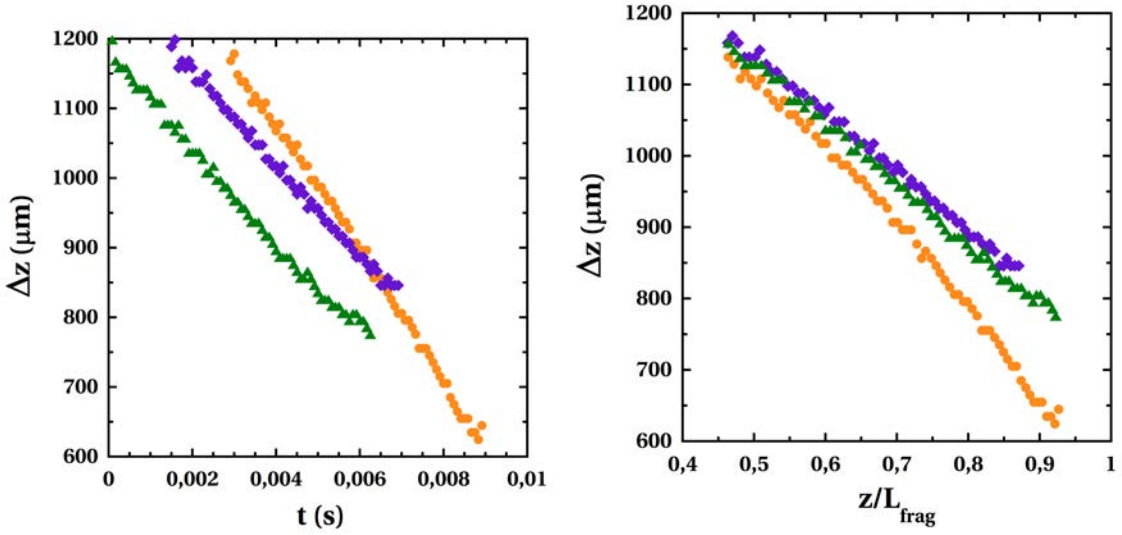


FIGURE IV.33 – Distance entre les gouttes suivies dans la figure IV.31. (●) : distance entre la goutte de gauche et la goutte centrale ; (◆) : distance entre la goutte centrale et la goutte de droite et (▲) : distance entre la goutte de droite et la goutte suivante. **(a)** : Distance entre gouttes en fonction du temps. **(b)** : Distance entre gouttes en fonction de la distance à l'injecteur adimensionnée par L_{frag}.

provoque une décélération moins importante de la vitesse de la goutte de gauche. Il est difficile de comprendre dans le détail l'origine de cet évènement, mais comme nous l'avons discuté plus haut nous pensons qu'il est dû au caractère instable du chapelet de gouttes. Une faible modification de la distance entre gouttes ou du rayon des filaments qui les séparent peut en effet entrainer une modification des forces s'exerçant sur les gouttes. La figure IV.31 montre très bien la distribution des distances L qui peut exister entre les gouttes au sein du jet. Le phénomène est ici exacerbé par la présence de tensioactifs.

Nous avons indiqué précédemment que la présence des filaments liquides entres les gouttes leur permet d'interagir entre elles. La figure IV.34 met en évidence ces interactions. Il s'agit du diagramme spatio-temporel de la fragmentation du jet et les phénomènes de coalescence sont repérés par (*). On peut voir qu'un phénomène de coalescence s'accompagne presque systématique d'une coalescence entre les deux gouttes suivantes. Cette interaction peut donc entrainer des phénomènes en cascade avec parfois jusqu'à quatre coalescences qui se succèdent (non visible ici).

Nous venons de voir une configuration où la coalescence est induite par une goutte qui décélère moins vite que les autres. D'autres situations sont cependant possibles. Nous reportons par exemple sur la figure IV.35 une autre situation fréquemment observée : la goutte en bout de jet décélère brusquement et se fait ainsi rattraper par la goutte qui lui succède.

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que l'existence d'une tension de surface entre le jet et l'air ambiant entraine la fragmentation du jet composé en gouttes. C'est le développement d'une instabilité capillaire, appelée instabilité de Rayleigh-Plateau, qui est à l'origine de cette fragmentation.

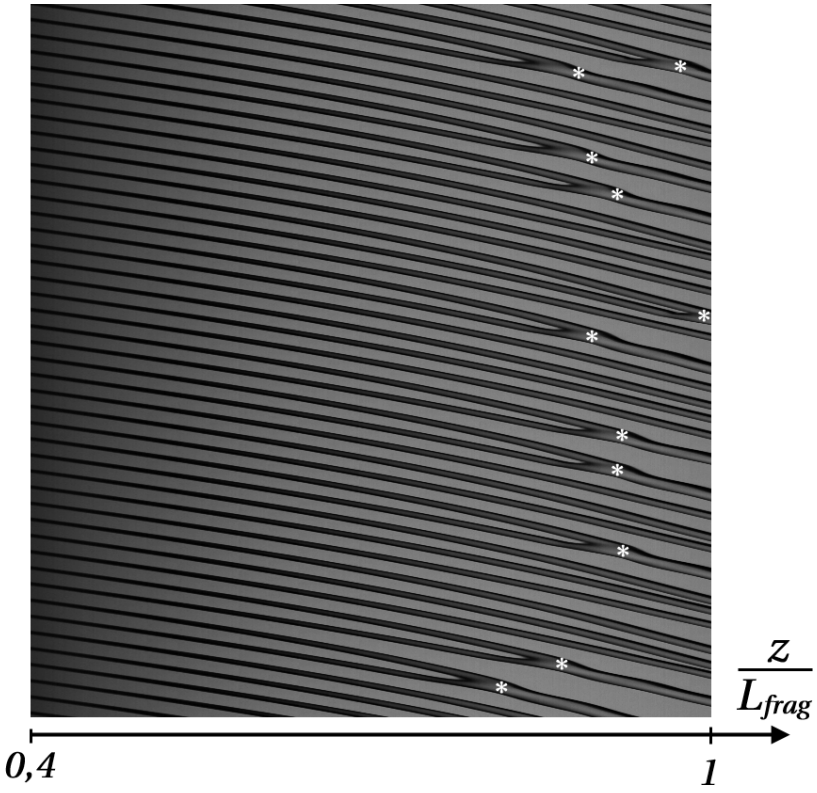
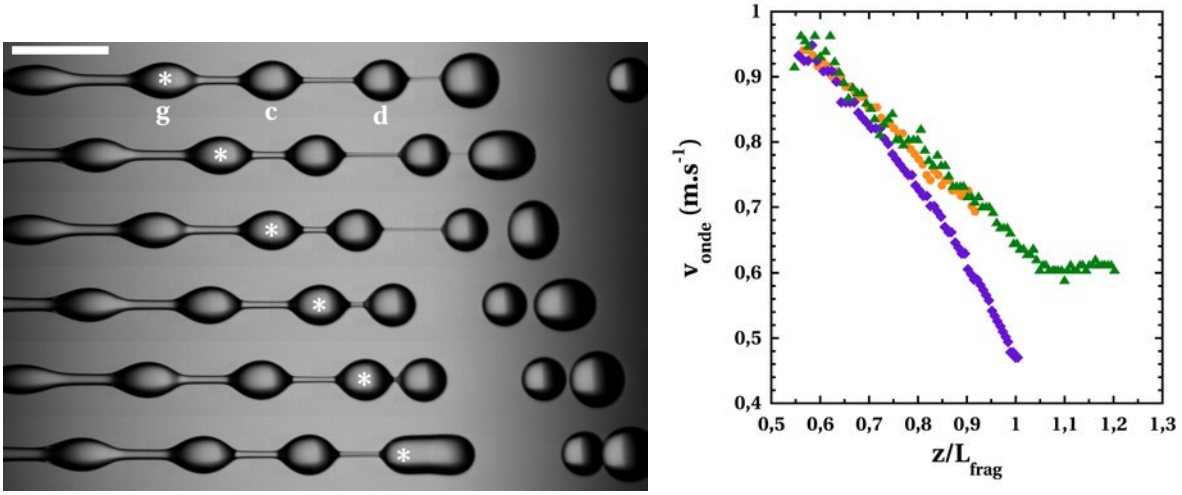


FIGURE IV.34 – Diagramme spatio-temporel de la fragmentation du jet. Les évènements de coalescence sont indiqués par (*). Cœur : solution de HEC à 0,5 %m ; Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 5 mM de SDS. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, V_{pp} (V), f (Hz), R_{jet} (μm))=(125 ; 3 ; 3 ; 700 ; 112).



(a) **(b)**

FIGURE IV.35 – Second exemple de coalescence entre gouttes au sein du jet. Cœur : solution de HEC à 0,5 %m. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,745 mM de tween 20. (Q_{coeur} $(mL.h^{-1})$, Q_{coque} $(mL.h^{-1})$, V_{pp} (V), f (Hz))=(93,8 ; 31,2 ; 3 ; 700). **(a)** De haut en bas, le temps entre deux images est de 0,67 ms. La barre d'échelle représente 1 mm. **(b)** Évolution de la vitesse en fonction de $\frac{z}{L_{frag}}$ (●) : goutte de gauche ; (◆) : goutte centrale et (▲) : goutte de droite.

Les gouttes formées n'ont toutefois pas une taille homogène. Afin de contrôler leur taille, nous imposons une variation harmonique du débit des fluides injectés à l'aide d'un actuateur piézoélectrique. Cette perturbation permet de sélectionner une seule longueur d'onde de l'instabilité capillaire qui se développera à la surface du jet.

Les faibles valeurs du nombre de Weber dans nos expériences ($1 < We < 10$) ont pour conséquence une différence importante entre la vitesse des gouttes formées et la vitesse de convection du jet ($\frac{v_{conv}}{v_{goutte}} \sim 1,5$). Cette différence de vitesse est à l'origine d'une décroissance de la vitesse d'onde avec la distance z à l'injecteur : elle diminue de v_{conv} à v_{goutte} sur une distance L_{frag}.

Nous sommes parvenus à établir la courbe de dispersion d'un jet composé en mesurant sa longueur de fragmentation à différentes fréquences d'excitation. Les courbes de dispersion obtenues ne peuvent pas être modélisées par la relation de dispersion d'un jet simple qui possèderait une viscosité intermédiaire entre celles des deux fluides du jet composé. Une augmentation de r_q entraine une augmentation des taux de croissance et une diminution de la longueur d'onde optimale.

L'ajout de tensioactifs au sein du jet, en abaissant la tension de surface du jet et dans certains cas par effet Marangoni, entraîne une augmentation de la longueur de fragmentation. La tension de surface est dynamique et la longueur de fragmentation finit par saturer quand la concentration en tensioactifs permet à la surface du jet d'atteindre sa tension de surface minimale.

Nous mesurons aussi une dispersion de la vitesse d'onde qui augmente avec z. Nous pensons que cette dispersion est due au caractère instable du chapelet de gouttes qui se forme au sein du jet. De faibles modifications de la distance entre les gouttes ou du rayon des filaments liquides qui les séparent, modifient les forces qu'exercent les filaments liquides sur les gouttes.

Sur une certaine gamme de concentrations, l'ajout de tensioactifs, en créant une tension de surface dynamique exacerbe la dispersion de la vitesse d'onde.

Enfin, nous avons vu que la dispersion des vitesses favorise la coalescence au sein du jet et par conséquent une plus grande polydispersité au niveau des bigouttes formées.



V Encapsulation

Sommaire

V.1 Taux d'encapsulation 152
V.1.1 Battement du jet et encapsulation 153
V.1.2 Bain de gélification 157
V.1.3 Concentration en SDS dans la solution d'alginate 158
V.2 Contrôle de la taille et de la monodispersité des capsules 159
V.2.1 Paramètres de contrôle de la taille des capsules 159
V.2.2 Coalescence 160
V.3 Contrôle de la forme des capsules 164
V.4 Conclusion 166

L'UN DES OBJECTIFS DE CETTE THÈSE est la réalisation d'un dispositif d'encapsulation, permettant la formation de capsules d'hydrogel submillimétriques à cœur aqueux. Le dispositif retenu, présenté dans le premier chapitre (cd. figure I.6), tire profit de la fragmentation d'un jet composé d'un cœur aqueux et d'une coque constituée d'une solution d'alginate.

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la physique à l'œuvre dans ce procédé : le co-écoulement des deux fluides au sein de l'injecteur (chapitre II), la formation du jet composé (chapitre III) et enfin sa fragmentation (chapitre IV). Le dispositif expérimental qui a été élaboré a lui aussi été détaillé au cours de ces chapitres.

Nous avons vu que dans ces conditions, la fragmentation du jet composé permet la formation de bigouttes dont le cœur et la coque sont liquides. Afin de former des *capsules* à partir de ces bigouttes, il est toutefois encore nécessaire de rendre leur coque solide. Pour cela, nous utilisons une des propriétés de l'alginate : sa capacité à former un hydrogel physique en présence de cations divalents (cf. section I.2.1). Comme représenté sur la figure I.6, nous faisons tomber les bigouttes issues de la fragmentation du jet dans une solution de Ca^{+}. Ceci permet la gélification de la solution d'alginate et finalement la formation des capsules.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à ce processus d'encapsulation, c'est-à-dire à la formation de la membrane d'hydrogel à partir des bigouttes formées par la fragmentation du jet composé. Cette étape demeure critique pour le procédé. Les bigouttes impactent en effet avec une vitesse de l'ordre de 1 m.s^{-1} la surface *immobile* de la solution de calcium. L'impact peut donc générer un mélange des liquides, miscibles, au sein des capsules ainsi qu'une déformation importante de la membrane en train de se former [22].

Sur la figure V.1, nous avons filmé à l'aide d'une caméra rapide l'entrée d'une bigoutte — dont le cœur a été coloré — au sein de la solution de calcium. On peut voir la déformation importante de l'objet au moment de l'impact puis sa relaxation vers une forme davantage sphérique. Ces déformations et le mélange qu'elles induisent peuvent entrainer l'explosion des bigouttes avant formation de la capsule.

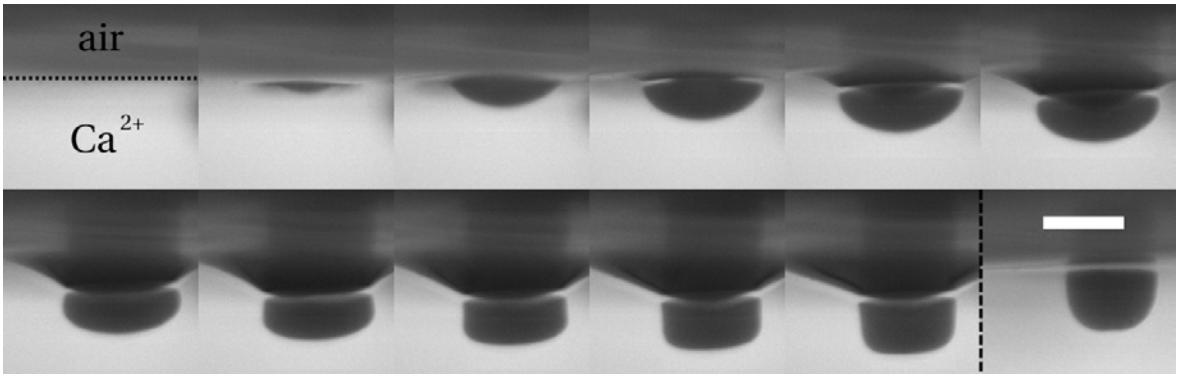


FIGURE V.1 – Impact d'une capsule à la surface de la solution de $CaCl_2$. Le cœur de la capsule a été coloré. De gauche à droite et de haut en bas, le temps entre deux images est de 0,2 ms. Sauf pour la dernière image où $dt = 2,8ms$ avec l'image précédente. La barre d'échelle représente 500 μm.

Outre l'impact, la phase d'immersion des bigouttes au sein du bain gélifiant est aussi cruciale. Si la bigoutte ne parvient pas à pénétrer suffisamment dans la solution de $CaCl_2$, la membrane ne va pas pouvoir se former. Au contraire, une pénétration trop importante peut entrainer une élongation des bigouttes et l'obtention de capsules non sphériques. Enfin, il est important de pouvoir contrôler la monodispersité des capsules formées.

Il est possible de contrôler l'ensemble de ces phénomènes en jouant sur les conditions de l'écoulement en amont de la fragmentation, mais aussi sur les conditions physico-chimiques de l'encapsulation (concentration en Ca^{2+}, en tensioactifs, en alginate, composition du cœur, etc.).

Dans un premier temps nous allons ainsi étudier les paramètres régissant le taux d'encapsulation, puis nous verrons comment contrôler la taille et la monodispersité des capsules formées. Enfin, nous nous intéresserons aux paramètres contrôlant la forme de ces capsules.

V.1 Taux d'encapsulation

Comme nous venons de le voir avec la figure V.1, la différence de vitesse entre les bigouttes et la solution de de $CaCl_2$ entraine une déformation importante des bigouttes et de la membrane en train de se former au moment de l'impact avec le bain gélifiant. Ces déformations entrainent en outre un mélange des liquides au sein de la bigoutte [22]. Par conséquent, il peut arriver qu'un certain nombre de capsules explosent au moment de l'impact. Sur la figure V.2 on peut voir un échantillon de capsules recueillies après immersion des bigouttes dans la solution de calcium. La membrane de l'une d'entre elles ne s'est pas complètement formée.

Pour l'application, il faut bien entendu parvenir à limiter au maximum le nombre de capsules non formées. Nous définissons ainsi un *taux d'encapsulation*, noté R, qui représente le pourcentage de capsules formées :

$$R\,(\%) = \frac{\text{capsules formées}}{\text{capsules formées} \;+\; \text{capsules non formées}} \tag{V.1}$$

Expérimentalement, nous recueillons entre 200 et 500 capsules et comptons manuellement le nombre de capsules bien formées et non formées.

L'objectif est d'atteindre un taux d'encapsulation de 100%. Les bigouttes dont la coque ne gélifie pas complètement vont en effet libérer les cellules qu'elles contiennent dans le bain de calcium, ce qui entraine une contamination du milieu extérieur. Nous allons voir dans cette section les différents paramètres qui régissent la valeur de R.

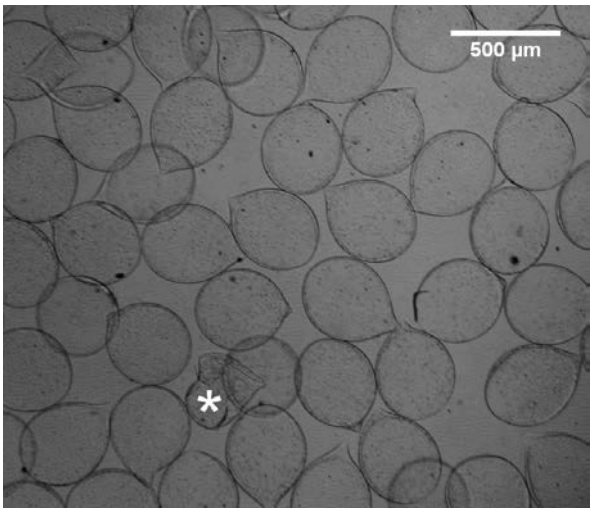


FIGURE V.2 – Échantillon de capsules récupérées après impact dans la solution de calcium. L'une d'entre elles, repérée par une étoile, a explosé à l'impact et ne s'est pas formée.

V.1.1 Battement du jet et encapsulation

Le premier paramètre qui va intervenir dans la valeur du taux d'encapsulation est le battement du jet. Chapitre III.3 nous avons montré qu'une instabilité au sein du co-écoulement dans l'injecteur produisait un battement du jet en sortie d'extrusion.

Outre son influence sur le taux d'encapsulation, dont nous allons parler un peu plus loin, le battement du jet représente d'abord un frein au contrôle de la fragmentation. Comme nous l'avons montré au chapitre IV.2.1, nous contrôlons la fragmentation du jet par une variation harmonique du débit d'injection du fluide de coque, imposée par un actuateur piézoélectrique. Cette excitation force le jet à se fragmenter à une longueur d'onde unique, reliée à la fréquence d'excitation et à la vitesse moyenne du jet.

Toutefois, en présence de battement, les fluctuations de vitesse, de la taille du jet, etc. sont naturellement plus importantes et il devient beaucoup plus difficile d'imposer une unique longueur d'onde pour la fragmentation. Comme nous l'avions fait avec la figure IV.10, nous avons mesuré au cours du temps, à une distance de 20 diamètres de l'injecteur, le diamètre d'un jet sujet à un battement. Nous avons ensuite calculé l'amplitude de la transformée de Fourier du diamètre, normalisée par $2R_{jet}T$ (avec $T = \frac{1}{f}$). Les résultats obtenus en l'absence d'excitation et pour des excitations d'amplitudes croissantes, sont reportés sur la figure V.3.

On peut voir en effet qu'en l'absence d'excitation, l'amplitude obtenue pour toutes les fréquences est d'un à deux ordres de grandeur supérieure à l'amplitude obtenue en l'absence de battement figure IV.10(a). Toutes les fréquences possèdent en outre une amplitude comparable, de sorte que nous ne voyons pas apparaître comme figure IV.10(a) le massif

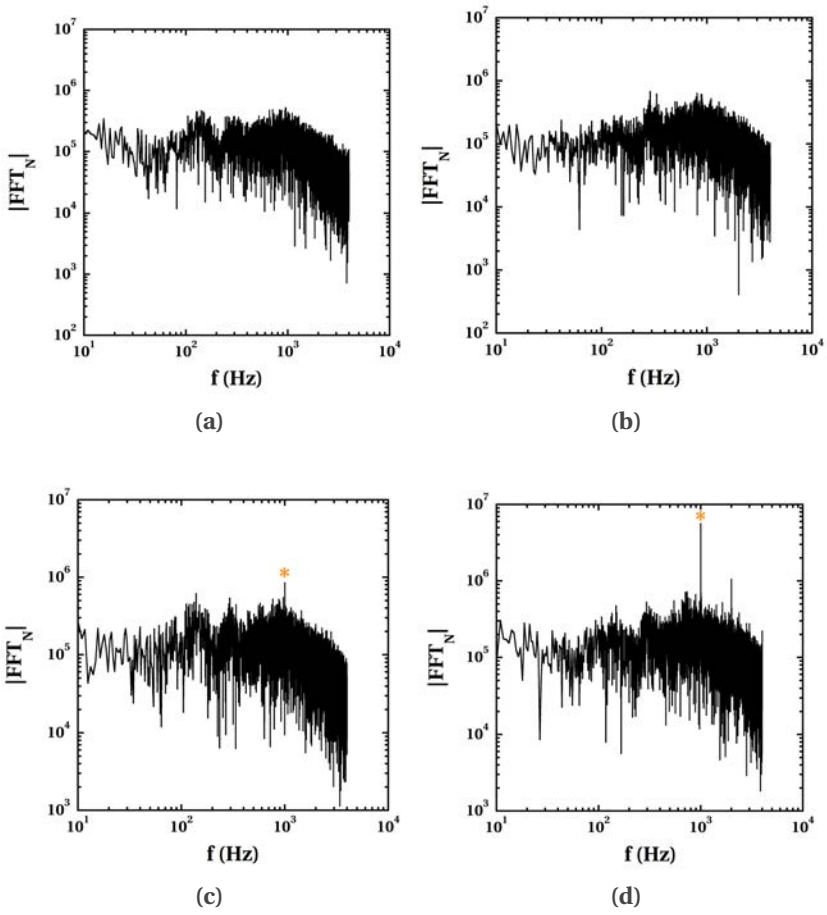


FIGURE V.3 – Amplitude de la transformée de Fourier du diamètre du jet, normalisée par $2R_{jet}T$, en fonction de la fréquence. Les mesures sont faites à 20 diamètres de l'injecteur. Le battement du jet $\sigma(x)$ à cette distance est de 122 μm. Cœur : solution de NaCl à 75 mM. Coque : solution d'alginate à 1,69 %m avec 0,5 mM de SDS. (Q_{coeur} $(mL.h^{-1})$, Q_{coque} $(mL.h^{-1})$)=$(88,5\,;29,5)$ **(a)** : Jet libre. Puis excitation à $1000\ Hz$: **(b)** $V_{pp} = 3\ V$. **(c)** $V_{pp} = 10\ V$. **(d)** $V_{pp} = 80\ V$.

associé aux fréquences les plus amplifiées par l'instabilité de Rayleigh-Plateau.

La figure V.3(b) montre qu'une excitation à $f = 1000\ Hz$ (proche de la fréquence optimale) et à $V_{pp} = 3\ V$ (l'amplitude typique utilisée pour contrôler la fragmentation) n'a aucun effet sur la fragmentation du jet. Plusieurs longueurs d'onde sont présentes et le jet se fragmente comme si aucune excitation n'avait été imposée. Il faut atteindre des amplitudes d'excitation plus élevées : $V_{pp} = 10\ V$ (cf. figure V.3(c)) pour que nous commencions à voir l'effet de l'excitation avec l'apparition d'une amplitude un peu plus élevée à la fréquence d'excitation. Toutefois, si l'effet est visible sur la transformée de Fourier, l'amplitude de la fréquence d'excitation reste du même ordre de grandeur que l'amplitude associée aux autres fréquences. Par conséquent, l'effet n'est pas visible sur la fragmentation qui continue à se faire de façon erratique.

Il faut aller à des amplitudes proches de la limite acceptable pour l'actuateur (de l'ordre de $100\ V$) pour commencer à voir un effet concret de l'excitation sur la fragmentation. Toutefois, même à ces amplitudes ($V_{pp} = 80\ V$ par exemple sur la figure V.3(d)), le rapport signal sur bruit reste moins élevé qu'en l'absence de battement (d'un ordre de grandeur environ) et la fragmentation peut parfois restée mal contrôlée. Rappelons pour comparaison, que la

figure IV.10(c) était obtenue avec une amplitude d'excitation de $1\,V$.

Le battement rend donc difficile un bon contrôle de la fragmentation, avec la présence fréquente de plusieurs longueurs d'onde et la nécessité d'utiliser des amplitudes d'excitation élevées. Nous allons maintenant analyser l'impact du battement sur l'encapsulation.

Sur la figure V.4(a), nous représentons par (●) le taux d'encapsulation obtenu en fonction du rapport des débits dans le cas d'un jet présentant un battement. Afin de nous rapprocher des conditions nécessaires pour des applications en biologie, le cœur est en effet constitué d'une solution de NaCl à 75 mM. On constate que le taux d'encapsulation augmente à mesure que r_q diminue, c.-à-d. que la proportion d'alginate augmente dans le jet. Ceci s'explique par une augmentation de la viscosité des bigouttes formées à mesure que r_q diminue et donc par une meilleure résistante à la déformation au moment de l'impact avec la solution de calcium. Un taux d'encapsulation de 100% n'est cependant atteint que pour $r_q = 1$, c.-à-d. des capsules formées à partir d'un même volume de cœur et de coque.

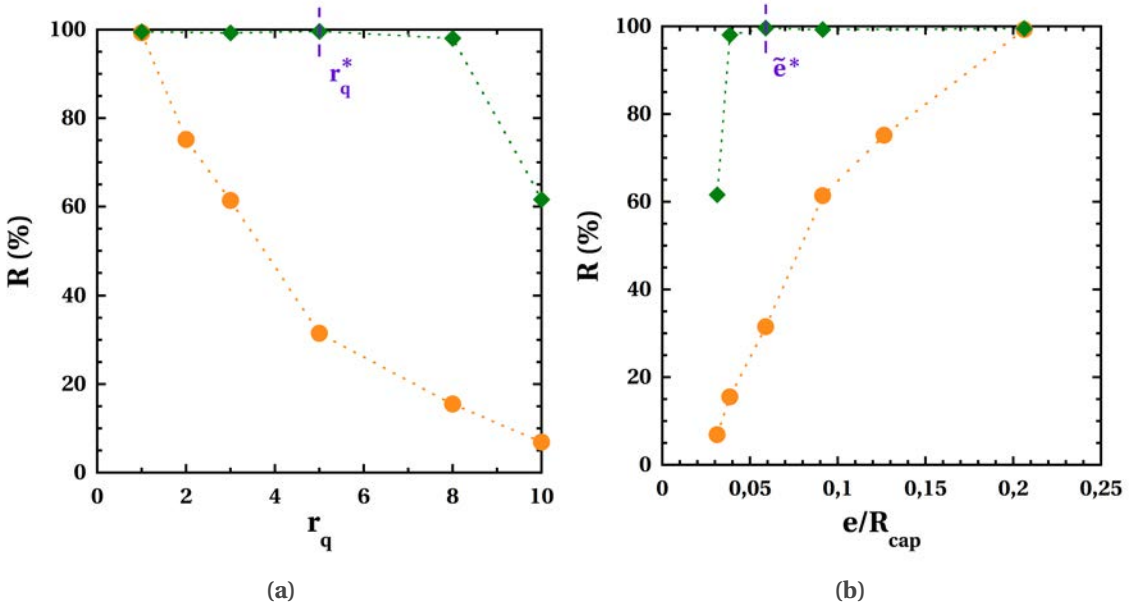


FIGURE V.4 – Taux d'encapsulation en fonction de r_q : **(a)** et en fonction de $\tilde{e}$: **(b)**. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,5 mM de SDS. (●) : Cœur : solution de NaCl à 75 mM. (◆) : cœur : solution de HEC à 0,5 %m avec 75 mM de NaCl. La fréquence d'excitation est choisie pour être proche de la fréquence optimale. $[CaCl_2]$ = 1 %m

Évaluons l'épaisseur de la membrane d'alginate des capsules en fonction de r_q. Le jet se fragmente périodiquement à la fréquence f, par conservation du volume, nous avons donc la relation : $Q_i = V_i f$, avec $i =$ cœur ou coque. Ceci implique :

$$\frac{V_{coeur}}{V_{coque}} = \frac{Q_{coeur}}{Q_{coque}} = r_q \tag{V.2}$$

En notant r_c le rayon du cœur de la capsule et R_{cap} le rayon de la capsule, nous avons pour les volumes de cœur et de coque au sein des capsules : $V_{coeur} = \frac{4}{3}\pi r_c^3$ et $V_{coque} = \frac{4}{3}\pi(R_{cap}^3 - r_c^3)$. Finalement, en utilisant la relation (V.2) on obtient :

$$\tilde{r}_c = \frac{r_c}{R_{cap}} = \left(\frac{r_q}{1+r_q}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{V.3}$$

et en notant e l'épaisseur de la membrane d'alginate ($e = R_{cap} - r_c$), nous avons la relation :

$$\tilde{e} = \frac{e}{R_{cap}} = 1 - \left(\frac{r_q}{1 + r_q}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{V.4}$$

Comme attendu, nous avons un contrôle direct de l'épaisseur de la membrane via le rapport des débits r_q.

Sur la figure V.4(b) nous traçons ainsi cette fois le taux d'encapsulation en fonction de $\tilde{e}$. Avec un jet présentant un battement nous ne parvenons à un taux d'encapsulation de 100% qu'à partir de $\tilde{e} \sim 0,2$. Ceci n'est pas favorable car nous souhaiterions pouvoir produire des capsules avec des membranes les plus fines possibles. Comme nous souhaitons utiliser ces capsules comme bioreacteurs, nous avons en effet tout intérêt à ce que le volume du cœur soit le plus important possible. Des capsules avec une membrane trop fine peuvent toutefois se révéler trop fragiles, ce qui n'est pas non plus souhaitable.

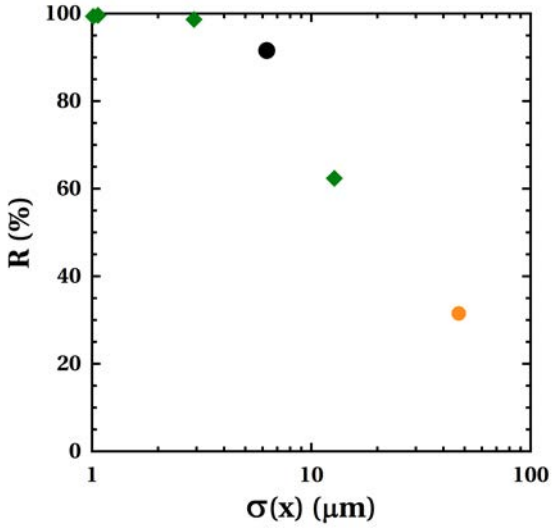
Comparons maintenant ce résultat avec le cas d'un jet ne présentant pas de battement. Nous ajoutons pour cela 0,5 %m de HEC dans la solution de cœur. Les taux d'encapsulation obtenus sont représentés par (◆). Dans ce cas nous parvenons à des taux d'encapsulation proches de 100% pour des épaisseurs de membrane beaucoup plus fines. Pour $\tilde{e} \geqslant 0,05$ les taux d'encapsulation sont supérieurs à 99%. Nous définissons ainsi $\tilde{e}^*$ comme l'épaisseur minimale permettant d'obtenir un taux d'encapsulation supérieur à 99%. Le rapport des débits associé est noté r_q^*. Pour des épaisseurs inférieures, la membrane en train de gélifier ne parvient pas à résister à la déformation au moment de l'impact et un grand nombre de capsules explosent.

Le battement semble donc avoir une grande influence sur la formation des capsules et par conséquent sur le taux d'encapsulation. Afin de nous en convaincre, nous avons fait varier la concentration en HEC au sein de la solution de cœur. Ceci a pour effet de modifier le taux de croissance de l'instabilité élastique du co-écoulement dans l'injecteur (cf. section II.5). En diminuant la concentration en HEC le taux de croissance augmente et par conséquent, le battement du jet en sortie d'extrusion augmente aussi.

Sur la figure V.5 nous reportons ainsi le taux d'encapsulation en fonction du battement (cf. section III.3 pour le détail de la mesure du battement). Nous rajoutons aussi la mesure effectuée sans HEC (●) et sans NaCl (●). Toutes les mesures ont été effectuées à $r_q^* := 5$. Les viscosités (à cisaillement nul), les valeurs du battement et celles taux d'encapsulation sont données dans le tableau de la même figure.

On constate une corrélation directe entre le battement et le taux d'encapsulation : plus le battement est important plus la taux d'encapsulation est faible.

Pour comprendre cet effet, il faut revenir à l'origine du battement. Comme nous l'avons indiqué plus haut, le battement est induit par l'instabilité viscoélastique qui peut avoir lieu dans le co-écoulement au sein de l'injecteur. Outre le battement, cette instabilité induit un mélange des fluides au sein de l'injecteur puis au sein du jet ainsi qu'un décentrage du cœur au sein du jet. En présence de battement, les bigouttes formées ne sont donc pas composées d'un cœur centré, entouré d'une couche homogène de solution d'alginate. Elles présentent au contraire une organisation complexe où un mélange de fluide de cœur et d'alginate peut occuper des zones situées à la périphérie de la capsule. Ces zones, moins visqueuses et contenant peu d'alginate, représentent des points de faiblesse pour la bigoutte au moment de l'impact avec la solution de calcium. Leur faible viscosité et leur faible concentration en alginate les rend en effet sensibles à la déformation et empêche une gélification rapide. De telles capsules ont finalement du mal à se former et un grand nombre d'entre elles explose au moment de l'impact avec la solution de calcium.



cœur	η_0 $(mPa.s)$	$\sigma(x)$ (μm)	R%
eau ultrapure	1	6	91,6
NaCl 75 mM	1	47	31,5
HEC 0,14 %m	4	13	62,4
HEC 0,25 %m	8	3	98,7
HEC 0,37 %m	18	1	99,4
HEC 0,5 %m	50	1	99,6

FIGURE V.5 – Mesure du taux d'encapsulation R en fonction du battement du jet $\sigma(x)$. Le rapport des débits r_q est de 5. $[CaCl_2]$ = 1 %m. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,5 mM de SDS. Cœur : (◆) : solution de HEC à différentes concentrations avec 75 mM de NaCl (cf. tableau). (●) : solution de NaCl à 75 mM. (●) : eau ultrapure. *Les mesures avec des cœurs composés de solutions de HEC à 0,14 ; 0,25 et 0,37 %m ont été réalisées par Mathieu de la Motte Saint Pierre.*

Finalement, ces expériences nous montrent qu'il est nécessaire de supprimer le battement si l'on veut pouvoir contrôler efficacement la fragmentation mais aussi obtenir des capsules possédant une membrane fine. Pour cela, nous avons montré que l'ajout de 0,37 %m de HEC à la solution de cœur suffit pour obtenir des taux d'encapsulation supérieurs à 99% pour $\tilde{e} \geqslant 0,05$. Nous avons obtenus des résultats similaires en viscosifiant la solution de cœur avec du glycérol. Toutefois, pour une application en biologie il est préférable de ne pas avoir de pression osmotique trop élevée au sein des capsules. L'utilisation du glycérol nécessite des concentrations élevées $(> 60\,\%m)$ pour atteindre une viscosité suffisante. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser un polymère tel que le HEC comme viscosifiant : nous pouvons atteindre des viscosités élevées avec une faible concentration en molécules. Selon leur taille, les polymères pourront cependant rester emprisonnés dans les capsules après leur formation [126], ce qui peut éventuellement représenter un inconvénient selon les cellules encapsulées.

V.1.2 Bain de gélification

La concentration en $CaCl_2$ du bain de gélification a aussi une influence importante sur le taux d'encapsulation.

Elle va en effet modifier le temps nécessaire pour que la membrane d'alginate gélifie au moment de l'impact. Le temps de gélification est régi par la diffusion des ions Ca^{2+} vers les molécules d'alginate. En réduisant le temps de gélification, une concentration élevée en calcium est donc plus favorable à l'encapsulation.

Afin de déterminer une concentration critique en $CaCl_2$, nous avons mesuré le taux d'encapsulation en l'absence de battement à r_q^* en utilisant différentes concentrations en $CaCl_2$ dans le bain de gélification. Le cœur est une solution de glycérol concentrée à 80 %m et la coque une solution d'alginate à 1,69 %m avec 0,5 mM de SDS. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.1.

Ces résultats montrent que la concentration critique en $CaCl_2$ est de l'ordre de 1 %m.

$[CaCl_2]$ (%m)	R (%)
0,1	49
0,5	84
1	> 99
2,5	> 99
5	> 99
10	> 99

Tableau V.1 – Taux d'encapsulation en fonction de la concentration en $CaCl_2$ dans le bain de gélification. Cœur : solution de glycérol à 80 %m. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec 0,5 mM de SDS. $r_q = 5$, $\tilde{e} = 0,05$

En plus du $CaCl_2$, nous rajoutons dans le bain de gélification une faible concentration de tween 20 ($< 0,1\,\%m$). Nous n'avons pas réalisé d'étude exhaustive sur l'effet du tween 20 sur le taux d'encapsulation. Nous avons toutefois pu remarquer qu'en l'absence de tween 20 dans le bain, les taux d'encapsulation sont systématiquement très faibles (voire nuls) indépendamment des autres conditions expérimentales. Les bigouttes s'étalent alors à la surface du bain, sans parvenir à y pénétrer : la gélification de la solution d'alginate ne peut donc pas avoir lieu et aucune capsule n'est formée. Bremond et al. [22] ont en effet montré que l'ajout d'un tensioactif dans le bain de gélification favorisait la pénétration des gouttes dans la solution de chlorure de calcium en facilitant le déplacement de la ligne triple au moment de l'impact.

V.1.3 Concentration en SDS dans la solution d'alginate

Enfin, le dernier paramètre sur lequel nous pouvons jouer est la concentration en SDS au sein de la solution d'alginate. Comme nous l'avons évoqué en section I.2.2, au moment de l'impact dans la solution de calcium, le SDS présent dans la solution d'alginate précipite avec le $CaCl_2$ [22]. La formation de ce précipité à l'interface entre la bigoutte en train de gélifier et la solution de $CaCl_2$ confère à la membrane de la bigoutte une certaine rigidité qui limite la déformation et le mélange des fluides à l'impact et facilite ainsi la formation de la capsule. De plus, comme le tween 20, le SDS favorise aussi le mouillage de la bigoutte au sein du bain de $CaCl_2$.

Une diminution de la concentration en SDS est donc défavorable pour le processus d'encapsulation. Toutefois, des quantité élevées de SDS peuvent être néfastes pour les cellules encapsulées. Il est donc nécessaire d'évaluer la quantité minimale qu'il est possible d'utiliser sans abaisser le taux d'encapsulation.

Dans ce but, nous avons mesuré le taux d'encapsulation obtenu pour un jet sans battement, à r_q^*, en utilisant pour la coque des solutions d'alginate contenant des concentrations variables en SDS. Le cœur est une solution de glycérol concentrée à 80 %m et la concentration en $CaCl_2$ dans le bain de gélification est 1 %m. Les résultats obtenus sont présentés tableau V.2.

La concentration critique en SDS est donc de l'ordre de 0,5 mM avec un taux d'encapsulation nul pour des concentrations inférieures.

[SDS] (mM)	R (%)
0,05	0
0,1	0
0,25	0
0,5	> 99
1	> 99

Tableau V.2 – Taux d'encapsulation en fonction de la concentration en SDS dans la solution d'alginate à 1,7 %m. Cœur : solution de glycérol à 80 %m. $[CaCl_2] = 1\,\%m$, $r_q = 5$, $\tilde{e} = 0,05$

V.2 Contrôle de la taille et de la monodispersité des capsules

V.2.1 Paramètres de contrôle de la taille des capsules

Supposons que le jet se fragmente à une longueur d'onde λ et que le rayon du jet soit R_{jet}. La taille des capsules formées sera ainsi de $R_{cap} = \left(\frac{3}{4}R_{jet}^2\lambda\right)^{\frac{1}{3}}$. Nous pouvons donc moduler la taille des capsules formées par deux paramètres : la taille de l'injecteur et la fréquence d'excitation.

Comme nous l'avons vu en section IV.2.1, l'excitation du jet à une fréquence f donnée force le jet à se fragmenter selon une seule longueur d'onde λ. A priori, f et λ sont liés par la relation suivante : $v_{conv} = f\lambda$ avec v_{conv} la vitesse du jet lorsqu'il a relaxé en profil bouchon. C'est ensuite cette longueur d'onde qui va définir la taille des bigouttes produites.

Toutefois, comme discuté en section IV.2.2, la vitesse des ondes à la surface du jet n'est pas constante et égale à v_{conv} : elle diminue avec z pour atteindre la vitesse des bigouttes formées, ralenties par la force capillaire. Ceci a pour conséquence une évolution des longueurs d'onde à la surface du jet, parallèlement à l'évolution de la vitesse comme $v_{conv} = f\lambda$. Ceci est dû, comme nous l'avons vu, aux faibles valeurs de We dans nos expériences.

Il est donc malheureusement difficile, connaissant R_{jet}, Q_{tot} et f, de déterminer la longueur d'onde excitée et finalement la taille des bigouttes formées. Comme nous l'avions représenté figure IV.19, une modification de la fréquence reste néanmoins un moyen de moduler la taille des bigouttes formées. La plage de fréquences sur laquelle le contrôle de la fragmentation est possible réduit cependant la gamme de rayons accessible.

Le second paramètre permettant de modifier la taille des capsules est la taille de l'injecteur utilisé. Naïvement nous pourrions en effet penser que le rayon du jet formé est égal au rayon de l'injecteur. Mais nous avons vu en section III.2 que ceci n'est en pratique presque jamais vérifié à cause du gonflement ou de la contraction du jet en sortie d'extrusion. Malheureusement, il est là encore difficile d'évaluer le rayon du jet formé, même en connaissant R_{jet}, Q_{tot} et les propriétés rhéologiques des fluides utilisés. Malgré le gonflement ou la contraction du jet, son rayon reste toutefois lié au rayon de l'injecteur (cf. équations (III.6) et (III.7)). De cette façon une augmentation du diamètre de l'injecteur aura nécessairement pour effet une augmentation de la taille du jet et par conséquent des capsules formées.

Finalement, le rayon de l'injecteur et la fréquence d'excitation restent des moyens de contrôler la taille des capsules formées même s'il est difficile de prédire a priori, connaissant ces deux paramètres, la taille qu'auront les capsules formées. De façon générale, nous avons pu vérifier expérimentalement que $R_{cap} \sim 2 - 4 \cdot R_{injecteur}$.

V.2.2 Coalescence

Une fois le rayon de l'injecteur et la fréquence d'excitation fixés, la taille des capsules formées est a priori imposée. Toutefois, un phénomène peut induire de la polydispersité au sein des capsules formées : la *coalescence*.

Coalescence au sein du jet

Comme nous en avons discuté en section IV.4.3, des gouttes peuvent coalescer au sein du jet, avant fragmentation. Cette coalescence est induite par la dispersion des vitesses d'onde à la surface du jet. En l'absence de tensioactifs, les dispersions de vitesse sont en général trop faibles pour que des phénomènes de coalescence apparaissent. Mais nous avons vu que l'ajout de tensioactifs, sur une certaine gamme de concentrations, générait un gradient de tension de surface le long du jet à l'origine d'une augmentation de la dispersion des vitesses. Dans ce cas, nous avons pu observer un grand nombre de phénomènes de coalescence au sein du jet.

Malheureusement, nous avons montré qu'il était nécessaire de rajouter du SDS dans notre solution d'alginate pour obtenir des taux d'encapsulation convenables. Nous avons donc cherché à évaluer l'effet de la concentration en SDS sur la coalescence au sein du jet. Pour cela nous définissons un taux de coalescence R_{coal} qui quantifie la proportion d'évènements de coalescence au sein du jet avant fragmentation :

$$R_{coal} = \frac{\text{nombre de coalescences}}{\text{nombre total de gouttes formées}} \tag{V.5}$$

La mesure est effectuée sur environ 1000 gouttes.

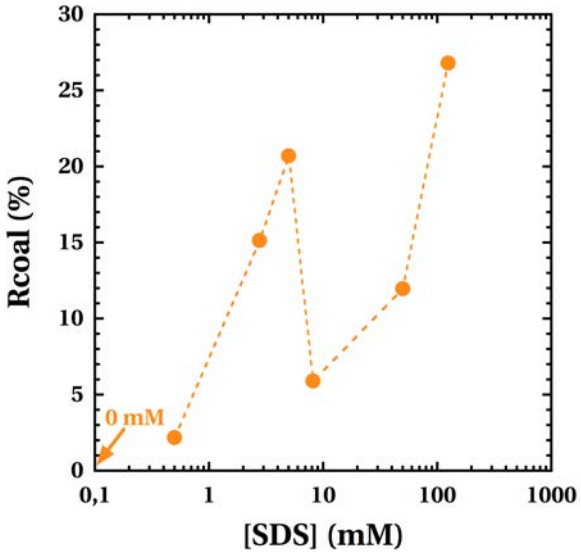


FIGURE V.6 – Influence de la concentration en SDS sur la coalescence au sein du jet. Cœur : solution de glycérol à 80 %m. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m avec une concentration variable en SDS. (Q_{tot} $(mL.h^{-1})$, r_q, V_{pp} (V), f (Hz), R_{jet} (μm))=(138 ; 3, 6 ; 20 ; 600 ; 111)

Le résultat obtenu est présenté sur la figure V.6. Nous observons sans surprise la même évolution que celle mesurée sur la figure IV.30 pour la dispersion des vitesses. Pour des concentrations supérieures à 1 mM, le taux de coalescence reste supérieur à 5%. L'utilisation

de SDS au delà de 1 mM n'est donc pas favorable si l'on souhaite obtenir des capsules monodisperses.

Nous avons montré plus haut que la concentration critique pour obtenir un taux d'encapsulation supérieur à 99% à r_q^* était de 0,5 mM. Le taux de coalescence obtenu à cette concentration est heureusement relativement faible ($\sim 2\%$). Cette courbe nous montre finalement, que nous avons tout intérêt à utiliser cette concentration critique dans nos solutions d'alginate et qu'il n'est pas favorable de chercher à l'augmenter.

Des expériences menées en faisant varier la fréquence d'excitation ont en outre montré sans surprise une augmentation du taux de coalescence avec la fréquence. En effet, plus la fréquence est élevée, plus les distances entre gouttes sont faibles et la probabilité de coalescence élevée.

Coalescence en vol

Même si les bigouttes n'ont pas coalescé au sein du jet, il est possible qu'elles coalescent en vol, après fragmentation, avant d'entrer dans le bain de calcium.

La distance entre le bain de gélification et la zone de fragmentation est en effet de l'ordre de 5 cm et leur vitesse est de l'ordre de 1 m.s^{-1}. Leur temps de vol est donc d'environ 50 ms. Étant donné que les gouttes sont séparées d'environ 1 mm, un écart de vitesse de l'ordre de 2% suffit ainsi pour que deux gouttes coalescent en vol avant gélification. En section IV.2.2, la dispersion des vitesses mesurée pour les gouttes en vol est de cet ordre. Expérimentalement nous observons effectivement un grand nombre de coalescences en vol, comme celle présentée figure V.7.

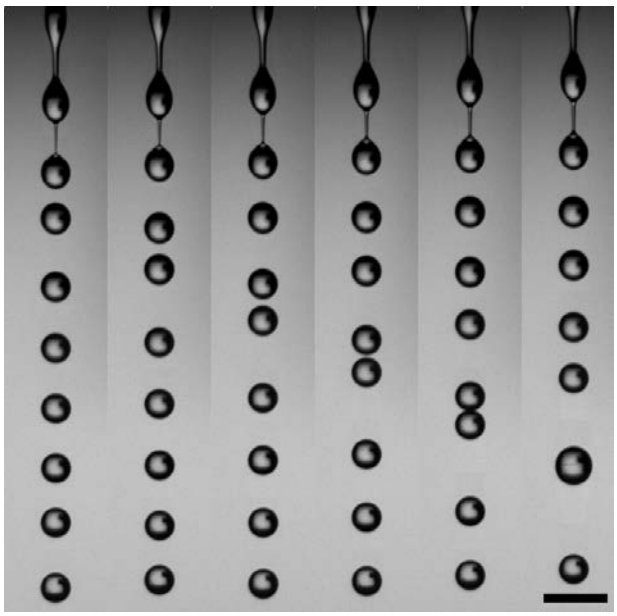


FIGURE V.7 – Exemple de coalescence en vol. De gauche à droite, le temps entre deux images est de 1,17 ms. La barre d'échelle représente 1 mm. La fréquence d'excitation est de 800 Hz, ce qui explique qu'excepté l'évènement de coalescence le jet et les autres gouttes paraissent fixes.

Afin d'empêcher ces coalescences, nous avons mis en place le même dispositif expérimental utilisé dans l'encapsulator et décrit par Brandenberger et al. [19]. Notre dispositif est représenté sur la figure V.8. Il s'agit d'une électrode cylindrique, placée autour du jet,

au niveau de la zone de fragmentation. L'électrode est alimentée par un générateur de tension continue (PSU 130 de marque Lascar) et un amplificateur haute tension (MM3PN de marque Spellman). La masse de l'amplificateur, le bain de calcium ainsi que le fluide de coque sont reliés électriquement à la terre. Les tensions imposées sont de l'ordre de 1500 V.

Ce dispositif permet de charger la surface des bigouttes au moment de la fragmentation du jet. Par ce biais, nous générons une répulsion électrostatique entre les gouttes qui se repoussent en vol et forment un spray conique visible sur la figure V.8.

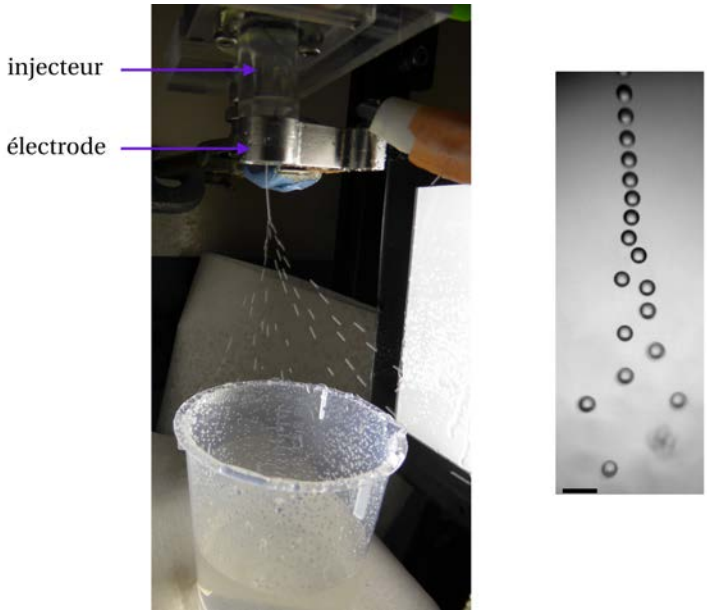


FIGURE V.8 – Utilisation d'une électrode pour prévenir la coalescence en vol. À gauche : photo du dispositif utilisé où l'on peut voir le spray formé par les gouttes qui se repoussent. À droite : Image du spray obtenue à la caméra rapide. Le haut de l'image correspond à la fin de l'électrode. La barre d'échelle représente 1 mm.

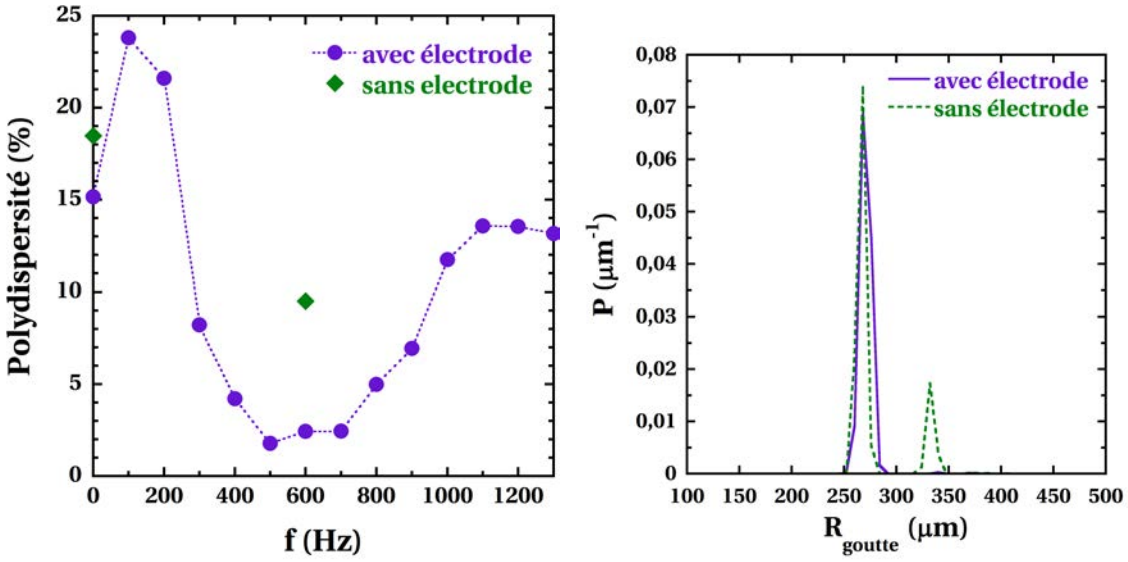
Afin d'évaluer l'efficacité de ce dispositif, nous avons mesuré la taille des bigouttes formées avec et sans électrode en vol, juste avant entrée dans le bain de gélification. Les résultats obtenus sont donnés figure V.9. Nous définissons la polydispersité ainsi :

$$\text{polydispersité} = \frac{\sigma(R_{goutte})}{\bar{R}_{goutte}} \tag{V.6}$$

avec R_{goutte} le rayon des gouttes, $\bar{R}_{goutte}$ le rayon moyen des gouttes et $\sigma(R_{goutte})$ l'écart-type.

Sur la figure V.9(a), nous pouvons comparer l'effet de l'électrode en l'absence d'excitation ou sous excitation à 600 Hz. Dans les deux cas nous observons une diminution de la polydispersité quand l'électrode est utilisée. Sans excitation la polydispersité demeure tout de même élevée ($\sim$ 15%) car le jet se fragmente selon plusieurs longueurs d'onde ce qui produit des gouttes de tailles diverses. En revanche, à 600 Hz nous parvenons à une polydispersité de moins de 3% quand l'électrode est utilisée, alors qu'elle est de l'ordre de 10% en son absence.

Sur la figure V.9(b) nous avons représenté plus précisément la distribution des tailles mesurées sous excitation à 600 Hz. L'axe des ordonnées représente la densité de probabilité P d'observer une goutte de taille donnée. Si nous notons $N(R)$ le nombre de gouttes



(a) (b)

FIGURE V.9 – Mesure de la polydispersité. cœur : solution de glycérol à 80 %m. coque : solution d'alginate à 1,69 %mavec 0,5 mM de SDS. (Q_{coeur} $(mL.h^{-1})$, Q_{coque} $(mL.h^{-1})$, V_{pp} (V))=(120 ; 40 ; 6) **(a)** Polydispersité en fonction de la fréquence, avec et sans électrode. **(b)** Densité de probabilité P (μm^{-1}) en fonction du rayon des gouttes, à $f = 600Hz$.

possédant un rayon R, N_{tot} le nombre total de gouttes et $\mathrm{d}R$ le pas de la mesure, nous avons : $P(R) = \frac{N(R)}{N_{tot} \cdot \mathrm{d}R}$ avec $\mathrm{d}R = 8$ μm. Avec et sans électrode nous observons un pic centré sur 270 μm, ce qui signifie que dans les deux cas, la majorité des gouttes formées possède un tel rayon. En revanche, sans électrode un second pic centré sur 330 μm apparaît aussi. Il s'agit des gouttes issues de la coalescence de deux gouttes de rayon 270 μm. On retrouve en effet à peu près $R_2 = 2^{\frac{1}{3}} R_1$, avec R_1 le rayon des gouttes qui n'ont pas coalescé et R_2 le rayon des gouttes ayant coalescé. Ceci montre aussi, comme attendu étant donné les temps de vol et les distances entre gouttes, la faible probabilité d'observer des coalescences à trois gouttes ou plus.

Ces résultats confirment l'efficacité de l'électrode qui parvient à supprimer la coalescence en vol.

Sur la figure V.9(a), la polydispersité obtenue avec électrode pour différentes fréquences d'excitation est aussi représentée. Cette figure est à mettre en lien avec la courbe de dispersion obtenue figure IV.21 via la mesure de L_{frag}. Les polydispersités les plus faibles sont en effet obtenues aux fréquences possédant les taux de croissance les plus élevés pour l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Ceci n'est pas étonnant puisqu'à ces fréquences il est beaucoup plus facile de forcer le jet à se fragmenter à une longueur d'onde unique. Pour des fréquences possédant des taux de croissance plus faibles en revanche, d'autres longueurs peuvent se superposer, donnant lieu à un fragmentation moins bien contrôlée et à la formation de gouttes de tailles distribuées. Cette figure nous montre en outre qu'il est possible d'obtenir une polydispersité inférieure à 5% sur une gamme de fréquences de l'ordre de 400 Hz.

Sur la figure V.10 nous pouvons voir un exemple de capsules produites dans de telles conditions et vérifier la très faible polydispersité. Le cœur a été coloré, grâce à l'ajout d'un

peu de latex [1], ce qui permet de visualiser la membrane d'alginate.

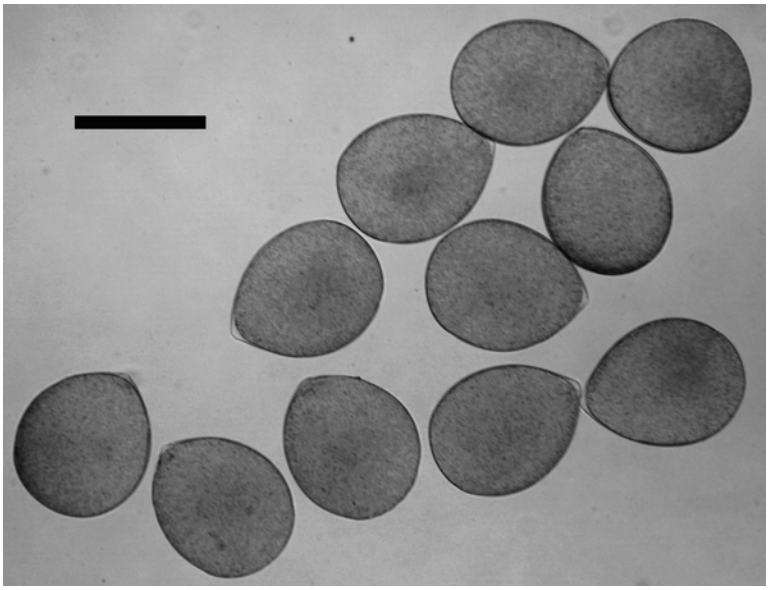


FIGURE V.10 – Exemple de capsules obtenues avec utilisation de l'électrode. Cœur : solution de glycérol à 80 %m coloré avec 0,1 %m de latex. Coque : solution d'alginate à 1,7 %mavec 0,5 mM de SDS. $r_q = 5$, [$CaCl_2$] = 1 %m. La barre d'échelle représente 500 μm.

V.3 Contrôle de la forme des capsules

Les paramètres utilisés lors de l'encapsulation vont aussi avoir une influence sur la forme des capsules obtenues.

La figure V.11 montre l'effet à la fois de la viscosité du cœur et du rapport des débits r_q. Une augmentation de la viscosité du cœur, par ajout de glycérol ou de HEC ici, permet la formation de capsules moins allongées que dans le cas d'un cœur composé d'eau. On observe la même évolution vers des formes plus sphériques lorsque r_q diminue. Une diminution de r_q induit une augmentation de la proportion d'alginate au sein de la capsule, et donc globalement une augmentation de sa viscosité moyenne.

Les deux effet sont donc liés : en augmentant la *viscosité* de la capsule nous limitons sa déformation et les mélanges internes au moment de l'impact avec la solution de calcium [22], [38]. Les capsules formées sont donc moins allongées et de forme plus sphérique.

Sur la figure V.12, nous pouvons maintenant voir l'effet la concentration en $CaCl_2$ dans le bain de gélification. Une augmentation de cette concentration permet la formation de capsules moins allongées et donc plus sphériques.

La concentration en $CaCl_2$ a sans doute une double influence sur l'impact et la formation des capsules à partir des bigouttes. Tout d'abord, en modifiant la concentration en $CaCl_2$, nous modifions aussi la densité du bain de gélification. Pour des concentrations faibles, les bigouttes et le bain de gélification ont des densités similaires, en revanche quand la concentration augmente la densité des bigouttes devient inférieure à celle du bain. La longueur de pénétration des bigouttes dans le bain au moment de l'impact est donc modifiée. Pour des densités proches et par conséquent une poussée d'Archimède négligeable,

1. Le latex, trop gros, ne peut pas sortir des capsules. Il reste donc emprisonné dans le cœur.

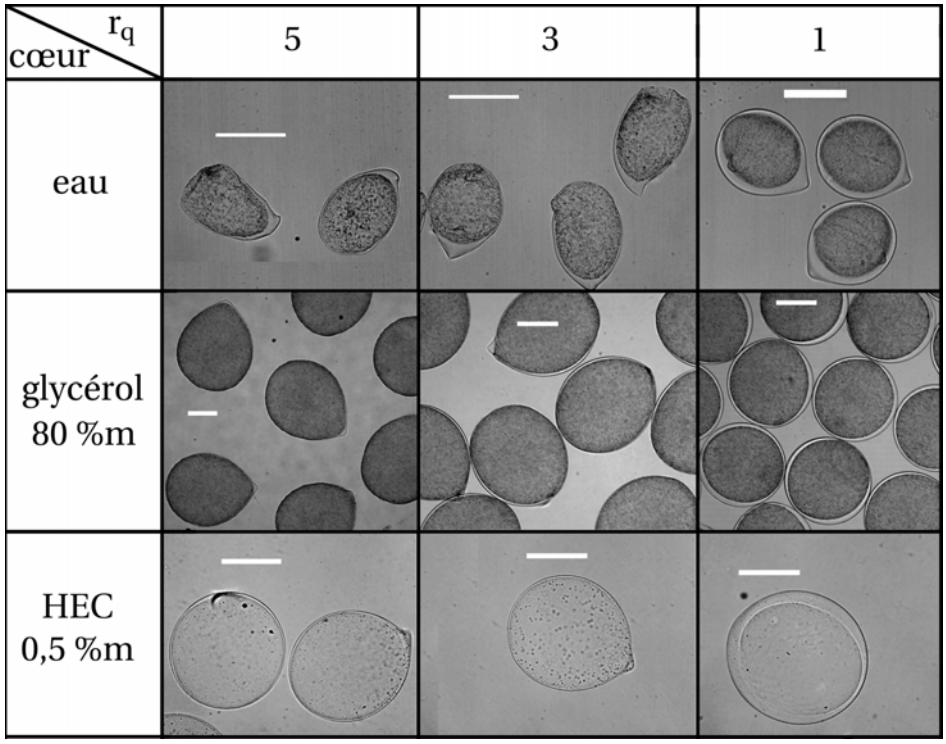


FIGURE V.11 – Effet de la viscosité du Cœur et de r_q sur la forme des capsules. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m et 0,5 mM de SDS. $[CaCl_2]$ = 1 %m. Du latex à 0,1 %m a été rajouté pour colorer le cœur des capsules sur les deux premières lignes. La barre d'échelle représente 200 μm

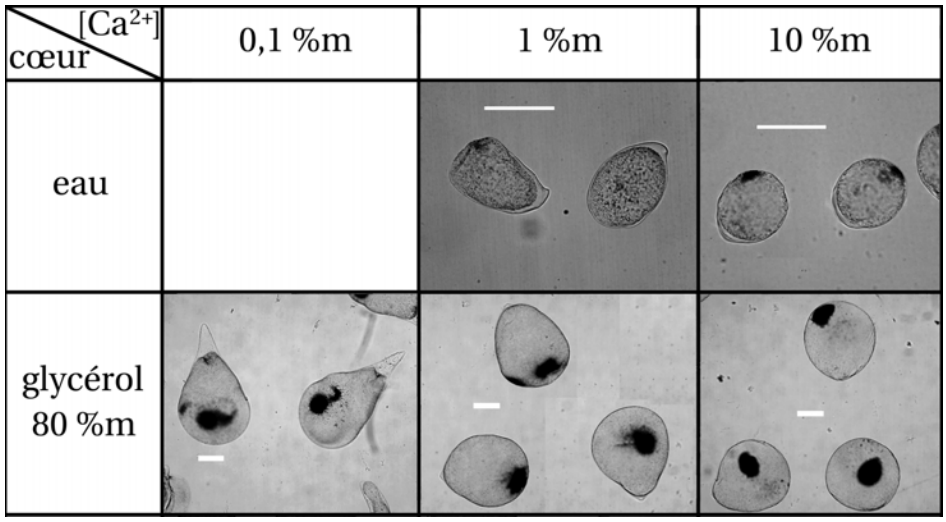


FIGURE V.12 – Effet de la concentration en $CaCl_2$ dans le bain de gélification sur la forme des capsules. Coque : solution d'alginate à 1,7 %m et 0,5 mM de SDS. r_q = 5. Du latex à 0,1 %m a été rajouté pour colorer le Cœur des capsules. La barre d'échelle représente 200 μm

les bigouttes vont davantage pénétrer le bain de calcium et la déformation longitudinale sera plus importante (cf. figure V.13). Nous obtenons ainsi des capsules plus allongée pour les concentration en $CaCl_2$ les plus faibles, avec une forme très allongée à 0,1 %m.

Mais la concentration en $CaCl_2$ modifie aussi le temps nécessaire à la gélification de la membrane d'alginate, ce qui va aussi influencer la déformation de la capsule. Plus les

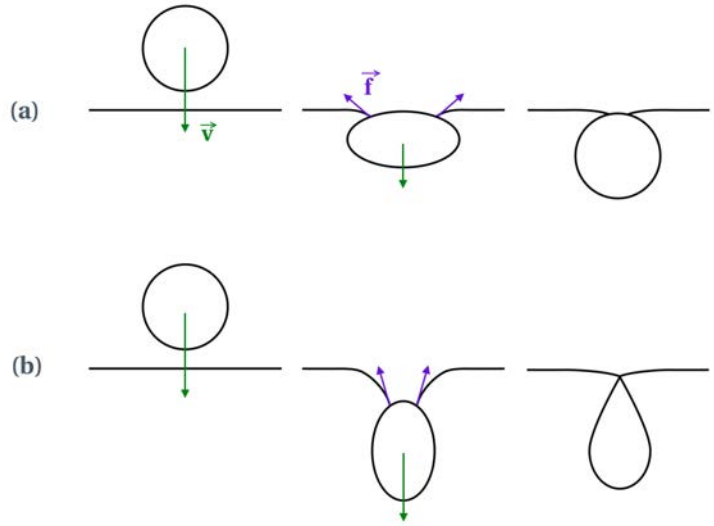


FIGURE V.13 – Lien entre la longueur de pénétration de la bigoutte au sein du bain de calcium et sa forme. La force capillaire exercée au niveau de la ligne triple est notée : $\vec{f}$. **(a)** : Faible longueur de pénétration. **(b)** Longueur de pénétration importante.

concentrations sont élevées, plus la gélification est rapide : la surface des bigouttes se rigidifie plus vite ce qui va limiter sa déformation.

Ces deux effets vont bien dans le sens d'une déformation moins importante au moment de l'impact quand la concentration en $CaCl_2$ augmente.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental élaboré au cours de cette thèse. Celui-ci permet la formation de capsules d'hydrogel submillimétriques à cœur aqueux avec une polydispersité inférieure à 5% et un taux d'encapsulation supérieur à 99%. Le procédé consiste à fragmenter un jet composé possédant une coque constituée d'une solution d'alginate. Les bigouttes formées tombent dans une solution de chlorure de calcium où la membrane des capsules est formée par gélification de la solution d'alginate en présence des ions Ca^{2+}. Ces capsules sont formées à haut débit à une fréquence de l'ordre de 1000 Hz. Le dispositif complet est représenté sur la figure V.14.

L'étude des phénomènes physiques en jeu dans ce processus nous a permis de définir les paramètres expérimentaux optimaux.

Pour atteindre des taux d'encapsulation proche de 100%, il est nécessaire de :

— supprimer le battement du jet en ajoutant par exemple 0,37 %m de HEC à la solution de cœur,

— utiliser une concentration minimale de 1% en $CaCl_2$ dans le bain de gélification,

— rajouter une faible quantité de tensioactif dans le bain de gélification (par exemple moins de 1 %m de tween 20),

— rajouter au minimum 0,5 mM de SDS dans la solution d'alginate.

Pour atteindre une polydispersité inférieure à 5%, il est nécessaire :

— d'utiliser une concentration en SDS la plus faible possible dans la solution d'alginate

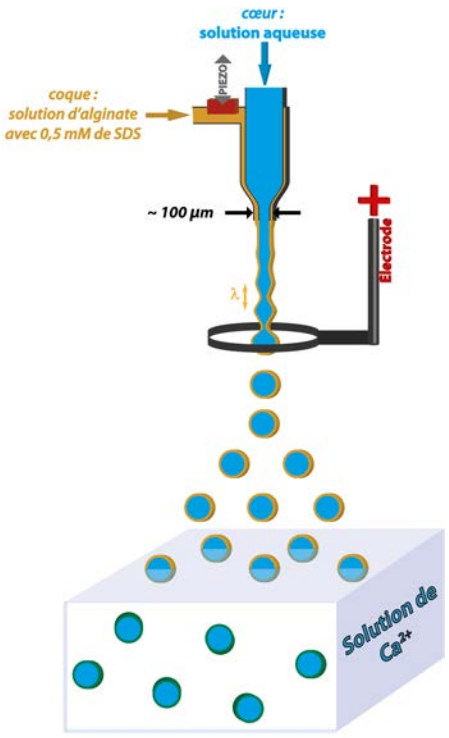


FIGURE V.14 – Représentation schématique du dispositif d'encapsulation

— de limiter la coalescence en vol par exemple en utilisant une électrode

La taille des capsules peut être modulée via la fréquence d'excitation et le rayon $R_{injecteur}$ de l'injecteur. En ordre de grandeur : $R_{cap} \sim 2 - 4R_{injecteur}$.

Enfin, la forme des capsules va dépendre de la viscosité du cœur, de la proportion d'alginate dans le jet et de la concentration en $CaCl_2$ dans le bain de gélification. Une augmentation de ces trois paramètres favorise l'obtention de capsules sphériques.

Conclusion

Le laboratoire a développé il y a quelques années une technique originale permettant la formation de capsules millimétriques par coextrusion en régime goutte à goutte d'une solution aqueuse et d'une solution d'alginate. La coque des bigouttes formées est gélifiée au sein d'une solution de Ca^{2+} à l'issue du processus. Cette technique permet de contrôler la taille et l'épaisseur de la membrane des capsules. Ces capsules, formées dans des conditions biocompatibles, trouvent des applications dans les biotechnologies où elles peuvent servir de bioréacteurs. Pour certaines applications, il est cependant nécessaire de former des capsules plus petites. Il a ainsi été envisagé d'adapter ce procédé pour former des capsules de taille submillimétrique. Les bigouttes sont alors formées par fragmentation d'un jet composé des deux liquides. Cette thèse a ainsi comme objectif le développement du dispositif permettant cette encapsulation et la compréhension des mécanismes physiques la régissant afin de mieux contrôler le procédé.

Dans le second chapitre, nous avons étudié le co-écoulement d'une solution d'alginate et d'une solution aqueuse au sein d'un tube afin de mimer le co-écoulement au sein de l'injecteur. Nous avons montré que les propriétés non newtoniennes de l'alginate et l'existence d'un contraste de viscosité et d'élasticité entre le fluide de cœur et de coque peuvent être à l'origine d'une instabilité viscoélastique. Celle-ci dépend du rapport des viscosités entre le cœur et la coque, de la différence d'élasticité entre les deux fluides, du nombre de Reynolds noté Re et enfin de la position relative de l'interface notée $\tilde{r}_{int}$. Nous avons ainsi observé que la co-extrusion d'eau et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%$ est stable pour tous les débits balayés. Les taux de croissance de l'instabilité sont alors trop faibles pour que nous puissions l'observer, du fait des faibles valeurs de Re . En revanche, l'ajout de NaCl dans le fluide de cœur, afin de mimer les conditions d'un milieu de culture, rend ce co-écoulement instable pour des valeurs de Re et $\tilde{r}_{int}$ suffisamment élevées. Le sel ajouté, en écrantant les répulsions électrostatiques qui existent au sein des chaînes d'alginate, entraîne une modification des propriétés rhéologiques de la solution : augmentation de la viscosité à faible taux de cisaillement et légère augmentation du module élastique. Nous pensons que c'est cette augmentation du caractère élastique de la solution qui est à l'origine de l'instabilité. Enfin, nous avons montré que l'ajout de $0,5\ \%m$ de HEC ($1,3.10^6\ g.mol^{-1}$) dans le cœur permet de retrouver un co-écoulement stable, même en présence de sel. L'ajout de HEC permet de diminuer le rapport m ainsi que le contraste d'élasticité entre les deux fluides.

Dans le troisième chapitre nous nous sommes intéressés à la formation d'un jet composé après suppression du confinement à l'issue du co-écoulement. Le jet possède une structure axisymétrique avec le fluide de cœur au centre du jet et le fluide de coque à sa périphérie. Les conditions d'écoulement et les temps caractéristiques empêchent le mélange total des deux fluides et assurent la conservation de cette structure jusqu'à la fragmentation du jet. La disparition du cisaillement au niveau de la paroi de l'injecteur au moment de la

formation du jet entraine une relaxation du profil de vitesse vers un profil bouchon. Selon les conditions, cette relaxation s'accompagne d'une accélération ou au contraire d'une décélération de la vitesse moyenne du fluide qui induit respectivement une contraction ou un gonflement du jet. Le cisaillement dans l'injecteur entraine en outre une élongation des chaînes polymères d'alginate et un alignement de celles-ci avec l'écoulement. Ce phénomène est à l'origine d'une contrainte normale qui relaxe une fois le confinement supprimé. La relaxation de cette contrainte normale favorise le gonflement. Le rayon du jet composé est finalement intermédiaire entre celui qu'aurait un jet composé uniquement du fluide de cœur ou de coque. Nous avons aussi montré que l'instabilité viscoélastique du co-écoulement au sein de l'injecteur entraine un battement du jet formé après suppression du confinement. Ce battement semble pouvoir s'expliquer par une relaxation asymétrique de la vitesse en raison du décentrage du cœur induit par l'instabilité du co-écoulement. Afin de le vérifier, une expérience modèle a été réalisée : une relaxation asymétrique de la vitesse est imposée en formant un jet à partir d'une pointe biseautée. Le jet produit se courbe et finit par former un angle constant avec la direction de l'injecteur. Ce phénomène se rapproche du *tea-pot effect*. La relaxation asymétrique de la vitesse génère en effet un couple qui induit la courbure du jet.

Dans le chapitre consacré à la fragmentation, nous avons étudié l'instabilité capillaire (dite de Rayleigh-Plateau) à l'origine de la fragmentation du jet composé en gouttes. Afin de contrôler la taille des gouttes formées, nous imposons une variation harmonique du débit des fluides injectés. Les faibles valeurs du nombre de Weber dans nos expériences ($1 < We < 10$) ont pour conséquence une différence importante entre la vitesse des gouttes formées et la vitesse de convection du jet ($\frac{v_{conv}}{v_{goutte}} \sim 1,5$). Cette différence de vitesse est à l'origine d'une décroissance de la vitesse d'onde avec la distance z à l'injecteur. Nous sommes parvenus à établir la courbe de dispersion d'un jet composé en mesurant sa longueur de fragmentation à différentes fréquences d'excitation. Les courbes de dispersion obtenues ne peuvent pas être modélisées par la relation de dispersion d'un jet simple qui possèderait une viscosité intermédiaire entre celles des deux fluides du jet composé. Une augmentation de r_q entraine une augmentation des taux de croissance et une diminution de la longueur d'onde optimale. Nous avons aussi montré que l'ajout de tensioactifs au sein du jet, en abaissant la tension de surface du jet, ralentit le développement de l'instabilité capillaire. Enfin, nous avons observé une dispersion de la vitesse d'onde à la surface du jet qui s'amplifie avec z. Nous pensons que cette dispersion est liée à la formation de chapelets de gouttes, reliées par de fins filaments liquides, et à de faibles variations de leur distance ou du rayon des filaments liquides qui les séparent. L'ajout de tensioactifs génère un gradient longitudinal de tension de surface qui exacerbe cet effet. La dispersion des vitesses favorise la coalescence au sein du jet et par conséquent une plus grande polydispersité au niveau des bigouttes formées.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à la formation de la membrane d'hydrogel lors de l'immersion des bigouttes dans le bain de calcium. Le battement du jet empêche un bon contrôle de la fragmentation et induit un mélange des liquides au sein des bigouttes. Nous avons ainsi montré qu'une augmentation du battement entraine une réduction du taux d'encapsulation. L'impact des bigouttes sur la surface du bain gélifiant génère d'importantes déformations de la membrane en train de se former et induit un mélange des fluides au sein de la bigoutte. Ces deux phénomènes peuvent entrainer l'explosion de la capsule et il faut donc les limiter. La phase d'immersion de la bigoutte dans la solution de calcium est aussi cruciale : une pénétration trop faible empêche la formation de la membrane et une pénétration trop importante génère des capsules de forme allongée. Nous avons ainsi montré qu'une augmentation de la concentration en

$CaCl_2$ dans le bain gélifiant permet d'augmenter le taux d'encapsulation (augmentation de la vitesse de gélification) et favorise la formation de capsules sphériques (limitation de la pénétration des bigouttes dans le bain). Une augmentation de l'épaisseur de la membrane d'alginate augmente la viscosité de la bigoutte et va dans le même sens. Nous avons aussi montré qu'il était nécessaire d'ajouter du SDS dans la solution d'alginate pour obtenir des taux d'encapsulation élevés. Le SDS cristallise au moment de l'impact ce qui limite les déformations de la membrane. Le SDS, tout comme le tween 20 que nous rajoutons dans le bain de calcium, favorisent aussi l'immersion des bigouttes dans le bain. Il ne faut cependant pas introduire trop de SDS car il favorise la coalescence au sein du jet, en amplifiant la dispersion des vitesses. Enfin la coalescence en vol est évitée en utilisant une électrode qui charge la surface des bigouttes.

Finalement, nous sommes parvenus à produire des capsules submillimétriques de taille contrôlée, monodisperses, possédant une membrane fine ($\tilde{e} \geqslant 0,05$), avec un taux d'encapsulation supérieur à 99% et à une fréquence de l'ordre de 1 kHz. Ces capsules ont déjà permis une étude de la croissance d'agrégats de cellules tumorales et de l'impact du confinement sur leur différenciation [2]. Elles sont en outre utilisées au laboratoire comme bioréacteurs pour diverses cellules (humaines ou animales) et microorganismes. Leur fréquence de production élevée permet d'envisager de les utiliser pour du tri cellulaire ou de la sélection de molécules actives. Elles restent cependant encore limitées à l'encapsulation de cellules non adhérentes. Des études sont ainsi en cours pour parvenir à les structurer en ajoutant une couche interne (par exemple avec du collagène ou du matrigel) pouvant servir de matrice à l'adhésion cellulaire.

A Annexe - Co-écoulement avec une coque non newtonienne

Dans le Chapitre II nous avons établi les équations générales permettant de calculer la position de l'interface ainsi que le profil de vitesse au sein d'un co-écoulement de fluides miscibles, incompressibles, dans un conduit cylindrique.

Dans le cas d'un écoulement avec une coque non newtonienne, nous avons montré qu'il était possible de conserver ces équations en modifiant l'expression du tenseur des contraintes visqueuses, via une prise en compte de la variation de la viscosité avec le taux de croissance.

Nous allons donner ici les résultats obtenus dans le cas d'une coque non newtonienne rhéofluidifiante et d'un cœur newtonien. Nous prendrons alors l'expression (II.20) pour le tenseur des contraintes de viscosité au sein du fluide de coque :

$$\sigma_{zr} = -\eta_0 \cdot \left(\frac{-\frac{\partial v_z}{\partial r}}{\dot{\gamma}_c} \right)^n$$

L'équation du mouvement (II.2) demeure alors valide, ainsi que les conditions aux limites (II.4), (II.5) et (II.6). La vitesse est toujours longitudinale et ne dépend que de la variable r : $\vec{v} = \vec{v}_z(r)$.

Ceci nous permet d'établir l'expression des vitesses des deux fluides :

$$v_z^{int}(r) = \frac{1}{4\eta_{int}} \frac{\partial p}{\partial z} \left(r^2 - r_{int}^2 \right) + \frac{n}{n+1} \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}_c^{n-1}}{2\eta_0^{ext}} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(R^{\frac{n+1}{n}} - r_{int}^{\frac{n+1}{n}} \right) \qquad \text{(A.1)}$$

Pour $0 \leqslant r \leqslant r_{int}$

$$v_z^{ext}(r) = \frac{n}{n+1} \cdot \left(\frac{\dot{\gamma}_c^{n-1}}{2\eta_0^{ext}} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right)^{\frac{1}{n}} \cdot \left(R^{\frac{n+1}{n}} - r^{\frac{n+1}{n}} \right) \quad ; \quad r_{int} \leqslant r \leqslant R \qquad \text{(A.2)}$$

En utilisant les expressions (II.7) des débits, nous en déduisons l'expression du gradient de pression :

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{2\eta_0^{ext}}{\dot{\gamma}_c^{n-1}} \cdot \left(\frac{Q_{ext} \cdot (n+1)}{n\pi} \right)^n \cdot R^{-(3n+1)} \cdot \left(\frac{3n+1}{n+1+2n\tilde{r}_{int}^{\frac{3n+1}{n}} - (3n+1)\tilde{r}_{int}^2} \right)^n \qquad \text{(A.3)}$$

Finalement, en effectuant le rapport des débits, nous obtenons :

$$r_q = \frac{3n+1}{n+1+2n\tilde{r}_{int}^{\frac{3n+1}{n}} - (3n+1)\tilde{r}_{int}^2} \cdot \left(\tilde{r}_{int}^2 - \tilde{r}_{int}^{\frac{3n+1}{n}}\right) + \frac{\pi}{4}\left(\frac{n+1}{n\pi}\right)^n \cdot \frac{3n+1}{n+1+2n\tilde{r}_{int}^{\frac{3n+1}{n}} - (3n+1)\tilde{r}_{int}^2}^n \cdot \tilde{r}_{int}^4 \cdot m \cdot q_v^{n-1} \tag{A.4}$$

avec $m = \frac{\eta_0^{ext}}{\eta_{int}}$, $r_q = \frac{Q_{int}}{Q_{ext}}$ et $q_v = \frac{Q_{ext}}{R^3.\dot{\gamma}_c}$.

Ces trois paramètres sont les trois variables dont dépend dorénavant la position de l'interface $\tilde{r}_{int}$ dans cette configuration avec un fluide non newtonien.

Comme nous l'avions relevé au Chapitre II, il est important de noter que $\tilde{r}_{int}$ dépend maintenant aussi de la valeur absolue des débits, via q_v, et plus seulement de leur rapport.

En prenant $n = 1$, nous retrouvons bien entendu les équations déterminées section II.1.2 dans le cas d'un écoulement avec des fluides newtoniens.

Nous ne sommes pas parvenus à résoudre analytiquement cette équation, ce qui nous aurait permis de déterminer $\tilde{r}_{int}$ en fonction des trois paramètres cités plus haut. Les résultats présentés résultent ainsi d'une résolution numérique.

En utilisant les expressions précédentes, nous pouvons exprimer le taux de cisaillement au sein du fluide de coque :

$$\dot{\gamma}_{ext} = -\left(\frac{\dot{\gamma}_c^{n-1}}{2.\eta_0}\frac{\partial p}{\partial z}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot r^{\frac{1}{n}} \tag{A.5}$$

Il peut être maintenant intéressant de réfléchir aux conditions nécessaires à l'utilisation de ces équations.

Comme nous en avons discuté dans le Chapitre II, section II.1.3, la courbe d'écoulement d'un fluide rhéofluidifiant présente deux régimes : un régime newtonien à faible de taux de cisaillement, où $\eta \sim \eta_0$, et un régime rhéofluidifiant à haut taux de cisaillement, où la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement peut être modélisée par une loi de puissance. C'est cette loi de puissance qui a été utilisée dans les calculs précédents au sein du tenseur des contraintes de viscosité afin de prendre en compte l'aspect non newtonien du fluide de coque.

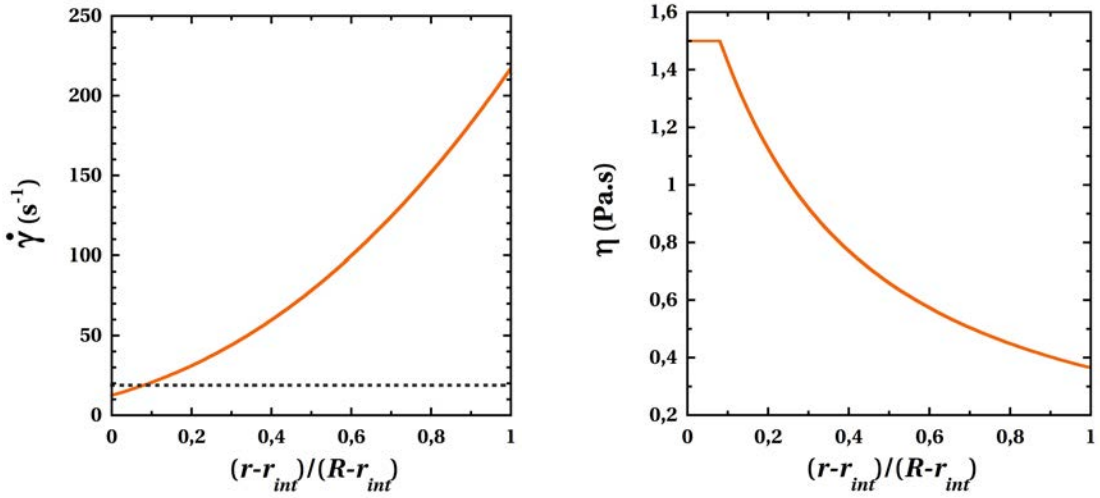
La grandeur permettant de distinguer ces deux régimes est le taux de cisaillement critique noté $\dot{\gamma}_c$. Pour $\dot{\gamma} \ll \dot{\gamma}_c$ le fluide est dans son régime newtonien, alors que pour $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c$ il est dans son régime rhéofluidifiant et l'approximation de sa viscosité par une loi de puissance devient valide.

Toutefois pour des taux de cisaillement intermédiaires, le fluide est en transition entre ces deux régimes et aucune des deux *lois* utilisées ne permet de décrire sans trop d'erreur sa viscosité.

Le choix de considérer que le fluide se situe dans tel ou tel régime est d'autant plus délicat que le taux de cisaillement au sein du fluide de coque dépend de r, le cisaillement étant d'autant plus élevé que l'on se rapproche du bord du conduit, où il prend sa valeur maximale.

Sur la figure A.1(a), est représentée la variation du taux de croissance avec r au sein du fluide de coque. La ligne pointillée indique la valeur de $\dot{\gamma}_c$. On constate que selon la position au sein du fluide, le taux de cisaillement peut devenir supérieur ou inférieur à $\dot{\gamma}_c$. L'intégralité du fluide ne se trouve donc pas dans le même régime.

Cette variation du taux de croissance avec r implique deux choses. Non seulement une partie du fluide se trouve finalement avoir un comportement newtonien et donc posséder une viscosité constante η_0, mais dans la partie qui se comporte de façon non newtonienne, la viscosité n'est pas constante, celle-ci dépendant du taux de cisaillement qui varie avec r. C'est ce qui est représenté sur la figure A.1(b). Nous avons considéré que lorsque $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ la viscosité de la coque était η_0, ie que le fluide était dans son régime newtonien, alors que lorsque $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, la viscosité du fluide de coque peut être modélisée par la loi de puissance qui lui est associée. Il s'agit bien entendu d'une approximation et l'erreur que nous faisons sur l'estimation de la viscosité est d'autant plus grande que $\dot{\gamma}$ est proche de $\dot{\gamma}_c$.



(a) Variation du taux de cisaillement en fonction de la position au sein du fluide de coque. Les lignes pointillées indiquent la valeur de $\dot{\gamma}_c$

(b) Variation de la viscosité avec r au sein du fluide de coque.

FIGURE A.1 – Variation du taux de cisaillement avec r au sein du fluide de coque et conséquence sur la valeur de sa viscosité. Le fluide de cœur, newtonien, possède une viscosité de 1 $mPa.s$. Le fluide de coque possède quant à lui les propriétés suivantes : $\eta_0 = 1,5\ Pa.s$, $n = -0,58$ et $\dot{\gamma}_c = 19\ s^{-1}$. Le rayon du conduit est de 400 μm, $Q_{tot} = 150\ mL.h^{-1}$ et $r_q = 5$.

Dans ces conditions, pour un écoulement donné, comment déterminer s'il est rigoureux ou non d'utiliser l'hypothèse non newtonienne et par conséquent les équations que nous venons de déterminer ? Celles-ci s'appliquent en effet à *tout* le fluide.

Une façon de répondre à cette question est de prendre pour référence une certaine position au sein du fluide de coque.

Sur la figure A.2 nous avons représenté la variation du taux de cisaillement au sein du fluide de coque en fonction de r_q, à débit total fixé, pour trois positions différentes : au niveau de l'interface entre les deux fluides, au centre du fluide de coque et enfin au niveau de la paroi du conduit. La ligne pointillée indique la valeur de $\dot{\gamma}_c$. On constate que le taux de cisaillement diminue à mesure que r_q augmente. Plus r_q est élevé, plus la vitesse du fluide de coque est faible ce qui semble l'emporter sur la diminution de l'épaisseur de la section dédiée au fluide de coque. Cette figure montre que la proportion de fluide pour laquelle $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ dépend de la valeur de r_q.

Dans le cadre de cette thèse, nous considèrerons qu'il est possible d'utiliser les équations définies plus haut, c.-à-d. de considérer que l'ensemble du fluide de coque est en régime rhéofluidifiant, si $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ pour au moins la moitié du fluide de coque. Pour chaque nouvelle

condition expérimentale, nous calculerons ainsi le taux de cisaillement au centre du fluide de coque. Si celui-ci est supérieur à $\dot{\gamma}_c$ nous utiliserons les équations que nous venons de définir pour l'ensemble de la coque. Dans le cas contraire, nous considèrerons que l'ensemble du fluide de coque possède une viscosité constante η_0.

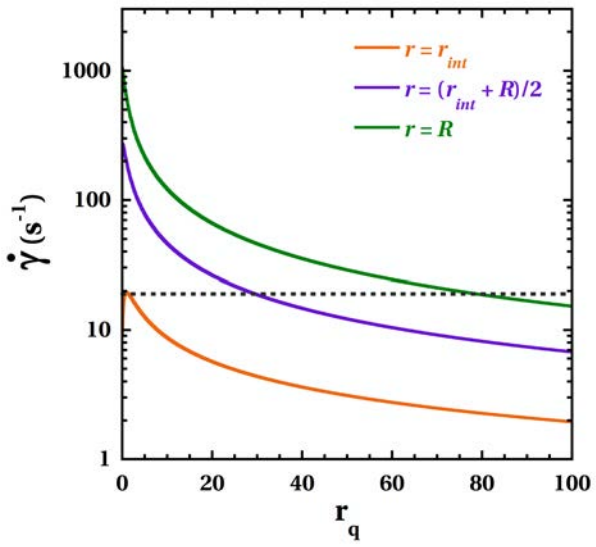


FIGURE A.2 – Variation du taux de cisaillement à l'interface cœur/coque, au centre du fluide de coque ou au niveau de la paroi du conduit en fonction de rq. La ligne pointillée indique la valeur de $\dot{\gamma}_c$. Le fluide de cœur, newtonien, possède une viscosité de $1\ mPa.s$. Le fluide de coque possède quant à lui les propriétés suivantes : $\eta_0 = 1,5\ Pa.s$, $n = -0,58$ et $\dot{\gamma}_c = 19\ s^{-1}$. Le rayon du conduit est de 400 μm et $Q_{tot} = 150\ mL.h^{-1}$.

B Annexe - Instabilité élastique au sein du co-écoulement confiné en présence de cations

Dans le chapitre II.4.3 nous avons montré que le co-écoulement d'un cœur d'eau et d'une coque constituée d'une solution d'alginate à 1,7 %m était stable sur une longueur de 8 mm. En revanche, nous avons observé l'apparition d'une instabilité élastique après ajout de 75 mM de NaCl dans le fluide de cœur (cf. chapitre II.5).

Nous reportons ici les diagrammes d'états correspondants aux différentes expériences qui ont été effectuées en présence de sel dans au moins un des deux fluides du co-écoulement :

— 75 mM de NaCl dans la solution d'alginate,

— 7,5 mM de NaCl dans le cœur,

— 75 mM de KCl dans le cœur,

— 0,5 mM de SDS dans la solution d'alginate

— 75 mM de NaCl dans le cœur et dans la solution d'alginate.

75 mM de NaCl dans la solution d'alginate

Le résultat est comparable à celui obtenu avec le NaCl dans le cœur (cf. figure II.23). Nous notons toutefois une extension du domaine instable un peu plus importante.

7,5 mM de NaCl dans le cœur

L'extension du domaine instable est moins importante qu'en présence de 75 mM de NaCl dans le cœur (cf. figure II.23). L'amplitude des perturbations au niveau de l'interface est aussi plus faible.

75 mM de KCl dans le cœur

Le diagramme obtenu est similaire à celui montré figure II.23 où le cœur contient du NaCl et non du KCl. Les amplitudes des perturbations sont aussi comparables.

0,5 mM de SDS dans la solution d'alginate

L'extension du domaine instable est moins importante qu'en présence de 75 mM de NaCl dans le cœur (cf. figure II.23). Dans toutes les situations où la perturbation est convectée, l'amplitude est en outre très faible et l'écoulement est stable sur au moins 6 mm.

75 mM de NaCl dans le cœur*et* la coque

Le diagramme obtenu est identique à celui obtenu avec le NaCl dans la coque.

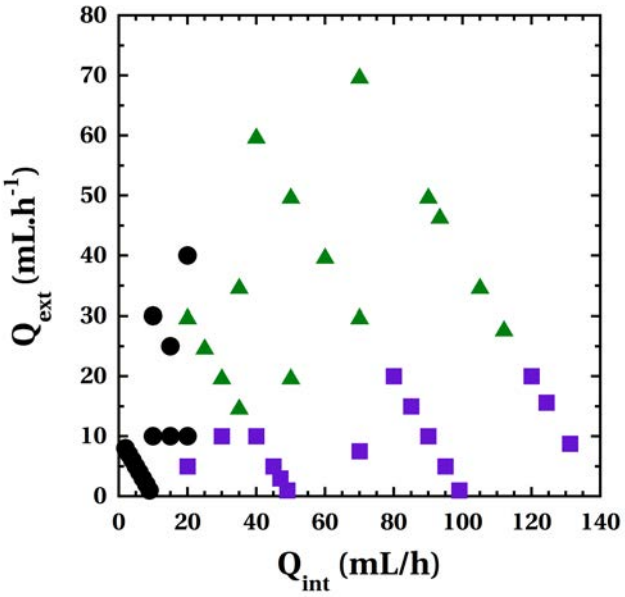


FIGURE B.1 – Diagramme d'état obtenu pour la coextrusion d'une cœur d'eau et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ avec 75 mM de NaCl dans la coque. (●) : écoulement stable. Les motifs d'instabilités observés sont les suivants : (▲) motif hélicoïdal convecté ; (■) motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides.

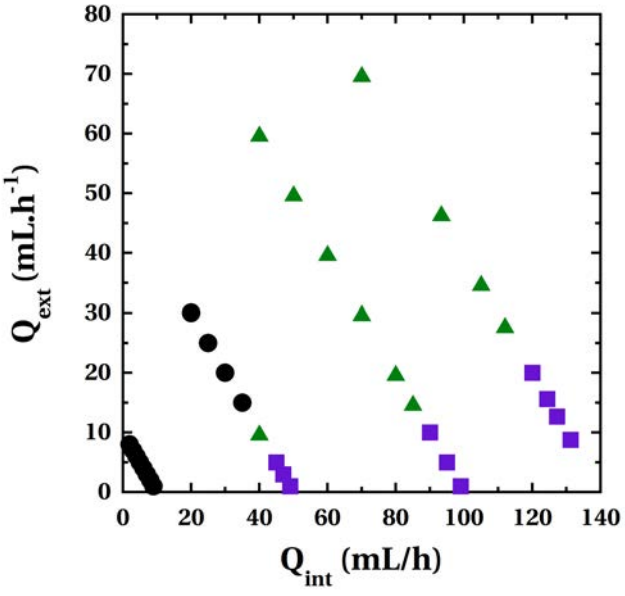


FIGURE B.2 – Diagramme d'état obtenu pour la coextrusion d'une solution de NaCl à 7,5 mM dans le cœur et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ avec 0,5 mM de SDS dans la coque. (●) : écoulement stable. Les motifs d'instabilités observés sont les suivants : (▲) motif hélicoïdal convecté ; (■) motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides.

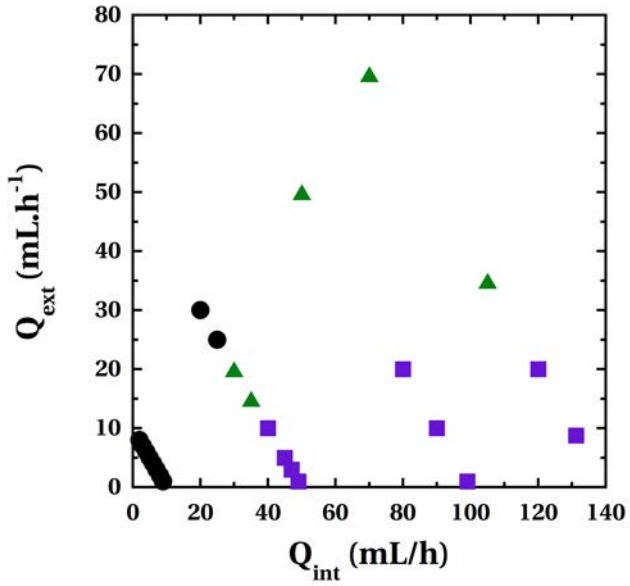


FIGURE B.3 – Diagramme d'état obtenu pour la coextrusion d'une solution de KCl à 75 mM dans le cœur et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ dans la coque. (●) : écoulement stable. Les motifs d'instabilités observés sont les suivants : (▲) motif hélicoïdal convecté ; (■) motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides.

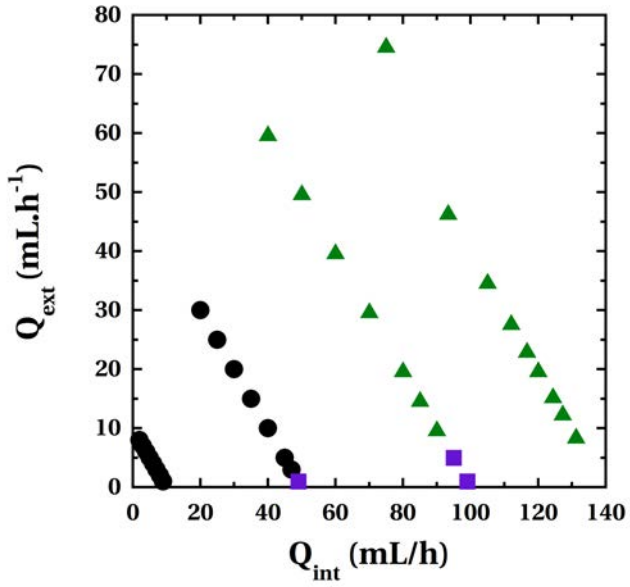


FIGURE B.4 – Diagramme d'état obtenu pour la coextrusion d'un cœur d'eau et d'une solution d'alginate à $1,7\ \%m$ avec 0,5 mM de SDS dans la coque. (●) : écoulement stable. Les motifs d'instabilités observés sont les suivants : (▲) motif hélicoïdal convecté ; (■) motif instable apparaissant dès la mise en contact des fluides.

C Annexe - Liste des symboles

Symbole	Définition	cf. page
γ	tension de surface	
ρ	masse volumique	
g	accélération de la pesanteur	
l_{cap}	longueur capillaire	21
R_{goutte}	rayon des gouttes	
We	nombre de Weber	26
v	vitesse	
Bo	nombre de Bond	27
Re	nombre de Reynolds	27
Re_{int}	nombre de Reynolds calculé à partir de la viscosité du cœur	
Re_{ext}	nombre de Reynolds calculé à partir de la viscosité de la coque	
ν	viscosité dynamique	
t	temps	
$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes de viscosité	
p	pression	
Q	débit volumique	
m	$= \frac{\eta_{ext}}{\eta_{int}}$	
r_q	$= \frac{Q_{int}}{Q_{ext}}$	
r_{int}	rayon du cœur au sein du co-écoulement sous confinement	
$\tilde{r}_{int}$	r_{int} normalisé par le rayon du conduit	
$\dot{\gamma}$	taux de cisaillement	39
$\dot{\gamma}_c$	taux de cisaillement critique	39
η_0	viscosité dynamique à cisaillement nul	39
η_∞	viscosité dynamique à taux de cisaillement infini	39
n et a	exposants sans dimension apparaissant dans le modèle de Carreau-Yasuda	39
k	nombre d'onde	
Sc	nombre de Schmidt	43
Pe	nombre de Peclet	43

Symbole	Définition	cf. page
D	coefficient de diffusion	
U	vitesse	
L	longueur	
De	nombre de Deborah	44
τ	temps caractéristique de relaxation de la solution considérée	
δ	épaisseur de la couche de mélange ou épaisseur de la couche limite	
Wi	nombre de Weissenberg	48
M_w	masse molaire	
c^*	concentration de recouvrement	54
R_g	rayon de giration	
$\mathcal{N}_A$	nombre d'Avogadro	
k_B	nombre de Boltzmann	
T	température ou période ($= \frac{1}{f}$)	
r_H	rayon hydrodynamique	
λ	longueur d'onde	
v_{conv}	vitesse du profil bouchon	79
ν	viscosité cinématique	
R_{jet}	rayon du jet une fois le profil bouchon établi	
r_i	rayon du cœur au sein du jet composé	
$\tilde{r}_i$	r_i normalisé par R_{jet}	
h	épaisseur de la coque au sein du jet composé	
$\tilde{h}$	épaisseur de la coque au sein du jet composé normalisée par R_{jet}	
ξ	gonflement du jet	81
$\dot{\gamma}_m$	taux de cisaillement à la paroi	85
N_1	première différence de contraintes normales	84
$\sigma(x)$	écart-type de la position du centre du jet mesurée au cours du temps à une distance de 20 R_{jet} de l'injecteur (quantification du battement)	89
θ	angle formé entre le jet et la direction de l'injecteur	93
V	volume	
S	surface	
P	pression	
$\mathscr{C}$	courbure	
τ_{cap}	temps capillaire	104
Oh	nombre d'Ohnesorge	104
α	amplitude de la perturbation à la surface du jet	
v_{cap}	vitesse capillaire	106
ω	pulsation	
f	fréquence	
σ_f	taux de croissance spatial associé à la fréquence f	106
V_{pp}	différence de potentiel imposée aux bornes de l'actuateur piézo-électrique	
v_{onde}	vitesse des ondes à la surface du jet	
v_{goutte}	vitesse des gouttes formées par fragmentation du jet	
L_{frag}	longueur de fragmentation du jet	120
Ω_{Im}	taux de croissance temporel	104

Symbole	Définition	cf. page
K	nombre d'onde	
μ	potentiel chimique	
C	concentration en volume ($mol.m^{-3}$)	
Γ	concentration en surface ($mol.m^{-2}$)	
t_b	temps de brisure des filaments liquides séparant deux gouttes au sein du jet	137
F^c	force capillaire exercée par les filaments sur les gouttes au sein du jet	139
F^η	force visqueuse exercée par les filaments sur les gouttes au sein du jet	139
$\sigma[v_{onde}]$	écart-type de la vitesse d'onde	123
R_{cap}	rayon des capsules	
R	taux d'encapsulation (%)	152
r_c	rayon du cœur au sein des capsules	
$\tilde{r}_c$	rayon du cœur au sein des capsules normalisé par R_{cap}	
e	épaisseur de la membrane des capsules	
$\tilde{e}$	épaisseur de la membrane des capsules normalisée par R_{cap}	
R_{coal}	taux de coalescence	160

Bibliographie

[1] Alessandri, K. (2013). *The cellular capsules technology and its applications to investigate model tumor progression and to engineer tissues in vitro.* PhD thesis, Université Paris 5. Thèse de doctorat dirigée par Nassoy, Pierre et Vignjevic, Danijela Physique Paris 5 2013.

[2] Alessandri, K., Sarangi, B. R., Gurchenkov, V. V., Sinha, B., Kiessling, T. R., Fetler, L., Rico, F., Scheuring, S., Lamaze, C., Simon, A., Geraldo, S., Vignjevic, D., Domejean, H., Rolland, L., Funfak, A., Bibette, J., Bremond, N., and Nassoy, P. (2013). Cellular capsules as a tool for multicellular spheroid production and for investigating the mechanics of tumor progression in vitro. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, pages 1309482110–.

[3] Allain, C., Cloitre, M., and Perrot, P. (1997). Experimental investigation and scaling law analysis of die swell in semi-dilute polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 73(1-2) :51–66.

[4] Amarouchene, Y., Bonn, D., Meunier, J., and Kellay, H. (2001). Inhibition of the Finite-Time Singularity during Droplet Fission of a Polymeric Fluid. *Physical Review Letters*, 86(16) :3558–3561.

[5] and D. D. Joseph, Bai, R., Chen, K. P., and Renardy, Y. Y. (1997). CORE-ANNULAR FLOWS. 29 :65–90.

[6] Anderson, P. D., Dooley, J., and Meijer, H. E. H. (2006). Viscoelastic effects in multilayer polymer extrusion. *APPLIED RHEOLOGY*, 16(4) :198–205.

[7] Anna, S. L., Bontoux, N., and Stone, H. a. (2003). Formation of dispersions using flow focusing microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3) :364.

[8] Arshady, R. (1989). Preparation of microspheres and microcapsules by interfacial polycondensation techniques. *Journal of microencapsulation*, 6(1) :13–28.

[9] Arshady, R. (1990). Microspheres and microcapsules, a survey of manufacturing techniques Part II : Coacervation. *Polymer Engineering and Science*, 30(15) :905–914.

[10] Bai, R., Chen, K., and Joseph, D. D. (1992). Lubricated pipelining : stability of core-annular flow. Part 5. Experiments and comparison with theory. *Journal of Fluid Mechanics*, 240(-1) :97.

[11] Baraban, L., Bertholle, F., Salverda, M. L. M., Bremond, N., Panizza, P., Baudry, J., de Visser, J. A. G. M., and Bibette, J. (2011). Millifluidic droplet analyser for microbiology. *Lab on a chip*, 11(23) :4057–62.

[12] Barhoum, S., Booth, V., and Yethiraj, A. (2013). Diffusion NMR study of complex formation in membrane-associated peptides. *European biophysics journal : EBJ*, 42(5) :405–14.

[13] Berkland, C., Pollauf, E., Varde, N., Pack, D. W., and Kim, K. K. (2007). Monodisperse liquid-filled biodegradable microcapsules. *PHARMACEUTICAL RESEARCH*, 24(5) :1007–1013.

[14] Bird, R., Armstrong, R. C., and Hassager, O. (1987). *Dynamics of polymeric liquids, Volume 1, Fluid Mechanics*. Wiley & Sons.

[15] Bocanegra, R., Sampedro, J. L., Ganan-Calvo, A. M., and Marquez, M. (2005). Monodisperse structured multi-vesicle microencapsulation using flow-focusing and controlled disturbance. *Journal Of Microencapsulation*, 22(7) :745–759.

[16] Bonhomme, O. (2011). *Étude de la formation de fibres en microfluidique : compétition entre mise en forme et gélification de fluides complexes sous écoulement*. PhD thesis, Université de Bordeaux-I.

[17] Bonhomme, O., Morozov, A., Leng, J., and Colin, A. (2011). Elastic instability in stratified core annular flow. *Physical Review E*, 83(6).

[18] Bousfield, D., Keunings, R., Marrucci, G., and Denn, M. (1986). Nonlinear analysis of the surface tension driven breakup of viscoelastic filaments. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 21(1) :79–97.

[19] Brandenberger, H., Nüssli, D., Piëch, V., and Widmer, F. (1999). Monodisperse particle production : A method to prevent drop coalescence using electrostatic forces. *Journal of Electrostatics*, 45(3) :227–238.

[20] Breguet, V., Gugerli, R., Pernetti, M., von Stockar, U., and Marison, I. W. (2005). Formation of microcapsules from polyelectrolyte and covalent interactions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21(21) :9764–72.

[21] Bremond, N. and Bibette, J. (2012). Exploring emulsion science with microfluidics. *Soft Matter*, 8(41) :10549.

[22] Bremond, N., Santanach-Carreras, E., Chu, L.-Y., and Bibette, J. (2010). Formation of liquid-core capsules having a thin hydrogel membrane : liquid pearls. *Soft Matter*, 6(11) :2484.

[23] Brouzes, E., Medkova, M., Savenelli, N., Marran, D., Twardowski, M., Hutchison, J. B., Rothberg, J. M., Link, D. R., Perrimon, N., and Samuels, M. L. (2009). Droplet microfluidic technology for single-cell high-throughput screening. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(34) :14195–200.

[24] Cabane, B. and Hénon, S. (2007). *Liquides, solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin.

[25] Cao, Q., Ventresca, A. L., Sreenivas, K. R., and Prasad, A. K. (2003). Instability due to Viscosity Stratification Downstream of a Centerline Injector. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(5) :913–922.

[26] Chandrasekhar (1961). *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Clarendon.

[27] Chang, H., Seong, G., Yoo, I., Park, J., and Seo, J. (1996). Microencapsulation of recombinant Saccharomyces cerevisiae cells with invertase activity in liquid-core alginate capsules. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING*, 51(2) :157–162.

[28] Charles, M. E., Govier, G. W., and Hodgson, G. W. (1961). The horizontal pipeline flow of equal density oil-water mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 39(1) :27–36.

[29] Charru, F. (2007). *Instabilités hydrodynamiques*. CNRS Éditions, EDP Sciences.

[30] Charru, F. and Hinch, E. J. (2000). "Phase diagram" of interfacial instabilities in a two-layer Couette flow and mechanism of the long-wave instability. *Journal of Fluid Mechanics*, 414 :195–223.

[31] Chauhan, a., Maldarelli, C., Papageorgiou, D. T., and Rumschitzki, D. S. (2000). Temporal instability of compound threads and jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 420 :1–25.

[32] Chauhan, A., Maldarelli, C., Rumschitzki, D. S., and Papageorgiou, D. T. (1996). Temporal and spatial instability of an inviscid compound jet. *Rheologica Acta*, 35(6) :567–583.

[33] Chen, K. (1991). Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40(2) :155–175.

[34] Chen, K. and Joseph, D. D. (1992). Elastic short wave instability in extrusion flows of viscoelastic liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 42(1-2) :189–211.

[35] Cheng, N.-S. (2008). Formula for the Viscosity of a Glycerol-Water Mixture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9) :3285–3288.

[36] Cheung Shum, H., Varnell, J., and Weitz, D. A. (2012). Microfluidic fabrication of water-in-water (w/w) jets and emulsions. *Biomicrofluidics*, 6(1) :012808.

[37] Christanti, Y. and Walker, L. M. (2002). Effect of fluid relaxation time of dilute polymer solutions on jet breakup due to a forced disturbance. *Journal of Rheology*, 46(3) :733.

[38] Clanet, C., Béguin, C., Richard, D., and Quéré, D. (2004). Maximal deformation of an impacting drop. *Journal of Fluid Mechanics*, 517 :199–208.

[39] Clanet, C. and Lasheras, J. C. (1999). Transition from dripping to jetting. *Journal of Fluid Mechanics*, 383 :307–326.

[40] Clasen, C., Bico, J., Entov, V. M., and McKinley, G. H. (2009). "Gobbling drops" : the jetting-dripping transition in flows of polymer solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, 636 :5.

[41] Cloitre, M., Hall, T., Mata, C., and Joseph, D. (1998). Delayed-die swell and sedimentation of elongated particles in wormlike micellar solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 79(2-3) :157–171.

[42] Cramer, C., Fischer, P., and Windhab, E. J. (2004). Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chemical Engineering Science*, 59(15) :3045–3058.

[43] Craster, R. V., Matar, O. K., and Papageorgiou, D. T. (2005). On compound liquid threads with large viscosity contrasts. *Journal of Fluid Mechanics*, 533 :95–124.

[44] Craster, R. V., Matar, O. K., and Papageorgiou, D. T. (2009). Breakup of surfactant-laden jets above the critical micelle concentration. *Journal of Fluid Mechanics*, 629 :195.

[45] Cukierman, E., Pankov, R., Stevens, D., and Yamada, K. (2001). Taking cell-matrix adhesions to the third dimension. *SCIENCE*, 294(5547) :1708–1712.

[46] Dechelette, A., Campanella, O., Corvalan, C., and Sojka, P. (2011). An experimental investigation on the breakup of surfactant-laden non-Newtonian jets. *Chemical Engineering Science*, 66(24) :6367–6374.

[47] D'Olce, M. (2008). *Instabilité de cisaillement dans l'écoulement concentrique de deux fluides miscibles*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

[48] D'Olce, M., Martin, J., Rakotomalala, N., Salin, D., and Talon, L. (2008). Pearl and mushroom instability patterns in two miscible fluids' core annular flows. *PHYSICS OF FLUIDS*, 20(2).

[49] D'Olce, M., Martin, J., Rakotomalala, N., Salin, D., and Talon, L. (2009). Convective/absolute instability in miscible core-annular flow. Part 1 : Experiments. *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, 618 :305–322.

[50] Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. A., and Möhwald, H. (1998). tion are fabricated by stepwise adsorption of oppositely charged polyelectrolytes onto melamin resin templates which are subsequently solubilized . P olyelectrolyte shells with controlled thickness and composi- T he confocal micrograph of a shell that is 8 m m in diameter and made up of nine layers demonstrates both the integrity and de-. (16) :2201–2205.

[51] Draget, K., Smidsrø d, O., and Skjå k Bræ k, G. (2005). Alginates from algae. *Biopolymers Online*, pages 1–30.

[52] Dravid, V., Songsermpong, S., Xue, Z., Corvalan, C. M., and Sojka, P. E. (2006). Two-dimensional modeling of the effects of insoluble surfactant on the breakup of a liquid filament. *Chemical Engineering Science*, 61(11) :3577–3585.

[53] Dressler, J. L. (1998). High-order azimuthal instabilities on a cylindrical liquid jet driven by temporal and spatial perturbations. *Physics of Fluids*, 10(9) :2212–2227.

[54] Duez, C., Ybert, C., Clanet, C., and Bocquet, L. (2010). Wetting Controls Separation of Inertial Flows from Solid Surfaces. *Physical Review Letters*, 104(8) :084503.

[55] Eastoe, J. and Dalton, J. (2000). Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2-3) :103–144.

[56] Eggers, J. and Villermaux, E. (2008). Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, 71(3) :036601.

[57] Ern, P., Charru, F., and Luchini, P. (2003). Stability analysis of a shear flow with strongly stratified viscosity. *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, 496 :295–312.

[58] Ganan-Calvo, A., Davila, J., and Barrero, A. (1997). Current and droplet size in the electrospraying of liquids. Scaling laws. *JOURNAL OF AEROSOL SCIENCE*, 28(2) :249–275.

[59] Gavis, J. (1964). Contribution of Surface Tension to Expansion and Contraction of Capillary Jets. *Physics of Fluids*, 7(7) :1097.

[60] Ghosh, S., Mandal, T., Das, G., and Das, P. (2009). Review of oil water core annular flow. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(8) :1957–1965.

[61] Goedde, E. F. and Yuen, M. C. (1970). Experiments on liquid jet instability. *Journal of Fluid Mechanics*, 40(03) :495–511.

[62] González, H. and García, F. J. (2009). The measurement of growth rates in capillary jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 619 :179.

[63] Goren, S. L. and Wronski, S. (2006). The shape of low-speed capillary jets of Newtonian liquids. *Journal of Fluid Mechanics*, 25(01) :185.

[64] Govindarajan, R. and Sahu, K. C. (2014). Instabilities in Viscosity-Stratified Flow.

[65] Gurkov, T. D., Dimitrova, D. T., Marinova, K. G., Bilke-Crause, C., Gerber, C., and Ivanov, I. B. (2005). Ionic surfactants on fluid interfaces : determination of the adsorption ; role of the salt and the type of the hydrophobic phase. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 261(1-3) :29–38.

[66] Guterres, S. S., Alves, M. P., and Pohlmann, A. R. (2007). Polymeric Nanoparticles, Nanospheres and Nanocapsules, for Cutaneous Applications. *Drug Target Insights*, 2007(2) :147–157.

[67] Guyon, E., Hulin, J.-P., and Petit, L. (2001). *Hydrodynamique physique*. CNRS Éditions, EDP Sciences.

[68] Harkins, W. D. and Brown, F. E. (1919). The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops : the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *Journal of the American Chemical Society*, 41(4) :499–524.

[69] Harmon, D. B. (1955). Drop sizes from low speed jets. *Journal of the Franklin Institute*, 259(6) :519–522.

[70] Heinzen, C., Marison, I., Berger, A., and Stockar, U. V. (2002). Use of vibration technology for jet break-up for encapsulation of cells , microbes and liquids in monodisperse microcapsules. *Ladbauforschung Völkenrode*, 2 :19–25.

[71] Hennequin, Y., Pannacci, N., de Torres, C. P., Tetradis-Meris, G., Chapuliot, S., Bouchaud, E., and Tabeling, P. (2009). Synthesizing microcapsules with controlled geometrical and mechanical properties with microfluidic double emulsion technology. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25(14) :7857–61.

[72] Herrada, M. a., Montanero, J. M., Ferrera, C., and Gañán Calvo, a. M. (2010). Analysis of the dripping-jetting transition in compound capillary jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 649 :523.

[73] Hertz, C. H. and Hermanrud, B. (1983). A liquid compound jet. *Journal of Fluid Mechanics*, 131(-1) :271.

[74] Hickox, C. E. (1971). Instability due to Viscosity and Density Stratification in Axisymmetric Pipe Flow. *Physics of Fluids*, 14(2) :251.

[75] Hinch, E., Harris, O., and Rallison, J. (1992). The instability mechanism for two elastic liquids being co-extruded. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(2-3) :311–324.

[76] Hinch, E. J. (1984). A note on the mechanism of the instability at the interface between two shearing fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 144(-1) :463–465.

[77] Hong, J., Edel, J. B., and DeMello, A. J. (2009). Micro- and nanofluidic systems for high-throughput biological screening. *Drug discovery today*, 14(3-4) :134–46.

[78] Hooper, A. P. and Boyd, W. G. C. (1983). Shear-flow instability at the interface between two viscous fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 128(-1) :507–528.

[79] Johnston, A. P., Cortez, C., Angelatos, A. S., and Caruso, F. (2006). Layer-by-layer engineered capsules and their applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4) :203–209.

[80] Joseph, D. and Renardy, Y. (1992). *Fundamentals of Two-Fluids Dynamics. Part II : Lubricated Transport, Drops and Miscible Liquids.* Springer-Verlag, New-York.

[81] Joseph, D. D., Matta, J. E., and Chen, K. P. (1987). Delayed die swell. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 24(1) :31–65.

[82] Joseph, D. D., Renardy, M., and Renardy, Y. (1984). Instability of the flow of two immiscible liquids with different viscosities in a pipe. *Journal of Fluid Mechanics*, 141 :309.

[83] Kalaaji, A., Lopez, B., Attané, P., and Soucemarianadin, A. (2003). Breakup length of forced liquid jets. *Physics of Fluids*, 15(9) :2469–2479.

[84] Kawakatsu, T., Kikuchi, Y., and Nakajima, M. (1997). Regular-sized cell creation in microchannel emulsification by visual microprocessing method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(3) :317–321.

[85] Keller, J. B., Rubinow, S. I., and Tu, Y. O. (1973). Spatial instability of a jet. *Physics of Fluids*, 16(12) :2052.

[86] Kendall, J. M. (1986). Experiments on annular liquid jet instability and on the formation of liquid shells. *Physics of Fluids*, 29(7) :2086.

[87] Khudhair, A. M. and Farid, M. M. (2004). A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials. *Energy Conversion and Management*, 45(2) :263–275.

[88] Kim, W. and Kim, S. S. (2010). Multishell Encapsulation Using a Triple Coaxial Electrospray System. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 82(11) :4644–4647.

[89] Kistler, S. F. and Scriven, L. E. (1994). The teapot effect : sheet-forming flows with deflection, wetting and hysteresis. *Journal of Fluid Mechanics*, 263 :19–62.

[90] Koch, S., Schwinger, C., Kressler, J., Heinzen, C., and Rainov, N. G. (2003). Alginate encapsulation of genetically engineered mammalian cells : comparison of production devices, methods and microcapsule characteristics. *JOURNAL OF MICROENCAPSULATION*, 20(3) :303–316.

[91] Köster, S., Angilè, F. E., Duan, H., Agresti, J. J., Wintner, A., Schmitz, C., Rowat, A. C., Merten, C. A., Pisignano, D., Griffiths, A. D., and Weitz, D. A. (2008). Drop-based microfluidic devices for encapsulation of single cells. *Lab on a chip*, 8(7) :1110–5.

[92] Leal-Calderon, F., Schmitt, V., and Bibette, J. (2007). *Emulsion Science – Basic Principles.* Springer.

[93] LEDERBERG, J. (1954). A SIMPLE METHOD FOR ISOLATING INDIVIDUAL MICROBES. *JOURNAL OF BACTERIOLOGY*, 68(2) :258–259.

[94] Lee, M.-Y., Kumar, R. A., Sukumaran, S. M., Hogg, M. G., Clark, D. S., and Dordick, J. S. (2008). Three-dimensional cellular microarray for high-throughput toxicology assays. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(1) :59–63.

[95] Legrand, P., Benoit, J.-P., Briançon, S., Fattal, E., Fessi, H., and Passirani, C. (2007). Sphéroïdes et formes vectorisées. In Maloine, editor, *Pharmacie Galénique : Formulation et Technologie pharmaceutique*, pages 221–250. Maloine.

[96] Li, J. and Fontelos, M. A. (2003). Drop dynamics on the beads-on-string structure for viscoelastic jets : A numerical study. *Physics of Fluids*, 15(4) :922.

[97] Lide, D. R. (2002). *Handbook of Chemistry and Physics,* 83rd *Edition.* CRC.

[98] Liu, K., Deng, Y., Zhang, N., Li, S., Ding, H., Guo, F., Liu, W., Guo, S., and Zhao, X.-Z. (2012). Generation of disk-like hydrogel beads for cell encapsulation and manipulation using a droplet-based microfluidic device. *Microfluidics and Nanofluidics*, 13(5) :761–767.

[99] Locatelli-Champagne, C. (2011). *Encapsulation de molécules hydrophobes par des polyélectrolytes amphiphiles : relation structure-propriétés.* PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

[100] Lorenceau, E., Utada, A. S., Link, D. R., Cristobal, G., Joanicot, M., and Weitz, D. A. (2005). Generation of polymerosomes from double-emulsions. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21(20) :9183–6.

[101] Loscertales, I. G., Barrero, A., Guerrero, I., Cortijo, R., Marquez, M., and Gañán Calvo, A. M. (2002). Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets. *Science (New York, N.Y.)*, 295(5560) :1695–8.

[102] Loxley, A. and Vincent, B. (1998). Preparation of poly(methylmethacrylate) microcapsules with liquid cores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1) :49 – 62.

[103] Macosko, C. W. (1994). *RHEOLOGY Principles, Measurements, and Applications.* Wiley-VCH.

[104] Martínez-Palou, R., Mosqueira, M. d. L., Zapata-Rendón, B., Mar-Juárez, E., Bernal-Huicochea, C., de la Cruz Clavel-López, J., and Aburto, J. (2011). Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline : A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75(3-4) :274–282.

[105] Middleman, S. and Gavis, J. (1961a). Expansion and Contraction of Capillary Jets of Newtonian Liquids. *Physics of Fluids*, 4(3) :355.

[106] Middleman, S. and Gavis, J. (1961b). Expansion and Contraction of Capillary Jets of Viscoelastic Liquids. *Physics of Fluids*, 4(8) :963.

[107] Mohsin, M., Uddin, J., Decent, S. P., and Simmons, M. J. H. (2012). Break-up and droplet formation in shear thinning compound liquid jets. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 77(1) :97–108.

[108] Mondal, S. (2008). Phase change materials for smart textiles : An overview. *Applied Thermal Engineering*, 28(11-12) :1536–1550.

[109] Morimoto, Y., Tan, W.-H., Tsuda, Y., and Takeuchi, S. (2009). Monodisperse semi-permeable microcapsules for continuous observation of cells. *LAB ON A CHIP*, 9(15) :2217–2223.

[110] Morris, B. A. (2013). Troubleshooting coextrusion film problems by considering process-property relationships. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 29(2) :189–203.

[111] Nihant, N., Grandfils, C., Jérôme, R., and Teyssié, P. (1995). Microencapsulation by coacervation of poly(lactide-co-glycolide) IV. Effect of the processing parameters on coacervation and encapsulation. *Journal of Controlled Release*, 35(2-3) :117–125.

[112] Nino, R. and Patino, J. (1998). Surface tension of bovine serum albumin and tween 20 at the air-aqueous interface. *JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY*, 75(10) :1241–1248.

[113] NOSSAL, G. and LEDERBERG, J. (1958). ANTIBODY PRODUCTION BY SINGLE CELLS. *NATURE*, 181(4620) :1419–1420.

[114] Onder, E., Sarier, N., and Cimen, E. (2008). Encapsulation of phase change materials by complex coacervation to improve thermal performances of woven fabrics. *Thermochimica Acta*, 467(1-2) :63–72.

[115] Oswald, P. (2005). *Rhéophysique, Ou comment coule la matière*. Belin.

[116] Pamies, R., Schmidt, R. R., Martínez, M. d. C. L., and de la Torre, J. G. (2010). The influence of mono and divalent cations on dilute and non-dilute aqueous solutions of sodium alginates. *Carbohydrate Polymers*, 80(1) :248–253.

[117] Pannacci, N., Bruus, H., Bartolo, D., Etchart, I., Lockhart, T., Hennequin, Y., Willaime, H., and Tabeling, P. (2008). Equilibrium and Nonequilibrium States in Microfluidic Double Emulsions. *Physical Review Letters*, 101(16) :164502.

[118] Park, J. K. and Chang, H. N. (2000). Microencapsulation of microbial cells. *BIOTECHNOLOGY ADVANCES*, 18(4) :303–319.

[119] Plateau, J. A. F. (1873). Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. *Gauthier-Villard, Paris*.

[120] Poncelet, D. (2001). Production of alginate beads by emulsification/internal gelation. *BIOARTIFICIAL ORGANS III : TISSUE SOURCING, IMMUNOISOLATION, AND CLINICAL TRIALS*, 944 :74–82.

[121] Rayleigh, L. (1878). On the instability of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 10 :4–13.

[122] Rayleigh, L. (1879). On the capillary phenomena oj jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29 :71–79.

[123] Rayleigh, L. (1892). On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary forces. *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 34 :145–154.

[124] Rayleigh, L. (1899). Investigations in capillarity : the size of drops. – The liberation of gas from supersaturated solutions. – Colliding jets. – The tension of contaminated water-surfaces. – A curious observation. *Phil. Mag.*, 48 :321–337.

[125] Rodríguez-Rivero, C., Del Valle, E. M. M., and Galán, M. A. (2011). Development of a new technique to generate microcapsules from the breakup of non-Newtonian highly viscous fluid jets. *AIChE Journal*, 57(12) :3436–3447.

[126] Rolland, L. (2013). *Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie.

[127] Rubinstein, M. and Colby, R. H. (2003). *Polymer Physics*. Oxford University Press.

[128] Sagalowicz, L. and Leser, M. E. (2010). Delivery systems for liquid food products. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15(1-2) :61–72.

[129] Savart, F. (1833). Mémoires sur la constitution des veines liquides, lancées par des orifices circulaires en mince paroi. *Annal. Chim.*, 53 :337–386.

[130] Sefton, M. V., Dawson, R. M., Broughton, R. L., Blysniuk, J., and Sugamori, M. E. (1987). Microencapsulation of mammalian cells in a water-insoluble polyacrylate by coextrustion and interfacial precipitation. *Biotechnology and Bioengineering*, 29(9) :1135–1143.

[131] Seifert, D. and Phillips, J. (1997). Production of Small, Monodispersed Alginate Beads for Cell Immobilization. *Biotechnology Progress*, 13(5) :562–568.

[132] Selvam, B., Merk, S., Govindarajan, R., and Meiburg, E. (2007). Stability of miscible core-annular flows with viscosity stratification. *Journal of Fluid Mechanics*, 592(-1) :23–49.

[133] Selvam, B., Talon, L., Lesshafft, L., and Meiburg, E. (2009). Convective/absolute instability in miscible core-annular flow. Part 2. Numerical simulations and nonlinear global modes. *JOURNAL OF FLUID MECHANICS*, 618 :323–348.

[134] Serp, D., Cantana, E., Heinzen, C., von Stockar, U., and Marison, I. W. (2000). Characterization of an encapsulation device for the production of monodisperse alginate beads for cell immobilization. *BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING*, 70(1) :41–53.

[135] Shkadov, V. and Sisoev, G. (1996). Instability of a two-layer capillary jet. *International Journal of Multiphase Flow*, 22(2) :363–377.

[136] Smidsrød, O. (1970). Solution properties of alginate. *Carbohydrate Research*, 13(3) :359–372.

[137] Suryo, R., Doshi, P., and Basaran, O. A. (2006). Nonlinear dynamics and breakup of compound jets. *Physics of Fluids*, 18(8) :082107.

[138] Sutherland, R. (1988). CELL AND ENVIRONMENT INTERACTIONS IN TUMOR MICROREGIONS - THE MULTICELL SPHEROID MODEL. *SCIENCE*, 240(4849) :177–184.

[139] Tanner, R. I. (1970). A theory of die-swell. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 8(12) :2067–2078.

[140] Tate, T. (1864). On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. *Phil. Mag.*, 27 :176–180.

[141] Thorsen, T., Roberts, R. W., Arnold, F. H., and Quake, S. R. (2001). Dynamic Pattern Formation in a Vesicle-Generating Microfluidic Device. *Physical Review Letters*, 86(18) :4163–4166.

[142] Timmermans, M.-L. E. and Lister, J. R. (2002). The effect of surfactant on the stability of a liquid thread. *Journal of Fluid Mechanics*, 459 :289–306.

[143] Torchilin, V. P. (2005). Recent advances with liposomes as pharmaceutical carriers. *Nature reviews. Drug discovery*, 4(2) :145–60.

[144] Uludag, H., De Vos, P., and Tresco, P. A. (2000). Technology of mammalian cell encapsulation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 42(1-2) :29–64.

[145] Utada, A., Fernandez-Nieves, A., Stone, H., and Weitz, D. (2007). Dripping to Jetting Transitions in Coflowing Liquid Streams. *Physical Review Letters*, 99(9) :094502.

[146] Utada, A. S., Lorenceau, E., Link, D. R., Kaplan, P. D., Stone, H. A., and Weitz, D. A. (2005). Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science (New York, N.Y.)*, 308(5721) :537–41.

[147] Vadamme, T. F., Poncelet, D., and Subra-Paternault, P. (2007). *Microencapsulation - Des sciences aux technologies.* TEC & DOC.

[148] Valette, R. (2014). Coextrusion des polymères : instabilités d'interface. *Techniques de l'ingénieur Plasturgie : procédés d'extrusion*, base documentaire : TIB150DUO.(ref. article : am3661).

[149] Valette, R., Laure, P., Demay, Y., and Agassant, J.-F. (2004). Convective linear stability analysis of two-layer coextrusion flow for molten polymers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 121(1) :41–53.

[150] Valette, R., Laure, P., Demay, Y., and Fortin, A. (2001). Convective instabilities in the coextrusion process. *INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING*, 16(2) :192–197.

[151] Valette, R Laure, R Demay, Y Agassant, J. (2003). Investigation of the interfacial instabilities in the coextrusion flow of PE and PS. *INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING*, 18(2) :171–178.

[152] Valette, R Laure, R Demay, Y Agassant, J. (2004). Experimental investigation of the development of interfacial instabilities in two layer coextrusion dies. *INTERNATIONAL POLYMER PROCESSING*, 19(2) :118–128.

[153] Walser, M., Leibundgut, R. M., Pellaux, R., Panke, S., and Held, M. (2008). Isolation of monoclonal microcarriers colonized by fluorescent E. coli. *Cytometry. Part A : the journal of the International Society for Analytical Cytology*, 73(9) :788–98.

[154] Wang, T., Lacik, I., Brissova, M., Anilkumar, A., Prokop, A., Hunkeler, D., Green, R., Shahrokhi, K., and Powers, A. (1997). An encapsulation system for the immunoisolation of pancreatic islets. *NATURE BIOTECHNOLOGY*, 15(4) :358–362.

[155] Wetsel, G. C. (1980). Capillary oscillations on liquid jets. *Journal of Applied Physics*, 51(7) :3586.

[156] Whelehan, M. (2010). *Liquid-core microcapsules : A mechanism for the recovery and purification of selected molecules in different environments.* PhD thesis, Dublin City University.

[157] Whelehan, M. and Marison, I. W. (2011). Microencapsulation using vibrating technology. *Journal of microencapsulation*, 28(8) :669–88.

[158] White, M. (1998). The chemistry behind carbonless copy paper. *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION*, 75(9) :1119–1120.

[159] Wyatt, N. B., Gunther, C. M., and Liberatore, M. W. (2011). Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. *Polymer*, 52(11) :2437–2444.

[160] Xue, Z., Corvalan, C. M., Dravid, V., and Sojka, P. E. (2008). Breakup of shear-thinning liquid jets with surfactants. *Chemical Engineering Science*, 63(7) :1842–1849.

[161] Yih, C.-S. (1967). Instability due to viscosity stratification. *Journal of Fluid Mechanics*, 27(02) :337–352.

[162] Yildirim, O. E., Xu, Q., and Basaran, O. A. (2005). Analysis of the drop weight method. *Physics of Fluids*, 17(6) :062107.

[163] Zhang, H. and Annunziata, O. (2008). Effect of macromolecular polydispersity on diffusion coefficients measured by Rayleigh interferometry. *The journal of physical chemistry. B*, 112(12) :3633–43.

[164] Zhang, H., Tumarkin, E., Peerani, R., Nie, Z., Sullan, R. M. A., Walker, G. C., and Kumacheva, E. (2006). Microfluidic production of biopolymer microcapsules with controlled morphology. *Journal of the American Chemical Society*, 128(37) :12205–10.

[165] Zhang, J., Li, X., Zhang, D., and Xiu, Z. (2007). Theoretical and experimental investigations on the size of alginate microspheres prepared by dropping and spraying. *Journal of Microencapsulation*, 24(4) :303–322.

Formation de capsules d'hydrogel à cœur aqueux
par fragmentation d'un jet composé de fluides complexes

Cette thèse a pour objectif de comprendre les mécanismes physiques régissant la formation de capsules submillimétriques à cœur aqueux possédant une membrane fine d'hydrogel et ainsi de mieux maitriser ce procédé. Des bigouttes sont d'abord formées dans l'air par fragmentation d'un jet cylindrique composé d'un cœur aqueux enveloppé par une solution d'alginate. La coque est ensuite gélifiée après immersion dans une solution de calcium. L'étude du co-écoulement au sein de l'injecteur a montré l'existence d'une instabilité élastique qui est amplifiée en présence de cations, du fait du caractère polyélectrolyte de l'alginate. Nous avons montré que cette instabilité était à l'origine d'un battement du jet composé en sortie d'extrusion. En provoquant un décentrage du cœur, l'instabilité induit une relaxation asymétrique du profil de vitesse, ce qui crée un couple qui courbe le jet. Nous avons mis en évidence cet effet en produisant des jets courbés à partir d'une pointe biseautée. La fragmentation du jet est ensuite contrôlée par une perturbation harmonique des débits d'injection. Nous observons une décroissance de la vitesse d'onde à la surface du jet pilotée par la tension de surface. La viscosité élevée des solutions d'alginate entraine une amplification de fluctuations de cette vitesse donnant lieu à des coalescences au sein du jet. L'ajout de tensioactifs peut exacerber cet effet en induisant une tension de surface dynamique à la surface du jet. Finalement, nous parvenons à produire des capsules submillimétriques de taille contrôlée, monodisperses, possédant une membrane fine, avec un taux d'encapsulation supérieur à 99%. Ces capsules trouvent des applications dans le domaine des biotechnologies comme nouvel outil pour la culture cellulaire.

Mots clefs : Capsules - Encapsulation - Jet - Fragmentation - Instabilité - Tensioactifs - Teapot effect - Hydrogel - Alginate

Formation of hydrogel aqueous-core capsules
via the fragmentation of a compound complex fluid jet

The purpose of this work is to understand physical mechanisms that control the formation of aqueous-core submillimetric capsules with a thin hydrogel membrane. This comprehension will allow a better control of the process. Compound drops are first formed in the air by the break-up of a cylindrical jet composed of an aqueous core surrounded by an alginate solution. The shell is then solidified after immersion in a gelling calcium solution. The study of the co-flow inside the injector showed the existence of an elastic instability which is amplified in the presence of cations, due to the polyelectrolyte property of alginate. We showed that this instability causes the flapping of the compound jet out of the injector. The instability induces a displacement of the core fluid position which leads to an asymmetric velocity relaxation that creates a torque and finally bends the jet. We produced curved jets with a beveled capillary to demonstrate this effect. The jet break-up is controlled by a harmonic perturbation of the injection flow rates. We measured a decrease of the wave speed on the jet surface which is controlled by the surface tension. The alginate solution high viscosity causes an amplification of speed fluctuations that induces coalescence inside the jet. This amplification is enhanced by the addition of surfactants which create a dynamic surface tension at the jet interface. Finally, we managed to produce submillimetric and monodisperse capsules with a thin membrane, an encapsulation yield above 99% and a size that we can tune. These capsules can be used in biotechnology applications as a new tool for cell culture.

Key words : Capsules - Encapsulation - Jet - Break-up - Instability - Surfactants - Teapot effect - Hydrogel - Alginate