

AIX-MARSEILLE UNIVERSITÉ

ECOLE DOCTORALE 353

Institut de Recherche sur les Phénomènes Hors Équilibre
IRPHÉ (UMR7342) & Institut de Chimie Radicalaire ICR
(UMR7273)

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : SCIENCES POUR L'INGENIEUR : MECANIQUE,
PHYSIQUE, MICRO ET NANOELECTRONIQUE
Spécialité : Mécanique et Physique des Fluides

Guillaume MARTROU

Dynamique d'interfaces chargées et application aux matériaux fibreux

Soutenue le 22/09/2017 devant le jury composé de :

Hugues BODIGUEL	Professeur à ENSE ³ , Grenoble	Rapporteur
Benjamin NOTTELET	Maître de Conférences, IBMM, Montpellier	Rapporteur
Frédéric BOSSARD	Professeur des Universités, LRP, Grenoble	Examineur
Annie VIALLAT	Directrice de Recherche CNRS, CiNaM, Marseille	Examineur
Thomas TRIMAILLE	Maître de Conférences, ICR, Marseille	Co-directeur de thèse
Marc LEONETTI	Chargé de Recherche, CNRS, IRPHÉ, Marseille	Co-directeur de thèse

Numéro national de thèse/suffixe local : 2017AIXM0296/015ED353

En pays cannibale, le cannibalisme est moral.

Samuel Butler

*C'est pour ne point passer au-delà d'une Physique sensible & appuyée sur des faits, que j'écarte
soigneusement toutes les questions métaphysiques.*

Abbé Nollet - *Leçons de physique - Tome 1*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à te remercier, Marc, pour ta bonne humeur, ton encadrement et l'autonomie que tu as su me laisser tout au long de la thèse. Sans oublier les centaines d'heures de discussions scientifiques que nous avons eues.

Merci aussi Thomas de m'avoir co-encadré, et surtout merci pour ta disponibilité et la clarté de tes explications.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury : Hugues Bodiguel, Benjamin Nottelet, Frédéric Bossard et Annie Viallat.

Merci Julien de m'avoir souvent aidé sur le plan expérimental. Et Clément pour toutes nos discussions, dans le bureau ou en salle de manip, toujours très intéressantes.

Merci les doctorants et stagiaires de l'IRPHÉ et de l'IUSTI sans qui ces quatre années auraient été bien plus dures à supporter et en particulier Jonathan de m'avoir intégré au labo et pas lâché jusqu'à la fin de ta thèse, Maximilien de m'avoir supporté dans le bureau et permis de me changer les idées quand la thèse n'avancait pas, Fiona de m'avoir poussé à me bouger en dehors la thèse, Adam de m'avoir fait rencontrer autant de gens et pour toutes les soirées mémorables, Baptiste entre autre pour ton aide précieuse en Python et LaTeX, Aloïs pour tes conseils pendant la thèse et la rédaction, Alex pour ta bonne humeur permanente et sans oublier Will, Giulio, Basile, JB, Gaëtan, Amélie, Émilie et bien d'autres.

Merci au resto U et à la cafetière à piston, sources de nombreuses discussions plus ou moins philosophiques et scientifiques.

Merci à Mestre Camaleão et tous les élèves de Filhos de Angola Marseille pour ces 4 années de jogo et de vadiação.

Merci Francesca, on n'était jamais très loin quoi qu'on fasse à Marseille.

Merci Chloé pour toutes les discussions, en particulier politiques, qui m'ont permis de voir les choses avec des yeux nouveaux.

Merci Élodie, ma directrice artistique, pour tes conseils et ton écoute.

Merci à toute ma famille sans qui je n'en serais pas où je suis actuellement. Merci pour leur soutien inconditionnel.

Et bien sûr, merci Elisa, oreille toujours attentive et plus que réconfortante. Merci pour ton soutien pendant mes chutes de moral durant ma phase de rédaction.

Table des matières

Remerciements	V
Glossaires	V
Introduction	1
I Cloche Fluide Électrostatique	7
1 Quelques phénomènes liés à la stabilité des interfaces sous champ électrique	9
1.1 Interfaces fluides stabilisées par l'application d'un champ électrique	9
1.2 Transition vers un état stationnaire (forme constante)	12
1.3 Interfaces fluides déstabilisées par l'application d'un champ électrique : struc- tures spatiotemporelles	15
1.4 Un phénomène inattendu	17
2 Déstabilisation de l'interface et stabilisation de la cloche : Approche théorique	23
2.1 Déstabilisation de l'interface : Étude de stabilité linéaire	24
2.2 Stabilisation de la cloche : Étude énergétique	28
3 Dispositif expérimental	31
3.1 Perturbations et contaminations externes possibles du système	31
3.2 Un dispositif en circuit fermé contrôlé	33
3.3 Pour plus de précision, un contrôle par LabVIEW	35
3.3.1 Causes de l'automatisation	35
3.3.2 Les différents VIs utilisés	37
4 Développement de l'instabilité amenant à la formation de la cloche	39
4.1 Déplacement de l'interface	39
4.2 Orientation de la gravité	42
4.3 Signe de la tension appliquée	43
4.4 Influence du couple de fluides utilisé	43
4.5 La conductivité du fluide	45
4.6 Diamètre du tube métallique	46
4.7 À propos du débit	49
4.8 La formation de la connexion	50
4.9 Ralentissement proche du point critique	53
4.10 Évolution de la cloche après formation	54

5	La cloche granulaire	57
5.1	Dynamique de formation et forme générale	57
5.2	Impact de la taille du grain	59
6	Zoologie de phénomènes intéressants avec débit	65
6.1	La cloche sur le jet	65
6.2	Charge et décharge de l'interface	66
6.3	Retenue du liquide et multijets	67
7	Un cas particulier : le couple air/glycérol	69
7.1	Pourquoi ce cas est-il si particulier ?	69
7.2	Attraction et/ou répulsion de l'interface	70
7.2.1	Effet corona et vent ionique	70
7.2.2	Bulle d'air et cloche	71
7.2.3	Cône de Taylor stable	72
8	La cloche volante et ses variations	75
8.1	La cloche volante simple	75
8.2	Variations sur la cloche volante	78
8.2.1	Oscillation entretenue par vent ionique	79
8.2.2	Formation de doigts de fluide	80
8.2.3	Doigts fluides et cloche dans la cloche	85
8.2.4	Le poulpe fluide	86
II	Élaboration "one-step" de fibres modifiées en surface par électro-	
	filage par voie humide ou "wet electrospinning"	89
9	L'électrofilage	93
9.1	Historique du filage	93
9.2	La trempe sur roue (ou filage par voie fondue)	94
9.3	Le filage à sec	97
9.4	Le filage au mouillé (ou filage par voie humide)	97
9.5	Le procédé de fusion-soufflage	98
9.6	L'électrofilage classique	99
9.7	Influence des différents paramètres sur les fibres obtenues par électrofilage	100
9.7.1	Concentration en polymère	102
9.7.2	Masse molaire	102
9.7.3	Tension de surface	103
9.7.4	Conductivité	103
9.7.5	Champ électrique	104
9.7.6	Impact du débit	106
9.7.7	Distance inter-électrodes	106
9.7.8	Influence du collecteur	107
9.8	L'électrofilage par voie humide ou "Wet Electrospinning"	109
10	Fonctionnalisation des fibres par des protéines	111

10.1 Propriétés de surface des fibres	111
10.2 Les stratégies de modification de surface	112
10.2.1 Traitement de surface par plasma	112
10.2.2 Polymérisation par greffage	112
10.2.3 Traitement à l'ozone	115
10.2.4 Modification chimique par voie humide	115
10.2.5 Utilisation de copolymères réactifs	115
10.2.6 Bilan sur les méthodes existantes	116
10.3 Approche one step de préparation / modification de fibres	116
11 Résultats et discussion	119
11.1 Préparation des fibres de PS modifiées en une étape par électrofilage par voie humide	119
11.2 Analyse des clichés des fibres obtenus	122
11.3 Caractérisations des fibres	124
11.4 Immobilisation d'enzymes sur la surface des fibres modifiées	131
11.5 Analyse du couplage de la HRP sur les fibres	134
11.6 Mesure de l'activité enzymatique	135
11.7 Stabilité enzymatique	137
12 Description des processus de fabrication et d'évaluation des différents matériaux fibreux fonctionnalisés	141
12.1 Dispositif expérimental	141
12.2 Matériel utilisé	141
12.3 Préparation des solutions	142
12.4 Électrofilage et fonctionnalisation en une seule étape	142
12.5 Couplage de la HRP sur les fibres	143
12.6 Mesure de la quantité de HRP couplée et de la qualité du couplage	143
12.7 Mesure de l'activité et de la stabilité enzymatique	143
12.8 Outils de visualisation et caractérisation des fibres	144
Conclusion et perspectives	147
Conclusion générale	147
Perspectives	148
A Mesure de la permittivité des fluides (et granulaires) via un RLC mètre et un kit "test fixture" pour liquides	151
B Mesure de la tension de surface ou interfaciale via la mesure de la goutte pendante	155
Bibliographie	157

Glossaires

Variable	Description
ϕ	Diamètre du pont liquide
h	Distance entre l'électrode et l'interface fluide
e	Distance entre la contre électrode et l'interface fluide
Λ	Rapport d'aspect : $\frac{h}{\phi}$
U	Tension électrique
U_c	Tension électrique critique de formation de la cloche
I	Intensité électrique
θ	Angle de contact
σ	Tension de surface ou interfaciale
a_0	Rayon de la goutte
a	Rayon du jet
E	Champ électrique
Q	Débit
D	Diamètre du capillaire
ϵ_i	Permittivité diélectrique du fluide i

Variable	Description
ρ_i	Densité volumique du fluide i
p_{es}	Pression électrostatique
p_L	Pression de Laplace
p_{hs}	Pression hydrostatique
G_E	Nombre sans dimension électro-gravitaire : $\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta \epsilon^2 U^2}{\Delta \rho g (d \epsilon_1 + h_0 \Delta \epsilon)^3}$
G_{Ec}	Valeur critique de G_E de formation de la cloche
l_c	Longueur capillaire : $\sqrt{\frac{\sigma}{\Delta \rho g}}$
r	Rayon de la bille de verre
q	Charge de la bille de verre
m	Masse de la bille de verre

Constante	Description	Valeur en unités S.I.
Pinte de Paris	Ancienne unité valant 48 pouces du roi cube	0.952146 L
Septier	Ancienne unité valant 8 pintes de Paris	7.617168 L
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide	$8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$
g	Accélération de la gravité	9.80665 ms^{-2}

Acronyme	Nom anglais	Nom Français
SF6	Sulfur hexafluoride	Hexafluorure de soufre
PLA	Polylactic acid	Acide polylactique
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	Poly(méthacrylate de méthyle)
PEO	Poly(ethylene oxide)	poly(oxyde d'éthylène)
PS	Polystyrene	Polystyrène
PC	Polycarbonate	Polycarbonate
PP	Polypropylene	Polypropylène
PE	Polyethylene	Polyéthylène
PCL	Polycaprolactone	Polycaprolactone
PEG	Polyethylene glycol	Polyéthylène glycol
PEGDA	Bis(aminopropyl) poly(ethylene glycol)	Bis(aminopropyl) poly(éthylène glycol)
hexDA	hexamethylene diamine	hexaméthylène diamine
PBS	phosphate buffered saline	tampon phosphate salin
SEM	Scanning electron microscopy	Microscopie électronique à balayage
EDX	Analyse dispersive en énergie	Energy dispersive X-ray spectrometry
DMF	Dimethylformamide	N,N-diméthylformamide
RMN	Nuclear magnetic resonance	Résonance magnétique nucléaire
DMSO	Dimethyl sulfoxide	diméthylsulfoxyde
EDC	1-ethyl-3-(3- dimethylaminopropyl)carbodiimide	1-éthyl-3-(3- diméthylaminopropyl)carbodiimide
BCA	Bicinchoninic acid	Acide bicinchoninique
HRP	horseradish peroxidase	peroxydase de raifort
PSMA	Poly(styrene-alt-maleic anhydride)	Poly(styrène-alt-anhydride maléique)

Introduction

De nos jours, l'électricité est connue pour être omniprésente. Que ce soit dans les appareils que nous utilisons au jour le jour (téléphone, ordinateur, tramway etc) ou pour des applications plus occasionnelles (IRM, scanner, détecteur de métaux). Cependant, ce phénomène, qui a toujours existé, n'a été étudié qu'assez récemment (six siècles avant notre ère par Thalès). Et ce n'est qu'en 1600 que William Gilbert utilisa pour la première fois le mot latin "electricus" dans son célèbre ouvrage "De Magnete" qui devint par la suite "electrick" en vieil anglais puis "electric" en anglais moderne. Depuis, de nombreux scientifiques se sont intéressés aux propriétés de ce phénomène.

La propriété de l'électricité que nous exploitons durant ce travail est sa capacité à créer du mouvement dans des fluides, qui entre dans le cadre général de l'électrohydrodynamique. Un des pionniers de ce domaine est l'abbé Nollet qui rédigea un livre en 1749 intitulé "Recherches sur les causes particulières des phénomènes électriques, et sur les effets nuisibles ou avantageux qu'on peut en attendre". De nombreux aspects sont traités dans cet ouvrage et notamment les comportements que l'électricité induit sur des fluides. Il est notamment possible de lire, à la page 207 de ce texte, dans sa forme originelle (d'où l'utilisation par endroit du s long (ſ) à la place du s rond (s) à divers endroits du texte), le paragraphe suivant :

"On électrise par le moyen d'un globe de verre une chaîne de fer au bout de laquelle on attache un petit vase plein d'esprit de vin qui s'écoule par le moyen d'un petit siphon de verre : la liqueur ainsi électrisée, forme, comme l'on ſçait, plusieurs petits jets qui s'écartent l'un de l'autre, & qui s'approchent de la main, ou des autres corps non électriques qu'on leur présente."

Cela n'est pas sans rappeler les jets étudiés par Taylor en 1969 [1] émis du fameux cône éponyme [2]. Ce cône avait déjà été visualisé plus de trois siècles auparavant par William Gilbert dans "De Magnete".

Le déplacement d'interface liquide via un champ électrique, comme dans le cas du jet de Taylor, ou pour créer des connexions fluides telles que des ponts, possède des applications intéressantes. La capacité à créer des connexions, de manière régulière entre deux interfaces est notamment intéressante pour la fabrication de matériaux possédant des patterns particuliers (figure 1) . Il est aussi possible, grâce à plusieurs phénomènes provenant du champ électrique (baisse de la tension de surface par électromouillage, guidage précis d'un jet chargé, etc) de former des gouttes ou des jets très fins ayant de nombreuses applications. On peut

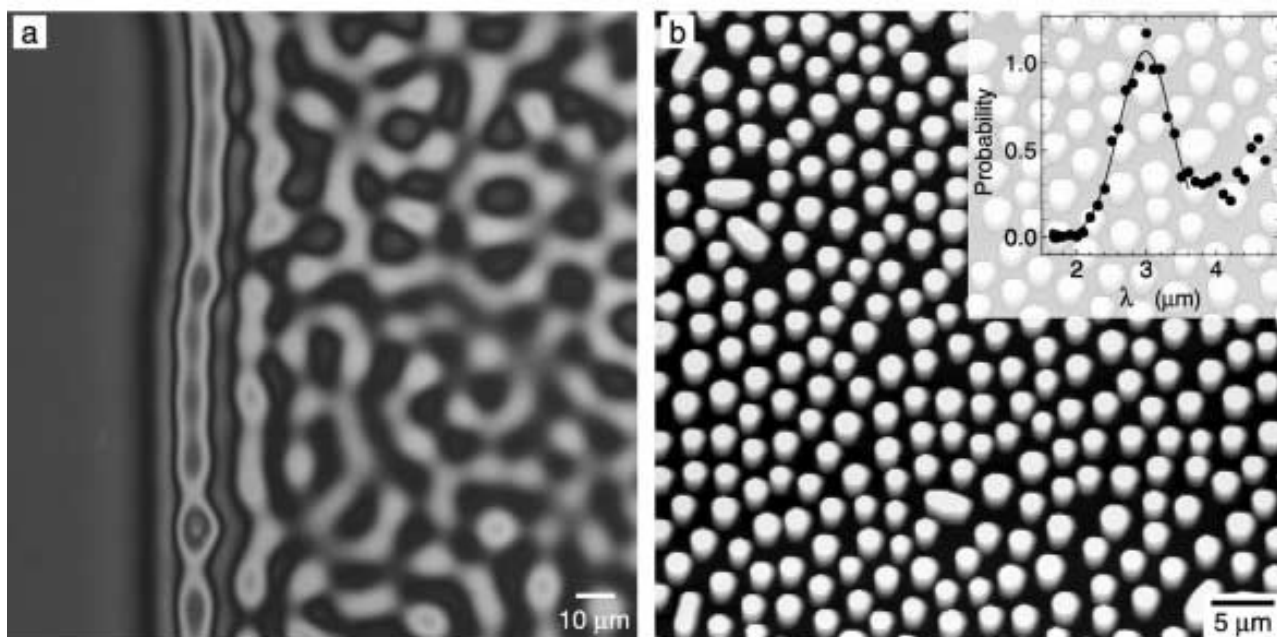


Figure 1 – Images de microscopie de films de polymère, respectivement du PS (a) et PBrS (b), épais de 120 et 115 nm, recuits à 170°C pendant respectivement 14 et 1 h. Un champ électrique est appliqué sur la partie droite seulement de l'image (a) (~ 39 kV/mm) et sur la totalité de l'image (b) (~ 103 kV/mm). On observe un pattern se dessinant sur l'interface, notamment sur l'image (b) où des colonnes verticales (blanc) font leur apparition. Image extraite de l'article de Schäffer et al. [3]

par exemple noter leur utilisation possible pour des impressions à jet d'encre de précision micrométrique. Cela est visible sur la figure 2. On peut notamment observer que le visage entier d'Hypathie, représenté sur la figure 2(b) tient sur un carré ayant un côté de taille inférieure à un demi millimètre. Un des phénomènes les plus classiques en électrohydrodynamique est la transition d'un goutte à goutte vers un jet en passant par une augmentation de la fréquence et une diminution de la taille des gouttes. Cette transition est le socle de base sur lequel s'appuie l'intégralité de cette thèse. Deux aspects, s'intéressant à des pans totalement distincts des sciences ont été étudiés à partir de cette simple transition.

Premièrement, nous nous sommes rendus compte qu'un nouveau phénomène, jusqu'alors non répertorié à notre connaissance, pouvait émerger en supplément des phénomènes connus lors de la transition du goutte à goutte vers le jet. Il est ainsi possible d'observer l'apparition d'une connexion en forme de cloche entre les deux électrodes (figure 3). Ce phénomène, que nous avons nommé "cloche fluide électrostatique" peut se produire pour des tensions supérieures ou inférieures à celles de l'apparition du jet. Ce nouveau phénomène, qui semble tout à fait intéressant, pour des applications de valves nanofluidiques ou autres, fera l'objet d'étude de la première partie de ce manuscrit.

Et, cette même transition, qui permet de former des jets très fins (permettant de descendre jusqu'au micromètre voire au nanomètre de diamètre) possède une large gamme d'application dont une particulièrement qui a éveillé notre intérêt. En effet, lorsqu'une solution de polymère est utilisée à la place d'un simple liquide, ce jet, en se déplaçant dans le milieu

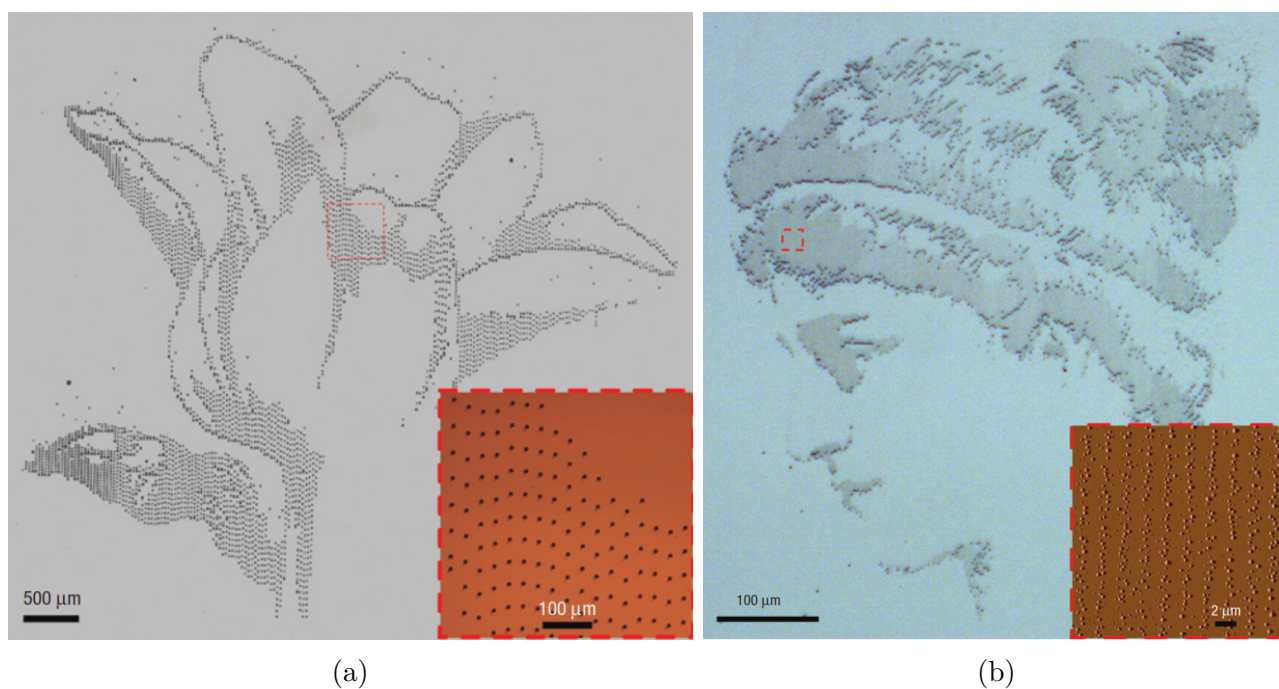


Figure 2 – Exemples d'images à précision micrométrique pouvant être imprimer via des jets formés et orientés par champ électrique. Images extraites de l'article de Park et al. [4]

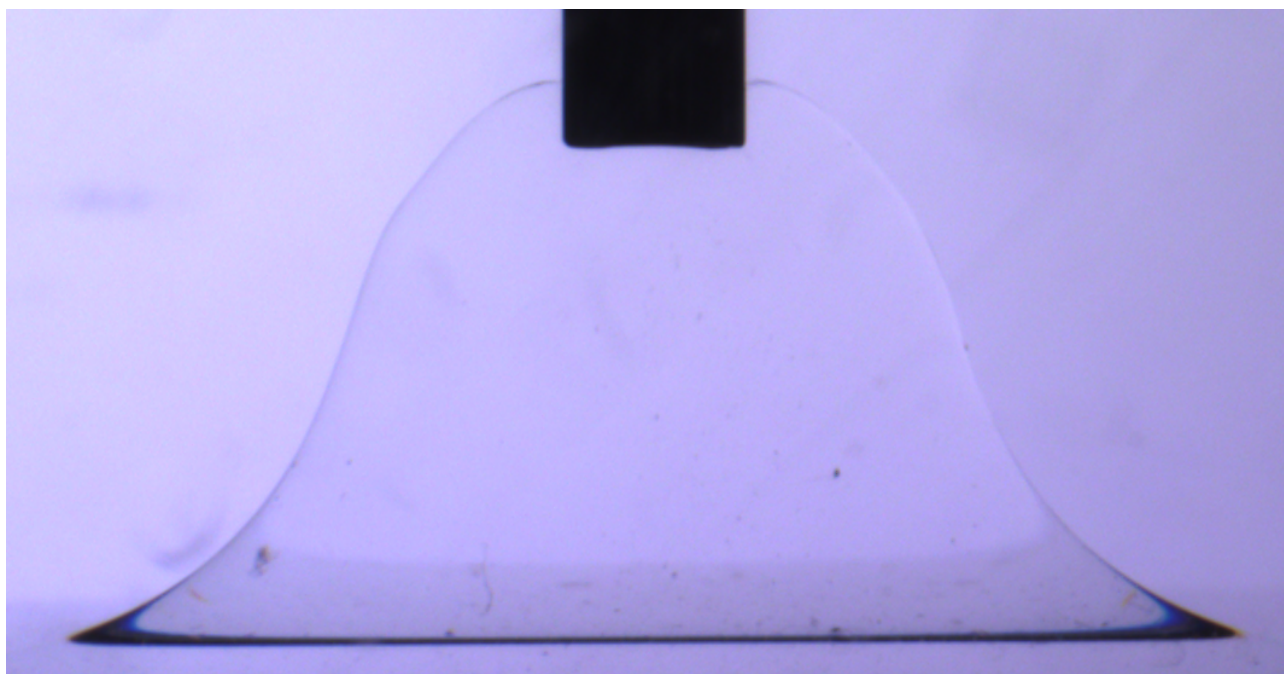


Figure 3 – Image de la "cloche fluide électrostatique" formée entre un capillaire métallique et l'interface entre l'huile minérale et le glycérol (séparés de 10 mm). La tension appliquée est de 6 kV.

ambiant, aura tendance à se séparer de son solvant (par évaporation). À l'arrivée, seule cette solution plus ou moins sèche de polymère reste présente dans le jet, formant ainsi une fibre continue pouvant être collectée par différents moyens. Ce procédé, appelé l'électrofilage est déjà grandement utilisé dans l'industrie. Les matériaux formés possèdent peu de défauts et un ratio surface/volume élevé ce qui les rend intéressants pour des applications biomédicales, de structure, de filtres, de capteurs, de catalyseurs et bien d'autres. Nous nous sommes intéressés particulièrement à la création de matériaux fibreux en utilisant un procédé "one-step" permettant de créer des matériaux modifiés en surface sur lesquels il a été possible de fixer des enzymes et de préserver leur activité. Ces matériaux peuvent donc être simplement trempés dans une solution pour catalyser une réaction et retirés au moment où on le désire pour la stopper. Ils peuvent aussi être réutilisés afin de catalyser plusieurs réactions. Cette étude sera l'objet de la seconde partie de ce manuscrit.

Afin d'étudier ce nouveau phénomène qu'est la cloche fluide électrostatique nous avons tout d'abord développé une étude théorique de l'instabilité produisant ce phénomène. Par la suite un dispositif expérimental, le plus précis possible grâce, notamment, à un contrôle original par LabVIEW des expérimentations a été mis en place. Cela a permis d'étudier sous de nombreux angles la cloche électrostatique. Grâce à l'usage d'une caméra rapide, il a été possible de comprendre sa dynamique de formation et d'analyser l'évolution de cette dernière. De nombreuses expériences ont permis de valider notre modèle théorique ainsi que de mettre en exergue les limites de ce dernier. Durant toute notre étude, nous avons pris le parti de considérer la tension de surface comme un facteur non limitant (et souvent négligeable) à la formation de la cloche. Cela est confirmé par la possible formation d'une cloche granulaire en utilisant des billes de verre (ou de la semoule de blé) à la place des fluides couramment utilisés. Durant ces différentes études, de nombreux phénomènes ont été visualisés pour les différents couples de fluides utilisés. Cependant, un cas particulier, celui du couple air/glycérol, a particulièrement attiré notre attention. Pour ces fluides, une combinaison particulière des forces en présence (due aux propriétés de l'air et du glycérol) permet d'obtenir des phénomènes complexes intéressants comme de la lévitation, des oscillations de doigts fluides, etc. Tout cela fait l'objet de la première partie de ce manuscrit.

Dans la seconde partie, mêlant l'électrohydrodynamique à la chimie et à la biologie, nous nous sommes intéressés à la fabrication de fibres par électrofilage par voie humide. Classiquement, la fabrication de fibres se fait via la fonte du matériau désiré qui est ensuite extrudé et étiré par voie mécanique. L'électrofilage par voie humide consiste à créer des jets initialement fins grâce à une instabilité électrohydrodynamique à l'interface entre le fluide utilisé (une solution de polymère) et l'air ambiant. Ces jets sont ensuite étirés par le même champ électrique dans l'air ambiant séchant, en partie, le fluide de son solvant. Il entre ensuite dans un bain contenant un autre polymère permettant de rendre sa surface propice à l'accueil de protéines. Ces dernières y sont ensuite couplées de manière covalente. Ces protéines sont particulières (enzymes), elles permettent de catalyser des réactions chimiques. Les fibres formées, ont été visualisées par microscopie électronique à balayage (SEM) (figure 4). La présence et la quantité de polyéthylène glycol (PEG) fixé sur ces fibres ont été déterminées par plusieurs méthodes, comme l'analyse EDX couplée à la SEM, la RMN du proton et la spectroscopie infrarouge. Le couplage de l'enzyme (peroxydase) sur les fibres a ensuite été réalisé et attesté par un test BCA. Le matériau ainsi obtenu est donc censé être un matériau permettant de catalyser des réactions, assurant une stabilité améliorée de l'enzyme et pouvant être

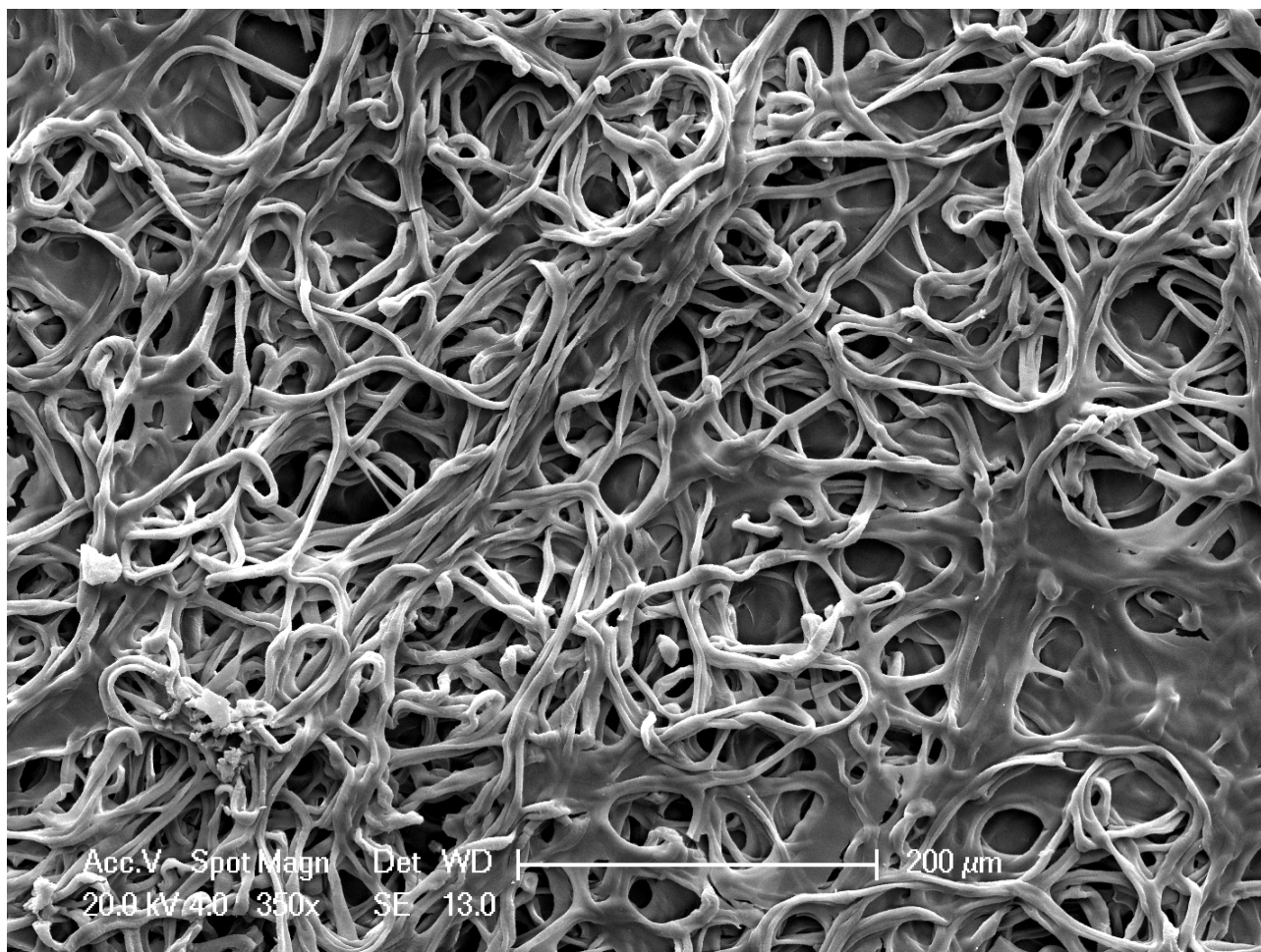


Figure 4 – Visualisation par microscopie à balayage électronique des fibres obtenus par notre stratégie.

réutilisé (grâce au couplage covalent des enzymes sur ce dernier). Cela a été démontré en effectuant des mesures d'activité de l'enzyme après des temps plus ou moins longs en tampon ou après plusieurs passages dans des bains à catalyser. On observe en effet une amélioration des résultats lorsque les protéines sont fixées sur du PEG au lieu d'être directement fixées sur le matériau fibreux.

Première partie

Cloche Fluide Électrostatique

Quelques phénomènes liés à la stabilité des interfaces sous champ électrique

En l'an 1749, l'Abbé Nollet rédigea un ouvrage intitulé "Recherches sur les causes particulières des phénomènes électriques, et sur les effets nuisibles ou avantageux qu'on peut en attendre". Ce dernier marqua le début de nombreuses recherches sur l'électricité et notamment sur les comportements des fluides soumis à un champ électrique. Bon nombre de ses découvertes sur l'écoulement des fluides électrisés dans des tubes capillaires sont représentés sur la figure 1.1. L'électricité peut induire trois types de comportements très distincts, a priori. En effet, selon les conditions dans lesquelles nous nous trouvons, les effets électriques peuvent être sources de stabilisation ou d'instabilités menant à un autre état d'équilibre quasi-stationnaire ou des structures spatiotemporelles complexes. Ce que nous appellerons état dans ce chapitre correspond à un état stationnaire pour lequel la forme de l'interface ne change pas et les mouvements de fluide sont lents devant ceux des instabilités (déformation ou jet par exemple).

1.1 Interfaces fluides stabilisées par l'application d'un champ électrique

Dans certains cas, il est possible de stabiliser un phénomène qui, par l'action d'autres forces, serait amené à se détruire, grâce à l'application d'un champ électrique.

Par exemple, une colonne de fluide de diamètre ϕ reliant deux plaques espacées et de longueur h peut, par simple capillarité, être maintenue si le rapport d'aspect $\Lambda = \frac{h}{\phi}$ est inférieur ou égal à π . La valeur de π comme limite de stabilité a été validée expérimentalement en microgravité [5] afin d'avoir un nombre de Bond nul. Malgré l'effet de la gravité qui tend à déstabiliser le pont pour $\lambda > \pi$. L'effet de la gravité comparé à celui de la capillarité est mesuré par le nombre de Bond :

$$B_o = \frac{\Delta\rho g a^2}{\sigma} \tag{1.1}$$

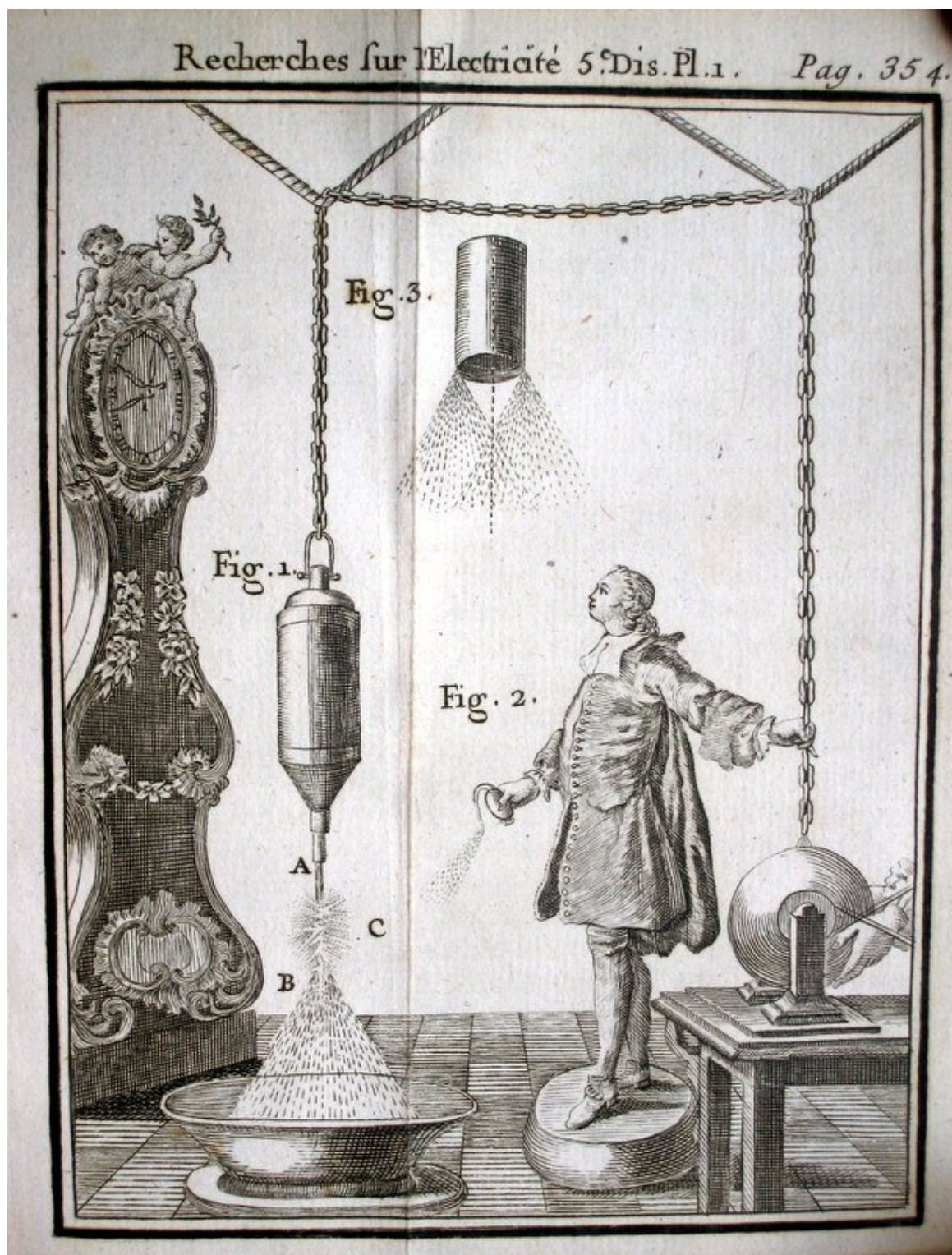


Figure 1.1 – Description des phénomènes observés par l'Abbé Nollet en 1749. La description utilisera les notations et termes qu'il avait lui même placés sur la figure et utilisés. Sur la Fig.1 on voit un vaisseau en fer blanc contenant de l'eau, relié par une chaîne métallique à une boule de verre chargée par friction. La capacité du vaisseau allait de six pintes (5,71L) à un demi Septier (78L). Il observait des bouquets de lumières en forme de goupillon (Fig. 1 C) qui ensuite formaient des jets d'eau et de feu (Fig. 1 B). Il avait aussi remarqué que des bouquets de matière électrique étaient visibles aux deux bouts de l'orifice du tube (Fig. 3). 0

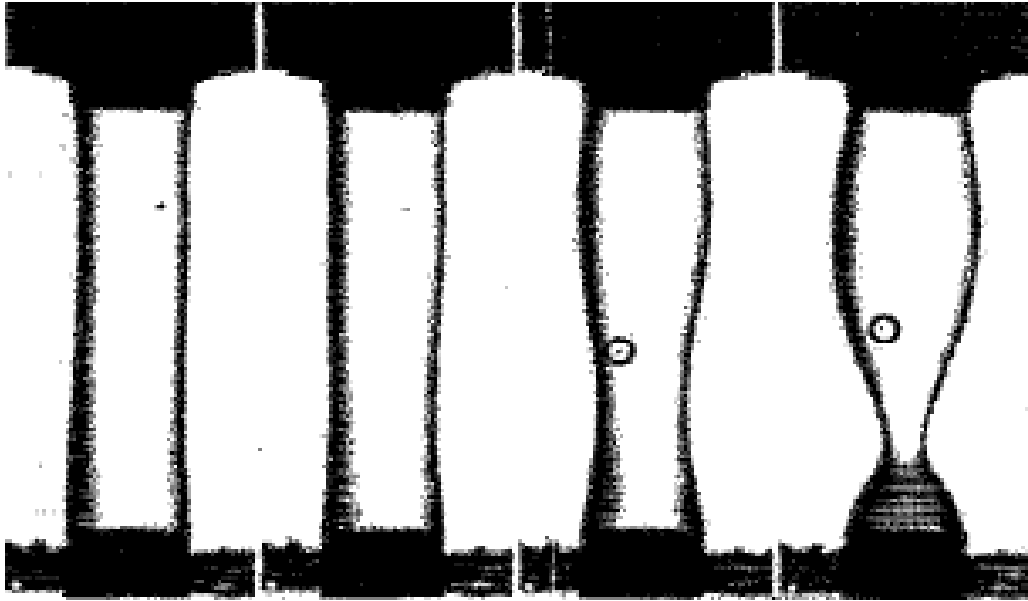


Figure 1.2 – Images d'un pont d'huile de ricin dans un bain d'huile silicone se transformant d'un cylindre parfait vers une forme d'amphore. La longueur est de 1.683 cm, le diamètre 0.475 cm. La modification se produit en diminuant le champ électrique appliqué au pont liquide. Les champs appliqués étant de 1.1, 1.0, 0.7 et 0.6 kV.cm^{-1} . Image extraite de l'article de Sankaran et al. [6].

Avec $\Delta\rho$ la différence entre les densités des fluides internes et externes, g l'accélération de la pesanteur, a une longueur caractéristique (rayon de la goutte ou du jet) et σ la tension de surface. Cependant, en appliquant un champ électrique entre les deux surfaces, il est possible de stabiliser le pont pour $\Lambda > \pi$ [6–8]. Cet effet se produit uniquement si la permittivité du pont liquide est supérieure à celle du milieu ambiant. Et l'effet est réduit si le ratio entre la conductivité externe et la conductivité interne augmente [7]. Cet effet stabilisant a aussi été confirmé en microgravité [5]. En fonction des fluides utilisés, il est possible de stabiliser le pont soit avec des champs alternatifs ou continus. Le premier cas survient lorsque le fluide interne (qui forme le pont) possède une constante diélectrique plus importante que le fluide externe (Huile de ricin dans du gaz SF_6 par exemple). Le deuxième cas se produisant dans le cas contraire (huile silicone dans air par exemple). Cependant, si le pont est composé d'un fluide ayant une permittivité diélectrique inférieure à celle du milieu ambiant, l'application d'un champ électrique aura pour effet la déstabilisation de ce dernier, même pour un rapport d'aspect inférieur ou égal à π [7]. Il est aussi possible, en descendant en tension, de former ce que Sankaran et Saville ont appelé une "amphore" [6] (figure 1.2). La forme de cette amphore dépend directement du nombre de Bond et de la permittivité des fluides utilisés [9].

Aussi, un fluide s'écoulant avec un débit faible aura tendance à se fragmenter dû à la tension de surface de l'eau, un phénomène bien connu contrôlé par l'instabilité de Rayleigh-Plateau dans les cas que nous considérons (faible nombre de Reynolds). Cependant, l'application d'un champ électrique a pour effet de diminuer la tension de surface effective (augmentation de la fréquence des gouttes) jusqu'à atteindre une valeur limite pour laquelle un jet continu s'écoule [1].



Figure 1.3 – Pont liquide horizontal d’eau distillée formé entre deux béchers en verre. Les électrodes utilisées sont en platine. $U = 15$ kV. Image extraite de l’article de Fuchs et al. [12].

1.2 Transition vers un état stationnaire (forme constante)

Le champ électrique peut aussi avoir à la fois un effet déstabilisant puis stabilisant. Dans ce cas, lors de son application, le système sera déstabilisé pour passer d’un état stationnaire vers un autre, à forme constante, grâce à l’effet du champ électrique.

Il est, par exemple, possible de relier deux béchers remplis de liquides polaires par un pont horizontal de ce même liquide. Pour cela, il suffit d’appliquer une différence de potentiel suffisamment importante entre les deux béchers (quelques kV). Cette expérience a tout d’abord été répertoriée par Armstrong en 1893 [10]. Il avait, à l’époque, relié deux verres à vin remplis d’eau par du coton. En appliquant une différence de potentiel, une liaison liquide se formait. Et, même après avoir ôté ce morceau de coton, le lien restait stable. Environ un siècle plus tard, Fuchs et al. ont repris ce travail [11]. Ils ont visualisé que le pont d’eau se forme même sans avoir initialement de connecteur (tel que le morceau de coton)(figure 1.3). Le fluide passe alors d’un bécher vers un autre de manière spontanée lorsque le champ électrique est assez important. Ils observent, au moment de la formation, une chute de la température du fluide (figure 1.4) au niveau des électrodes et une décharge (figure 1.5) entre les deux béchers précédant la création du pont liquide [12]. Plusieurs autres études ont été effectuées par le même auteur. Il remarqua notamment qu’il n’y avait pas d’électrolyse lorsqu’il travaillait avec de l’eau distillée sous atmosphère d’air, d’azote ou d’oxygène. Cependant, sous CO_2 , sa dissolution dans l’eau augmente la conductivité et rend le système instable [13, 14]. Il s’est notamment rendu compte que le fluide passait d’un bécher vers un autre via le pont au cours du temps [15] avec des inversions de sens du déplacement fluide au bout d’un certain temps avec mise en place d’un régime oscillatoire. Le fluide passant en

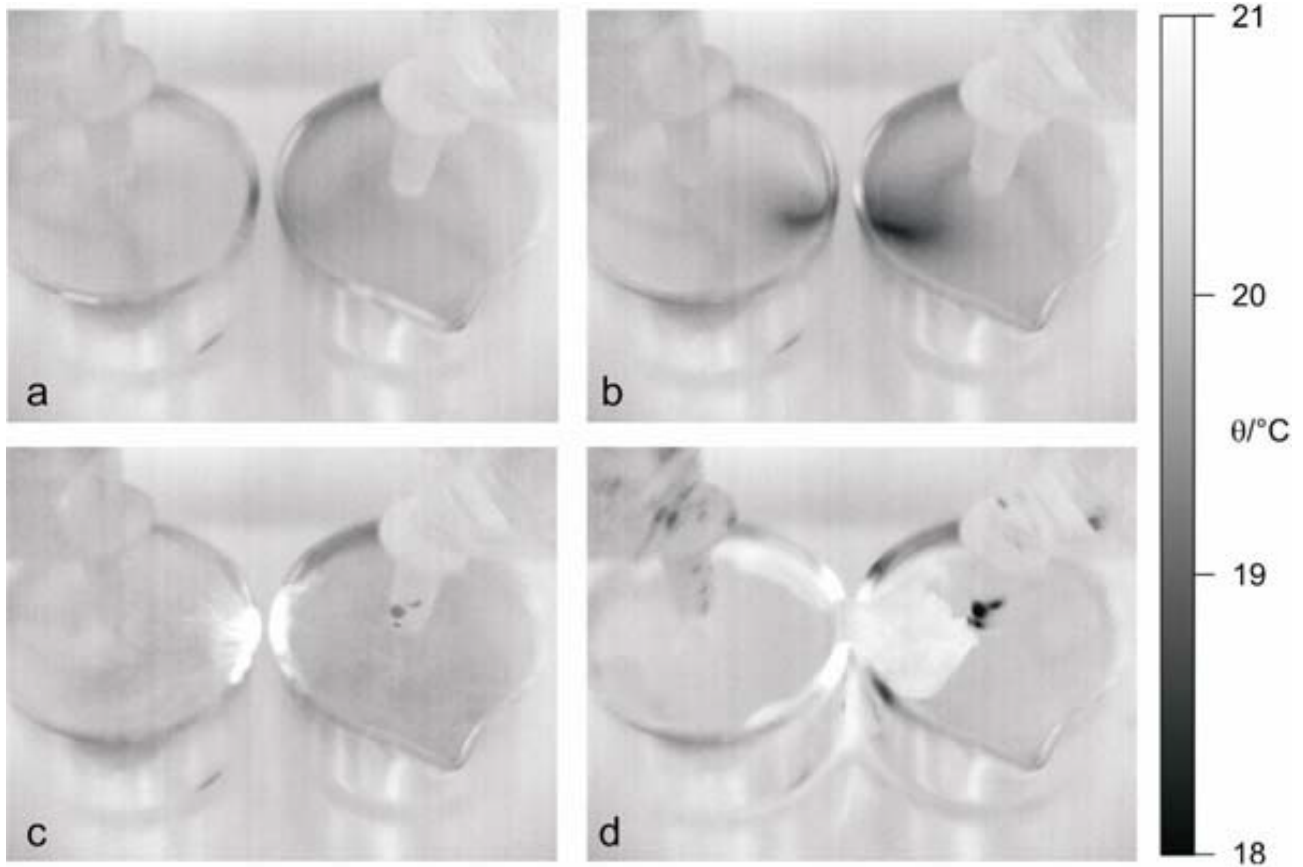


Figure 1.4 – Visualisation thermographique de la formation du pont liquide. Des vortex macroscopiques sont tout d’abord observés (a), puis l’eau refroidit à la jonction des deux électrodes (b). Avec la première décharge (c), l’eau se réchauffe et forme finalement le pont liquide (d). L’intervalle de temps entre deux images est d’environ une seconde. Image extraite de l’article de Fuchs et al. [12].

permanence par le pont, toujours stable, quelque soit le sens de déplacement du fluide.

On sait aussi que l’application d’un champ électrique à une interface entre deux fluide a tendance à faire remonter localement le niveau de l’interface. Cette transition d’un état stationnaire (interface plane) vers un autre (interface bombée localement) est connue sous le nom d’instabilité de Tonks-Frenkel [16] (figure 1.6). Cette remontée de l’interface peut cependant être compensée par l’apparition d’un vent ionique venant impacter l’interface [17, 18]. Ce dernier peut même induire la formation d’un creux sur l’interface. Cette décharge induisant le vent ionique n’est pas forcément bruyante.

Une autre transition de ce type existe pour le phénomène connu sous le nom d’électromouillage. Un schéma descriptif du phénomène est disponible sur la figure 1.7. On observe qu’une goutte initialement très arrondie s’étale lorsqu’un champ électrique est appliqué. Cet effet provient notamment de l’influence de la charge de la goutte, q , sur l’angle de contact apparent θ_L . Ce dernier est lié à l’angle de Young θ_Y via la formule [19] :

$$\cos \theta_L(U_0) = \cos \theta_Y + \frac{q^2}{2C_{sl}A_{sl}\sigma} \quad (1.2)$$

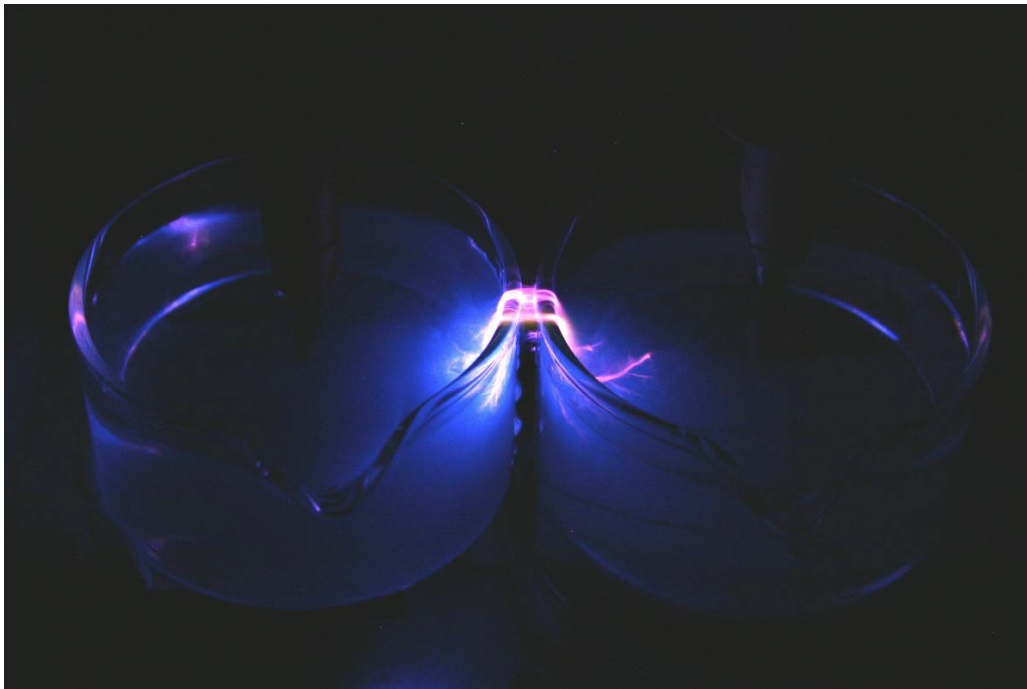


Figure 1.5 – Observation de la décharge se produisant avant la formation du pont liquide horizontal d'eau. Du luminol a été mis en solution pour la visualisation. $U = 12 - 14$ kV. $I = 0.5$ mA. Image extraite de l'article de Fuchs et al. [12].

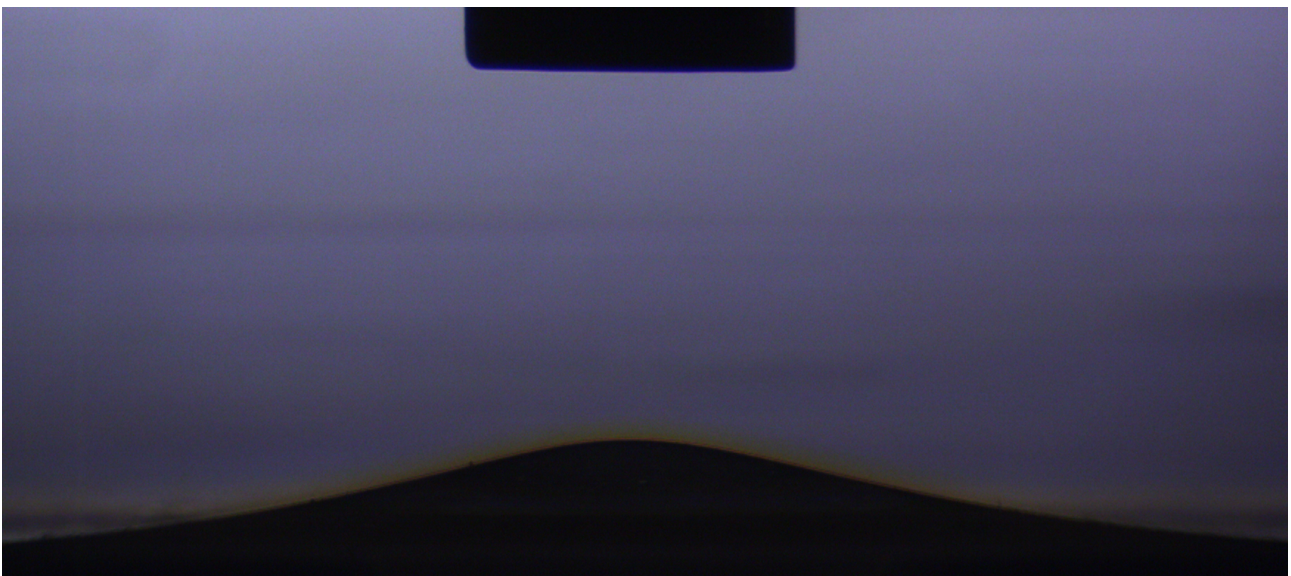


Figure 1.6 – Remontée l'interface entre l'huile minérale et le glycérol lorsqu'un champ électrique (~ 10 kV.cm $^{-1}$) est appliqué.

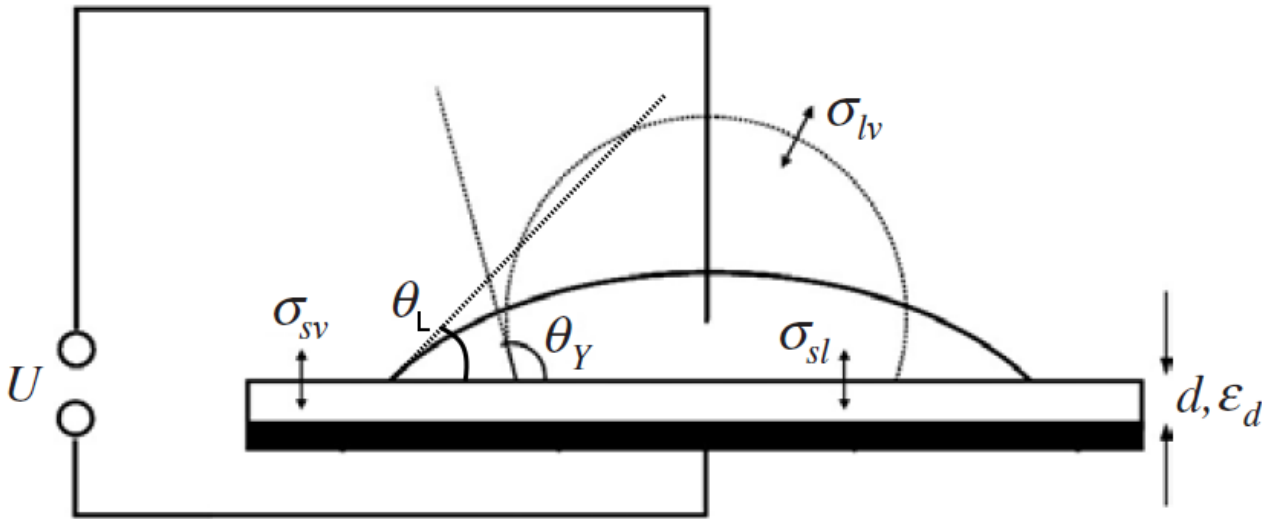


Figure 1.7 – Système standard d'électromouillage. Une goutte d'un liquide partiellement mouillant change de forme si la tension est nulle (pointillé) ou élevée (trait plein). Schéma extrait de l'article de Mugele et al [20].

Avec A_{sl} l'aire de contact entre le solide et la goutte et $C_{sl} = cA_{sl}$ la capacité totale. L'angle de contact étant directement lié aux tensions de surface via la loi de Young-Dupré

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (1.3)$$

Avec σ_{sv} la tension de surface entre les phases solide et vapeur, σ_{sl} entre les phases solide et liquide et γ_{lv} entre les phases liquide et vapeur.

Aussi, lorsqu'un liquide est peu conducteur, la mobilité des ions étant plus faible dans le liquide que dans l'air, l'application d'un champ électrique tend à accumuler les charges à l'interface. Cela a tendance à former des motifs au niveau de l'interface rappelant la forme d'une rosace ou d'un nid d'abeilles (figure 1.8).

1.3 Interfaces fluides déstabilisées par l'application d'un champ électrique : structures spatiotemporelles

Contrairement à l'exemple précédent, l'application d'un champ électrique ou la présence de charges électriques interfaciales déstabilisent le plus souvent une interface fluide-fluide que ce soit une goutte chargée (instabilité de Rayleigh, 1882), une interface fluide-fluide plane (Taylor-Melcher) ou bien un jet (cône de Taylor et instabilité de whipping par exemple).

On remarque notamment, comme montré par Bruggeman et al. [17], que suite à la remontée de l'interface due au champ électrique, une décharge peut apparaître une fois atteinte une tension critique U_c (figure 1.9) qui dépend de la tension de surface, de la hauteur de l'électrode au dessus de l'interface et de la différence de densité. Pour certaines valeurs de U , des décharges sont observées avant l'apparition d'un jet mais pour d'autres ce jet est émis et a tendance à inhiber le développement de l'instabilité.



Figure 1.8 – Développement d'une instabilité de rosace due à l'effet d'un vent corona créé par une pointe chargée et agissant sur une interface liquide. Image extraite du site web de physlab.

Depuis 1965 et les travaux de Taylor [21], il est connu qu'une interface entre un fluide conducteur et non conducteur est instable lorsqu'un champ électrique est appliqué perpendiculairement à celle-ci. On sait que l'interface peut se déformer formant un ou plusieurs cônes avec un angle proche de 49.3 degrés [2] (figure 1.10).

Afin de ne pas avoir de présence de décharge, il est possible d'utiliser de l'huile comme milieu ambiant. Pour des champs intenses, on observe, suite à la déstabilisation de l'interface, la formation d'un jet. Ce dernier part de l'extrémité du cône de Taylor (apex de Tonks-Frenkel) et va vers le capillaire métallique à la haute tension [1, 2]. Ce jet a la possibilité de se connecter à l'électrode par la suite. Si le fluide est conducteur, ce lien liquide aura tendance à se déstabiliser en un nuage de gouttelettes [22] (figure 1.11).

Pour des fluides peu conducteurs, le jet aura aussi tendance à se déstabiliser, de plusieurs manières différentes, si l'intensité du champ est encore augmentée. Un phénomène appelé whipping peut ainsi apparaître. Il s'agit de la mise en rotation du jet avant l'impact contre la contre électrode, à la manière d'une corde tombant sur le sol [1]. Ce même jet peut, si le champ est encore plus intense, être atomisé. Ce phénomène provient de la trop grande accumulation de charges à l'intérieur du fluide qui tend à se scinder une fois le critère de Rayleigh atteint. D'autres jets peuvent aussi apparaître ainsi qu'une atomisation de ces derniers produisant le phénomène appelé "electrospraying" [23, 24]. Ce spray apparaît lorsque la charge du fluide dépasse la limite de Rayleigh. C'est à dire lorsque la charge q de la goutte dépasse une valeur critique $q_c = \sqrt{16\pi a_0^3 \sigma}$. Avec a_0 le rayon de la goutte et σ la tension de surface [25]. Cette théorie a été remise en cause par Aliotta et al. [26].

Comme déjà explicité, un écoulement goutte à goutte aura tendance à se transformer en un

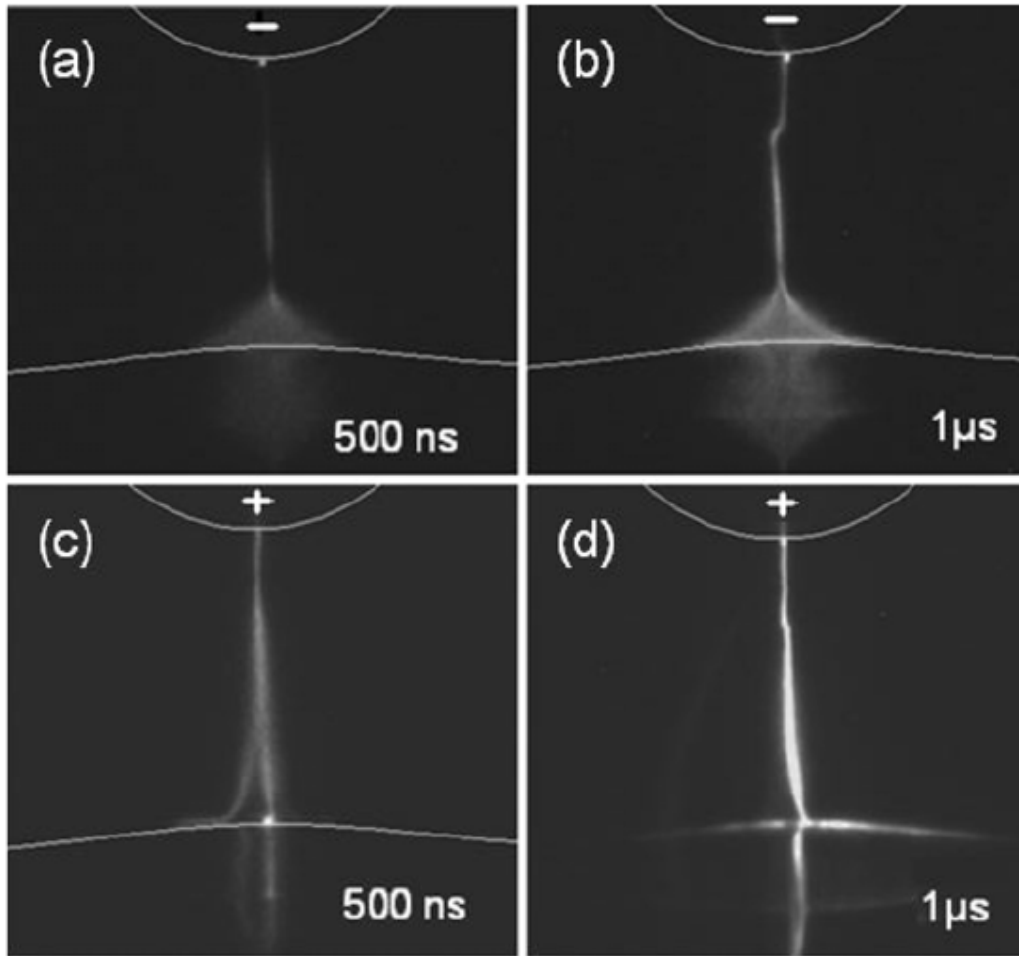


Figure 1.9 – Images de décharge entre la pointe métallique et l’interface eau/air. La distance inter-électrodes est de 8 mm. La position de l’interface avant la décharge est indiquée par la ligne blanche (sauf pour (d)). Image extraite de l’article de Bruggeman et al [17].

jet continu suite à l’application d’un champ électrique [27]. Plusieurs phénomènes se produisent ensuite. Dans le régime standard de goutte à goutte, l’action de l’instabilité de Rayleigh Plateau entraîne la formation d’une goutte primaire et d’une goutte secondaire lors de la déstabilisation du système. L’augmentation du champ électrique modifie cette instabilité. Elle tend à augmenter la taille de la goutte secondaire tout en diminuant celle de la goutte primaire. La différence entre la taille des gouttes primaires et secondaires diminue avec l’augmentation du champ électrique jusqu’à atteindre un régime dans lequel les gouttes ne sont pas distinguables [28]. En augmentant encore le champ électrique, on passe à un régime de jet continu [29].

1.4 Un phénomène inattendu

De manière classique, nous savons qu’une interface est instable suite à l’application d’un champ électrique. Des déformations locales [21, 30] amènent à la formation de singularités à la surface (cône de Taylor, jet) [2]. Ces jets sont connus pour créer un lien liquide pouvant

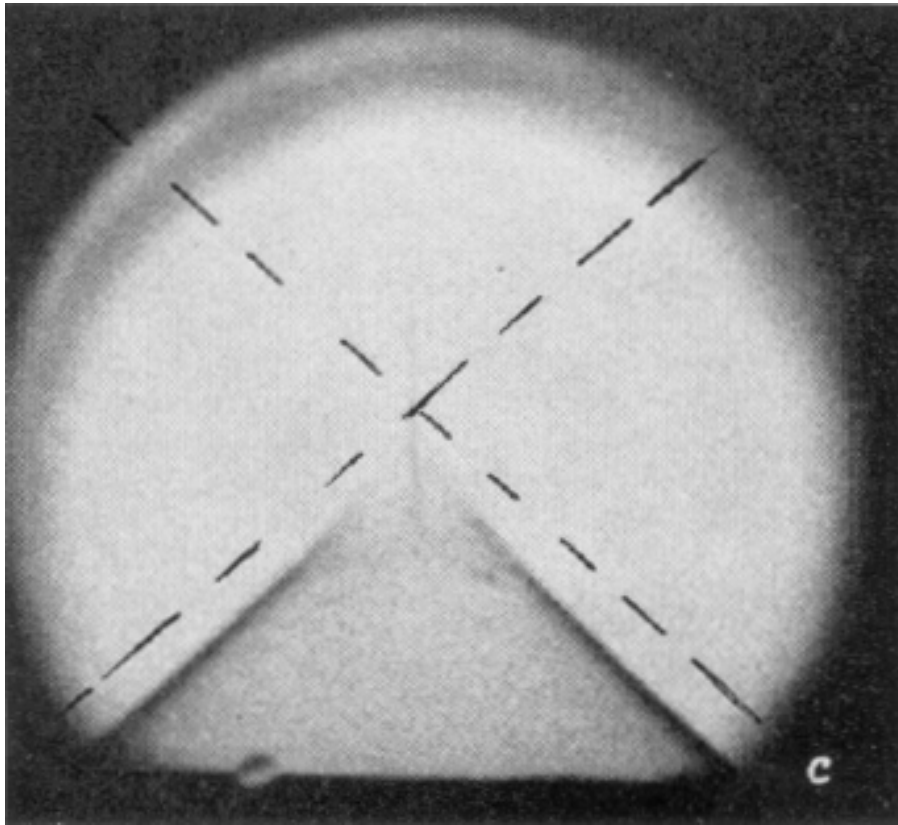


Figure 1.10 – Film de savon exposé à un champ électrique. On observe la formation du célèbre cône de Taylor. Extrait de l'article de Taylor [2]

se déstabiliser [22] (fig.1.12). Dans une configuration où un débit est établi, engendrant initialement un écoulement goutte à goutte (fig.1.13a), et en augmentant graduellement le champ électrique entre les deux électrodes, le comportement classique est une augmentation de la fréquence des gouttes [28] jusqu'à l'obtention d'un cône de Taylor [2], duquel est émis un jet continu de plus en plus fin (fig.1.13c). Le scénario classique est une diminution de la taille caractéristique du système (rayon de la goutte ou du jet) avec l'augmentation du champ électrique.

Cependant, on peut observer qu'en continuant à augmenter le champ électrique, la largeur du jet va croître jusqu'à former une connexion en forme de cloche fluide, de taille caractéristique plusieurs fois la longueur capillaire, entre les deux électrodes. Ce phénomène existe quelque soit la provenance du jet initial, que ce soit à partir de l'instabilité interfaciale (fig.1.13b) ou de la transformation du goutte à goutte en un jet (figure 1.13). Cela peut aussi se produire directement à partir du goutte à goutte, en fonction de la hauteur et de la tension appliquée. Ce phénomène peut se produire lorsque $E \sim 10 \text{ kV.cm}^{-1}$. La stabilisation d'un pont liquide a déjà bien été étudiée [5]. C'est l'application d'une tension plus élevée qui permet d'obtenir non pas seulement ce pont mais la formation de la cloche comme liaison fluide entre le capillaire à l'interface.

La cloche peut ainsi être formée à partir de configurations plus ou moins complexes à modéliser. Nous nous intéresserons tout d'abord à la source de ce phénomène, la déstabilisation de l'interface.

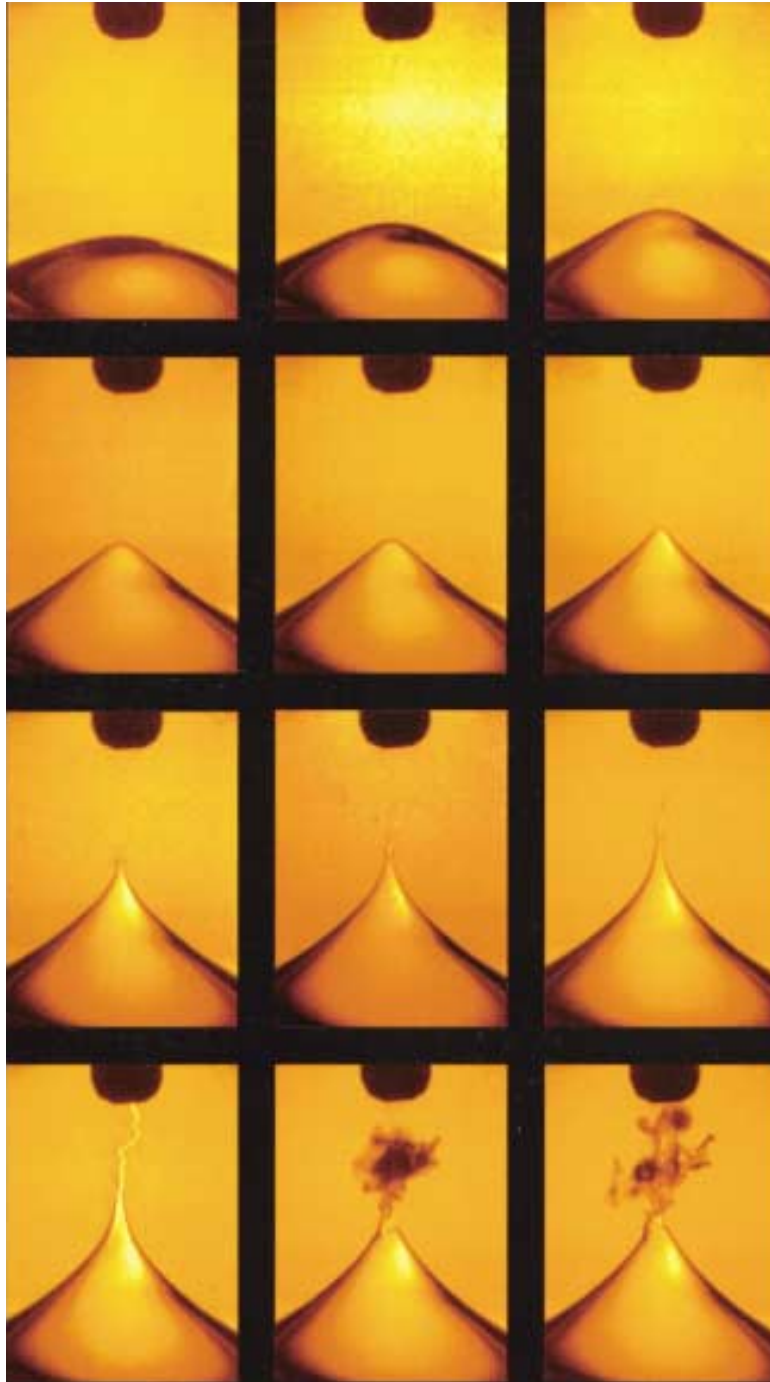


Figure 1.11 – Images d'un jaillissement électrohydrodynamique. Un champ électrique a été appliqué de manière instantanée à l'interface entre de l'huile et de l'eau. On observe la remontée de l'interface puis une connexion avec le tube métallique qui se déstabilise en un spray chargé. Ce dernier est ensuite repoussé de l'électrode chargée. Image extraite de l'article de Oddershede et al. [22].

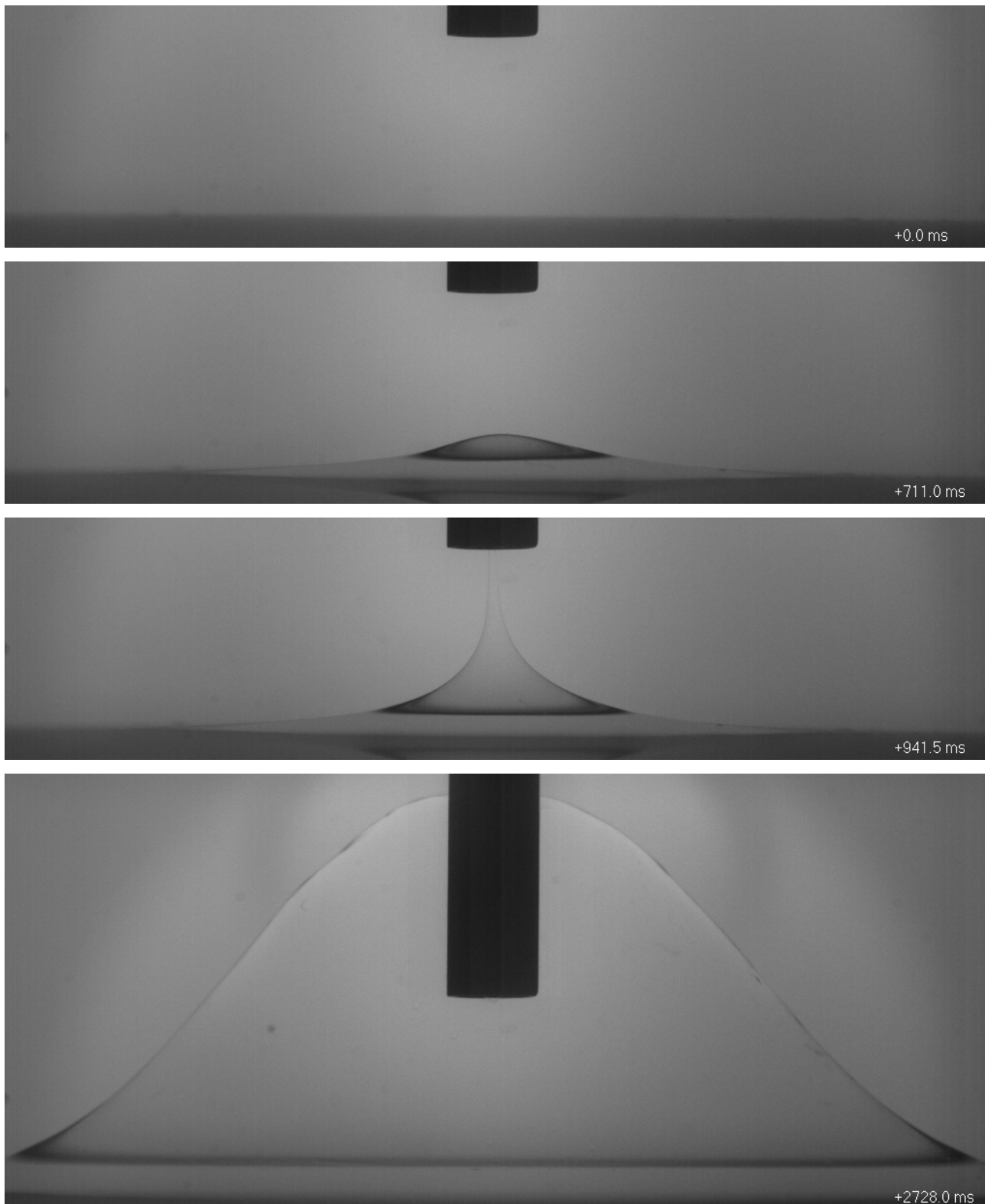


Figure 1.12 – Effet du champ électrique sur une interface plane pour le couple de fluide huile/glycérol. Initialement, la tension est nulle. Une tension est appliquée soudainement à l'instant $t=0$ ms. Au bout de 711ms, on observe une remontée de l'interface. Après un temps $t=941.5$ ms, on observe la formation d'un cône de Taylor et d'un jet reliant l'interface et le capillaire. Au bout d'un temps plus long (2728ms), nous observons la formation d'une cloche stable.

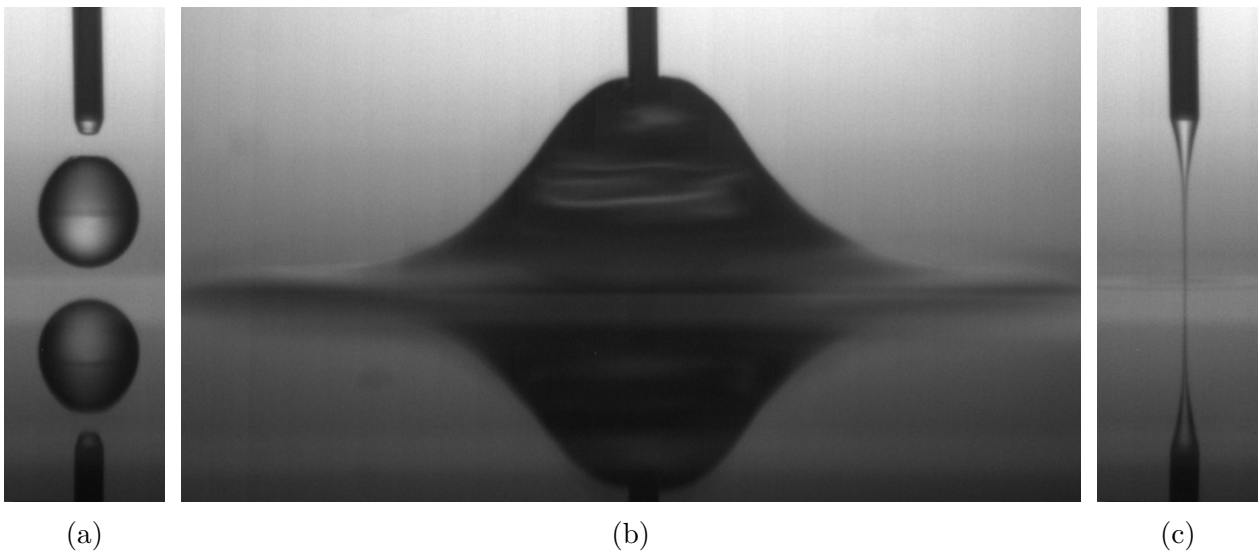


Figure 1.13 – Effet du champ électrique sur un écoulement goutte à goutte pour le couple de fluide air/eau. Un débit constant est tout d’abord établi pour une tension nulle (a). On observe, pour une tension plus importante deux phénomènes possibles, soit la formation d’un jet continu (c), soit la formation d’une cloche fluide (b). Dans les deux cas, la tension est de l’ordre de $U = 5$ kV, la distance $h = 5$ mm, le débit est de $Q = 1$ mL/s et le diamètre du tube $D = 3.404$ mm.

Déstabilisation de l'interface et stabilisation de la cloche : Approche théorique

Afin que la cloche puisse exister, il est tout d'abord nécessaire qu'une instabilité se développe à l'interface entre les deux fluides pour qu'elle puisse croître. Le fluide noté 1(2) est toujours celui de plus basse (haute) densité. Cela permet de se prémunir du développement d'une instabilité de type Rayleigh-Taylor.

Dès 1995, Onuki avait montré qu'une interface fluide pouvait aussi se déstabiliser uniquement grâce à une différence de permittivité entre les fluides du système (ne nécessitant donc pas de charges de surface) [31]. Comme déjà montré par Schäffer et al. dans un cas où uniquement la tension de surface et la pression électrostatique sont prises en compte [3], un champ électrique déstabilise l'interface entre un fluide et l'air pour une certaine longueur d'onde qui correspond en général au mode de déformation qui croît le plus rapidement, appelé aussi mode critique. Ce cas a ensuite été généralisé par Lin et al. [32] dans le cas où deux fluides, de permittivité différentes, sont employés. La longueur d'onde critique est alors :

$$\lambda_c = \frac{2\pi\sigma^{1/2}}{U\left|\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}\right|} \left(\frac{d-e}{\epsilon_1} + \frac{e}{\epsilon_2} \right)^{3/2} \quad (2.1)$$

Avec σ la tension de surface, ϵ_i la permittivité diélectrique du fluide i , d la distance entre les électrodes et e la hauteur du fluide 2. Cela montre que pour déstabiliser le système facilement (basse longueur d'onde), il est nécessaire d'avoir un écart important entre les permittivités et une faible tension de surface.

Nous allons faire une étude plus complète, impliquant les trois forces qui entrent en concurrence dans notre cas, diélectrique, capillaire et gravitaire. Une fois que la croissance de la cloche a été possible, la variation de configuration influe sur les forces mises en jeu et ce jusqu'à l'obtention d'un second équilibre entre ces 3 mêmes forces. Nous allons essayer de modéliser ces deux phénomènes de manière théorique.

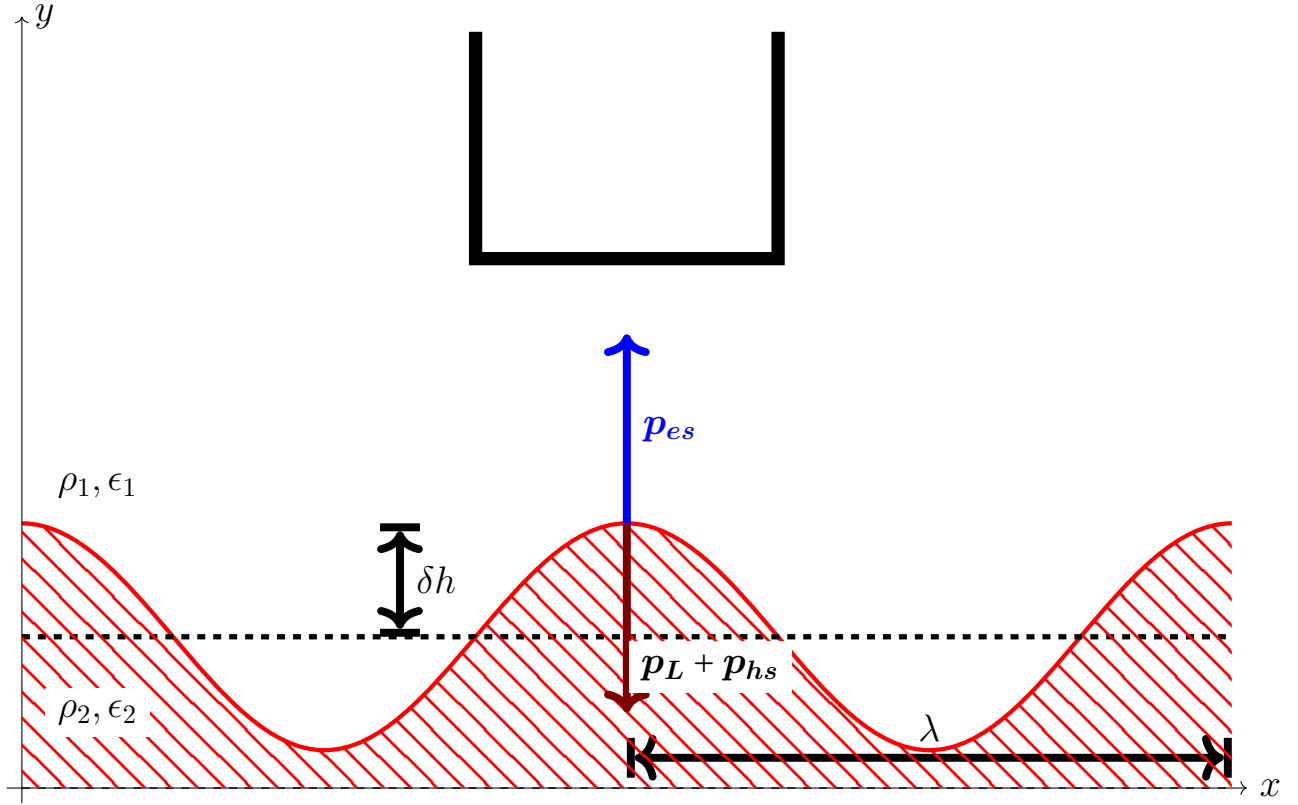


Figure 2.1 – Représentation schématique du problème de stabilité linéaire. À l'interface entre les deux fluides, de densités et permittivités ρ_1, ϵ_1 et ρ_2, ϵ_2 , se développe une instabilité sinusoïdale d'amplitude δh et de longueur d'onde λ . Une compétition entre les pressions électrostatique, p_{es} , hydrostatique, p_{hs} et de Laplace p_L permet à cette instabilité de se développer ou au contraire de stabiliser l'interface.

2.1 Déstabilisation de l'interface : Étude de stabilité linéaire

La taille de la cuve dans laquelle se déroule l'expérience est grande devant la taille de la cloche, ainsi, pour rendre le calcul analytiquement faisable nous négligerons les effets de bord.

Comme décrit plus loin dans la section 3, nous partons d'une situation dans laquelle nous avons deux fluides, de densités et de permittivités différentes. La masse est entièrement immergée dans le fluide 2 et un potentiel est appliqué à un tube, perpendiculaire à l'interface. L'approche que nous allons utiliser pour décrire l'instabilité s'inspire de celle décrite par l'article de revue de Tsoi et al. [33]. Elle consiste à réaliser une analyse linéaire de stabilité de l'interface sous champ électrique.

À l'interface se développe une petite perturbation, modélisée par une modulation spatiale de longueur d'onde λ et d'amplitude δh . Avec $\delta h \ll \lambda$. Cette perturbation induit une variation des pressions exercées par les différentes forces sur l'interface. Ce problème est décrit schématiquement sur la figure 2.1. Sauf mention contraire, pour une variable f , les expressions

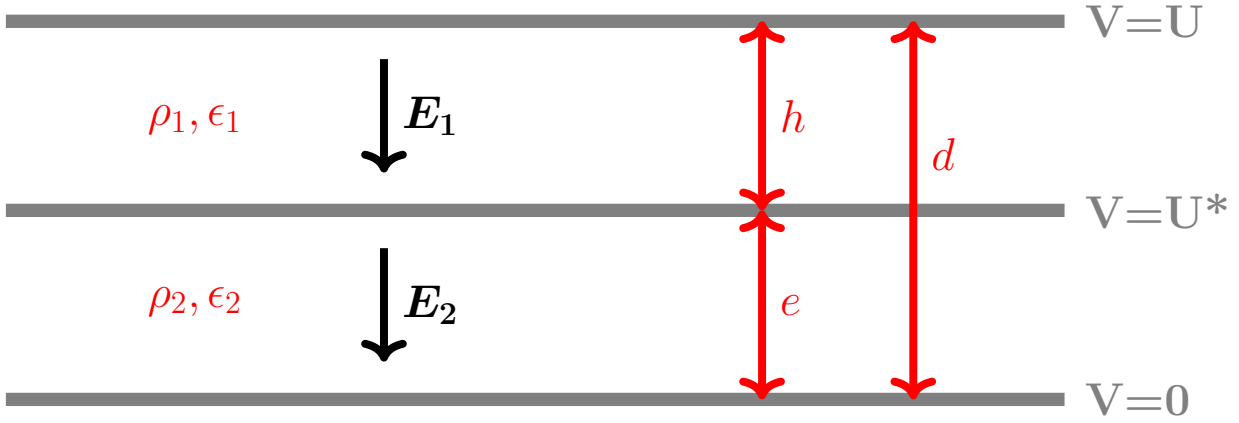


Figure 2.2 – Approximation du montage comme étant un ensemble de deux condensateurs plans en série. Les électrodes dans les fluides 1 et 2 sont respectivement aux potentiels U et 0 . L'interface possède un potentiel U^* .

f' et f'' signifieront toujours respectivement la dérivée première et seconde par rapport à la coordonnée x .

Nous pouvons écrire cette perturbation sous la forme $h(x, t) = h_0 + \delta h(x, t)$ avec $\delta h \ll 1$. La variation de hauteur δh induit une variation de pression hydrostatique, Δp_{hs} , et de pression de Laplace, Δp_L . Nous considérons seulement les grandes longueurs d'onde ($\delta h' \ll 1$), la courbure peut donc être approximée par $\delta h''$. Ces deux pressions ont donc les expressions triviales suivantes :

$$\Delta p_{hs} = \Delta \rho g \delta h. \text{ Avec } \Delta \rho = \rho_2 - \rho_1.$$

$$\Delta p_L = -\sigma \delta h''. \text{ Avec } h'' \text{ la dérivée seconde spatiale qui correspond.}$$

L'expression de la variation de pression diélectrique n'est pas aussi triviale. Nous allons la déterminer en nous inspirant de l'article de revue de Tsori [33].

L'expression générale de l'énergie électrostatique accumulée dans un système est définie par :

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \int \epsilon \mathbf{E}^2 d^3r. \quad (2.2)$$

Avec $\mathbf{E}$ le champ électrique dans le milieu. Celui-ci dépend directement de la permittivité du fluide dans lequel on le mesure. Afin de simplifier l'étude, nous considérons que le système est assimilable à deux condensateurs plans en série comme décrit sur la figure 2.2. Nous posons, pour cette partie $d = h + e$, l'intérêt de rajouter cette variable vient du fait que les électrodes ne se déplacent pas durant le développement de l'instabilité. Ainsi d reste constant. Cela facilite grandement les calcul de dérivées par rapport à h . Avec cette hypothèse, nous posons E_0 comme étant le module du champ électrique entre les deux électrodes lorsqu'il n'y a pas de fluides. Soit $E_0 = U/d$.

Le champ électrique normal subit une discontinuité à l'interface vérifiant l'équation $\epsilon_1 \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{n} = \epsilon_2 \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{n}$. La figure 2.2 nous permet d'écrire que $E_1 = (U - U^*)/h$ et $E_2 = U^*/e$. Soit, $U = hE_1 + eE_2$. En combinant cette équation et l'équation de continuité, nous arrivons aux expressions

suivantes pour les modules des champs électriques dans les différents fluides :

$$E_1 = \frac{\epsilon_2 U}{d\epsilon_1 + h\Delta\epsilon} \qquad E_2 = \frac{\epsilon_1 U}{d\epsilon_1 + h\Delta\epsilon}$$

Avec $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$. En injectant ces expressions dans l'équation 2.2, et en séparant l'intégrale en deux intégrales (une pour chacun des domaines fluides), nous obtenons :

$$F_{es} = -\frac{S}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{d\epsilon_1 + h\Delta\epsilon} U^2.$$

Aves S la surface de l'interface. La pression électrostatique vaut donc :

$$p_{es} = \frac{1}{S} \frac{\partial F_{es}}{\partial h} = \frac{1}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta\epsilon U^2}{(d\epsilon_1 + h\Delta\epsilon)^2} \quad (2.3)$$

En introduisant maintenant une perturbation, $h \rightarrow h_0 + \delta h$ (soit $e \rightarrow e_0 - \delta h$), dans la pression électrostatique et en linéarisant l'expression, nous obtenons finalement l'expression de la variation de pression électrostatique :

$$\Delta p_{es} = -\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta\epsilon^2 U^2}{(d\epsilon_1 + h_0 \Delta\epsilon)^3} \delta h \quad (2.4)$$

La somme des pressions est donc égale à :

$$p(x) = \Delta \rho g \delta h - \sigma \delta h'' - \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta\epsilon^2 U^2}{(d\epsilon_1 + h_0 \Delta\epsilon)^3} \delta h. \quad (2.5)$$

Nous désirons seulement faire ressortir de la théorie un nombre adimensionnel contrôlant le développement de l'instabilité. Nous faisons l'approximation que l'écoulement est de type Poiseuille valable pour des films minces. Cela ne nuit pas à la généralité des résultats obtenus. Le flux, $j(x)$, intégré suivant y , peut donc s'écrire :

$$j(x) = -\frac{e^3}{3\eta} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2.6)$$

avec η la viscosité dynamique du fluide 2.

Le fluide est considéré incompressible. L'équation de continuité s'écrit donc :

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0. \quad (2.7)$$

En dérivant l'équation 2.6 par rapport à x , nous obtenons :

$$\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{e^2 \delta h'}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{e^3}{3\eta} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

Par hypothèse, $\delta h' \ll 1$ et $\delta h \ll h_0$, donc $\frac{\partial j}{\partial x} \approx -\frac{e_0^3}{3\eta} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$. En injectant ce résultat dans l'équation de continuité 2.7, cela nous donne :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} = \frac{3\eta}{e_0^3} \frac{\partial h}{\partial t}. \quad (2.9)$$

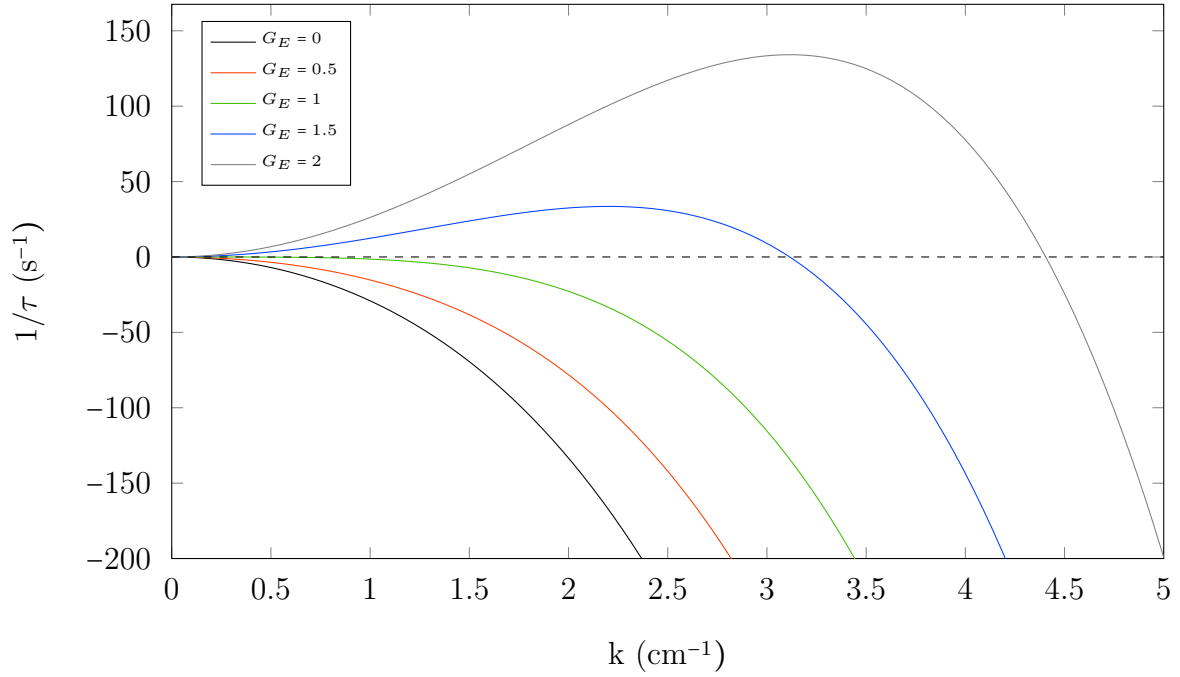


Figure 2.3 – Variation de $1/\tau$ en fonction du nombre d'onde pour différentes valeurs de G_E . On observe que lorsque $G_E > 1$, il est possible d'obtenir des valeurs positives du taux de croissance. Le couple de fluides utilisé est air/glycérol. $l_c = 2.27$ mm, $e_0 = 1$ cm, $\eta = 1.49$ Pa.s, $\Delta\rho = 1.26$ g.cm $^{-3}$ et $g = 9.81$ m.s $^{-2}$.

En dérivant deux fois l'équation 2.5 et en la combinant au résultat que nous venons d'obtenir, on peut écrire :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{e_0^3}{3\eta} \left(\Delta\rho g \delta h'' - \sigma \delta h'''' - \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta\epsilon^2 U^2}{(d\epsilon_1 + h_0 \Delta\epsilon)^3} \delta h'' \right). \quad (2.10)$$

La position de l'interface $h(x, t) = h_0 + \delta h$ est décomposée en modes de Fourier de nombre d'onde k : $\delta h = h_k(t) \cos(kx)$. D'après, l'équation 2.10, $h_k(t)$ satisfait une équation différentielle du premier ordre : $h_k(t) = h_k(0) e^{t/\tau}$. La relation entre τ et k est l'expression suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e_0^3}{3\eta} \Delta\rho g k^2 (G_E - (1 + k^2 l_c^2)) \quad (2.11)$$

Avec $l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\Delta\rho g}}$ la longueur capillaire et G_E un nombre adimensionné électro-gravitaire défini comme suit :

$$G_E = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta\epsilon^2 U^2}{\Delta\rho g (d\epsilon_1 + h_0 \Delta\epsilon)^3} \quad (2.12)$$

Comme on peut le voir sur la figure 2.3, tant que $G_E < 1$, l'expression de $1/\tau$ est toujours négative. L'interface est donc stabilisée par la gravité. Pour $G_E > 1$, il existe une bande de nombres d'onde $[0; k_c]$ telle que $1/\tau$ est positif. L'interface se déstabilise alors linéairement.

Le vecteur d'onde marginal k_c a pour expression : $k_c = \sqrt{\frac{G_E - 1}{l_c^2}}$. Une condition nécessaire

pour que l'instabilité se développe est que les deux fluides en présence doivent avoir des propriétés diélectriques différentes : $\epsilon_2 \neq \epsilon_1$. C'est le moteur de l'instabilité que nous allons étudier expérimentalement. On peut tout de suite conclure que plus la différence de permittivités (densités) est importante (petite), plus l'interface est instable.

Une de nos hypothèses initiales pour cette théorie est de ne considérer seulement que les grandes longueurs d'onde. Cela revient à dire que $1 + k^2 l_c^2 \simeq 1$. L'instabilité est donc censée se développer pour des valeurs de G_E légèrement supérieures à 1.

2.2 Stabilisation de la cloche : Étude énergétique

Comme nous l'avons vu précédemment, une valeur assez élevée de la tension peut permettre de déstabiliser l'interface entre deux fluides pour former un phénomène macroscopique, en forme de cloche. Cependant, nous pouvons nous demander, une fois atteint ce nouvel équilibre, quelle tension est-il nécessaire d'appliquer pour conserver la cloche? Peut-on baisser la tension et garder cet état stable? Si oui, jusqu'à quelle valeur? Nous allons essayer de répondre à toutes ces questions.

Pour cela, nous allons effectuer un bilan énergétique sur la cloche électrostatique. En faisant une simulation numérique du champ électrique produit par le système point/plan (figure 2.4), on observe que les lignes de champ entre le capillaire métallique et l'interface fluide semblent épouser la forme de la cloche. La forme de la ligne de champ peut être assimilable à un arc de cercle. Le long d'une ligne de champ, ce dernier étant constant, on peut écrire la relation suivante :

$$\mathbf{E} = -\mathbf{grad}(V) = \text{cte} = -\frac{U}{l} \mathbf{u}_z \quad (2.13)$$

Avec l la longueur de la ligne de champ. On peut approximer cette longueur par la longueur de l'arc de cercle soit, $l = r\pi/2$. La norme du champ électrique le long de cette ligne de champ est donc constante et vaut donc :

$$E(r) = -\frac{2U}{\pi r} \quad (2.14)$$

Le système étant axisymétrique autour de l'axe du capillaire, nous réduisons l'étude à une tranche de la cloche comme décrit sur le schéma de la figure 2.5.

Lorsque le rayon de la cloche passe de r à $r + dr$, avec $dr \ll r$. La surface dans pour laquelle le champ varie vaut $S = \pi r dr/2$. On considère que le champ électrique reste constant et égal à $E(r)$ sur toute cette surface. En faisant cela, l'énergie diélectrique du système est modifiée d'un ΔF_{ES} que l'on peut exprimer de la manière suivante :

$$\Delta F_{es} = \int_S \Delta\epsilon E^2 dS = \frac{2U^2 \Delta\epsilon}{\pi r} dr \quad (2.15)$$

Calculons maintenant la variation d'énergie potentielle de pesanteur due à l'augmentation de la taille de la cloche de la surface S . Cette dernière peut être simplement exprimée par :

$$\Delta F_{hs} = \int_S \Delta\rho g y dS \quad (2.16)$$

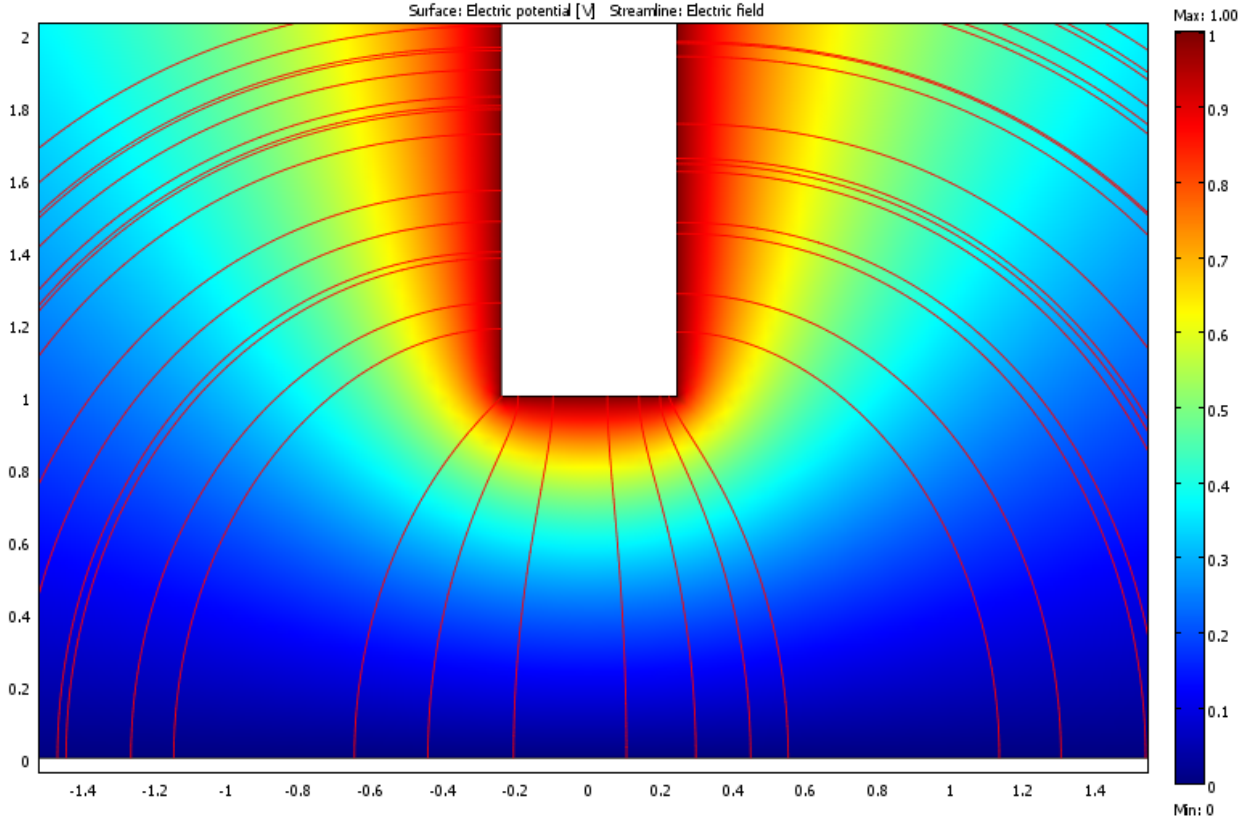


Figure 2.4 – Simulation du champ électrique produit par la configuration pointe/plan. La modélisation utilisée est à laplacien nul. La tension est normalisée (1 sur le capillaire et 0 à l'interface). La hauteur adimensionnée du capillaire est de 1 et le rayon adimensionné du capillaire de 0.243. Le logiciel utilisé est Comsol version 3.5a avec 43968 éléments.

Avec y la hauteur de l'élément de surface dS . De simples considérations géométriques nous donnent que $y = r \sin \theta$ et $dS = r dr d\theta$. Cela ramène donc l'équation a :

$$\Delta F_{hs} = \int_{\theta=0}^{\pi/2} \Delta \rho g r^2 dr \sin \theta d\theta = \Delta \rho g r^2 dr \quad (2.17)$$

Lorsque $\Delta F_{es} = \Delta F_{hs}$, la cloche est stabilisée. Cette condition fait ressortir un rayon, r_s , pour lequel la cloche arrête d'évoluer. Ce dernier est exprimé par l'expression :

$$r_s = \left(\frac{2}{\pi} \frac{\Delta \epsilon}{\Delta \rho g} \right)^{1/3} U^{2/3} = \alpha U^{2/3} \quad (2.18)$$

Avec $\alpha = \left(\frac{2}{\pi} \frac{\Delta \epsilon}{\Delta \rho g} \right)^{1/3}$ comme préfacteur dépendant uniquement du couple de fluide utilisé. Les valeurs pour les différents couples de fluide sont visibles sur le tableau 2.1.

Une fois le phénomène stabilisé, une augmentation (diminution) de la tension, entrainera

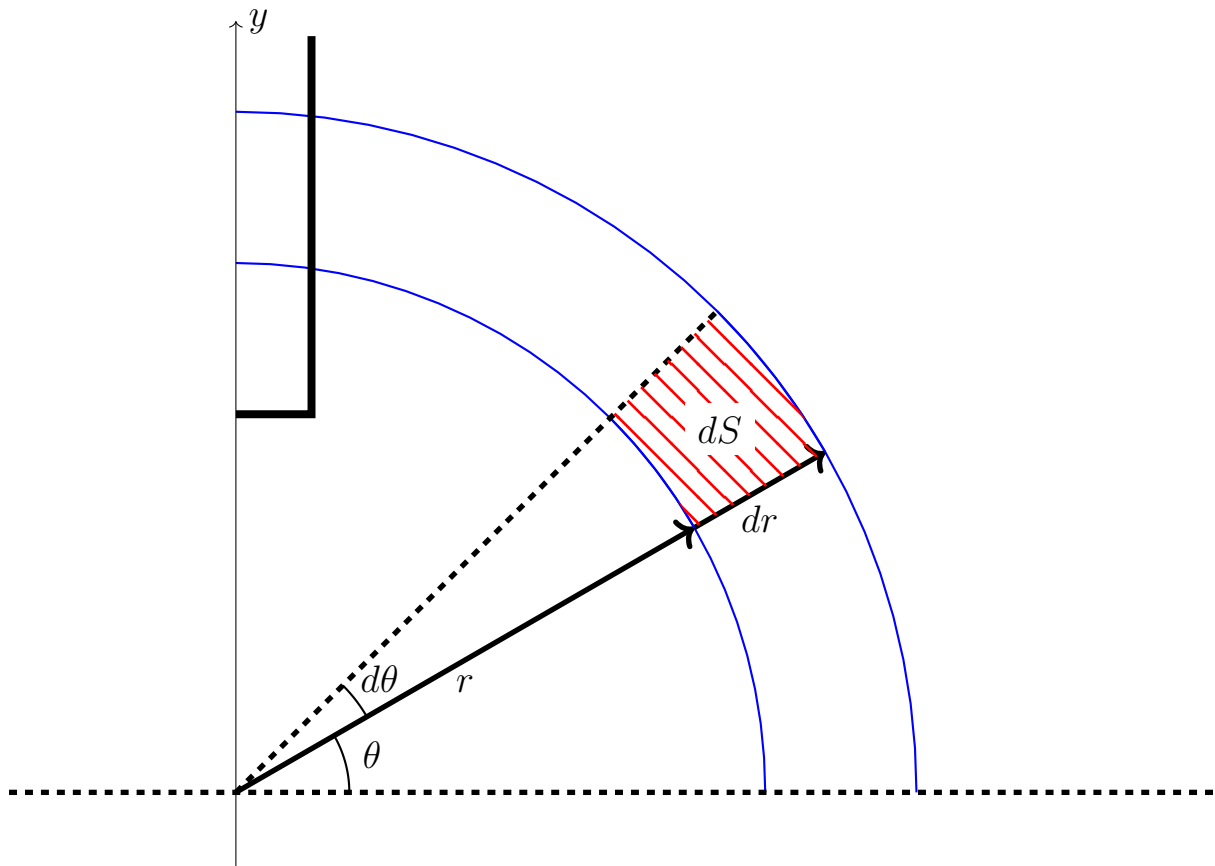


Figure 2.5 – Représentation schématique du problème de stabilité basé sur l'énergie. La symétrie axiale de la cloche nous permet de ne travailler que sur une coupe décrite sur ce schéma.

Couple de fluide	Air/Eau	Air/Glycérol	Éthanol/Huile	Huile/Glycérol	Huile/Eau
α (mm.kV ^{-2/3})	3.57	2.67	6.81	3.85	6.74

Tableau 2.1 – Valeur du préfacteur α pour les différents couples de fluide utilisés

donc une augmentation (diminution) de la taille de la cloche jusqu'à un rayon proche de r_s .

Dispositif expérimental

Nous désirons étudier les conditions de formation de la cloche fluide électrostatique. Pour ce faire, nous devons mesurer, pour différents fluides et configurations, et pour une tension donnée, la hauteur à laquelle l'instabilité amenant à la formation du phénomène se produit.

Ces expériences nécessitent l'utilisation de champs électriques importants et pouvant induire des charges résiduelles à l'interface. Il est nécessaire, pour que les expériences soient reproductibles, de les éliminer. À la fin d'une expérience, la cloche se détruit en laissant une ou plusieurs gouttes sur le capillaire. Pour obtenir cette même reproductibilité il est nécessaire de pouvoir retirer ce fluide restant et ainsi avoir les mêmes conditions initiales à chaque fois.

3.1 Perturbations et contaminations externes possibles du système

Durant les expériences effectuées, de nombreux paramètres et/ou phénomènes sont amenés à perturber le système. Pour ces raisons, il est très important d'effectuer des mesures précises et propres avec les matériaux et fluides les plus purs possibles. Deux phénomènes ont une influence significative sur la stabilité du système et la reproductibilité des expériences, l'ionisation du milieu ambiant pouvant entraîner la formation d'un vent ionique et claquage pouvant survenir lorsqu'une tension seuil est dépassée.

Ionisation et vent ionique Avant d'atteindre le claquage d'un milieu, il est possible de seulement ioniser ce dernier. En effet, le champ électrique est bien souvent non constant. C'est notamment le cas dans notre géométrie. Le champ est bien plus important au niveau du capillaire par effet de pointe. Il est donc possible d'ioniser, localement, l'air au niveau du capillaire métallique sans que l'effet ne se propage jusqu'à la contre électrode. Cela a pour effet de former des ions positifs et négatifs. Les ions chargés de manière opposée à l'électrode sont attirés et assimilés par cette dernière. À l'inverse, les ions de même signe sont fortement repoussés. En se déplaçant à haute vitesse et via de nombreuses collisions avec des particules

neutres du milieu ambiant, un vent est créé. Ce dernier prend le nom de vent corona (ou couronne, ou de couronne) ou vent ionique. Le nom "couronne" provient de l'aspect visuel que donne l'air ionisé autour du capillaire métallique. Ce vent, pouvant être assez puissant, peut fortement perturber le système en repoussant l'interface. Cela joue donc en défaveur de la formation de la cloche.

Claquage du milieu Chaque matériau possède une rigidité diélectrique différente. Cette valeur correspondant au champ maximal pouvant être appliqué sans qu'un arc électrique se forme dans ce milieu. L'apparition d'un arc électrique aura effectivement un impact important sur l'expérience. Cette décharge augmente la conductivité du milieu via l'ionisation de ce dernier, diminue la tension entre les électrodes et la force d'impact aura tendance à induire un mouvement de l'interface engendrant une perturbation non contrôlée. Dans l'air sec par exemple, la valeur de la tension disruptive (synonyme de création d'arc électrique) est de 3 kV.mm^{-1} . Cette valeur est de loin supérieure à la valeur nécessaire à la formation de la cloche (en général deux ou trois fois moins importante). Cependant, plusieurs paramètres peuvent diminuer ce seuil critique. Il a par exemple été montré que des bulles d'air dans un fluide diélectrique (huile minérale par exemple) avaient fortement tendance à abaisser la tension de claquage [34]. Plus la taille des bulles est importante et plus l'effet est accentué. L'humidité est aussi un facteur ayant une grande importance pour ce phénomène. Plus celle-ci augmente et plus la tension disruptive sera basse [35]. Il est ainsi possible de descendre jusqu'à une valeur de 1 kV.mm^{-1} . Cette valeur étant proche de celles nécessaires à la formation de la cloche. L'humidité est donc un facteur important à prendre en compte. Et notamment lorsque le couple utilisé est eau/air. Car la couche d'évaporation au niveau de l'interface peut influencer grandement les résultats des expériences.

Contaminations externes et internes des fluides De nombreuses contaminations externes peuvent perturber le système. Lorsque l'air est utilisé, ces contaminations peuvent être nombreuses. Des poussières peuvent facilement se déposer à l'interface, du gaz et de l'eau peuvent facilement être dissouts par la phase liquide polaire. Et, même lorsque l'huile est utilisée, malgré la protection que cette dernière procure, le temps nécessaire pour déposer les fluides dans la cuve peut permettre à un liquide très hygroscopique tel que le glycérol d'absorber assez d'eau pour rendre les résultats non utilisables.

Il est aussi nécessaire de minimiser toutes les réactions électrolytiques entre le liquide polaire et les électrodes métalliques. Elles peuvent modifier la conductivité de l'eau et induire, par la suite, de forts courants.

Aussi, en travaillant avec l'éthanol, des précautions particulière doivent être prise afin d'éviter toute décharge électrique dans l'éthanol par mesure de sécurité.

Toutes ces précautions sont à prendre afin de pouvoir réaliser un grand nombre d'expériences sans changer les fluides. Ainsi, afin d'obtenir des résultats précis et reproductibles, il a été nécessaire d'avoir un système qui soit mécaniquement bien contrôlé. Et, afin d'obtenir des résultats encore plus propres, un contrôle par LabView[®] d'une partie des expériences a été nécessaire.

3.2 Un dispositif en circuit fermé contrôlé

Une cuve cubique de côté $L = 20$ cm sert de récipient. Deux fluides, non miscibles, de densité et de permittivité diélectrique différentes, sont placés à l'intérieur de la cuve. L'intégralité du dispositif est décrit sur la figure 3.1

Comme déjà précisé, pour un couple de fluide, nous notons le fluide de plus basse (haute) densité avec l'indice 1 (2).

Un tube capillaire de diamètre $200\mu m < D < 3.4mm$ dans lequel le fluide 2 peut s'écouler est plongé dans le fluide 1 à une distance h de l'interface. Ce tube est relié à un générateur haute tension Technix SR-30-P-600 pouvant délivrer une tension U jusqu'à 30kV en courant continu. Il est translaté avec une précision de $3.25\mu m$ pour des déplacements minimum de $6.5\mu m$ grâce à une platine de translation Newport SMC Series M-UTM100CC1DD. Un condensateur pointe/plan est ainsi formé en plaçant un disque métallique de 15 cm de diamètre comme contre électrode. Cette dernière est entièrement placée dans le fluide 2 et se situe à une distance e de l'interface.

Le fluide 2 est en circuit fermé. Une pompe Hnp m3r 4605 réinjecte le fluide en provenance du bain dans le tube capillaire avec un débit Q . Ce mode de fonctionnement permet d'éviter les variations de pureté du fluide si l'expérience est faite sur des temps longs et permet de conserver les paramètres e et h constants.

Les fluides utilisés sont le moins conducteur possible afin d'éviter l'augmentation de la température du bain par effet Joule et ainsi perturber les conditions expérimentales. La pureté des fluides est donc un critère important dans le choix de ces derniers. La liste des fluides utilisés, ainsi que leurs propriétés sont décrites dans le tableau 3.1. La tension de surface à l'interface entre les deux fluides utilisés dans chacune des expériences réalisées a été mesurée avec un tensiomètre OCA15EC de chez Apollo Instruments via la méthode décrite dans l'annexe B. L'ensemble de ces valeurs ainsi que les gradients de permittivités et densités sont répertoriés dans le tableau 3.2. Un certain nombre de précautions sont nécessaires pour travailler avec de l'eau pure et la conserver ainsi. En effet, sa conductivité varie énormément en fonction de sa pureté. Lorsque les mesures sont faites pour le couple Air/Eau, il est donc nécessaire de les effectuer le plus rapidement possible (quitte à espacer les points de mesure pour ne pas avoir des paramètres trop différents entre le premier et le dernier point). Pour travailler avec le couple huile/eau, pour lequel il faut minimiser le changement de l'huile pour des raisons financières, il a fallu veiller à ce que l'eau bidistillée ne soit pas en contact avec l'air. La méthode utilisée est la suivante. Il est nécessaire de tout d'abord remplir la cuve d'huile avant d'y ajouter l'eau bidistillée directement de la sortie du distillateur dans le bain.

Une grande partie des images présent l'ont été avec une caméra rapide de type Photron SA3, avec des fréquences d'acquisition entre 50 et 60000 images par seconde. La forte intensité lumineuse nécessaire à la prise d'image haute fréquence a été fournie par un projecteur De-dolight DLH 400D d'une puissance de 400W.

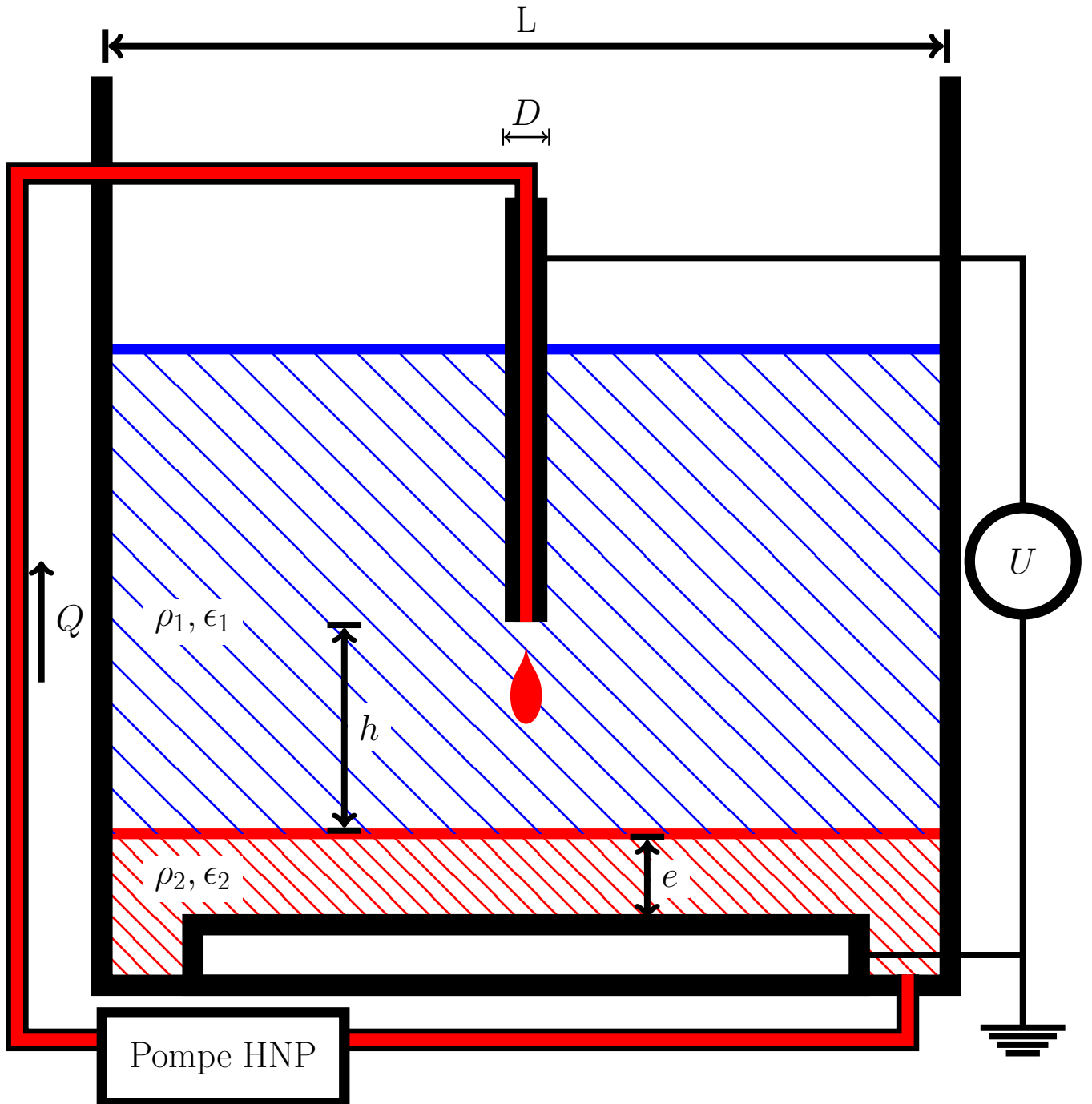


Figure 3.1 – Schéma du montage expérimental. Deux fluides non miscibles de permittivités et densités différentes, respectivement ϵ et ρ , sont placés dans une cuve de $L = 30$ cm de côté. L'interface entre les deux fluides se situe à une distance e de la masse électrique et h d'un tube métallique de diamètre D à un potentiel U . Une pompe récupère le fluide de plus haute permittivité dans la cuve pour le réinjecter à travers le tube à un débit Q .

Fluide	Permittivité relative ϵ	densité ρ (g/cm ³)	Tension de surface avec l'air σ (10 ⁻³ N.m ⁻¹)
Eau	80,4	1	72,8
Glycérol	42,5	1,26	63,4
Éthanol (94%)	27,67	0,8066	22,27
Huile minérale	2,2	0,85	28,58
Air	1,01	1,2.10 ⁻³	X

Tableau 3.1 – Propriétés des fluides utilisés . L'eau est une eau bidistillée par un système Simplicity de chez Millipore (18.2 M Ω .cm à 25°C), le Glycérol vient de chez AnalaR NORMAPUR : 99.5% bidistillé VWR Chemicals Prolab BDH, l'éthanol vient de chez Carlo Erba reagents RPE, l'huile minérale vient de Sigma Aldrich sous la référence Mineral Oil Light 1L 330774-1L. Les valeurs de permittivité ont été mesurés via un RLC mètre E4980AL et un kit « test fixture » pour liquide 16452A de chez Keysight (Annexe A). La tension de surface a été mesurée via un tensiomètre OCA15EC et le logiciel SCA20. Les calculs se basent sur l'expérience de goutte pendante. (Annexe B)

3.3 Pour plus de précision, un contrôle par LabVIEW

Plusieurs problèmes sont apparus lors des expériences. Et la grande majorité d'entre eux ont pu être résolus grâce à l'utilisation de LabVIEW.

Nous allons expliquer les différentes causes qui ont poussé à l'automatisation d'une partie des expériences et la logique derrière ces "Virtual Instruments" (VIs) développés.

3.3.1 Causes de l'automatisation

Augmentation de la température par effet Joule

Afin de réaliser les courbes donnant les hauteurs critiques de formation de la cloche pour une tension donnée, il était nécessaire de former de nombreuses fois la cloche. Comme déjà expliqué, les fluides utilisés étaient les moins conducteurs possibles. Cependant, il était impossible qu'ils soient totalement isolants aux temps longs. Cette caractéristique a été à la fois un problème et sa solution. En effet, la formation de la cloche, notamment pour des tensions élevées, est source de chaleur par effet Joule. Dans le glycérol par exemple, le gradient de température peut aisément être visible en raison de la variation d'indice optique avec le changement de température.

Ainsi, avant de pouvoir recommencer le processus, il est nécessaire d'attendre un certain temps que le bain refroidisse. Cependant, en mesurant en continu l'intensité délivrée par le

Fluide 1/Fluide 2	$\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$	$\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ (g/cm ³)	Tension interfaciale $\sigma(10^{-3} \text{ N.m}^{-1})$
Air/Eau	79.395	0.9988	72.8
Air/Glycérol	41.495	1.2588	63.4
Huile minérale/Éthanol (94%)	-25.466	0.0464	4.2
Huile minérale/Glycérol	40.3	0.407	28
Huile minérale/Eau	78.2	0.147	52

Tableau 3.2 – Propriétés des couples de fluides utilisés.

générateur, il est possible de connaître le moment où la cloche se forme et ainsi de couper le courant à ce moment là. La cloche ne s'étant formée que pendant un temps très court, le problème de l'augmentation de la température devient ainsi négligeable. En se basant sur la figure 3.2, on observe, en effet, que la formation de la cloche rend l'augmentation de l'intensité avec la tension bien plus intense. Ce changement est peu visible, la transition est assez lisse pour des valeurs de h faibles. Cependant la pente des courbes $I=f(U)$ augmente de manière drastique, et dans tous les cas vers un système linéaire avec une forte variation de l'intensité (de l'ordre de 12 $\mu\text{A/kV}$) en comparaison aux pentes lorsque la cloche n'est pas formée (entre 0.3 et 2 $\mu\text{A/kV}$). Cette grande différence est d'une aide précieuse dans l'automatisation des expériences.

Conditions initiales et fluide sur le capillaire

Comme pour l'effet Joule, un autre problème qui apparaît lorsqu'on désire faire plus d'une fois d'affilée la cloche est la propreté du tube. En effet, le fluide 2 avait tendance à ne pas complètement démouiller le capillaire. La solution initialement trouvée était de remonter au dessus du bain du fluide 1 et d'essuyer le capillaire avant de recommencer l'expérience. En plus d'être une solution contraignante, le fait de considérer que l'intégralité du fluide avait été essuyée était assez subjective, il était ainsi difficile d'avoir la même quantité de fluide restant sur le tube à chaque fois. Aussi, même si cela était négligeable, cela nous faisait retirer une petite quantité de fluide à chaque fois. Lorsque l'on voulait faire de longues séries d'expériences, ce problème pouvait toutefois devenir réel. Pourquoi travailler en circuit fermé pour conserver le niveau des fluides si on vient ensuite impacter ce niveau en ôtant du fluide à la main ?

La solution trouvée a été de faire remonter le capillaire toujours à la même hauteur et d'appliquer un fort potentiel (entre 20 et 30 kV) afin de créer des jets et des sprays durant un temps toujours identique (une dizaine de secondes). À la fin de cette opération, s'il reste du fluide, il est censé en rester toujours la même quantité, ce qui rend les expériences répétables.

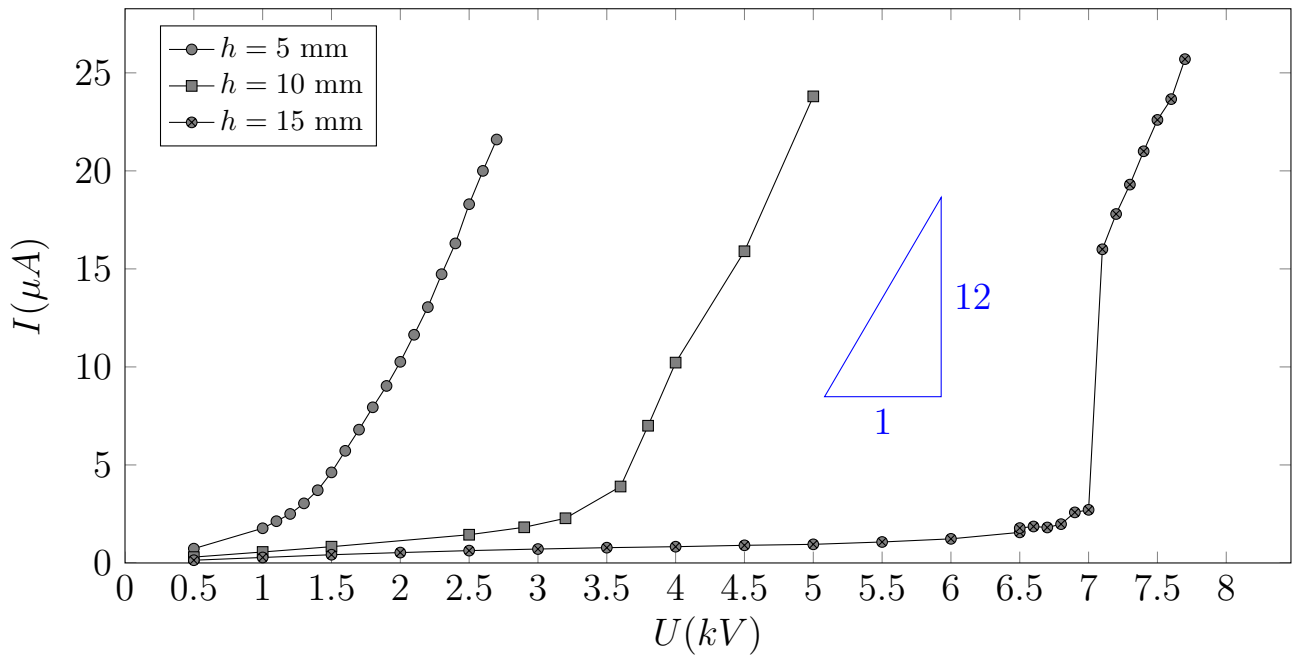


Figure 3.2 – Variation de l'intensité délivrée par le générateur en fonction de la tension appliquée. On remarque clairement une variation de pente, signe de la création de la cloche. Cela est fort utile pour détecter de manière automatique le moment où la cloche est formée. Le couple de fluides utilisé est huile/glycérol avec un capillaire de diamètre 3.404 mm. Le courant est mesuré 5 s après l'application du champ électrique.

Travailler avec vitesse et précision

Afin d'avoir des courbes précises, nous voulons connaître avec précision, pour une tension donnée, la hauteur critique de formation de la cloche, pour cela, nous adoptons une méthode simple mais laborieuse. Le principe est de se placer à une hauteur pour laquelle nous savons que la cloche ne se forme pas puis nous descendons pas à pas jusqu'à obtention de la cloche. La taille du pas détermine directement la précision de l'expérience. Il est possible de faire cela manuellement mais pour pouvoir effectuer ces expériences rapidement avec une bonne précision, l'utilisation de la programmation est plus que recommandée. En utilisant un VI au lieu de faire manuellement les expériences, on gagne en vitesse et donc en quantité de données que l'on peut acquérir tout en gagnant en précision.

3.3.2 Les différents VIs utilisés

Essence du VI pour la recherche de la hauteur critique de formation de la cloche

Afin de mesurer précisément on se place à une hauteur élevée, 30 mm, on augmente de manière continue la tension jusqu'à atteindre une très haute tension, 25 kV. À cette tension, des jets et/ou des sprays se forment. Cela agit comme une manière de "sécher" le capillaire. Au bout de 10 secondes, on se place à la tension pour laquelle on cherche la hauteur critique de formation et on descend rapidement le capillaire à une hauteur où l'on sait que la cloche

ne se formera pas directement. Ensuite, on descend lentement jusqu'à la formation de la cloche, détectée par une intensité supérieure à un seuil (dépendant de la tension appliquée). Il ne reste plus qu'à recommencer le cycle pour une tension différente.

Essence du VI pour la mesure du temps de formation de la cloche

Un chronomètre est démarré virtuellement en même temps que la mise sous tension. L'intensité est mesurée en continue. Dès qu'un seuil d'intensité est dépassé, comme sur le VI précédent, signe de formation de la cloche, le chronomètre est arrêté. On obtient alors le temps, entre ces deux temps, qu'il a fallu à la cloche pour se former à partir de la mise sous tension.

Essence du VI pour la mesure de la hauteur de l'interface en fonction de la tension appliquée

En partant d'une tension nulle, on augmente pas à pas la tension. Pour chaque tension une attente de 2 secondes est observée pour laisser le temps à l'interface d'atteindre une forme stable puis une photo est prise. Une fois la cloche formée, on continue à augmenter la tension avec des pas plus importants (pour éviter une augmentation de la température trop importante) jusqu'à un seuil défini (dépendant de la hauteur à laquelle nous sommes). La tension est ensuite diminuée pas à pas jusqu'à la destruction de la cloche.

Un traitement des images par Matlab a ensuite permis d'obtenir la hauteur de l'interface, H , en fonction de la tension appliquée.

Pour les valeurs de tension proches de la destruction de la cloche, il a fallu faire de nombreux essais, à la main, afin de ne pas être gêné par l'augmentation de la température ou autre phénomène parasite. Cette partie n'a donc pas pu être entièrement automatisée.

Développement de l'instabilité amenant à la formation de la cloche

4.1 Déplacement de l'interface

Peu importe qu'un débit soit appliqué ou non, lorsqu'un champ électrique est mis en place, l'interface se déplace en formant une bosse de hauteur δh par rapport à la position initiale de l'interface (figure 4.1). Ce déplacement est directement lié à la valeur du champ électrique appliqué, c'est à dire à la distance entre le capillaire métallique et l'interface (h), et à la tension appliquée (U).

En faisant la même expérience pour des h différents, on peut voir qu'il est possible d'atteindre une valeur légèrement plus importante de δh , avant que la connexion avec le capillaire ne se fasse, lorsque h est augmenté. Ces différents comportements pour des h différents peuvent être vus sur la figure 4.2. Il semble tout de même que cette remontée ait une limite à partir de laquelle le déplacement ne peut plus se produire. Lorsque la valeur de h devient très importante, d'autres phénomènes, que nous décrirons par la suite, peuvent se produire et sont plus stables que ce dernier.

Ce déplacement s'explique notamment par le gradient de permittivité entre les deux fluides utilisés. Les interfaces ont, comme décrit par Schäffer [3], une tendance à s'orienter parallèlement au champ électrique. Un fort gradient de permittivité aura donc tendance, comme c'est le cas ici, à déformer l'interface.

Comme on peut le voir sur la figure 4.3, suite à la remontée de l'interface, un jet est émis du point le plus haut de l'interface (sur le sommet de la bosse). Ce jet finit par créer une connexion entre l'interface et le capillaire métallique, connexion qui croît de plus en plus en diamètre jusqu'à former la cloche fluide. Cette formation n'est possible que si les fluides sont purs. Dans le cas contraire, la conductivité induite par ces impuretés rend le système instable. Il faut aussi que les forces diélectriques (dues au gradient de permittivité et à la tension appliquée) soient assez fortes pour vaincre la gravité (due au gradient de densité).

Afin de vérifier que nos critères théoriques soient cohérents, il est nécessaire de vérifier, pour

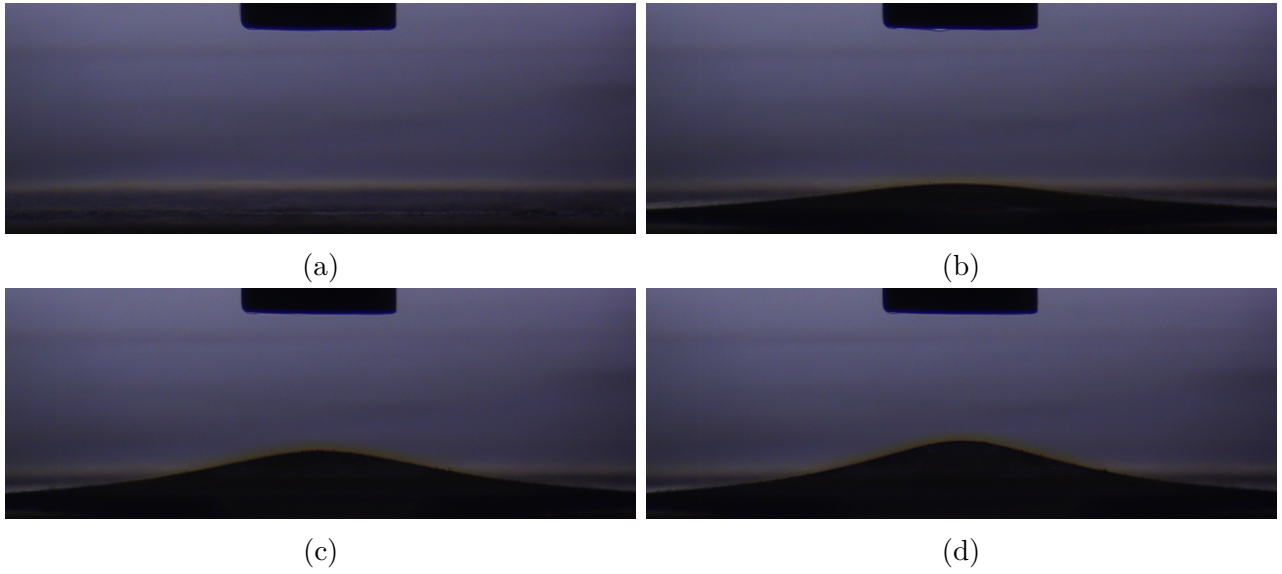


Figure 4.1 – Remontée de plus en plus importante de l'interface huile/glycérol en fonction de l'augmentation de la tension appliquée. On part d'une tension nulle (a) puis la tension est augmentée. On observe la variation de la hauteur de l'interface pour des tensions de 3.52 kV (b), 3.87 kV (c) et 3.91 kV (d).

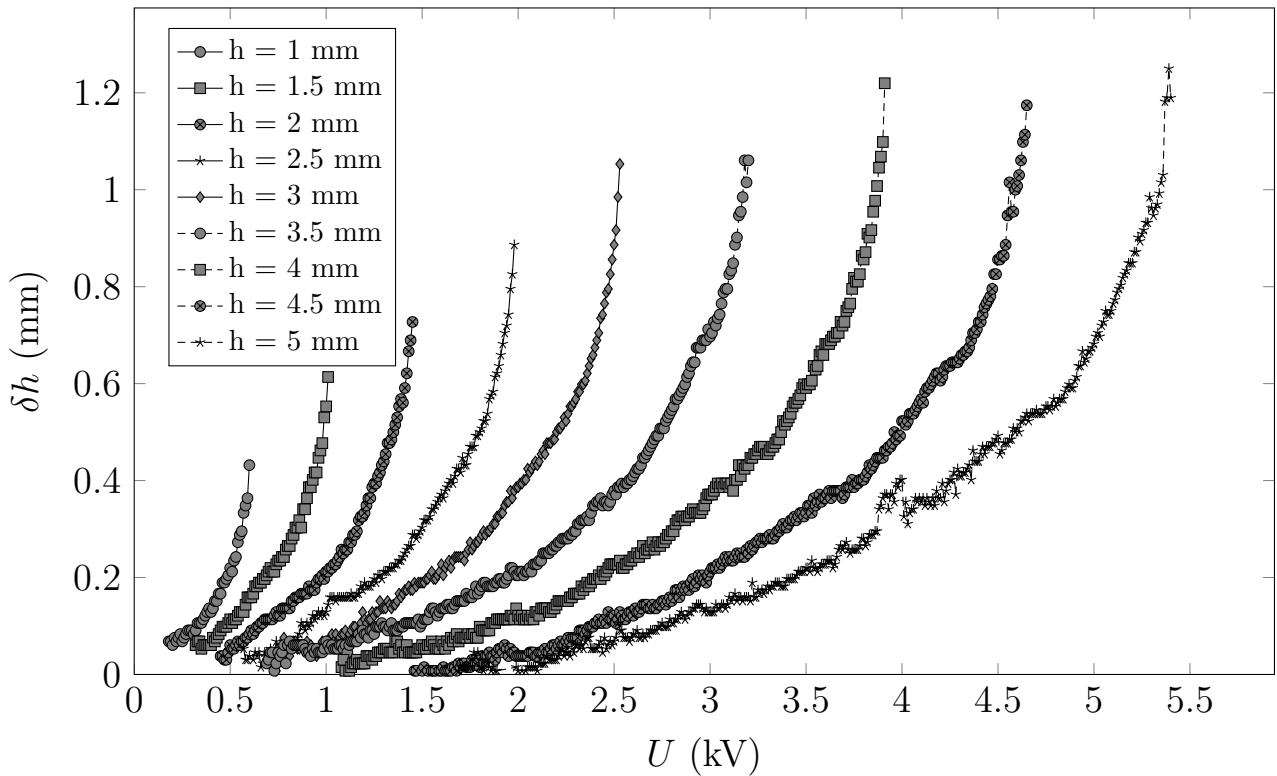


Figure 4.2 – Représentation de la remontée de l'interface (δh) en fonction de la tension appliquée (U) pour différentes distances entre le capillaire et l'interface (h). On remarque, de manière intuitive, qu'il est possible de remonter l'interface plus haut avant la formation pour des h plus élevés mais qu'une tension bien plus importante est nécessaire à cela.

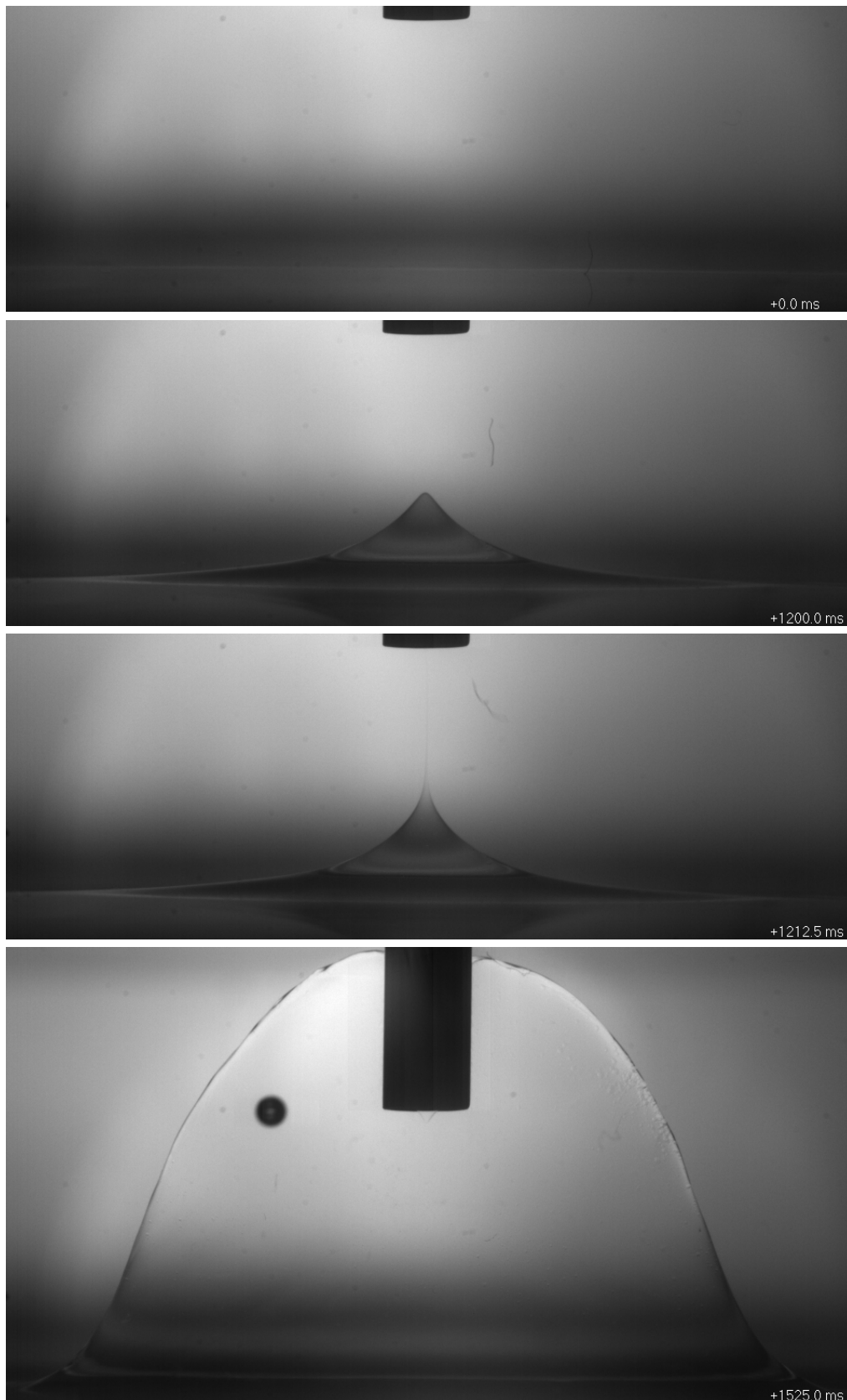


Figure 4.3 – Suite à l'application d'une différence de potentiel de 10 kV, l'interface huile/glycérol devient instable. On observe une remontée de l'interface jusqu'à la formation d'un jet créant une connexion avec le capillaire métallique. Ce lien grandit jusqu'à la formation de la cloche.

une gamme variée de paramètres, que nos critères restent toujours valides. Dans chacun des couples, nous nommerons le fluide de plus haute permittivité le fluide polaire et celui de plus basse permittivité le fluide isolant.

Les fluides polaires utilisés sont l'éthanol, l'eau bidistillée et le glycérol. Les fluides isolants, quant à eux, sont l'air et l'huile minérale. Lorsque l'air est utilisé, de nombreux problèmes expérimentaux peuvent apparaître. En effet, un fluide polaire, à l'air libre, va rapidement avoir tendance à "vieillir" : adsorption d'impuretés à l'interface et solubilisation de gaz ou molécules simples. De plus, les conditions expérimentales (humidité, température) peuvent très rapidement varier. La température est en permanence régulée dans la salle où les expériences sont effectuées mais il est plus complexe de contrôler l'humidité de l'air ambiant. Aussi, la tension disruptive (notamment lorsque l'air est humide) est bien plus basse dans l'air que dans l'huile minérale. De plus, l'air peut, lorsque de forts champs sont appliqués, être ionisé. Ces ions ont tendance à se déplacer vers l'une ou l'autre des électrodes de notre système. Cela faisant, ils entraînent de l'air non ionisé avec eux et créent ainsi un fort vent ionique qui applique une pression supplémentaire au niveau des interfaces entre l'air et le fluide. Ce phénomène est appelé effet corona (ou couronne ou de couronne) car il évoque l'aspect du halo lumineux périphérique au soleil observé lors des éclipses. L'introduction de cette pression n'a pas été prise en compte dans le problème étudié mais pourrait être l'objet d'études futures. Une description des phénomènes observés est disponible à partir de la section 8.1.

Pour toutes ces raisons, les résultats obtenus avec l'huile minérale sont, en général, bien plus en adéquation avec la théorie que ceux obtenus dans l'air. Afin de vérifier que notre théorie est valide, nous faisons varier de nombreux paramètres.

4.2 Orientation de la gravité

Afin de contrôler proprement chacun des paramètres, ces derniers ont été changés un à un. On peut tout d'abord se poser la question de l'influence de l'orientation du système sur la formation de la cloche.

Quelques vérifications expérimentales sont visibles sur la figure 4.4. On part d'une référence pour laquelle le tube métallique est au dessus de l'interface et $\Delta\epsilon$ positif (figure 4.4a). Deux cas sont à distinguer. Le premier est d'orienter le système dans l'autre sens tout en conservant le même couple de fluides (figure 4.4c). Le second est d'inverser le signe de $\Delta\epsilon$ en gardant la configuration initiale (figure 4.4b), ce qui revient à virtuellement inverser le sens de la gravité. D'après la théorie développée, l'instabilité devrait toujours se développer en allant à l'encontre de la gravité et la tension de surface. On observe que les résultats expérimentaux confirment une formation de la cloche toujours dans cette direction. Il est intéressant de noter que même lorsque la configuration initiale est inversée, comme visible sur la figure 4.4c, et donc que le capillaire métallique n'est plus le point d'accroche de l'instabilité, on conserve une forme proche de la cloche.

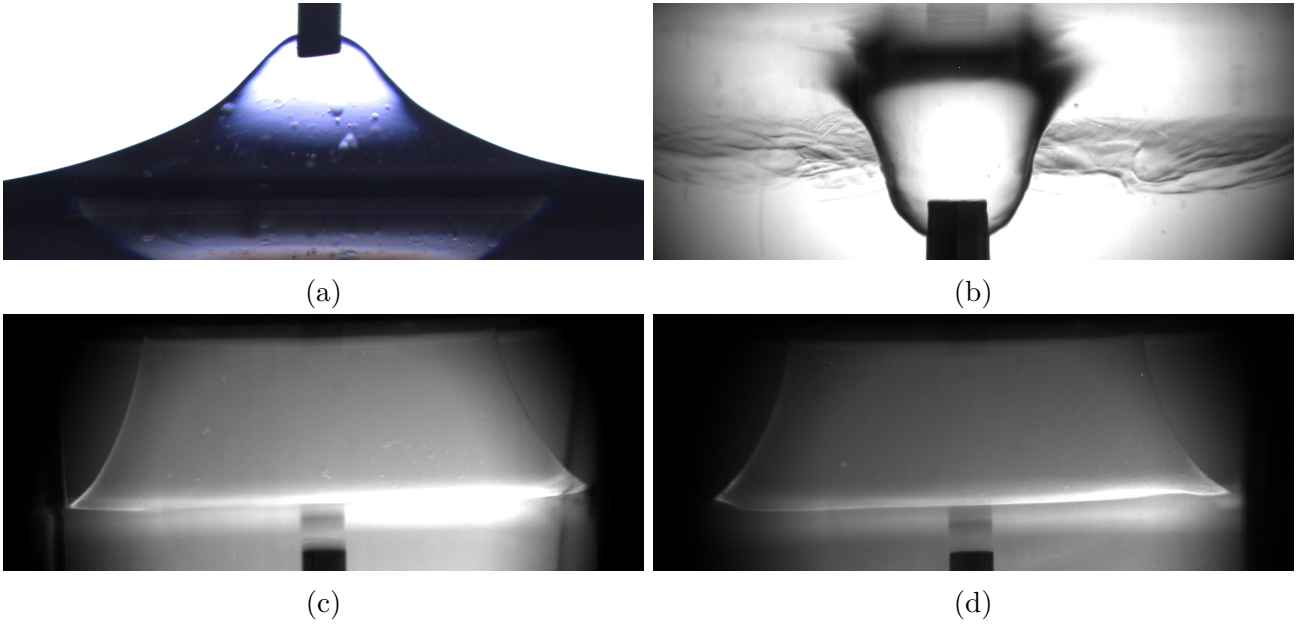


Figure 4.4 – Impact de l'orientation et de la polarité du système sur la création de la cloche. Quatre configurations différentes sont présentées ici. Le cas "standard" dans lequel le tube métallique est plongé dans le fluide le moins polaire et le moins dense (a). Celui où il est plongé dans le fluide le moins polaire et le plus dense (b). Avec les mêmes fluides que le cas "standard" mais avec les électrodes inversées (c). Et le cas identique à ce dernier en inversant seulement la polarité des électrodes (d).

4.3 Signe de la tension appliquée

Si on observe le nombre adimensionnel $G_E = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \Delta \epsilon^2 U^2}{\Delta \rho g (d \epsilon_1 + h_0 \Delta \epsilon)^3}$, on remarque que la tension est au carré (pour rappel, $\Delta \rho > 0$ dans l'ensemble de nos expériences). Son signe n'est donc pas censé avoir d'impact sur le développement de l'instabilité et la formation de la cloche. Cela est simplement vérifié en nous plaçant dans deux configurations identiques, une fois avec une polarité positive au niveau du tube capillaire et la plaque métallique à la masse (figure 4.4c) et une fois en inversant cette polarité (figure 4.4d). Hormis une variation de luminosité (due aux conditions dans lesquelles l'image a été prise et non au phénomène en soi), nous ne pouvons observer aucune variation entre ces deux cloches, il serait impossible de les différencier l'une de l'autre. Cela permet là encore d'appuyer la validité de notre théorie.

4.4 Influence du couple de fluides utilisé

Les paramètres que nous avons vus n'ont pas d'impact sur la formation de la cloche. Mais un paramètre essentiel sur les conditions nécessaires à sa formation est le couple de fluides utilisé.

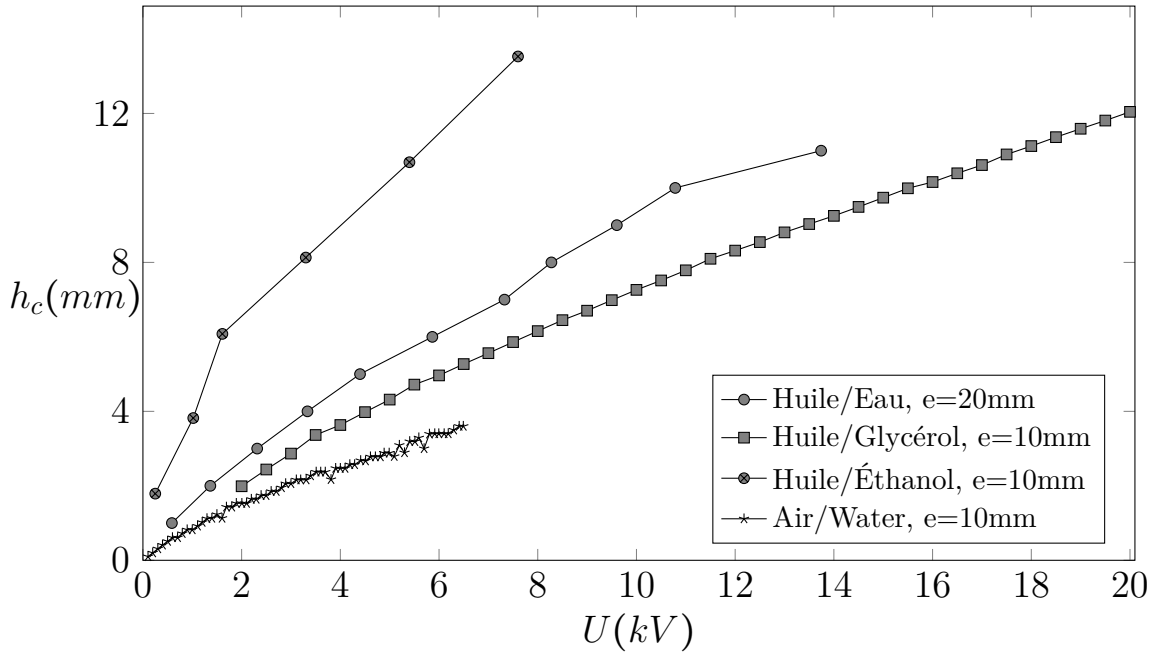


Figure 4.5 – Variation de la distance inter-électrodes critique en fonction de la tension appliquée pour différents couples de fluide.

Afin de collecter une quantité importante de données, nous utilisons la technique décrite dans la section 3.3.1 pour obtenir, pour chaque couple de fluides, la hauteur maximale (ou critique) à partir de laquelle la cloche peut se former à une tension fixée.

En fonction des fluides utilisés, il n'est pas toujours possible d'avoir les mêmes gammes de tension appliquées à cause de décharges électriques pouvant subvenir et grandement déstabiliser le système.

Lorsque nous traçons la hauteur critique de formation de la cloche, h_c , en fonction de la tension appliquée pour différents couples, nous observons une grande variations sur les courbes (figure 4.5)

En effet, en faisant varier le couple de fluides utilisé, on modifie les paramètres ϵ_1 , ϵ_2 , $\Delta\epsilon$ et $\Delta\rho$, ce qui constitue une grande partie des paramètres que nous pouvons faire varier et qui soient inclus dans notre paramètre de contrôle G_E . Il est donc important d'utiliser une ample gamme de couple de fluides. Pour cela, comme décrit dans le tableau 3.2, plusieurs couples de fluides sont utilisés pour vérifier l'acuité de notre nombre adimensionnel.

La quantité importante qui gouverne l'évolution de notre système est le nombre adimensionné G_E . Lorsque nous nous trouvons à une hauteur critique de formation de la cloche, h_c , nous noterons ce nombre G_{Ec} . Nous pouvons réécrire cela de la manière suivante $G_{Ec} = G_E(U, h_c)$. D'après la théorie décrite dans la partie 2.1, nous devrions avoir des valeurs de G_{Ec} toujours proche de l'unité. Nous avons donc tracé, pour les différents couples de fluide, le nombre critique $U/\sqrt{G_{Ec}}$ en fonction de U (figure 4.6). Nous pouvons noter que toutes les courbes, initialement sans lien de la figure 4.5 sont maintenant toutes superposées sur une courbe maîtresse. Il est aussi intéressant de noter que ce nombre critique est totalement indépendant

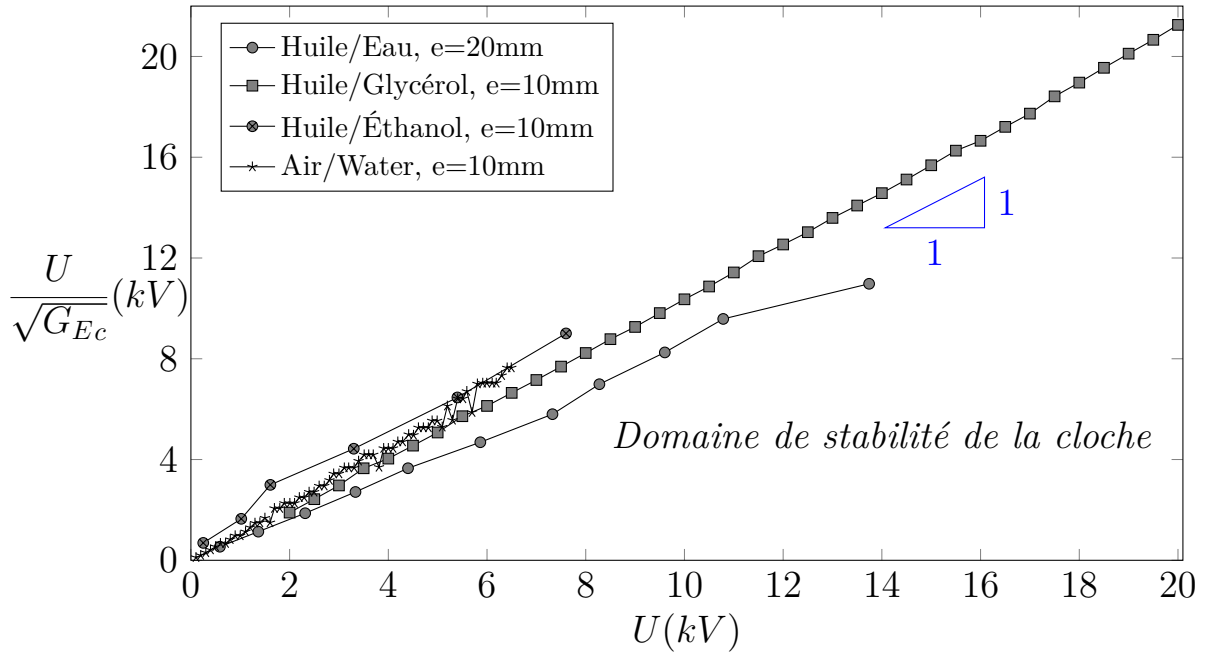


Figure 4.6 – Variation du nombre critique $\frac{U}{\sqrt{G_{Ec}}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g(d\epsilon_1 + h_c\Delta\epsilon)^3}{\epsilon_1\epsilon_2\Delta\epsilon^2}}$ en fonction de la tension appliquée pour différents couples de fluides. Les pentes de toutes les courbes sont proches et environ égales à 1.

de la tension. En effet, nous avons :

$$\frac{U}{\sqrt{G_{Ec}}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g(d\epsilon_1 + h_c\Delta\epsilon)^3}{\epsilon_1\epsilon_2\Delta\epsilon^2}}$$

Sur la figure 4.6, on a une grande différence de stabilité des systèmes par la régularité plus ou moins bonne des mesures. Le cas Huile/Glycérol étant clairement le système le plus stable. En effet, l'eau a tendance à oxyder les vis ou autres objets métalliques qui se trouvent dans la cuve pour les besoins de l'expérience. L'air est plus sujet aux décharges électriques et laisse facilement se "salir" l'autre fluide, notamment lorsqu'il est très polaire comme l'eau ou le glycérol alors que l'huile a tendance à former une couche protectrice. Le glycérol est très hygroscopique, ce qui a tendance à modifier le système au fur et à mesure des expériences. L'huile est en ce sens, là aussi, une mesure préventive à l'absorption d'eau par le glycérol.

Les pentes pour tous les couples de fluides sont globalement similaires et égales à 1, ce qui est en parfait accord avec la théorie. Nous sommes donc en mesure de dire que la théorie est robuste au changement des fluides utilisés lorsque cette variation est correctement prise en compte.

4.5 La conductivité du fluide

Comme montré par Nagel, lorsqu'une interface entre un fluide diélectrique et un fluide conducteur est déstabilisée par un champ électrique, cette dernière a tendance à créer un

lien de fluide conducteur entre les deux électrodes. Cependant, ce lien ne reste pas longtemps stable, contrairement à ce qui est observé pour notre cloche. Notre hypothèse est que la conductivité du fluide induit, par effet Joule, une augmentation locale de la température qui déstabilise le système. Afin de vérifier que seulement la conductivité est le facteur déterminant de la stabilité ou non du phénomène, nous avons dupliqué à l'identique l'expérience faite avec le glycérol et l'huile minérale avec pour seule modification l'ajout de LiCl dans le glycérol. La concentration en LiCl est de 1% en masse. Comme on peut l'observer sur la figure 4.7, nous avons une dynamique similaire à celle visible sur la figure 1.12 avec une remontée de l'interface et la formation d'un lien de glycérol. Cependant, la chauffe induite par la conductivité du fluide déstabilise ce lien rendant la formation de la cloche impossible.

La conductivité du fluide, lorsqu'elle est encore très faible, a aussi une influence sur la forme de la cloche. En effet, lorsqu'un fluide est utilisé durant un laps de temps important, ou s'il s'agit d'un fluide non pur ou avec quelques particules conductrices à l'intérieur, un phénomène particulier se produit. Lorsque la cloche est déjà formée, et que la tension est descendue, jusqu'à une tension censée conserver la cloche par hystérésis, on observe un amincissement non régulier de la cloche [5–7] amenant à une forme différente, dite d'amphore (figure 4.8). Cette forme évolue avec le temps et peut aussi prendre des apparences différentes, de manière dynamique, lorsque le capillaire est déplacé vers l'interface.

4.6 Diamètre du tube métallique

Lors de notre étude théorique, nous avons fait l'approximation d'un système composé de 3 plaques planes infinies. Cette approximation est assez réaliste pour l'interface et l'électrode à la masse. Cependant, pour le tube métallique, cette approximation n'est pas forcément valide. Afin d'évaluer l'influence du diamètre sur les résultats, nous avons effectué une étude nous permettant d'étudier l'évolution du nombre adimensionné en fonction du diamètre du capillaire. Les résultats sont visibles sur la figure 4.9. On observe que G_E diminue avec l'augmentation du diamètre.

En fixant tous les paramètres mis à part la hauteur entre l'interface et le tube métallique, cela revient à dire que pour une hauteur donnée, la tension nécessaire à la formation de la cloche, augmente avec la diminution du diamètre du tube métallique. On pourrait penser, de prime abord, que le contraire devrait se produire par effet de pointe mais ce n'est pas le cas. En effet, à une distance égale, pour deux tubes de diamètres D_a et D_b de longueur infini, en s'éloignant des tubes suivant r , on a la relation entre les normes des champs électriques E_a et E_b , $E_b = \frac{D_b}{D_a} E_a$. L'effet de pointe n'est donc qu'un effet d'augmentation du champ électrique de manière locale, il n'a un réel impact que dans l'air où il ionise plus facilement l'air environnant et induit donc des effets indésirables dans le système. Cependant, dans un système où l'ionisation est complexe, la déstabilisation au niveau de l'interface n'est en fait influencée que par le champ ressenti à l'interface, soit un champ de plus en plus faible si le diamètre du tube diminue.

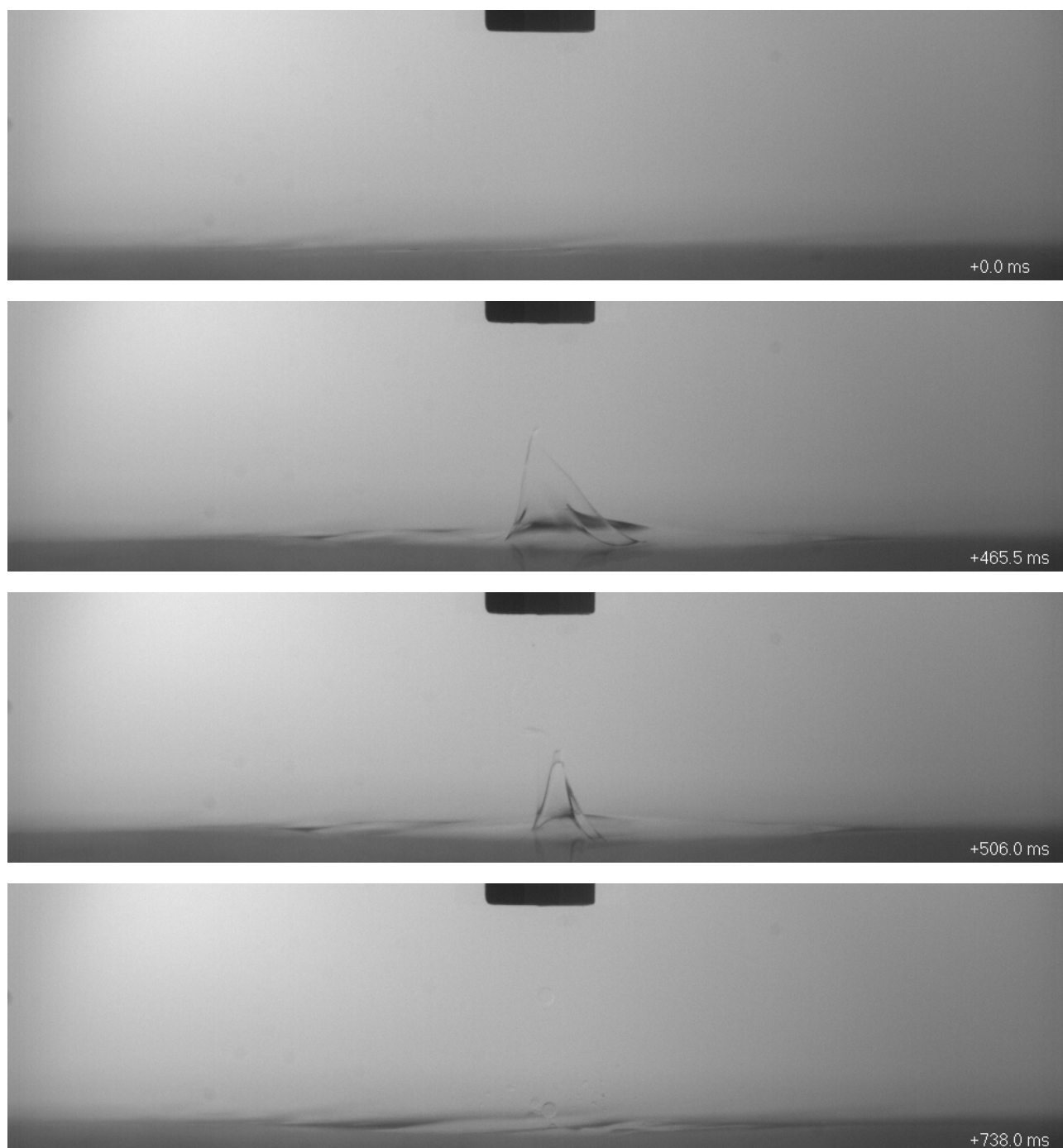


Figure 4.7 – Lorsque le fluide utilisé est conducteur (Glycérol avec du LiCl à une concentration de 1% en masse), la connexion entre l'interface et le capillaire se forme comme sur la figure 1.12. Cependant, la conductivité déstabilise la connexion, empêchant la formation de la cloche.

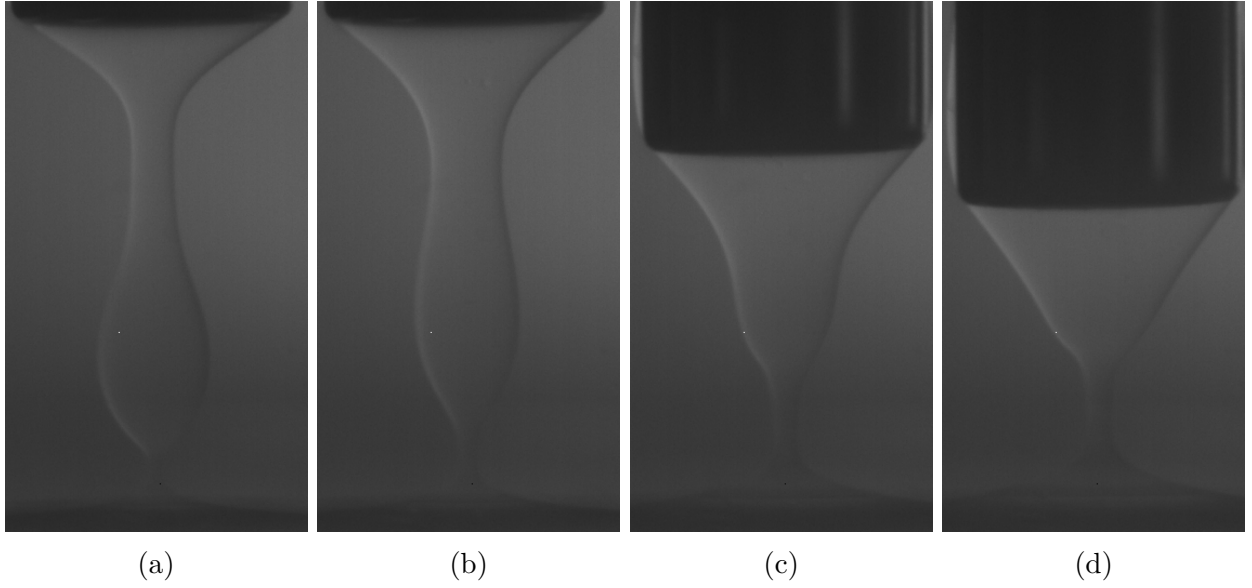


Figure 4.8 – Modification de la forme de la colonne suite à une baisse de la tension ($h = 6$ mm, $V = 2$ kV) pour un fluide non pur (glycérol vieux). On observe une variation de l'épaisseur pouvant amener à des formes assez proches d'une amphore (a, b). Lorsque le capillaire est déplacé, avec une tension gardée constante, on observe une évolution vers une forme de coupe plus ou moins évasée (c, d) respectivement pour des hauteurs de 4.4 et 3.7 mm.

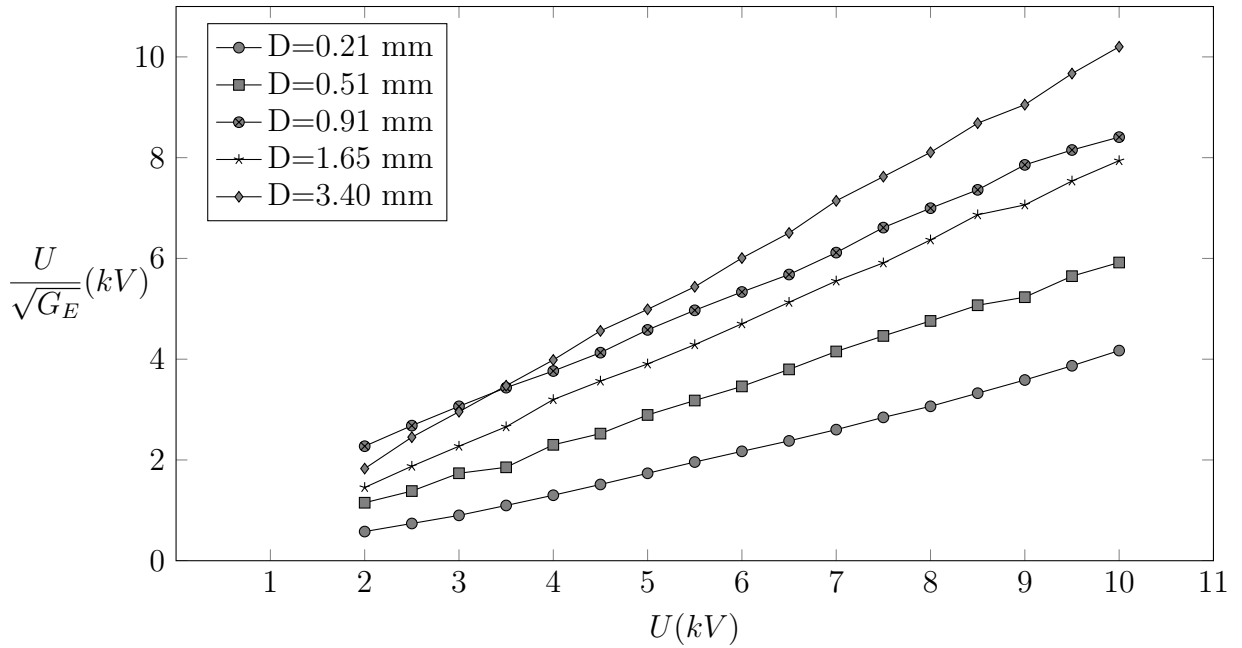


Figure 4.9 – Impact du diamètre, D , du tube métallique sur le seuil de création de la cloche électrostatique pour le couple huile/glycérol. G_E est inversement proportionnel au diamètre du capillaire.

4.7 À propos du débit

Nous avons vu que la cloche a la possibilité de se former avec ou sans débit. Il est intéressant de se demander l'impact du débit sur la formation de la cloche. En effet, ce débit semble avoir une influence importante sur le résultat obtenu, en fonction des différents cas de figure. Il est important de noter qu'il y a deux manières de travailler à débit constant. La première consiste à appliquer d'abord un débit puis à mettre le système sous tension. La seconde consiste à faire l'inverse.

Dans le premier cas, lorsque les deux paramètres variables de notre système durant l'expérience, la hauteur du capillaire et la tension, sont faibles, l'application d'un débit place un volume de fluide (sous forme de gouttes) entre le capillaire métallique et l'interface liquide. Pour de très faibles hauteurs, ce liquide forme déjà (sans même la présence d'un champ électrique) un lien. La formation de la cloche est donc grandement facilitée. Pour des hauteurs un peu plus élevées, ce volume est une quantité non négligeable de fluide déjà "soulevée" que le champ électrique n'a pas besoin de déplacer. La formation est donc là aussi grandement facilitée. Lorsque les deux paramètres sont élevés, on peut obtenir un jet continu du tube à l'interface. Ce jet facilite donc la formation de la cloche. Lorsqu'on augmente encore les paramètres, le jet devient de plus en plus fin mais arrive avec des vitesses de plus en plus élevées au niveau de l'interface. Cela crée un impact circulaire à l'interface qui la repousse et rend donc la formation un peu plus complexe (mais jamais autant que lorsque nous nous plaçons à débit nul). La comparaison des hauteurs critiques peut être visualisée sur la figure 4.10.

Le problème de la première approche est donc la reproductibilité. En effet, au moment où la tension est appliquée, on ne connaît pas la quantité de fluide présente et le résultat ne sera donc probablement pas le même à chaque fois. Pour avoir un système reproductible, nous mettons d'abord le système sous tension avant d'appliquer un débit.

Comme on vient de le préciser, en fonction de la hauteur et du champ, des formes différentes peuvent apparaître et modifier la création de la cloche. Nous nous sommes intéressés à savoir, pour une hauteur (3 mm) et un diamètre de capillaire (3.404 mm) donnés, quelles sont les différentes formes qui peuvent apparaître en fonction du débit et du nombre adimensionné G_E , directement lié à la tension appliquée. Ces comportements sont répertoriés sur le diagramme de la figure 4.11. Intuitivement, à haut débit, un pont liquide existe déjà, même sans tension appliquée et l'augmentation de la tension permet, à un moment donné, de former la cloche. Lorsque le débit est un peu moindre, on débute avec un goutte à goutte qui au fur et à mesure que la tension monte, se transforme en un pont puis en une cloche. La partie la plus intéressante concerne les débits faibles. On débute là aussi avec un goutte à goutte qui se transforme en un jet de plus en plus fin. C'est le cas standard décrit dans la littérature. Mais en augmentant encore la tension, on a là encore la formation de la cloche.

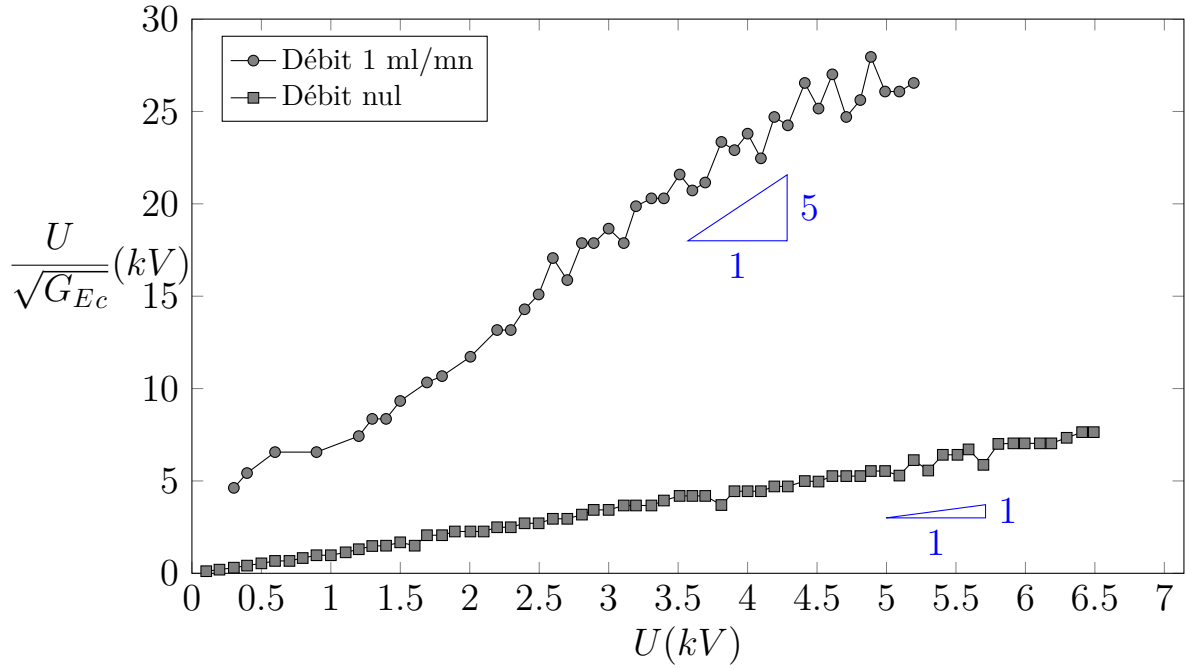


Figure 4.10 – Variation du nombre critique $\frac{U}{\sqrt{G_{Ec}}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g(d\epsilon_1 + h_c\Delta\epsilon)^3}{\epsilon_1\epsilon_2\Delta\epsilon^2}}$ en fonction de la tension appliquée pour le couple air/eau. On observe une grosse différence de pente entre les deux courbes. La présence de fluide due au débit facilite fortement la formation de la cloche.

4.8 La formation de la connexion

Lorsqu'une tension critique est atteinte pour une hauteur fixée, ou inversement, la formation de la cloche est inexorable. Cependant, cette dynamique de formation peut, en fonction des tensions appliquées prendre des formes bien distinctes.

Le cas le plus commun est celui décrit sur la figure 1.12. Suite à la remontée de l'interface, un cône de Taylor se forme, puis un jet, amenant à la formation d'un chemin entre les deux électrodes uniquement composé du fluide de plus haute permittivité. Ce lien ne cesse de grandir jusqu'à atteindre sa taille d'équilibre, imposée par h et U .

Cependant, pour des distances inter-électrodes très élevées, la cloche ne peut se former directement. Suite à la formation du cône de Taylor et comme il a déjà été bien étudié dans la littérature, on observe, en bout du cône, le jet qui se déstabilise instantanément en gouttelettes [23, 25, 36, 37] (figure 4.12). Ces dernières se placent entre le capillaire et l'interface modifiant fortement les paramètres, notamment la densité et la permittivité du milieu ambiant. Au bout d'un certain temps cela peut entraîner soit, de manière standard, une connexion puis la formation de la cloche ou, de manière un peu plus atypique, plusieurs connexions grandissant jusqu'à la formation d'une seule devenant par la suite la cloche.

Pour des paramètres similaires, un ou plusieurs creux peuvent être observés au niveau de l'interface. Celui ci peut être dû à plusieurs phénomènes. Lorsqu'un seul grand creux qui semble stable apparaît, il s'agit simplement du vent corona [38] impactant l'interface. Dans

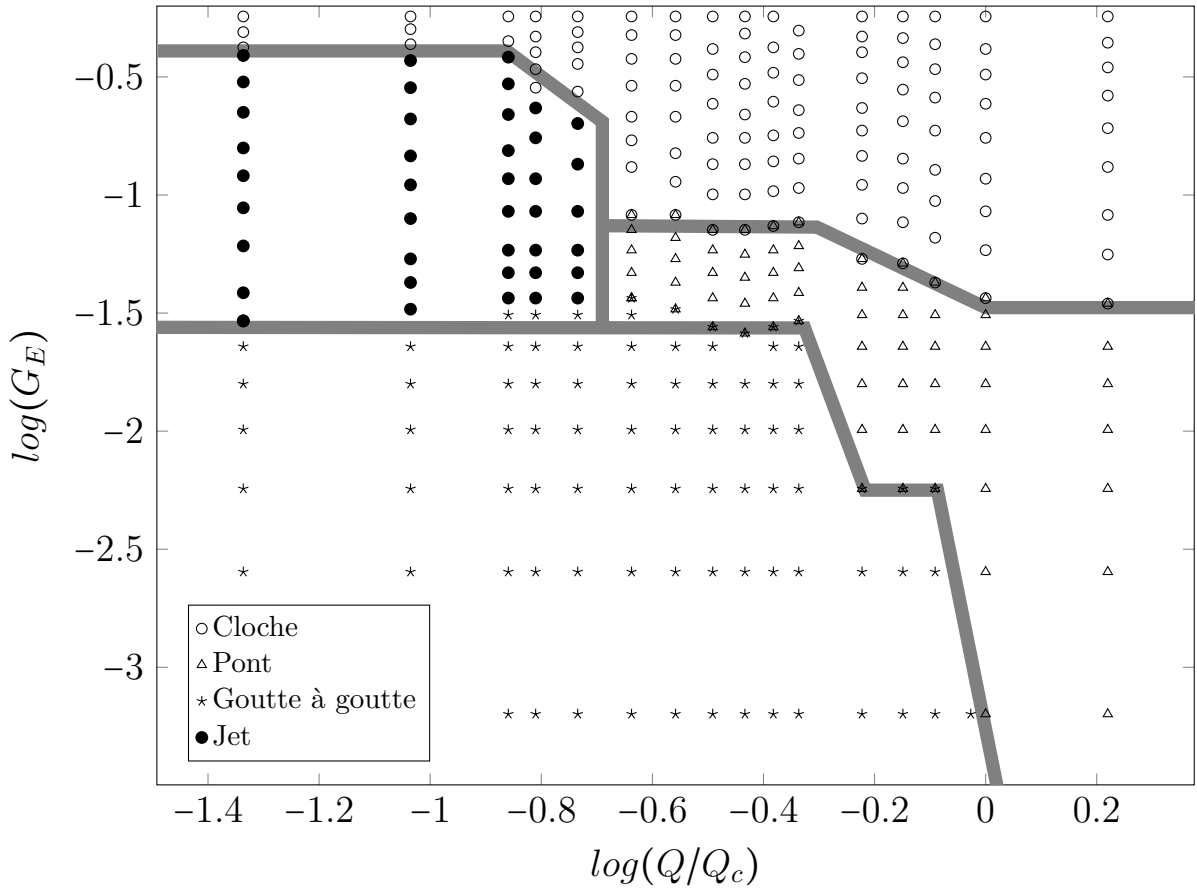


Figure 4.11 – Représentation des différentes formes du lien liquide connectant le tube métallique et l'interface liquide. Quatre domaines se distinguent, la cloche, le pont liquide, le goutte à goutte et le jet. Les expériences ont été effectuées avec un tube de 3.404 mm de diamètre à une hauteur $h = 3\text{mm}$. Le débit critique Q_c étant de 2.17 mL/min.

les autres cas, le fluide ayant stagné sur le capillaire est projeté sous forme de jets ou de gouttes de manière très rapide par le champ électrique. Chaque lieu d'impact créant ainsi un creux à l'interface. Dans ces cas là, la remontée de l'interface au centre étant impossible, on observe les mêmes jets connecteurs mais décentrés et en général provenant de plusieurs endroits à la fois, d'une manière similaire au cas où des gouttelettes sont formées.

Cependant, ces cas particuliers ne représentent pas la grande majorité des cas. La situation standard que l'on observe pour la formation de la cloche est décrite par le diagramme de bifurcation de la figure 4.13. Celui-ci présente deux branches de solutions dont la hauteur H est le paramètre d'ordre et G_E (ou la différence de potentiels électriques) le paramètre de contrôle. La première correspond à la remontée de fluide à faible champ électrique qui suit le comportement observé par Tonks et Frenkel. La seconde branche correspond à la cloche avec une coexistence des deux solutions dans une gamme de G_E , domaine de l'hystérésis. La déformation de l'interface n'est pas invariante suivant le changement $H \rightarrow -H$. C'est à dire que la configuration géométrique pointe-plan brise cette symétrie présente dans le cas de deux électrodes planes parallèles. L'ensemble de ces caractéristiques est celui d'une bifurcation

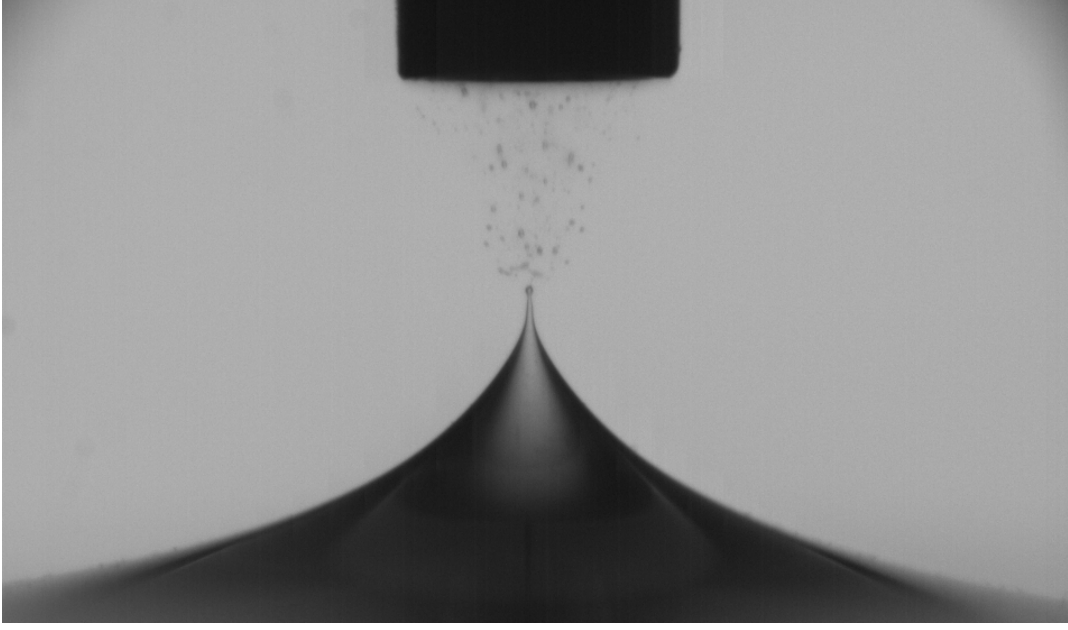


Figure 4.12 – Lorsque la distance de l'interface au capillaire est élevée, du spraying peut apparaître avant la formation, ou non, de la cloche fluide. Les paramètres utilisés sur cette image sont le couple huile/eau, $h = 7$ mm, $V = 7.3$ kV et $D = 3.404$ mm.

fourche sous-critique imparfaite qui est modélisée par la forme normale générique :

$$\frac{dH}{dt} = a + (G_E - G_{Ec})H + bH^3 - cH^5 \quad (4.1)$$

Avec a , b , c trois constantes positives non nulles fonctions des caractéristiques des fluides et de la géométrie. La constante a traduit la non-invariance. Le signe positif de b traduit le fait que pour stabiliser H , il est nécessaire d'aller chercher l'ordre supérieur en H^5 . La solution présente deux branches avec un cycle d'hystérésis. Le signe positif de c implique la saturation de H . Le diagramme de bifurcation de la cloche suit le même comportement que l'équation 4.1. On peut voir cela sur les figures 4.13 et 4.14. Il est possible de montrer qu'une telle équation possède un point critique en (G_{Ec}, H_c) qui correspond dans notre cas au cas limite de la bosse de Tonks-Frenkel. Autour de ce point, le comportement est universel et satisfait l'équation normale suivante en son voisinage :

$$\frac{dH}{dt} = G_E - G_{Ec} - e(H - H_c)^2 \quad (4.2)$$

Avec e une constante positive. On retrouve l'exposant critique $1/2$ obtenu expérimentalement (figure 4.14).

Ce type de comportement est vérifié pour une grande gamme de diamètre de capillaire et de distances inter-électrodes (figure 4.15). Cependant, on peut noter que la transition de la cloche vers le pont en G_{E1} n'est valide que pour les gros capillaires sur lesquels la tension de surface permet une stabilisation du pont avec une faible tension électrique nécessaire. Pour les plus petits capillaires la transition passe directement de la cloche à la bosse.

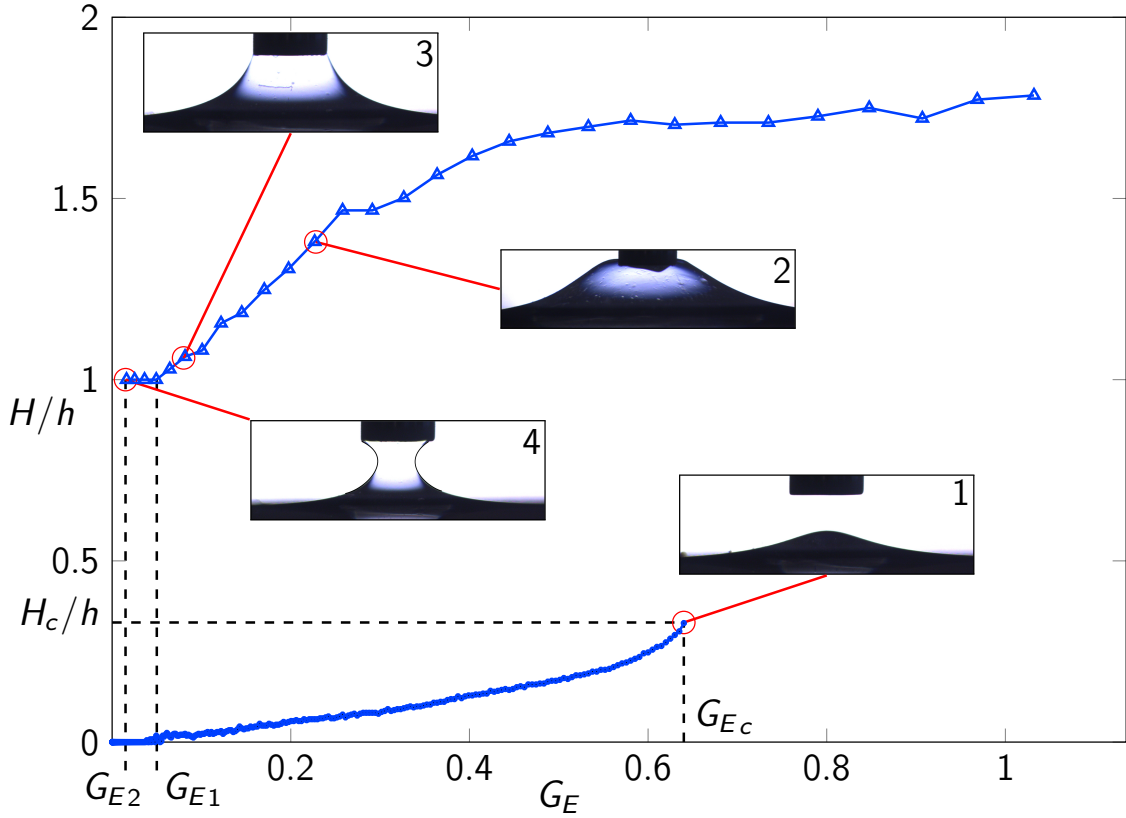


Figure 4.13 – Variation de la hauteur normalisée de l'interface, H/h , en fonction de G_E . On observe une remontée d'abord lente de l'interface puis une accélération de cette dernière jusqu'à une valeur critique du paramètre de contrôle noté G_{Ec} . S'ensuit un passage vers la seconde branche de solution, la cloche fluide. On remarque une légère augmentation de la taille de la cloche lorsque G_E est encore augmenté. Une fois la cloche formée, il est possible de descendre en dessous de G_{Ec} sans détruire la cloche. La hauteur de la cloche diminue jusqu'à G_{E1} où la connexion devient un pont avec seulement une diminution de son diamètre jusqu'à sa destruction à G_{E2} .

4.9 Ralentissement proche du point critique

Pour l'expérience décrite précédemment, une tension fixe est appliquée, puis un temps d'attente d'environ une seconde est observé afin d'atteindre l'équilibre avant la mesure. Cette variation de hauteur de l'interface se produit aussi lorsque la tension appliquée est supérieure à la tension de formation de la cloche. Un phénomène similaire, en trois étapes, est remarqué. Tout d'abord, l'interface se déplace rapidement vers un premier équilibre, état dans lequel elle reste plus ou moins longtemps (durant un temps appelé "lag time") en fonction de la tension appliquée. Ce temps tendant théoriquement vers l'infini à mesure que l'on se rapproche de la valeur critique de formation de la cloche. L'interface se déstabilise ensuite nous amenant sur la branche de solutions correspondant à la forme cloche.

Ce "lag time" est représenté sur la figure 4.16. On observe en effet que plus la tension ap-

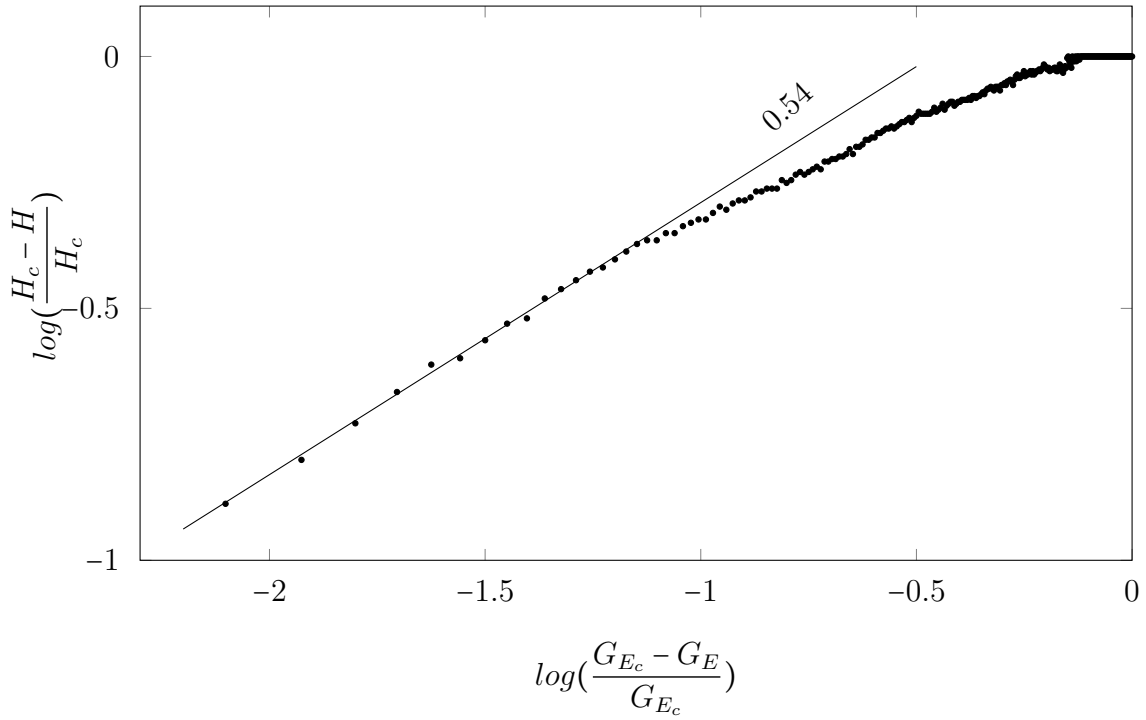


Figure 4.14 – Diagramme log log de la hauteur de l'interface en fonction de G_E . On remarque une pente proche de 0.5, typique d'une bifurcation noeud-col.

pliquée est faible (et donc proche de la tension critique de formation de la cloche) et plus le temps pendant lequel l'interface stagne avant la formation finale de la cloche est long. Le lag time s'étend sur deux ordres de grandeur (entre 400 ms et 37 s). Ce comportement, en dynamique non linéaire, est connu sous le nom d'effet Bottleneck. Ce comportement non linéaire est caractérisé par un ralentissement du temps de développement de l'instabilité au fur et à mesure qu'on s'approche de la valeur critique de l'instabilité. Un comportement classique serait de la forme :

$$t \sim \frac{1}{\sqrt{G_E - G_{E_c}}} \quad (4.3)$$

Le tracé log log du temps de formation en fonction de l'écart à la valeur critique (figure 4.17) nous donne une idée du comportement de notre système. On se rend ainsi compte que ce comportement en racine carrée est bien vérifié et ce pour différentes hauteurs de capillaire.

4.10 Évolution de la cloche après formation

Une fois la cloche formée, les paramètres, et notamment la pureté, des fluides ont une importance capitale. Si le fluide est très conducteur, on se rapproche du cas décrit par Nagel. On observe une rapide destruction du lien liquide. Cette destruction est liée à plusieurs phénomènes agissant de concert.

La variation locale de la température peut modifier de manière drastique la stabilité de la

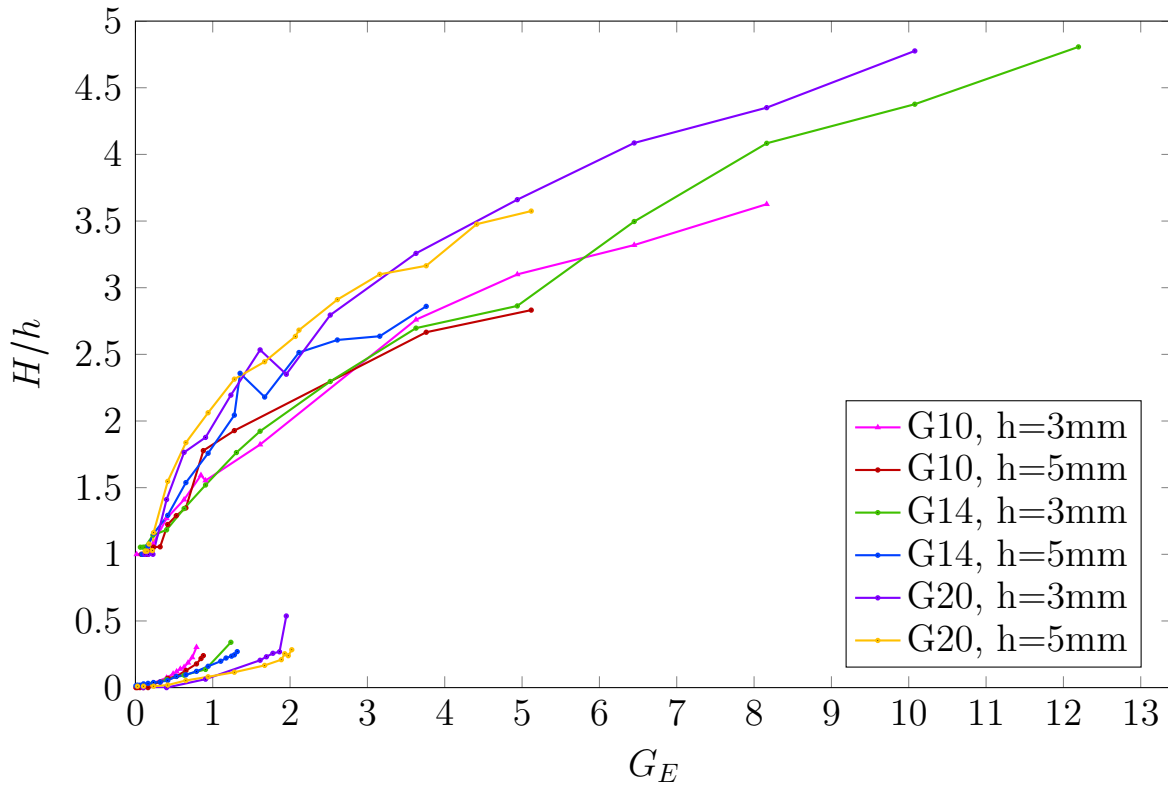


Figure 4.15 – Variation de la hauteur normalisée de l'interface, H/h , en fonction de G_E . On remarque une tendance générale des courbes pour différents diamètres de capillaires et différentes distances inter-électrodes.

cloche. En effet, une augmentation en température peut provoquer de la convection due à la gravité et à l'effet Marangoni. Ces derniers tendent à perturber les écoulements à l'intérieur de la cloche ainsi que son existence. Si le fluide est très conducteur, il y aura, par effet Joule, une augmentation de la température du milieu modifiant les paramètres du système et entraînant la convection dont nous venons de parler. Une augmentation de la température augmentera aussi la conductivité et ainsi de suite, le phénomène s'amplifiant au fur et à mesure de l'expérience. Aussi, le courant électrique peut induire des réactions chimiques (électrolyse par exemple) ayant, là aussi, le même effet d'augmentation de la conductivité du fluide. Cependant, si le système est bien contrôlé, il est possible de maintenir cette cloche fluide durant des temps longs (plusieurs minutes). Il est alors possible d'augmenter le champ électrique, ce qui aura pour effet d'augmenter la taille de la cloche obtenue. Si, au contraire, G_E est diminué, on reste sur cette branche de solution jusqu'à atteindre un pont liquide qui se déstabilise ensuite classiquement lorsque le champ est assez faible [7].

En fonction de la conductivité du fluide, la cloche peut rester plus ou moins longtemps stable après avoir été formée. L'utilisation d'un glycérol de pureté légèrement moindre (pur à 95 % au lieu de 98 %) entraîne un changement flagrant dans le temps de stabilité du phénomène. La dynamique de destruction consiste en une réduction de la taille de la cloche, que ce soit dans sa hauteur comme dans son diamètre. L'interface entre la cloche et le milieu ambiant tend ensuite à osciller puis à se déstabiliser jusqu'à la destruction du lien liquide.

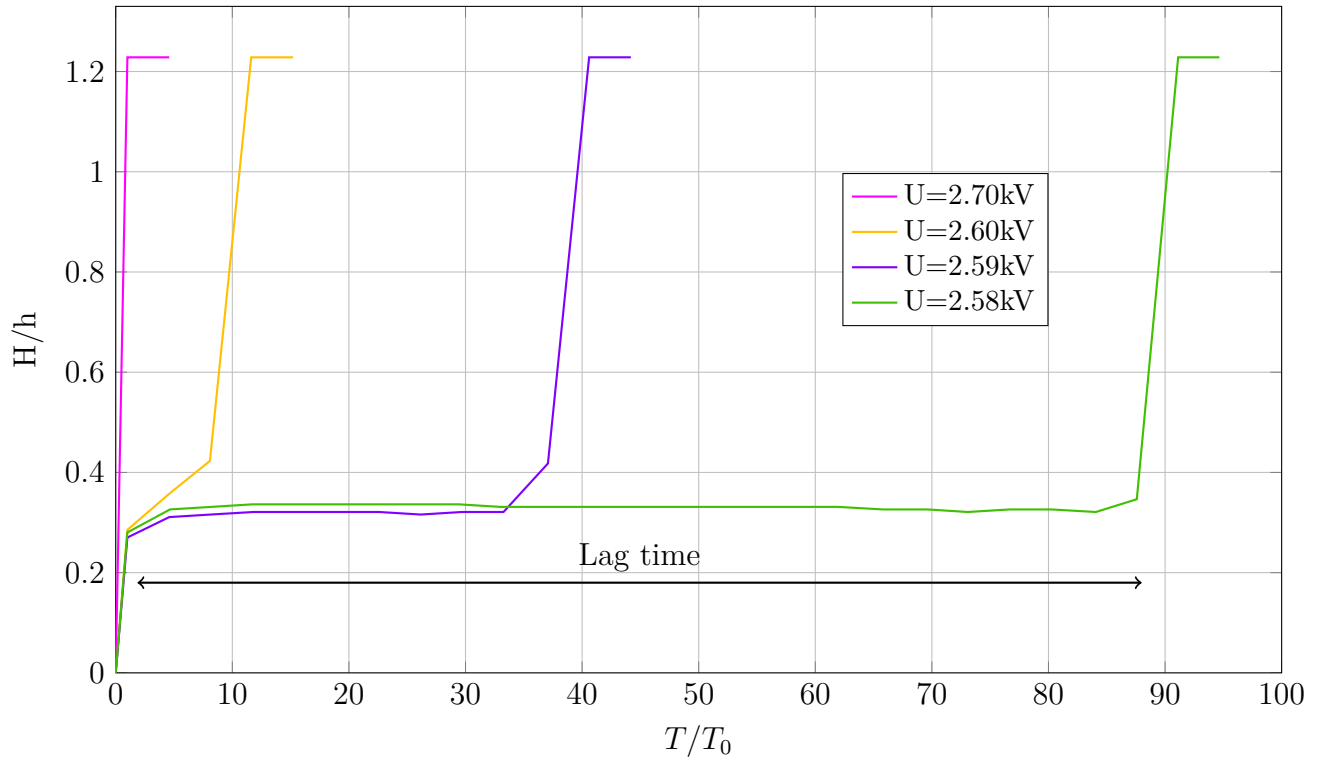


Figure 4.16 – Représentation de la hauteur normalisée de l'interface, H/h après application d'une tension fixée. On observe trois étapes. Une première remontée de l'interface puis une stagnation durant un temps appelé le "lag time" et enfin la remontée finale vers la formation de la cloche. $T_0 = 400$ ms. $h = 3$ mm.

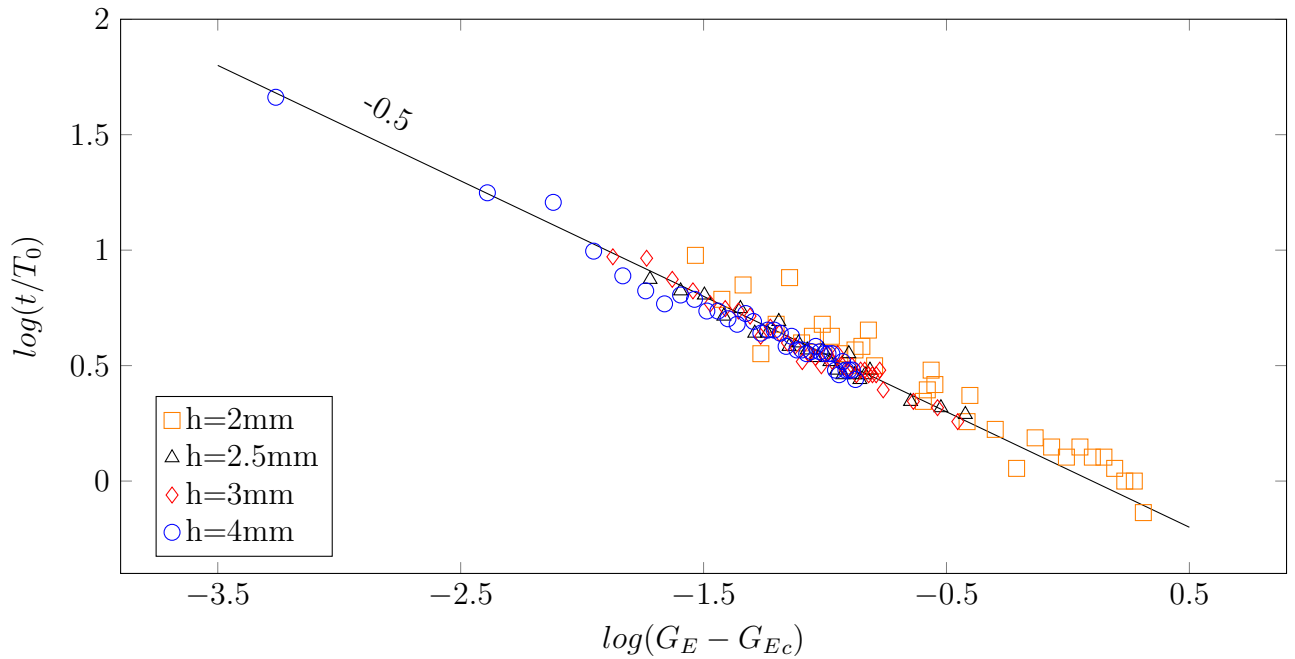


Figure 4.17 – Comportement du temps de formation de la cloche en fonction de la distance au seuil. On observe un exposant -0.5 caractéristique de l'effet Bottleneck.

La cloche granulaire

Nous avons montré dans les chapitres précédents que l'interface entre deux fluides peu conducteurs et aux propriétés diélectriques différentes est instable sous un champ électrique intense. Or, un milieu granulaire dans l'air peut remplir cette condition électrique, chaque grain se comportant comme une particule quasi-sphérique polarisable. Tel est le cas des grains de semoule de blé ($\epsilon = 3.35$) et des billes de verre ($\epsilon = 3.21$) par exemple. Toutefois, l'effet gravitaire stabilisant est ici plus important et la différence de permittivité plus faible que dans nos précédentes études. Pour tester la formation d'une cloche granulaire électrostatique dans de bonnes conditions, nous étudions expérimentalement la stabilité d'un lit granulaire déposé sur l'électrode plane, le tout plongé dans de l'huile minérale afin d'éviter les décharges électriques et diminuer la contribution stabilisante de la gravité.

5.1 Dynamique de formation et forme générale

La dynamique de formation de la cloche granulaire est visible sur la figure 5.1. Lorsque le champ électrique est appliqué, des grains se mettent en mouvement dans le bain avant la formation de la cloche. Ces grains, pour une tension donnée, commencent à s'agréger petit à petit au niveau du capillaire. Ils peuvent être repoussés et repartir virevolter dans le bain, rester accrochés ou voir d'autres grains s'accrocher à eux, ce qui amène, en général, à la formation de la cloche granulaire. Cette cloche granulaire, en fonction des hauteurs et des tensions appliquées, peut être entièrement composée de grains (avec une compacité quasiment maximale) ou posséder une partie interne sans grains ou bien encore seulement quelques chapelets de grains connectant les deux électrodes. On peut aussi voir seulement des ponts granulaires donnant une forme globale de cloche.

Cette dynamique particulière de formation peut aussi être visible durant la formation de la cloche pour des hauteurs de capillaire élevées ($h > 30$ mm) pour des couples fluides. Il est possible d'observer des cônes de Taylor desquels des gouttes de fluides se créent et se mettent petit à petit en suspension dans l'huile amenant au final à la formation de la cloche (figure 5.2). Cette cloche, en fonction de la manière dont elle est formée, peut parfois amener

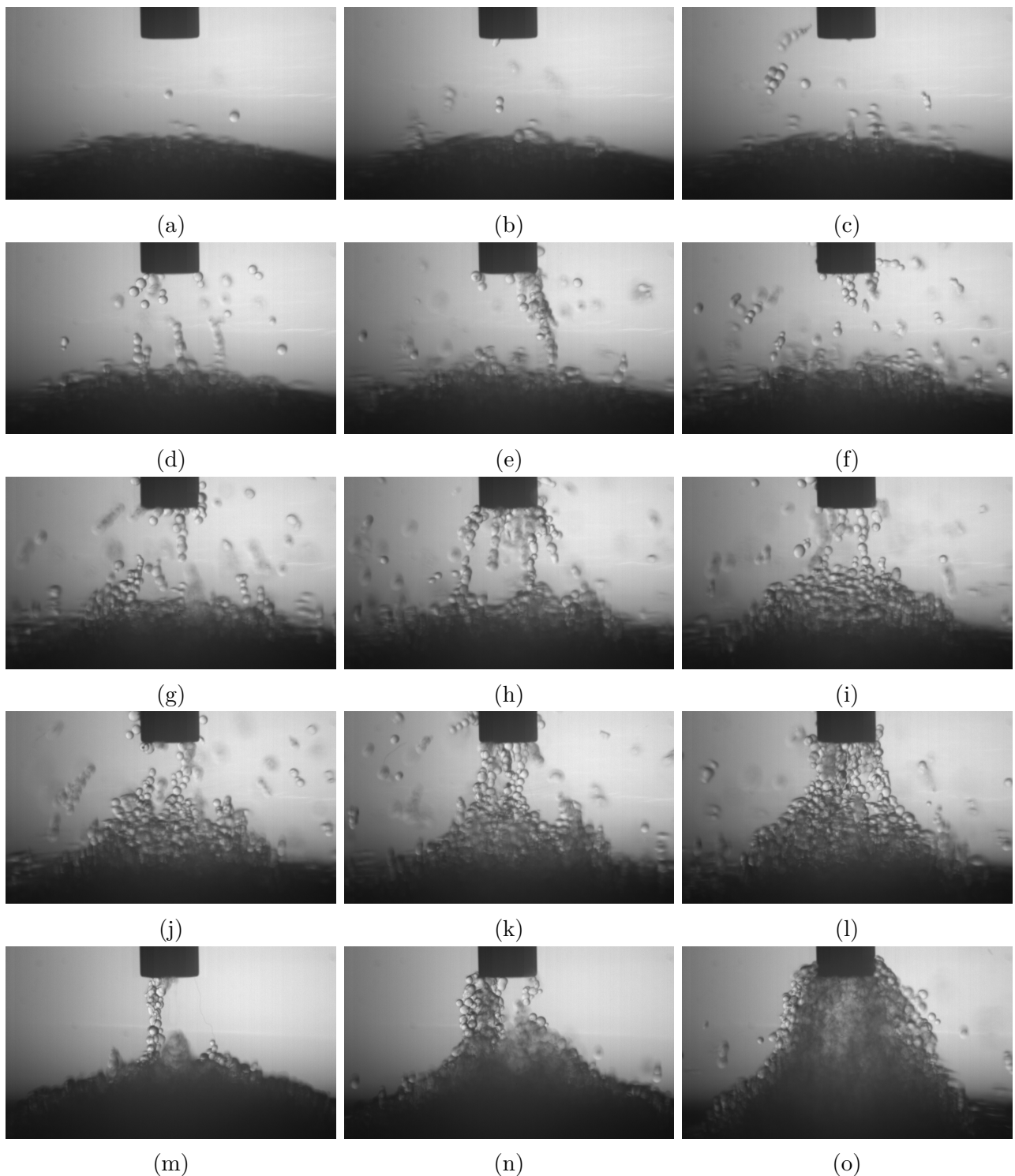


Figure 5.1 – (a-l) : Dynamique de formation de la cloche granulaire. On observe un déplacement de grains, d'abord seuls puis par groupes de plus en plus importants. Des lignes entières de billes se mettent ensuite en mouvement et restent plus ou moins longtemps au contact du capillaire. Une fois qu'une connexion stable a été établie, d'autres billes viennent s'agréger petit à petit jusqu'à la formation de la cloche. La forme finale est très dépendante du champ électrique appliqué. Pour h fixé à 8 mm par exemple, on observe une variation très importante de la forme finale. Une seule petite colonne pour 5 kV (m), une portion de cloche pour 9 kV (n), et une cloche pleine et de plus en plus importante pour des tensions de 15 kV (o) et au dessus.

à la formation d'une cloche "creuse" ou simplement de doigts fluides en forme de cloche (figure 5.3).

5.2 Impact de la taille du grain

La taille des grains a un impact non négligeable sur la formation, ou non, de la cloche. Pour des tensions et des distances de travail identiques, il est bien plus facile de former la cloche avec des grains de petite taille. Au premier abord, il n'y a quasiment aucune différence entre un amas de billes de petite ou de grande taille dans notre théorie. En effet, si les billes ont la même forme (sphérique) la compacité dans l'huile n'est pas influencée par la taille de ces dernières. Donc, la permittivité et la densité de la couche inférieure (composée de billes de verres et d'huile minérale) n'est pas influencée. Pour comprendre cela, il faut voir que contrairement au cas où nous avons seulement deux fluides séparés par une interface, nous avons ici de nombreuses billes avec chacune une interface. Dans les deux cas, les interfaces peuvent se charger. Mais l'importance des charges de surface augmente considérablement ici de part la grande quantité de surface mise en jeu.

Nous allons nous concentrer sur le cas simple d'une seule bille de verre ($\rho_a = 2530 \text{ kg/m}^3$, $\epsilon_a = 5$) de rayon r plongée dans de l'huile minérale ($\rho_b = 850 \text{ kg/m}^3$, $\epsilon_b = 2.2$). Cette situation est représentée par la figure 5.4. Le gradient de densité, $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$ entre les deux fluides implique une force $\mathbf{P} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho g \mathbf{u}_z$. La bille, initialement placée au niveau de la masse a pris une charge $q_b = -4\pi\epsilon_a r U$. Cela induit donc une force de Coulomb $\mathbf{F}_C = q_b \mathbf{E}$, avec l'approximation condensateur on a donc $\mathbf{F}_C = -\frac{4\pi\epsilon_a r U^2}{h} \mathbf{u}_z$. La somme des forces est égale à :

$$\sum \mathbf{F} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\rho g \mathbf{u}_z - \frac{4\pi\epsilon_a r U^2}{h} \mathbf{u}_z = 4\pi r \left(\frac{\Delta\rho g r^2}{3} - \frac{\epsilon_a U^2}{h} \right) \mathbf{u}_z. \quad (5.1)$$

La bille est donc attirée vers le capillaire pour des valeurs du rayon inférieures à un rayon critique :

$$r_c = \sqrt{\frac{3\epsilon_a U^2}{\Delta\rho g h}} \quad (5.2)$$

Ce rayon critique est à prendre avec précaution. En effet, les effets diélectriques (aidant à la remontée de la bille) ne sont pas pris en compte et la charge de la bille n'est pas forcément totale, notamment dans une configuration où il y a de nombreuses couches de bille entre la masse et la bille qui nous intéresse. La tension à prendre en compte ne serait alors pas forcément U mais plutôt une valeur réduite de celle-ci. Il nous est aisé de mesurer la taille de la bille, ainsi, afin d'avoir une idée de la charge réelle de la bille, nous pouvons nous baser sur la dynamique de cette dernière en nous basant sur la théorie de Millikan adaptée à notre cas particulier où les billes montent au lieu de descendre [39–46].

Les forces qui s'appliquent sur la bille sont son poids, la poussée d'Archimède, la trainée et la force électrostatique. En faisant un simple bilan de forces, on obtient en projetant sur l'axe aligné avec la gravité :

$$m \frac{dv}{dt} = qE - \frac{4}{3}\pi r^3 g (\rho_b - \rho_a) - 6\pi\eta r v \quad (5.3)$$

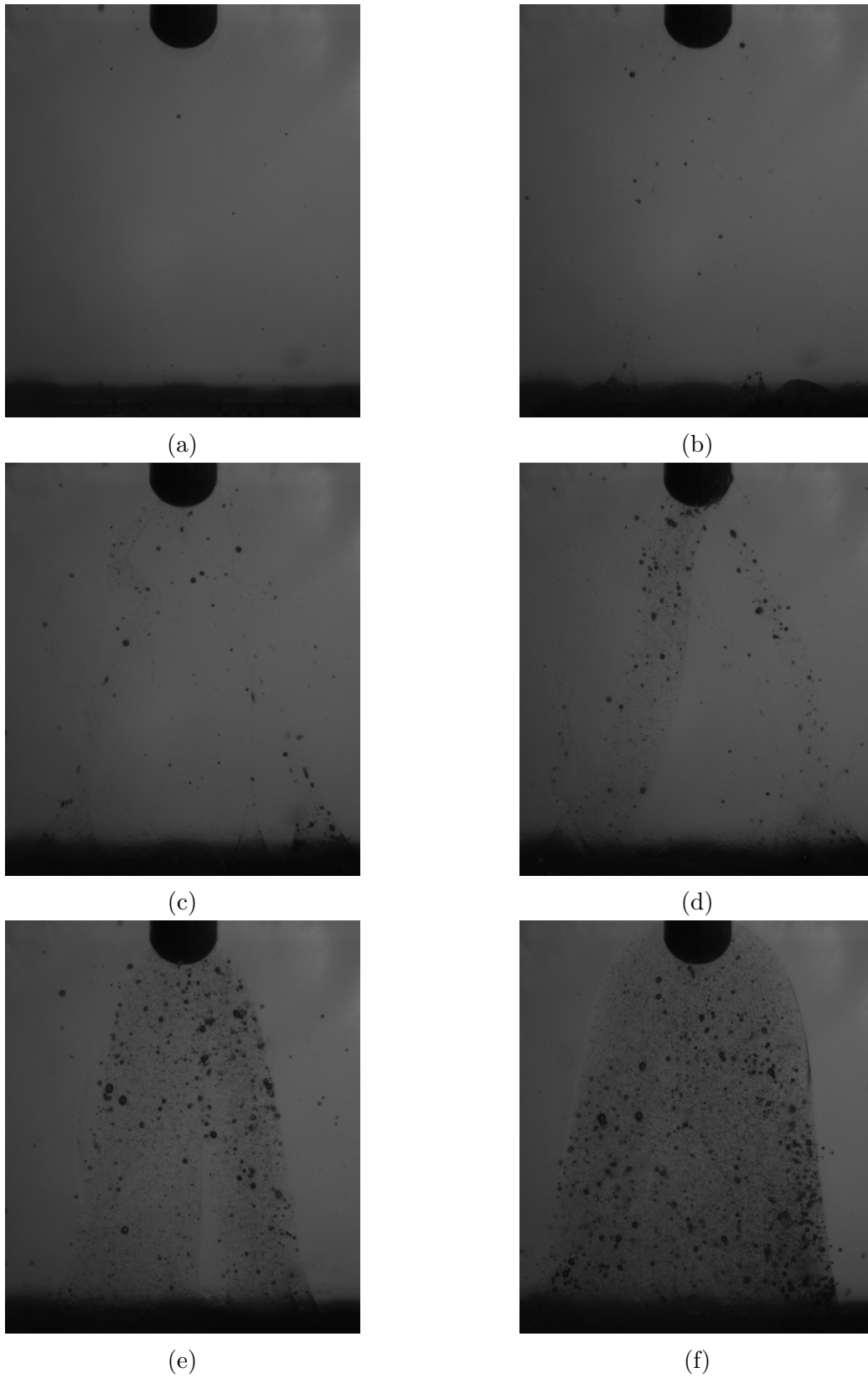


Figure 5.2 – Dynamique de formation de la cloche fluide pour des hauteurs élevées. Une fois le champ électrique appliqué, on observe la formation de cônes de Taylor au niveau de l'interface (b). Ces derniers forment des connexions entre le capillaire métallique et l'interface (c) qui ne cessent de croître (d, e) jusqu'à la formation d'une cloche stable (f).

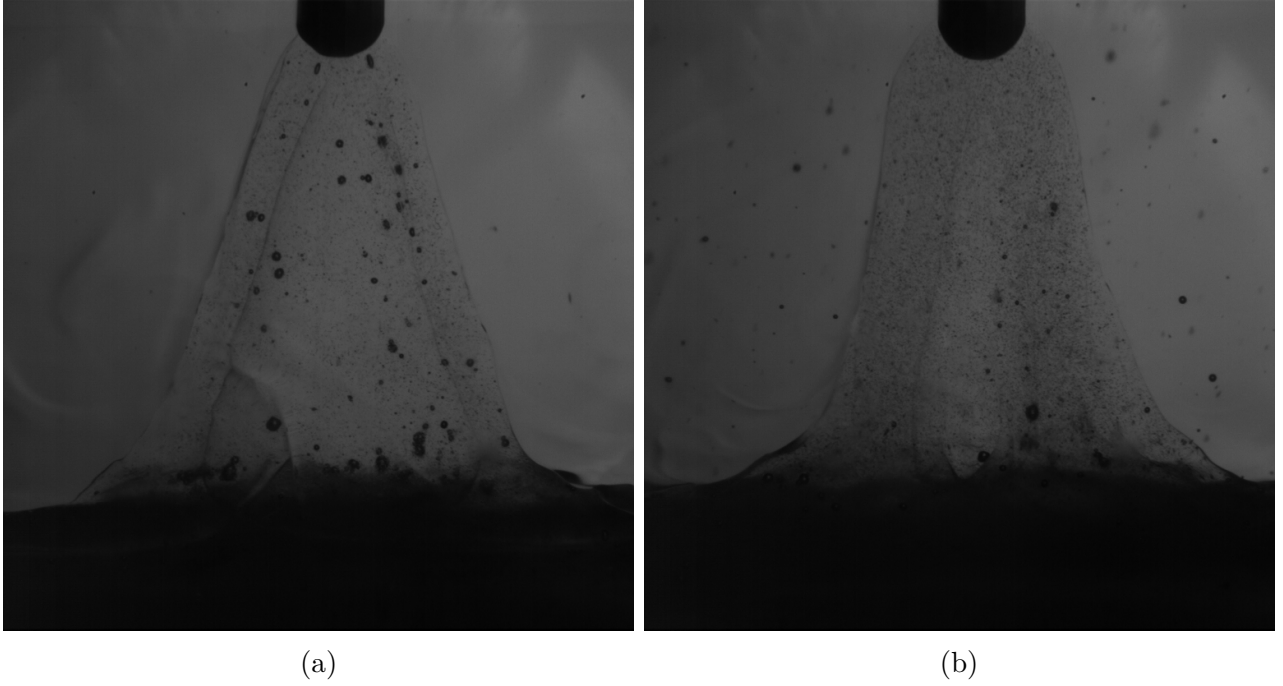


Figure 5.3 – Cloches fluides formées pour une hauteur élevée. On peut avoir des résultats distincts. On peut ainsi observer une cloche pleine comme montré sur la figure 5.2, mais aussi des formes plus atypiques comme des cloches creuses (a) ou des doigts de fluides formant la connexion (b)

On peut poser $\tau = m/6\pi\eta r$ et $v_l = \tau \left(\frac{qE}{m} - \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 g(\rho_b - \rho_a)}{m} \right)$. Et, sachant que la bille est initialement au repos, on peut en déduire que la vitesse de la goutte en fonction du temps est :

$$v(t) = v_l (1 - e^{-t/\tau}) \quad (5.4)$$

v_l n'étant rien d'autre que la vitesse limite atteinte par la bille au bout d'un temps assez long et τ le temps caractéristique du système. En comparant la valeur de la vitesse limite théorique si la bille était entièrement chargée avec celle obtenue dans les expériences, on en déduit que la bille n'est chargée qu'environ à 10% de sa charge maximale. Cela étant en accord avec l'hypothèse précédente que les billes ne sont pas forcément complètement chargées lorsqu'elles se déplacent vers le capillaire.

Cependant, le rayon critique de l'équation 5.2 nous permet d'avoir une bonne vision de la variation de la dynamique du système par la charge surfacique du milieu granulaire. On remarque que ce rayon critique augmente quand le champ électrique augmente (i.e. U augmente et/ou h diminue). Il est donc possible de soulever des billes plus grosses pour des champs électriques plus importants. Cela explique donc pourquoi, pour une même tension appliquée, il est possible de soulever des billes de petit diamètre mais pas celles de plus gros diamètre. Le fait d'avoir mis ces billes en mouvement dans le fluide ambiant permet ensuite de faciliter la formation de la cloche, un peu comme dans le cas fluide traité dans la section 4.7, la présence du matériau le plus polaire entre l'interface et le tube facilite la formation de la cloche.

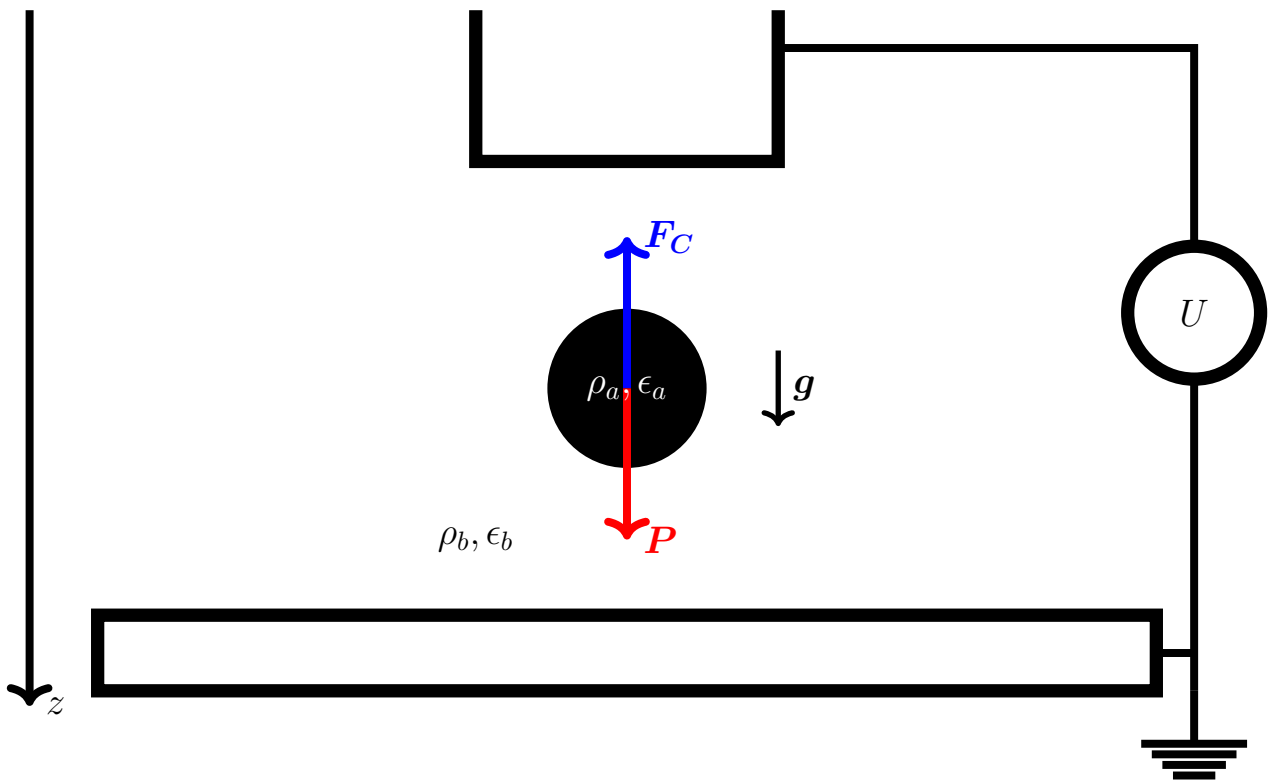


Figure 5.4 – Représentation schématique des forces en compétition sur une bille de verre dans un champ électrique. Les deux matériaux présents sont le verre constituant la bille et l’huile comme milieu ambiant. Leurs densités et permittivités respectives sont notés ρ_a, ϵ_a et ρ_b, ϵ_b . Les deux forces en présence sont la force Coulombienne, $\mathbf{F}_C$, due aux charges de surface sur la bille et le poids, $\mathbf{P}$, dû à l’écart de densité entre les deux matériaux.

Malgré de nombreuses différences entre le cas fluide et le cas granulaire, il est intéressant d’observer que l’on obtient aussi un G_{E_c} environ égal à 1 (figure 5.5).

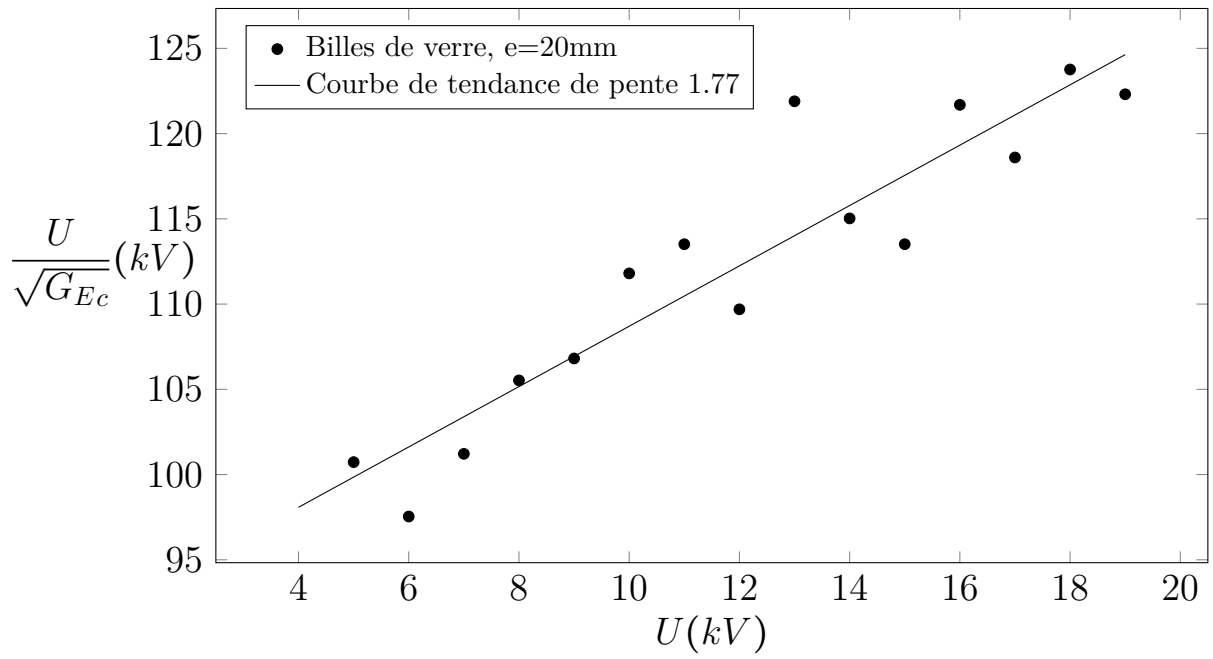


Figure 5.5 – Variation du nombre critique $\frac{U}{\sqrt{G_{Ec}}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g(d\epsilon_1 + h_c\Delta\epsilon)^3}{\epsilon_1\epsilon_2\Delta\epsilon^2}}$ en fonction de la tension appliquée pour des billes de verres d'un diamètre entre 400 et 600 μm . La pente est là aussi assez proche de 1.

Zoologie de phénomènes intéressants avec débit

Lorsque la cloche est sur le point de se former ou suite à sa formation, de nombreux phénomènes, plus ou moins étranges, et plus ou moins répertoriés, font leur apparition.

6.1 La cloche sur le jet

Avec le couple eau/air, lorsque nous travaillons à un débit constant, et pour des tensions légèrement inférieures à la tension de formation de la cloche ou d'un pont liquide, des jets intermittents se forment connectant les interfaces. Cela ressemble à ce que l'on pourrait appeler, à l'instar d'un goutte à goutte, un jet à jet. Ces phénomènes sont décrits sur la figure 6.1. À chaque chute de jet, au moment où ce dernier se rapproche de l'interface fluide, deux comportements distincts peuvent être observés. Soit le jet pénètre simplement dans l'interface. Soit un phénomène proche de la cloche volante (qui sera décrite dans le chapitre 8.1) peut se produire. Le fluide est fortement ralenti, voire stoppé pendant un bref instant avec une légère accumulation de liquide au bout du jet. On peut ensuite, quel que soit le comportement du jet, avoir la formation d'une cloche en bout du jet qui reste stable peu de temps (une dizaine de ms) en comparaison à la stabilité que l'on obtenait avec la cloche standard. On peut remarquer que le jet prend la forme d'un tube. Localement, au niveau de là où se forme la cloche, le système est similaire à un capillaire. En utilisant des paramètres similaires ($D = 0.889$ mm, $h = 3.5$ mm), et avec une tension appropriée ($V = 1.9$ kV), il est possible d'obtenir une cloche similaire comme on peut le voir sur la figure 6.2.

En utilisant l'approximation condensateur plan, $E = U/h$, on peut calculer le champ local visible par le système. Dans le cas de la cloche se formant sur le jet, visible sur la figure 6.2a, on obtient $E_a = 6/10 = 0.6$ kV.mm⁻¹. Pour la cloche formée sur le capillaire (figure 6.2c), on a un champ $E_b = 1.9/3.5 = 0.543$ kV.mm⁻¹. Les deux valeurs semblent en effet assez proches pour donner une certaine cohérence à cette théorie.

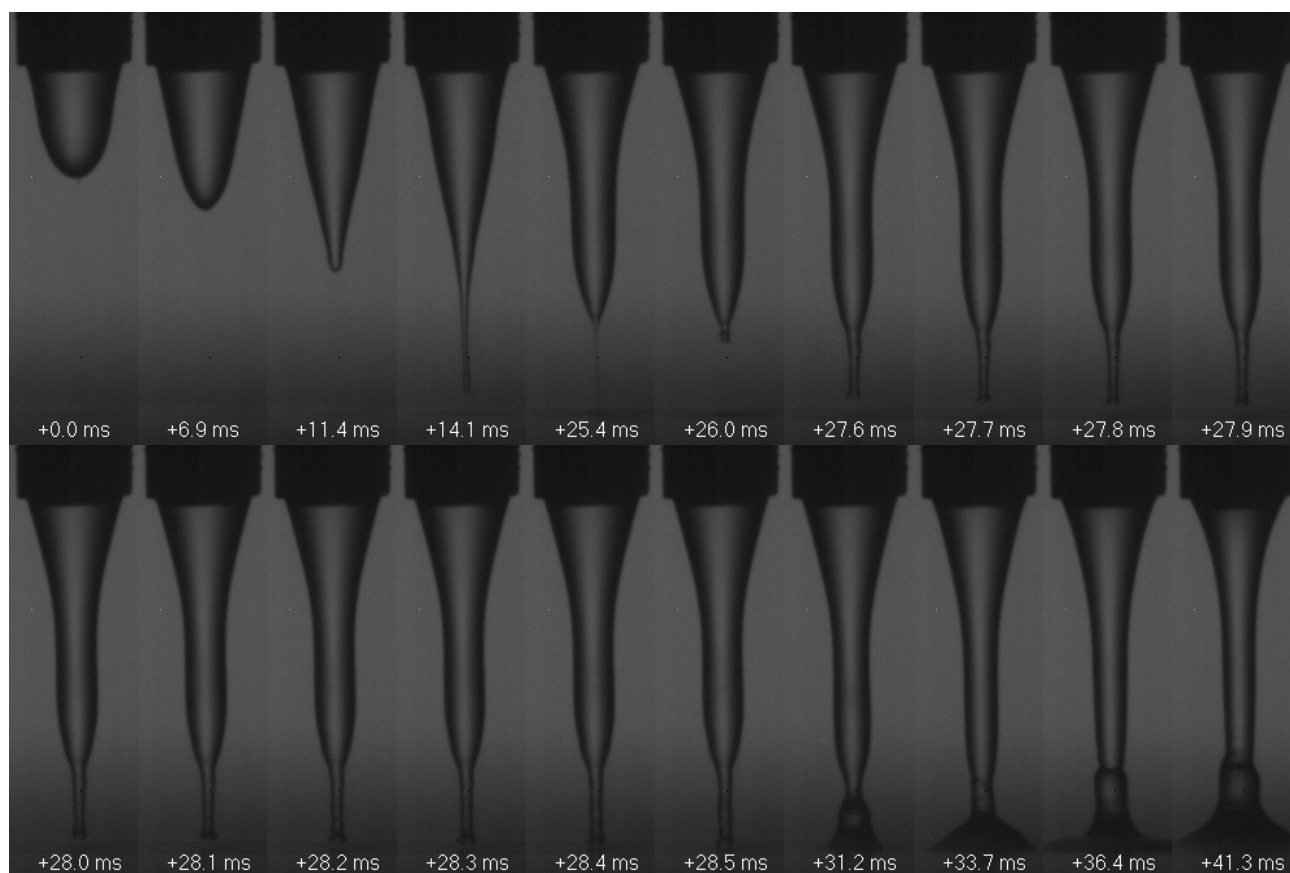


Figure 6.1 – On se place à un débit de 1 mL/min, un capillaire de 3.404 mm de diamètre, une distance capillaire/interface de 10 mm et une tension de 6kV. On remarque parfois des jets standards qui se forment (entre 0 et 25.4 ms) et parfois un jet ralenti, voire stoppé (entre 27.8 et 28.2 ms), puis une connexion est créée (28.5 ms) amenant à la formation d’une cloche (entre 31.2 et 41.3ms). Cette cloche est stable environ une dizaine de ms.

6.2 Charge et décharge de l’interface

Avec le couple eau/huile, en travaillant à des faibles hauteurs ($h = 1.0$ mm) et basse tension ($V = 0.62$ kV), la remontée de l’eau vers le capillaire est lente et douce et, à un moment donné, l’interface touche le capillaire sur un de ses bords. Contrairement à ce qui a été vu chez Nagel, ou dans la section 1.4, la connexion ne va ni se déstabiliser à cause de la chauffe du fluide ni tendre à croître vers une forme de cloche. Dans ce cas particulier, la connexion va simplement se déstabiliser et disparaître puis l’interface va redescendre à sa position initiale.

Cela peut sans doute s’expliquer par le fait qu’à ces distances là, les charges de surface sont assez importantes pour faire se soulever l’interface du peu qu’il le faut pour créer une connexion. Une fois cette connexion établie, l’interface se décharge voire se charge du signe du tube. Cela implique donc à l’interface d’être ensuite repoussée ou tout du moins plus du tout attirée par le capillaire.

Ces allers-retours de l’interface se font de manière ininterrompue avec une fréquence légèrement inférieure à 1 Hz sans qu’aucune instabilité ne vienne perturber le phénomène.

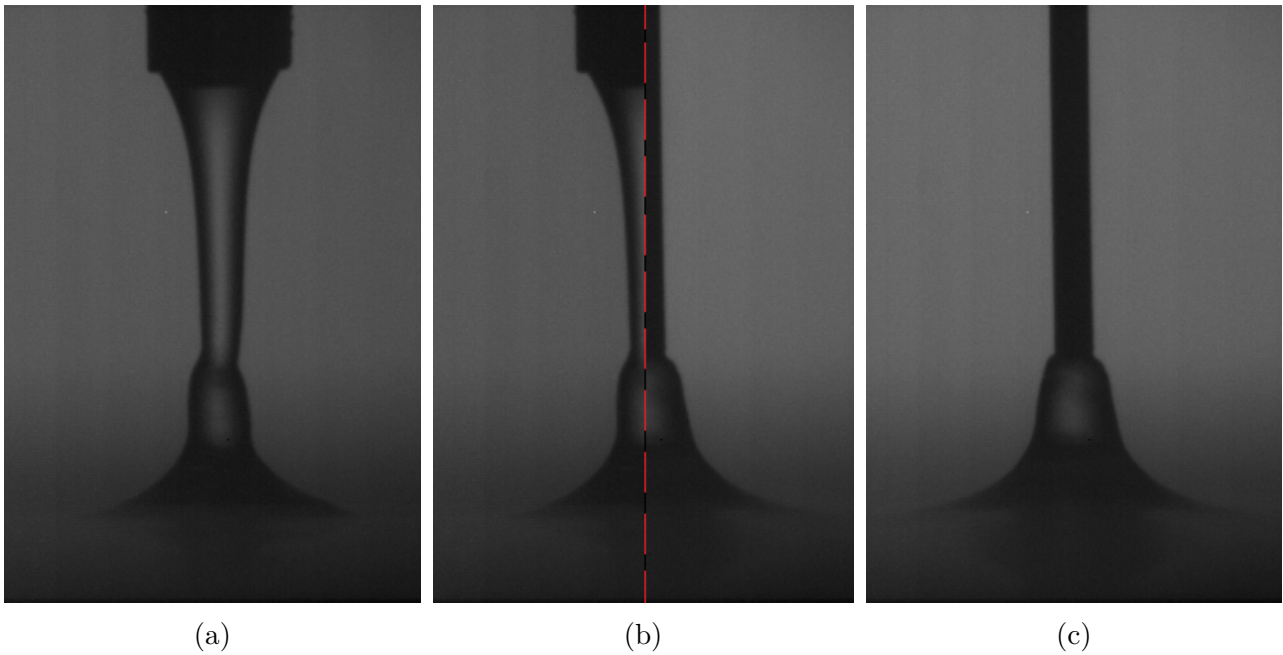


Figure 6.2 – Pour le couple de fluides eau/air, il est possible de former des cloches similaires dans deux configurations différentes. La première se forme au bout d’un jet liquide (a) et la seconde sur un capillaire de diamètre identique à celui du jet (0.889 mm) (c). La similitude est frappante en regardant l’image (b) pour laquelle la moitié de l’image correspond à la cloche sur le jet et l’autre moitié correspond à celle sur le capillaire.

6.3 Retenue du liquide et multijets

Dans la littérature, deux phénomènes, assez distincts, sont observés. Le premier, appelé effet Sumoto [47], correspond à la remontée, sur un capillaire métallique d’un fluide dans lequel ce dernier est trempé lorsqu’une tension électrique est appliquée. Le deuxième, observé notamment en électrofilage, est la séparation du jet formé en bout du cône de Taylor en plusieurs jets continus, sortant de plusieurs cônes distincts. Pour des capillaires plus fins que le G10 (utilisé pour la majorité des expériences) et lorsqu’un débit de 1 mL/min est appliqué, il est possible d’observer, pour des hauteurs et des tensions importantes ($h \sim 20$ mm, $V \sim 20$ kV) un phénomène qui semblerait être une combinaison des deux phénomènes décrits précédemment. En effet, le liquide, de prime abord, n’a pas tendance à s’éloigner du capillaire mais plutôt, à l’instar de l’effet Sumoto [47], à remonter sur ce dernier et à y rester bien accroché (figure 6.3a). Lorsqu’une quantité trop importante de fluide a été accumulé, on observe une légère redescente du fluide (figure 6.3b) et la création de plusieurs faces planes sur le liquide accumulé (figure 6.3c). De chacune de ces faces émerge ensuite un jet de diamètre proche de celui de la face dont il jaillit (figure 6.3d). Ces jets peuvent, s’ils sont simultanés, tous atteindre l’interface (figure 6.3e), dans le cas contraire, seuls les plus rapides atteindront l’interface, les autres se détruisant au profit des plus rapides. Ce qui correspond à un mécanisme classique de sélection.

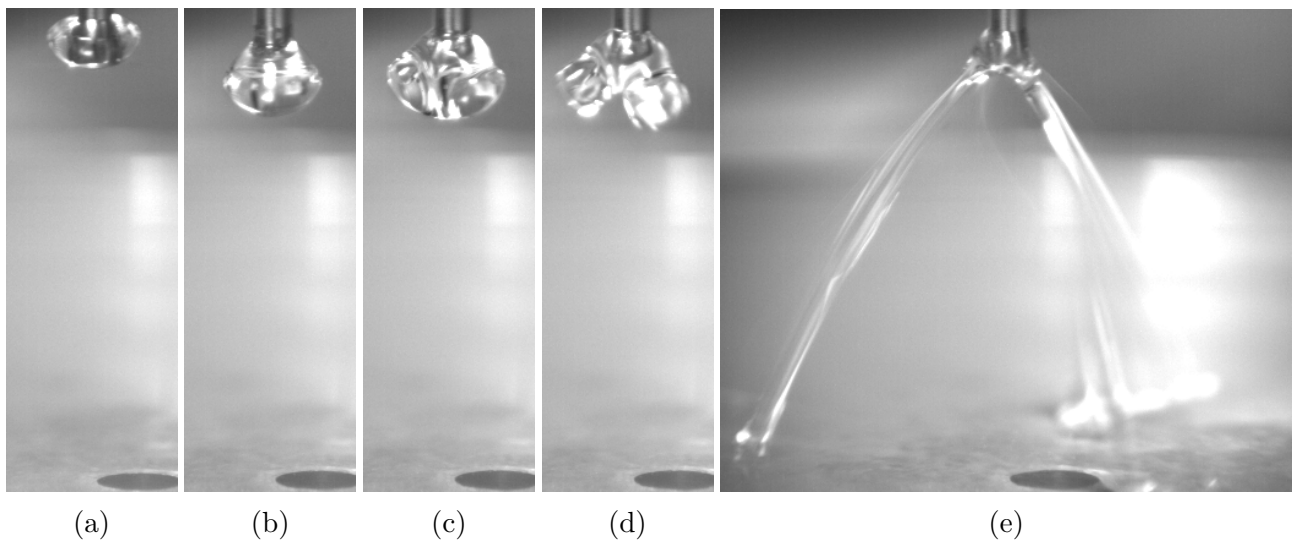


Figure 6.3 – À débit fixe, on observe une remontée du fluide sur le capillaire par effet Sumoto (a). Le liquide retombe ensuite en créant des faces planes (b, c). De ces dernières on observe un jaillissement d'un diamètre proche de celui des faces (d). Ces épais jets peuvent ensuite atteindre l'interface (e). Capillaire de diamètre $D = 1.270$ mm, $Q = 1$ mL/mn, $h = 18$ mm et $V = 18$ kV.

Un cas particulier : le couple air/glycérol

7.1 Pourquoi ce cas est-il si particulier ?

Le couple de fluides air/glycérol peut paraître n'avoir rien d'exceptionnel et pourtant nous a amenés à plein de détours au cours de la thèse. Ce dernier recèle plein de surprise avec des comportements auxquels on ne s'attendait pas, tous plus intéressants les uns que les autres. Ces derniers provenant d'un bon ratio entre les forces diélectriques et celles de gravité, à partir du moment où du fluide a déjà été déplacé. Essayons de voir, en se basant sur les différents fluides employés, pourquoi ce couple semble être si original.

Tout d'abord, le glycérol est un liquide diélectrique avec une permittivité assez élevée ($\epsilon_r = 42.5$) mais moindre que l'eau par exemple ($\epsilon_r = 80.4$). L'eau aura donc tendance à être, par les forces diélectriques, bien plus attirée par le champ électrique. Le fait que le glycérol soit 1.26 fois plus dense que l'eau aura tendance à aller dans le même sens. En effet le poids aura tendance à légèrement plus contrebalancer l'effet diélectrique pour le glycérol que pour l'eau pure. Et on observe effectivement qu'une fois un certain champ électrique atteint, l'eau tend à être fortement attirée, former la cloche et rien de plus alors que pour le glycérol, on observe un jeu entre les forces de gravité et diélectriques qui n'est pas si simple, comme si ces deux dernières tendaient à se compenser. Et cela peut, évidemment, amener à des effets plutôt intéressants.

L'éthanol possède quand à lui de nombreux désavantages. À cause de son inflammabilité, il semble peu judicieux de l'utiliser directement dans l'air en sachant que des arcs électriques sont facilement créés lors des expériences effectuées. Donc même si les propriétés de l'éthanol (une densité et une permittivité inférieure au glycérol) en font un candidat intéressant, il ne semble pas judicieux de l'utiliser. De plus, à température ambiante, il a une forte tendance à s'évaporer, ce qui change considérablement le milieu ambiant et rend donc les propriétés du second fluide incertaines. Il faut donc l'utiliser, en plaçant les lieux où des décharges peuvent se produire dans un isolant. C'est ce qui a été fait en utilisant de l'huile minérale et en inversant la géométrie du système. Cependant, l'écart de densité relative entre l'huile minérale et l'éthanol étant très faible (0.06), on imagine bien que la densité ne peut que très difficilement contrecarrer la force diélectrique. Pour toutes ces raisons, les phénomènes que

nous allons décrire n'ont pu se produire avec l'éthanol.

Le fait d'utiliser de l'air est, lui aussi, d'une grande importance. En effet, même s'il est possible d'obtenir de l'effet corona dans des liquides [48], cela est bien plus courant dans les gaz et notamment dans l'air. Ce dernier permet de créer un vent repoussant les interfaces et sera plus détaillé par la suite. L'utilisation de l'huile, d'une densité relative de 0.8 environ, rend l'impact de la gravité bien moins important que lorsque les expériences sont effectuées dans l'air. L'huile permet donc de travailler à des tensions plus basses pour la formation de la cloche mais ne permet pas d'observer de phénomènes intermédiaires.

Pour toutes ces raisons, le couple glycérol/air est très intéressant à étudier. Il existe sans doute d'autres couples de fluides avec des propriétés analogues mais celui-ci a fait l'objet de notre attention particulière pour le moment. Toutes les expériences, sauf mention contraire, sont ici faites avec débit. Cela permet en effet d'avoir du liquide accumulé au niveau du capillaire en plus d'en avoir seulement au niveau du bain. C'est notamment la présence de ces deux interfaces liquides qui va permettre bon nombre de phénomènes complexes. En grande partie grâce à leurs grandes déformabilités. Ces dernières seront donc plus aptes à réagir à des forces et pression en tout genre de manière non brutale.

7.2 Attraction et/ou répulsion de l'interface

L'interface, comme pour tous les autres couples de fluides, se déforme vers le capillaire lorsqu'un champ électrique est appliqué. Cependant, comme annoncé précédemment, un effet supplémentaire voit le jour dans l'air, l'effet corona. Nous allons détailler ici le phénomène ainsi que son influence.

7.2.1 Effet corona et vent ionique

De part la géométrie de notre système, le champ au niveau du tube métallique, notamment lorsque ce dernier est de très faible diamètre, est très intense. Ainsi, lorsque le système est dans un milieu qui peut être ionisé (comme l'air ou l'azote par exemple), on observe ce phénomène se produisant aux abords du capillaire métallique. Cela est notamment visible lorsque aucune autre source de lumière n'est présente. On peut observer un halo bleuté, signe de décharges électriques et d'ionisation du milieu ambiant. De cet effet visuel lui vient son nom d'effet corona. Les ions positifs ainsi produits ont tendance à être déplacés, via des forces coulombiennes, vers l'interface fluide, sans entraîner de recombinaison. Les électrons, eux sont simplement capturés par le capillaire. Les ions, viennent percuter des molécules neutres du milieu créant ainsi un écoulement de molécules neutres, appelé vent corona, vent ionique ou vent électrique [49]. Cet écoulement vient ainsi impacter la surface fluide entraînant une pression supplémentaire sur cette dernière, la pression de corona. Cet effet permet de faire voler, par exemple, des objets assez légers via ce qui est appelé l'effet Brown Biefeld [38]. L'effet existe quelque soit le signe de la charge mais est bien plus important lorsque l'électrode est chargée de manière positive. D'autres exemples d'applications sont la fabrication de pompe sans pièces se déplaçant ou de haut parleur sans diaphragme [48, 50, 51]. Le vent corona existe pour des valeurs de champ assez élevées pour ioniser l'air ambiant,

comme précisé précédemment, mais pas assez importantes pour qu'un arc électrique soit créé entre les électrodes [48].

Le vent ionique créé par effet corona a un effet surprenant sur cette interface. Lorsque la tension est augmentée à partir d'une valeur pour laquelle on obtient le cône de Taylor, contrairement à l'intuition qui nous pousse à penser qu'un jet, une connexion, puis une cloche, vont se former, nous obtenons une répulsion conséquente. Cette dernière crée un cercle autour de la remontée du fluide au niveau duquel un creux est formé (figure 7.1b). Ce creux est d'autant plus important que la tension est élevée. Lorsque le champ électrique est encore augmenté, l'interface n'a même plus le loisir de remonter au centre et un simple creux est formé au niveau de l'interface (figure 7.1c). Ce phénomène peut être observé pour des hauteurs bien plus importantes, notamment lorsque du fluide est déjà présent suite à une précédente destruction. On observe alors un tube liquide pouvant être connecté au capillaire et non à l'interface, de manière stable durant des temps de l'ordre de la seconde. Ou, il est possible d'observer le même phénomène avec le lien non pas avec le fluide mais uniquement avec le capillaire. Lors de la destruction du lien amenant à la formation de ces colonnes connectées unilatéralement, des gouttes peuvent se détacher et sont ensuite soit repoussées soit attirées par le capillaire. Cela est notamment dû aux déplacements de charge dans la colonne comme décrit par Burcham et Saville [5, 7].

Pour des hauteurs et des tensions plus basses, il est possible d'avoir une remontée de l'interface jusque l'intérieur du capillaire métallique. Cette remontée peut être uniquement centrale, comme un cône de Taylor en plus large (figure 7.1d) ou se faire en deux étapes, une première remontée de toute l'interface et une élévation encore plus accentuée au niveau du centre, là où le tube est creux (figure 7.1e).

Il est possible, en travaillant avec du débit, d'observer, lorsqu'un jet continu est formé, un déplacement de l'impact de ce jet vers un côté du bain liquide et un creux formé du côté opposé. Là encore, le vent corona ne semble pas neutre dans l'impact qu'il puisse avoir sur ce phénomène. Le creux formé par la pression sur l'interface rend la connexion du jet directement sous le capillaire plus complexe qu'à un autre endroit de l'interface où le niveau de liquide a bien moins, voire pas du tout, été influencé.

Nous allons, par la suite, décrire plus précisément ces différents phénomènes et bien d'autres qui sont survenus lors de nos expériences.

7.2.2 Bulle d'air et cloche

Lorsqu'une cloche de fluide est déjà formée et qu'une bulle d'air est à sa proximité, le système a tendance à attirer la bulle vers la cloche. Cette dernière "absorbe" la bulle formant ainsi une bulle de glycérol (7.2d) à la place de la cloche qui était initialement présente. On observe ensuite un amincissement de son épaisseur jusqu'à atteindre une taille critique (7.2e) pour laquelle le maintien de la connexion devient impossible et sa destruction inévitable (7.2f).

7.2.3 Cône de Taylor stable

Pour une hauteur de 3 mm, et une tension de 5 kV, il est possible d'observer une déformation de l'interface amenant à la formation d'un cône de Taylor. Cependant, contrairement aux observations faites par Taylor, il est possible d'obtenir ce cône, de manière stable, sans avoir émission d'un jet (dans la limite du visible tout du moins) (figure 7.1a).

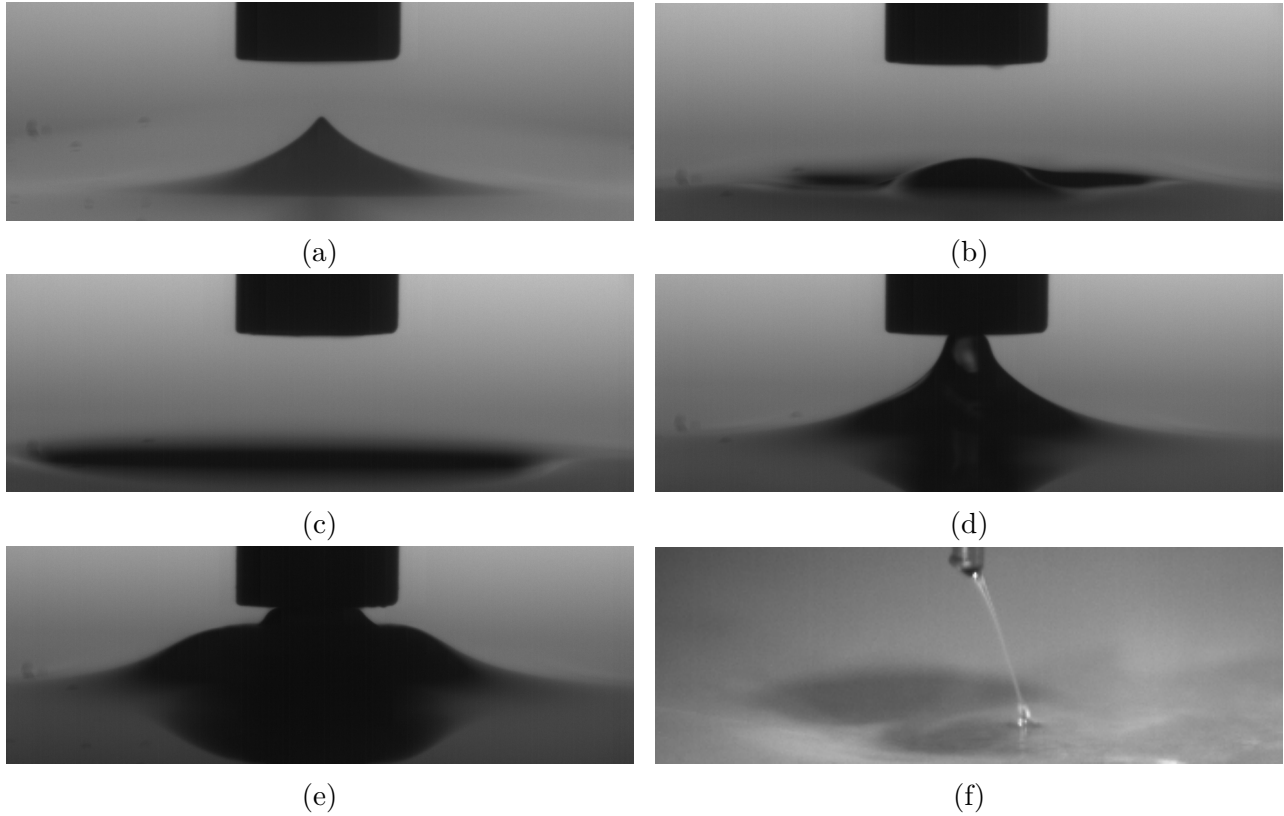


Figure 7.1 – Différents phénomènes observables pour le couple Air/Glycérol avec un capillaire de diamètre 3.404 mm. Pour $h = 3$ mm on visualise, pour $U = 5$ kV, une remontée de l'interface en forme de cône de Taylor qui reste stable (a). Pour des tensions un peu plus élevées, on observe une remontée moins importante et un creux autour de celle-ci. Visible ici par exemple pour une tension de 7 kV (b). Le creux étant plus prononcé et la remontée moins importante pour la tension la plus élevée. Lorsque la tension est encore plus élevée, ici 11 kV, on a plus qu'un creux dans l'interface empêchant toute remontée de fluide (c). Pour $h = 2.5$ mm et $U = 4.19$ kV, la remontée du fluide au centre remonte plus haut que le capillaire et reste à l'intérieur de celui-ci sans contact. Avec $h = 2$ mm et $U = 3$ kV, la remontée du glycérol se fait sur deux étages, le premier étant plus repoussé par le vent ionique que le second. Lorsqu'un débit est appliqué, suffisamment important pour avoir un jet continu, le creux formé par le vent corona déplace le point d'impact privilégié par le jet sur l'interface (f)

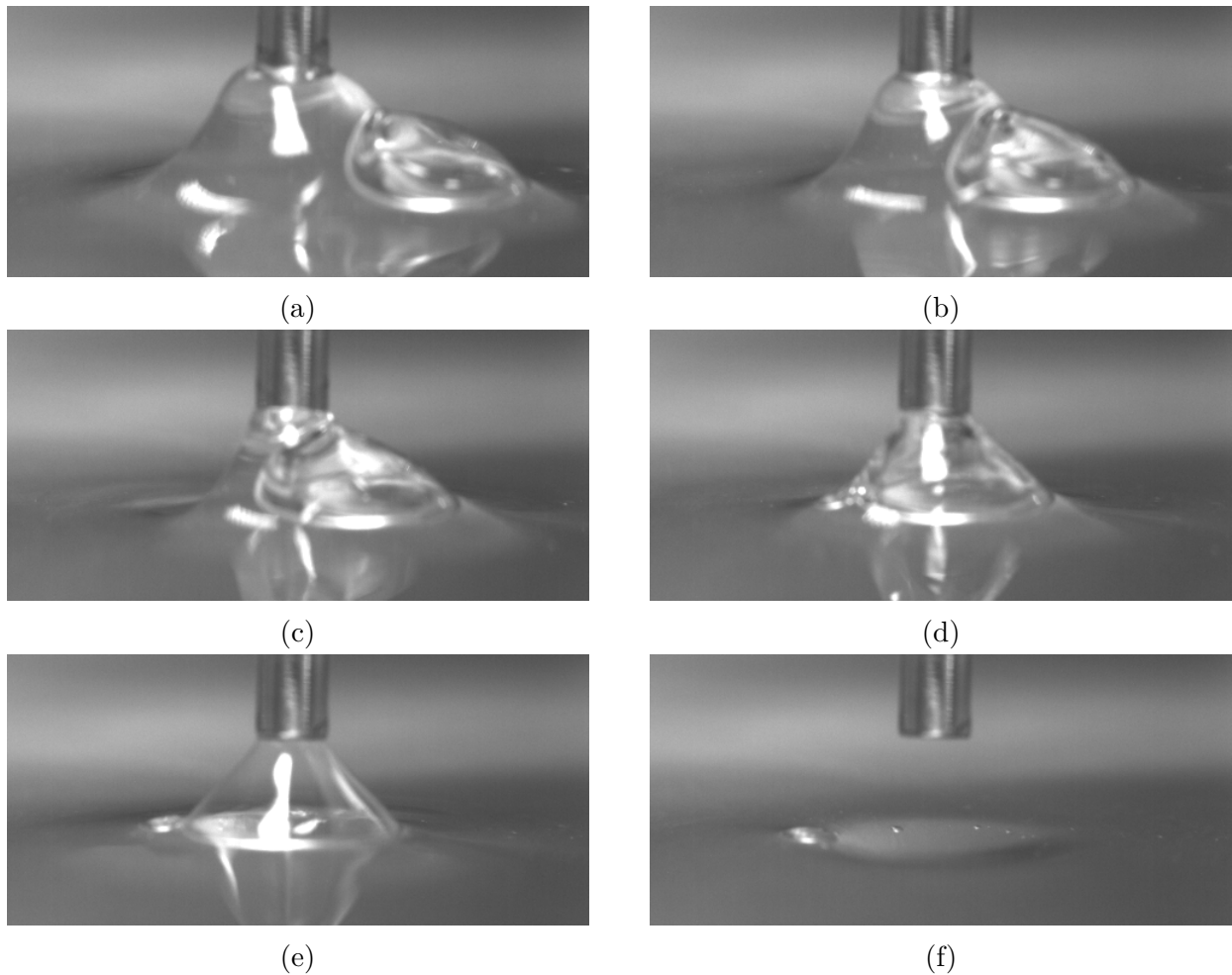


Figure 7.2 – Déplacement d’une bulle d’air initialement présente aux environs de la cloche de glycérol. La bulle, attirée, se déplace vers la cloche et finit par la remplir d’air (d). Son épaisseur ne cesse ensuite de diminuer jusqu’à atteindre une taille critique (e) amenant à sa destruction (f).

La cloche volante et ses variations

8.1 La cloche volante simple

En voulant mesurer l'impact de la hauteur de fluide entre le disque métallique et l'interface, nous avons tout d'abord essayé sans aucun fluide initialement présent. On injecte donc du glycérol dans le tube capillaire avec une tension appliquée. Nous nous attendions à avoir un jet ou une colonne mais ce qui se produit est bien différent. Comme on peut le voir sur la figure 8.1, le glycérol, au lieu de se diriger vers la contre électrode, est repoussé. On remarque que les surfaces liquides des deux côtés tendent à s'aplanir et des impacts peuvent être visualisés sur certaines images, comme si la pression augmentait ponctuellement.

Lors de l'expérience, on se rend compte qu'un bruit, semblable à celui produit par un fort jet d'air, est audible de manière quasi continue. En éteignant la lumière, il est possible de voir une lumière bleutée proche du tube métallique. Cela tend donc à confirmer la présence de vent ionique par effet corona dans notre système.

On remarque, lors de la formation, que l'interface inférieure a aussi tendance à vouloir remonter vers l'autre, comme dans le cas décrit dans la section 2.1. Cependant, cette fois-ci, les pressions en présence ne sont plus seulement dues aux forces de Laplace, gravitaires et diélectriques. La pression de corona entre aussi en jeu avec pour conséquence de repousser les interfaces. Elle agit donc de concert avec la pression diélectrique afin de stabiliser l'interface et de garder le fluide en sortie du tube métallique autour de ce dernier, en lévitation. Si le champ électrique est supprimé, une goutte se détache du capillaire et tombe.

Le débit est conservé, ainsi, il y a accumulation du fluide au niveau du capillaire. Au fur et à mesure, la forme de cloche, déjà vu précédemment apparaît, c'est donc tout naturellement que nous avons nommé ce phénomène la "cloche volante".

Afin de mieux observer cette accumulation de fluide au niveau du capillaire, on peut partir d'une quantité de fluide au niveau du tube métallique moins importante et avec une quantité négligeable de fluide dans le bain afin d'éviter une trop grosse remontée de l'interface. On peut ainsi observer une accumulation du fluide durant environ 50s (figure 8.2), soit presque deux ordres de grandeur au dessus du temps visualisé précédemment (figure 8.1).

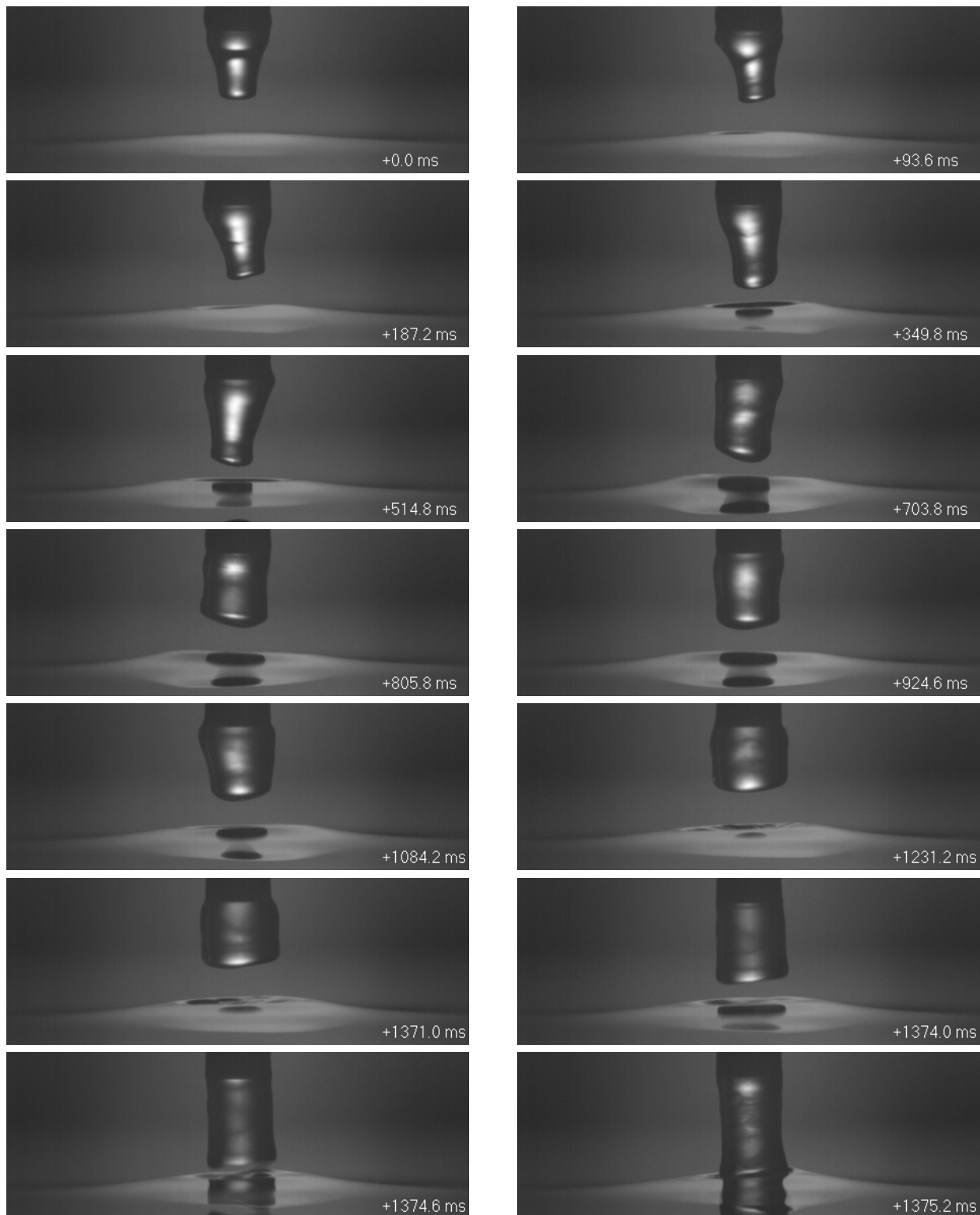


Figure 8.1 – Dynamique de création de la "cloche volante" de glycérol dans de l'air. On observe, comme pour la formation de la cloche standard, une remontée de l'interface mais celle-ci semble aplanie avec des renforcements plus ou moins profonds à certains endroits. Plus le temps passe et plus l'aplanissement augmente ainsi que le nombre de renforcements. Le volume augmente aussi progressivement jusqu'au moment où la connexion avec l'interface est inévitable.

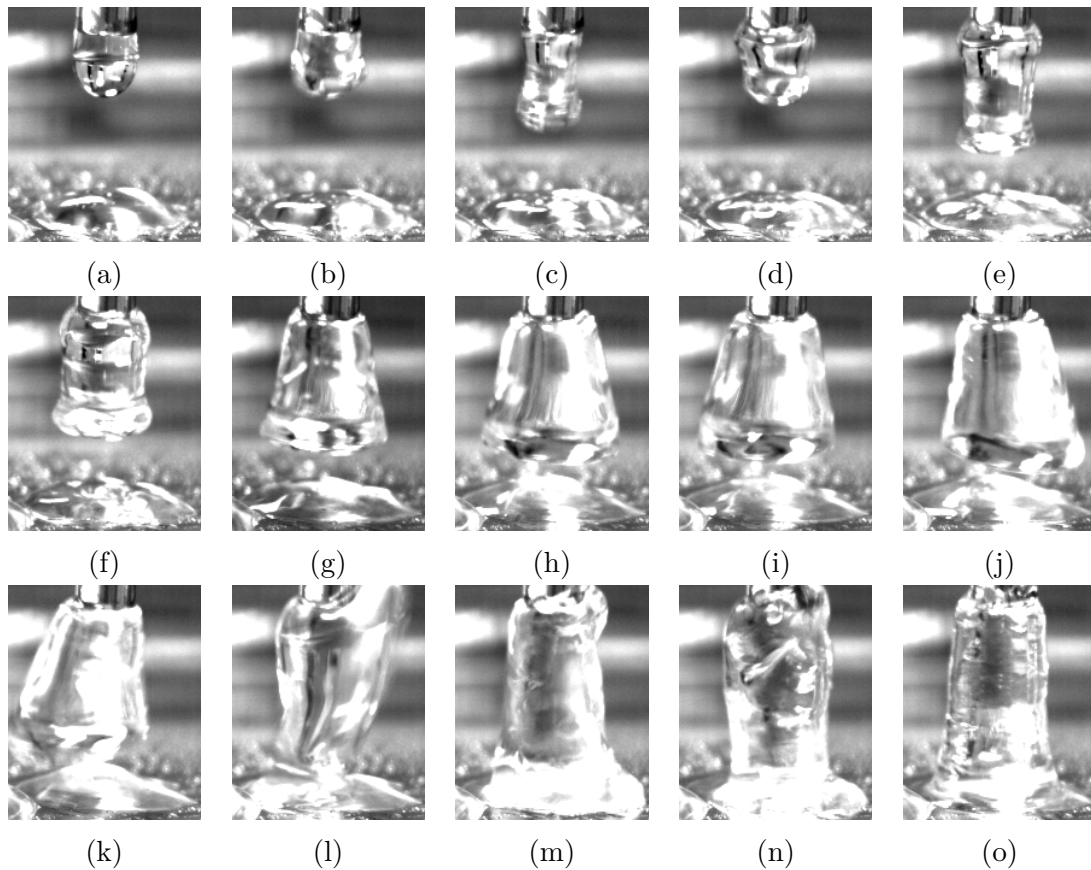


Figure 8.2 – Dynamique de création de la "cloche volante" de glycérol dans de l'air avec une quantité très faible de liquide en dessous. Il n'y a pas de remontée de l'interface mais une accumulation de fluide est visible durant environ 50s avant la transition vers une cloche standard.

Un comportement légèrement similaire peut être observé, sans débit, lorsque du fluide est initialement présent sur le capillaire métallique. Lorsque la tension est appliquée, les deux interfaces fluides (chacune en contact avec une des électrodes du système) se mettent à se déformer afin de rejoindre l'autre interface. Ces interfaces prennent des formes plus ou moins coniques jusqu'à atteindre une distance critique entre elles. À ce moment, les interfaces tendent à s'aplanir. Cela doit, là aussi, sans doute être dû au vent corona. Ces interfaces continuent à évoluer jusqu'à présenter deux interfaces planes et horizontales. Cette configuration est stable durant environ une demi seconde. On observe des jets émis de l'interface chargée positivement vers l'autre de manière aléatoire. Cette dynamique est visible sur la figure 8.3.

Pour un débit fixé, en fonction de la tension appliquée, ce ralentissement/arrêt de la chute du fluide dû au vent corona peut être observé dans certains cas de figures mais pas dans d'autres. Pour une tension importante, pouvant induire un jet, ce phénomène n'existe pas. Sans doute à cause du faible diamètre (0.6358 mm) et donc de la faible surface du jet parallèle à l'interface (et pouvant donc servir d'appui au vent) et de la vitesse élevée (0.975 mm/s) d'arrivée du jet. Cependant, pour des tensions plus faibles, auxquelles un simple pont par intermittence pourrait se former, le fluide s'approche du bain liquide non pas sous forme de jet fin mais sous la forme d'une colonne plus ou moins régulière ($2.26 \text{ mm} < D < 3.1 \text{ mm}$) de manière

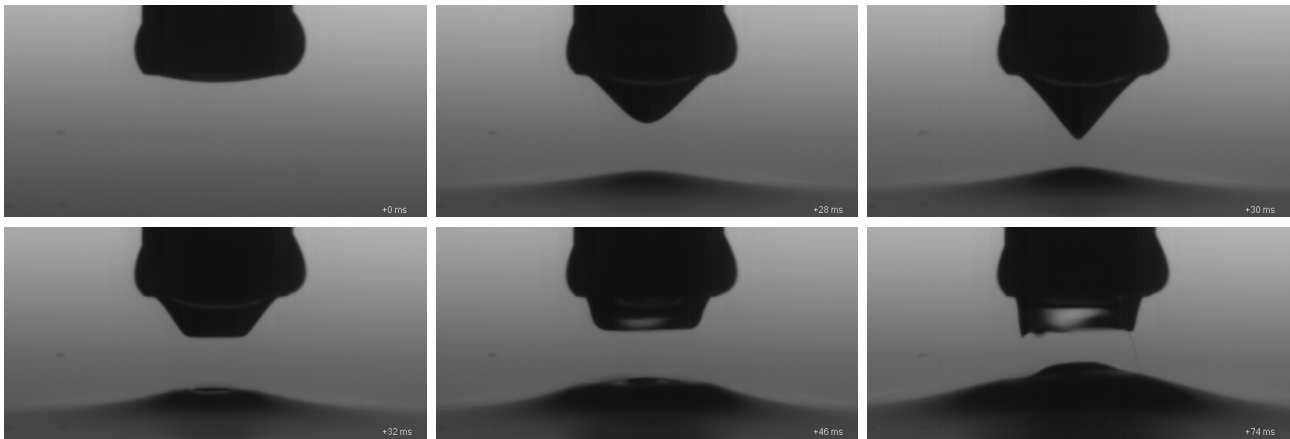


Figure 8.3 – Dynamique similaire à la création de la "cloche volante". Le paramètre ayant changé étant la présence de débit initialement sur le capillaire au lieu d'avoir un débit. On observe, là aussi, une remontée de l'interface avec en plus une descente rapide du fluide au niveau du capillaire. Au bout d'un moment les deux interfaces s'aplanissent jusqu'à avoir deux interfaces planant en regard. Des jets de fluide peuvent être visibles à l'origine de l'interface supérieure.

bien plus lente (0.0378 mm/s).

La dynamique de formation de la cloche volante, comme nous venons de le voir, est très intéressante. Sa dynamique de destruction ne l'est pas moins. En effet, cette dernière provient, généralement, d'une oscillation latérale de la cloche due au vent ionique ne maintenant pas également la cloche en lévitation en tout point (figure 8.4). On observe ainsi un balancement qui s'accroît au fil du temps jusqu'à ce que les deux interfaces fluides entrent en contact, amenant à la formation d'une cloche simple, plus stable sur les temps longs.

8.2 Variations sur la cloche volante

En fonction de la taille du capillaire utilisé, de la distance entre le capillaire et l'interface, du débit et de la tension appliquée, on observe différents modes pour la cloche volante. Ces variations peuvent apparaître au moment de la formation de la cloche, durant toute son existence ou au moment de sa destruction. Ces phénomènes, très distincts les uns des autres, sont dus à la grande sensibilité des conditions initiales dans ce domaine de paramètre. Le système est, en effet, dans un équilibre très instable pouvant amener à des résultats très distincts. Nous allons voir, en détail chacun de ces modes et tenter de les expliquer.

Ces phénomènes ne sont pas typiques d'une configuration particulière et il n'est pas rare de voir de nombreux phénomènes différents se produire pour des paramètres identiques. L'impact flagrant des conditions initiales montre le caractère complexe de ce système. Les expériences sont difficilement reproductibles et chaque expérience apporte son lot de surprises.

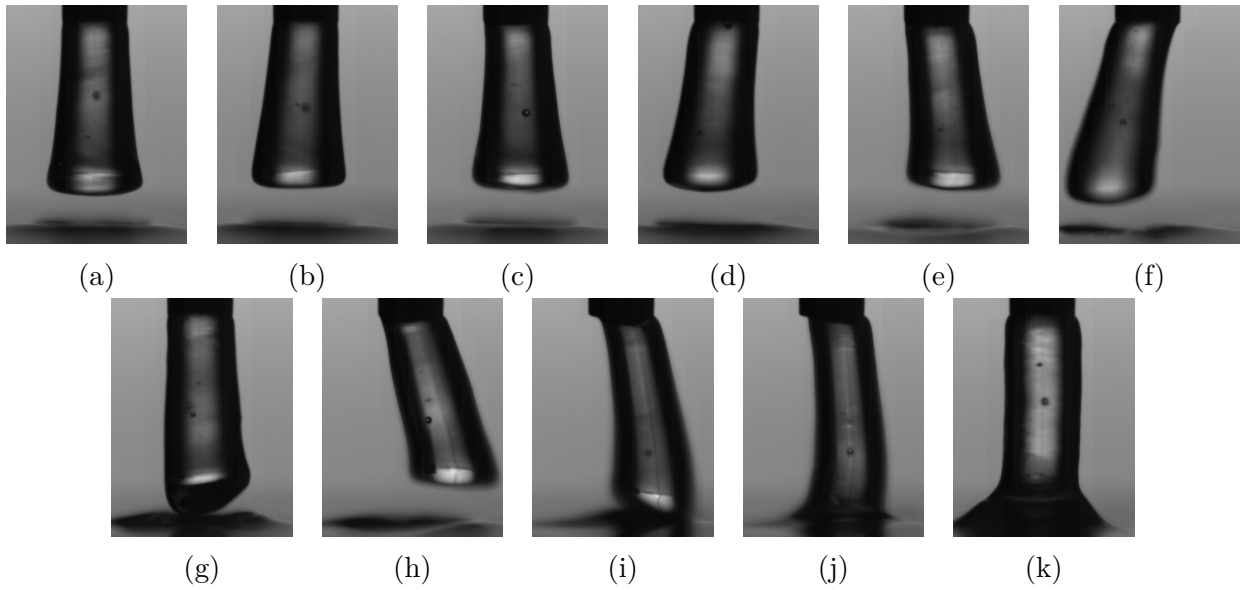


Figure 8.4 – Oscillation de la cloche volante amenant à la connexion des deux interfaces puis à la formation d’une cloche simple reliant le tube métallique à l’interface fluide. Capillaire de diamètre $D = 2.108$ mm, d’une longueur de 7.62 cm, $h = 7$ mm, $V = 8$ kV et $Q = 0$.

8.2.1 Oscillation entretenue par vent ionique

Lorsque le fluide émis par le capillaire métallique s’approche de l’interface, un vent ionique et/ou des décharges électriques peuvent être visibles. Les décharges ont tendance à repousser fortement les interfaces l’une de l’autre de manière brève alors que le vent ionique a un effet plus régulier sur le long terme.

Afin de vérifier que ce vent est bien l’effet corona, il serait intéressant de pouvoir le visualiser. Cependant, l’effet corona est bien visible lorsque le champ électrique est très intense. Pour la gamme de champs électriques que nous utilisons, l’ionisation n’a qu’une couleur assez faible. Afin de pouvoir observer le vent ionique, il faut que l’expérience se déroule dans le noir complet. Il est ainsi possible d’apercevoir des halos bleutés juste en dessous de la cloche volante. À cause de la vitesse d’acquisition nécessaire des images d’observation du vent corona, seuls des enregistrements d’images en noir et blanc ont pu être effectués (figure 8.5). On observe que le vent change d’intensité au cours de l’expérience. L’intensité oscillant avec les interfaces fluides. Lorsque ces dernières se rapprochent le vent devient plus puissant et inversement.

De manière analogue, si nous sommes dans une configuration où le champ disruptif de l’air est dépassé, des éclairs auront tendance à apparaître (figure 8.6). La fréquence d’apparition est directement liée à la distance entre les deux interfaces. Il est possible qu’une décharge trop importante déstabilise totalement l’interface mais la conséquence générale est simplement une stabilisation du système en repoussant les interfaces et en diminuant la différence de potentiel entre celles-ci.

Les deux phénomènes peuvent tout à fait coexister et on observe, en général, des creux peu étendus (figures 8.7a, 8.7b, 8.7c et 8.7d) au niveau de l’impact des décharges et des

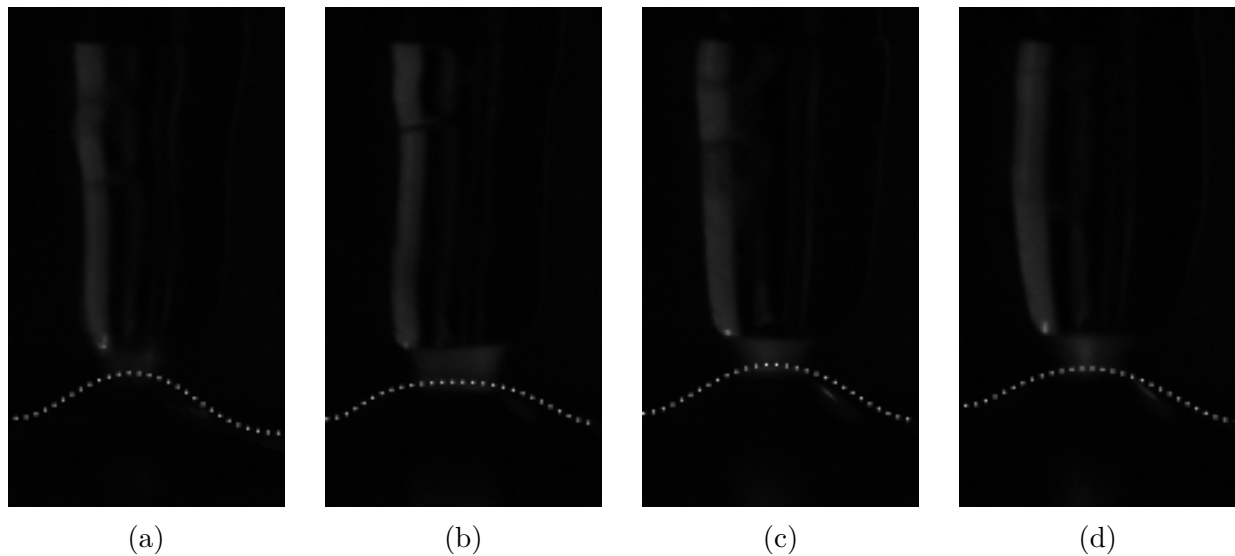


Figure 8.5 – Visualisation du vent corona se formant lorsque les interfaces se rapprochent suffisamment pour obtenir un champ conséquent permettant l’ionisation de l’air d’où découle ce phénomène. On observe le développement du vent (a) puis une augmentation de son intensité (b) soulevant légèrement l’interface. Ce qui a pour conséquence la réduction progressive du vent ionique (c et d). Une ligne pointillée a été ajoutée afin de permettre la visualisation, à l’œil nu, de l’interface.

creux plus larges provenant du vent corona (figures 8.7f). Ces deux phénomènes agissent de concert pour repousser le fluide arrivant sur l’interface liquide/air. Le vent corona et la fréquence des décharges augmentent avec le rapprochement des deux interfaces (car la tension étant constante, le champ électrique devient de plus en plus intense). Les interfaces tendent donc, par l’action de ces forces, à s’éloigner l’une de l’autre. Et, à l’inverse, ces phénomènes diminuent avec l’éloignement des interfaces. Une fois trop éloignées, la gravité reprend le dessus et laisse tomber à nouveau le fluide vers l’interface, engendrant ainsi un phénomène oscillatoire (figure 8.7).

8.2.2 Formation de doigts de fluide

Dans une configuration toujours similaire, nous pouvons observer un comportement surprenant. suite à l’application du champ électrique, le liquide a tout d’abord tendance à vouloir remonter le capillaire (figure 8.8a), comme observé par Sumoto [47, 52]. Au bout d’un moment, l’accumulation de fluide et de charges électriques tend à séparer la goutte en plusieurs doigts liquides (figures 8.8b et 8.8c). Suite à des décharges entre les doigts fluides et l’interface, la baisse de la charge interne permet la réunification des doigts fluides. Les décharges et/ou le vent ionique aussi observé entraîne une remontée de l’interface (figures 8.8d, 8.8e, 8.8f et 8.8g). Suite à cela le phénomène continue de manière cyclique.

Il peut cependant arriver que le phénomène n’arrive pas à se stabiliser. Soit dès la création des premiers doigts de fluide, soit après un certain nombre de cycles. La dynamique est alors toujours la même. Un des doigts de fluide qui atteint le plus vite l’interface, crée une connexion

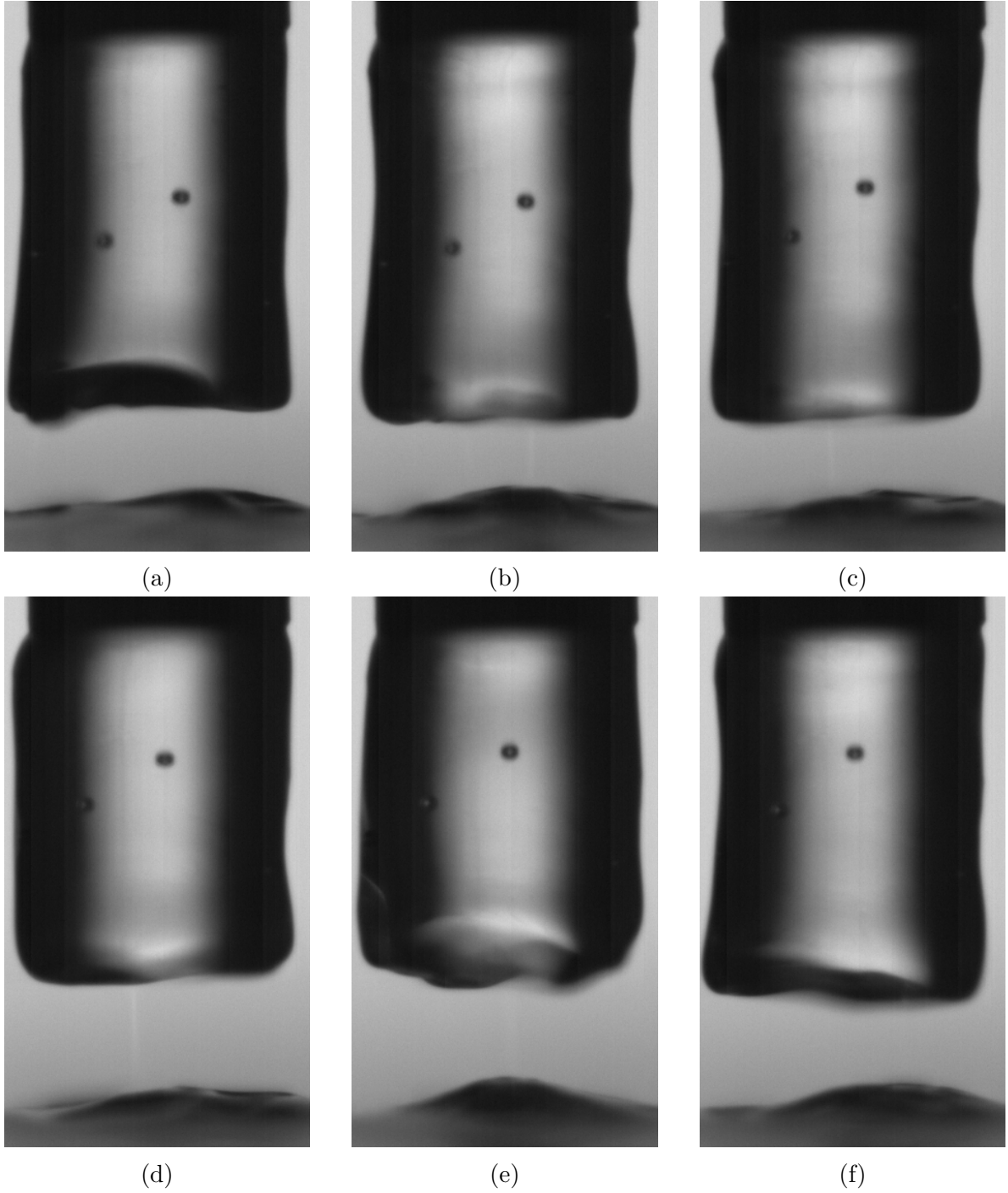


Figure 8.6 – Formation d'éclairs entre les deux interfaces lorsque le champ électrique dépasse, localement, le champ disruptif de l'air. Capillaire de diamètre $D = 3.404$ mm, $h = 6$ mm, $V = 7$ kV et $Q = 0.36$ mL.min⁻¹.

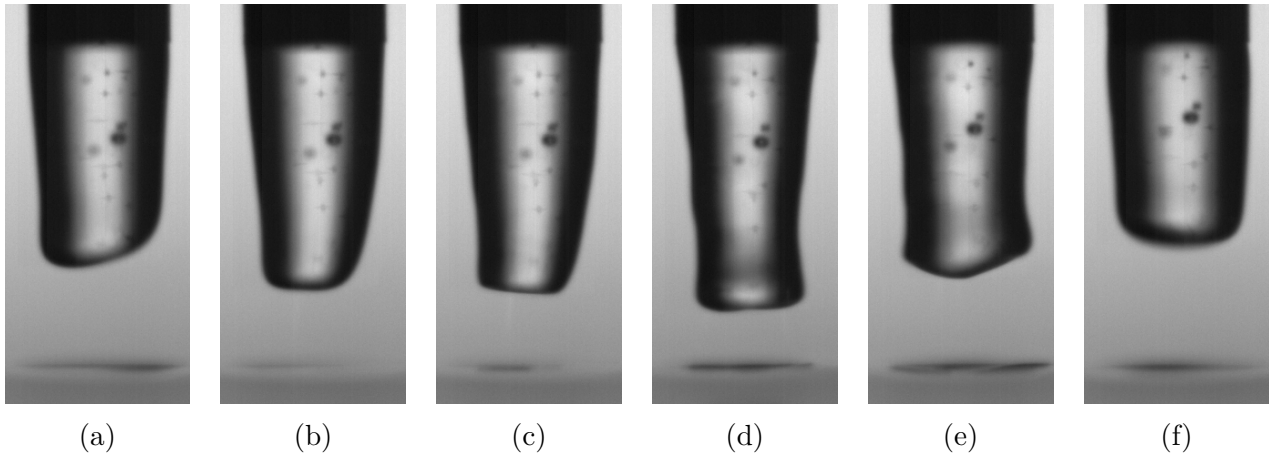


Figure 8.7 – Oscillation de la cloche volante. Capillaire de diamètre $D = 2.108$ mm, $h = 5$ mm, $V = 6$ kV et $Q = 0.36$ mL.s⁻¹.

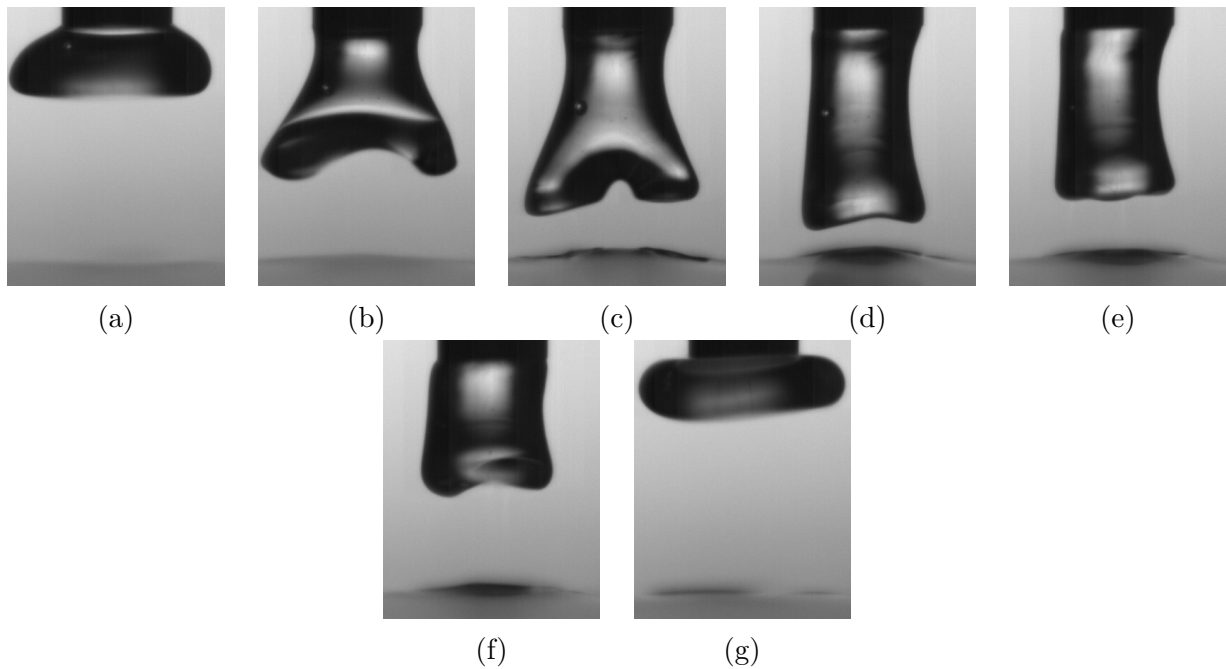


Figure 8.8 – Oscillation de l'amas de fluide maintenu sur le capillaire par le champ électrique. On observe la formation de doigts de fluides lors de la phase descendante de l'oscillation (b et c). Ces doigts s'unissent (d) suite à des décharges et/ou au vent ionique amenant l'oscillation dans sa phase ascendante (e-g). Capillaire de diamètre 2.108 mm et 7.62 cm de longueur, $h = 5$ mm, $V = 7$ kV et $Q = 0.36$ mL.s⁻¹.

(figure 8.9f). Cela entraîne la destruction des autres doigts qui sont absorbés par le premier. S'ensuit alors la formation d'une structure en forme de pont ou de cloche. Cependant, cette structure ainsi formée n'est pas forcément toujours stable elle non plus. Sous l'action de plusieurs phénomènes simultanés (vent ionique, transfert de charges etc) il est possible d'observer un amincissement de la connexion (figure 8.9h-8.9m) jusqu'à la destruction complète de celle-ci (figure 8.9n). La structure ainsi séparée en deux à nouveau tend à remonter sous l'action du vent corona (figure 8.9n-8.9q).

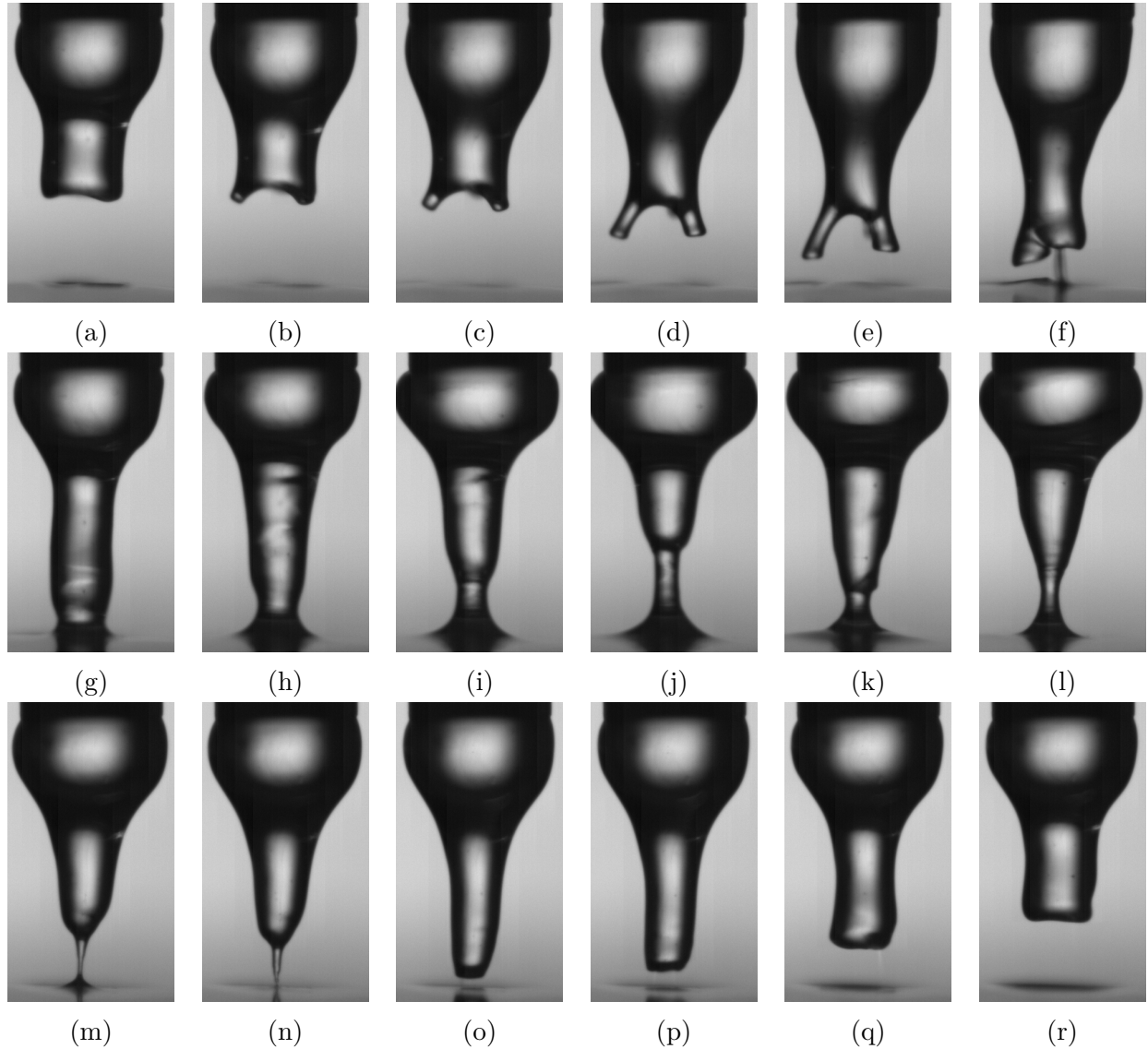


Figure 8.9 – Dynamique de formation de doigts fluides lors de la chute du fluide en provenance du tube métallique. Le contact d'un de ces doigts avec l'interface engendre la formation d'une structure unique qui, au bout d'un certain temps, se déstabilise via un amincissement à sa base. Lorsque la connexion est assez fine, celle-ci se détruit complètement, laissant la place à une structure en lévitation alors repoussée de l'interface via le vent corona. On revient donc à la configuration initiale. Capillaire de diamètre $D = 3.404$ cm, $h = 6$ mm, $V = 6.1$ kV et $Q = 0.36$ mL.min⁻¹.

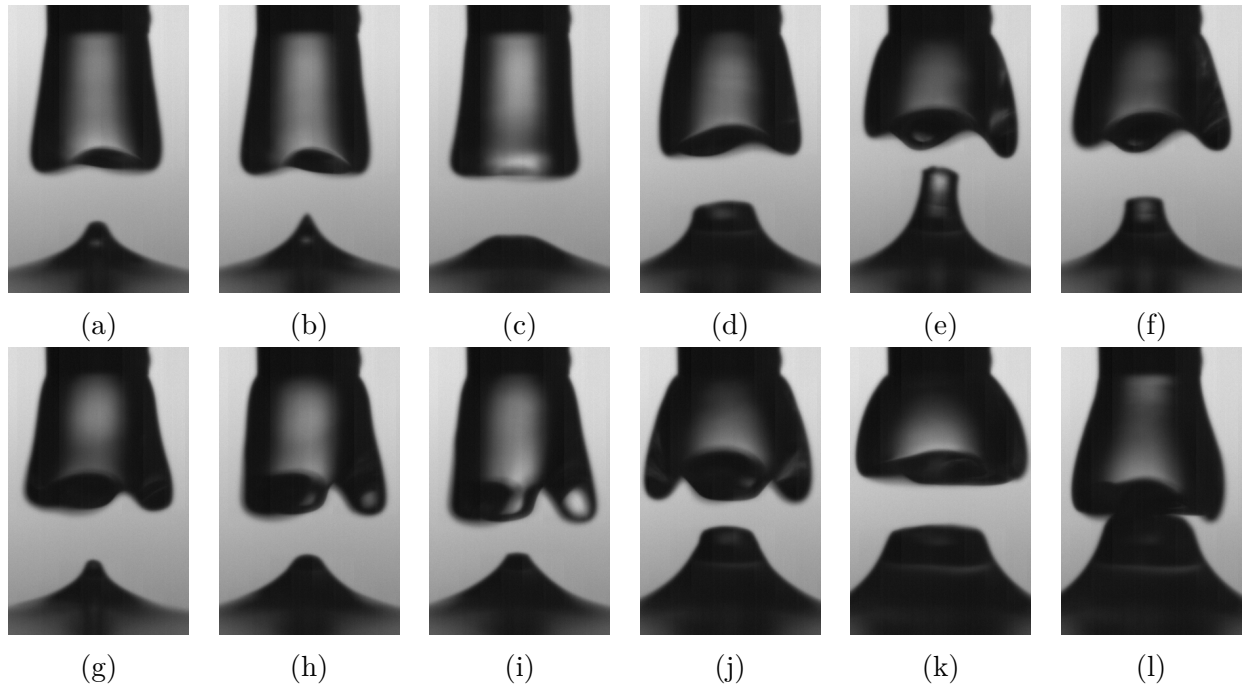


Figure 8.10 – Remontée simultanée de l’interface avec le maintien en état de lévitation du fluide accroché au capillaire. Cette dynamique particulière et complexe amène à la formation de deux cloche fluides l’une dans l’autre séparées par un vent ionique permanent. Capillaire de diamètre $D = 2.108 \text{ cm}$, $h = 5 \text{ mm}$, $V = 6 \text{ kV}$ et $Q = 0.36 \text{ mL.s}^{-1}$.

8.2.3 Doigts fluides et cloche dans la cloche

Dans le cas où le fluide descendant du capillaire ne présente pas d’oscillation importante, ce dernier reste maintenu de manière quasi-statique en l’air. Et, il est possible d’observer, comme lors de la dynamique standard de formation de la cloche, une remontée de l’interface avec une forme de cône de Taylor (figures 8.10a et 8.10b) ou de bosse (figure 8.10c). Lors de sa remontée, cette dernière a tendance à s’aplatir (figure 8.10d) et/ou à diminuer de largeur (figure 8.10e). La masse de fluide accrochée au capillaire a tendance, comme décrit dans la partie 8.2.2, à se séparer en plusieurs doigts de fluides. On observe alors, de prime abord, une diminution de la taille de la remontée de l’interface (figure 8.10f-8.10g)). Le fait que le fluide s’écarte permet par la suite une remontée de l’interface plus conséquente (figure 8.10g-8.10k)) et la transition entre une configuration où des doigts de fluide sont en regard vers une coupole fluide (figure 8.10k) et une structure composée de deux cloches l’une dans l’autre sans contact (figure 8.10l), maintenus à distance via le vent corona permanent entre celles-ci.

Cette structure de coupole n’est atteinte que dans le cas où les oscillations sont inexistantes ou très faibles. Il existe des cas plus complexes où un mécanisme similaire de remontée de l’interface et de créations de doigts fluides se produit en même temps qu’une oscillation du fluide a lieu (figure 8.11). Dans ce cas de figure, arriver à un équilibre stable est très peu probable. Il est possible, durant le processus d’oscillation d’observer des jets de manière intermittente (figure 8.11g). Comme dans le cas sans oscillation, les doigts de fluide se forment mais l’oscillation du liquide rend ces structures moins contrôlables par le vent ionique. Il arrive ainsi,

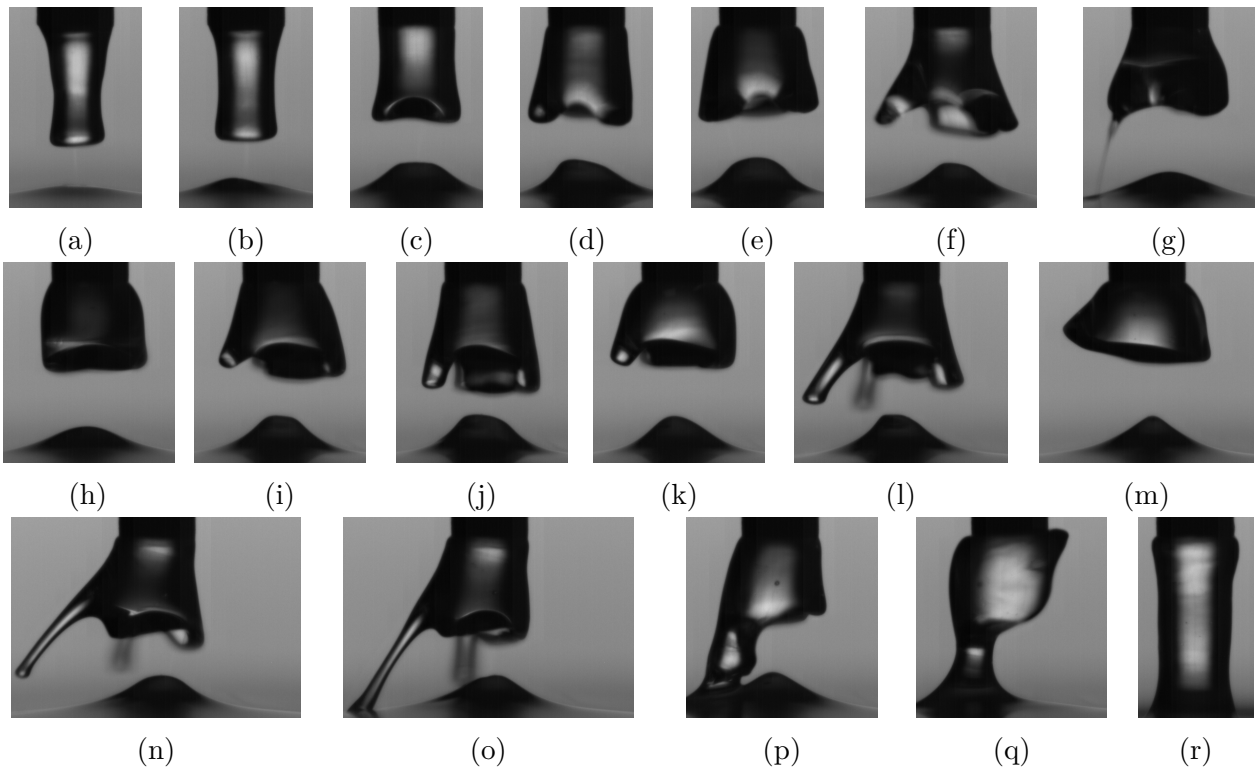


Figure 8.11 – Description du phénomène d'oscillation du fluide ancré au capillaire et de la remontée de l'interface de manière simultanée. Les doigts de fluide se formant lors de ce phénomène peuvent facilement devenir instables amenant à la déstabilisation du système vers un équilibre plus standard. Capillaire de diamètre $D = 2.108$ cm et 7.62 cm de longueur, $h = 5$ mm, $V = 6.5$ kV et $Q = 0.36$ mL.s⁻¹.

qu'après plusieurs oscillations, un d'entre eux atteint l'interface et crée une connexion stable (figure 8.11n-8.11p). Cette dernière ne cessant de croître jusqu'à la formation d'une structure plus stable (par exemple un pont, visible sur la figure 8.11r).

8.2.4 Le poulpe fluide

Comme déjà vu au fil des différents phénomènes pouvant se produire en marge de la cloche volante, une zoologie assez importante existe, pour une gamme de paramètres assez proches. Cette fois-ci, le processus se déroule sans qu'un débit existe. Une goutte est simplement accrochée au niveau du tube métallique (figure 8.12a). Lors de la mise sous tension, un cône de Taylor se forme (figure 8.12b). L'interface conique tend par la suite à former un autre cône en bout du cône déjà présent (figure 8.12c) avec un aplatissement de plus en plus prononcé de l'interface supérieure (figures 8.12d-8.12e). Cette dernière tend, par la suite, à chuter en s'amincissant (figure 8.12e). L'interface inférieure a alors tendance à remonter et à creuser le fluide supérieur de plus en plus repoussé via le vent ionique créé entre les interfaces (figures 8.12g-8.12k). Une instabilité se développe sur le contour du fluide supérieur avec une certaine longueur d'onde de laquelle émerge d'abord un (figure 8.12l) puis de plus en plus de jets (figure 8.12m-8.12o) créant une structure en forme de "poulpe" en

l'évitation. Ces jets ne tardent pas à connecter l'interface et à créer, là aussi, une structure plus proche de ce que est observée de manière classique (figure 8.12p-8.12s). La forme finale est un agencement entre le pont et la cloche (figure 8.12s).

Conclusion

Dans une configuration très classique (pointe/plan), nous avons pu montrer que de nombreux phénomènes, autres que les classiques goutte à goutte, jet et pont, existent. Nous sommes particulièrement intéressés à la formation d'une connexion fluide entre les deux électrodes prenant la forme d'une cloche. En utilisant des fluides de très haute pureté, il est possible de maintenir ce phénomène stable pour des temps longs. La grande précision, nécessaire pour ces expériences, a pu être obtenue grâce au contrôle par LabVIEW d'une partie des expériences. Une étude complète du phénomène a été effectuée permettant de faire ressortir le caractère sous critique imparfait de la transition fourche amenant vers la forme cloche. Une étude de stabilité linéaire a permis de faire ressortir un nombre sans dimension, G_E , paramètre d'ordre de notre système. Et, de nombreuses expériences ont été effectuées pour différentes configurations et différents couples de fluides afin de vérifier la pertinence de l'utilisation de ce nombre. Une étude avec des milieux granulaire a aussi été effectuée pour montrer le faible impact de la tension de surface sur le résultat final.

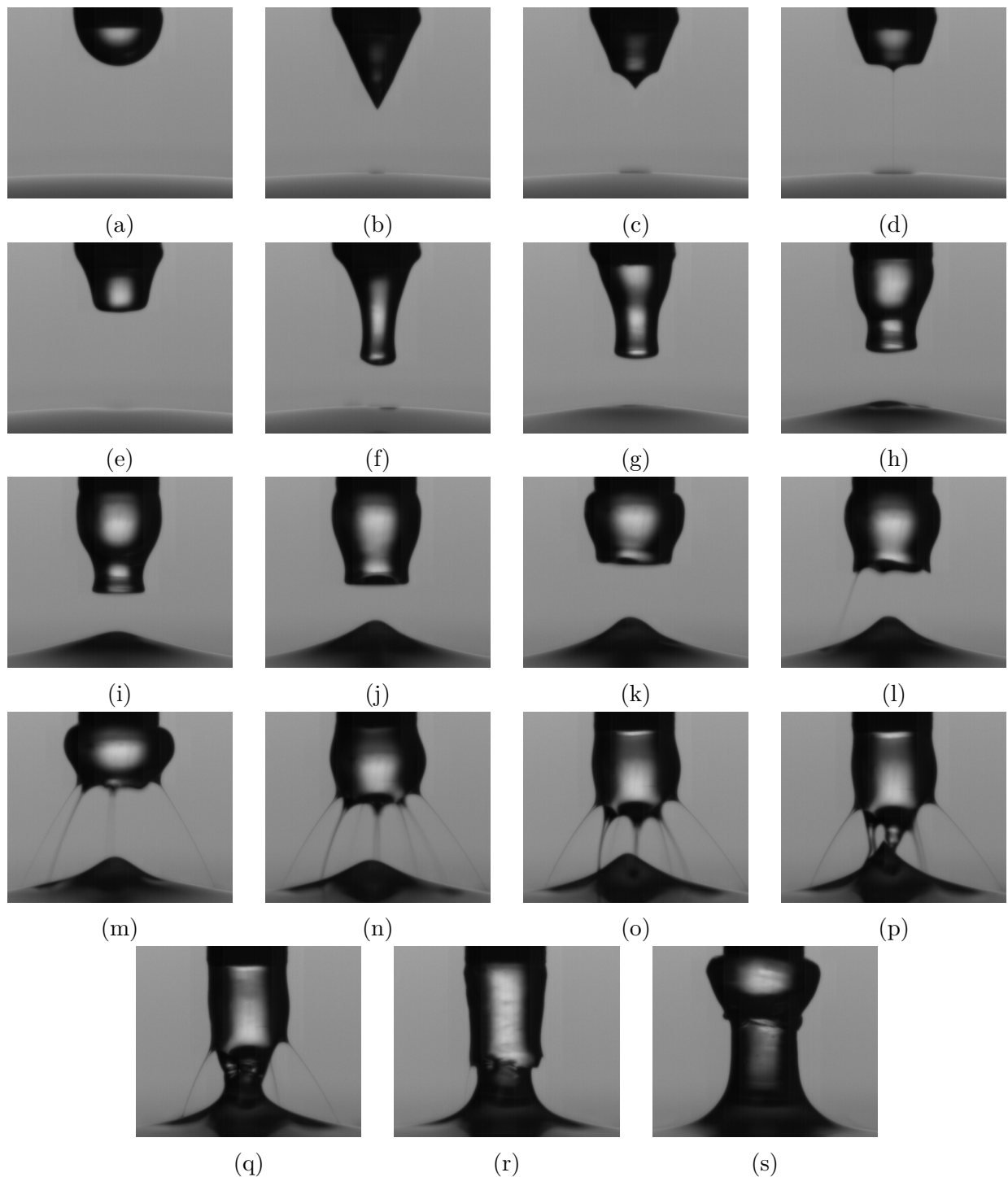


Figure 8.12 – Dynamique de formation d’une structure en forme de poulpe en lévitation. Cette structure provient d’une déstabilisation d’une goutte initialement présente sur le capillaire qui, via le champ électrique, s’est déstabilisée sous la forme de plusieurs jets. Cette structure, instable, tend à former, suite à la connexion avec l’interface, une structure plus classique avec une forme entre la cloche et la colonne fluide. Capillaire de diamètre $D = 2.108 \text{ cm}$ et 7.62 cm de longueur, $h = 5 \text{ mm}$, $V = 6 \text{ kV}$ et $Q = 0$.

Deuxième partie

Élaboration "one-step" de fibres
modifiées en surface par électrofilage
par voie humide ou "wet
electrospinning"

Introduction

Avec le développement accéléré des nanotechnologies, les matériaux micro/nano fibreux produits par électrofilage connaissent un intérêt croissant dans de nombreux domaines. On peut citer par exemple le diagnostic, la catalyse, les supports pour l'ingénierie tissulaire et la culture cellulaire (figure 8.13), ou encore les textiles intelligents. Chacune des applications s'appuie sur une ou plusieurs propriétés caractéristiques de ces matériaux. La catalyse ou le diagnostic (immuno-essais) peuvent profiter de la très grande surface spécifique sur laquelle une forte densité de catalyseurs (enzymes) ou de sondes biologiques peuvent être placés. Aussi, la structure de ce type de matériau composé de fibres nanométriques mime la matrice extra-cellulaire sur laquelle s'appuient les cellules pour croître [53–55]. En effet, cette dernière est le plus souvent composée de fibres de collagène. Il est donc possible de placer des cellules souches à l'intérieur de ce matériau jouant le rôle d'échafaudage (scaffold) sur lesquelles ces dernières vont adhérer et proliférer.

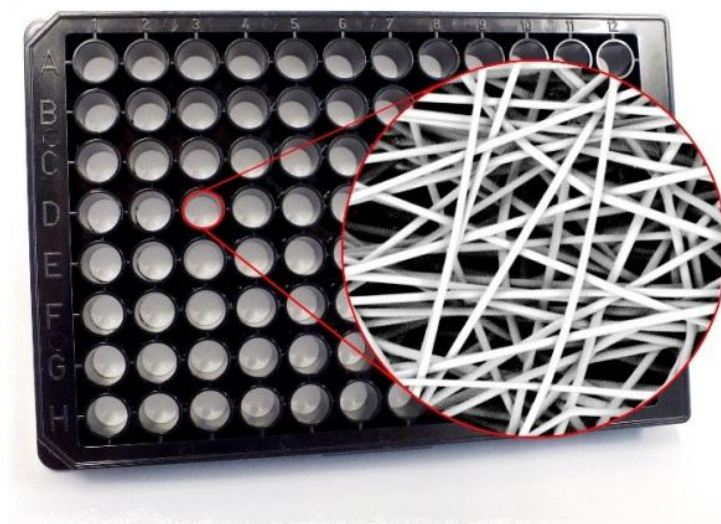


Figure 8.13 – Description de matériaux fibreux utilisés comme supports pour la culture cellulaire. Image extraite du site web de "The Electrospinning Company".

L'immobilisation de biomolécules, en particulier de protéines/peptides sur de tels matériaux (bio-fonctionnalisation) est un point central dans ces applications : sondes antigènes ou anticorps pour les tests de diagnostic, enzymes pour la catalyse, protéines/peptides promoteurs d'adhésion pour l'ingénierie tissulaire. Elle requiert des fibres présentant des propriétés de surface adaptées, en vue de conduire à la fixation de ces biomolécules en quantités suffisantes et sans induire une réduction de leur activité biologique. Ainsi, le développement de stratégies efficaces et simples de modification de surface de ces matériaux constitue un défi majeur pour une bio-fonctionnalisation appropriée et pour le succès futur de tels édifices.

Dans ce travail de recherche, nous avons cherché à développer un procédé simple et flexible permettant l'élaboration et la modification de surface de matériaux fibreux en une seule étape, via la méthode d'électrofilage par voie humide (ou "wet electrospinning"). Cette partie est agencée de la manière suivante. Après une première partie consacrée au rappel des

différentes techniques d'élaboration de matériaux fibreux, nous décrirons dans un second temps les différentes stratégies existantes de modification de surface de fibres en vue de l'immobilisation de biomolécules. Nous finirons par exposer notre stratégie novatrice d'élaboration/modification de fibres ainsi que nos résultats de son utilisation pour l'immobilisation de protéines de manière stable.

L'électrofilage

9.1 Historique du filage

Les fibres sont des matériaux utilisés depuis des siècles. Elles ont pu être utilisées pour former des outils via le tissage tels que des cordes, des voiles ou du papier par exemple. Elles ont aussi été massivement utilisées pour fabriquer des vêtements. Jusqu'en 1664, seules les fibres naturelles étaient utilisées à ces fins. Cependant, la soie, par exemple, est un matériau cher à fabriquer et assez fragile. La laine, quant à elle, rétrécit facilement et n'est pas agréable en contact direct avec la peau. Dès 1664, Robert Hooke eut l'idée de fabriquer des fibres synthétique pouvant remplacer la soie naturelle. Cependant, étant trop occupé à d'autres inventions et projets architecturaux, notamment la reconstruction de la ville de Londres après le grand incendie, il n'eut pas l'occasion de tester ses intuitions. Quelques décennies plus tard certains tentèrent avec succès de fabriquer des fibres synthétiques. Ce fut notamment le cas de René Antoine de Réaumur (fibre de verre, 1713), Sir Joseph Swan (nitrocellulose, 1883), Georges Audemars (soie synthétique faite de nitrate de cellulose, 1855), le comte de Chardonnet (cellulose régénérée, 1884) et bien d'autres le firent avec d'autres matériaux. Mais ce n'est qu'en 1939 que le Nylon devient la première fibre synthétique produite de manière industrielle.

Les fibres de taille nanométrique, produites par électrofilage, datent de 1934 mais n'avaient à l'époque aucune utilité vu l'impossibilité apparente de les tisser. Ce n'est que dans les années 1990, et avec l'avènement des nanotechnologies, que ces dernières ont repris de l'intérêt.

Chaque méthode servant à faire des fibres est différente mais toutes possèdent cependant quelques points communs. Le principe de base de tout filage est de rendre le matériau que l'on veut utiliser facilement manipulable. Il faut ensuite l'étirer afin d'affiner le diamètre des fibres. Nous allons voir les différentes méthodes employées.

9.2 La trempe sur roue (ou filage par voie fondue)

Comme décrit sur la figure 9.1, dans la méthode de la trempe sur roue (ou "melt spinning"), le matériau est fondu afin de le rendre malléable. On part en général de granules que l'on désire filer (métal, polymère ou autre). On les place dans une trémie qui alimente une chambre chauffée dans laquelle une vis sans fin pousse le liquide ainsi obtenu afin de l'extruder via des trous lui donnant une première forme cylindrique. De l'air peut, si nécessaire, être soufflé sur le liquide afin de le solidifier plus rapidement. Les fibres passent ensuite à travers une filière composée d'une série de cylindres autour desquels les fibres sont entourées et passent d'un cylindre à l'autre [56]. Ces étapes permettent de diminuer le diamètre de la fibre. La filière est la partie la plus importante du processus, donnant la majeure partie des propriétés finales de la fibre et étant très sensible à tout paramètre extérieur pouvant perturber le processus.

L'un des paramètres les plus importants dans le filage, à l'heure actuelle, est le diamètre obtenu. Il est donc intéressant de se demander quelle est l'évolution de ce dernier en fonction de l'éloignement du jet. Nous ne nous intéressons qu'à la partie du filage où le matériau est en contact avec l'air en nous basant sur le schéma de la figure 9.2. Le jet entre en contact avec l'air en ayant un diamètre et une vitesse initiale respectivement de $d_0 = 2a_0$ et V_0 . Après avoir parcouru une distance L , la fibre (solide en théorie) est enroulée sur une bobine à une vitesse V_L . Le diamètre de la fibre est alors de d_L . Le matériau employé n'a pas tendance à s'évaporer aux températures de fonctionnement du système. Nous pouvons alors appliquer la conservation de la masse au système entre deux points du jet, à une distance x et $x + dx$ de la filière. La masse contenue entre ces deux points est égale à $\rho\pi a^2 dx$ et sa variation durant un intervalle de temps dt provient des variations du flux massique entrant en x , $\rho\pi(a^2 V)|_x$ et du flux massique sortant en $x + dx$, $\rho\pi(a^2 V)|_{x+dx}$, ce qui revient à écrire :

$$\Delta(\rho\pi a^2 dx) = \rho\pi(a^2 V)|_x dt - \rho\pi(a^2 V)|_{x+dx} dt \quad (9.1)$$

Pour des valeurs très faibles de dx , il est possible d'écrire, via les développements en série de Taylor, que :

$$(a^2 V)|_x - (a^2 V)|_{x+dx} = -\frac{\partial(a^2 V)}{\partial x} dx \quad (9.2)$$

L'équation 9.1 se ramène donc à

$$\frac{\partial a^2}{\partial t} + \frac{\partial V a^2}{\partial x} = 0 \quad (9.3)$$

Pour l'équation de conservation de la quantité de mouvement, il est possible de négliger les forces inertielle, la tension de surface et la gravité et de se baser uniquement sur la contrainte normale, σ_{xx} . La force agissant en x sur une coupe infinitésimale de la section est $\sigma_{xx}\pi a^2|_x$. La conservation de la quantité de mouvement sera donc :

$$\sigma_{xx}\pi a^2|_x = \sigma_{xx}\pi a^2|_{x+dx} \quad (9.4)$$

Ce qui entraîne que :

$$\frac{\partial \sigma_{xx} a^2}{\partial x} = 0 \quad (9.5)$$

Ce modèle présume que le liquide est purement Newtonien et n'est caractérisé que par un seul paramètre rhéologique, sa viscosité μ [58–60]. Même si cela est loin d'être la réalité

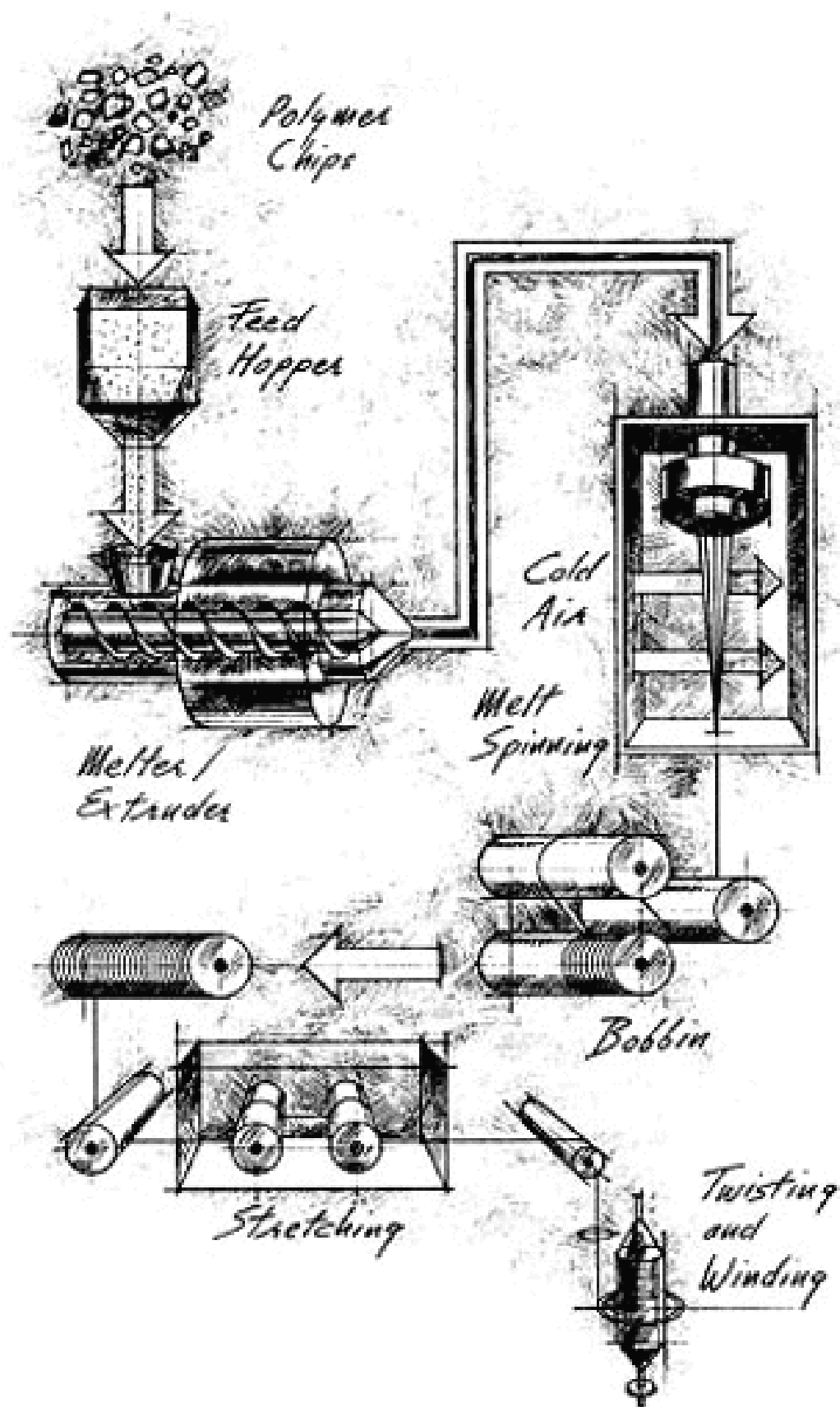


Figure 9.1 – Description du processus de trempe sur roue. Extrait du site web de fibersource.

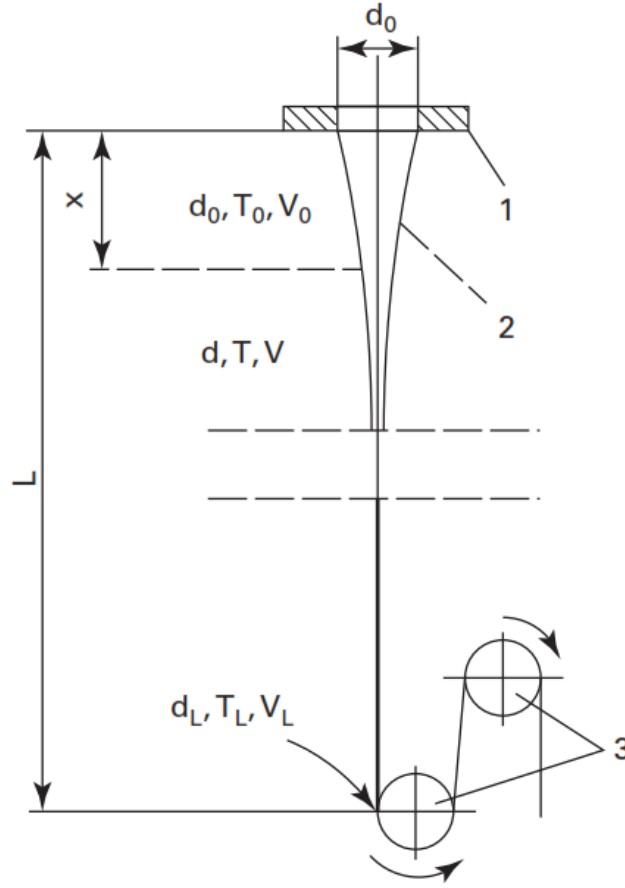


Figure 9.2 – Schéma du processus de filage d'un unique fil dans le procédé de trempe sur roue. On discerne la filière (1), le fil fondu (2), qui refroidit grâce au transfert de chaleur convectif vers le gaz environnant puis solidifie (3). Extrait du livre "Fundamentals of Fibre Formation" de Ziabicki [57].

(les fluides utilisés sont plutôt viscoélastiques), il s'agit d'une bonne première approximation permettant de comprendre le processus. En se basant sur une approximation de fluides incompressibles, nous avons :

$$\sigma_{xx} = -p + \tau_{xx} \quad (9.6)$$

$$\sigma_{yy} = -p + \tau_{yy} \quad (9.7)$$

Or, la traction n'étant effectuée que selon l'axe x , la contrainte suivant y est négligeable [61], nous avons donc $0 = -p + \tau_{yy}$, soit

$$\sigma_{xx} = \tau_{xx} - \tau_{yy} \quad (9.8)$$

Or, pour des fluides Newtoniens, nous avons :

$$\tau_{xx} = 2\mu \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \tau_{yy} = -\mu \frac{\partial V}{\partial x} \quad (9.9)$$

Ce qui revient à écrire

$$\sigma_{xx} = 3\mu \frac{\partial V}{\partial x} \quad (9.10)$$

En injectant cela dans l'équation 9.5, nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(a^2 \frac{\partial V}{\partial x} \right) = 0 \quad (9.11)$$

Cette équation et l'équation 9.2 forment un système de deux équations à deux inconnues. Il est très simple, en régime permanent, d'obtenir les solutions de ce problème :

$$a_p(x) = a_0 \left(\frac{V_0}{V_L} \right)^{x/2L} \quad \text{et} \quad V_p(x) = V_0 \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^{x/L} \quad (9.12)$$

Ces équations nous montrent que diminuer la vitesse en sortie de la filière et augmenter celle au niveau du cylindre permet de diminuer le diamètre final de la fibre. Il est donc intéressant de chercher à maximiser le ratio V_L/V_0 . Cependant, augmenter ce ratio tend facilement à développer des instabilités qui peuvent perturber fortement le système [61, 62]. Cela peut amener à une brisure du fil, rendant le processus caduque. Plus la viscosité du système est élevée, moins ce dernier sera sensible à une variation de diamètre du jet pouvant entraîner ces instabilités.

Il est donc intéressant de noter que, théoriquement, le diamètre du fil sera plus fin si la vitesse finale est élevée (ce qui correspond à une force importante en ce point). Afin d'obtenir cela sans perturber le système il est préférable d'opter pour des distances que parcourt le jet qui soient importantes. Il est aussi important d'opter pour une haute viscosité afin de stabiliser le diamètre du jet et une basse tension de surface afin de ne pas favoriser le développement des instabilités. Cette théorie, bien que simple, peut être assez facilement adaptée à la plupart des techniques de filage que nous verrons par la suite.

9.3 Le filage à sec

Cette méthode, décrite sur la figure 9.3 est employée pour des matériaux qui ne peuvent pas facilement être fondus mais étant solubles dans un solvant volatil. Il suffit pour cela de dissoudre le matériau dans le solvant et d'extruder la solution ainsi obtenue dans un courant d'air chaud. Le solvant aura tendance à s'évaporer et seul le polymère initialement dissout restera, formant une fibre. La majeure partie du dispositif est identique à la trempe sur roue avec pour majeure différence la dissolution du polymère dans un solvant au lieu de la fonte de ce dernier [57]. Il est ainsi possible de filer bien plus de matériaux comme l'acide polylactique (PLA) [63, 64] ou le nylon [65]. La théorie développée pour la trempe sur roue reste une bonne approximation mais n'est cependant plus complètement valide à cause de l'évaporation du solvant à prendre en compte. Seule une résolution numérique permet alors d'obtenir la réelle évolution du jet durant le filage [66].

9.4 Le filage au mouillé (ou filage par voie humide)

Dans le cas où les matériaux utilisés ne peuvent ni être fondus, ni être solubilisés dans un solvant volatil, une solution consiste à dissoudre le matériau dans un solvant non volatil

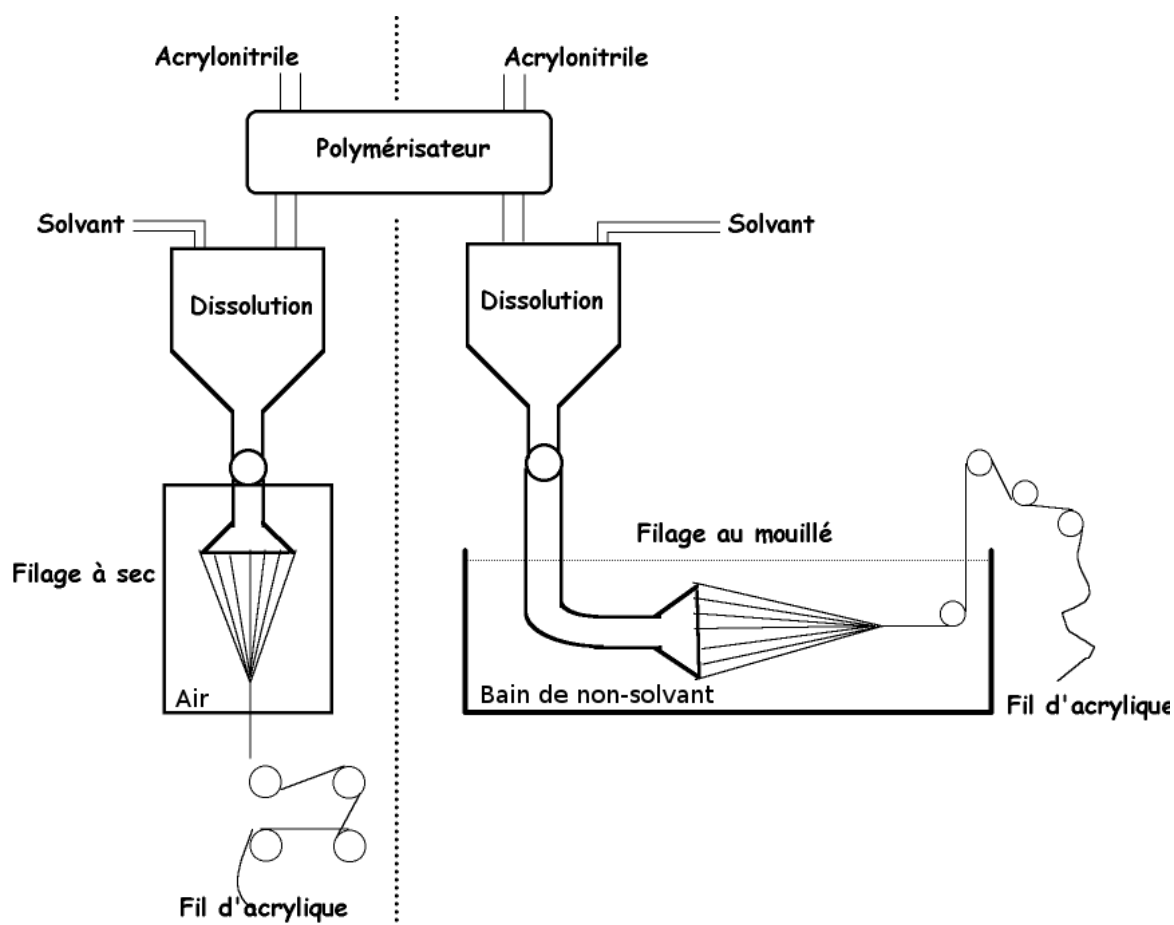


Figure 9.3 – Schémas du processus de filage à sec et au mouillé. Dans les deux méthodes, de l'acrylonitrile est polymérisé puis dissout dans un solvant. Dans le filage à sec, les fibres sont séchées par l'air dans lequel elles passent alors que dans le filage au mouillé, elles précipitent dans la solution. Extrait du site memotextile.

et à envoyer des jets de la solution ainsi obtenue dans un bain rempli d'un non-solvant de ce matériau. Cela a pour conséquence la précipitation de la solution. Le jet solidifié ainsi obtenu passe ensuite autour de différents tubes afin d'être séché. Ce processus est décrit sur la figure 9.3. De nombreux matériaux peuvent être filés de la sorte comme l'acétate de polyvinyle [67], le polypyrrole [68] ou la polyaniline [69] par exemple.

9.5 Le procédé de fusion-soufflage

Comme décrit par le schéma sur la figure 9.4, dans ce processus de fabrication de fibres, le matériau est fondu puis extrudé. Le filage se fait ensuite via l'injection d'air comprimé et chauffé dans la tête d'extrusion "soufflant" ainsi les fibres hors de la tête [70, 71]. Ces fibres, non encore bien sèches, peuvent facilement se coller les unes aux autres formant des sortes de nattes non tissées. La taille des fibres ne peut être trop fine avec ce type de méthode. Il n'est pas possible de descendre en dessous du micron de diamètre.

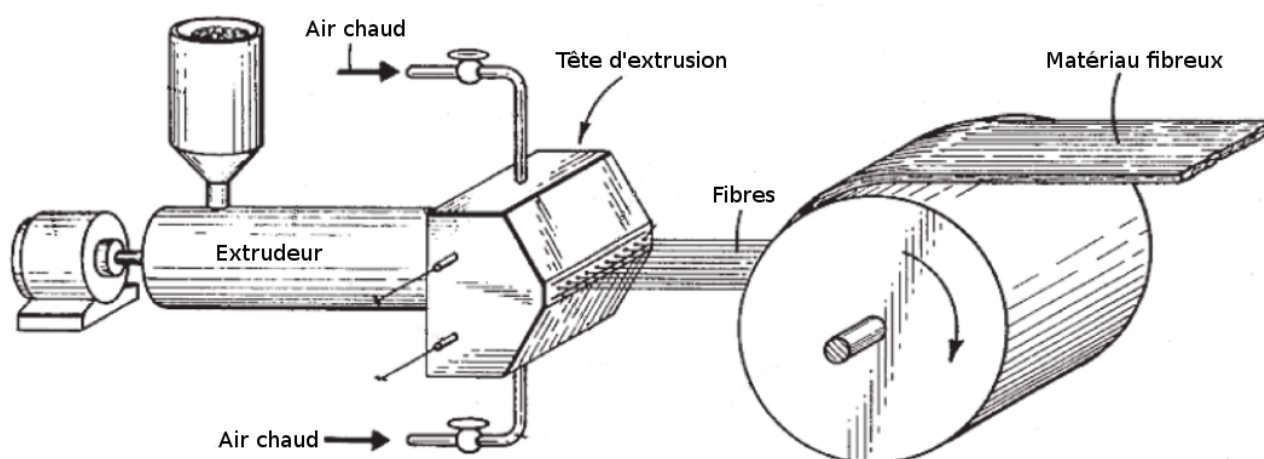


Figure 9.4 – Schéma du procédé de fusion-soufflage. L'extrudeur pousse le matériau fondu vers la tête d'extrusion qui est filé via l'injection d'air chaud comprimé. Extrait du brevet de Buntin de 1976 [70].

Les fibres formées via ce procédé ont de vastes applications comme les membranes dans les batteries [72], les filtres de cigarettes [73] ou bien d'autres types d'objets comme les masques de protections ou les filtres à air par exemple [74–80]

9.6 L'électrofilage classique

L'électrofilage consiste à dissoudre une solution de polymère dans un solvant volatil. La solution est ensuite placée dans une seringue. Via un pousse seringue, la solution est introduite dans un tube à un débit constant. La sortie du tube consiste en un capillaire métallique auquel une tension U est appliquée (figure 9.5). L'ordre de grandeur du champ est de 1 kV.cm^{-1} . Au bout de ce tube métallique sort la solution de polymère qui, dans le champ électrique, est déstabilisée formant un cône de Taylor. De ce cône est émis un jet continu étiré par le champ électrique, le trajet du jet devient ensuite assez complexe, avec des enroulements et des torsions du jet chaotiques dûs notamment aux forces électrostatiques. La forme du parcours des fibres dépend notamment en grande partie des charges portées par les fibres. Pour de faibles charges, on conserve en général un parcours linéaire et axisymétrique alors que pour une grande quantité de charges, le mode "whipping" est dominant [81, 82]. Le jet, ainsi chargé, peut aussi avoir tendance à se séparer en plusieurs jets durant son parcours [83] rendant le résultat final encore plus complexe. Durant le parcours du fluide dans l'air, le solvant tend à s'évaporer jusqu'à ne laisser que des fibres solidifiées. Ces dernières se déposent ensuite sur un collecteur métallique mis à la masse. La première apparition de cette méthode date de 1899 par John F Cooley [84]. Mais la première méthode industrielle de fabrication provient d'un brevet déposé par Formhals [85] en 1934. Cependant, à l'époque, la taille atteinte par ces fibres, pouvant descendre jusqu'au nanomètre, était d'une échelle non utilisable pour les applications courantes de matériaux fibreux. Il était en effet impossible de tisser ces dernières par la suite. Mais, avec l'avènement des nanotechnologies, de nombreuses applications ont été trouvées à ces matériaux dans de nombreux domaines d'applications. C'est ainsi qu'à par-

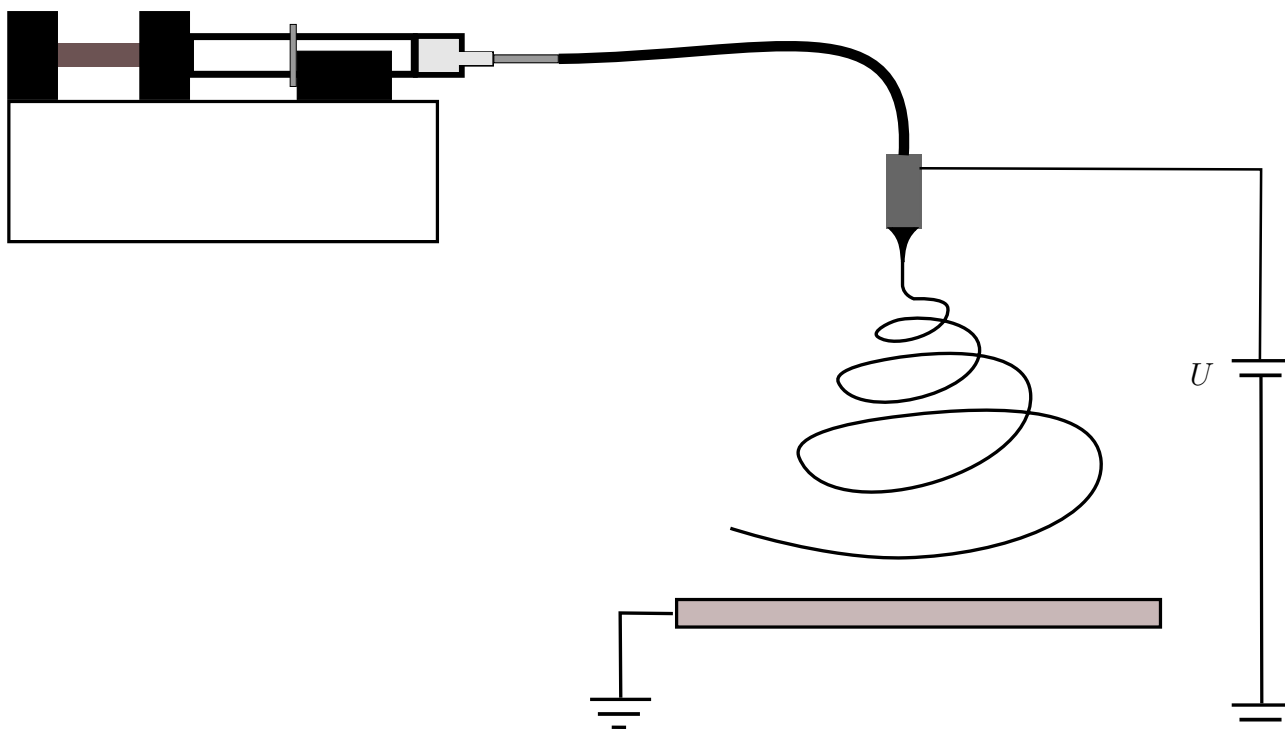


Figure 9.5 – Description du processus d'électrofilage. Une solution de polymère est placée dans une seringue. Un poussoir, à débit constant, introduit, via une aiguille, la solution dans un tube isolant. La solution arrive dans un capillaire métallique placé à la tension U . Le fluide est accéléré via le champ électrique et suit un parcours complexe avant de se déposer sur le collecteur plan lui-même à la masse électrique.

tir de 1971, la technique a commencé à être réétudiée [86–89]. Mais ce n'est que depuis 1995 que le terme "electrospinning" est vraiment revenu dans la littérature scientifique avec une activité de recherche connaissant une croissance exponentielle jusqu'à nos jours [90, 91] (figure 9.6).

9.7 Influence des différents paramètres sur les fibres obtenues par électrofilage

De nombreux paramètres ont une influence sur le type de fibres que l'on peut obtenir. En effet, la force appliquée sur la fibre au moment du filage ainsi que la manière dont la solution va réagir à cet étirement auront un lien direct sur la taille et la forme des fibres que nous allons obtenir. On peut s'appuyer sur la théorie développée pour la trempe sur roue, en remplaçant la vitesse (ou la force) appliquée à la fin du parcours du jet par la force électrique créée par le champ électrique appliquée au système. La plupart des paramètres et leurs influences sont décrites sur le tableau 9.1 et une description détaillée de chacun d'entre eux est donnée par la suite.

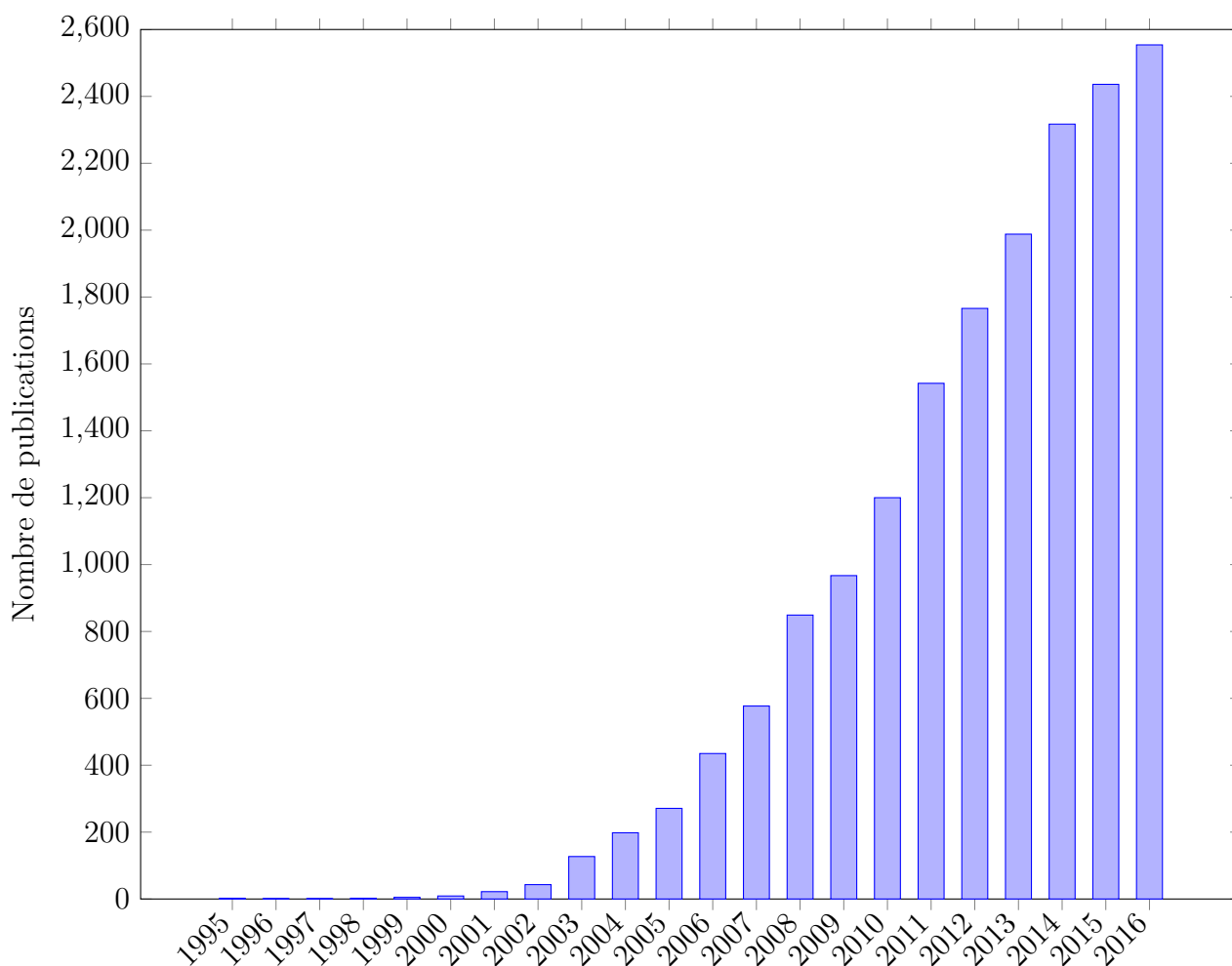


Figure 9.6 – Évolution du nombre de publications scientifiques sur l'électrofilage au fil du temps. Recherche effectuée sur Web of Science avec le mot clé "electrospinning".

Paramètre	Influence de l'augmentation du paramètre sur les fibres
Masse molaire	Augmentation du diamètre des fibres
Tension de surface	Diminution du champs électrique nécessaire mais perte de l'homogénéité des fibres (apparition de perles le long des fibres)
Conductivité	Diminution du diamètre des fibres
Champ électrique	Tend à diminuer le diamètre des fibres (apparition de perles le long des fibres)
Débit	Augmentation du diamètre des fibres et homogénéisation des fibres
Distance inter-électrodes	Diminution du diamètre des fibres

Tableau 9.1 – Impact des différents paramètres de l'électrofilage sur les fibres obtenus.

9.7.1 Concentration en polymère

Pour une concentration faible en polymères, la viscosité et donc le temps de relaxation est faible. Cela a pour conséquence directe d'induire des ruptures dans le jet durant l'électrofilage. Il est donc plus complexe, dans ce cas, de former des fibres continues. À l'inverse, une plus haute concentration aura tendance à stabiliser le jet permettant ce filage rectiligne et continu, au détriment d'un diamètre de fibre plus élevé.

Si la concentration en polymères dans la solution est très faible, en dessous d'une valeur critique, il est impossible de former des filaments rectilignes. Tant que cette valeur n'est pas dépassée, le résultat du filage ne sera que des filaments perlés. En dépassant la concentration critique à l'enchevêtrement, on obtient alors un matériau de plus en plus proche d'un filament via l'allongement de ces perles. À ce moment là, il est alors possible d'obtenir des fibres continues de taille nanométrique [83, 92–94]. Si la concentration est très importante (en rapport à ce seuil critique), la haute viscosité de la solution de polymères à électrofiler rend l'étirement de cette dernière plus complexe sous l'action du champ électrique. Le diamètre des fibres sera donc bien plus important que ce qu'il est possible d'obtenir. Au contraire, une faible concentration, entrainera des défauts dans la structure même du matériau obtenu. En fonction des résultats désirés (quantité de défauts, taille des fibres) il est donc nécessaire d'ajuster la concentration en polymères que nous utilisons. Une plus haute concentration aura tendance à augmenter la cohésion macromoléculaire de la solution. Si la tension de surface est plus importante que cette dernière, on voit apparaître des perles au lieu de filaments de diamètre constant. Cependant, lorsque la cohésion est trop forte, l'étirement devient alors bien plus complexe jouant sur le diamètre final des fibres obtenues.

Il existe, pour chaque solution une gamme de viscosité dans laquelle il est possible d'obtenir des nanofibres par électrofilage.

9.7.2 Masse molaire

L'augmentation de la masse molaire, à l'instar de la concentration, a tendance à augmenter le diamètre des fibres.

Afin d'obtenir une cohésion importante de la solution via des enchevêtrements inter-chaînes, il est possible d'utiliser des polymères de plus haute masse molaire. Cette cohésion permet à la fibre d'être bien plus étirée sans induire de rupture dans le jet. Une masse molaire de l'ordre de plusieurs centaines de milliers de grammes par moles est en général utilisé dans les techniques classiques d'électrofilage.

En faisant varier la masse molaire d'un même polymère (polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) entre 12000 et 365000 grammes par moles il est possible de constater un impact sur la structure des fibres. Ainsi, en augmentant la masse molaire on observe une diminution de la quantité de défauts structuraux dans le matériau fibreux [95]. Une haute masse molaire permet aussi de contrebalancer une faible concentration via une augmentation de l'enchevêtrement et donc une plus haute viscosité, ayant tendance à stabiliser les perturbations pouvant survenir sur le jet. Il a ainsi été montré que pour deux solutions de PLA, on obtenait le même diamètre de fibre avec une solution de PLA à $300000 \text{ g.mol}^{-1}$ à une concentration de 4.5 %

et avec une solution de PLA à $100000 \text{ g.mol}^{-1}$ à une concentration de 9 % [96]. Il n'est, par ailleurs, pas toujours nécessaire d'avoir une très haute masse molaire pour avoir une forte cohésion si de fortes interactions, comme les liaisons hydrogènes, sont présentes [97].

La masse molaire a aussi une influence sur la tension de surface, la conductivité et la permittivité diélectrique. Chacun de ses paramètres ayant un impact important sur l'électrofilage. Une haute permittivité permettra de stabiliser le jet et d'accélérer sa vitesse. L'effet de la conductivité ainsi que de la tension de surface seront discutés ultérieurement.

Il faut donc, là aussi, faire un compromis sur la masse molaire à utiliser pour diminuer les défauts sans trop augmenter le diamètre des fibres.

9.7.3 Tension de surface

Une faible tension de surface a pour avantage de permettre de créer des fibres pour un champ électrique moins important tout en gardant une structure homogène dans le matériau final [94]. En effet, la tension de surface pose deux problèmes majeurs. Tout d'abord, afin de former les fibres, il est nécessaire d'induire, via le champ électrique, un cône de Taylor. Ce dernier est fortement inhibé si la tension de surface est trop importante. Aussi, une fois le jet développé, il est nécessaire de stabiliser ce dernier. Or, une forte tension de surface aura tendance, via l'instabilité de Rayleigh-Plateau, à induire une grande variation du diamètre du jet tout au long de sa chute vers le collecteur. Cela peut par exemple induire la formation de "colliers de perles" le long des fibres [83, 92] voire amener à la rupture du jet induisant un matériau final de moins bonne qualité.

9.7.4 Conductivité

En ajoutant des ions en solution, la conductivité est augmentée et ainsi, la quantité de charges présentes dans le jet en sortie du capillaire métallique est plus importante. Si cette solution est plus chargée, elle aura tendance, via les forces coulombiennes, à être plus fortement attirée par le collecteur. Ainsi, la vitesse du jet est augmentée et le diamètre des fibres diminué. Il est ainsi possible de passer d'un diamètre de fibre de 220 nm à un diamètre de 160 nm en passant d'une concentration massique de 0.05% à 0.2% en NaCl (soit un passage de la conductivité de 1.53 mS.cm^{-1} à 10.5 mS.cm^{-1}) [98].

Cependant, pour une faible conductivité, les fibres sont lisses et de diamètre à peu près constant alors qu'en augmentant de manière trop importante la conductivité ces dernières tendent à être perlées et à avoir une grande variation de diamètre [99, 100].

Il a notamment été montré que le log du diamètre final des fibres est proportionnel au log de l'inverse de la densité volumique de charge [101] (figure 9.7). Cela montre donc bien qu'une augmentation de la conductivité aura tendance à diminuer le diamètre des fibres.

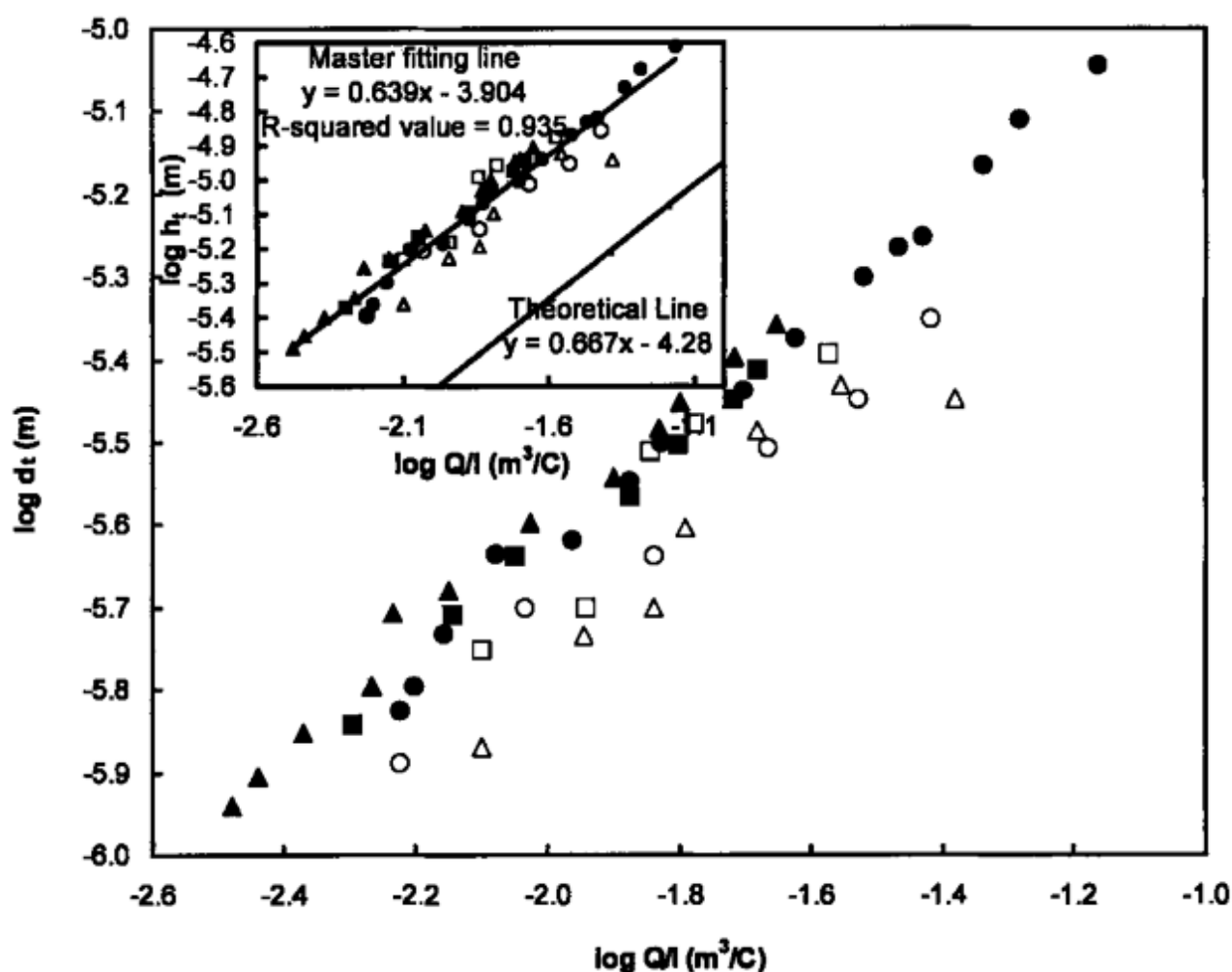


Figure 9.7 – Variation du log du diamètre des fibres obtenues en fonction du log de l'inverse de la densité volumique de charge, $(Q/I)^{-1}$. Les différents symboles représentent des solutions de polycaprolactone (PCL) à des concentrations de 12% (●), 11% (▲), 10% (■), 9% (○), 8.5% (△), et 8% (□) en masse. Extrait de l'article de Fridrikh [101].

9.7.5 Champ électrique

Il semble évident qu'un plus grand champ électrique aura tendance à appliquer une force coulombienne plus importante sur le jet. Cela aurait donc tendance à accélérer ce dernier. Et, par conservation de la masse, à réduire le diamètre du fil électrofilé comme vu dans la théorie du filage sur roue qui peut être utilisé ici. Le champ électrique agit comme le rouleau du filage sur roue en venant tirer sur les fibres. Il semblerait donc que ce paramètre, moteur du processus du début à la fin, via, en premier lieu la formation du cône de Taylor puis par l'accélération du jet, soit déterminant sur la taille finale des fibres. Une controverse existe à ce sujet. D'après Zhang et al. [98], une augmentation du champ électrique aura tendance à étirer une quantité de polymère initiale plus importante et donc à augmenter le diamètre initial et final des fibres. Reneker et al. [91] ont montré que le champ n'avait aucune influence sur le diamètre final des fibres. Et, au contraire Jalili et al. [102] ont montré qu'en passant d'une tension de 10 kV à 20 kV le diamètre des fibres avait tendance à diminuer. Cependant,

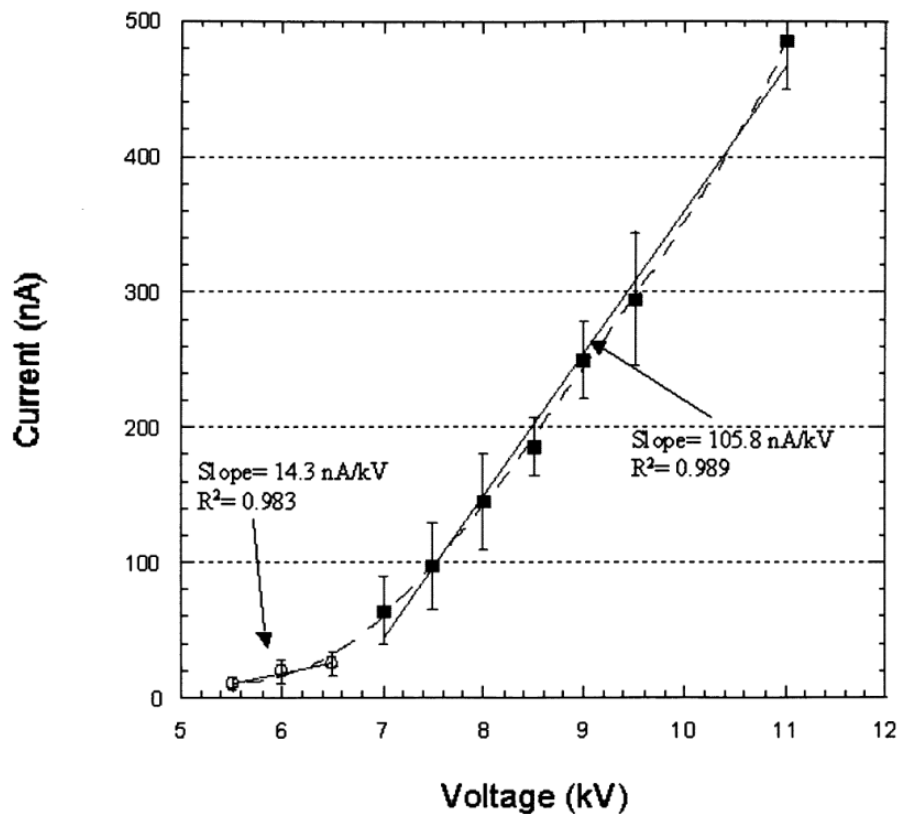


Figure 9.8 – Variation de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée lors du processus d'électrofilage. On observe un changement de pente un peu avant les 7 kV au niveau duquel se passe la transition de fibres lisses et de diamètre constant vers des fibres perlées. Solution de poly(oxyde d'éthylène)(POE) dans de l'eau. Extrait de l'article de Deitzel [99].

dans cette même étude, ils montrent aussi que pour une tension de 15 kV la variation des diamètres obtenus est très importante.

Comme décrit précédemment, la conductivité influence le type de fibres obtenues. Dans l'électrofilage, l'intensité électrique dans le jet n'est pas due à une conduction ionique mais au transport des charges par le jet. Elle dépend donc directement de la quantité de matière déplacée par le jet. Il est intéressant de constater que si on représente l'intensité en fonction de la tension appliquée sur une courbe, le changement de la forme du jet (d'un jet sans défaut à un jet à rayon variable avec perles) s'accompagne d'un changement de pente comme il est possible de le voir sur la figure 9.8. Ce changement provient du changement de la forme de l'interface où se forme le cône de Taylor et d'où surgit le jet fluide. Pour de faibles tensions, celui-ci provient d'une goutte pendante en sortie du capillaire métallique et, au fur et à mesure que la tension électrique augmente, on observe une diminution de la taille de cette goutte jusqu'à ce que le jet provienne d'une surface interne au capillaire. Lorsque le champ est encore augmenté, le jet se forme et peut se déplacer sur le contour du capillaire (où le fluide touche la paroi métallique). Cela entraîne une morphologie avec encore plus de défauts et encore plus perlée.

9.7.6 Impact du débit

Comme vu précédemment, le log du diamètre final des fibres est proportionnel au log de l'inverse de la densité volumique de charge [101] (figure 9.7). Cela implique donc qu'une augmentation du débit aura forcément tendance à augmenter le diamètre des fibres obtenues via électrofilage.

De plus, comme explicité dans la partie concernant l'influence de la tension électrique appliquée, la forme du fluide à partir d'où est formé le cône de Taylor puis le jet a une importance capitale. Or, à l'instar d'une augmentation du champ électrique, la diminution du débit aura tendance à faire rentrer la goutte pendante vers l'intérieur du tube métallique. Taylor avait déjà remarqué cela dès le début de ses travaux [1]. L'effet de l'augmentation du débit, dans ce cas, est donc l'inverse de celui d'une augmentation du champ électrique. Et, un faible débit sera synonyme de fibres perlées.

Lorsque le débit devient trop important, le jet devient de plus en plus épais jusqu'à perdre sa symétrie axiale et prendre la forme d'un ruban.

9.7.7 Distance inter-électrodes

Pour une tension électrique donnée, une augmentation de la distance inter-électrodes va avoir tendance à diminuer le champ électrique et donc à avoir les conséquences que l'on connaît déjà. Cependant, une plus grande distance permet à la fibre de se déstabiliser plus fortement. Et cela a un impact important sur le diamètre final des fibres. En effet, il est nécessaire que la distance soit assez importante pour qu'une "instabilité de courbure" (bending instability) puisse se développer le long du jet. Cette dernière a été découverte par Reneker et al. en 2000 [83]. Le principe de fonctionnement de cette instabilité est décrit par l'illustration de la figure 9.9. Les points A, B et C représentent des points placés sur la fibre initialement rectiligne de charges égales e . Dans la configuration où les charges sont alignées, les charges en A et en C exercent une force identique de magnitude $F = e^2/l_1^2$ en directions opposées. Le système est donc stable. Cependant, n'importe quelle déviation d'une distance δ , amenant le point B vers le point B' entraîne l'apparition d'une force non compensée $F_1 = 2F\cos\theta = (2e^2/r^3)\delta$ qui aura tendance à déplacer la charge encore plus dans le sens de l'instabilité, loin de la ligne entre les charges fixes A et C. La croissance de cette perturbation est gouvernée, suite à l'approximation linéaire, par l'équation $m\frac{d^2\delta}{dt^2} = \frac{2e^2}{l_1^3}\delta$. Avec m la masse et $l_1 \approx r$ pour de faibles perturbations. La solution de cette équation est de la forme $\delta = \delta_0 \exp[(2e^2/ml_1^3)^{1/2}t]$. On a donc une croissance exponentielle de cette perturbation.

Cette instabilité est responsable du passage d'un jet rectiligne à un enroulement spécifique à l'électrofilage, comme décrit sur la figure 9.5. Ce processus permet à la fibre de parcourir une distance bien plus grande, laissant ainsi le temps au solvant de sécher et permettant à la fibre de s'étirer bien plus que si elle parcourait seulement une ligne droite entre les deux électrodes. L'augmentation de la distance inter-électrodes tend donc fortement à diminuer le diamètre des fibres.

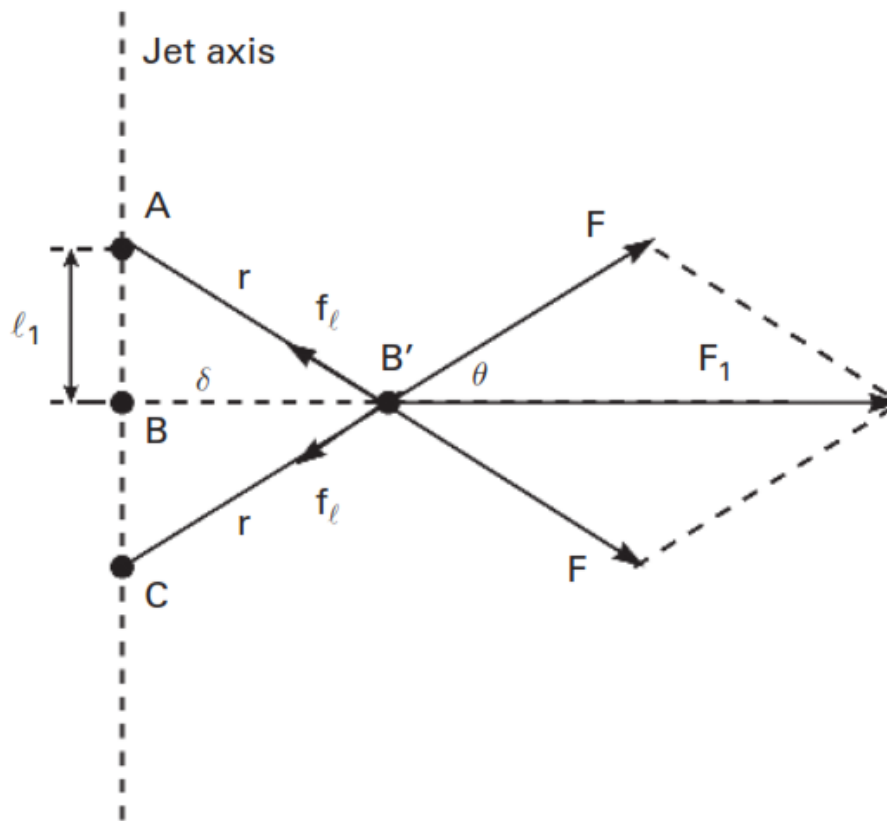


Figure 9.9 – Illustration de l'instabilité de Earnshaw, amenant à la courbure d'un jet électrifié. Extrait de l'article de Reneker [83].

9.7.8 Influence du collecteur

Il est important d'employer un collecteur adéquat. En effet, un collecteur peu conducteur aura tendance à laisser les fibres conserver une partie de leurs charges. Les suivantes, arrivant au niveau du collecteur, auront tendance à être repoussées, entraînant une baisse dans la quantité de fibres déposées et donc dans la productivité du système [103]. Il est aussi possible d'observer une déviation du jet dû à une charge trop importante en surface du collecteur lorsqu'un courant continu est employé [104]. Différentes formes et motifs à la surface du collecteur permettent d'obtenir différents résultats. Il est ainsi possible d'électrofiler directement sur une structure ayant une forme désirée. Comme par exemple un tube permettant, une fois celui-ci retiré, d'obtenir un matériau tubulaire. Ou en déposant un motif sur le collecteur (des pyramides d'or par exemple [105]) où les fibres vont se déposer prioritairement. Ainsi, on obtient des fibres structurées ayant une résistance supérieure [106]. La structuration peut aussi se faire en créant un matériau fibreux ayant une orientation privilégiée (à l'instar des fibres de carbonées). Pour ce faire, il suffit d'utiliser comme collecteur un tube tournant à vitesse élevée. Cela peut aussi, à l'instar du filage par voie fondue, influencer le diamètre des fibres ainsi obtenues.

Il est aussi possible, en employant un système dirigeant la fibre vers le lieu de notre choix grâce à une pointe métallique, d'appliquer directement les fibres sur le lieu désiré. Il est par exemple possible, afin de recouvrir une plaie et ainsi l'empêcher de s'infecter, de déposer une



Figure 9.10 – Appareil portatif permettant le recouvrement de blessures via l'électrofilage. Les fibres utilisées sont fabriquées à partir d'une solution aqueuse de PEO et sont directement projetées sur une main humaine. Image extraite de [107].

couche de fibres sur la partie du corps en question. C'est ce qui est montré par Greiner et Wendorff [107] (figure 9.10). Ce système permet, via des pores avec une taille intermédiaire entre les molécules de l'air et les bactéries, d'empêcher à la fois la nécrose et les infections sans avoir à changer régulièrement le pansement.

Ces fibres, si elles ne sont pas directement appliquées sur le support final désiré, doivent ensuite être décollées de la surface afin d'être utilisées. Pour ce faire, il est possible de simplement attendre que le matériau soit bien sec et de découper de petits morceaux dans la structure [108] mais afin de faciliter le décollement, il est possible d'utiliser de nombreuses méthodes. Par exemple en utilisant un matériau sur lequel les fibres vont peu adhérer (en plaçant du papier cuisson sur l'électrode à la masse par exemple). Il est aussi possible de laisser le processus se produire pendant une durée plus importante afin d'avoir une structure plus épaisse, rendant le décollement plus aisé.

Ainsi, nous nous rendons compte que de nombreux paramètres ont des influences diverses sur les propriétés des fibres que nous obtenons via l'électrofilage. Beaucoup d'entre eux, cependant, sont interdépendants. Ainsi, la concentration en polymère ou la masse molaire de ce dernier sont deux paramètres influant de la même manière la viscosité de la solution, propriété clé dans le filage du matériau. De la même manière, la tension appliquée, la distance

inter-électrodes et le débit sont trois paramètres liés qui déterminent notamment la forme de la surface de laquelle sera émis le jet fluide qui se transformera en polymère. Cette caractéristique étant elle aussi fondamentale dans le contrôle des caractéristiques finales du matériau fibreux. Ces résultats qualitatifs sont bien en adéquation avec la théorie simplifiée qui avait été développée pour le filage sur roue.

9.8 L'électrofilage par voie humide ou "Wet Electrospinning"

Le principe de l'électrofilage par voie humide est similaire à de l'électrofilage classique mais utilise un bain liquide comme collecteur. Le dispositif est décrit sur la figure 9.11. L'utilisation d'un bain liquide comme coagulant est déjà couramment employé dans le filage, comme dans le filage au mouillé par exemple. Ce nouveau type de filage pourrait donc être vu comme une combinaison de l'électrofilage classique et du filage au mouillé. L'utilisation d'un bain coagulant est aussi fort utile lorsque la fibre n'a pas le temps de sécher totalement durant son trajet entre l'aiguille et le collecteur. Il s'agit par exemple de faire arriver la solution aqueuse de polymère dans un bain d'éthanol pour déshydrater rapidement les fibres et éviter qu'elles ne se collent les unes aux autres [109].

Dans l'électrofilage classique, les fibres sont toutes attirées fortement vers le collecteur solide et forment un réseau dense de fibres. Il est alors nécessaire d'employer des collecteurs particulièrement complexes pour avoir des structures 3D. À contrario, dans l'électrofilage en phase liquide, les fibres se déposent petit à petit d'une manière plus "délicate" les unes sur les autres, ce qui tend à créer une structure avec une densité apparente moins importante [110]. On peut ainsi bien contrôler la structure 3D du matériau fibreux et celle-ci permet des applications biomédicales intéressantes de par cette structure spongiforme. Des exemples de matériaux filés de cette manière sont la chitine [111], la cellulose [112], l'acide polyglycolique [113], les copolymères d'acide polyglycolique et de PLA ou des mélanges de polycaprolactone (PCL) avec du collagène ou de l'élastine [114]. En comparaison à l'électrofilage classique apparu à la fin des années 1800, cette technique est très récente. En effet, la première apparition de ce procédé date de 2006 sous le nom de "Dry-Jet-Wet-Electrospinning" [115] et le nom "Wet Electrospinning" n'est apparu que 3 ans plus tard [110]. Jusqu'à ce jour, seulement 300 articles environ traitent de cette méthode de fabrication. Cependant, cette dernière possède des avantages importants. En effet, dans l'électrofilage classique, les premières fibres déposées sur le collecteur rendent le système de moins en moins performant et ne permettent donc pas d'atteindre des épaisseurs de matériaux importantes. Au contraire, on a ici un système stable car la surface du collecteur fluide n'est pas recouverte de fibres vu que celles-ci pénètrent l'interface et sont stockées dans le bain.

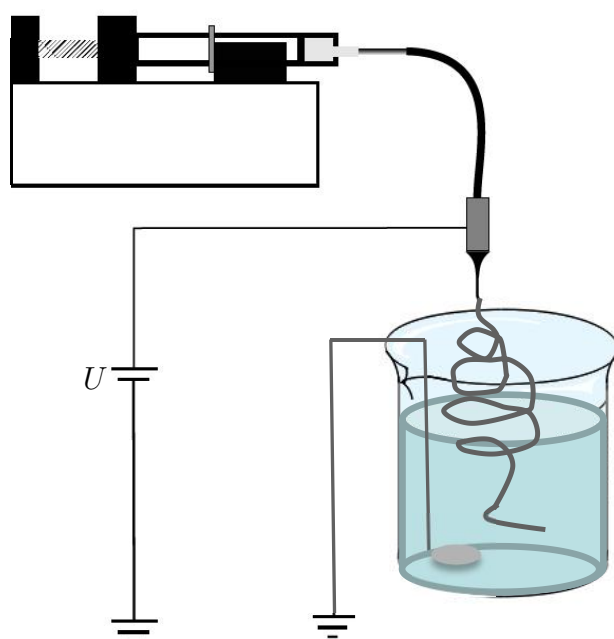


Figure 9.11 – Description du processus d'électrofilage par voie humide. La solution de polymères est placée dans une seringue. Un pousse seringue, à débit constant introduit, via une aiguille, la solution dans un tube isolant. La solution arrive dans un capillaire métallique placé à la tension U . Le fluide est accéléré via le champ électrique et suit un parcours complexe avant de pénétrer dans le collecteur liquide. La masse est une électrode de platine placée dans le fluide.

Fonctionnalisation des fibres par des protéines

L'immobilisation de biomolécules, et particulièrement de protéines, sur des surfaces, est d'une importance fondamentale dans le domaine de la culture et l'ingénierie cellulaire [116, 117], des bio-capteurs, du diagnostic, et de la catalyse (si la protéine est une enzyme) [118–120]. Dans ce dernier cas notamment, cela permet une séparation simple de la solution et donc une réutilisation pratique, réduisant considérablement les coûts. Parmi les supports utilisés pour la fixation des protéines, les fibres, de taille micro ou nanométrique, ont gagné un intérêt de plus en plus important durant la dernière décennie [121–123]. Elles possèdent en effet un grand ratio surface/volume permettant une amélioration de la sensibilité de la détection de (bio)molécules (immunoessais) [123–125] et/ou de l'efficacité de la catalyse des réactions [126–128]. Comparé à d'autres nanomatériaux comme les nanoparticules ou les nanotubes de carbone, les fibres électrofilées sont plus facilement récupérées et réutilisées car l'électrofilage peut produire des nanofibres continus. De plus, le processus d'électrofilage est extrêmement polyvalent, hautement reproductible et est maintenant applicable à une grande gamme de (co)polymères [129, 130].

10.1 Propriétés de surface des fibres

Suite à l'immobilisation d'une protéine sur un matériau on observe en général une réduction de son activité biologique, comparé à la protéine libre, en raison de changements conformationnels pouvant se produire suite à l'immobilisation [121, 131–133]. L'emplacement de la protéine sur le support (encapsulation ou immobilisation en surface), la méthode d'immobilisation ou les propriétés physiques et chimiques du support sont autant de facteurs pouvant affecter l'activité biologique de la protéine [119].

Les propriétés de surface jouent un rôle particulièrement important dans l'immobilisation et la future activité de la protéine. Il est le plus souvent nécessaire de modifier la surface du support avec des groupes polaires et/ou réactifs pour promouvoir cette immobilisation de manière covalente ou non covalente (interaction de type électrostatique, liaison hydro-

gène,...). De plus, un certain consensus indique que la tendance des matériaux hydrophobes est d'induire un dépliement ("unfolding") des protéines entraînant une inactivation de cette dernière [134, 135]. Au contraire, les matériaux plus hydrophiles semblent avoir un impact bénéfique sur la stabilité de la protéine [136–139]. Aussi une activité de recherche importante a-t-elle été consacrée à la modification de supports polymères hydrophobes d'intérêt (polystyrène (PS), PMMA, PLA, polycaprolactone (PCL), etc), en vue de leur conférer des propriétés propices à l'immobilisation de protéines de surface et au maintien de leur activité biologique (groupes polaires/réactifs, hydrophilie,...). Les différentes stratégies de modification de surface existantes sont développées ci-après.

10.2 Les stratégies de modification de surface

10.2.1 Traitement de surface par plasma

Le traitement de surface par plasma permet de modifier les propriétés d'adhésion et de mouillage des surfaces par une modification de leur composition chimique [140]. Ce traitement consiste en l'utilisation de plasmas de différents gaz (Argon, Hélium ou Azote) [141–144] à des fréquences radios (3 kHz - 300 GHz) sur des surfaces de polymères tels que le polycarbonate (PC), polypropylène (PP), polyéthylène (PE), PS, polytéréphtalate d'éthylène ou le PMMA. Les traitements de plasma à l'air ou à l'argon sont notamment très utilisés pour augmenter l'hydrophilie tout en éliminant les contaminants d'une surface permettant en général d'améliorer l'adhésion et la prolifération de cellules par exemple. Ce traitement peut aussi servir à graver une surface. Mais la caractéristique qui nous intéresse le plus est l'apparition, via l'oxydation de la surface après le traitement, de groupes fonctionnels pouvant réagir avec d'autres polymères ou directement avec des protéines. Ces derniers dépendent directement de la source de plasma utilisée. On peut notamment faire apparaître des groupements peroxyde (O-O) pour déclencher une polymérisation radicalaire [145]. En utilisant des plasmas d'oxygène ou d'air, cela induit la création de groupes carboxyle (COOH). Ces derniers servent à fixer de manière covalente ou par adsorption physique des protéines telles que la gélatine [146] (figure 10.1), le collagène [147] ou la laminine (figure 10.2) [148].

10.2.2 Polymérisation par greffage

La polymérisation par greffage permet de rendre hydrophile un matériau hydrophobe tout en ajoutant des groupes fonctionnels en surface afin de coupler de manière covalente des composés comme des protéines. Ce traitement est en général effectué suite au traitement par plasma argon de la surface créant ainsi des groupes peroxyde (O-O) et hydroperoxyde (O-OH). Un rayonnement UV est ensuite appliqué afin de permettre la polymérisation par création de radicaux libres. Ce principe est exposé sur la figure 10.3 avec la polymérisation d'un macromonomère hydrophile de méthacrylate de polyéthylène glycol (M=PEGMA) en surface d'un matériau de polyéthylène (PE). Le polyéthylène glycol (PEG) est bien connu pour ses capacités à réduire les interactions non-spécifiques des protéines. Une fois le PE mo-

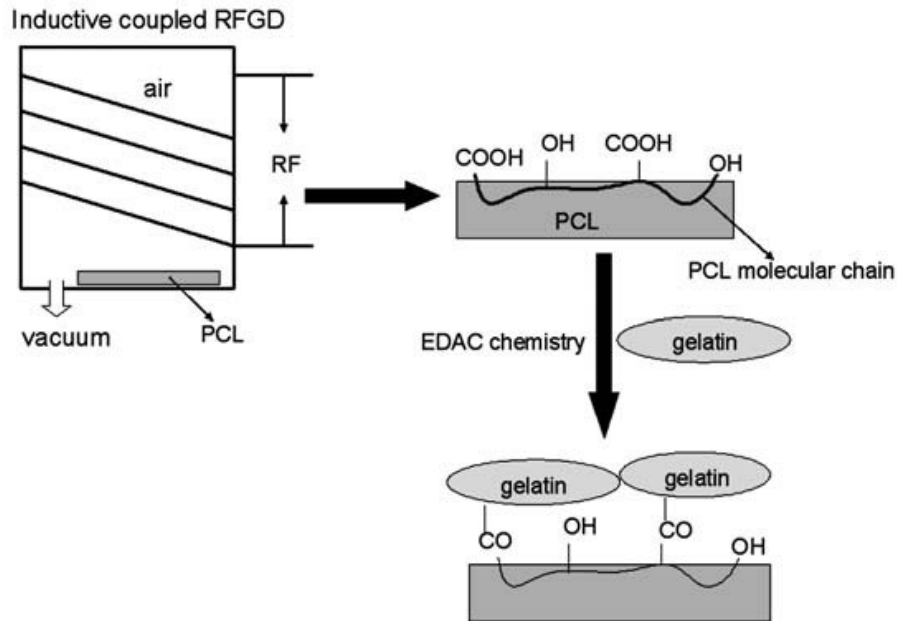


Figure 10.1 – Schéma du processus de modification de la surface de nanofibres de PCL. Le traitement par plasma d'air a été utilisé pour introduire des groupes carboxyle à la surface des fibres de PCL, suivi par un couplage covalent de molécules de gélatine, en utilisant le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide comme agent de couplage. RFGD, Radio-frequency glow discharge (Décharge lumineuse radio fréquence). Extrait de l'article de Ma et al. [146].

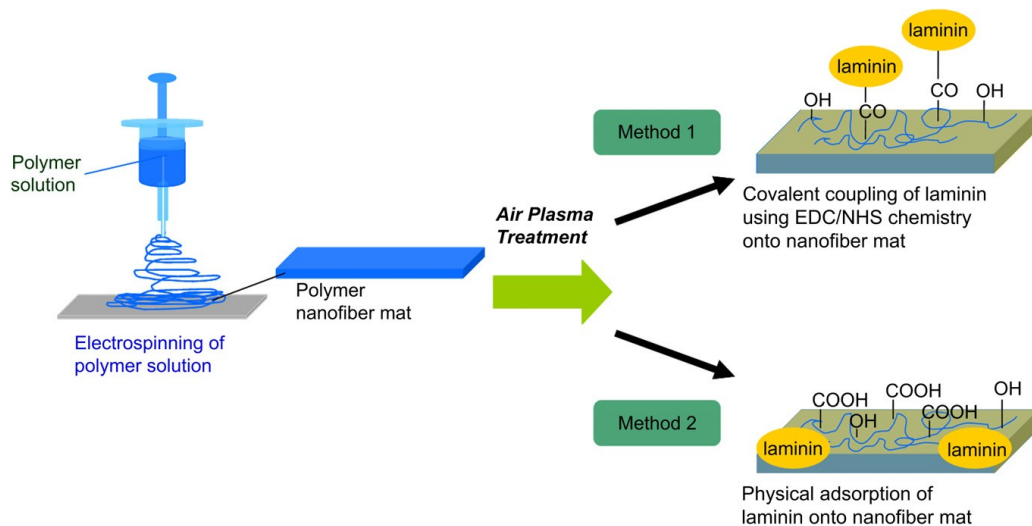


Figure 10.2 – Schéma de la modification de nanofibres par la laminine via deux méthodes. Méthode 1 : couplage covalent, méthode 2 : adsorption physique. Extrait de l'article de Koh et al. [148].

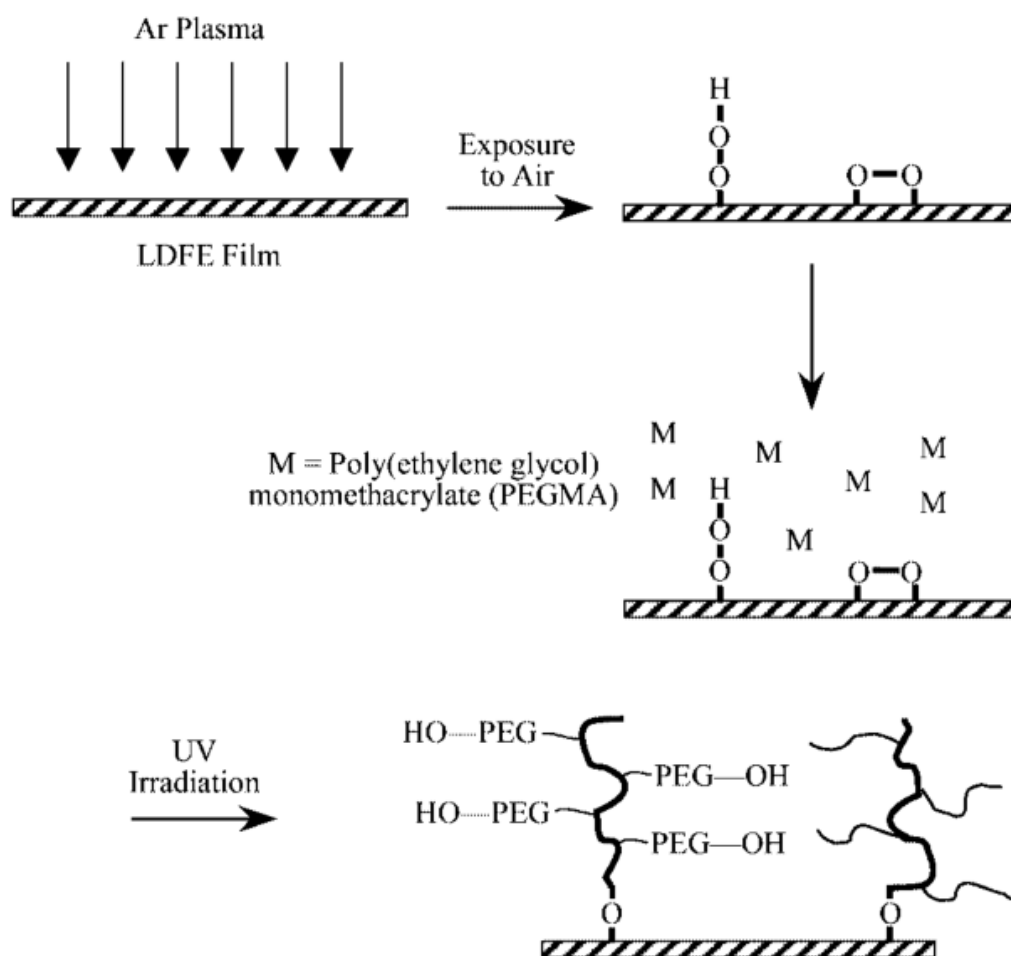


Figure 10.3 – Description du traitement de surface de PE basse densité (LDPE) par plasma d'Argon puis polymérisation par greffage. Extrait de l'article de Wang et al. [145].

difié par le plasma, les groupements peroxyde (O-O) peuvent être utilisés pour déclencher une polymérisation radicalaire avec du PEGMA [145] (figure 10.3). En modifiant les bouts de chaîne des polymères issus de la polymérisation, il est possible d'insérer de nombreux types de groupements fonctionnels (chlorure, bromure, amine, aldéhyde, acide carboxylique, sulfonate de sodium, etc) en surface du matériau ainsi traité [145]. Cela permet par la suite d'y coupler différents types de protéines. Il est aussi possible de générer des groupes hydroxyle à la surface du matériau qui, en s'oxydant, produiront des radicaux libres amorçant ainsi la polymérisation.

En général, la quantité de polymère fixé augmente avec le temps de réaction et la concentration en monomères [149]. Cette stratégie a été également appliquée pour modifier la surface de polymères PLA, acide polyglycolique (PGA) et acide poly(lactique-co-glycolique) (PLGA), avec du poly(acide acrylique) hydrophile [150].

10.2.3 Traitement à l'ozone

D'autres traitements via l'aération d'ozone couplée à l'irradiation de lumière UV (O_3 /UV) ont, quant à eux, un rôle d'oxydation de la surface du polymère s'ils sont effectués en phase gazeuse [151–153]. Il est possible d'insérer des groupes hydroxyle (OH) et carbonyle (C=O) ou des groupes amine (NH₂) et amide (CONH) sur la surface d'un film de polystyrène si ce même traitement est effectué respectivement dans de l'eau distillée [154] ou dans une solution aqueuse d'ammonium [155] rendant les surface hydrophiles. Il est ensuite possible d'immobiliser des protéines sur les surfaces via des adsorptions physiques ou chimiques. Cette technique a notamment été employée pour immobiliser de manière non covalente l'enzyme glucose oxydase (GOD) sur la surface de films de PS [156]. Les auteurs ont montré que ce traitement de surface permettait de conserver l'activité enzymatique de la GOD adsorbée, alors que la GOD présente sur le PS non traité présentait une activité nulle en raison d'une dénaturation totale.

Ce type de traitement de surface a été appliqué à d'autres polymères, comme des copolymères silicone-urée [157].

10.2.4 Modification chimique par voie humide

Une des méthodes de modification chimique par voie humide les plus utilisées est l'hydrolyse de films biodégradables dans des conditions acides ou basiques [158–160]. Cela provient de la scission du squelette du polymère en surface. Cela crée alors des groupes carboxyles et hydroxyles. Cette méthode permet d'entrer bien plus en profondeur d'un matériau (en s'infiltrant dans ce dernier) que le traitement par plasma par exemple (qui n'attaque que la surface en regard du dispositif). Il est aussi possible d'utiliser l'aminolyse en utilisant des diamines comme agent hydrolysant afin de créer des surfaces fonctionnalisées par des amines.

10.2.5 Utilisation de copolymères réactifs

Une autre méthode de modification de surface consiste à électrofiler en premier lieu un polymère possédant des unités monomères réactives (anhydride maléique par exemple). Le couplage de la protéine est ensuite réalisé dans un bain via une réaction entre les groupements réactifs de la protéine et du polymère (e.g. anhydride-amine [161]). Ces unités réactives permettent aussi de post-modifier les fibres avec un espaceur macromoléculaire comme le polyéthylène glycol (PEG) [162]. Ce polymère hydrophile réduit les interactions non spécifiques et augmente la mobilité de la protéine sur la surface ainsi enrichie en eau. Si le PEG est connu pour son usage à des fins thérapeutiques (PEGylation des protéines par exemple), son impact bénéfique sur l'activité et la stabilité des protéines n'a que très peu été étudié dans le contexte d'autres applications, comme le diagnostic (immuno-essais) ou la catalyse. Afin d'ajouter cet espaceur, il est, en général, nécessaire d'ajouter une ou plusieurs étapes, entre la création des fibres et le couplage des protéines. Stoilova et al. [162] ont notamment post-modifié des fibres de poly(styrène-co-anhydride maléique) à l'aide de Jeffamine, un composé diaminé analogue au PEG. La fonction amine en bout de chaîne de la Jeffamine a été alors utilisée pour fixer du glutaraldéhyde en vue du couplage de l'enzyme acétylcholinestérase.

D'autres polymères hydrophiles comme le polyéthylèneimine (PEI) ont été également étudiés comme espaceurs [163]. Un schéma simplifié de la méthode est en figure 10.4 (méthode C).

10.2.6 Bilan sur les méthodes existantes

Toutes ces méthodes, dont un résumé est visible en figure 10.4, permettent d'atteindre des résultats intéressants en termes d'immobilisation de protéines mais chacune d'entre elles présente certains problèmes. Ainsi, la polymérisation par greffage nécessite un nettoyage répétitif laborieux pour retirer les agents résiduels. Les traitements de surface par plasma ou par faisceaux ioniques nécessitent eux des équipements à des prix très élevés et ne fonctionnant pas aux petites échelles. Les méthodes en voie humide nécessitent un contrôle important afin de ne pas changer les propriétés du matériau en volume [164]. De plus, toutes ces stratégies présentent un caractère multi-étapes fastidieux, particulièrement quand la modification avec un enrobage de polymère est envisagée.

10.3 Approche one step de préparation / modification de fibres

Comme évoqué précédemment, jusqu'alors, la modification chimique de fibres est généralement effectuée après le processus d'électrofilage. Une ou plusieurs étapes supplémentaires sont alors nécessaires, via des réactions chimiques, ou traitements, potentiellement laborieux et avec des rendements parfois faibles à cause de l'hétérogénéité de la phase où se déroulent les réactions [140]. Notre nouveau mode de fabrication consiste en une stratégie directe, en une seule étape, de formation de la fibre et de sa modification par des polymères appropriés et/ou des groupements réactifs. Pour ce faire nous nous basons sur de l'électrofilage par voie humide [110]. Cette technique a déjà été décrite récemment dans la littérature mais seulement quelques exemples s'intéressent à la possibilité d'enrober les fibres lors de leur formation [67, 165] et aucune ne s'intéresse à la possibilité de modifier chimiquement ces dernières.

De nombreux polymères peuvent désormais être électrofilés. Parmi eux, le polystyrène (PS) est largement utilisé pour l'immobilisation de protéines et d'enzymes, en raison de son faible coût et de sa versatilité [156, 166–168]. Cependant, le PS est connu pour sa tendance à dénaturer et inactiver ces dernières [134, 156, 169]. De ceci a découlé de nombreuses études visant à modifier ses propriétés de surface, comme déjà détaillé dans certains exemples plus haut. Ce matériau hydrophobe représente donc un bon modèle pour observer les différences d'activité de la protéine en fonction du type de surface de fibre sur laquelle elle est fixée.

Notre approche se base sur l'électrofilage du poly(styrène-alt-anhydride maléique) (PSMA) dans une solution aqueuse faisant office de collecteur et contenant les (macro)molécules appropriées à coupler (hexyl-diamine et PEG-diamine). Ceci permet de générer des fibres avec des propriétés de surface améliorées en termes d'hydrophilie et de groupements réactifs à

priori propices au couplage et au maintien de l'activité biologique des protéines immobilisées. Cette étude a été réalisée dans un contexte d'applications de type catalyse à l'aide de la peroxydase (HRP, pour "horseradish peroxidase" en anglais) comme protéine modèle.

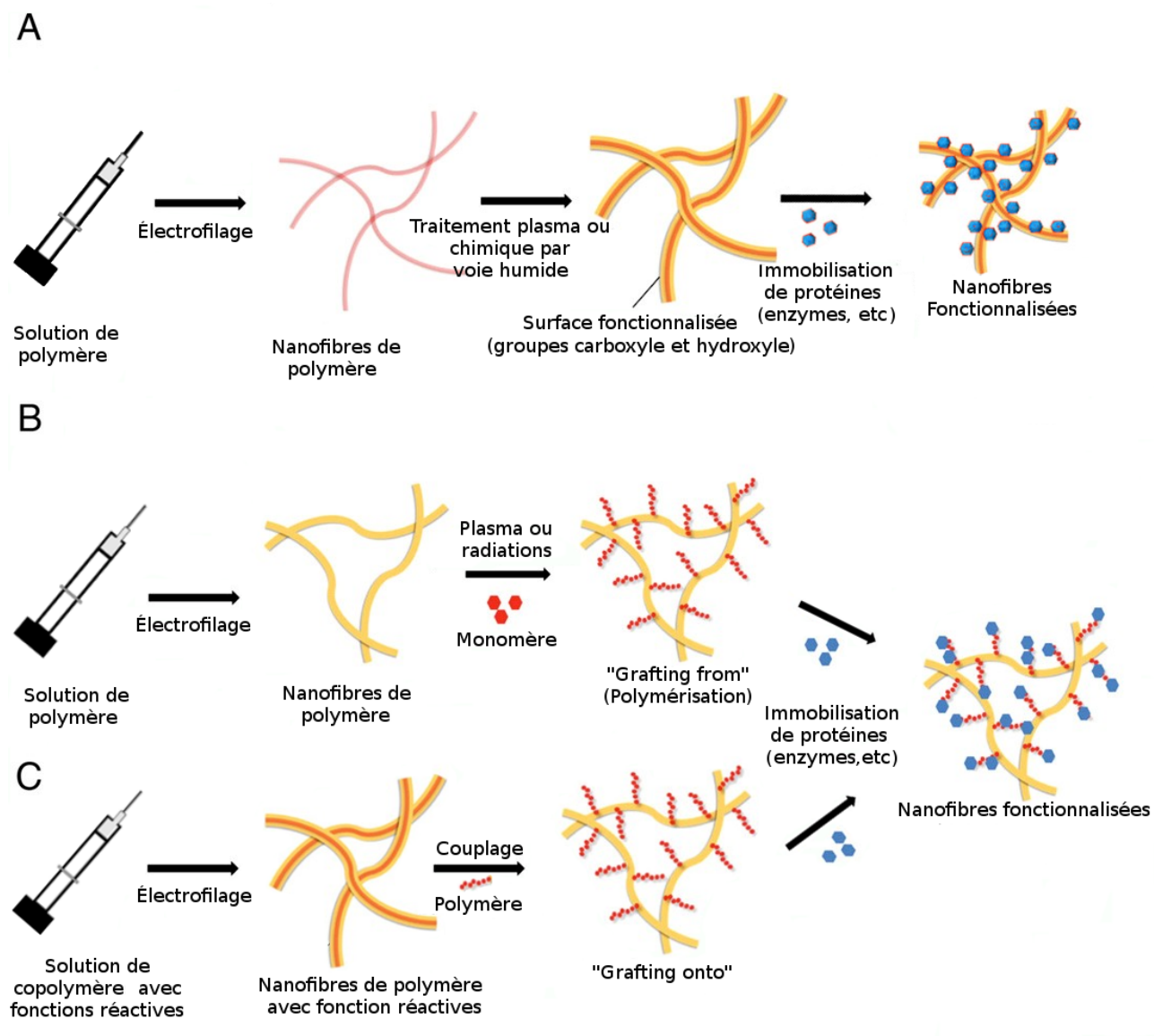


Figure 10.4 – Description des différentes stratégies de modification de surface en vue d’y coupler des protéines ou autres principes actifs. A : traitement plasma ou chimique par voie humide de fibre électrofilées. B : traitement plasma ou par radiations de fibres électrofilées puis polymérisation par greffage. C : post-modification (par des polymères, ex :PEG) de fibres de copolymères possédant des fonctions réactives. Schéma inspiré de l’article de revue de Yoo et al. [140]

Résultats et discussion

11.1 Préparation des fibres de PS modifiées en une étape par électrofilage par voie humide

Dans les méthodes précédentes traditionnellement employées il est nécessaire de passer par au moins deux étapes pour obtenir des fibres électrofilées modifiées en surface : la fabrication du matériau fibreux puis la modification chimique de surface. Afin d'éviter ce long double processus, nous avons mis au point une méthode permettant de fabriquer et de modifier les fibres en une seule étape. Cela nous permet donc de fabriquer, de manière rapide, des microfibrilles de PS avec des propriétés de surface adaptées comme une forte hydrophilie grâce aux groupements amines et au PEG (comme espaceur macromoléculaire). Ce processus consiste en un électrofilage en phase liquide du PSMA dans un bain liquide de tampon phosphate salin (PBS, pH 7,4) contenant du PEG diamine (PEGDA) ou de l'hexaméthylène diamine (hexDA). Une description du système est visible sur la figure [11.1](#).

Des conditions précises sont nécessaires à l'immersion directe de la solution électrofilée dans le bain liquide. En effet, dans la méthode classique présentée par Yokoyama [\[110\]](#), le bain utilisé ne pouvait posséder qu'une basse tension de surface pour permettre la pénétration des fibres. Notre bain possède cependant, lui, une tension assez élevée, proche de celle de l'eau pure. Pour des plus hautes distances ou de plus faibles tensions, le diamètre du jet ou la vitesse de celui-ci est trop faible pour avoir une quantité de mouvement suffisante à la pénétration de l'interface. On observe alors des fibres se déposant à la surface du bain. La vitesse des fibres au niveau de l'impact fait se mouvoir la fibre sur l'interface. Cette dernière tend à tourner et à s'enrouler pour donner des blocs de fibres enroulées à la manière d'une coquille d'escargot. Une fois la fibre sur la surface du bain, il devient encore plus dur pour celle-ci, même en changeant les conditions, de pénétrer l'interface. Parfois, un électrofilage peut bien se passer durant plusieurs minutes et parfois, la fibre va s'accrocher sur l'interface et la pénétration devient alors impossible. Il est alors possible d'intervenir en déplaçant le bain pour que la fibre impacte à un autre endroit ou d'enlever la partie de la fibre qui surnage. L'autre solution est bien évidemment d'arrêter le processus et de recommencer. Pour des distances plus faibles ou des tensions plus élevées, la fibre peut s'enflammer. Les conditions opératoires ont donc

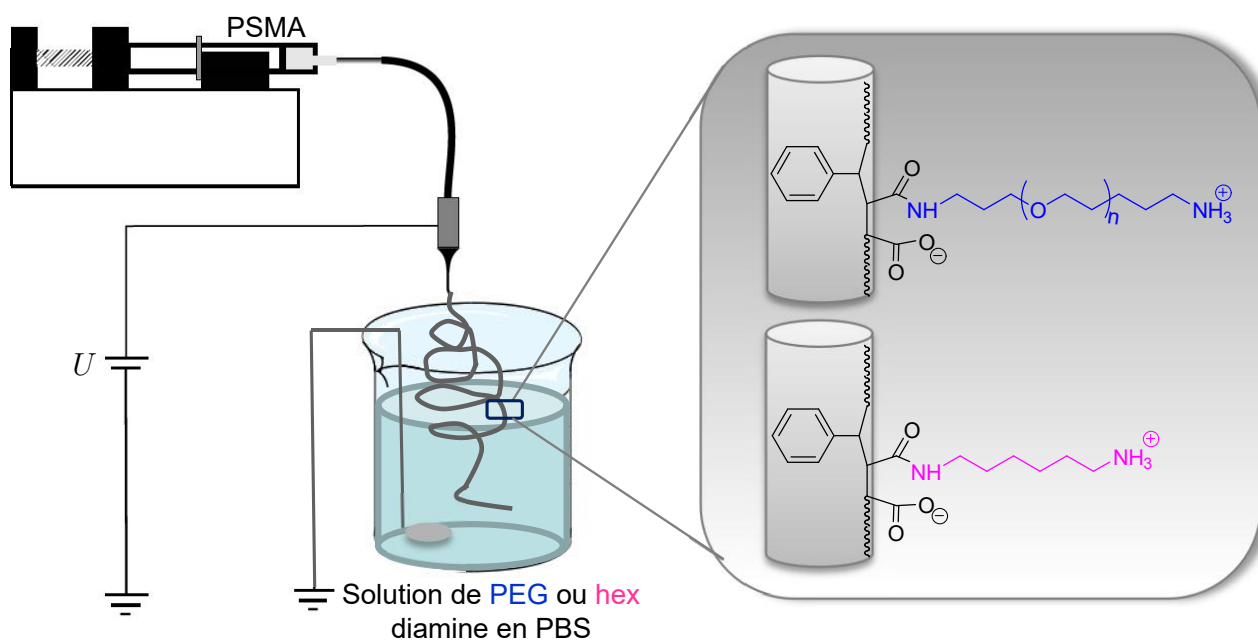


Figure 11.1 – Description du processus d'électrofilage en phase liquide pour une solution de PSMA. Le collecteur est un bain composé soit de PEGDA, soit d'hexDA dans un tampon PBS à pH 7.4. La description complète du processus est disponible sur la figure 9.11.

été optimisées en tenant compte de ces contraintes (voir partie expérimentale, p.141)

Des fibres de référence, non modifiées, sont aussi préparées de la même manière en utilisant une solution uniquement composée de PBS comme collecteur liquide. Dans tous les cas, il est complexe de fabriquer de grosse quantités de fibre en une seule fois car celles-ci occupent rapidement un volume important du bain. La densité du PSMA étant légèrement inférieure à celle de l'eau, les fibres ont tendance à remonter vers l'interface rendant la pénétration des fibres dans l'interface plus complexe. Plusieurs pistes peuvent être suivies afin de pallier ce problème. Une consisterait à trouver un moyen de maintenir ces fibres en bloc, dans la partie basse du collecteur, en faisant tourner ce dernier par exemple comme décrit par Heo et al. [170]. Il serait aussi possible de placer un tube en rotation au fond du collecteur afin d'enrouler les fibres et les maintenir ainsi en place sans perturber la croissance des autres fibres. Cela permettrait en plus, comme dans la trempe sur roue, de mieux contrôler la taille des fibres en sortie.

Les fibres, formées directement dans les solutions de PEGDA et hexDA sont maintenues dans le bain afin que la réaction avec ces molécules diamminées se produise. Le processus est décrit schématiquement pour les fibres de PSMA dans les bains de PBS à pH 7.4 en présence de PEGDA (figure 11.3), d'hexDA (figure 11.2) ou dans un simple tampon PBS afin de servir de contrôle (figure 11.4). Par la suite, les fibres sont lavées afin de retirer les composés aminés non couplés à la fibre. Elles sont ensuite séchées sous vide jusqu'à une stabilisation de la masse de fibre. Les fibres ayant été modifiées avec du PEGDA ou de l'hexDA seront par la suite notées PSMA-PEG-NH₂ et PSMA-hex-NH₂ respectivement. Celles, servant de contrôle, formées dans un bain de PBS uniquement, seront notées PSMA-PBS. Des fibres contrôle, sur collecteur métallique (aluminium), ont aussi été fabriquées à partir de la même solution de PSMA (dans de l'acétone/DMF) [171]. Ces dernières, étant du PSMA pur, seront notées

11.1. Préparation des fibres de PS modifiées en une étape par électrofilage par voie humide

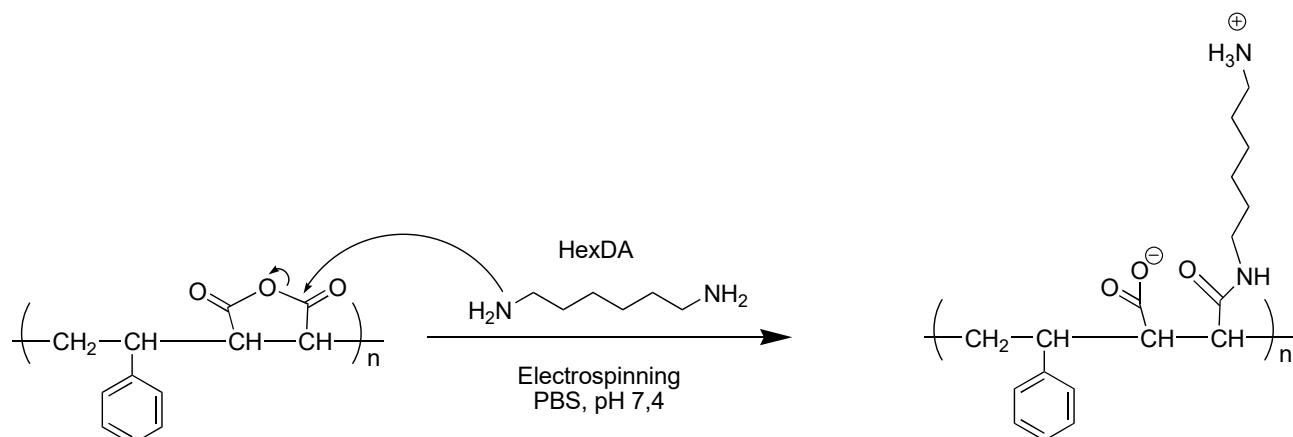


Figure 11.2 – Fonctionnalisation des fibres de PSMA par l’hexDA dans un bain de PBS à pH 7.4.

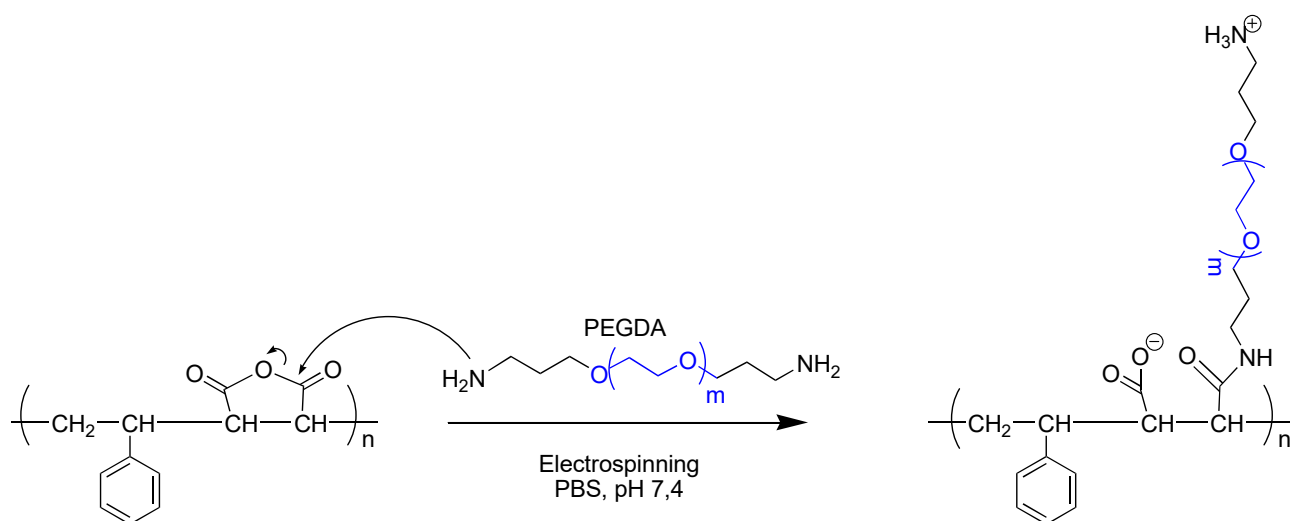


Figure 11.3 – Fonctionnalisation des fibres de PSMA par le PEGDA dans un bain de PBS à pH 7.4.

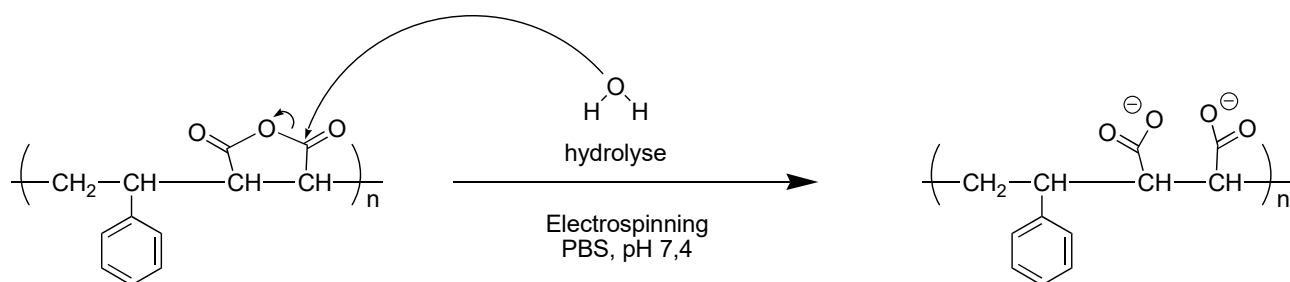


Figure 11.4 – Processus d’hydrolyse des fibres de PSMA une fois plongées dans un bain de PBS à pH 7.4.

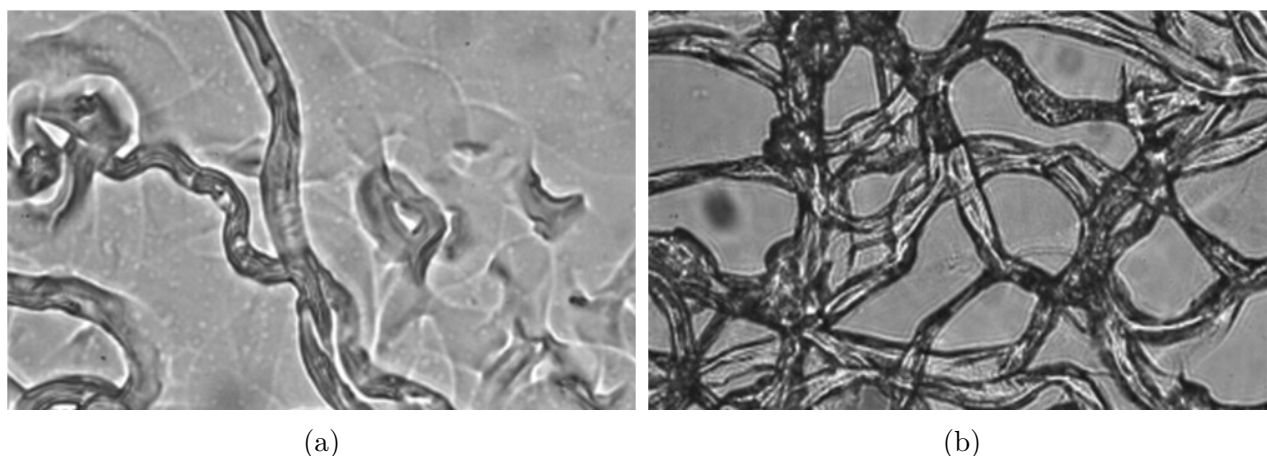


Figure 11.5 – Visualisation des fibres de PSMA, formées dans du PBS pur à pH 7.4 (PSMA-PBS) (a) et dans une solution de PEGDA (PSMA-PEG-NH₂) (PBS à pH 7.4, 1 mg.mL⁻¹) (b), par microscopie optique.

Fibre	Référence PSMA (PBS)	PSMA-PEG-NH ₂	PSMA-hex-NH ₂
Diamètre (μm)	7.0 ± 1.5	6.1 ± 1.45	7.75 ± 1.24

Tableau 11.1 – Diamètre moyen et dispersion du diamètre de chaque type de fibre. Mesure effectuée sur les images prises par microscopie SEM.

simplement PSMA.

11.2 Analyse des clichés des fibres obtenus

Les fibres ont été observées par microscopie optique et SEM. On peut voir les images pour le PSMA-PBS sur les figures 11.5(a) et 11.6. Les clichés des fibres de PSMA-PEG sont visibles sur la figure 11.5(b) et 11.7. D'après les images, on mesure un diamètre de $7.0 \mu\text{m} \pm 1.5 \mu\text{m}$ pour les fibres préparées en présence de PEGDA et de $6.1 \mu\text{m} \pm 1.45 \mu\text{m}$ pour les fibres de référence. En comparant aux fibres obtenues par une méthode classique d'électrofilage sur collecteur métallique (figure 11.8), on se rend compte que les fibres formées par le procédé par voie humide sont bien plus épaisses. Cette variation d'épaisseur provient de plusieurs facteurs. Tout d'abord, les conditions expérimentales (au niveau de la distance inter-électrodes et de la tension appliquée) sont bien différentes dans les deux cas pour obtenir les paramètres nécessaires afin de vaincre la tension de surface et de pénétrer l'interface. De plus, des fibres aussi fines que celles obtenues classiquement auraient bien du mal à avoir l'énergie nécessaire afin de briser la tension de surface, il faudrait pour cela des vitesses très importantes.

Il est par ailleurs important de noter le gonflement induit chez les fibres fabriquées via électrofilage par voie humide. Cet effet est favorisé par le caractère hydrophile des polymères suite à leur pénétration dans le bain que ce soit pour les fibres PSMA-PEG ou PSMA-PBS, dont les fonctions anhydrides sont en partie hydrolysés en groupes carboxylates suite à l'immersion dans le tampon PBS. L'enchevêtrement observé pour ces fibres est aussi plus important que

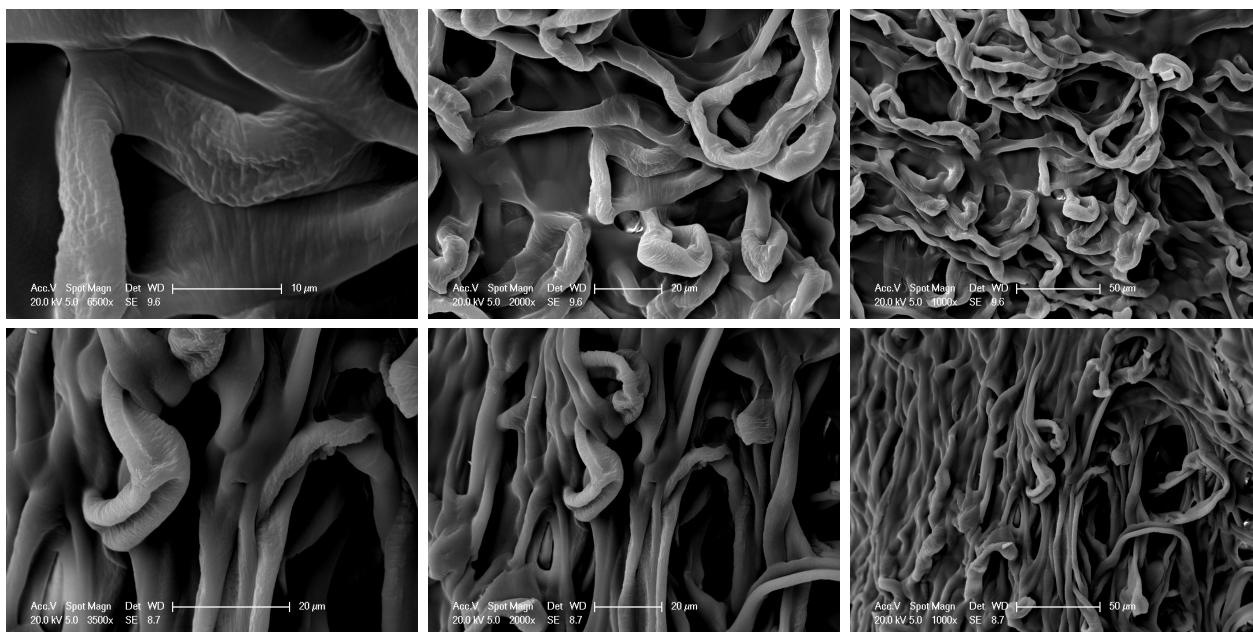


Figure 11.6 – Visualisation des fibres de PSMA, formées dans du PBS pur à pH 7.4, par microscopie électronique à balayage (SEM).

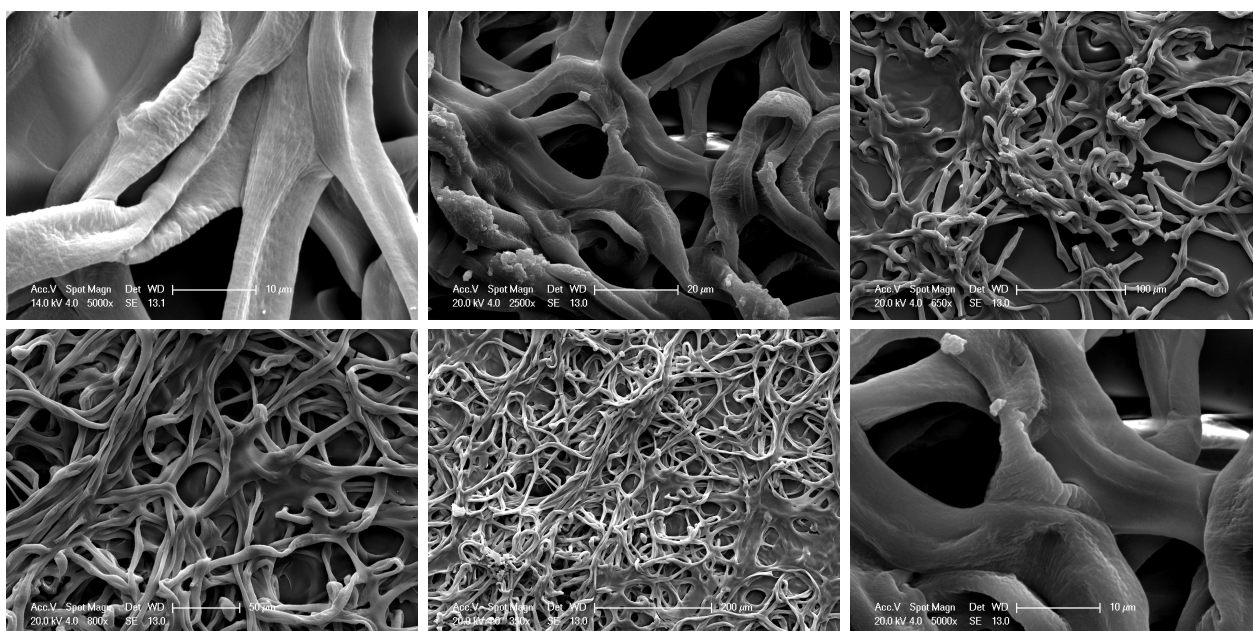


Figure 11.7 – Visualisation des fibres de PSMA, formées dans une solution de PEGDA dans un tampon PBS à pH 7.4, par microscopie électronique à balayage (SEM).

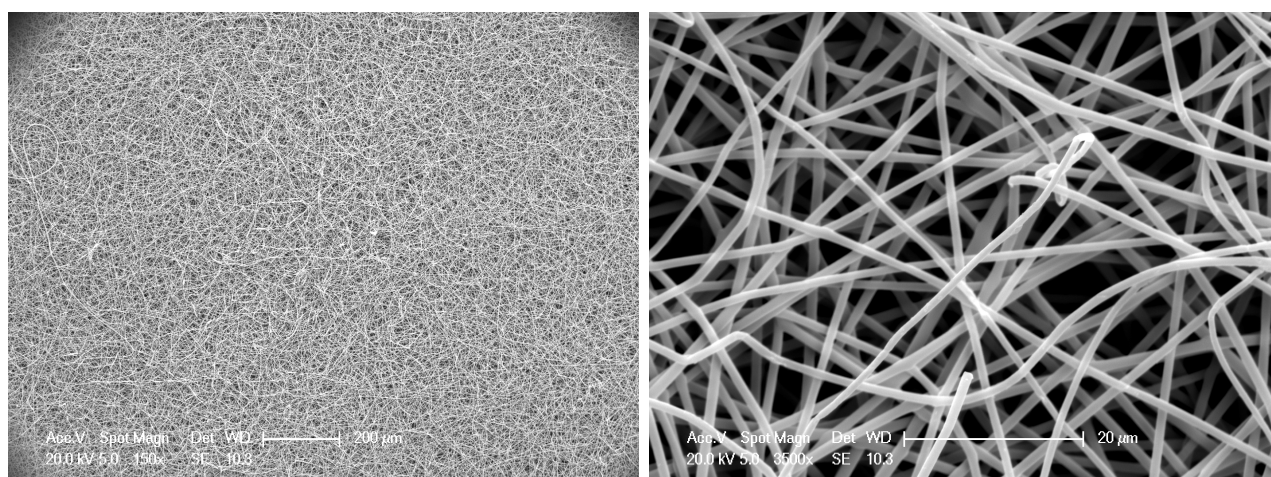


Figure 11.8 – Visualisation des fibres de PSMA, formées sur un collecteur métallique (aluminium), par microscopie à balayage électronique (SEM).

Élément	Référence PSMA (PBS)		PSMA-PEG-NH ₂		PSMA-hex-NH ₂	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C	68.8 ± 1.47	75.64 ± 1.38	67.01 ± 0.08	73.04 ± 0.10	64.85 ± 0.33	71.74 ± 0.31
N	1.42 ± 0.26	1.34 ± 0.24	2.19 ± 0.25	2.05 ± 0.23	2.56 ± 0.11	2.43 ± 0.1
O	23.94 ± 1.71	19.77 ± 1.47	29.64 ± 0.13	24.26 ± 0.1	28.12 ± 0.5	23.35 ± 0.42
Na	5.38 ± 0.31	3.09 ± 0.16	1.16 ± 0.03	0.66 ± 0.02	4.08 ± 0.09	2.36 ± 0.05

Tableau 11.2 – Proportions en masse (Wt%) et atomiques (At%) des différents éléments sur chaque type de fibre. Mesure effectuée grâce au module EDX combiné à de la SEM.

celui observé dans l'électrofilage conventionnel, comme observé précédemment [110].

11.3 Caractérisations des fibres

Le module d'analyse dispersive en énergie (EDX) combiné à la SEM a permis d'obtenir, pour chacune des fibres la composition atomique (tableau 11.2). On observe que le sodium est présent à 3 at.% dans les fibres PSMA de référence (PSMA-PBS), signe du contre ion du groupe carboxylate provenant de l'hydrolyse des fonctions anhydrides dans le tampon PBS à pH 7.4. On peut voir, en comparaison, que les fibres de PSMA préparées en présence de PEG possèdent une quantité plus faible de sodium dans leur composition (0.66 at.%). On remarque aussi la présence d'azote (2.05 at.%) et une plus grande quantité d'oxygène (24 at.% contre 19 at.% pour les fibres PSMA de référence). Cela appuie une fonctionnalisation correcte des fibres par le PEG. La faible quantité d'azote présente dans les fibres de référence est quant à elle due aux résidus du solvant (DMF) utilisés durant le processus d'électrofilage. Cela est vérifié par l'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton des fibres dissoutes dans du diméthylsulfoxyde-d6 (DMSO-d6). (figure 11.9)

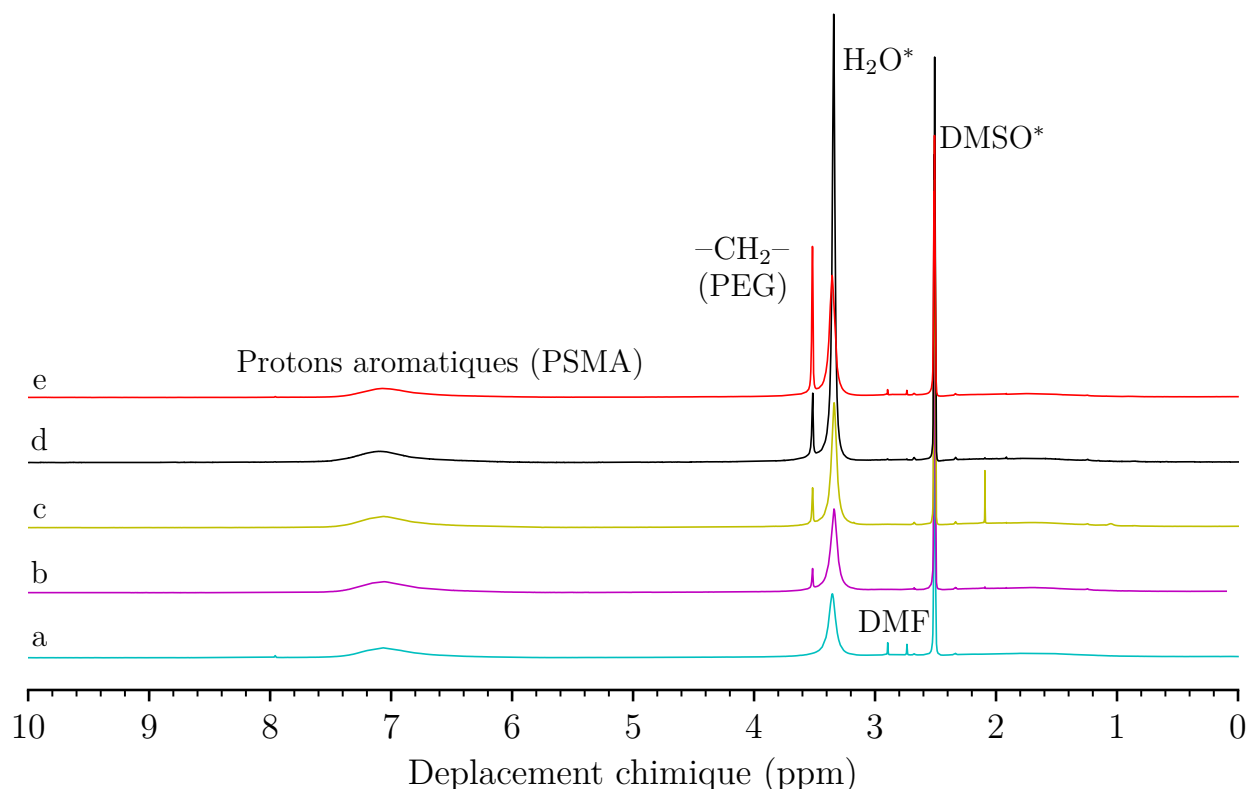


Figure 11.9 – Résultats de la RMN du proton dans du DMSO- d_6 pour des fibres PSMA-PEG obtenus pour des solutions de PEG à des concentrations de (a) 0 mg.mL^{-1} (fibres PSMA-PBS de référence), (b) 0.05 mg.mL^{-1} , (c) 0.1 mg.mL^{-1} , (d) 0.5 mg.mL^{-1} et (e) 1 mg.mL^{-1} . Les étoiles (*) indiquent des pics provenant du solvant, le DMSO- d_6 .

Il est possible de contrôler la quantité de PEG couplée sur les fibres en modulant la concentration du PEG dans le bain collecteur. Les quantités fixées ont été déterminées par RMN du proton des fibres lavées (dissolution dans du DMSO- d_6), en comparant l'intégrale des pics du PEG à 3.5 ppm avec celui des protons aromatiques du PSMA à 6.5-7.5 ppm (figure 11.9). En faisant varier la concentration entre 0.05 et 1 mg.mL^{-1} , on obtient entre 33 et 145 μg de PEG par mg de fibre (figure 11.10).

Les fibres PSMA-PEG- NH_2 ont aussi été caractérisées par analyse ATR-FTIR et comparées aux fibres contrôle (PSMA-PBS). Ces résultats sont visibles sur la figure 11.11.

On observe l'apparition d'une bande d'absorption à 1090 cm^{-1} , caractéristique des fonctions éthers ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$). Cela montre la présence de PEG sur les fibres. Plus la concentration en PEG est importante dans le bain collecteur, plus on observe une augmentation de l'intensité de cette bande d'absorption. Cette augmentation est concomitante avec la chute de l'intensité de la bande d'absorption vers 1200 cm^{-1} , signature de la liaison C-O, symbole de la présence de fonctions anhydrides (et de groupes carboxyles) indiquant la nature covalente du couplage (via la formation de liaisons amide). En effet, les amides proviennent de la réaction entre les groupes carboxyles de la protéine et les amines du PEGDA ou de l'hexDA suivant la réaction

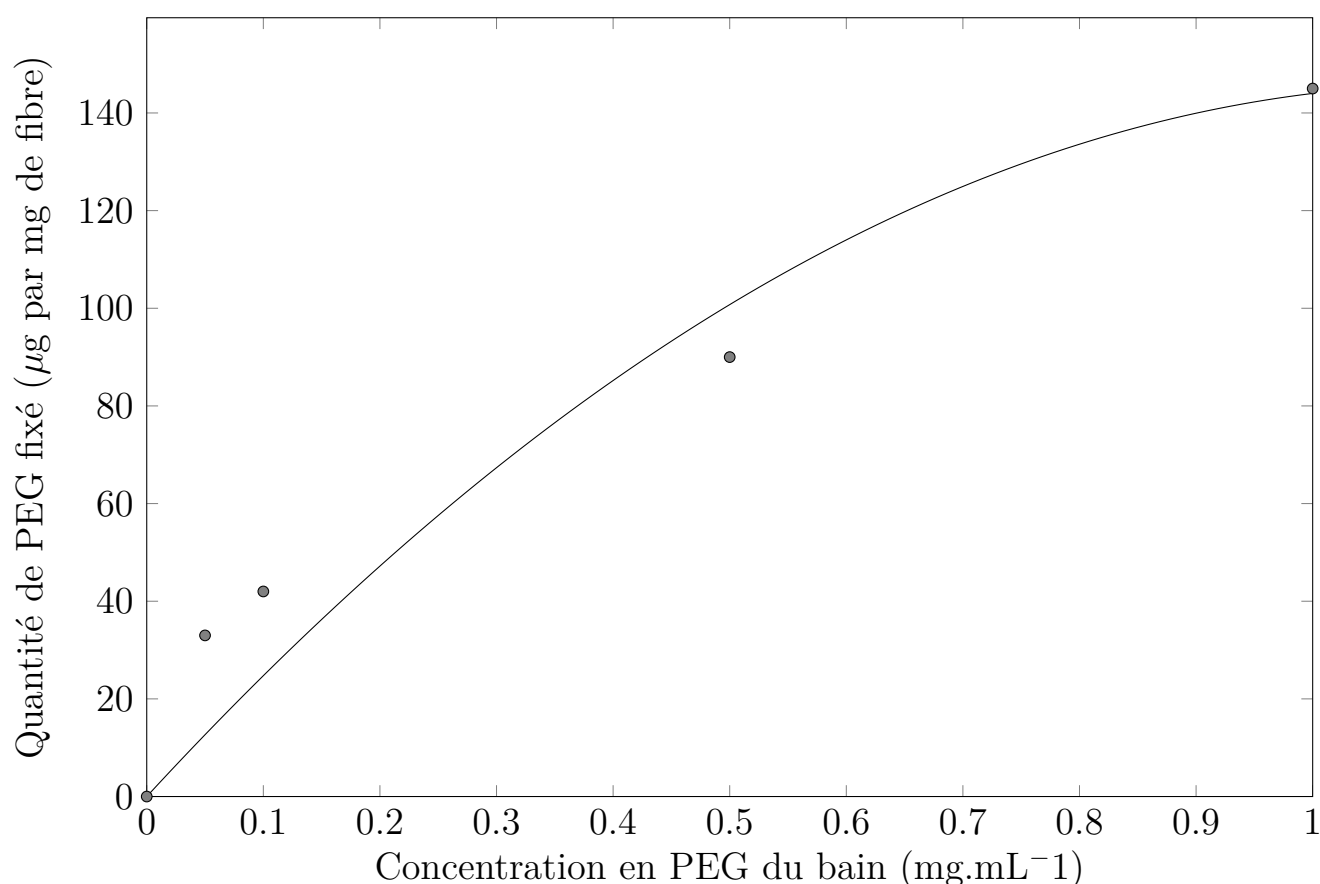


Figure 11.10 – Évolution de la quantité de PEG couplé en fonction de la concentration du bain. On observe que la quantité fixée tend à atteindre un seuil avec l'augmentation de la concentration.

décrite sur les figures 11.2 et 11.3.

Les amides ne sont pas clairement visibles sur le spectre mais apparaissent lorsque le spectre de référence des fibres de PSMA-PBS est soustrait à celui des fibres de PSMA-PEG (figure 11.12). On peut observer ces bandes d'absorption à 1660 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} .

L'augmentation des bandes d'absorption des liaisons $-\text{CH}_2-$ à 2850 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration en PEG du bain liquide est là aussi un signe de l'augmentation du couplage du PEG sur les fibres.

Pour les fibres qui sont électrofilées dans le bain le plus concentré en PEG (1 mg.ml^{-1}), la quantité de PEG couplé sur les fibres est mesurée à $145\text{ }\mu\text{g}$ par mg de fibre (i.e. $0.097\text{ }\mu\text{mol}$ par mg de fibre). Cette valeur très élevée peut suggérer qu'une partie des chaînes PEG est enterrée pendant le processus de formation des fibres de par la simultanéité du processus de fabrication de la fibre et du couplage du PEG. La quantité de PEG couplé étant déterminée via RMN, après une dissolution des fibres dans du DMSO- d_6 , il est en effet possible d'avoir accès à tout le PEG couplé.

Grâce à un échantillon dans lequel certaines fibres étaient coupées, il a été possible de voir la structure interne des fibres qui pourrait valider nos hypothèses. Ceci est visible sur la fi-

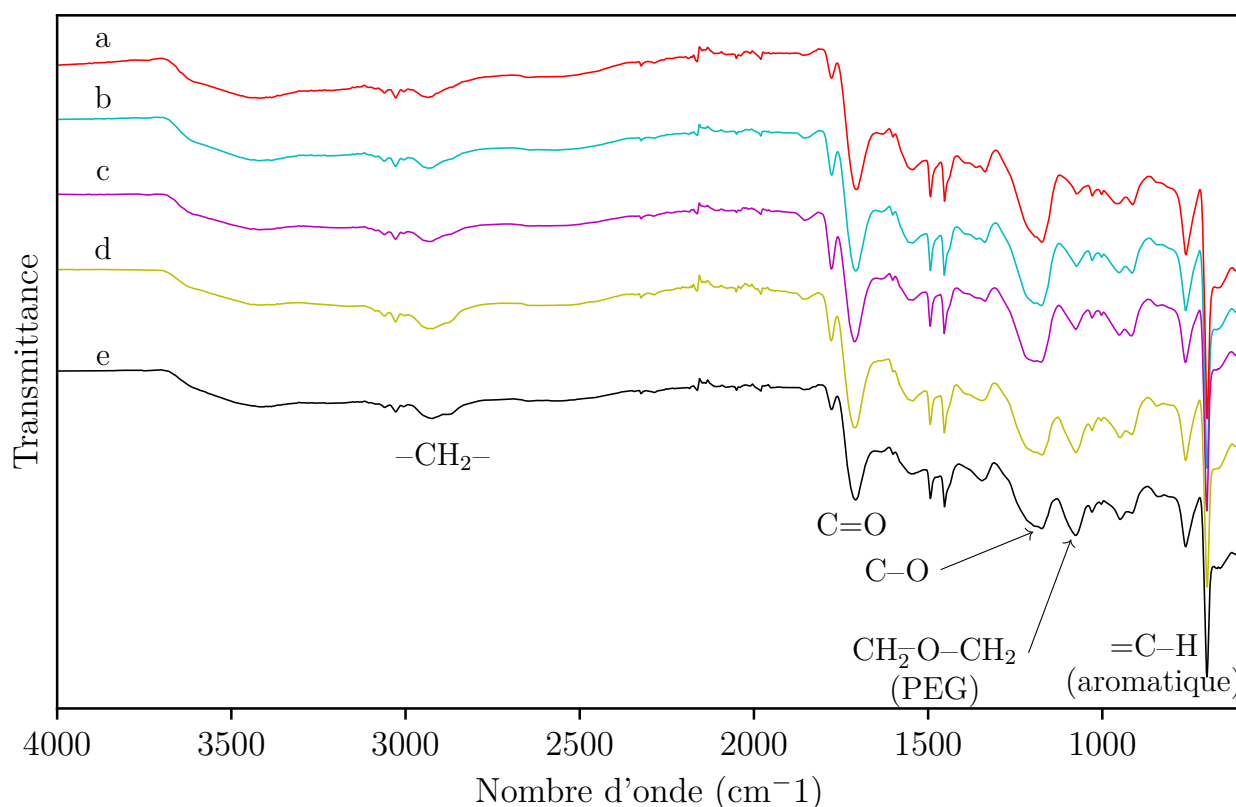


Figure 11.11 – Analyse ATR-FTIR des fibres de PSMA-PEG obtenues pour des solutions de PEG à des concentrations de (a) 0 mg.mL⁻¹ (fibres PSMA de référence, PSMA-PBS), (b) 0.05 mg.mL⁻¹, (c) 0.1 mg.mL⁻¹, (d) 0.5 mg.mL⁻¹ et (e) 1 mg.mL⁻¹ dans le PBS.

figure 11.13. On observe que là où la structure fibreuse est coupée (figure 11.13a), des trous sont visibles (figure 11.13b). Cette même structure possède une sous structure d'aspect "spongieux" (figure 11.13c). Cette structure poreuse, sur deux ordres de grandeurs est sans doute formée par la sortie du solvant lors de la formation des fibres. Une structure poreuse de fibres électrofilées avait déjà été montrée dans les travaux de Jayasinghe [172], mais la variation d'échelle de la porosité est ici nouvelle.

Il semble donc, pour cette raison, intéressant de discuter plus en détail du processus de formation de la fibre. Comme déjà explicité, il est nécessaire d'avoir une distance de travail faible entre le capillaire métallique et l'interface afin d'obtenir des fibres pénétrant l'interface. Cette faible distance implique que la fibre n'a pas le temps de sécher complètement et qu'une partie des solvants est encore présente au moment de l'entrée dans le bain liquide. Il y a notamment une forte probabilité pour que le DMF, bien moins volatil que l'acétone, soit encore présent en grande quantité. La fibre, continue donc de se former à travers la diffusion du solvant dans l'eau en même temps que le couplage avec le PEG aminé présent dans le milieu s'effectue. En d'autres termes, le processus de couplage s'effectue sur des fibres encore en train de se former et d'évacuer le solvant et pas seulement sur la surface d'une fibre déjà formée avant le couplage. Le couplage peut donc, en partie, se faire dans la partie interne des fibres encore en train de se former et non seulement sur la partie externe de ces dernières. Le processus de

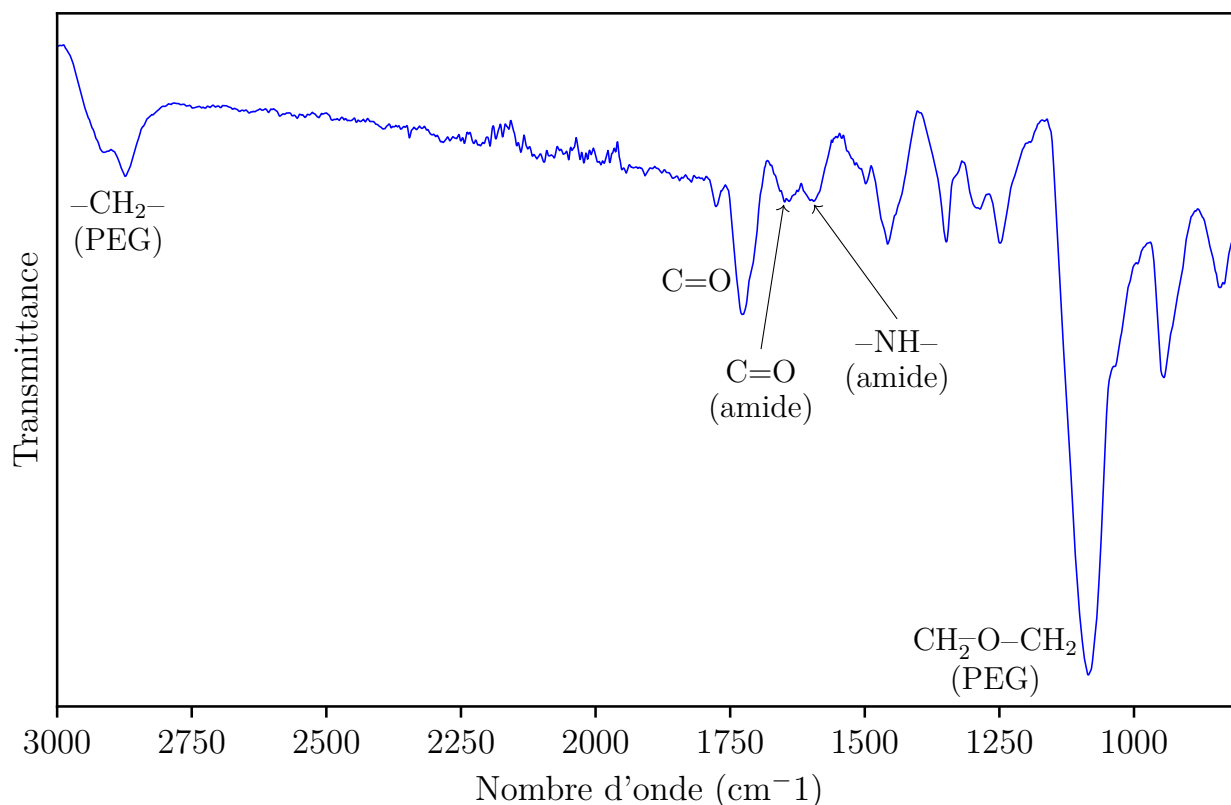


Figure 11.12 – Spectre ATR-FTIR des fibres de PSMA-PEG à une concentration de 1 mg.mL^{-1} duquel le spectre des fibres de PSMA de référence a été soustrait.

fonctionnalisation doit donc être considéré comme différent de celui effectué classiquement sur des fibres formées sur un support solide puis incubées avec la (macro)molécule à coupler afin d'obtenir un couplage surfacique. Cela explique probablement en partie la grande quantité de PEG pouvant être couplée sur les fibres, et le plus gros diamètre de ces dernières comparé à celui des fibres de PSMA préparées en absence de PEG dans le PBS. De plus, le fait que les fibres deviennent de plus en plus hydrophiles suite à l'hydrolyse et/ou au couplage par les amines (avec comme résultat la formation de groupes carboxylates qui peuvent se repousser les uns les autres) contribuent à améliorer la fonctionnalisation du PEG. La logique sous-jacente est la suivante, après que les groupes carboxylates se sont repoussés, i.e. que la structure est gonflée (et donc que la structure est plus "aérée"), l'accessibilité du PEG devient de plus en plus facile de par le volume important de fluide passant proche des fibres et l'augmentation de la surface de fibre disponible.

Les fibres ainsi fonctionnalisées par du PEGDA sont utilisées dans les études par la suite. Des fibres modifiées avec de l'hexDA (à la place du PEGDA) sont aussi préparées par ce même processus, en utilisant la même concentration molaire que la solution de PEG à 1 mg.mL^{-1} , soit 0.077 mg.mL^{-1} ($0.67 \text{ } \mu\text{mol.mL}^{-1}$) d'hexDA dans le même tampon PBS. Les fibres ainsi formées ont un diamètre de $7.75 \text{ } \mu\text{m} \pm 1.24 \text{ } \mu\text{m}$. Ces dimensions ont été mesurées sur les clichés visibles sur la figure 11.14, pris par microscopie SEM. L'analyse EDX dont les résultats sont disponibles dans le tableau 11.2 montre que la fonctionnalisation a fonctionné

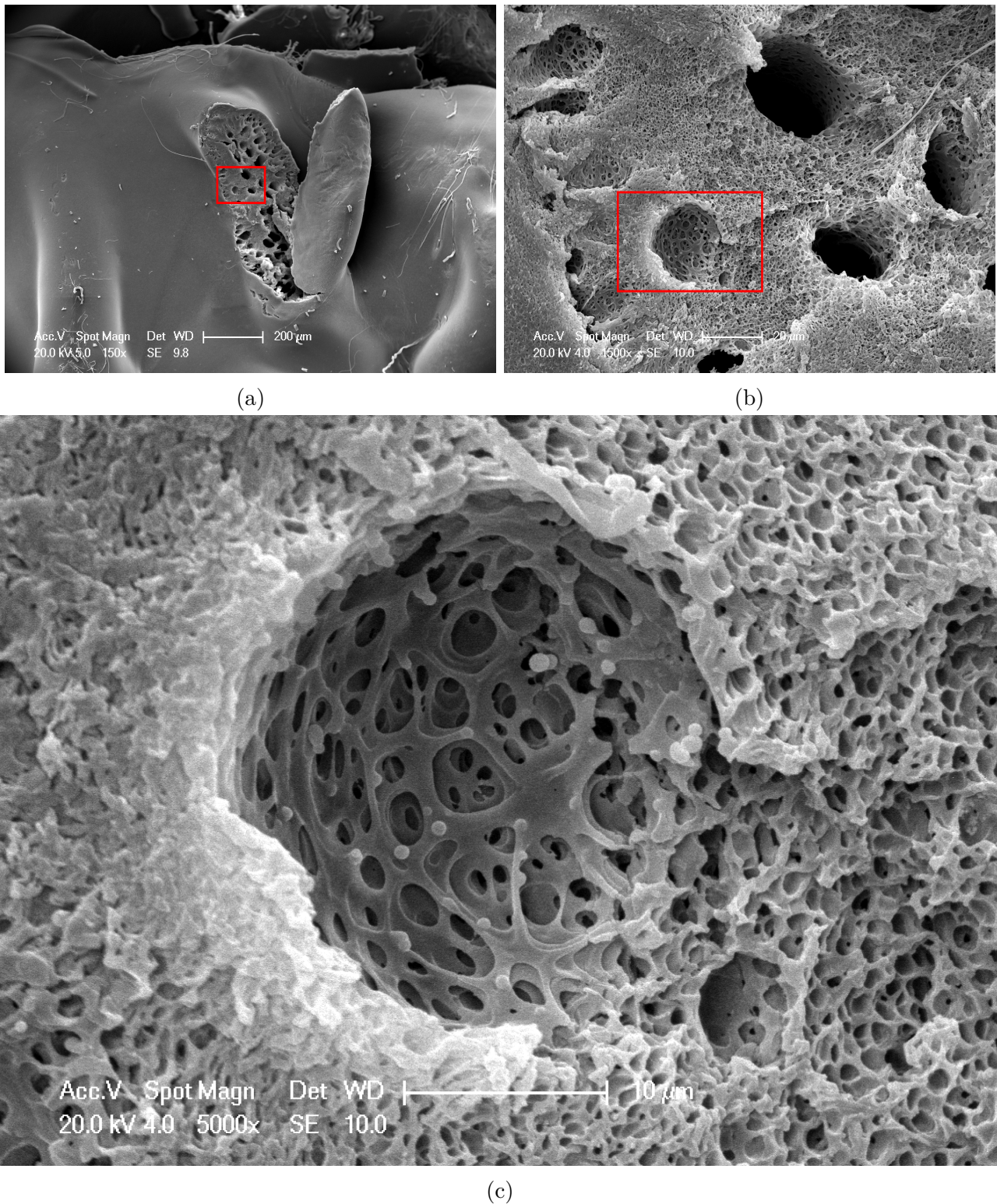


Figure 11.13 – Visualisation par SEM de l'intérieur des fibres de PSMA-PEG. La même image est montrée 3 fois avec un zoom progressif 150x (a), 1500x (b) et 5000x (c).

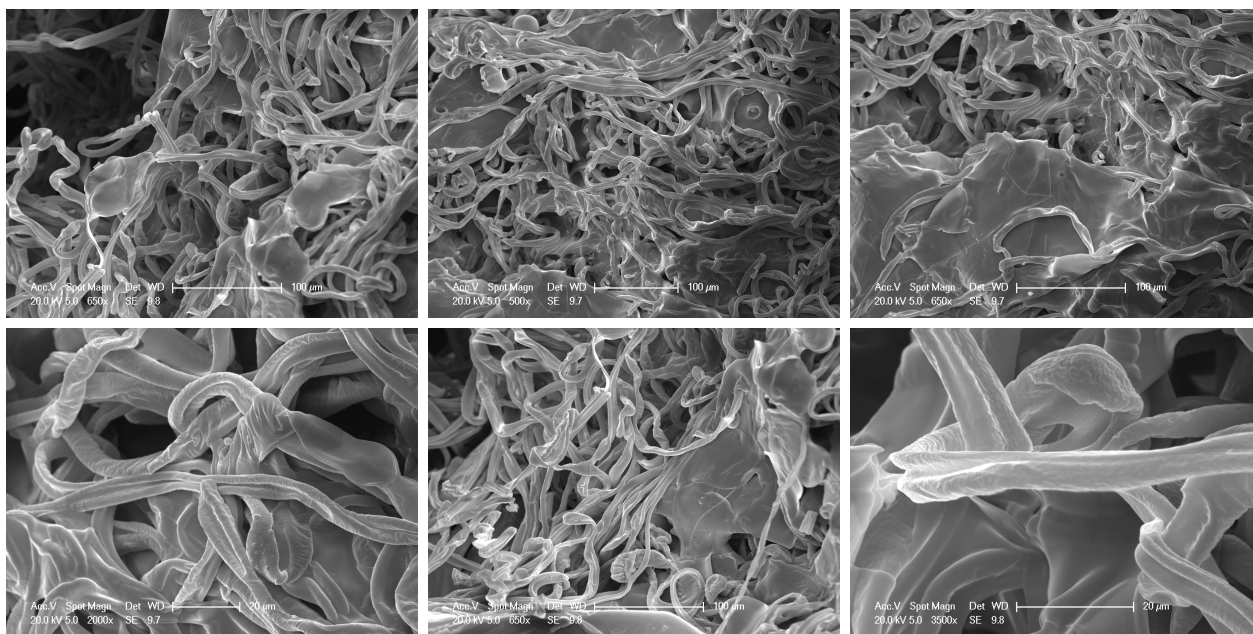


Figure 11.14 – Visualisation des fibres de PSMA, formées dans une solution d'hexDA dans un tampon PBS à pH 7.4, par microscopie électronique à balayage (SEM).

Fibre	Quantité théorique attendue	PSMA-PEG-NH ₂	PSMA-hex-NH ₂
Quantité d'amines (μmol par mg de fibre)	0.097	0.065 ± 0.004	0.063 ± 0.003

Tableau 11.3 – Quantité d'amines présentes sur la surface de chaque type de fibre par rapport à la quantité théorique attendue. La mesure est effectuée grâce à un dosage à la fluorescamine.

également correctement sur ces fibres.

Afin de vérifier la présence d'amines sur les fibres produites (en vue de l'immobilisation de la protéine) nous utilisons la méthode de dosage avec la solution de fluorescamine décrite dans la partie 12.8. Les résultats sont décrits dans le tableau 11.3. On observe que les quantités disponibles pour les fibres modifiées avec le PEGDA ou l'hexDA sont très proches, vers $0.064 \mu\text{mol.mg}^{-1}$.

En se basant sur le fait que le PEG recouvre la surface des fibres à hauteur de $0.097 \mu\text{mol.mg}^{-1}$ (et en considérant que le PEG possède deux fonctions amines), on pourrait s'attendre à une densité d'amines de $0.097 \mu\text{mol.mg}^{-1}$ si le PEG est couplé exclusivement par une de ses amines.

Cette consommation supérieure d'amines suggère une réticulation partielle se produisant dans la fibre. Cette hypothèse est appuyée par une difficile solubilisation des fibres fonctionnalisées dans le DMSO par rapport aux fibres PSMA de référence (ne comportant pas d'amines).

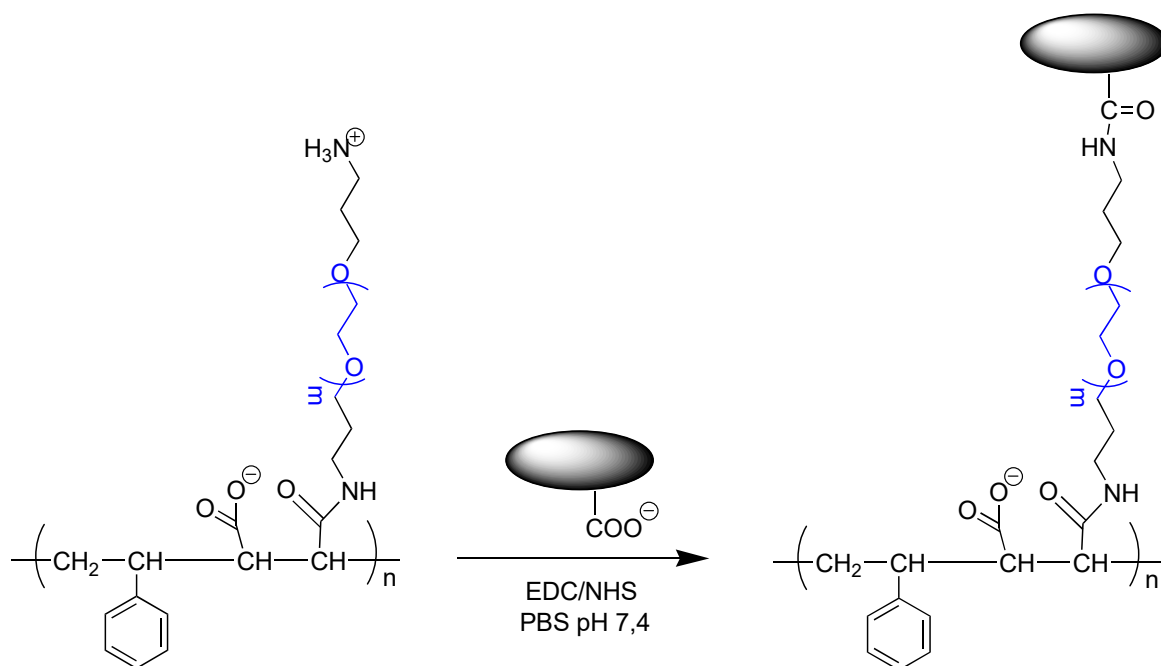


Figure 11.15 – Couplage de la protéine HRP sur les fibres de PSMA ayant été fonctionnalisées par le PEGDA. Le couplage se fait dans un bain de PBS à pH 7.4 en présence d'EDC/NHS afin de favoriser le couplage covalent.

11.4 Immobilisation d'enzymes sur la surface des fibres modifiées

Maintenant que nous sommes sûrs que des fonctions amines sont disponibles sur les fibres ainsi modifiées, nous utilisons une stratégie EDC/NHS dans un tampon PBS à pH 7.4 pour immobiliser des protéines de peroxydase de raifort (HRP) sur les fibres PSMA-hex- NH_2 et PSMA-PEG- NH_2 . Les fibres sont incubées dans une solution de HRP dans du PBS pour y fixer la protéine. Le couplage s'effectue de manière similaire pour les fibres modifiées avec le PEG (figure 11.15) et l'hexyle (figure 11.16). Le couple EDC/NHS sert à activer les groupements acide carboxylique présents sur la protéine afin de réagir avec les amines du PEG ou de l'hexyle afin de former des amides. Pour ce faire, l'EDC réagit avec un groupement acide carboxylique de la HRP pour former des esters d'EDC. Ces esters peuvent directement réagir avec les fonctions amines mais ces esters étant très peu stables, il est intéressant d'ajouter du NHS. Ce dernier réagit avec l'ester d'EDC pour former des esters de NHS, plus stables, et pouvant eux aussi réagir avec les amines du PEG pour former des amides. Utiliser la NHS améliore donc le rendement par rapport à l'utilisation unique de l'EDC. Des échantillons témoins sont préparés sans EDC/NHS. Ils ne peuvent fixer les protéines que de manière non covalente. L'immobilisation de protéines pourrait particulièrement se produire par le biais d'interactions de type électrostatiques entre les fonctions amines protonées des fibres et les groupements carboxylates de la protéine (figures 11.18 et 11.17).

Comme référence, la HRP a aussi été immobilisée sur les fibres de PSMA non modifiées

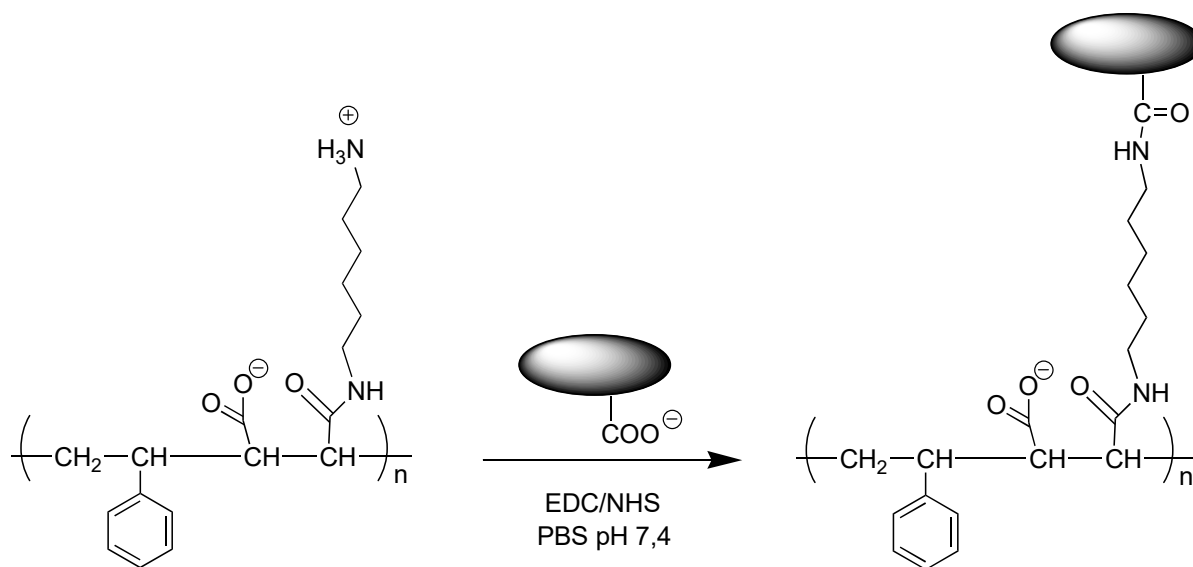


Figure 11.16 – Couplage de la protéine HRP sur les fibres de PSMA ayant été fonctionnalisées par l’hexDA. Le couplage se fait dans un bain de PBS à pH 7.4 en présence d’EDC/NHS afin de favoriser le couplage covalent.

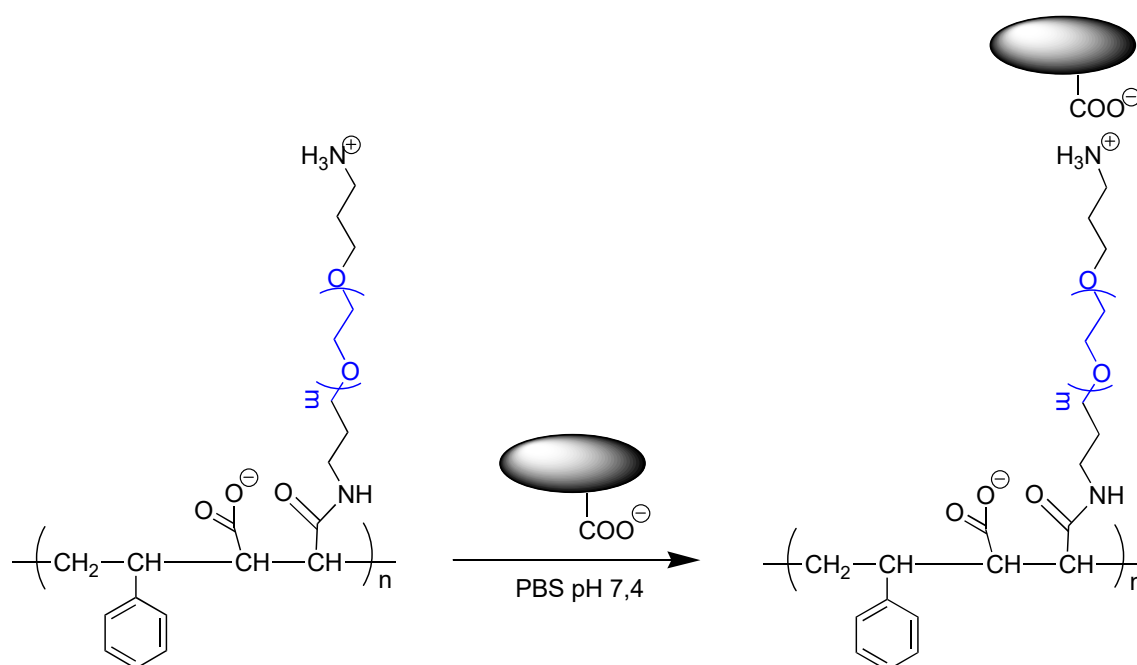


Figure 11.17 – Adsorption de la protéine HRP sur les fibres de PSMA ayant été fonctionnalisées par le PEGDA. Le couplage se fait dans un bain de PBS à pH 7.4 en l’absence d’EDC/NHS.

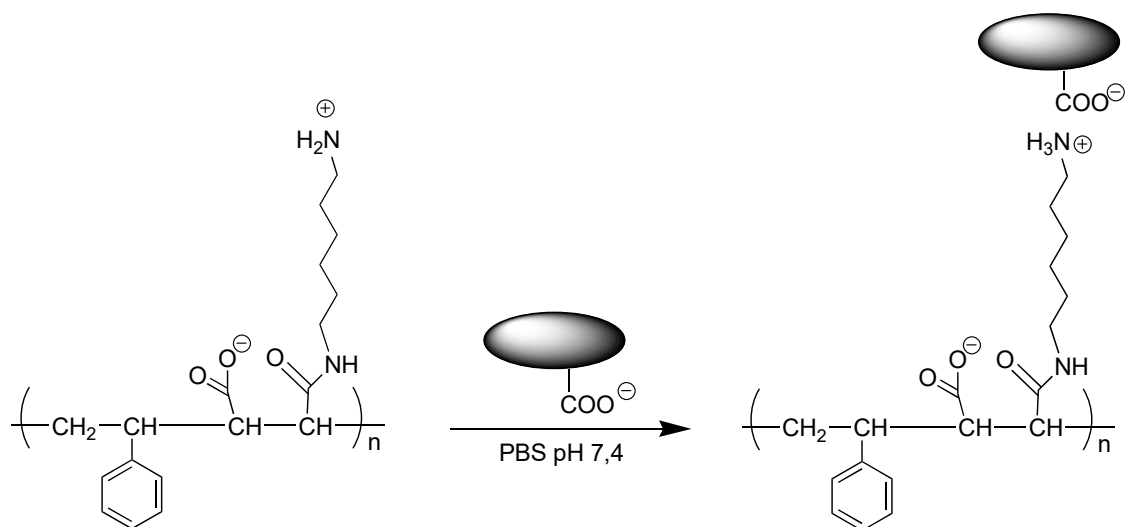


Figure 11.18 – Adsorption de la protéine HRP sur les fibres de PSMA ayant été fonctionnalisées par l'hexDA. Le couplage se fait dans un bain de PBS à pH 7.4 en l'absence d'EDC/NHS.

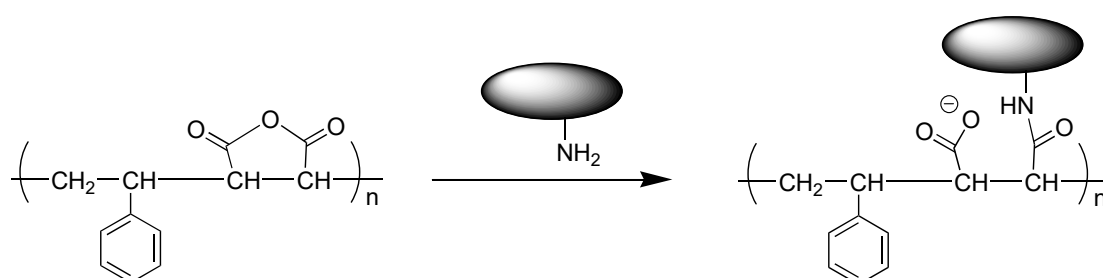


Figure 11.19 – Couplage de la protéine HRP sur les fibres de PSMA ayant été électrofilées sur une plaque d'aluminium. Ces fibres de PSMA ont donc leurs fonctions anhydrides intactes.

(produites sur un collecteur plan métallique) dans des conditions identiques. Ces dernières ont leurs fonctions anhydrides intactes du fait de leur absence de passage en milieu aqueux. Ici, l'immobilisation se déroule via la réaction de la lysine et/ou des amines N-terminales de la HRP avec les fonctions anhydrides des fibres de PSMA (figure 11.19).

Toutes les fibres sont ensuite lavées afin de retirer les restes de HRP libre en solution puis séchées sous vide jusqu'à atteindre un poids constant. Les fibres PSMA-PEG-NH₂, PSMA-hex-NH₂ et PSMA, une fois l'immobilisation effectuées, sont notées PSMA-hex-HRP, PSMA-PEG-HRP et PSMA-HRP respectivement. Les fibres ainsi formées sont représentées visuellement sur la figure 11.20.

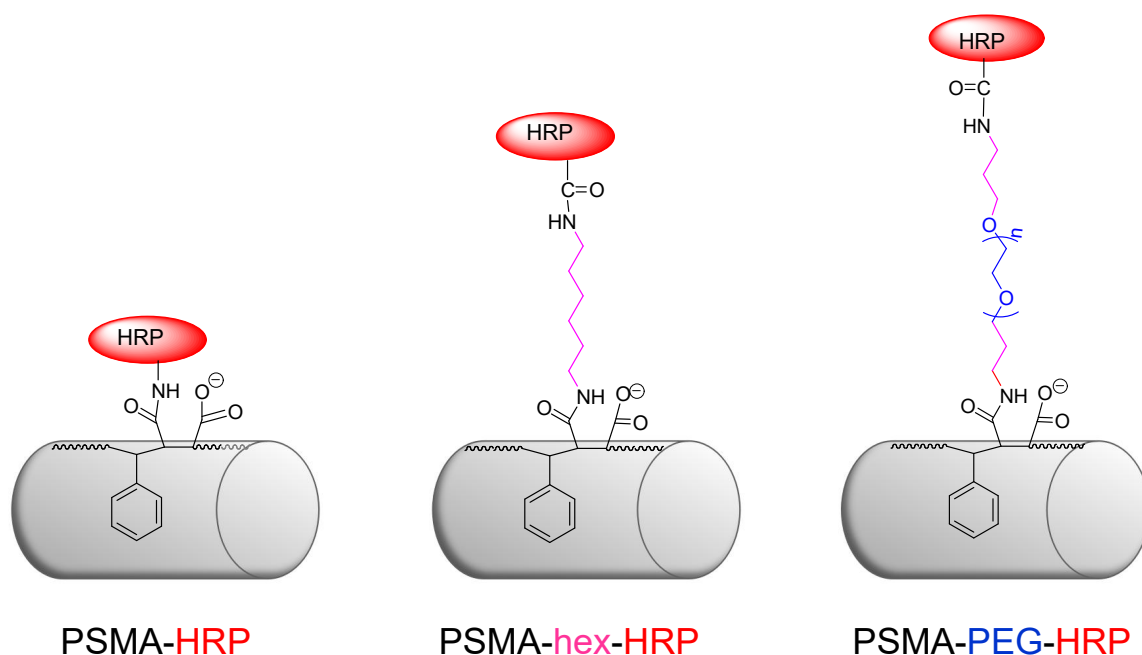


Figure 11.20 – Description schématique de l’aspect des fibres une fois la protéine HRP fixée sur les différents types de fibres.

11.5 Analyse du couplage de la HRP sur les fibres

Les quantités de protéine immobilisées sur les différentes fibres sont évaluées par un dosage à l’acide bicinchoninique (test BCA). Les résultats du test BCA sont présentés dans le tableau 11.4. On remarque qu’une plus grande densité de HRP est obtenue pour les fibres modifiées par hexyl-NH₂ et PEG-NH₂ par rapport aux fibres non modifiées. On peut, tout d’abord, envisager que cela est simplement dû aux différents modes d’immobilisation de la protéine. En effet, la fixation sur les fibres de PSMA de référence se fait via les groupes amines de l’enzyme (6 résidus Lys) alors que pour les fibres modifiées avec l’hexyl et le PEG, la fixation se déroule via ses fonctions carboxyles, bien plus présentes dans la molécule (28 résidus Asp/Glu) [173]. La plus grande densité en HRP sur les fibres fonctionnalisées peut aussi raisonnablement être attribuée à l’amélioration de l’accessibilité des fonctions à la surface des fibres (grâce aux espaceurs hexyl ou PEG) pour l’interaction avec la protéine. Malgré des modes d’immobilisation identiques pour les fibres PSMA-hex-HRP et PSMA-PEG-HRP, et des densités similaires en amines, la quantité de HRP adsorbée est légèrement inférieure pour les fibres modifiées par le PEG. Cela peut être dû à l’effet répulsif du PEG sur les protéines, même si ce dernier est censé rendre les fonctions amines plus accessibles pour la réaction avec la HRP.

Pour le cas de l’adsorption physique de HRP (sans utilisation de EDC/NHS) on s’attend à n’avoir que très peu de protéines immobilisées. Cependant, on observe une quantité non négligeable de HRP immobilisée. On obtient 11.8 et 10.8 μg par mg de fibre hexyl et PEG respectivement. Bien que ces résultats soient légèrement inférieurs à ceux obtenus via le

Type de fibre	HRP immobilisée (μg par mg de fibre)	Conservation de l'activité (%)
PSMA-HRP	7.6 ± 0.4	2.4 ± 0.8
PSMA-hex-HRP	13.4 ± 0.5	19.7 ± 4.1
PSMA-PEG-HRP	12.6 ± 0.3	34.0 ± 5.0

Tableau 11.4 – Quantité de HRP immobilisée sur chaque type de fibre (mesuré par test BCA) et conservation de l'activité (via un test avec de l'eau hydrogénée et de l'ABTS).

couplage EDC/NHS, ils sont loin d'être négligeables. Ces immobilisations semblent être dues aux interactions électrostatiques entre la HRP (légèrement anionique, avec un pI de 7.2) et les amines protonées de l'hex/PEG. Ces résultats sont cohérents avec les études précédemment effectuées présentant l'adsorption de la HRP de manière électrostatique sur les polycations de poly(4-vinyl pyridine) [174, 175] pour un pH identique (en PBS). Par ailleurs, malgré l'effet répulsif bien connu du PEG, des études récentes montrent que les protéines, telles que la HRP et la peroxydase de pignon de pin [176] peuvent être immobilisées de manière non covalente sur des matériaux recouverts de PEG de poids moléculaire suffisamment bas.

Ces quantités de HRP immobilisées étant non négligeables, il est nécessaire de montrer que la HRP a été couplée de manière covalente lorsque la réaction se passe en présence d'EDC/NHS. Pour cela, nous avons effectué des études de désorption de l'enzyme pour les différentes fibres en présence de laurylsulfate de sodium (SDS), agissant comme agent désorbant. Ce dernier étant bien connu, notamment pour les peptides et les protéines, pour sa capacité à briser les liaisons non covalentes. La quantité d'enzymes relarguées en présence de cet agent a été quantifiée dans le surnageant par test BCA (figure 11.21). Il est intéressant de noter que, pour la HRP couplée en présence d'EDC/NHS, on observe une désorption négligeable en comparaison à celle obtenue pour la HRP fixée en absence d'EDC/NHS. Malgré tout, l'adsorption reste quand même assez forte. En effet, le NaCl (1 mol.L^{-1}), par exemple, n'était pas suffisant pour désorber les protéines couplées de manière non covalente. Il a été nécessaire d'utiliser le SDS qui est un désorbant bien plus puissant. Cependant, cette désorption est une preuve indiscutable du fait que la HRP immobilisée en présence d'EDC/NHS est quasiment entièrement couplée de manière covalente sur les fibres. En prenant ces résultats en considération, les fibres ayant adsorbé la protéine de manière seulement passive n'ont plus été étudiées par la suite à cause du risque de désorption plus important qu'une enzyme attachée de manière covalente.

11.6 Mesure de l'activité enzymatique

L'activité de l'enzyme, libre en solution ou immobilisée de manière covalente sur les différentes fibres, est évaluée en utilisant l'ABTS comme substrat en présence de peroxyde d'hydrogène, grâce au suivi de la cinétique d'oxydation par mesure d'absorbance (la forme oxydée de l'ABTS absorbe vers 420 nm). Il est nécessaire de mélanger la solution entre chaque mesure de l'absorbance effectuée car la réaction se produit uniquement au niveau des fibres et

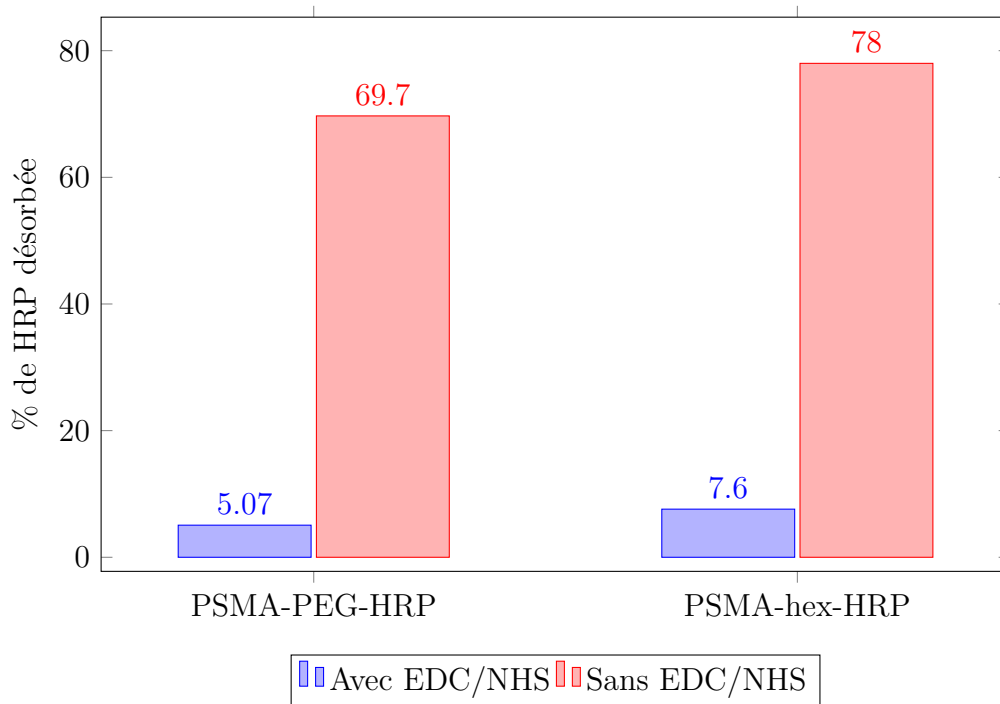


Figure 11.21 – Différence de désorption de la protéine HRP pour les fibres PEG et hexyl en fonction de l'utilisation, ou non, d'agents de couplage. On observe des variations significatives montrant le couplage non covalent de la protéine en l'absence d'EDC et de NHS.

sans homogénéisation de la solution, les gradients de concentration ne donneraient pas une mesure propre de l'absorbance.

L'activité enzymatique de la HRP est mesurée par spectrophotométrie. La longueur d'onde à laquelle la mesure est la plus pertinente est 420 nm. Il est connu que le coefficient d'extinction molaire de l'ABTS oxydé à 420 nm est de $36000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette mesure est poursuivie durant 3 minutes. Il est possible de déterminer l'activité spécifique de la protéine à partir des pentes des courbes de la cinétique. L'activité spécifique, A , est exprimée en μmoles d'ABTS consommées par minute et par mg d'enzyme. La conservation de l'activité de l'enzyme $A_c(\text{fibre})$ est défini comme le ratio, en pourcentage, entre l'activité de l'enzyme sur la fibre et celle de l'enzyme libre en solution, soit :

$$A_c(\text{fibre}) = \frac{A(\text{enzyme sur la fibre})}{A(\text{enzyme de la solution libre})} * 100 \quad (11.1)$$

La masse des différentes fibres utilisées est ajusté afin d'avoir une masse de HRP dans une gamme toujours identique ($\approx 6.5 \mu\text{g}$). En faisant cette expérience avec cette même masse de HRP libre en solution, la cinétique de l'oxydation est assez complexe à suivre à cause d'une saturation de l'absorbance à des temps courts. L'expérience est donc effectuée en utilisant seulement un dixième de cette masse de HRP, soit $0.65 \mu\text{g}$, en solution libre. Comme montré sur le tableau 11.4, on observe que l'immobilisation directe de la protéine sur les fibres non modifiées (PSMA-HRP) entraîne une très faible conservation de l'activité enzymatique. Ceci est en accord avec ce qui est déjà décrit par Stoilova [162] pour l'enzyme acétylcholinestérase immobilisée aussi sur des fibres de PSMA et de manière assez probable, dû aux changements

significatifs de conformation et l'inactivation qui suit l'immobilisation par les fonctions anhydrides à la surface des fibres. Un bien plus important maintien de l'activité est observé pour les enzymes immobilisées sur les fibres modifiées par l'hexDA (19.7%). Une explication probable est l'effet d'espacement et, dans une moindre mesure, la plus grande hydrophilie apportée par le groupement hexyl-amine, pouvant induire une conformation plus favorable des enzymes immobilisées, i.e. une meilleure accessibilité des sites actifs de l'enzyme pour le substrat. Le maintien de l'activité est significativement amélioré pour la HRP immobilisée sur les fibres PSMA-PEG-HRP (34%), montrant clairement l'effet bénéfique de l'espaceur PEG hydrophile, notamment en améliorant la flexibilité et la mobilité de la protéine dans le milieu enrichi en eau. En effet, la protéine se situe ainsi dans un environnement plus hydrophile, soit un milieu plus proche de celui de la protéine libre en solution.

11.7 Stabilité enzymatique

Un des intérêts à utiliser des fibres sur lesquelles les enzymes sont fixées est de pouvoir garder active cette protéine plus longtemps ou de pouvoir simplement la réutiliser. Il suffit, pour arrêter la catalyse d'une réaction dans un bain et la recommencer dans un autre, de sortir la fibre du premier bain et de la placer dans le second. En rinçant le matériaux fibreux si nécessaire. Pour tester cette stabilité, deux types de tests sont effectués. Le premier est l'étude de la stabilité de l'enzyme dans du PBS à pH 7.4 et à 4 °C. Le mode opératoire est le suivant.

Nous préparons, à un instant donnée, toutes les solutions nécessaires pour l'étude. Différentes quantités de fibres sont placées dans des cuves UV en polystyrène standard auxquelles est ajouté du PBS. Il est fait de même avec une solution de HRP libre. Ces cuves sont bouchées et conservées à une température de 4 °C. À des temps prédéterminés, un échantillon est sorti, et l'activité est mesurée. Afin d'obtenir des courbes qui ne soient pas saturées trop rapidement, nous diluons au dixième la HRP libre avant d'insérer la solution d'ABTS/ H_2O_2 . L'activité relative $A_r(fibre, t)$ est exprimée comme le ratio entre l'activité spécifique au temps t et l'activité spécifique initiale, multiplié par 100. Soit,

$$A_r(fibre, t) = \frac{A(fibre, t)}{A(fibre, 0)} * 100 \quad (11.2)$$

Comme montré par la figure 11.22, on observe que l'activité de la HRP libre diminue significativement au bout de 11 jours, contrairement à celle des enzymes immobilisées sur les fibres. On remarque que, contrairement à l'activité de l'enzyme immobilisée sur les fibres modifiées par l'hexDA qui reste globalement inchangée durant la première semaine, celle immobilisée sur les fibres modifiées par le PEGDA a même tendance à augmenter légèrement. Ce résultat surprenant peut être attribué au processus de gonflement se produisant, pour les fibres rendues hydrophiles grâce au PEG, durant le stockage dans le tampon, rendant probablement l'enzyme plus accessible au substrat.

Le deuxième test consiste à évaluer l'activité enzymatique au fil des catalyses pour un même matériaux fibreux, à savoir sa capacité de réutilisation (ou encore stabilité opérationnelle). Afin de vérifier que cette réutilisation soit possible, nous testons l'activité d'un même échan-

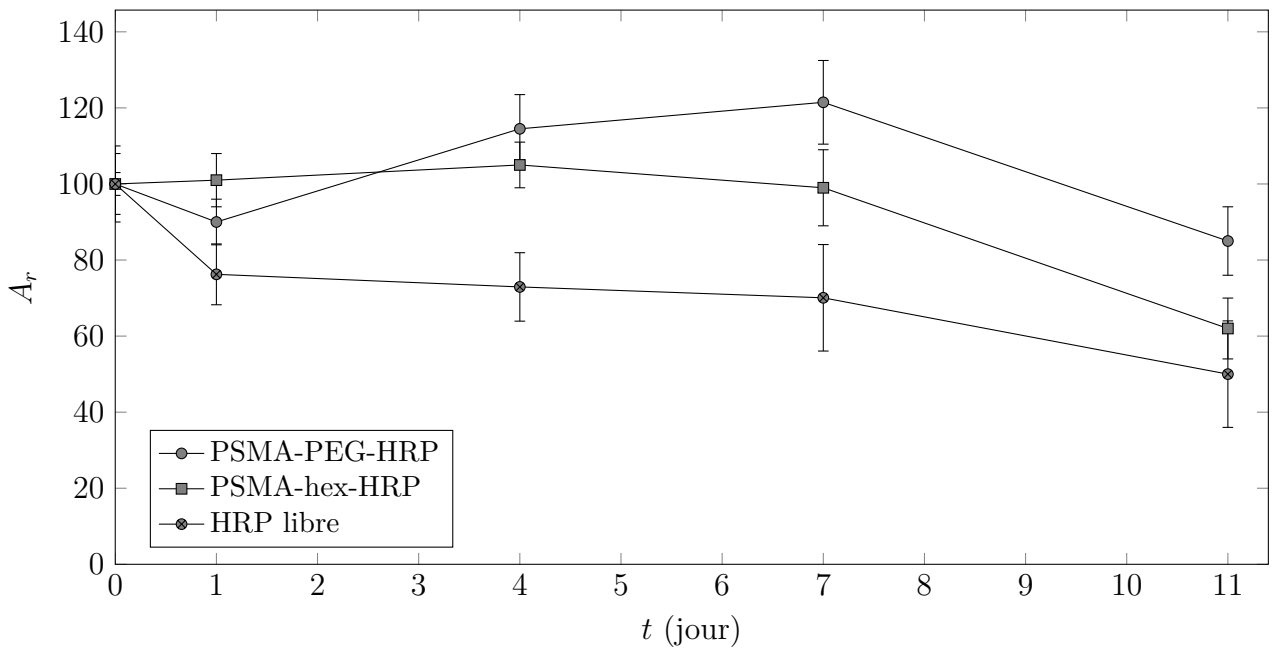


Figure 11.22 – Comparaison de l’activité relative des différents types de fibres suivant le temps de stockage dans du PBS à pH 7.4. On observe une baisse bien plus significative de l’activité de la HRP libre. L’augmentation de l’activité sous quelques jours pour les fibres provient du gonflement des fibres améliorant la disponibilité des protéines.

tillon 10 fois consécutives en changeant à chaque fois le bain dans lequel les enzymes devaient jouer leur rôle de catalyseur. L’activité relative $A_r(fibre, N)$ est exprimée comme le ratio entre l’activité spécifique du cycle N et l’activité spécifique initiale, multiplié par 100. Soit :

$$A_r(fibre, Nt) = \frac{A(fibre, N)}{A(fibre, 10)} * 100 \quad (11.3)$$

Ces résultats sont visibles sur la figure 11.23. On note que l’activité de la protéine diminue, de manière logique, avec le nombre de répétition pour les deux types de fibre (PSMA-hex-HRP et PSMA-PEG-HRP) mais les performances sont légèrement supérieures pour la HRP fixée sur le deuxième type de fibre.

L’ensemble de ces résultats montrent donc clairement l’effet bénéfique de l’environnement PEG sur l’activité de l’enzyme, sa préservation durant le stockage et sa stabilité opérationnelle.

Conclusion

Jusqu’alors, les méthodes de fabrication et de modification de surface de fibres étaient bien distinctes, nécessitant deux processus séparés. Nous avons développé un processus de fabrication de fibres de polystyrène (PS) modifiées en surface en une seule étape. Ce mode de fabrication novateur s’appuie sur la technique récente d’électrofilage en phase liquide. L’emploi d’un bain fonctionnalisant comme collecteur et l’utilisation d’un bain à haute tension de

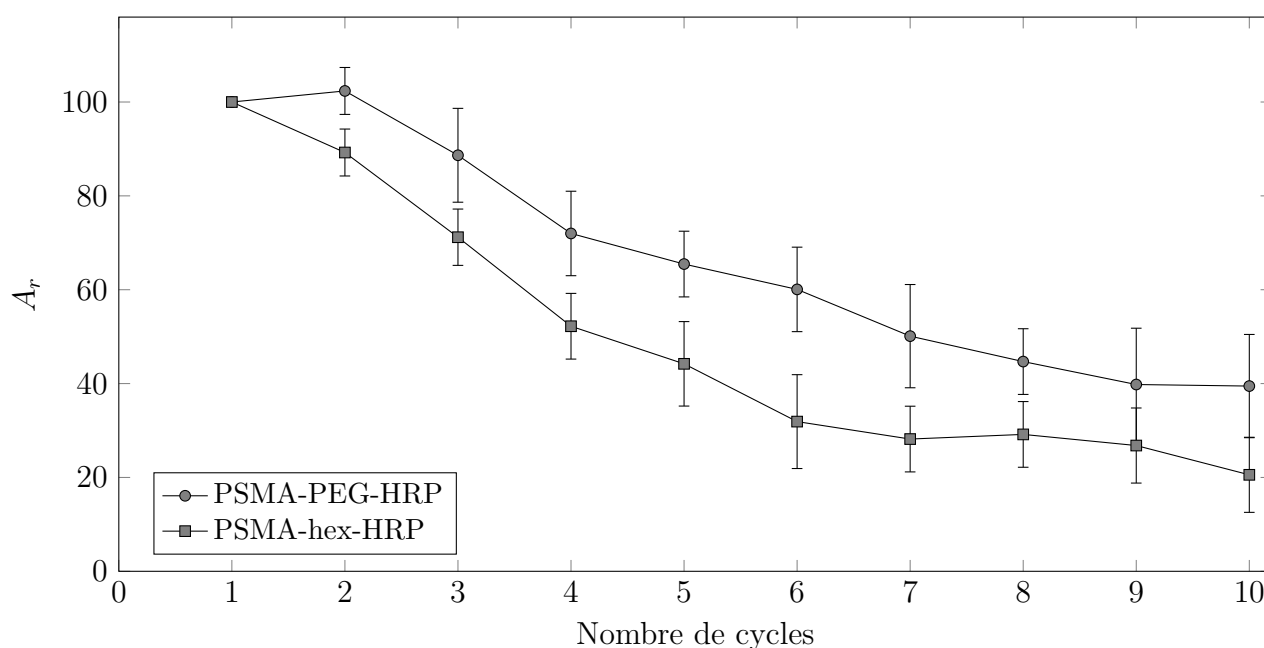


Figure 11.23 – Comparaison de l'activité résiduelle des fibres PSMA-PEG-HRP et PSMA-hex-HRP après un nombre déterminé de cycle répétés de catalyse. L'activité du PEG reste bien plus importante que celle de la fibre hexyl au cours du temps.

surface étant les points novateurs du système. Les bains contiennent soit des molécules de PEGDA ou d'hexDA qui peuvent se coupler spontanément sur les fibres encore en formation. Ces fibres ainsi modifiées peuvent par la suite être utilisées pour une immobilisation facile et efficace de l'enzyme HRP. Les groupes espaceurs, et particulièrement le PEG, induisent une plus haute activité de l'enzyme en comparaison à celle des fibres de PSMA non modifiées. La stabilité est aussi améliorée en comparaison à celle de l'enzyme libre en solution. Tout cela montre bien l'impact des propriétés de surface sur l'activité des enzymes immobilisées et fournit une nouvelle, directe et pertinente approche pour créer et modifier de manière simultanée des fibres. Il est possible d'imaginer ce mode de fabrication appliqué à d'autres polymères intéressants comme ceux contenant des esters de N-succinimidyle pour l'immobilisation d'autres protéines, dans d'autres contextes biologiques.

Description des processus de fabrication et d'évaluation des différents matériaux fibreux fonctionnalisés

12.1 Dispositif expérimental

Un dispositif similaire à celui utilisé pour la cloche électrostatique est utilisé ici. La différence majeure étant que le fluide injecté dans le tube métallique est différent de celui déjà présent dans le bain. Nous avons donc 3 fluides : le milieu ambiant, le fluide injecté et le fluide servant de bain accueillant le fluide étiré par le champ électrique. Les gammes de champs électriques et distances inter-électrodes utilisés sont tels que l'on puisse obtenir un jet continu ($E \sim 5 \text{ kV.cm}^{-1}$).

12.2 Matériel utilisé

Les composés suivants ont été achetés chez Sigma : poly(styrène-alt-maleic anhydride) (PSMA, $M_n = 350000 \text{ g.mol}^{-1}$, figure 12.1), bis(aminopropyl) poly(éthylène glycol) (PEGDA, $M_n = 1500 \text{ g.mol}^{-1}$), hexaméthylène diamine (hexDA), peroxydase de raifort (HRP, 44 kDa, pI = 7.2), N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide hydrochloride (EDC), N-hydroxysuccinimide (NHS), sel d'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique) diammonium (ABTS) et peroxyde d'hydrogène (30% dans l'eau). Tous les solvants sont de qualité analytique et utilisés tels que reçus. Le tampon phosphate salin (PBS) pH 7.4 a été acheté chez Fisher Scientific.

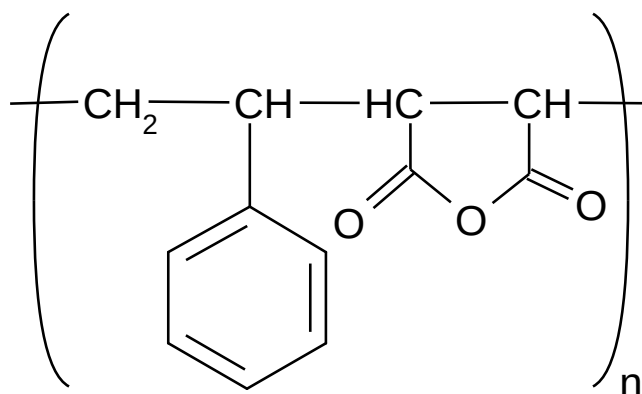


Figure 12.1 – Structure du poly(styrene-alt-maleic anhydride)

12.3 Préparation des solutions

Afin de réaliser de l'électrofilage dans un bain liquide, il faut réaliser les différentes solutions à utiliser. La première solution est la solution qui sera électrofilée. Il s'agit de PSMA dissout dans une solution de DMF:acétone 1:2 (15% wt). Les bains dans lesquels la fibre est récupérée sont tous deux composés d'un tampon PBS à un pH de 7.4 et de PEGDA à une concentration de 1 mg.mL^{-1} ou d'hexDA à 0.077 mg.mL^{-1} . Ces deux solutions ont une concentration molaire identique de $0.67 \mu\text{mol.mL}^{-1}$. D'autres concentrations en PEG de 0 à 0.5 mg.mL^{-1} sont également testées.

12.4 Électrofilage et fonctionnalisation en une seule étape

La solution de PSMA est placée dans une seringue SGE Analytical Science de 1 mL. Cette dernière est placée dans un pousse seringue Harvard Apparatus PHD 4400 programmable. Un capillaire métallique de diamètre interne 0.18 mm et de diamètre externe 0.36 mm de chez Harvard Apparatus est utilisé en sortie de la seringue pour faire passer la solution dans un tube en TygonTM de diamètre intérieur de 0.25 mm. Le diamètre interne du tube est légèrement inférieur à celui du capillaire métallique. Cela permet d'avoir une connexion performante et d'éviter les fuites lorsqu'une pression importante est appliquée. Un tube métallique provenant de la découpe de l'embout d'un capillaire est utilisé en sortie du tube en TygonTM. Ce dernier sert aussi d'électrode. La contre électrode étant un morceau de platine placé dans un bécher de 50 mL avec une des deux solutions (PEGDA ou hexDA). Ce bain liquide servant de collecteur liquide. Le champ électrique est produit grâce au générateur Technix SR 30-P-600. Le capillaire est placé à 8.5 mm de l'interface. Un débit de 0.06 mL.min^{-1} est imposé par le pousse seringue et une tension de 3.2 kV appliquée par le générateur haute tension.

Les fibres sont ensuite maintenues dans le bain pendant 1 heure durant laquelle la fonctionnalisation se produit. Par la suite, les fibres sont lavées à l'eau bidistillée (5 fois pendant 10 minutes) puis séchées sous vide jusqu'à une stabilisation de la masse de fibre.

12.5 Couplage de la HRP sur les fibres

Afin de coupler la protéine HRP sur les fibres précédemment produites (PSMA-PEG-NH₂ ou PSMA-hex-NH₂), nous incubons 10 mg de ces dernières dans une solution de HRP à 0.5 mg.mL⁻¹ dans un tampon PBS à pH 7.4 (préparée sur le moment) dans un tube eppendorf de 2 mL. On ajoute ensuite 10 µL de NHS en solution aqueuse (31 mg.mL⁻¹) et 10 µL de EDC en solution aqueuse (50 mg.mL⁻¹). Les solutions incubent pendant 4 heures en étant légèrement agitées. Des échantillons témoins, sans EDC/NHS ni HRP sont aussi préparés. Des fibres de PSMA pur préalablement préparées sur collecteur plan sont aussi utilisées. 10 mg de ces fibres sont ensuite incubées, après séchage, dans 1 mL de solution de HRP à 0.5 mg.mL⁻¹ dans un tampon PBS à pH 7.4 (préparée sur le moment) pendant 4 heures.

Toutes les fibres sont ensuite lavées à l'eau distillée (5 fois pendant 10 minutes) puis séchées sous vide jusqu'à atteindre un poids constant.

12.6 Mesure de la quantité de HRP couplée et de la qualité du couplage

Pour mesurer la quantité de HRP couplée, nous faisons un dosage à l'acide bicinchoninique (test BCA) (kit Pierce). Pour cela, nous pesons de manière précise 3 mg de fibre avec une microbalance Sartorius. Ces dernières sont dissoutes dans 30 µL de DMF et 70 µL d'eau y sont ensuite ajoutés. 2 mL de réactif BCA est alors ajouté. Après une incubation de 30 minutes à 37 °C, l'absorbance de la solution est mesurée à 562 nm sur un spectrophotomètre UV-visible Cary 50 de chez Varian. Les absorbances sont ensuite corrigées par l'absorbance résiduelle provenant de la fibre contrôle correspondante préparée sans HRP. La quantité de HRP a été déterminée à partir d'une courbe de calibration établie avec des solutions de HRP aux concentrations connues et préparées dans les mêmes conditions. Une étude de désorption de la HRP dans du Laurylsulfate de sodium (SDS) (5% en eau) est aussi conduite. Les fibres préparées sans EDC/NHS sont utilisées comme contrôle. Le protocole est simple, incuber une quantité connue de fibres avec 200 µL de solution de SDS pendant une heure. Après centrifugation, la HRP présente dans le surnageant est quantifiée avec le test BCA.

12.7 Mesure de l'activité et de la stabilité enzymatique

Afin de mesurer l'activité enzymatique de la HRP couplée sur les fibres ainsi préparées, nous utilisons l'ABTS comme substrat à 25 °C. En se basant sur la quantité de HRP déterminée grâce à la méthode décrite dans la partie 12.6, nous pesons, avec une microbalance Sartorius, une quantité de fibre nécessaire pour avoir une quantité de HRP proche de 6.5 µg dans chaque échantillon. Les échantillons pèsent ainsi entre 0.5 et 0.9 mg. Deux solutions de HRP libre sont aussi préparées (à 65 et 6.5 µg.mL⁻¹) dans du PBS. La HRP est mise en solution au moment de la mesure pour éviter toute dégradation. En prélevant 100 µL de la solution, nous avons donc 6.5 µg et 0.65 µg de HRP disponible. La solution contenant 10 fois moins

de HRP que les échantillons de fibres est nécessaire car la solution à $65 \mu\text{g.L}^{-1}$ atteint le seuil de mesure du spectrophotomètre bien trop rapidement.

Ces fibres, ou solutions, sont ensuite placées dans des cuves UV standard en polystyrène. Y sont ajouté 2 mL d'une solution constituée d'ABTS à 1.7 mmol.L^{-1} et de H_2O_2 à 0.83 mmol.L^{-1} dans un tampon PBS à pH 7.4. Le changement d'absorbance de la solution a été mesuré chaque 15 s, après un mélange rapide de la solution, par un spectrophotomètre UV-visible Cary 50 de chez Varian. La longueur d'onde de mesure est 420 nm.

Pour mesurer la stabilité des protéines, nous préparons au même moment toutes les solutions nécessaires pour l'étude. Différentes quantités de fibres (entre 0.5 et 0.9 mg) sont placées dans des cuves UV en polystyrène standard. 1 mL de PBS à pH 7.4 y est ajouté. Il est fait de même avec une solution de HRP libre (à une concentration de $6.5 \mu\text{g.mL}^{-1}$). Ces cuves sont bouchées et conservées à une température de 4°C . À des temps prédéterminés, un échantillon est sorti, et 2 mL de la solution d'ABTS/ H_2O_2 décrite précédemment est ajouté. La mesure de l'activité se fait de la même manière que précédemment. Nous prélevons $100 \mu\text{L}$ de la solution de HRP libre et y ajoutons $900 \mu\text{L}$ (dilution au dixième) avant d'insérer la solution d'ABTS/ H_2O_2 .

Afin de mesurer la capacité du matériau à être réutilisé, nous plaçons les fibres dans des cuves UV vides puis nous ajoutons une première fois 2 mL de la solution d'ABTS/ H_2O_2 et mesurons la cinétique comme décrit dans la partie 12.6. La solution est ensuite retirée, et les fibres rincées avec du PBS. Nous ajoutons alors 2 mL d'une nouvelle solution d'ABTS/ H_2O_2 et la cinétique est encore mesurée. Ce processus est répété 10 fois.

12.8 Outils de visualisation et caractérisation des fibres

Plusieurs types de microscopies ont été utilisés afin de visualiser les fibres ainsi fabriquées. Une visualisation optique a été effectuée ainsi qu'une visualisation via microscopie électronique à balayage (SEM) sur un X130 ESEM FEI couplé avec le module EDAX Apollo 10. Des mesures de réflectance totale atténuée (ATR) sur de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées sur un appareil ATR équipé d'un module mono-réflexion diamant Spectrum Two de Perkin Elmer. Une caractérisation des fibres est aussi effectuée par spectroscopie RMN du proton sur un spectromètre RMN de chez Bruker, à 400 Mhz, dans du DMSO- d_6 .

Afin de connaître la quantité molaire d'amines disponibles sur la surface des fibres nous avons effectué un dosage à la fluorescamine [177]. En premier lieu, les fibres sont dissoutes dans un mélange de DMSO:PBS aux proportions 2:1 en volume à une concentration de 2 mg.mL^{-1} . $90 \mu\text{L}$ de cette solution est ensuite placée dans une microplaque de 96 puits et $30 \mu\text{L}$ d'une solution de fluorescamine (0.4 mg.mL^{-1} dans du DMSO) y sont ajoutés. La réaction se poursuit ensuite durant 20 minutes dans le noir à température ambiante. L'intensité de fluorescence émise a ensuite été mesurée à 477 nm pour une longueur d'excitation de 416 nm (TECAN apparatus). Les fibres de PSMA ont été utilisées comme contrôle, afin de vérifier que seule une fluorescence négligeable est émise par celles-ci. Des courbes de calibration de l'intensité de la fluorescence (à 477 nm) en fonction de la concentration en amine faites

avec le PEGDA ou hexDA ont permis de déterminer la quantité molaire d'amines par mg de fibre.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Tout au long de ce manuscrit, nous avons étudié deux aspects distincts en lien direct avec la transition d'un goutte à goutte vers un jet. Dans les deux parties de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de phénomènes ou techniques de fabrication novatrices.

Le premier cas que nous avons étudié a été la mise en lumière et l'étude d'un phénomène non encore étudié dans la littérature, la transition vers une connexion fluide en forme de cloche. Une étude de stabilité linéaire a servi de socle théorique à notre étude. La gestion des expériences via LabVIEW, l'utilisation d'une caméra rapide, la précision du matériel utilisé et la rigueur expérimentale nous ont permis de travailler de manière précise et d'obtenir des résultats validant le modèle théorique développé. La dynamique de l'interface à l'origine de l'instabilité a, là aussi, pu être observée et étudiée avec précision grâce au dispositif utilisé. Nous avons aussi démontré la validité de ce phénomène dans le cas où la tension de surface n'existe pas en formant des cloches granulaires. Quelques différences entre le comportement théorique, basé sur un système parfait, et les résultats pratiques ont confirmé nos attentes. Nous avons ainsi montré que la pureté du fluide et la quantité de fluide initialement présente entre les deux interfaces jouent un rôle majeur dans le résultat obtenu par cette instabilité. Des jets peuvent aussi être formés pour des tensions et hauteurs identiques à celles de la formation de la cloche fluide. Durant toute cette étude, de nombreux phénomènes, esthétiques et scientifiquement intéressants ont été exposés, notamment la cloche volante et ses variations.

Toute cette étude a donc permis d'enrichir la zoologie des phénomènes dynamiques et statiques pouvant survenir dans une configuration déjà pourtant largement étudiée : la configuration pointe plan avec ou sans débit.

La seconde étude que nous avons menée a permis la fabrication de matériaux fibreux pouvant être utilisés comme catalyseurs de réactions chimiques. Cette méthode développée permet de modifier chimiquement le matériau en même temps que ce dernier est produit. Cette manière de concevoir le matériau modifié en une seule étape pourrait être utilisée pour d'autres applications (échafaudages pour culture de cellules, biocapteurs, etc) qui passent par un procédé long et laborieux en plusieurs étapes pour obtenir un résultat similaire au notre. Notre stratégie s'est appuyée sur de l'électrofilage de PS dans un bain liquide. Cette technique est connue

sous le nom de "wet electrospinning". Lorsque le bain liquide contient un autre polymère, cela permet aux deux polymères de se lier durant la formation du matériau fibreux. Des enzymes (HRP) ont ensuite été fixées de manière covalente à l'intérieur de cette structure afin qu'elles maintiennent une bonne activité enzymatique et puissent être facilement changées de bain et réutilisées.

Par notre stratégie, nous avons pu déterminer la quantité et la qualité des couplages du polymère hydrophile sur les fibres ainsi que l'activité des enzymes couplées dans le matériau, en utilisant différentes méthodes d'analyse (SEM, RMN ^1H , IR, EDX, Spectrophotométrie). Nous avons ainsi pu démontrer que les fibres modifiées avec du PEG (en comparaison avec celles modifiées à l'hexaméthylène et aux fibres non modifiées) étaient celles préservant au mieux l'activité de l'enzyme que ce soit dans la durée ou suite à différentes utilisations.

Ce travail montre à quel point un phénomène purement physique (déstabilisation d'une interface par champ électrique) peut être utilisé dans des domaines variées (chimie, biologie) et fait ressortir l'importance de l'interdisciplinarité et de la collaboration entre chercheurs de tous domaines.

Perspectives

Les deux études que nous avons menées ont permis de mettre en lumière des phénomènes et des techniques jusqu'alors peu ou pas du tout connues. Il serait donc intéressant d'approfondir les sujets développés tout au long de cette thèse.

Afin de vérifier que la tension de surface n'a qu'un impact léger sur la formation et le développement de la cloche, il serait possible d'utiliser différents tensioactifs pour un couple de fluide modèle (huile/glycérol par exemple) et de faire ressortir l'impact de ce paramètre. La modification des propriétés du fluide (notamment la conductivité) sera cependant un problème de taille à surmonter. L'utilisation d'une gamme plus importante de milieux granulaires (différents matériaux et diamètres de grains) permettrait de mieux comprendre cet autre aspect de la cloche électrostatique.

Des simulations numériques précises de la cloche permettraient de faire varier les paramètres des fluides/granulaires dans des gammes peu accessibles avec les fluides standards afin d'obtenir des résultats pour une gamme bien plus étendue de paramètres. La simulation permettrait aussi de s'affranchir d'autres paramètres difficilement contrôlables et qui perturbent le système (comme l'électrolyse, la poussière et l'humidité de l'air).

Aussi, la cloche volante et ses nombreuses variations, pour la plupart dues au vent ionique, mériteraient une étude complète. Il serait intéressant de pouvoir s'affranchir du vent ionique dans certains cas afin de se rendre compte de son impact réel sur le développement et la stabilité des différents phénomènes. En cherchant de manière plus approfondie, il devrait être possible de trouver d'autres fluides pouvant être utilisés. Cela permettrait d'améliorer les connaissances empiriques que nous avons obtenus ici. Et, en contrôlant plus précisément les conditions initiales (quantité de fluide en bout du capillaire, température), il serait intéressant de pouvoir vérifier la reproductibilité des différents phénomènes obtenus.

Pour ce qui est des matériaux fibreux, maintenant que le procédé a été développé et validé pour un matériau en particulier (polystyrène), il est possible de faire varier le polymère utilisé dans le procédé d'électrofilage par voie humide. Ce changement permettrait au matériau ainsi formé d'être utilisé pour différents types d'applications en fonction de la nécessité.

Un autre paramètre important et qui pourrait être modifié est la protéine utilisée. Nous avons, en effet, montré qu'avec comme protéine modèle, la HRP, la stabilité tant sur le plan temporelle qu'au niveau des répétitions est bonne mais il serait intéressant de pouvoir vérifier que cela est le cas pour une gamme plus étendue de protéines.

Aussi, notre matériaux fibreux n'a été testé, pour le moment, qu'à des applications de biocatalyse. Bien d'autres applications comme support pour l'ingénierie tissulaire ou pour la culture cellulaire existent pour ce type de matériaux et nous pourrions utiliser le procédé "one step" mis au point afin d'accélérer, faciliter et rendre moins coûteuse la production de ces matériaux pour de nombreuses applications.

Mesure de la permittivité des fluides (et granulaires) via un RLC mètre et un kit "test fixture" pour liquides

Afin de travailler avec des valeurs précises pour les permittivités des fluides utilisés, nous avons effectué des mesures pour chacun d'eux avec du matériel de précision. Un RLC mètre E4980AL de chez Keysight a été utilisé afin de mesurer la constante diélectrique des fluides utilisés lors de nos expériences. Afin de mesurer ce paramètre sur des fluides, un kit "test fixture" pour liquides 16452A de chez Keysight est connecté au LCR mètre. Un schéma de celui-ci est visible sur la figure A.1. Un autre dans lequel le kit est séparé en deux parties pour visualiser sa partie interne est disponible sur la figure A.2. La fréquence utilisée lors des mesures est de 1 Mhz. La première action à effectuer est de vérifier le fonctionnement du RLC mètre en effectuant un court circuit entre les deux plaques métalliques du kit et en vérifiant que les valeurs d'inductance et de résistance sont dans la bonne gamme de paramètres ($L_S < 20$ nH et $R_S < 0.5 \Omega$). Afin de faire ceci, il suffit d'ajouter la pièce métallique (pièce (2) de la figure A.1) à l'intérieur de l'enceinte lors du montage. Après avoir vérifié le bon fonctionnement du kit, il est nécessaire de faire un calibrage en gardant le montage court circuité.

La pièce métallique est ensuite retirée afin de faire la mesure du fluide désirée. Il est nécessaire de bien nettoyer le kit puis de le monter comme décrit sur la figure A.2. Afin de contrôler le bon montage du système, il faut contrôler que la valeur de la capacité du système rempli seulement par de l'air soit correct. Soit, avec l'épaisseur de plaque utilisé (1.3 mm) et la fréquence appliquée (1 MHz), une capacité de l'ordre de $C_0 = 34.9 \text{ pF} \pm 25 \%$. Cette valeur doit être conservée car elle servira au calcul de la permittivité du fluide inséré dans le Kit. Il convient ensuite d'injecter le fluide via l'embouchure appropriée (Tube métallique situé sur la gauche de la pièce (1) de la figure A.1) dans l'enceinte jusqu'à ce qu'elle soit pleine. On mesure ensuite la capacité et la résistance du système via le RLC mètre, C_p et R_p respectivement. Il suffit ensuite d'ôter le bouchon afin de drainer le liquide et de pouvoir recommencer le processus.

Les valeurs que nous avons ainsi mesuré vont nous permettre de déduire la valeur de la

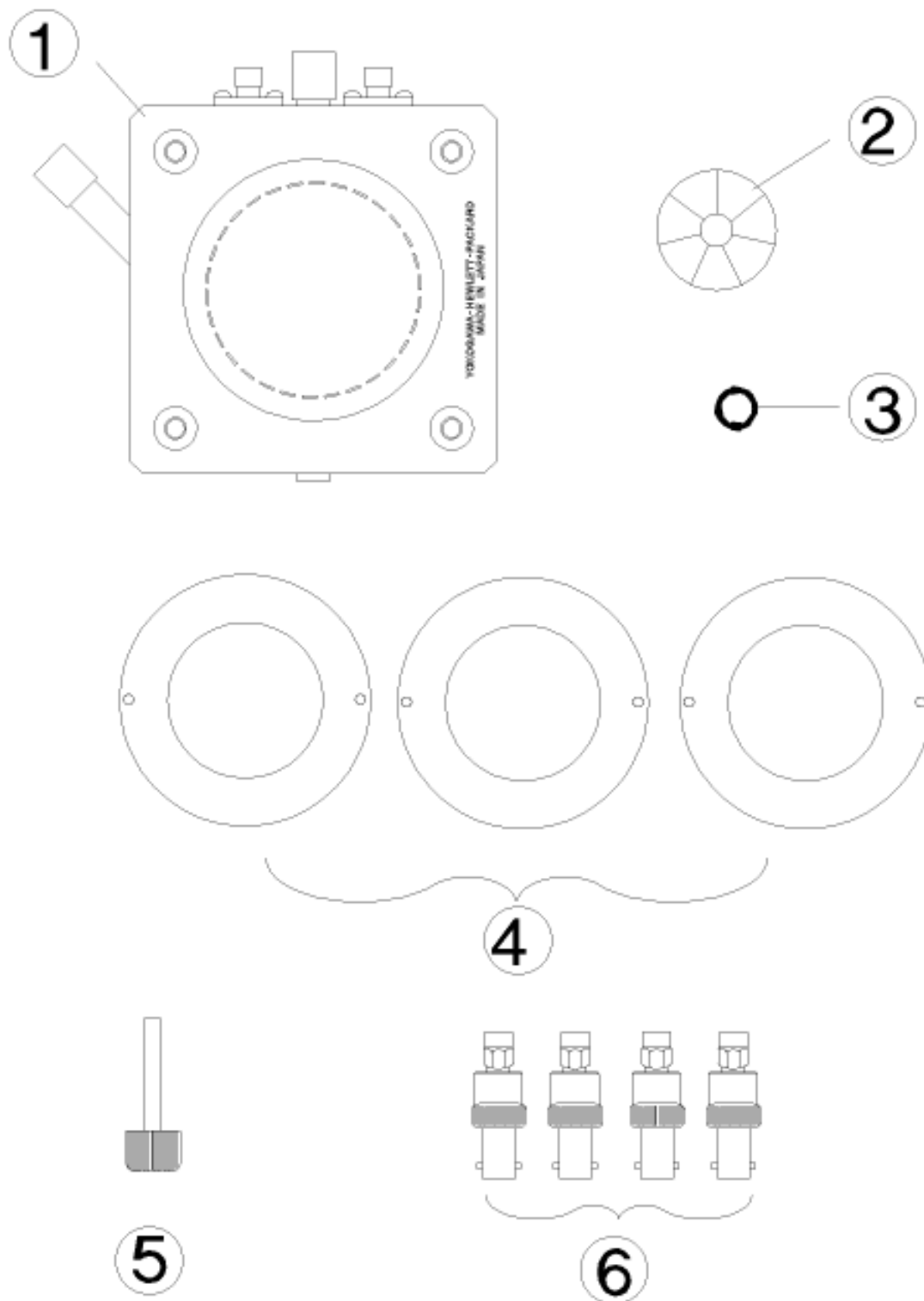


Figure A.1 – Description du kit "test fixture" pour liquide. Image extraite du manuel fourni par Keysight. Les différents composants sont une enceinte hermétique pouvant contenir du liquide (1), une pièce métallique permettant de créer un court circuit (2), un joint torique pour l'étanchéité en sortie (3), des plaques d'épaisseur différentes contrôlant la distance inter-électrodes (4), un bouchon (5) et des adaptateurs SMA-BNC pour y relier le RLC mètre (6)

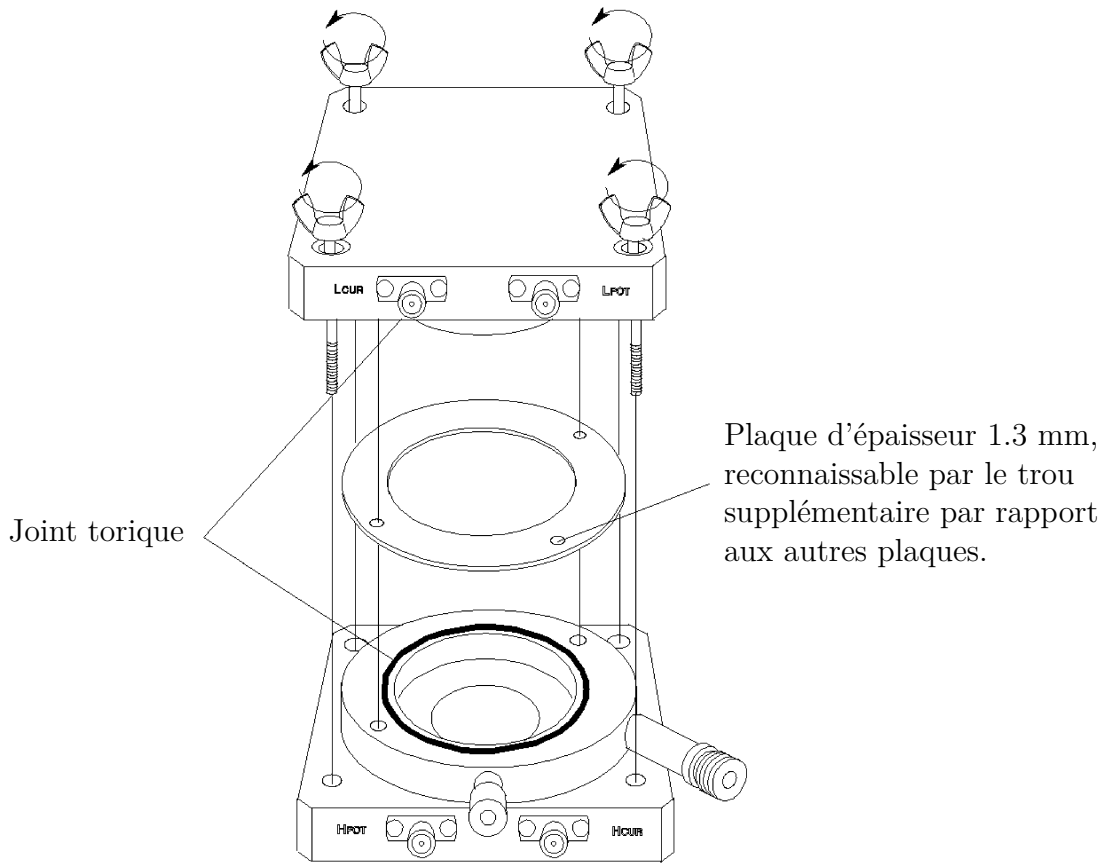


Figure A.2 – Description de l'intérieur du Kit "test fixture" pour liquides. Le joint torique permet de conserver une parfaite étanchéité lors de la mesure et la plaque sert à contrôler précisément la distance entre les électrodes.

permittivité diélectrique pour un système condensateur plan parfait, ϵ_p , de notre fluide. Cette dernière a une valeur complexe et s'écrit $\epsilon_p = \epsilon_p - j\epsilon'_p$. ϵ_p étant la constante diélectrique et ϵ'_p la perte diélectrique. Et ces dernière sont calculées par les relations $\epsilon_p = \frac{C_p}{C_0}$ et $\epsilon'_p = \frac{1}{\omega R_p C_0}$.

Cependant, les valeurs que nous mesurons ne sont pas celles d'un condensateur parfait. En effet, il existe des effets de bord que nous devons prendre en compte pour une mesure plus précise. Il nous faut donc calculer un coefficient de correction, α , lié à la valeur de la constante diélectrique via la relation

$$\alpha = \frac{100|\epsilon_p|}{97.0442|\epsilon_p| + 2.9558} \quad (\text{A.1})$$

La valeur corrigée de la constante diélectrique (ϵ), prenant en compte les effets de bords est ainsi calculée par $\epsilon = \alpha\epsilon_p$.

Mesure de la tension de surface ou interfaciale via la mesure de la goutte pendante

Afin de mesurer la tension de surface (liquide/air) ou interfaciale (liquide/liquide), de nombreuses méthodes existent. En voici quelques unes.

Mesure via la pesée d'une goutte Il suffit de laisser s'écouler un nombre grand de gouttes (de l'ordre d'une centaine) puis peser la masse de liquide obtenue afin de déterminer le poids d'une goutte en appliquant la loi de Tate [178] :

$$m = \frac{2\pi r \sigma}{g} \quad (\text{B.1})$$

Avec m la masse de la goutte, r le rayon du capillaire, σ la tension de surface et g l'accélération de la pesanteur.

Mesure via la loi de Jurin En plaçant un tube dans récipient rempli de fluide, on observe une remontée (ou une descente) du niveau du fluide dans le tube. Il est ensuite possible d'en déduire la valeur de la tension de surface en s'appuyant sur la loi du Jurin :

$$h = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r \rho g} \quad (\text{B.2})$$

Avec h la hauteur de la remontée (pouvant être négative) et ρ la densité du fluide.

Mesure via la méthode de la goutte pendante Bien d'autres méthodes existent mais nous allons nous focaliser sur la plus précise de toute, la méthode de la goutte pendante [179, 180]. Le principe de base est simple. Il suffit de laisser pendre une goutte en sortie d'un capillaire. Cette goutte, dont on peut mesurer toutes les longueurs nécessaires, prend alors une forme particulière. De ces données, il est possible d'en déduire la longueur capillaire. Si les densités des fluides utilisées sont connus, il est alors simple d'en déduire la tension de surface ou interfaciale.

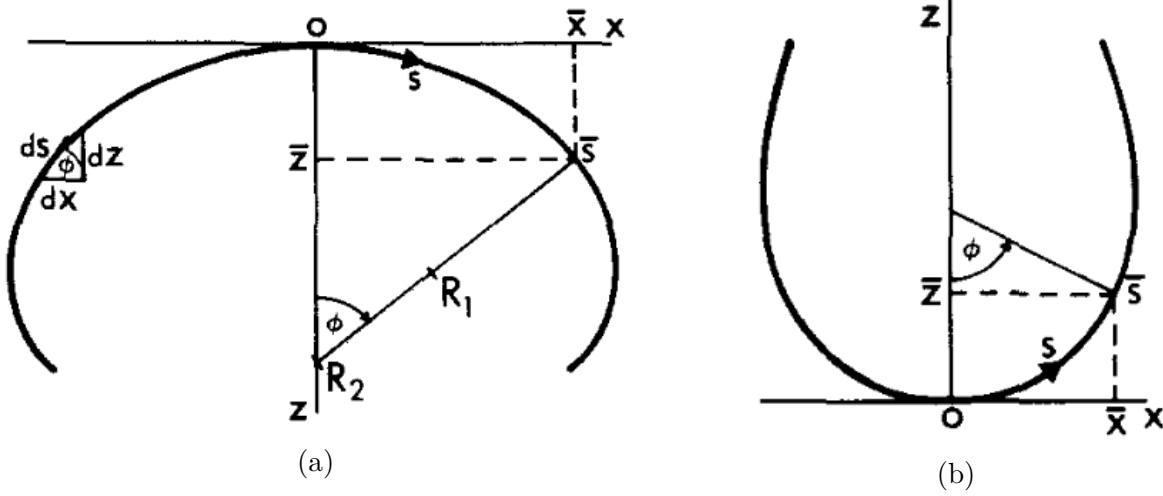


Figure B.1 – Description schématique de la goutte sessile (a) et de la goutte pendante (b). Extrait de l'article de Rotenberg et al. [181]

Tout d'abord, nous savons d'après la loi de Laplace que :

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \quad (\text{B.3})$$

Avec R_1 et R_2 les rayons de courbure primaire à la surface de la goutte. Et ΔP la variation de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte. Or, à l'intérieur d'un même fluide, nous avons :

$$\Delta P = \Delta P_0 + \Delta \rho g z \quad (\text{B.4})$$

Avec ΔP_0 la différence de pression à un endroit déterminé comme étant la référence. En se plaçant dans le système de coordonnées défini sur la figure B.1, on a $\Delta P_0 = 0$ et par simple considérations géométriques, on sait que $R_2 = x / \sin(\phi)$ et R_1 est, par définition la variation d'abscisse curviligne par variation d'angle, soit $\frac{1}{R_1} = \frac{d\phi}{ds}$ [181]. On en arrive donc à l'équation :

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2}{R_0} + \frac{\Delta \rho g}{\sigma} z - \frac{\sin(\phi)}{x} \quad (\text{B.5})$$

Avec R_0 le rayon de courbure à l'origine. En ce point, $R_1 = R_2 = R_0$. On a aussi $\frac{dx}{ds} = \cos(\phi)$ et $\frac{dz}{ds} = \sin(\phi)$. Afin d'enlever un paramètre de ce système pour rendre la résolution plus simple, nous pouvons adimensionner toutes les longueurs par R_0 , ce qui nous laisse avec les trois équations suivantes [182] :

$$\frac{d\phi}{ds} = 2 + \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\sigma} z - \frac{\sin(\phi)}{x}, \quad \frac{dx}{ds} = \cos(\phi), \quad \text{et} \quad \frac{dz}{ds} = \sin(\phi) \quad (\text{B.6})$$

Pour différentes valeurs de $\beta = \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\sigma}$, il est possible de résoudre ce système d'équation, ce qui nous donnera tous les profils de goutte possible. En faisant cela et en comparant les profils avec le profil obtenu expérimentalement, il est ainsi possible de remonter jusqu'à la tension de interfaciale.

Bibliographie

- [1] G. Taylor, “Electrically driven jets,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 313, no. 1515, pp. 453–475, 1969.
- [2] G. Taylor, “Disintegration of water drops in an electric field,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 280, no. 1382, pp. 383–397, 1964.
- [3] E. Schäffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and U. Steiner, “Electrohydrodynamic instabilities in polymer films,” *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 53, pp. 518–524, Feb. 2001.
- [4] J.-U. Park, M. Hardy, S. J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. k. Mukhopadhyay, C. Y. Lee, M. S. Strano, A. G. Alleyne, J. G. Georgiadis, P. M. Ferreira, and J. A. Rogers, “High-resolution electrohydrodynamic jet printing,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 782–789, Oct. 2007.
- [5] C. L. Burcham and D. A. Saville, “The electrohydrodynamic stability of a liquid bridge : microgravity experiments on a bridge suspended in a dielectric gas,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 405, pp. 37–56, 2000.
- [6] S. Sankaran and D. A. Saville, “Experiments on the stability of a liquid bridge in an axial electric field,” *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, vol. 5, no. 4, pp. 1081–1083, 1993.
- [7] C. L. Burcham and D. A. Saville, “Electrohydrodynamic stability : Taylor–Melcher theory for a liquid bridge suspended in a dielectric gas,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 452, pp. 163–187, 2002.
- [8] A. Ramos, H. Gonzalez, and A. Castellanos, “Experiments on dielectric liquid bridges subjected to axial electric fields,” *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 6, no. 9, pp. 3206–3208, 1994.
- [9] A. Ramos, H. Gonzalez, and A. Castellanos, “Bifurcation diagrams of axisymmetric liquid bridges subjected to axial electric fields,” *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 6, no. 11, pp. 3580–3590, 1994.
- [10] W. Armstrong, “Electrical phenomena the newcastle literary and philosophical society,” *The Electrical Engineer*, vol. 10, p. 153, 1893.
- [11] E. C. Fuchs, J. Woisetschlager, K. Gatterer, E. Maier, R. Pecnik, G. Holler, and H. Eiskölbl, “The floating water bridge,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, no. 19, p. 6112, 2007.

- [12] E. C. Fuchs, "Can a century old experiment reveal hidden properties of water?," *Water*, vol. 2, no. 3, pp. 381–410, 2010.
- [13] E. C. Fuchs, K. Gatterer, G. Holler, and J. Woisetschlager, "Dynamics of the floating water bridge," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, p. 185502, Sept. 2008.
- [14] A. G. Marin and D. Lohse, "Building water bridges in air : Electrohydrodynamics of the floating water bridge," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 22, no. 12, p. 122104, 2010.
- [15] E. C. Fuchs, L. L. Agostinho, A. Wexler, R. M. Wagterveld, J. Tuinstra, and J. Woisetschlager, "The behaviour of a floating water bridge under reduced gravity conditions," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 44, no. 2, p. 025501, 2010.
- [16] L. Tonks, "A theory of liquid surface rupture by a uniform electric field," *Physical Review*, vol. 48, no. 6, p. 562, 1935.
- [17] P. Bruggeman, L. Graham, J. Degroote, J. Vierendeels, and C. Leys, "Water surface deformation in strong electrical fields and its influence on electrical breakdown in a metal pin–water electrode system," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 40, no. 16, p. 4779, 2007.
- [18] H. Kawamoto and S. Umezu, "Electrohydrodynamic deformation of water surface in a metal pin to water plate corona discharge system," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 38, no. 6, p. 887, 2005.
- [19] J.-C. Baret and F. Mugele, "Electrical discharge in capillary breakup : controlling the charge of a droplet," *Physical review letters*, vol. 96, no. 1, p. 016106, 2006.
- [20] F. Mugele and J.-C. Baret, "Electrowetting : from basics to applications," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, no. 28, p. R705, 2005.
- [21] G. I. Taylor and A. D. McEwan, "The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric field," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 22, pp. 1–15, May 1965.
- [22] L. Oddershede and S. R. Nagel, "Singularity during the Onset of an Electrohydrodynamic Spout," *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 1234–1237, Aug. 2000.
- [23] I. Hayati, A. I. Bailey, and T. F. Tadros, "Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids : I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 117, no. 1, pp. 205–221, 1987.
- [24] I. Hayati, A. Bailey, and T. F. Tadros, "Investigations into the mechanism of electrohydrodynamic spraying of liquids : II. Mechanism of stable jet formation and electrical forces acting on a liquid cone," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 117, no. 1, pp. 222–230, 1987.
- [25] L. R. F.R.S, "XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity," *Philosophical Magazine Series 5*, vol. 14, pp. 184–186, Sept. 1882.
- [26] F. Aliotta, P. Calandra, M. Pochylski, R. C. Ponterio, G. Salvato, and C. Vasi, "Is electrospray emission really due to columbic forces?," *AIP Advances*, vol. 4, p. 097105, Sept. 2014.
- [27] H. Zhang, S. Jayasinghe, and M. Edirisinghe, "Electrically forced microthreading of highly viscous dielectric liquids," *Journal of electrostatics*, vol. 64, no. 6, pp. 355–360, 2006.

-
- [28] A. Speranza and M. Ghadiri, "Effect of electrostatic field on dripping of highly conductive and viscous liquids," *Powder technology*, vol. 135, pp. 361–366, 2003.
- [29] I. Marginean, P. Nemes, and A. Vertes, "Order-chaos-order transitions in electrosprays : The electrified dripping faucet," *Physical review letters*, vol. 97, no. 6, p. 064502, 2006.
- [30] P. Bruggeman, P. Guns, J. Degroote, J. Vierendeels, and C. Leys, "Influence of the water surface on the glow-to-spark transition in a metal-pin-to-water electrode system," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 17, no. 4, p. 045014, 2008.
- [31] A. Onuki, "Interface instability induced by an electric field in fluids," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 217, pp. 38–52, July 1995.
- [32] Z. Lin, T. Kerle, T. P. Russell, E. Schäffer, and U. Steiner, "Structure Formation at the Interface of Liquid/Liquid Bilayer in Electric Field," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 3971–3976, May 2002.
- [33] Y. Tsori, "Colloquium : Phase transitions in polymers and liquids in electric fields," *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 1471–1494, Oct. 2009.
- [34] M. Góngora-Nieto, P. Pedrow, B. Swanson, and G. Barbosa-Cánovas, "Impact of air bubbles in a dielectric liquid when subjected to high field strengths," *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol. 4, no. 1, pp. 57–67, 2003.
- [35] E. Kuffel, "Influence of humidity on the breakdown voltage of sphere-gaps and uniform-field gaps," *Proceedings of the IEE - Part A : Power Engineering*, vol. 108, pp. 295–301, Aug. 1961.
- [36] R. Sridhar, R. Lakshminarayanan, K. Madhaiyan, V. A. Barathi, K. H. C. Lim, and S. Ramakrishna, "Electrosprayed nanoparticles and electrospun nanofibers based on natural materials : applications in tissue regeneration, drug delivery and pharmaceuticals," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, pp. 790–814, Jan. 2015.
- [37] M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode," *Journal of Electrostatics*, vol. 22, pp. 135–159, July 1989.
- [38] A. Ieta, Z. Schrecengost, M. Chirita, and J. Mills, "Corona wind visualization in an asymmetric capacitor using liquid nitrogen," *Proceedings of the Society of America (ESA), Cambridge, Ontario, Canada*, 2012.
- [39] R. A. Millikan, "XXII. A new modification of the cloud method of determining the elementary electrical charge and the most probable value of that charge," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 19, no. 110, pp. 209–228, 1910.
- [40] R. A. Millikan, "The Isolation of an Ion, a Precision Measurement of its Charge, and the Correction of Stokes's Law," *Physical Review (Series I)*, vol. 32, no. 4, p. 349, 1911.
- [41] R. A. Millikan, "On the elementary electrical charge and the Avogadro constant," *Physical Review*, vol. 2, no. 2, p. 109, 1913.
- [42] R. A. Millikan, "I. A new determination of e , N , and related constants," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 34, no. 199, pp. 1–30, 1917.
- [43] R. A. Millikan, *The electron*. The University Of Chicago Press ; Chicago, 1917.

- [44] R. A. Millikan, "The general law of fall of a small spherical body through a gas, and its bearing upon the nature of molecular reflection from surfaces," *Physical Review*, vol. 22, no. 1, p. 1, 1923.
- [45] R. A. Millikan, "Coefficients of slip in gases and the law of reflection of molecules from the surfaces of solids and liquids," *Physical review*, vol. 21, no. 3, p. 217, 1923.
- [46] R. A. Millikan, *Electrons (+ and-), protons, photons, neutrons, mesotrons, and cosmic rays*. The University of Chicago Press, 1947.
- [47] I. Sumoto, "Climbing of liquid dielectrics up along electrode," *Oyo Butsuri*, vol. 25, pp. 264–265, 1956.
- [48] E. Fylladitakis, M. Theodoridis, and A. Moronis, "Review on the History, Research, and Applications of Electrohydrodynamics," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, pp. 358–375, Feb. 2014.
- [49] A. YABE, Y. MORI, and K. HIJIKATA, "EHD study of the corona wind between wire and plate electrodes," *AIAA Journal*, vol. 16, no. 4, pp. 340–345, 1978.
- [50] M. Robinson, "Movement of air in the electric wind of the corona discharge," *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, Part I : Communication and Electronics*, vol. 80, pp. 143–150, May 1961.
- [51] M. Robinson, "A history of the electric wind," *American Journal of Physics*, vol. 30, no. 5, pp. 366–372, 1962.
- [52] D. Daba, "The interpretation of the effect of climbing up electrodes of the dielectric liquids in stationary fields (the Sumoto effect)," *Journal of Physics A : General Physics*, vol. 5, no. 2, p. 318, 1972.
- [53] J. Chen, C. Wang, S. Lü, J. Wu, X. Guo, C. Duan, L. Dong, Y. Song, J. Zhang, D. Jing, L. Wu, J. Ding, and D. Li, "In vivo chondrogenesis of adult bone-marrow-derived autologous mesenchymal stem cells," *Cell and Tissue Research*, vol. 319, pp. 429–438, Mar. 2005.
- [54] L. R. Madden, D. J. Mortisen, E. M. Sussman, S. K. Dupras, J. A. Fugate, J. L. Cuy, K. D. Hauch, M. A. Laflamme, C. E. Murry, and B. D. Ratner, "Proangiogenic scaffolds as functional templates for cardiac tissue engineering," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, pp. 15211–15216, Aug. 2010.
- [55] S. Przyborski, "Supporting Cells with Scaffold Technology," *Genetic Engineering & Biotechnology News*, vol. 31, pp. 38–39, Sept. 2011.
- [56] U. Berghaus, *Plastics Extrusion Technology*. Hanser Publishers, 1997.
- [57] A. Ziabicki, *Fundamentals of fibre formation*. Wiley, 1976.
- [58] L. D. Landau and J. Sykes, "Fluid Mechanics : Vol 6," 1987.
- [59] L. Loitsyanskii, *Mechanics of Liquids and Gases, International Series of Monographs in Aeronautics and Astronautics*. Pergamon Press, 1966.
- [60] G. K. Batchelor, H. K. Moffatt, and M. Worster, *Perspectives in fluid dynamics : a collective introduction to current research*. Cambridge University Press, 2002.
- [61] A. L. Yarin, *Free liquid jets and films : hydrodynamics and rheology*. Longman Publishing Group, 1993.

- [62] A. Yarin, P. Gospodinov, O. Gottlieb, and M. Graham, "Newtonian glass fiber drawing : Chaotic variation of the cross-sectional radius," *Physics of Fluids*, vol. 11, no. 11, pp. 3201–3208, 1999.
- [63] B. Eling, S. Gogolewski, and A. J. Pennings, "Biodegradable materials of poly(l-lactic acid) : 1. Melt-spun and solution-spun fibres," *Polymer*, vol. 23, pp. 1587–1593, Oct. 1982.
- [64] J. W. Leenslag and A. J. Pennings, "High-strength poly(l-lactide) fibres by a dry-spinning/hot-drawing process," *Polymer*, vol. 28, pp. 1695–1702, Sept. 1987.
- [65] S. Gogolewski and A. J. Pennings, "High-modulus fibres of nylon-6 prepared by a dry-spinning method," *Polymer*, vol. 26, pp. 1394–1400, Aug. 1985.
- [66] Z. Gou and A. J. McHugh, "Two-dimensional modeling of dry spinning of polymer fibers," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 118, pp. 121–136, Apr. 2004.
- [67] X. Wang, M. Min, Z. Liu, Y. Yang, Z. Zhou, M. Zhu, Y. Chen, and B. S. Hsiao, "Poly (ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one step wet-electrospinning from poly (vinyl alcohol)-doped poly (ethyleneimine) solution system and its application," *Journal of membrane science*, vol. 379, no. 1, pp. 191–199, 2011.
- [68] J. Foroughi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, and P. G. Whitten, "Production of polypyrrole fibres by wet spinning," *Synthetic Metals*, vol. 158, pp. 104–107, Feb. 2008.
- [69] S. J. Pomfret, P. N. Adams, N. P. Comfort, and A. P. Monkman, "Electrical and mechanical properties of polyaniline fibres produced by a one-step wet spinning process," *Polymer*, vol. 41, pp. 2265–2269, Mar. 2000.
- [70] R. R. Buntin, J. P. Keller, and J. W. Harding, *Melt blowing process*. Google Patents, Aug. 1976.
- [71] R. Butin, J. Harding, and J. Keller, *Non-woven mats by melt blowing*. Google Patents, Nov. 1974.
- [72] T. Kanno, Y. Matsushima, and M. Suzuki, *High-strength non-woven fabric, method of producing same and battery separator constituted thereby*. Google Patents, Feb. 1992.
- [73] R. M. Berger, *Bicomponent fibers and tobacco smoke filters formed therefrom*. Google Patents, Apr. 1996.
- [74] D. G. Midkiff, *Filtration media and articles incorporating the same*. Google Patents, Nov. 2001.
- [75] B. Mozelack, R. J. Schmitt, S. D. Barboza, P. Jana, S. N. Nguyen, R. R. Gschwandtner, R. D. Connor, and T. W. Yingling, *Apparatus for making melt-blown filter cartridges*. Google Patents, Dec. 2003.
- [76] D. B. Pall, *Melt-blown fibrous web*. Google Patents, Dec. 1996.
- [77] J. S. Prentice, *Laminated non-woven sheet*. Google Patents, Mar. 1978.
- [78] M. Komatsu, K. Narukawa, and N. Yamamoto, *Process for producing hydrophilic polyolefin nonwoven fabric*. Google Patents, May 1988.
- [79] R. E. Howard and J. Young, *Nonwoven webs of microporous fibers and filaments*. Google Patents, July 1993.
- [80] P. W. Shipp Jr and C. M. Vogt, *Melt-blown material with depth fiber size gradient*. Google Patents, Dec. 1987.

- [81] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, and M. P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications," *Physics of Fluids*, vol. 13, no. 8, pp. 2221–2236, 2001.
- [82] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, and M. P. Brenner, "Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory," *Physics of Fluids (1994-present)*, vol. 13, pp. 2201–2220, Aug. 2001.
- [83] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, and S. Koombhongse, "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, pp. 4531–4547, May 2000.
- [84] J. F. Cooley, "Apparatus for electrically dispersing fluids.." Classification internationale B05B5/04, B05B5/10, B05B7/06, B05B5/035, B05B3/10 ; Classification coopérative D01D5/0061, B05B5/10, B05B3/1064, B05B7/061, B05B5/0407, B05B5/035 ; Classification européenne B05B3/10G, B05B5/10, B05B5/035, B05B5/04A1, D01D5/00E4.
- [85] A. Formhals, "Process and apparatus for preparing artificial threads," Oct. 1934. Classification aux États-Unis 264/10, 425/174, 425/174.80E, 425/8 ; Classification internationale D01D5/00 ; Classification coopérative D01D5/0076 ; Classification européenne D01D5/00E4D.
- [86] P. K. Baumgarten, "Electrostatic spinning of acrylic microfibers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 36, pp. 71–79, May 1971.
- [87] L. Larrondo and R. St John Manley, "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. III. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt," *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 6, pp. 933–940, 1981.
- [88] L. Larrondo and R. St John Manley, "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties," *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 6, pp. 909–920, 1981.
- [89] L. Larrondo and R. St John Manley, "Electrostatic fiber spinning from polymer melts. II. Examination of the flow field in an electrically driven jet," *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 6, pp. 921–932, 1981.
- [90] J. Doshi and D. H. Reneker, "Electrospinning process and applications of electrospun fibers," *Journal of electrostatics*, vol. 35, no. 2-3, pp. 151–160, 1995.
- [91] D. H. Reneker and I. Chun, "Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning," *Nanotechnology*, vol. 7, no. 3, p. 216, 1996.
- [92] H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, "Beaded nanofibers formed during electrospinning," *Polymer*, vol. 40, pp. 4585–4592, July 1999.
- [93] M. G. McKee, G. L. Wilkes, R. H. Colby, and T. E. Long, "Correlations of Solution Rheology with Electrospun Fiber Formation of Linear and Branched Polyesters," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 1760–1767, Mar. 2004.
- [94] A. K. Haghi and M. Akbari, "Trends in electrospinning of natural nanofibers," *physica status solidi (a)*, vol. 204, pp. 1830–1834, June 2007.
- [95] P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, and G. L. Wilkes, "Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate) : exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent," *Polymer*, vol. 46, pp. 4799–4810, June 2005.

-
- [96] S.-H. Tan, R. Inai, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process," *Polymer*, vol. 46, pp. 6128–6134, July 2005.
- [97] C. Burger, B. S. Hsiao, and B. Chu, "Nanofibrous Materials and Their Applications," *Annual Review of Materials Research*, vol. 36, no. 1, pp. 333–368, 2006.
- [98] C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, "Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats," *European Polymer Journal*, vol. 41, pp. 423–432, Mar. 2005.
- [99] J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. C. Beck Tan, "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles," *Polymer*, vol. 42, pp. 261–272, Jan. 2001.
- [100] Z.-M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 2223–2253, Nov. 2003.
- [101] S. V. Fridrikh, J. H. Yu, M. P. Brenner, and G. C. Rutledge, "Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning," *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 144502, Apr. 2003.
- [102] R. Jalili, S. A. Hosseini, and M. Morshed, "The effects of operating parameters on the morphology of electrospun polyacrylonitrile nanofibres," *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, no. 12, p. 1074, 2005.
- [103] J. Stanger, N. Tucker, A. Wallace, N. Larsen, M. Staiger, and R. Reeves, "The effect of electrode configuration and substrate material on the mass deposition rate of electrospinning," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 1729–1737, May 2009.
- [104] J.-Y. Zheng, H.-Y. Liu, X. Wang, Y. Zhao, W.-W. Huang, G.-F. Zheng, and D.-H. Sun, "Electrohydrodynamic Direct-Write Orderly Micro/Nanofibrous Structure on Flexible Insulating Substrate," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, p. e708186, May 2014.
- [105] Z. Ding, A. Salim, and B. Ziaie, "Selective Nanofiber Deposition through Field-Enhanced Electrospinning," *Langmuir*, vol. 25, pp. 9648–9652, Sept. 2009.
- [106] N. M. Neves, R. Campos, A. J. Pedro, J. Cunha, F. Macedo, and R. L. Reis, "Patterning of polymer nanofiber meshes by electrospinning for biomedical applications," *International Journal of Nanomedicine*, vol. 2, no. 3, pp. 433–448, 2007.
- [107] A. Greiner and J. H. Wendorff, "Electrospinning : a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 30, pp. 5670–5703, 2007.
- [108] J. Y. Lee, C. A. Bashur, A. S. Goldstein, and C. E. Schmidt, "Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications," *Biomaterials*, vol. 30, pp. 4325–4335, Sept. 2009.
- [109] L. Kong and G. R. Ziegler, "Rheological aspects in fabricating pullulan fibers by electro-wet-spinning," *Food Hydrocolloids*, vol. 38, pp. 220–226, July 2014.
- [110] Y. Yokoyama, S. Hattori, C. Yoshikawa, Y. Yasuda, H. Koyama, T. Takato, and H. Kobayashi, "Novel wet electrospinning system for fabrication of spongiform nanofiber 3-dimensional fabric," *Materials letters*, vol. 63, no. 9, pp. 754–756, 2009.

- [111] P. S. Barber, C. S. Griggs, J. R. Bonner, and R. D. Rogers, "Electrospinning of chitin nanofibers directly from an ionic liquid extract of shrimp shells," *Green Chemistry*, vol. 15, pp. 601–607, Feb. 2013.
- [112] T. J. Shin, S. Y. Park, H. J. Kim, H. J. Lee, and J. H. Youk, "Development of 3-D poly(trimethylenecarbonate-co-epsilon-caprolactone)-block-poly(p-dioxanone) scaffold for bone regeneration with high porosity using a wet electrospinning method," *Biotechnology Letters*, vol. 32, pp. 877–882, June 2010.
- [113] S.-L. Quan, S.-G. Kang, and I.-J. Chin, "Characterization of cellulose fibers electrospun using ionic liquid," *Cellulose*, vol. 17, pp. 223–230, Apr. 2010.
- [114] D. H. Reneker and A. L. Yarin, "Electrospinning jets and polymer nanofibers," *Polymer*, vol. 49, pp. 2387–2425, May 2008.
- [115] W. Yang, H. Yu, M. Zhu, H. Bai, and Y. Chen, "Poly(m-Phenylene Isophthalamide) Ultrafine Fibers from an Ionic Liquid Solution by Dry-Jet-Wet-Electrospinning," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 45, pp. 573–579, Aug. 2006.
- [116] R. France, R. Short, E. Duval, F. R. Jones, R. A. Dawson, and S. MacNeil, "Plasma copolymerization of allyl alcohol/1, 7-octadiene : surface characterization and attachment of human keratinocytes," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 1176–1183, 1998.
- [117] Y. Hong, C. Gao, J. Guan, and J. Shen, "Influence of quaternized polyurethane membrane surfaces on human endothelial cell attachment and growth," *Journal of bioactive and compatible polymers*, vol. 18, no. 3, pp. 191–206, 2003.
- [118] J. M. Goddard and J. H. Hotchkiss, "Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds," *Progress in polymer science*, vol. 32, no. 7, pp. 698–725, 2007.
- [119] W. Tischer and F. Wedekind, "Immobilized Enzymes : Methods and Applications," in *Biocatalysis - From Discovery to Application* (P. D. W.-D. Fessner, A. Archelas, D. C. Demirjian, R. Furstoss, H. Griengl, K.-E. Jaeger, E. Moris-Varas, R. Ohrlein, M. T. Reetz, J.-L. Reymond, M. Schmidt, S. Servi, P. C. Shah, W. Tischer, and F. Wedekind, eds.), no. 200 in Topics in Current Chemistry, pp. 95–126, Springer Berlin Heidelberg, 1999. DOI : 10.1007/3-540-68116-7_4.
- [120] L. Allard and T. Trimaille, "Method for producing a capture phase for the detection of a biological target, and associated detection methods and kits," Feb. 2016. Classification internationale G01N33/543, G01N33/58, B82Y5/00, B82Y30/00; Classification coopérative B82Y5/00, G01N33/5432, G01N33/586.
- [121] Z.-G. Wang, L.-S. Wan, Z.-M. Liu, X.-J. Huang, and Z.-K. Xu, "Enzyme immobilization on electrospun polymer nanofibers : an overview," *Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic*, vol. 56, no. 4, pp. 189–195, 2009.
- [122] D. N. Tran and K. J. Balkus, "Enzyme Immobilization via Electrospinning," *Topics in Catalysis*, vol. 55, pp. 1057–1069, Nov. 2012.
- [123] N. Keloglu, B. Verrier, T. Trimaille, and J. Sohler, "Controlled association and delivery of nanoparticles from jet-sprayed hybrid microfibrillar matrices," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 140, pp. 142–149, Apr. 2016.
- [124] E. Magner, "Trends in electrochemical biosensors," *Analyst*, vol. 123, no. 10, pp. 1967–1970, 1998.

-
- [125] S.-i. Suye, Y. Kumon, and A. Ishigaki, "Immobilization of glucose oxidase on poly-(L-lysine)-modified polycarbonate membrane," *Biotechnology and applied biochemistry*, vol. 27, no. 3, pp. 245–248, 1998.
- [126] J. Xie and Y.-L. Hsieh, "Ultra-high surface fibrous membranes from electrospinning of natural proteins : casein and lipase enzyme," *Journal of Materials Science*, vol. 38, pp. 2125–2133, May 2003.
- [127] J. Niu, J. Xu, Y. Dai, J. Xu, H. Guo, K. Sun, and R. Liu, "Immobilization of horseradish peroxidase by electrospun fibrous membranes for adsorption and degradation of pentachlorophenol in water," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 246–247, pp. 119–125, Feb. 2013.
- [128] R. Xu, C. Chi, F. Li, and B. Zhang, "Immobilization of horseradish peroxidase on electrospun microfibrous membranes for biodegradation and adsorption of bisphenol A," *Bioresource technology*, vol. 149, pp. 111–116, 2013.
- [129] T. J. Sill and H. A. von Recum, "Electrospinning : applications in drug delivery and tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 29, no. 13, pp. 1989–2006, 2008.
- [130] D. Li and Y. Xia, "Electrospinning of Nanofibers : Reinventing the Wheel?," *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 1151–1170, July 2004.
- [131] T. Zhang, X.-L. Xu, Y.-N. Jin, J. Wu, and Z.-K. Xu, "Immobilization of horseradish peroxidase (HRP) on polyimide nanofibers blending with carbon nanotubes," *Journal of Molecular Catalysis B : Enzymatic*, vol. 106, pp. 56–62, Aug. 2014.
- [132] A. M. Klibanov, "Enzyme stabilization by immobilization," *Analytical biochemistry*, vol. 93, pp. 1–25, 1979.
- [133] S. M. Lane, Z. Kuang, J. Yom, S. Arifuzzaman, J. Genzer, B. Farmer, R. Naik, and R. A. Vaia, "Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) for enzyme immobilization : impact on activity and stability of horseradish peroxidase," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 5, pp. 1822–1830, 2011.
- [134] S. Di Risio and N. Yan, "Adsorption and inactivation behavior of horseradish peroxidase on various substrates," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 79, no. 2, pp. 397–402, 2010.
- [135] S. Sharma, B. J. Berne, and S. K. Kumar, "Thermal and structural stability of adsorbed proteins," *Biophysical journal*, vol. 99, no. 4, pp. 1157–1165, 2010.
- [136] S. Zhang, "Hydrogels : Wet or let die," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 7–8, Jan. 2004.
- [137] S. Mastour Tehrani, Y. Lu, G. Guerin, M. Soleimani, D. Pichugin, and M. A. Winnik, "Temperature-Invariant Aqueous Microgels as Hosts for Biomacromolecules," *Biomacromolecules*, vol. 16, pp. 3134–3144, Oct. 2015.
- [138] A. M. Mariani, M. E. Natoli, and P. Kofinas, "Enzymatic activity preservation and protection through entrapment within degradable hydrogels," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 110, pp. 2994–3002, Nov. 2013.
- [139] Y. Wang and Y.-L. Hsieh, "Enzyme immobilization to ultra-fine cellulose fibers via amphiphilic polyethylene glycol spacers," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 42, pp. 4289–4299, Sept. 2004.

- [140] H. S. Yoo, T. G. Kim, and T. G. Park, "Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 61, pp. 1033–1042, Oct. 2009.
- [141] R. M. France and R. D. Short, "Plasma treatment of polymers effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly (styrene), low density poly (ethylene), poly (propylene) and poly (ethylene terephthalate)," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 17, pp. 3173–3178, 1997.
- [142] E. Selli, G. Mazzone, C. Oliva, F. Martini, C. Riccardi, R. Barni, B. Marcandalli, and M. R. Massafra, "Characterisation of poly (ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF₆ plasma treatment," *Journal of materials chemistry*, vol. 11, no. 8, pp. 1985–1991, 2001.
- [143] K. L. Tan, L. L. Woon, H. K. Wong, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Surface modification of plasma-pretreated poly(tetrafluoroethylene) films by graft copolymerization," *Macromolecules*, vol. 26, no. 11, pp. 2832–2836, 1993.
- [144] D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 208, pp. 281–286, Aug. 2003.
- [145] P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Surface functionalization of low density polyethylene films with grafted poly (ethylene glycol) derivatives," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 11, no. 12, pp. 2951–2957, 2001.
- [146] Z. Ma, W. He, T. Yong, and S. Ramakrishna, "Grafting of Gelatin on Electrospun Poly(caprolactone) Nanofibers to Improve Endothelial Cell Spreading and Proliferation and to Control Cell Orientation," *Tissue Engineering*, vol. 11, pp. 1149–1158, July 2005.
- [147] A. Polini, S. Pagliara, R. Stabile, G. S. Netti, L. Roca, C. Prattichizzo, L. Gesualdo, R. Cingolani, and D. Pisignano, "Collagen-functionalised electrospun polymer fibers for bioengineering applications," *Soft Matter*, vol. 6, pp. 1668–1674, Apr. 2010.
- [148] H. S. Koh, T. Yong, C. K. Chan, and S. Ramakrishna, "Enhancement of neurite outgrowth using nano-structured scaffolds coupled with laminin," *Biomaterials*, vol. 29, pp. 3574–3582, Sept. 2008.
- [149] I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto, and S. Machi, "Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. I. Effects of preirradiation dose, monomer concentration, reaction temperature, and film thickness," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27, pp. 1033–1041, Mar. 1982.
- [150] K. Park, Y. M. Ju, J. S. Son, K.-D. Ahn, and D. K. Han, "Surface modification of biodegradable electrospun nanofiber scaffolds and their interaction with fibroblasts," *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, vol. 18, no. 4, pp. 369–382, 2007.
- [151] M. M. Browne, G. V. Lubarsky, M. R. Davidson, and R. H. Bradley, "Protein adsorption onto polystyrene surfaces studied by XPS and AFM," *Surface Science*, vol. 553, no. 1, pp. 155–167, 2004.
- [152] M. R. Davidson, S. A. Mitchell, and R. H. Bradley, "UV-ozone modification of plasma-polymerised acetonitrile films for enhanced cell attachment," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 34, no. 4, pp. 213–219, 2004.

-
- [153] H.-Y. Nie, M. J. Walzak, B. Berno, and N. S. McIntyre, "Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure : modification of morphology and adhesion force," *Applied Surface Science*, vol. 144, pp. 627–632, 1999.
- [154] T. N. Murakami, Y. Fukushima, Y. Hirano, Y. Tokuoka, M. Takahashi, and N. Kawashima, "Surface modification of polystyrene and poly (methyl methacrylate) by active oxygen treatment," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 29, no. 2, pp. 171–179, 2003.
- [155] T. N. Murakami, Y. Fukushima, Y. Hirano, Y. Tokuoka, M. Takahashi, and N. Kawashima, "Modification of PS films by combined treatment of ozone aeration and UV irradiation in aqueous ammonia solution for the introduction of amine and amide groups on their surface," *Applied surface science*, vol. 249, no. 1, pp. 425–432, 2005.
- [156] K. Yanagisawa, T. N. Murakami, Y. Tokuoka, A. Ochiai, M. Takahashi, and N. Kawashima, "Immobilization and enzymatic activity of glucose oxidase on polystyrene surface modified with ozone aeration and UV irradiation in distilled water and/or aqueous ammonia solution," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 48, pp. 67–71, Mar. 2006.
- [157] E. Yilgor, O. Kaymakci, M. Isik, S. Bilgin, and I. Yilgor, "Effect of UV/ozone irradiation on the surface properties of electrospun webs and films prepared from polydimethylsiloxane–urea copolymers," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 4246–4253, Mar. 2012.
- [158] Y. S. Nam, J. J. Yoon, J. G. Lee, and T. G. Park, "Adhesion behaviours of hepatocytes cultured onto biodegradable polymer surface modified by alkali hydrolysis process," *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 10, pp. 1145–1158, Jan. 1999.
- [159] H. Sun and S. Onneby, "Facile polyester surface functionalization via hydrolysis and cell-recognizing peptide attachment," *Polymer International*, vol. 55, pp. 1336–1340, Nov. 2006.
- [160] X. Yuan, A. F. T. Mak, and K. Yao, "Surface degradation of poly(l-lactic acid) fibres in a concentrated alkaline solution," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 79, no. 1, pp. 45–52, 2003.
- [161] S. Nair, J. Kim, B. Crawford, and S. H. Kim, "Improving biocatalytic activity of enzyme-loaded nanofibers by dispersing entangled nanofiber structure," *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 4, pp. 1266–1270, 2007.
- [162] O. Stoilova, M. Ignatova, N. Manolova, T. Godjevargova, D. G. Mita, and I. Rashkov, "Functionalized electrospun mats from styrene–maleic anhydride copolymers for immobilization of acetylcholinesterase," *European Polymer Journal*, vol. 46, no. 10, pp. 1966–1974, 2010.
- [163] L. Zhao, Q. Liu, S. Yan, Z. Chen, J. Chen, and X. Li, "Multimeric immobilization of alcohol oxidase on electrospun fibers for valid tests of alcoholic saliva," *Journal of biotechnology*, vol. 168, no. 1, pp. 46–54, 2013.
- [164] T. I. Croll, A. J. O'Connor, G. W. Stevens, and J. J. Cooper-White, "Controllable Surface Modification of Poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by Hydrolysis or Aminolysis I : Physical, Chemical, and Theoretical Aspects," *Biomacromolecules*, vol. 5, pp. 463–473, Mar. 2004.

- [165] Y. Zheng, J. Miao, N. Maeda, D. Frey, R. J. Linhardt, and T. J. Simmons, "Uniform nanoparticle coating of cellulose fibers during wet electrospinning," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 36, pp. 15029–15034, 2014.
- [166] A. A. Ansari, N. S. Hattikudur, S. R. Joshi, and M. A. Medeira, "ELISA solid phase : stability and binding characteristics," *Journal of immunological methods*, vol. 84, no. 1-2, pp. 117–124, 1985.
- [167] A. Niveleau, C. Bruno, E. Drouet, R. Brebant, A. Sergeant, and F. Troalen, "Grafting peptides onto polystyrene microplates for ELISA," *Journal of immunological methods*, vol. 182, no. 2, pp. 227–234, 1995.
- [168] Y. Zhang, L. Li, C. Yu, and T. Hei, "Chitosan-coated polystyrene microplate for covalent immobilization of enzyme," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 401, no. 7, p. 2311, 2011.
- [169] J. E. Butler, L. Ni, W. R. Brown, K. S. Joshi, J. Chang, B. Rosenberg, and E. W. Voss, "The immunochemistry of sandwich elisas—VI. Greater than 90% of monoclonal and 75% of polyclonal anti-fluorescyl capture antibodies (CAbs) are denatured by passive adsorption," *Molecular immunology*, vol. 30, no. 13, pp. 1165–1175, 1993.
- [170] J. Heo, H. Nam, D. Hwang, S. J. Cho, S.-Y. Jung, D.-W. Cho, J.-H. Shim, and G. Lim, "Enhanced cellular distribution and infiltration in a wet electrospun three-dimensional fibrous scaffold using eccentric rotation-based hydrodynamic conditions," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 226, pp. 357–363, Apr. 2016.
- [171] W. J. Cloete, C. Adriaanse, P. Swart, and B. Klumperman, "Facile immobilization of enzymes on electrospun poly(styrene-alt-maleic anhydride) nanofibres," *Polymer Chemistry*, vol. 2, pp. 1479–1481, June 2011.
- [172] S. N. Jayasinghe, "Cell electrospinning : a novel tool for functionalising fibres, scaffolds and membranes with living cells and other advanced materials for regenerative biology and medicine," vol. 138, pp. 2215–2223, Mar. 2013.
- [173] K. G. Welinder, "Amino acid sequence studies of horseradish peroxidase," *European Journal of Biochemistry*, vol. 96, no. 3, pp. 483–502, 1979.
- [174] C. Sun, W. Li, Y. Sun, X. Zhang, and J. Shen, "Fabrication of multilayer films containing horseradish peroxidase based on electrostatic interaction and their application as a hydrogen peroxide sensor," *Electrochimica acta*, vol. 44, no. 19, pp. 3401–3407, 1999.
- [175] W. Li, Z. Wang, C. Sun, M. Xian, and M. Zhao, "Fabrication of multilayer films containing horseradish peroxidase and polycation-bearing Os complex by means of electrostatic layer-by-layer adsorption and its application as a hydrogen peroxide sensor," *Analytica Chimica Acta*, vol. 418, no. 2, pp. 225–232, 2000.
- [176] M. B. Fritzen-Garcia, F. F. Monteiro, T. Cristofolini, J. J. S. Acuna, B. G. Zanetti-Ramos, I. R. W. Oliveira, V. Soldi, A. A. Pasa, and T. B. Creczynski-Pasa, "Characterization of horseradish peroxidase immobilized on PEGylated polyurethane nanoparticles and its application for dopamine detection," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 182, pp. 264–272, 2013.
- [177] L. Allard, V. Cheynet, G. Oriol, G. Gervasi, E. Imbert-Laurenceau, B. Mandrand, T. Delair, and F. Mallet, "Antigenicity of recombinant proteins after regioselective immobilization onto polyanhydride-based copolymers," *Bioconjugate chemistry*, vol. 15, no. 3, pp. 458–466, 2004.

- [178] T. T. Esq, “XXX. On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances,” *Philosophical Magazine Series 4*, vol. 27, pp. 176–180, Mar. 1864.
- [179] P.-M. Gassin, *Interfaces Liquides/Liquides Actives : Apport de l’Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie*. phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I, June 2013.
- [180] P.-M. Gassin, “Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante (PDF Download Available),” Apr. 2014.
- [181] Y. Rotenberg, L. Boruvka, and A. W. Neumann, “Determination of surface tension and contact angle from the shapes of axisymmetric fluid interfaces,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 93, pp. 169–183, May 1983.
- [182] F. K. Hansen and G. Rødsrud, “Surface tension by pendant drop,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 141, pp. 1–9, Jan. 1991.

Résumé

Les interfaces entre deux fluides sont le siège de nombreuses instabilités de forme de l'interface si un champ électrique intense est appliqué entraînant la génération de gouttelettes ou de jets micrométriques par exemple. Le contrôle de telles instabilités est indispensable pour une fabrication optimale de microsphères ou microfibres : taille, propriétés physico-chimiques, dispersion et structuration spatiale macroscopique d'un agrégat de tels objets. Cette diversité trouve sa source dans la compétition entre les forces de tension de surface et de gravité avec l'électrodynamique des fluides sous champ électrique induite par les charges électriques, les charges de polarisation, les décharges électriques ainsi que le vent ionique. La thèse expérimentale s'articule autour de deux thèmes. Le premier vise une compréhension intime des phénomènes spatio-temporels observables dans la configuration d'un injecteur métallique à la haute tension placé au-dessus d'un bain. Une instabilité originale menant à la formation d'une cloche fluide macroscopique connectant les deux électrodes a été mise en évidence et caractérisée non linéairement. La bifurcation est sous-critique et imparfaite. Le second thème fort de l'expérience acquise, propose une méthode originale de fabrication de microfibres modifiées en une étape par électrofilage au mouillé. Le polymère électrofilé choisi est le PSMA et celui permettant la modification, le PEGDA. Cette étude a été réalisée dans un contexte d'applications de type catalyse. Pour cela les fibres ont été fonctionnalisées à l'aide de la peroxydase (HRP) comme protéine modèle. Les résultats montrent notamment une meilleure stabilité dans le temps avec la possibilité de réutilisation du matériau en comparaison à la catalyse utilisant des méthodes standards.

Abstract

Interfaces between two fluids can lead to various interfacial shape instabilities if an electrical field is applied. Leading, for instance, to micrometric droplets or jets formation. Controlling those instabilities is much-needed for an optimal fabrication of microspheres or microfibers : size, physicochemical properties, dispersion and macroscopic spatial structuring of aggregates of those kind of objects. This diversity is based in the competition between surface tension and gravity forces with gravity during the electrodynamics of fluids under electric field induced by electrical charges, polarization charges, electrical discharges and ionic wind. The experimental thesis deals with two main topics. The first one is a precise understanding of spatiotemporals phenomena occurring in a configuration made of a metallic injector raised to high voltage placed above a liquid bath. We present the formation of an original instability leading to a macroscopic bell-shaped link between both electrodes and its non linear characterization. The bifurcation is subcritical and imperfect. The second topic, based on the experience gained with the first one, is an original method of fabrication of microfibers modified in only one step by wet electrospinning. The chosen electrospun polymer is PSMA and the one used for modification is PEGDA. This study has been realized with a catalyze application context. To do so, fibers has been functionalized with peroxydase (HRP) as the model protein. The results especially show a better temporal stability and possible reuse compared to catalysis with standard methods.