

Grandes déformations de microcapsules en écoulement élongationnel et en cisaillement simple

C. de LOUBENS^a, J. DESCHAMPS^a, G. BOEDEC^a,
F. EDWARDS-LEVY^b, M. LEONETTI^a

a. Aix Marseille Université, CNRS, Centrale Marseille, IRPHE UMR 7342,
13384 Marseille, France. E-mail: leonetti@irphe.univ-mrs.fr

b. Faculte de Pharmacie, Université de Reims Champagne-Ardenne,
CNRS, ICMR UMR 7312, 51687 Reims, France

Résumé :

Nous étudions expérimentalement des microcapsules dans toute la gamme de déformations accessibles avant leur rupture dans des écoulements élongationnel plan et de cisaillement simple. La membrane élastique est faite de protéines réticulées et enferme une goutte de même viscosité que le fluide externe.

En écoulement élongationnel, nous avons développé un système micro-fluidique en croix permettant de visualiser les deux plans principaux de déformation de la capsule. L'analyse géométrique dans les deux vues permet d'identifier la loi de comportement et le coefficient de Poisson de la membrane.

Pour des déformations modérées et en écoulement de cisaillement, la capsule a une forme ellipsoïdale. Au delà d'une valeur critique de déformation, la capsule devient asymétrique et présente une forme en 'S'. Des microparticules attachées à la membrane nous permettent de quantifier localement le phénomène de 'tank-treading', c.à.d de rotation de la membrane. La période de rotation augmente avec la déformation. De plus, la vitesse de rotation instantanée est fortement dépendante de la position angulaire pour les grandes déformations ; les microparticules ralentissent aux pointes de la capsule.

Abstract :

We investigate experimentally the deformations of microcapsules in planar elongation and in shear flows up to breakup. Their elastic membrane was made of cross-linked proteins and enclosed a liquid drop of same viscosity than the external fluid.

For elongation flow, an original cross-flow microfluidic set-up allows the visualization of the deformed shape in the two perpendicular main fields of view. The geometrical analysis in the two views is enough to determine the constitutive law and the Poisson ratio of the membrane.

For moderate deformations in shear flow, the capsule shape was ellipsoidal. Above a critical value of deformation, the capsule became asymmetric and presented a 'S' shape. Micro-particles were attached to the membrane to quantify locally the tank-treading motion, i.e. the rotation of the membrane. The period of membrane rotation increased with the deformation. It is also noteworthy that the instantaneous rate of rotation was very dependent of the angular position for large deformations; micro-particles slowing down at the tips of the ellipsoid.

Mots clefs : capsule, interaction fluide-structure, élongationnel, cisaillement, écoulement de Stokes

1 Introduction

Une capsule est une goutte fermée par une membrane élastique. Elles connaissent un intérêt croissant en biotechnologies car elles permettent de protéger un principe actif et de contrôler le lieu ainsi que la cinétique de sa libération. Ces objets permettent aussi de modéliser certaines propriétés mécaniques des globules rouges pour comprendre leur comportement collectif indépendamment de la complexité des cellules vivantes.

La dynamique en écoulement de ces objets dépend du matériau constitutif de la membrane. La membrane d'une capsule est un solide élastique constitué de (bio-) polymères réticulés. Différentes lois élastiques bidimensionnelles ont servi de base à de nombreuses études numériques [1, 2], cependant les connaissances expérimentales sont éparpillées concernant la dynamique de ces objets en grande déformations et la loi de comportement qui régit la réponse mécanique de la membrane aux contraintes : les études expérimentales dans des écoulements simples (élongation, cisaillement) se sont limitées à des déformations petites ou modérées [3-7].

L'objectif de cette étude est d'identifier expérimentalement le comportement en grandes déformations de microcapsules dans deux écoulements simples : élongationnel plan et cisaillement plan. Pour cela nous utilisons des capsules en protéines réticulées qui peuvent supporter des allongements de 180% sans se rompre. En écoulement élongationnel et en régime permanent, la membrane de la capsule est statique, ce qui nous permet d'identifier la loi de comportement élastique de la membrane sur une large gamme de déformations. En cisaillement, la déformation de la capsule est stationnaire, mais la membrane est animée d'un mouvement de rotation. Nous définissons les différents régimes de déformation de la capsule ainsi que la dynamique de la membrane.

2 Matériel et Méthodes

Les microcapsules en sérum albumine humaine (HSA) ont été préparées par la méthode de réticulation interfaciale (voir Ref. 7, 8 pour les détails) en utilisant du chlorure de téréphthaloyle comme réticulant. Une solution de 15 à 25% de HSA à pH8 est émulsifiée à 1700 rpm dans du cyclohexane contenant 2% (w/v) de trioléate de sorbitane. Le chlorure de téréphthaloyle est ensuite ajouté et la réticulation se développe durant 30 min. Les capsules sont ensuite lavées de la phase organique qui est remplacée par du glycérol. Pour les études en cisaillement simple, des particules d'oxyde de fer ont aussi été ajoutées pour décorer la membrane et suivre son mouvement. Finalement, nous obtenons des microcapsules sphériques dans du glycérol de rayon R compris entre 25 et 60 μm . Le fluide est le même à l'intérieur et l'extérieur de la capsule.

Chaque capsule est déformée individuellement dans un écoulement élongationnel plan en régime de Stokes au centre d'un canal en croix de section carrée (1 mm x 1 mm) et visualisée avec un microscope inversé Olympus IX-71 (objectif x20, 0.851 $\mu\text{m}/\text{pix}$) et une caméra rapide Photron Fastcam SA3 (jusqu'à 4000 images par secondes). La chambre d'écoulement permet de visualiser les deux plans principaux de déformation de la capsule grâce à un montage optique original (Figure 1). Les trois axes de l'ellipsoïde (L , S , W) sont ainsi mesurés en régime stationnaire.

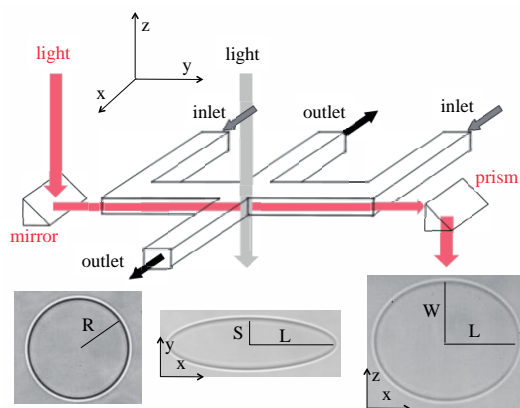


Figure 1 :Chambre d'écoulement élongationnel. La capsule est déformée au centre d'une géométrie en croix. Un système de miroirs et de prismes permet de dévier les chemins optiques et de visualiser les deux plans orthogonaux de déformation de la capsule. La déformation d'une capsule de rayon R est caractérisée par la longueur de ses demi-axes L , S et W .

Une seconde chambre d'écoulement permet d'étudier la déformation de la capsule en cisaillement simple. La chambre est un canal rectangulaire de 1 mm x 100 mm et de 5 mm de profondeur. La déformation de la capsule est mesurée dans une région d'intérêt ($200 \mu\text{m} \times 1 \text{mm} \times 1 \text{mm}$) pour laquelle le taux de cisaillement est linéaire à l'échelle de la capsule (Figure 2). Les deux axes de l'ellipsoïde dans le plan de l'écoulement (L , S) ainsi que l'angle d'orientation α de la capsule sont mesurés en régime stationnaire.

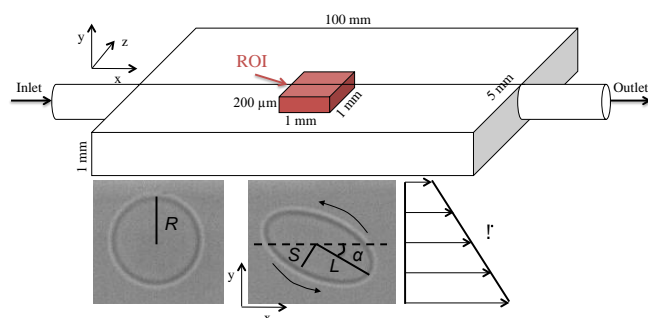


Figure 2 :Chambre de cisaillement. La capsule est cisailée dans une région d'intérêt (ROI) pour laquelle le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est constant à l'échelle de la capsule.

Les deux chambres d'écoulement ont été caractérisées par ParticleTrackingVelocimetry pour quantifier selon les conditions expérimentales les taux d'élongation et de cisaillement appliqués sur la capsule. La déformation de la capsule dans un écoulement de Stokes est caractérisée par le nombre Capillaire $Ca = \eta\dot{\gamma}R/G_s$ qui représente le rapport des forces visqueuses hydrodynamiques sur la réponse élastique, avec η la viscosité du fluide (Pa.s), $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement ou d'élongation (s^{-1}) et G_s le module élastique surfacique de cisaillement (N/m).

3 Microcapsules en écoulement élongationnel plan

La forme stationnaire de la capsule dans un écoulement élongationnel plan est non-axisymétrique. Dans les deux principaux plans de déformation, l'évolution des petits axes de l'ellipse S et W selon son grand axe L est différente : S diminue alors que W augmente (Figure 3). Pour les plus hauts niveaux de déformation ($L/R \approx 2.8$), S diminue de 70% et W augmente de 30%. Il est important de remarquer que quelque soit la taille de la capsule et la concentration initiale en protéines HSA, les évolutions des déformations suivent les mêmes courbes maîtresses.

Cette analyse purement géométrique de la déformation, nous permet d'identifier la loi de comportement non-linéaire élastique de la membrane de la capsule. Des simulations numériques sont

réalisées (les détails du modèle numérique sont données dans Refs [9] et [10] pour différentes lois de comportement de membrane 2D : Hooke généralisé, néo-Hookéen et Skalak. Ces lois relient les tensions tangentes à la membrane aux extensions locales. Parmi l'ensemble de ces lois, seule la loi de Hooke généralisée avec un coefficient de Poisson surfacique ν_s de 0.4 permet de modéliser simultanément l'évolution de W/R et de S/R sur une large gamme de variation de L/R (de 1.4 à 2.8).

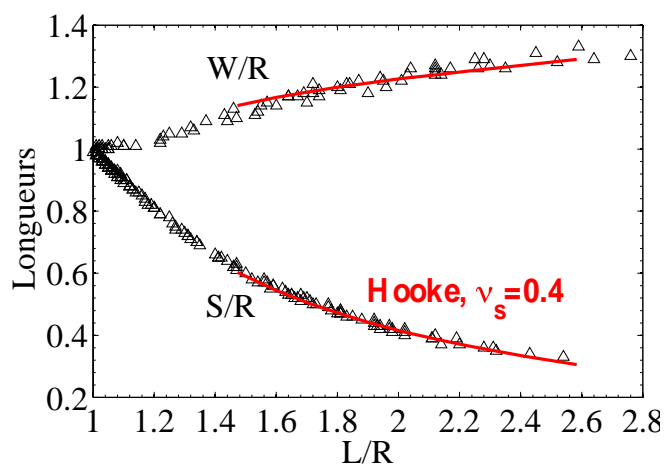


Figure 3 : *Ecoulement élongationnel plan ; variations des longueurs S/R et W/R en fonction de L/R (triangles) pour vingt-cinq capsules de 25 à 60 μm de rayon et de 15 à 25% de HSA et comparaison avec les simulations numériques obtenues avec la loi de Hooke généralisée (trait rouge).*

La loi de comportement élastique étant établie, la variation du paramètre de Taylor $D=(L-S)/(L+S)$ avec le nombre Capillaire Ca est calculée numériquement. Pour chaque capsule étudiée, la valeur de D a été obtenue pour sept taux d'élongation différents (Figure 4). Ainsi, les données expérimentales sont ajustées sur la courbe numérique en utilisant le dernier paramètre libre, le module élastique de cisaillement G_s . L'erreur sur la régression est inférieure à 10%. G_s varie de 0.7 à 16.6 mN/m et augmente avec la taille et le taux de protéines HSA comme observé dans le domaine des petites déformations [7]. Finalement, nous comparons ensuite l'évolution expérimentale et numérique des trois axes ($L/R, S/R, W/R$) avec Ca : l'accord est excellent (Figure 4), prouvant ainsi l'auto-consistance de notre approche.

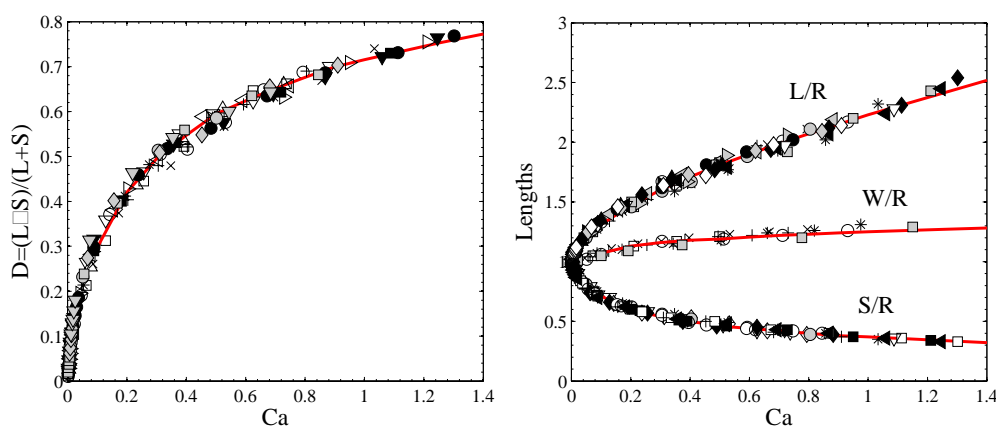


Figure 4 : *Ecoulement élongationnel plan ; variations du paramètre de Taylor D et des trois longueurs principales ($L/R, S/R$ et W/R) (triangles) pour vingt-cinq capsules de 25 à 60 μm de rayon et de 15 à 25% de HSA et comparaison avec les simulations numériques obtenues avec la loi de Hooke généralisée (traits rouges).*

4 Microcapsules en cisaillement simple

En écoulement de cisaillement plan, nous observons deux régimes de déformation stationnaire dans le plan de l'écoulement qui dépend de L/R (Figure 5). Pour des valeurs de L/R comprises entre 1.05 et 1.7, la capsule est une ellipse dont le petit axe S/R diminue lorsque L/R augmente (Figure 6). L'orientation de la capsule par rapport à l'écoulement varie alors de 45° à 15° . Pour des valeurs de L/R supérieurs à 1.7, la symétrie de la déformation par rapport au grand axe est perdue. La forme de la capsule forme un 'S' dont les extrémités sont de plus en plus alignées avec l'écoulement. Alors que ce type de déformation ont déjà pu être observées pour des capsules qui se rompaient aux points dans des régimes instationnaires [3, 6] pour des capsules en polysiloxane et en nylon, cette forme est stationnaire et indépendante d'un mécanisme de rupture pour les capsules en protéines HSA. Ces résultats confirment expérimentalement des résultats obtenus par simulations numériques [1].

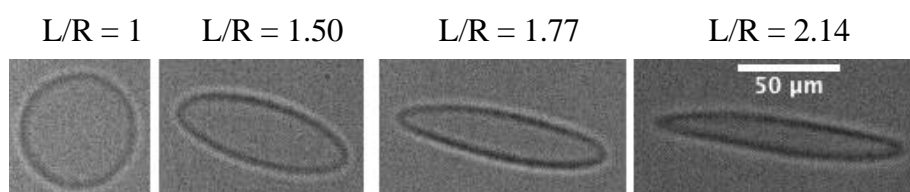


Figure 5 : *Écoulement de cisaillement plan ; évolution typique de la déformation stationnaire d'une microcapsule pour des déformations croissantes. La déformation évolue d'une ellipse symétrique ($L/R < 1.7$) à une forme en 'S' dont les pointes sont orientées dans la direction de l'écoulement.*

Contrairement à l'écoulement élongationnel, la membrane d'une capsule dans un écoulement de cisaillement tourne dans le plan de l'écoulement autour de l'axe central de la capsule, bien que la déformation de la capsule soit stationnaire (Figures 7). Ce mouvement est responsable de dissipations visqueuses au sein de la membrane et pourrait affecter la dynamique de la capsule [11]. Nous quantifions ce mouvement de 'tank-treading' grâce aux des particules d'oxyde de fer qui décorent la membrane de la capsule. Pour des déformations modérées ($L/R < 1.2$), l'angle de rotation d'un élément de la membrane (visualisé par une particule attaché à la membrane) évolue linéairement avec le temps. Lorsque l'allongement de la capsule augmente (ou le taux de cisaillement), la vitesse de rotation de la membrane diminue de plus en plus aux pointes de la capsule. La période de rotation adimensionnée par le taux de cisaillement augmente d'un facteur 3 lorsque L/R augmente de 80%.

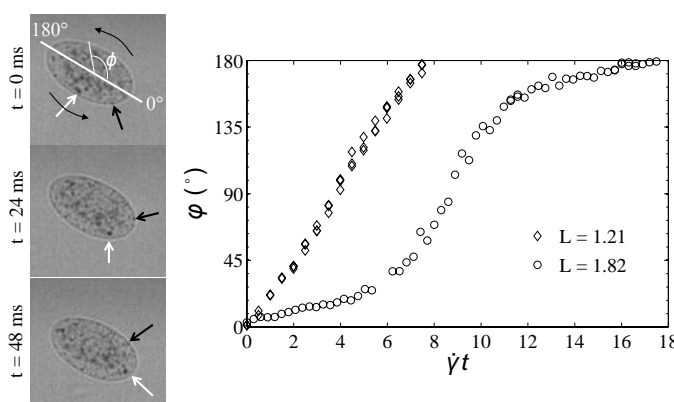


Figure 7 : *Écoulement de cisaillement plan ; visualisation et caractérisation du mouvement de 'tank-treading' de la membrane. Des microparticules attachées à la membrane (flèches) sont suivies durant une séquence pour construire l'évolution de l'angle de rotation Φ avec le temps adimensionné $\dot{\gamma}t$.*

Conclusions

Nous concluons que la membrane de capsules en protéines HSA obéit à la loi de Hooke généralisée avec un coefficient de Poissons surfacique de 0.4. Cette loi est valide jusqu'à 180% d'allongement de la capsule. En écoulement de cisaillement, la capsule présente une dynamique riche et complexe, même en absence de contraste de viscosité entre le fluide interne et externe. D'une part, il y a une perte de la symétrie de la forme de la capsule caractérisée par une déformation critique. D'autre part, la membrane est sujette à un mouvement de rotation fortement inhomogène en grandes déformations [12]. Bien que nos résultats expérimentaux confirment certaines observations numériques, ils doivent permettre d'affiner ou de développer de nouveaux modèles.

Références

- [1] Walter, J., Salsac, A-V, Barthès-Biesel, D. & Le Tallec, P. 2010 Coupling of finiteelement and boundaryintegralmethods for a capsule in a stokes flow. *Int. J. Numer.Meth. Engng.* 83, 829–850.
- [2] Dimitrakopoulos, P. 2014 Effects of membrane hardness and scalinganalysis for capsules in planarextensionalfloWS. *J. FluidMech.* 745, 487–508.
- [3] Chang, K. S. &Olbricht, W. 1993Experimentalstudies of the deformation and breakup of a synthetic capsule in steady and unsteady simple shear flow. *J. FluidMech.* 250, 609–633.
- [4] Chang, K. S. &Olbricht, W. 1993Experimentalstudies of the deformation of a syntheticcapsule in extensional flow. *J. FluidMech.* 250, 587–608.
- [5] Walter, A., Rehage, H. & Leonhard, H. 2001 Shearinduceddeformation of microcapsules: shape oscillations and membrane folding. *ColloidSuf. A* 123, 183–185.
- [6] Koleva, I. &Rehage, H. 2012 Deformation and orientation dynamics of polysiloxane microcapsules in liner shear flow. *Soft Matter* 8, 3681–3693.
- [7] de Loubens, C., Deschamps, J., Georgelin, M., Charrier, A., Edwards-Lévy, F. &Leonetti, M. 2014 Mechanicalcharacterization of cross-linkedserumalbumin microcapsules. *Soft matter* 10, 4561–4568.
- [8] Andry, M. C., Edwards-Levy, F. & Levy, M. C. 1996 Free amino group content of serumalbumin microcapsules. iii. a studyatlow ph values. *Int. J. Appl. Pharm.* 128, 197–202.
- [9] de Loubens, C., Deschamps, J., Boedec, G., &Leonetti, M. 2015 Stretching of capsules in an elongation flow, a route to constitutive law. *J. FluidMech.* 767, R3.
- [10] Gounley, J., Boedec, G., Jaeger, M. &Leonetti, M. Influence of surface viscosity on droplets in shear flow. soumis 2015.
- [11] Barthes-Biesel, D &Sgaier, H. 1985 Role of membrane viscosity in the orientation and deformation of a spherical capsule suspended in shear flow. *J. FluidMech.* 160 (119-135).
- [12] de Loubens, C., Deschamps, J., Edwards-Lévy, F. & Leonetti, M. Microcapsules in shear flow : large deformation, orientation and tank-treading. En préparation.