



HAL
open science

Génération de particules de polymères à structure contrôlée par la microfluidique

Alain Marcati

► **To cite this version:**

Alain Marcati. Génération de particules de polymères à structure contrôlée par la microfluidique. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2009. Français. NNT : 2009INPT033G . tel-04412222

HAL Id: tel-04412222

<https://theses.hal.science/tel-04412222>

Submitted on 23 Jan 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

Présentée et soutenue par *Alain MARCATI*
Le 27 Novembre 2009

*Génération de particules de polymères à structure
contrôlée par la microfluidique*

JURY

<i>M. Philippe SERP</i>	<i>Président du Jury</i>
<i>M. Albert RENKEN</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Joseph LIETO</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Christophe GOURDON</i>	<i>Directeur de Thèse</i>
<i>M. Laurent PRAT</i>	<i>Codirecteur de Thèse</i>
<i>M. Christophe SERRA</i>	<i>Codirecteur de Thèse</i>
<i>Mme Josiane TASSELLI</i>	<i>Membre invité</i>

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil Et Procédés (MEGEP)*

Unité de recherche : *Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Toulouse*
Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT), Strasbourg

Directeurs de Thèse : *Christophe GOURDON, Laurent PRAT, Christophe SERRA*

REMERCIEMENTS

Ces trois années de thèse m'ont beaucoup apporté professionnellement tout d'abord puisqu'elles ont complété ma formation par la découverte de nouveaux domaines pour moi tels que les polymères et la microfluidique ; humainement ensuite puisque j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes d'horizon divers dans mes deux laboratoires d'accueil et enfin personnellement car j'y ai beaucoup appris sur moi et développé des ressources que je ne soupçonnais pas.

Je tiens donc à remercier en tout premier lieu les deux instigateurs du projet dans lequel s'est inscrite cette thèse dans laquelle je me suis épanoui :

Merci à Laurent Prat qui m'a offert une grande liberté au cours du projet mais qui par sa disponibilité, ses conseils et son esprit d'innovation m'a plus qu'aidé et guidé pour la réussite et l'avancée du projet. Merci à Christophe Serra qui m'a toujours très bien accueilli à Strasbourg et s'est montré toujours disponible pour commenter et analyser les résultats de mes travaux.

Je souhaite également remercier les autres membres de mon jury :

Merci à Christophe Gourdon, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de l'équipe et d'avoir prodigué bons conseils et encouragements. Je remercie Philippe Serp d'avoir accepté de présider mon jury et pour les commentaires pertinents sur mes travaux mais aussi Albert Renken et Joseph Lieto, mes rapporteurs, pour le temps que vous avez passé à examiner mes travaux et les commentaires apportés pour valoriser mes travaux et en élargir les perspectives. Je terminerai par Josiane Tasselli que je remercie pour son aide apportée pour la correction du manuscrit et la fabrication des puces en silicium-verre qui m'ont fait débiter mon aventure microfluidique.

J'en profite pour remercier les personnes au LAAS qui ont contribué directement ou indirectement à la fabrication de ces puces notamment ceux que j'ai pu côtoyer au sein de l'équipe de foot à 7.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LIPHT.

Je ne connais malheureusement pas tout le monde car mes séjours à Strasbourg n'ont été que brefs à cause de l'avancée du projet. Je remercie en particulier, Catherine, Chheng et Sébastien pour l'appui logistique, Anne et Zhenqi pour m'avoir bien aidé dans le labo de micro et Florence, Marie et Maria pour m'avoir supporté dans le bureau pendant ma venue, je remercie également tous les autres doctorants qui font régner une bonne humeur et une bonne ambiance de travail au sein du laboratoire.

Je remercie également l'ensemble du personnel du LGC.

Et en particulier, je tiens à remercier l'équipe Green Process Engineering pour leur accueil et la joie et la bonne humeur des réunions d'équipe : Marie Morère, Jean-François Blanco, Sébastien Elgue, Michel Cabassud, Philippe Destrac, Jean-Stéphane Condoret, Séverine Camy, Nadine Gabas, Jean-

Paul Canselier, Yolande Peres Lucchese... merci tout particulièrement à David Riboul pour les colonnes CPG remplies, à Richard Guilet pour l'apprentissage des TP à l'IUT et Karine Loubière pour l'appui en salle micro. Merci également à Joelle Aubin pour le coup de main pour les simulations et tes commentaires très utiles sur mes travaux et Sebastien Teychené pour mon envahissement de sa salle et les discussions autour du micro.

Je remercie le personnel administratif du laboratoire, la direction Joel Bertrand, Pierre Aimar et Patricia Uliana qui sont toujours très disponibles vis-à-vis des doctorants et ont toujours soutenu les initiatives de l'association des doctorants. Un grand merci à Claudine Lorenzon, Jean-Luc Labeyrie et à Maria Escobar Munoz que j'ai beaucoup embetés pour les commandes, les comptes et les déplacements. Merci à Danièle Bouscary toujours souriante pour tous les coups de main et à Christine Taurines pour les stagiaires. J'en profite pour saluer leur contribution à mes travaux : merci à Philippa, Tanarat, Swann et Kevin. Je remercie également le personnel technique du laboratoire qui nous aide non seulement sur nos projets mais apporte aussi de la bonne humeur au sein du laboratoire. Un merci tout particulier à Alain Pontier pour avoir collaborer avec moi sur toute la fabrication et les outils microfluidiques, merci à Alain Müller, Vincent et Rafik pour la découpe et la préparation des plaquettes de Plexi, à Alain Philippe de m'avoir enfermé plus d'une fois dans le laboratoire, à Marie-Line pour les analyses au MEB, Frank pour la caisse à outils, Ignace, Lahcen, Alec et tous les autres pour leur soutien.

Enfin grâce aux doctorants du laboratoire, il règne vraiment une très bonne ambiance de travail avec un soutien et une entraide constante. Donc je remercie en premier lieu mon cobureau Nicolas que j'ai découvert pendant ces trois ans, mes deux chères collègues Laurène et Raluca qui ont rajouté une touche féminine à ce bureau masculin et contribué à la bonne humeur du bureau mais aussi les autres doctorants de l'équipe pour leur soutien surtout vers la fin : Zoé, Carole, Fahima, Mathieu, Céline, Pablo, Petko, Emeline mais aussi la famille de la microfluidique : ma grande sœur Nathalie et mon grand frère Norbert, mon petit frère Romain et ma petite sœur Miruna. Je remercie également mes camarades de l'association des doctorants où j'espère avoir bien rempli mon rôle: Julien, Julie, Nicolas et Lynda. Je n'oublierais pas la guile de la pause café : Nicolas (x2), Baptiste, Aras, Youen et les footeux Ouat, Huberson, Ilyes, Edgar entre autres. Un bon courage à ceux qui comme moi ont fini et une franche réussite à ceux qui y sont encore au cœur de leur thèse. Je terminerais par les anciens que j'ai toujours plaisir à côtoyer : Nath, Rachel, Cecile, Mouna, Greg...

En dehors des laboratoires, je souhaiterais témoigner de ma gratitude envers tous mes amis des classes préparatoires qui n'ont pas toujours compris mon choix de faire une thèse mais qui m'ont toujours soutenu et mes amis de l'A7 qui sont toujours d'un franc appui quelque soit les circonstances avec mes félicitations et mes remerciements tous particuliers à mes collègues qui m'ont suivi dans la thèse : Yo, Stef et Seb.

Enfin, je souhaite terminer ces remerciements par les membres de ma famille qui m'ont toujours encouragé quels que soient mes choix depuis tout petit : Maman, je te dois beaucoup et tout l'amour que tu m'as apporté m'a toujours aidé à aller de l'avant. Papa, tu m'as toujours dit d'aller là où tu n'as pu arriver, c'est désormais chose faite et j'espère que tu en es aussi fier que moi. Nonna et Zia Gerva, grazie del sostegno e di aver fatto tutta questa strada. Parrain, tu as toujours suivi mes études depuis tout petit et ça m'a fait grand plaisir que tu sois là le jour de ma soutenance. Je remercie également tous mes cousins, cousines pour leur soutien et mes anges gardiens Papy, Mamie et Nonno qui de là où ils sont, j'en suis sûr me regardent heureux et me protègent.

RESUME

Ces travaux de recherche s'inscrivent d'une part dans une thématique d'intensification de procédés : la synthèse des particules de polymères est classiquement réalisée en batch en présence de solvants, tensioactifs et agents stabilisateurs. Dans ces conditions, les particules générées ont une distribution de taille assez large. Pour palier à cela, la synthèse des particules est envisagée en continu dans des microcanaux avec l'eau en phase dispersante, sans ajout de tensioactifs et sans traitement de surface des parois du microréacteur. L'utilisation de l'échelle micrométrique va ainsi procurer une très grande régularité aux dispersions générées et empêcher la coalescence des gouttelettes au sein du milieu qui provoque la polydispersité des particules dans les cuves agitées. Nous avons donc développé des outils microfluidiques et étudié l'hydrodynamique dans ces microréacteurs pour obtenir la génération de gouttelettes sphériques afin de synthétiser des billes d'un diamètre inférieur à la centaine de microns par polymérisation directe des gouttes.

Ces travaux visent d'autre part, la production de nouveaux matériaux puisque l'objectif était non seulement de produire des particules simples mais d'envisager des structures plus complexes telles que des particules multicouches de type oignon pour lesquelles on pourrait choisir la nature et l'épaisseur de chaque couche. Nous avons donc travaillé sur la manipulation de l'écoulement après polymérisation pour envisager des méthodes d'enrobage des particules cœurs.

Enfin nous avons trouvé une nouvelle application liée à la synthèse de particules en microcanaux : la création de colonnes chromatographiques remplies de particules.

Mots Clés : design de microréacteurs, écoulement liquide-liquide à gouttes, billes de polymères, manipulation d'écoulement, colonne chromatographique remplie

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I : De l'émulsion microfluidique à la particule microstructurée 5

I.1 Fabrication de microréacteurs 5

I.1.1 Photolithographie 5

I.1.2 Réacteurs en PDMS 7

I.1.3 Réacteurs en verre 8

I.1.4 Réacteurs en silicium 10

I.1.5 Autres techniques de scellage 12

I.2 L'écoulement à gouttes dans un microcanal 14

I.2.A Ecoulements en microcanal 14

I.2.A.1 Caractéristiques de l'écoulement en microcanal 14

I.2.A.1.a Type d'écoulement..... 14

I.2.A.1.c Mélange..... 15

I.2.A.2 Formes d'écoulements diphasiques liquide-liquide 15

I.2.B La formation de gouttes..... 17

I.2.B.1 Générateurs de gouttes..... 17

I.2.B.1.a Jonction en T 18

I.2.B.1.b Jonction en croix 18

I.2.B.1.c « Flow-focusing » 18

I.2.B.1.d Co-courant..... 19

I.2.B.1.e « Microchannel Emulsification » 19

I.2.B.2 Paramètres influençant la génération de gouttes 20

I.2.B.2.a Débits des phases 20

I.2.B.2.b Rapport de viscosité des deux fluides 20

I.2.B.2.c Tension interfaciale 21

I.2.B.2.d Diamètre des canaux 21

I.2.B.2.e Mouillabilité..... 22

I.2.B.3 Mode de génération..... 23

I.2.B.4 Gouttes satellites..... 24

I.2.B.5 Exemples de gouttes obtenues 25

I.2.B.6 Modèles de taille de gouttes 25

I.3 Opérations autour de gouttes 28

I.3.A Génération de plusieurs gouttes 28

I.3.A.1 Production alternée de gouttes..... 28

I.3.A.2 Emulsions multiples..... 29

I.3.B Transport des gouttes 31

I.3.B.1 Variation de la vitesse d'écoulement..... 31

I.3.B.2 Trafic des gouttes à un croisement 31

I.3.B.3 Séparation de gouttes 33

I.3.C Déformation des gouttes..... 34

I.3.C.1 Déformations au passage d'une restriction 34

I.3.C.2 Eclatement des gouttes à une intersection..... 35

I.3.C.3 Fusion contrôlée des gouttes..... 36

I.4 Application à la synthèse de particules de polymère	38
I.4.A Méthodes d'initiation de polymérisation	38
I.4.A.1 Extraction de solvant	39
I.4.A.2 Catalyse ionique	39
I.4.A.3 Traitement thermique	39
I.4.A.4 Exposition à l'UV	40
I.4.B Synthèse de microbilles : quelques exemples	40
I.4.C Microparticules à structure complexe	42
I.4.C.1 Particules non sphériques	42
I.4.C.2 Microcapsules	43
I.4.C.3 Particules Janus	45
I.4.C.4 Collier de perles	46
I.5 Conclusion et justification du travail de thèse	46
CHAPITRE II : Fabrication de microréacteurs	49
II.1 Puces en silicium-verre	49
II.1.1 Préparation du design de la puce	49
II.1.2 Fabrication	50
II.1.3 Connectique	53
II.1.4 Nanoports	54
II.1.5 Branchement des connectiques sur support.....	55
II.1.6 Support avec septa.....	57
II.2 Fabrication de réacteur à partir de capillaires	59
II.2.1 Agents collants.....	60
II.2.1.a Colle cyanolite.....	60
II.2.1.b Colle bicomposante	60
II.2.1.c Pâte téflon	60
II.2.1.d Chloroforme	60
II.2.2 Avec du PVC et une lame de verre	60
II.2.2.a Premier design	60
II.2.2.b Deuxième design	61
II.2.3 Passage au support microgravé	62
II.2.4 Placement des capillaires.....	64
II.2.5 Collage à la bicomposante	67
II.2.6 Plaquage à la pâte téflon.....	69
II.2.7 Soudage au chloroforme.....	71
II.2.8 Comparaison des méthodes de fabrication.....	74
II.2.9 Fabrication de blocs de manipulation des gouttes ou des billes	75
II.2.10 Connectique seringue-capillaire	76
II.3 Connexion entre les blocs	77
II.3.1 Connexion avec un capillaire de section carrée.....	78
II.3.2 Connexion avec des capillaires de section circulaire	79
II.3.3 Connexion entre système à capillaire et puce en silicium-verre	80
CHAPITRE III : Caractérisation des microréacteurs	83
III.1 Essais préliminaires	83
III.1.1 Gouttes avec tubes téflon.....	83
III.1.2 Gouttes avec tube capillaire.....	85

III.2 Génération de gouttes dans les puces en silicium-verre.....	87
III.2.1 Circuit de 60 microns	88
III.2.2 Circuit de 100 microns	91
III.2.3 Formation de gouttes sphériques	93
III.3 Génération de gouttes dans les réacteurs à capillaires.....	95
III.3.1 Premiers essais eau/huile.....	95
III.3.2 Reproductibilité de la fabrication	96
III.3.3 Changement de phase dispersée.....	97
III.3.4 Passage du capillaire carré au capillaire rond	98
III.3.5 Ecoulements dans des capillaires de 180 microns de diamètre	99
III.3.6 Disposition des capillaires	101
III.3.7 Génération de gouttes alternées.....	102
III.3.8 Capillaires de 50 microns de diamètre	103
III.4 Modélisation de la taille des gouttes.....	105
III.4.1 Comparaison des réacteurs de 100 microns	105
III.4.2 Mise en équation	106
III.4.3 Extension à d'autres microsystèmes.....	108
CHAPITRE IV : Obtention de particules sphériques dans les microcanaux.....	115
IV.1 Choix d'un monomère test	115
IV.1.1 Test de différents monomères	116
IV.1.2 Emulsions dans la méthylcellulose	117
IV.1.3 Perturbations rencontrées	117
IV.1.4 Emulsions dans le glycérol.....	118
IV.1.5 Influence de la quantité de photoinitiateur.....	119
IV.2 Polymérisation dans les capillaires.....	120
IV.2.1 Passage d'une connexion	120
IV.2.2 Emulsions du TPGDA dans l'eau.....	121
IV.2.3 Ajout d'un tensio-actif.....	124
IV.2.4 Débit limite de phase continue	127
IV.2.5 Débit limite de phase dispersée	128
IV.3 Production de particules inférieures à 50 microns	130
IV.3.1 Production de billes dans des capillaires de 60 microns	130
IV.3.2 Synthèse de billes en flow-focusing	131
CHAPITRE V: Manipulation de gouttes et de billes	135
V.1 Aspiration – Rapprochement des gouttes ou des billes.....	135
V.1.1 Angle de 20°.....	136
V.1.2 Angle de 90°.....	138
V.1.3 Comparaison des deux angles d'aspiration.....	142
V.1.4 Analyse numérique des lignes de courant.....	143
V.1.5 Aspiration symétrique avec deux canaux à 90°	146
V.2 Injection de nouvelles phases.....	149
V.2.1 Injection d'une phase immiscible.....	149
V.2.2 Injection d'une phase miscible.....	151
V.3 Changement de phase porteuse.....	153
V.3.1 Remplacement de la phase porteuse par une autre phase hydrophile.....	153
V.3.2 Choix d'un tiers solvant.....	155

V.3.3	<i>Changement de phase sans particules</i>	157
V.3.4	<i>Changement de phase avec des gouttes de TPGDA</i>	158
V.3.5	<i>Changement de phase avec des billes de poly(TPGDA)</i>	161
V.4	Génération autour d'une goutte	163
V.4.1	<i>Recherche du débit de synchronisation</i>	164
V.4.2	<i>Influence du débit initial de TPGDA</i>	165
V.4.3	<i>Influence du module d'aspiration</i>	165
CHAPITRE VI	Synthèse, applications et perspectives	169
VI.1	Caractérisation globale du microsystème	169
VI.2	Formation de particules multicouches	174
VI.2.1	<i>Approche par changement de phase porteuse</i>	174
VI.2.2	<i>Approche par fusion gouttes-billes</i>	176
VI.3	Création de colonne pour chromatographie en phase gazeuse	178
VI.3.1	<i>Fabrication de la colonne</i>	178
VI.3.2	<i>Test de montée en pression</i>	179
VI.3.3	<i>Test de fonctionnement sur un binaire</i>	180
CONCLUSION		185
BIBLIOGRAPHIE		189
ANNEXE		203

NOMENCLATURE

A : constante d'équation (adimensionnelle)
a : coté d'une section carrée (m)
Ca : nombre Capillaire (adimensionnel)
CC : co-courant
d : diamètre du canal (m)
 d_g : diamètre de goutte (m)
 d_h : diamètre hydraulique du canal (m)
f : fréquence de gouttes (s^{-1})
 f_{ext} : fréquence des gouttes externes (s^{-1})
FF : « flow-focusing »
h : profondeur du canal (m)
 $h\nu$: énergie d'activation photochimique (J)
k : constante d'équation (adimensionnelle)
L : longueur du canal (m)
 L_{ext} : longueur de goutte externe (m)
 L_{ext} : largeur de goutte externe (m)
 L_g : longueur de goutte (m)
 l_g : largeur de goutte (m)
 L_p : longueur de particule (m)
 L_p : largeur de particule (m)
ME : « microchannel emulsification »
 N_{int} : nombre de particules incluses
Q : débit ($m^3.s^{-1}$)
 Q_{asp} : débit d'aspiration ($m^3.s^{-1}$)
 Q_{inj} : débit d'injection ($m^3.s^{-1}$)
 R_c : rugosité du canal
 Re : nombre de Reynolds (adimensionnel)
 R_h : résistance hydraulique
S : section du canal (m^2)
T : jonction en T
 T° : énergie d'activation thermique (J)
U : vitesse superficielle ($m.s^{-1}$)
v : vitesse de gouttes ($m.s^{-1}$)
 v_{ext} : vitesse des gouttes externes ($m.s^{-1}$)
V : volume du canal (m^3)
 V_g : volume de goutte (m^3)
w : largeur du canal (m)
We : nombre de Weber (adimensionnel)
wf : fraction volumique en eau (adimensionnelle)
X : Jonction en croix

Lettres Grecques

ΔP : différence de pression (Pa)
 Π : périmètre mouillé du canal (m)
 α_c : fraction volumique en phase continue (adimensionnelle)
 α : constante d'équation (adimensionnelle)
 α_i : constantes d'équation (adimensionnelles)
 β : constante d'équation (adimensionnelle)
 β_i : constantes d'équation (adimensionnelles)

γ_i : constantes d'équation (adimensionnelles)
 ρ : masse volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
 σ : tension interfaciale phase aqueuse/huile ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)
 μ : viscosité (Pa.s)
 θ : angle de contact ($^\circ$)
[$\varphi\chi$] : paramètres physico-chimiques

Indices

c : phase continue
d : phase dispersée
g : gouttes
h : hydraulique
p : particule

Sigles

AA : Acide Acrylique
ASE : Advanced Silicon Etching
BBT : Bleu de BromoThymol
CAO : Conception Assistée par Ordinateur
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse
CV : Coefficient de Variation
DI : Diamètre Interne
DE : Diamètre Externe
DRIE : Deep Reactive Ion Etching
DVB : DiVinylBenzène
EGDMA : Ethylène Glycol DiMéthAcrylate
HBA : HydroxyButyl Acrylate
HCPK : Hydroxyl Cyclohexyl PhenylKetone
HPFA : High Purity perFluoroAlcoxy
IBA: IsoBornyl Acrylate
ICP : Inductively Coupled Plasma
ID : Inner Diameter
IMM : Institut de Microtechnique de Mayence
LAAS : Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes
LGC : Laboratoire de Génie Chimique
MAA : MethAcrylic Acid
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MEMS : MicroElectroMechanical Systems
MMA : Methyl MethAcrylate
NIPAm : N-IsoPropylacrylAmide
OD : Outer Diameter
PDMS : Poly(DiMéthylSiloxane)
PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEEK : Poly(Ether-EtherKetone)
PETA-3 : PentaErythritol TriAcrylate
PETA-4 : PentaErythritol TetraAcrylate
PFA : PerFluoroAlcoxy
PGMEA : Propylène Glycol MonoEther Acetate
PIV : Particle Image Velocimetry
PMMA : Poly(MethylMethAcrylate)
PS : PolyStyrène

PVA : PolyVinylAlcohol
PVC : Poly(VinylChloride)
RIE : Reactive Ion Etching
SDS : Sodium Dodecyl Sulfate
TPGDA : TriPropylène Glycol DiAcrylate
TRIM : TRIMethylol propane trimethacrylate

INTRODUCTION

Les émulsions, fruits de la mise en contact de deux fluides immiscibles, sont présentes dans de nombreux produits de la vie courante. Elles peuvent être naturelles comme dans le cas du lait, du jaune d'oeuf voire le film protecteur de la peau ou bien fabriquées artificiellement pour les sauces, les crèmes, les gels ou encore les peintures. Elles présentent donc un intérêt pour les industries agro-alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques et se retrouvent fréquemment dans de nombreux réacteurs ou opérations unitaires. La maîtrise et la stabilité de ces émulsions sont donc primordiales du point de vue du génie chimique. L'une des techniques les plus répandues pour leur formation consiste à émulsifier une phase dans une autre en utilisant une agitation mécanique, un surfactant et éventuellement un stabilisant. Ainsi, des gouttelettes de phase dispersée de l'ordre de la dizaine de nanomètres à quelques centaines de microns sont générées dans une phase continue. Cette technique est classiquement utilisée en polymérisation hétérogène pour la synthèse de particules de polymère. Par exemple, l'obtention de particules de polychlorure de vinyle en milieu industriel est réalisée à l'intérieur de cuves agitées dans l'eau en présence d'alcools polyvinyliques (Saeki et Emura, 2002). On distinguera la polymérisation dite en suspension produisant des particules micrométriques, où l'amorceur de polymérisation est intégré directement dans la gouttelette et la polymérisation dite en émulsion produisant des particules nanométriques où l'amorceur est contenu dans la phase continue. Que ce soit pour la polymérisation en émulsion (Li et al, 1993) ou en suspension (Yang *et al*, 2003), une large distribution de particules est obtenue essentiellement à cause de la coalescence des gouttes à l'intérieur de la cuve de fabrication (Zerfa et Brooks, 1996). La coalescence est dépendante de la vitesse d'agitation, du type et de la concentration du surfactant. La distribution de taille nécessite donc une étape de tamisage pour récupérer les particules d'un diamètre donné. Des particules cœur-écorce sont également obtenues par ce procédé grâce à l'ensemencement de particules préalablement synthétisées (Okubo *et al*, 1997). Les particules sont ajoutées au sein d'un milieu dispersé et la rencontre entre ces particules cœurs et des gouttes de monomère forme la structure bicouche après polymérisation. Pour ces structures aussi, la distribution en taille se révèle large. Si particules et gouttelettes n'entrent pas en contact, de simples particules de polymère sont produites. Par conséquent, le développement d'un outil permettant de maîtriser la génération des émulsions et leur stabilité représente un enjeu important pour les procédés de polymérisation hétérogène.

Depuis la fin du XX^e siècle, la tendance à la miniaturisation a touché de nombreux secteurs notamment l'électronique, l'informatique, ou encore les télécommunications. Depuis la naissance des premiers microsystèmes électromécaniques, cette miniaturisation s'est poursuivie et intensifiée grâce à l'amélioration constante des techniques de fabrication. Le développement de ces outils micrométriques a provoqué l'intérêt dans le domaine du génie chimique. Dans une démarche d'intensification de procédés, l'échelle micrométrique procure un grand rapport surface sur volume S/V. Ce rapport S/V étant proportionnel à l'inverse du diamètre de la canalisation, il est largement supérieur à 1000 à cette échelle. Cela présente un grand intérêt pour évacuer la chaleur produite par des réactions exothermiques (Burns et Ramshaw, 1999) et va donc permettre de travailler en milieu plus concentré. Ce rapport S/V élevé a également de nombreux avantages pour des réactions catalytiques (Kiwi-Minsker et Renken, 2005). En écoulement monophasique, la dimension micrométrique améliore aussi

sensiblement les temps de mélange (Bessoth *et al*, 1999) et de nombreux micromélangeurs ont ainsi vu le jour. En écoulement diphasique (liquide-liquide ou gaz-liquide), les microcanaux offrent la possibilité de générer facilement des dispersions ayant des dimensions allant de quelques microns au millimètre et qui ont en outre, une distribution de taille très restreinte (Gañán-Calvo, 1998). D'un point de vue génie chimique, chacune de ces gouttes peut être considérée comme un volume réactionnel. Ainsi, elles peuvent être utilisées pour la détermination de cinétiques de réaction (Sarrazin, 2006) ou de modèles de transfert thermique (Pradere *et al*, 2009) ou de matière (Di Miceli Raimondi, 2008). Ces écoulements à gouttes appliqués à des monomères conduisent à la génération de particules de polymère micrométriques avec un coefficient de variation sur leur diamètre extrêmement faible (Sugiura *et al*, 2001). Par ailleurs, l'obtention de ces microgouttes pourrait se faire dans certains cas sans surfactants ce qui simplifierait le procédé de synthèse et conférerait ainsi au système un caractère « universel » puisque applicable à de nombreux monomères

C'est dans ce contexte qu'est né le projet EMP²M, dont l'acronyme signifie « des Emulsions Microfluidiques aux Particules de Polymères Microstructurées », réunissant le Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) de Strasbourg et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse. L'idée est d'utiliser les potentialités des systèmes microfluidiques pour (i) la génération de microgouttes monodisperses, (ii) leur manipulation individuelle et enfin (iii) leur coalescence contrôlée pour créer des assemblages de particules de polymère. Pour démontrer la faisabilité, deux exemples sont envisagés :

- des colliers de perles de polymères
- des particules multicouches de structure oignon à gradient de fonctionnalité

La synthèse de telles particules ouvrirait la porte à de nouvelles applications dans les hautes technologies (électronique plastique, biomatériaux) telles qu'une nouvelle génération de capteurs piezo-électriques, d'encre électrophorétiques, de revêtements à effet miroir.

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de particules bicouches hydrophobe/hydrophobe, synthèse n'ayant pas encore été démontrée dans la littérature. Pour parvenir à ces microparticules, nous chercherons à développer un outil microfluidique assurant la génération de gouttelettes, la polymérisation des gouttes et la manipulation de gouttes et/ou particules pour créer la structure bicouche. En termes de génération, les gouttes doivent être obtenues par émulsification dans l'eau en tant que phase porteuse, sans ajout de surfactant et sans traitement de surface du microréacteur au préalable. Les dimensions des particules visées sont en dessous de la centaine de microns. Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres.

Dans un premier chapitre, nous avons établi un état de l'art sur l'utilisation des outils microfluidiques pour la synthèse de particules de polymères. Nous abordons tout d'abord les méthodes de fabrication de microréacteurs. Puis, nous allons axer cette recherche bibliographique sur les types d'écoulements diphasiques générés dans des microcanaux et tout particulièrement la formation de gouttes et les paramètres qui influent sur leur génération. Nous nous intéressons ensuite à la manipulation de gouttes en termes de transport, de déformation de gouttes et de création d'écoulement à plusieurs gouttes. Enfin, nous étudions les différentes structures de particules de polymères synthétisées.

Dans un deuxième chapitre, les différents outils microfluidiques utilisés au cours de ces travaux sont décrits. La fabrication de chacun de ces réacteurs est détaillée ainsi que la connectique mise au point pour introduire et récupérer les fluides. Nous nous sommes également penchés sur la faisabilité de connecter les différents systèmes entre eux.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude hydrodynamique des écoulements liquide-liquide dans les microréacteurs. Nous cherchons à étudier et visualiser la formation des gouttes d'huile dans l'eau sans ajout de surfactant. Les principaux paramètres influençant la génération des gouttes sont décrits et une comparaison entre les deux microsystèmes mis au point est établie. Enfin, nous avons déterminé un modèle prédictif sur les tailles des gouttes générées dans chacun des systèmes.

Dans un quatrième chapitre, nous avons recherché un monomère test qui soit suffisant réactif pour ne pas être limité en termes de temps d'exposition. Nous avons, dans un premier temps, étudié la formation de gouttelettes dans l'eau puis synthétisé des particules sphériques avec une distribution de taille très étroite qui serviront de cœur dans les structures multicouches. Enfin, nous avons analysé différentes méthodes pour diminuer ultérieurement la dimension des particules créées.

Le cinquième chapitre de ce manuscrit aborde la manipulation des gouttes et des particules au sein des microcanaux. L'objectif de cette partie est d'agir sur l'écoulement dispersé et de déterminer les opérations nécessaires à la formation d'une couche supplémentaire autour de la particule. Nous avons ainsi travaillé sur l'aspiration de la phase porteuse et sur l'ajout d'une nouvelle phase au sein de l'écoulement. Nous avons également couplé injection et aspiration pour tester le changement de phase continue autour des particules et la régénération d'une goutte autour d'une particule.

Le dernier chapitre de cette thèse débute par une analyse de l'ensemble du microsystème visant à créer des particules multicouches. Chaque bloc du système est caractérisé à travers un motif géométrique de l'écoulement et les paramètres continus et discrets agissant sur chaque bloc y sont décrits. Les approches possibles pour la synthèse de particules bicouches sont commentées avec les perspectives de développement. Enfin, une application possible des microsystèmes conçus est abordée : la création de colonne de chromatographie en phase gazeuse.

CHAPITRE I : De l'émulsion microfluidique à la particule microstructurée

Dans ce chapitre, l'objectif est de rechercher les principaux outils menant à la synthèse de particules de polymères à structure complexe à partir d'émulsions dans des microcanaux. Afin de choisir le microsystème adéquat, les méthodes de fabrication de microréacteurs sont d'abord présentées. Puis, la génération d'écoulements diphasiques sous forme de gouttes et les paramètres influençant cette génération sont détaillés. Le comportement de gouttes dans des microcanaux ainsi que la mise en place d'outils pour la manipulation directe de ces gouttes en leur sein sont ensuite exposés. Enfin, un intérêt sera porté à l'obtention de particules de polymères simples ou complexes à partir des gouttes générées préalablement dans le microsystème.

I.1 Fabrication de microréacteurs

Avant de commencer la fabrication, il faut, au préalable, sélectionner le matériau adéquat. Il faut donc tenir compte des caractéristiques du matériau afin de choisir celui qui sera le plus adapté à l'application désirée (Kenis et Stroock, 2006). On peut ainsi vérifier les caractéristiques suivantes :

- les propriétés intrinsèques du matériau telles que la transparence ou le coefficient d'échange thermique
- les propriétés de surface telles que la rugosité ou la mouillabilité
- la compatibilité du matériau avec les conditions opératoires (température, pression) ou le milieu réactionnel (solvants)
- la possibilité d'assemblage avec d'autres matériaux afin de sceller ou étancher le réacteur.

Zhang et Haswell (2006) ont établi une comparaison de ces différentes propriétés pour les matériaux les plus utilisés dans la fabrication de systèmes microfluidiques.

De nombreuses techniques ont été mises au point pour la fabrication de microréacteurs (McCreedy, 2000; Gavriilidis *et al*, 2002). De même, une grande variété de matériaux a été exploitée pour la fabrication de microcanaux, on peut notamment citer : le polyether-etherketone ou PEEK (matériel microfluidique fourni par Upchurch), le polyméthylméthacrylate ou PMMA (Nisisako *et al*, 2002a), un prépolymère au thiolène (Cygan *et al*, 2005), des céramiques (Knitter *et al*, 2001), l'acier inoxydable (Tong *et al*, 2001) voire d'autres métaux ou alliages. Ces matériaux peuvent faire face à des conditions opératoires exigeantes ou encore servir de support pour des catalyseurs.

Cependant, les principaux matériaux utilisés sont le poly-diméthylsiloxane (PDMS), le verre et le silicium (Abgrall et Gué, 2007). Quelle que soit la technique de fabrication utilisée, ces trois matériaux nécessitent au préalable une étape de photolithographie.

I.1.1 Photolithographie

La photolithographie va permettre de réaliser un moule pour les microréacteurs en PDMS ou de marquer la zone à graver dans le cas de substrat en verre ou en silicium. Elle s'appuie sur une résine photosensible déposée en film sur un substrat qui va reproduire les motifs d'un masque. Cette résine

peut-être positive ou négative selon que l'on désire obtenir la réplique positive (canal en creux), ou négative (canal en relief) du masque. De nombreuses études ont été menées sur ces résines et les plus communément utilisées sont de type SU-8 (Lorenz *et al*, 1998; Zhang *et al*, 2001) pour les résines négatives et de type AZ 4562 (Roth *et al*, 1999; Loechel, 2000) pour les résines positives. O'Brien *et al* (2001) comparent les propriétés de ces deux résines. De nouvelles résines hyperbranchées sont à l'heure actuelle à l'étude afin d'améliorer les performances de la photolithographie (Ismailova, 2009).

Le procédé de photolithographie est schématisé sur la figure I.1, il se déroule en salle blanche afin de limiter l'impact du milieu (température, humidité, poussières) sur la réalisation et dans une atmosphère privée de lumière ultraviolette (UV) afin d'éviter la réticulation de la résine.

La résine est déposée au centre du substrat et étalée à l'aide d'un disque tournant. L'épaisseur du film sur le substrat dépend de la nature de la résine et de la vitesse de rotation du disque. Plus la vitesse est importante, plus le film sera fin. La couche de résine est ensuite précurée sur plaque chauffante afin d'évaporer les solvants piégés dans la résine. C'est une étape-clé du procédé dont peuvent dépendre l'aspect, la verticalité et la rigidité des parois de la structure désirée et qui influe directement sur les étapes suivantes. La température du four ne doit pas excéder les 110°C dans le cas de la résine SU-8. Des rampes de température sont nécessaires pour chauffer et refroidir le substrat : en effet, une trop grande variation de température peut induire des efforts mécaniques sur la résine et ainsi provoquer des craquelures.

Une fois revenu à température ambiante, le substrat est alors placé sous une source lumineuse avec le masque dont on veut reproduire la structure. Le dessin du masque est réalisé par « conception assistée par ordinateur » (CAO) et imprimé sur un film transparent à l'aide d'une imprimante haute précision pour l'épaisseur des motifs. L'exposition à l'UV est une étape sensible du procédé : la durée d'exposition dépend de la nature et de l'épaisseur de la résine, de la puissance et de la longueur d'onde de la lampe, la température et l'humidité. L'insolation peut durer de la dizaine de secondes à quelques minutes en fonction de ces paramètres. Après insolation, une nouvelle étape de recuit fige les structures.

Enfin, l'étape de développement permet d'enlever la résine qui n'a pas réticulé et obtenir le moule désiré. Le substrat est plongé dans un bain nettoyant agité. Une solution de propylène glycol monoéther acétate (PGMEA) est utilisée pour la résine SU-8, un développeur spécifique dilué dans l'eau déminéralisée pour la résine AZ 4562.

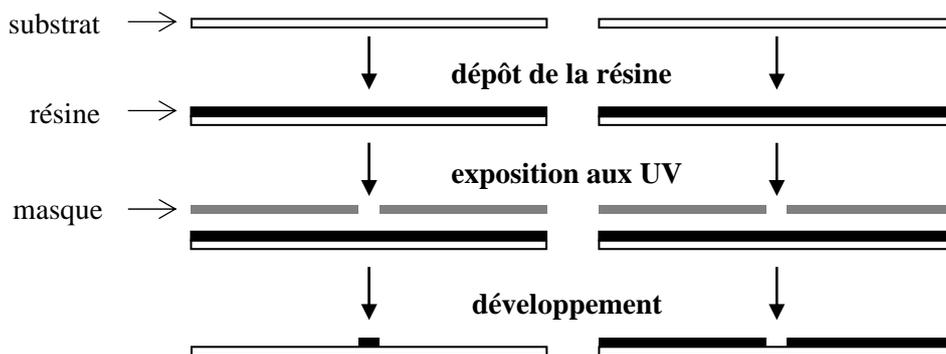


Figure I.1 : Réalisation d'un moule en résine négative SU-8 (gauche), marquage de la zone à graver sur le substrat à partir d'une résine positive AZ 4562 (droite).

I.1.2 Réacteurs en PDMS

Le PDMS est un polymère organique siliconé de la famille des organosiloxanes : il est composé de liaisons Si-C et Si-O. L'enchaînement des liaisons Si-O et la symétrie des liaisons Si-C forment un arrangement apolaire ce qui rend la surface du PDMS hydrophobe. Le PDMS est viscoélastique : on peut le trouver sous forme de liquide visqueux et quand le nombre n de motifs $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$ est élevé on le trouve sous la forme d'un solide élastique. Ce sont les liaisons siloxanes qui lui confèrent son élasticité. Il présente en outre, de bonnes qualités optiques puisque il est translucide.

Du fait de ses propriétés, un grand intérêt a été porté au PDMS dans la fabrication de microréacteurs (Sia et Whitesides, 2003 ; Yoon *et al*, 2008). Le PDMS offre de surcroît, un bon contact avec le substrat et un démoulage facile une fois solide. Les microréacteurs en PDMS sont donc réalisés par moulage ; le moule peut être soit réalisé par photolithographie avec une résine SU-8 comme décrit dans le paragraphe précédent soit par gravure sur un substrat en silicium. On peut ainsi obtenir une précision jusqu'à 1 micron. Le procédé de fabrication (Duffy *et al*, 1998 ; Mc Donald *et al*, 2000) est décrit par la figure I.2.

Un mélange de PDMS et d'agent durcisseur est préparé puis dégazé afin d'éviter le bullage lors de la cuisson. Il est ensuite déposé sur le moule et cuit à une température entre 40 et 80°C pendant une heure. Le PDMS cuit est facilement démoulé puis percé à l'extrémité du canal afin de permettre l'ajout de connectiques par la suite. Enfin la plaque est exposée à un plasma d'air ou d'oxygène : ceci a pour effet d'oxyder la surface en silanol Si-(OH). Le contact avec une autre plaque lisse oxydée crée une liaison Si-O-Si irréversible qui rend le système étanche. Cette liaison peut tenir jusqu'à 4 bars. Le verre, le quartz ou d'autres polymères peuvent aussi être utilisés pour sceller le canal.

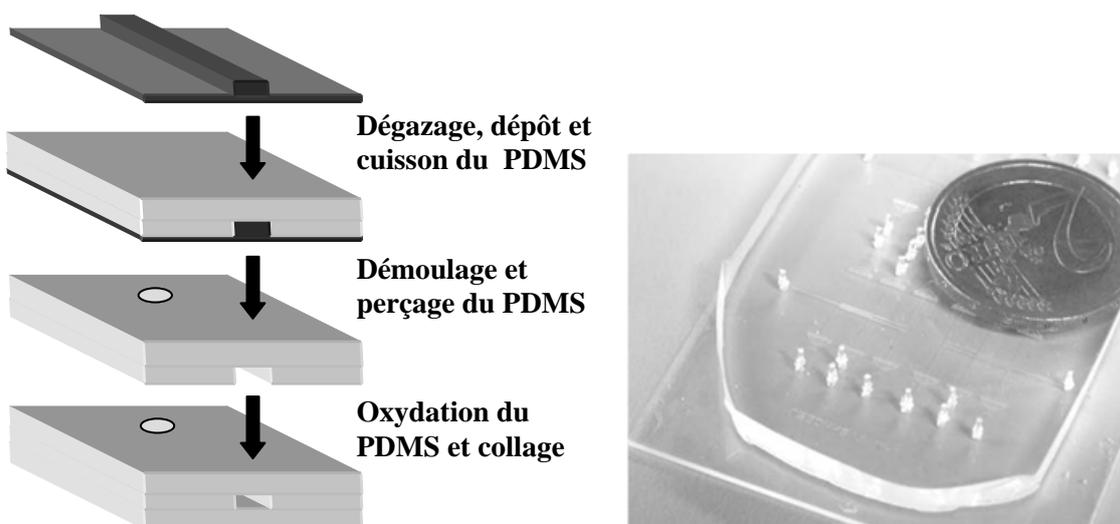


Figure I.2 : Fabrication d'un microcanal en PDMS (gauche), microréacteur en PDMS (droite)

En utilisant plusieurs couches de PDMS des systèmes en trois dimensions peuvent aussi être construits (Jo *et al*, 2000 ; Anderson *et al*, 2000). Une fois les moules réalisés, la fabrication de microréacteurs en PDMS est peu coûteuse et relativement simple à mettre en œuvre, ce qui a fait le succès de cette technologie. Cependant, le PDMS ne résiste pas à de fortes pressions et n'est pas compatible avec l'utilisation de solvants plus agressifs (Ng Lee *et al*, 2003). En effet, les éthers, le tétrahydrofurane ou l'acétone à moindre degré font gonfler le PDMS. Les solvants polaires comme les alcools ou l'eau ne créent pas ce phénomène. En revanche, à cause de sa très forte hydrophobicité, l'eau mouille très peu le PDMS. Il est donc difficile de faire passer des solutions aqueuses dans les canaux. La surface des canaux peut néanmoins être rendue hydrophile. Makamba *et al* (2003) proposent un état de l'art de la modification de surface de microcanaux en PDMS. Les techniques les plus utilisées sont l'exposition du canal à des plasmas (Fritz et Owen, 1995) ou sources UV (Efimenko *et al*, 2002), ou le greffage de groupements hydrophiles comme la silanisation (Papra *et al*, 2001). Néanmoins, cette modification n'est valable qu'à court terme et la surface des microcanaux ne peut être rendue hydrophile de façon permanente.

1.1.3 Réacteurs en verre

Le verre est un matériau très bien connu et qui présente de nombreux avantages pour les microréacteurs : il est transparent et peut laisser passer la lumière, il est inerte chimiquement et résistant même à des solvants très agressifs, il peut supporter des températures importantes (supérieures à 500°C). Plusieurs types de verre sont gravés : pyrex, borosilicate, quartz ou verre sodocalcique. Le procédé de fabrication (Stjernström *et al*, 1998 ; Dietrich *et al*, 2005) est décrit par la figure I.3.

Le verre est dans un premier temps plongé dans une solution d'acide sulfurique afin de nettoyer la surface à graver. Une fois rincé et séché, une fine couche métallique est déposée sur le substrat afin de protéger le verre lors de la gravure. Le métal utilisé peut être du chrome ou du titane, la couche est de l'ordre de 100 nm d'épaisseur et est obtenue par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Cette couche sert à créer un masque directement sur le substrat en verre et permet l'adhésion de la résine

photosensible. Une étape de photolithographie marque la zone à graver sur le dépôt et une lucarne est ainsi gravée dans le dépôt.

Le canal est obtenu par gravure humide avec une solution d'acide fluorhydrique (10%). La gravure se fait de façon isotropique : en effet, le verre étant un matériau amorphe, il est gravé dans toutes les directions à la même vitesse. On ne peut donc obtenir un facteur de forme (ratio profondeur/largeur) important et le canal aura une forme sphérique. La vitesse de gravure est de l'ordre du micron par minute et une profondeur de quelques centaines de microns peut être obtenue avant que le dépôt ne soit attaqué. L'utilisation d'une solution d'acide fluorhydrique tamponnée réduit la vitesse de gravure à une centaine de nanomètres par minutes et permet d'obtenir des structures plus précises (quelques microns de profondeur). Le dépôt métallique est ensuite enlevé.

La technique la plus utilisée pour sceller le microcanal est la diffusion thermique : un nouveau substrat en verre est posé sur la plaque gravée et une forte pression est maintenue pendant que la température est portée aux alentours de la température de transition vitreuse du verre. Cette technique nécessite l'utilisation de matériaux ayant un même coefficient d'expansion thermique et un bon état de surface ; les deux substrats en verre doivent donc être bien polis. La liaison entre les deux plaques est étanche, très stable et résiste à de fortes pressions (largement supérieures à 100 bar).

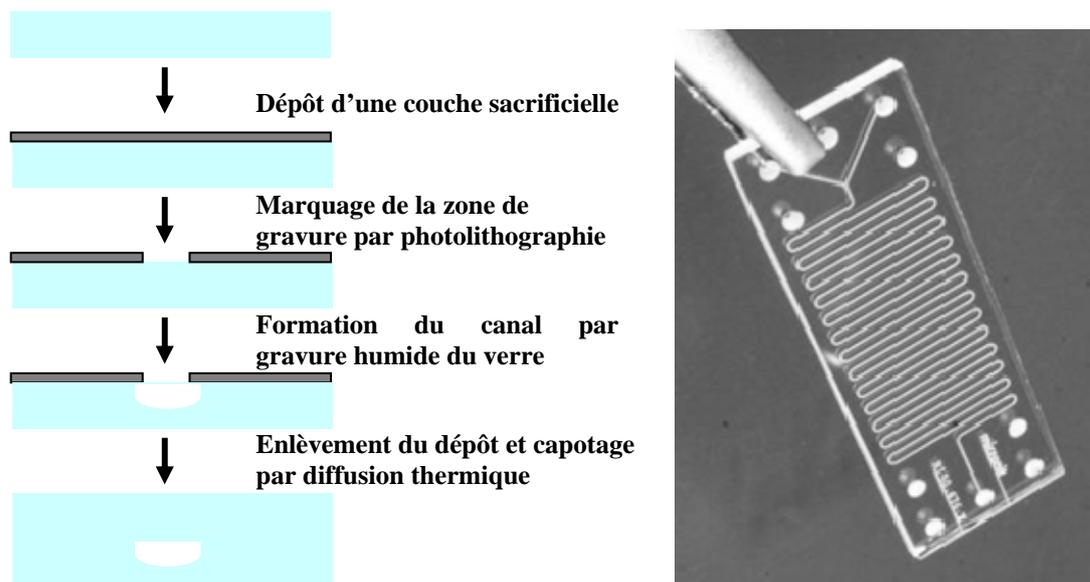


Figure I.3 : *Fabrication d'un microcanal en verre (gauche), microréacteur en verre Micronit (droite)*

Si le substrat utilisé pour sceller le canal a un coefficient d'expansion thermique différent, une technique utilisant de la poussière de verre peut assembler les deux substrats. Un mélange de particules de verre à faible température de fusion et d'un solvant organique forme une pâte qui est répandue sur un des substrats. Cette couche intermédiaire, pressée entre les deux substrats à une température bien plus basse que pour la diffusion thermique, crée la liaison entre les deux plaques. Si les conditions d'utilisation du microréacteur sont peu exigeantes, une colle peut assembler les deux plaques.

Afin d'obtenir un facteur de forme, des verres photosensibles ont été développés (Dietrich *et al*, 1996 ; Choi et Kim, 2008). Ces verres sont des lithium-alumine-silicates contenant des impuretés choisies : ions argent et cérium. Durant l'étape de photolithographie, l'exposition à l'UV provoque l'excitation de ces impuretés et des atomes d'argent sont formés. Un traitement thermique (500-600°C) est ensuite appliqué et une phase de nucléation des atomes d'argent démarre. Les atomes s'agglomèrent en de plus gros nuclei provoquant la cristallisation du verre sur la zone exposée. Cette zone cristallisée est ensuite enlevée par un bain d'acide fluorhydrique.

Les parois des microcanaux en verre peuvent être traitées pour être rendues plus hydrophiles ou hydrophobes par lavage avec des solutions alcalines ou dépôts de fines couches (Lee *et al*, 2005) ou greffage de groupements (Zhao *et al*, 2001).

Les techniques utilisées pour la fabrication de microcanaux en verre sont coûteuses mais sa transparence et sa résistance à la température et à la pression en font un matériau privilégié pour les microréacteurs. De nombreux fournisseurs de microréacteurs utilisent ce matériau : Micronit, Ehrfeld, Mikroglass...

1.1.4 Réacteurs en silicium

Le silicium est le métal le plus répandu sur terre que ce soit sous forme de silice SiO_2 dans le verre ou le sable ou sous forme de silicates (SiO_4^{4-}) dans de nombreux minéraux, mais très rarement sous forme pure. Le silicium pur est un matériau cristallin de couleur noire. Il peut être obtenu très facilement et à une pureté très importante. Il a comme principale propriété d'être un semi-conducteur ce qui lui a valu un grand intérêt dans l'électronique. La miniaturisation des composants électroniques a entraîné l'essor des microsystèmes électromécaniques (MEMS) et des techniques d'usinage du silicium plus spécifiques (Lang, 1996). Le silicium possède en outre un coefficient d'échange thermique élevé et une bonne résistance à la pression et aux solvants. Son principal défaut est son opacité, il est possible de visualiser l'intérieur des microcanaux par réflexion, les puces en silicium sont ainsi la plupart du temps scellées par un substrat en verre.

La fabrication de microstructures dans un substrat en silicium est réalisée par gravure en solutions ou en plasma. La gravure « humide » utilise des solutions d'hydroxyde de potassium (Cui *et al*, 2000) ou d'hydroxyde de tetramethylammonium (Tsaur *et al*, 2001). Le procédé est similaire à la gravure isotrope du verre présentée dans le paragraphe précédent, cependant la gravure est anisotrope pour le silicium. Couplée à des techniques d'arrêt de la gravure (Collins, 1997), la gravure « humide » permet d'obtenir des structures très précises telles que des puits (Richter *et al*, 1999); en effet, différents profils de gravure sont obtenus en fonction de l'orientation du cristal de silicium (Shikida, 2004). Cependant, la gravure « humide » fait appel à des composés très agressifs et les structures qu'elle permet d'obtenir sont limitées.

La gravure « sèche » s'appuie sur des gaz ionisés sous forme de plasma (Sugawara, 1998). Deux phénomènes entrent en jeu (figure I.4) :

- une gravure physique : des atomes inertes (argon, hélium) sont ionisés dans un plasma et accélérés par un champ électrique généré par des électrodes. Ces ions inertes suivent les lignes du

courant électrique et viennent percuter perpendiculairement le substrat de silicium situé à la cathode. Le substrat est ainsi gravé de façon anisotrope mais le phénomène est très lent et peu sélectif.

- une gravure chimique : un plasma composé d'un gaz réactif (hexafluorure de soufre SF₆ ou tétrafluorométhane CF₄) forme des espèces radicalaires. Ces radicaux du fluor viennent se lier au silicium en surface et donner du tétrafluorure de silicium qui sous l'effet du vide et de la température est désorbé, creusant le substrat. Ces molécules peuvent aussi se redéposer sur la surface créant une couche protectrice ; les paramètres opératoires décident de quel phénomène prédomine. La gravure chimique est sélective et plus rapide que la gravure physique mais est isotrope.

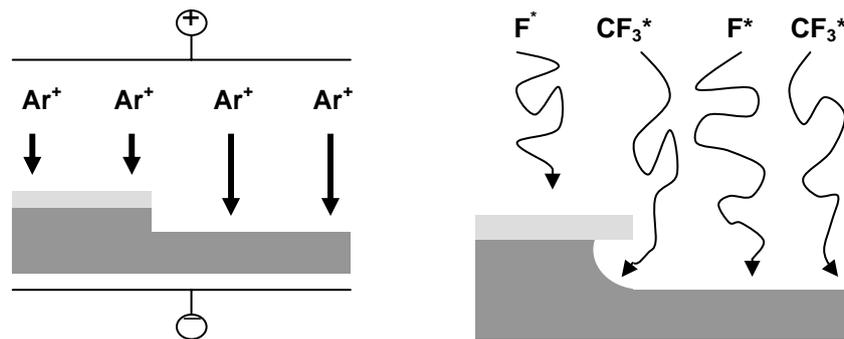


Figure I.4 : Gravure physique (gauche), gravure chimique (droite)

La « gravure ionique réactive » (RIE : Reactive Ion Etching) cumule les avantages de ces deux types de gravure (Li *et al*, 2004). Des ions réactifs sont accélérés par un champ électrique ce qui augmente la vitesse de gravure tout en conservant une bonne sélectivité et l'anisotropie de la gravure. La RIE permet de graver sur de faibles profondeurs (quelques dizaines de microns) et à des vitesses de l'ordre du micron par minutes. Elle peut être couplée avec une torche à plasma (ICP : Inductively Coupled Plasma ; Franssila *et al*, 2000). Un plasma de forte densité est obtenu grâce à un générateur électromagnétique à haute fréquence. Les vitesses de gravure sont ainsi améliorées et une plus grande profondeur est atteinte mais les risques d'anisotropie sont accrus.

A l'heure actuelle, la technique la plus répandue pour la gravure de canaux dans le silicium est la « gravure réactive ionique profonde » (DRIE : Deep reactive ionic etching). Deux procédés se distinguent :

- le procédé cryogénique (Esashi *et al*, 1995) : le substrat refroidi à une température inférieure à -100°C est gravé par plasma ; la température tend à réduire le phénomène de gravure chimique au profit de la gravure physique. Les ions sont bombardés sur le substrat mais ne réagissent pas ou très peu avec la surface augmentant ainsi le caractère anisotrope de la gravure. Un plasma très dense est utilisé afin d'accélérer le taux de gravure.

- le « Bosch process » (Lärmer and Schip, 1996) ou ASE (Advanced Silicon Etching) est décrit ci-dessous.

Après avoir marqué la zone à graver, une couche de passivation est déposée sur le substrat et le masque. Cette étape fait appel à un premier plasma à partir d'octafluorocyclobutane (C₄F₈). La couche

déposée a une structure proche du téflon. Cette couche est ensuite gravée par un second plasma à partir de SF_6 de façon anisotrope ; en effet, le dépôt de polymère est gravé perpendiculairement bien plus rapidement que par le côté. Une fois le substrat atteint, il est gravé de façon isotrope mais sur une très faible épaisseur. Une nouvelle couche de passivation est ensuite ajoutée et une nouvelle gravure à partir de plasma de SF_6 s'en suit. Un certain nombre de cycles sera nécessaire jusqu'à l'obtention de la profondeur désirée : pour une épaisseur de 500 microns, il faut compter entre 100 et 1000 cycles de passivation/gravure. Plus le cycle est court, plus la surface sera lisse ; plus le cycle est long, plus la vitesse de gravure sera rapide. Il est ainsi possible d'obtenir la verticalité des parois, des facteurs de forme très importants (ratio profondeur/largeur jusqu'à 20 :1), des profondeurs supérieures à 500 microns et des vitesses de gravure supérieures à 10 microns/minutes. La procédure est illustrée sur la figure I.5. Lorsque la profondeur désirée est obtenue, les couches de protection sont enlevées et le substrat est nettoyé avec une solution acide.

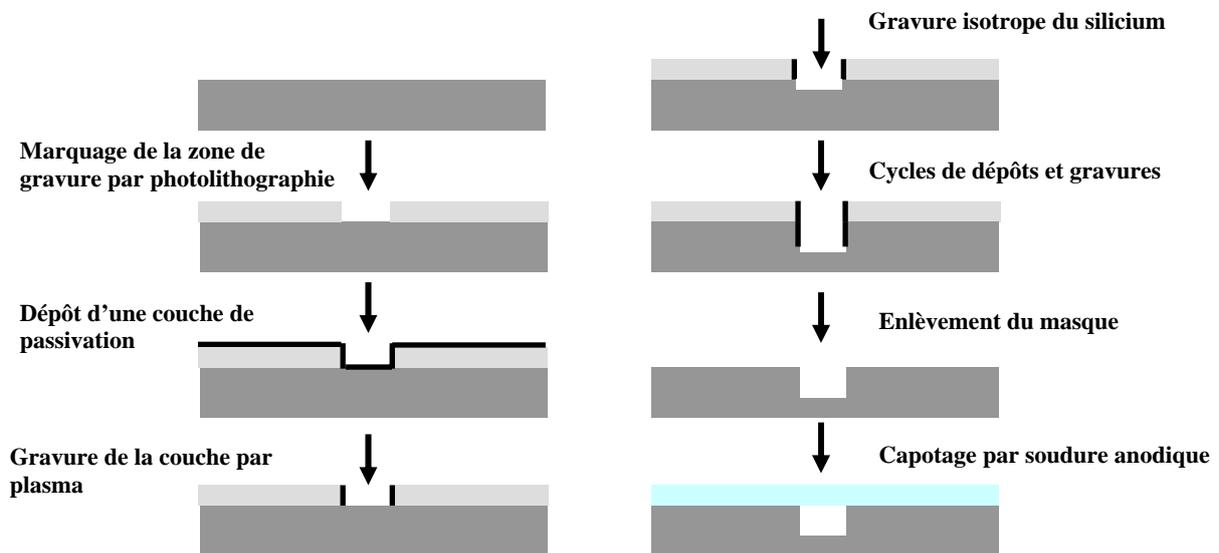


Figure I.5 : Fabrication d'un microcanal en silicium par DRIE et soudure anodique

La soudure anodique permet la jonction entre le substrat gravé en silicium et une plaque de verre dopé en oxydes alcalins. Cette technique nécessite des températures élevées et un champ électrique : la température entraîne la dissociation des oxydes alcalins au sein du verre ; le champ électrique fait migrer les ions alcalins ainsi formés vers la cathode créant une zone riche en oxyde à l'interface verre-silicium. Ces ions oxydes sont déplacés sur la surface du silicium et oxydent la surface. Une liaison forte est ainsi créée et le processus est irréversible. Le verre généralement utilisé est le Pyrex : il présente un taux d'oxydes de sodium d'environ 3,5% et un coefficient d'expansion thermique voisin du silicium sur une grande plage de température. Le procédé fonctionne à des températures entre 300 et 500°C sous vide poussé et à des voltages allant jusqu'à 1000 volts.

1.1.5 Autres techniques de scellage

Les techniques d'assemblage sur des substrats en silicium sont récapitulées sur la figure I.6.

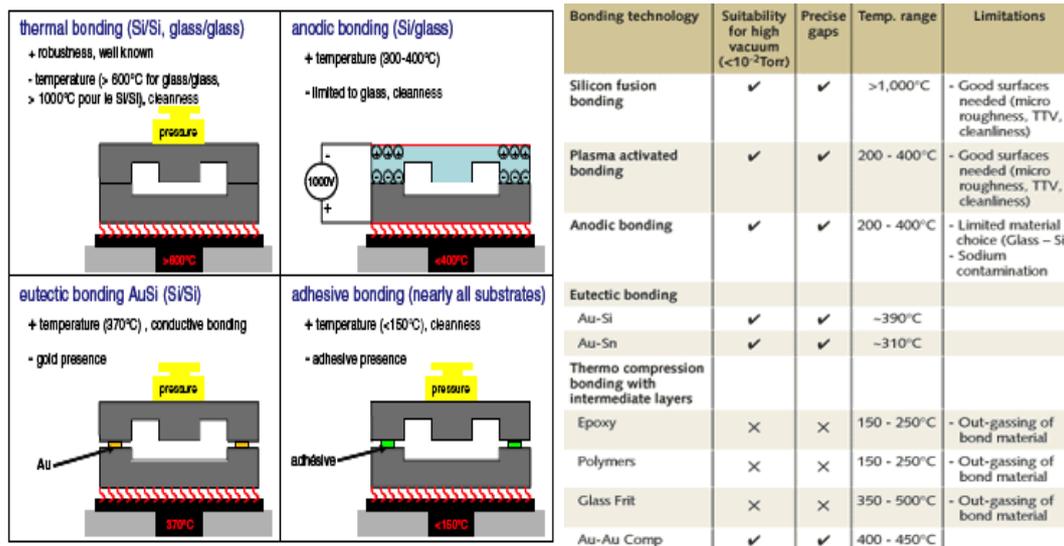


Figure I.6 : A gauche : techniques d'assemblage pour des substrats en silicium (Abgrall et Gué, 2007), à droite avantages et inconvénients des différentes techniques de collage (Pelzer et al, 2004)

Le collage par diffusion thermique de substrats en silicium est analogue à celui de substrats en verre. La température opératoire est cependant plus élevée (supérieure à 1000°C). A cette température, des liaisons covalentes se forment entre les atomes de surface des deux substrats. L'état de surface du substrat est un facteur critique du procédé : la propreté est essentielle ainsi qu'une planéité d'au moins 50 nm et une rugosité inférieure au nanomètre sont nécessaires. Grâce à cette technique, des structures tridimensionnelles sont obtenues (Klaassen et al, 1996) et des capteurs peuvent être intégrés aux microréacteurs (Chatzandroulis et al, 1997).

Le collage moléculaire (Tong et Gösele, 1999) présente une alternative au collage par diffusion thermique lorsque la température opératoire est rédhibitoire. Les substrats sont exposés à un plasma d'oxygène puis mis en contact à température ambiante. Une liaison se crée à l'interface des deux substrats. Cette liaison est ensuite consolidée par un traitement thermique (200 à 400°C). Cette technique peut s'appliquer à des substrats en silicium, silice, verre et des métaux semi-conducteurs.

D'autres techniques fonctionnent à température peu élevée mais font appel à un tiers corps ; elles sont donc uniquement applicables dans le cas où ce tiers corps ne vient pas influencer sur le fonctionnement du microsystème.

Le procédé de soudage par eutectique s'appuie sur la formation d'un alliage eutectique à l'interface entre les substrats. Une fine couche métallique est déposée sur le second substrat en silicium. A l'interface dépôt-silicium, un alliage se forme à une température légèrement supérieure au point eutectique du couple silicium-métal. L'or avec un point eutectique silicium-or à 363°C pour un mélange à 97% massique en or est notamment utilisé pour sceller des MEMS, la connexion est de plus conductrice (DeHennis and Wise, 2005).

Le collage par ajout d'une couche d'adhésif ou de polymère est efficace pour des microsystèmes qui ne fonctionnent ni sous vide ni à de fortes pressions. Des polymères photosensibles comme le benzocyclobutène (Oberhammer et al, 2004) ou la résine SU-8 (Jackman et al, 2001) sont utilisés sur

des épaisseurs allant jusqu'à quelques dizaines de microns. La couche déposée une fois réticulée à des températures pouvant aller jusqu'à 200°C selon le polymère, assure la liaison entre les deux substrats peut compenser la rugosité de la surface.

Des trois matériaux principaux de fabrication, il est évident que le PDMS présente de nombreux avantages : il est notamment peu coûteux et la fabrication de microcanaux est très rapide, une fois le moule défini. Cependant, nous recherchons un matériau de nature hydrophile permettant la génération de gouttes d'huile dans l'eau. Or, le PDMS n'a que très peu d'affinité pour l'eau et même si un traitement de surface peut le rendre hydrophile, ce changement n'est que temporaire et non définitif. Nous allons donc nous appuyer sur des technologies en silicium-verre ou verre qui sont plus conformes au type d'écoulement que nous souhaitons.

I.2 L'écoulement à gouttes dans un microcanal

Après avoir sélectionné le matériau des microréacteurs, nous nous intéressons dans cette partie aux écoulements rencontrés dans un microcanal et à leurs caractéristiques. Nous étudierons les paramètres influençant la formation d'émulsions liquide-liquide et rechercherons ainsi les conditions pour l'obtention d'émulsions d'huile dans l'eau sous forme sphérique.

I.2.A Ecoulements en microcanal

I.2.A.1 Caractéristiques de l'écoulement en microcanal

I.2.A.1.a Type d'écoulement

Par définition, un microcanal est un canal de dimension inférieure au millimètre. A cette échelle, un fluide circule de façon laminaire dans la canalisation. En effet, le nombre de Reynolds Re comparant les forces d'inertie aux forces de viscosité est généralement inférieur à 1. L'écoulement est donc dominé par les effets visqueux.

$$\mathbf{Re = \rho U d_h / \mu} \quad \mathbf{(I.1)}$$

U est la vitesse superficielle du fluide, ρ et μ la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide et d_h est le diamètre hydraulique du canal ; il est égal à quatre fois le rapport entre la section S du canal et son périmètre mouillé Π .

I.2.A.1.b Perte de charge

La taille du canal a un impact direct sur la distribution de fluide dans la canalisation. Plus le diamètre de canal est petit, plus il sera difficile d'y introduire un fluide. On définit par analogie avec le courant électrique (Ajdari, 2004) une résistance hydrodynamique R_h qui va traduire la résistance à

l'écoulement dans la canalisation. Cette résistance correspond au rapport entre la perte de charge ΔP par longueur de canal L et le débit Q du fluide :

$$\Delta P/L = R_h Q \quad (\text{I.2})$$

La résistance hydrodynamique est directement proportionnelle à la viscosité du fluide et inversement proportionnelle au diamètre du canal. Pour une section circulaire de diamètre d :

$$R_h = 128 \mu / (\pi d^4) \quad (\text{I.3})$$

Pour une section carrée de côté a :

$$R_h = 32 \mu / a^4 \quad (\text{I.4})$$

En jouant sur le diamètre de canal et à viscosité donnée, il sera possible d'orienter, scinder ou bloquer l'écoulement dans un canal ou réseau de canaux.

I.2.A.1.c Mélange

La laminarité de l'écoulement a un effet direct sur le mélange de deux fluides miscibles : dans ces conditions, les deux fluides forment un écoulement stratifié (figure I.7). Le mélange est ainsi purement un phénomène diffusif : il s'effectue à l'interface des deux fluides. Cet effet est donc préjudiciable pour le mélange, même si de forts coefficients de diffusion peuvent compenser l'absence de convection.

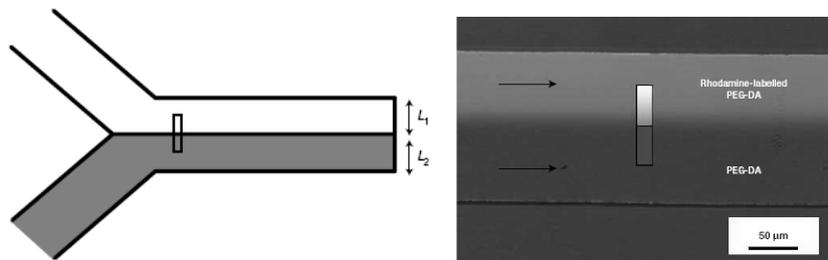


Figure I.7 : *Écoulement stratifié de deux solutions colorées* (Dendukuri *et al*, 2006)

Kenis *et al* (1999) exploitent ce type d'écoulement pour générer de fines structures à l'interface des deux fluides. Kamholz *et al* (1999) utilisent les écoulements stratifiés pour déterminer des paramètres physico-chimiques de différentes espèces. Ce phénomène sert également à séparer temporairement des réactifs en amont du site de génération pour étudier le mélange dans une goutte (Tice *et al*, 2003). Un faisceau inerte est intercalé entre les deux réactifs avant que ces derniers ne puissent se mélanger dans une goutte. Larsen et Shapley (2007) étudient le taux d'occupation de chacune des strates en fonction de leurs débits et viscosités respectifs.

I.2.A.2 Formes d'écoulements diphasiques liquide-liquide

Lorsque deux fluides immiscibles sont introduits dans un microcanal, trois types d'écoulement stable peuvent être observés :

- un écoulement à gouttes : un fluide forme une goutte à l'intérieur de l'autre qui est entraînée par ce dernier dans la canalisation. Le fluide entourant les gouttes est appelé « phase continue » et le fluide formant la goutte « phase dispersée ». Ces gouttes sont soit parfaitement sphériques quand leur dimension est inférieure à celle du canal, soit sous forme allongée ou « slugs » en anglais lorsque leur longueur est plus grande que la largeur du canal.
- un écoulement stratifié : les deux fluides s'écoulent parallèlement l'un à l'autre dans le canal comme dans le cas de deux fluides miscibles.
- un écoulement annulaire : un des deux fluides s'écoule à proximité des parois et un filet continu du deuxième fluide se crée au milieu du canal. C'est une forme dérivée de l'écoulement stratifié lorsque la vitesse superficielle totale est augmentée.

Zhao *et al* (2006) montrent la présence de ces formes stables pour un écoulement kérosène-eau (figure I.8). Des gouttes de kérosène dans l'eau sont formées aux croisements de ces deux phases. Plus le débit d'eau est important, plus les gouttes seront petites. En augmentant, le débit de kérosène un écoulement stratifié s'établit ; enfin en augmentant le débit total un écoulement annulaire de kérosène dans l'eau est observé.

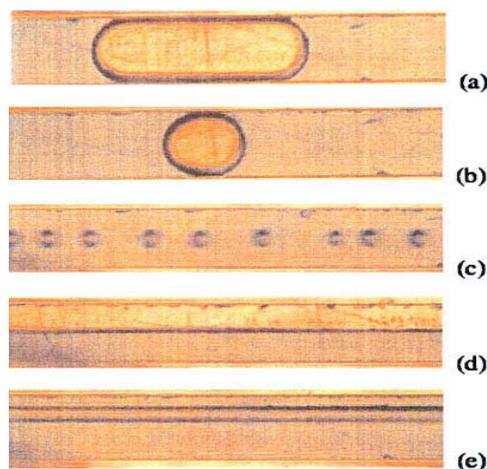


Figure I.8 : *Formes stables d'écoulement liquide-liquide (kérosène-eau) dans un microcanal rectangulaire (Zhao et al, 2006) : (a), (b), (c) écoulement à gouttes ; (d) écoulement stratifié, (e) écoulement annulaire*

Dessimoz *et al* (2008) repèrent les frontières entre un écoulement stratifié et un écoulement à gouttes pour une jonction en Y et une jonction en T pour un système eau-toluène. Les différentes formes d'écoulement sont dépendantes du nombre de Reynolds et du nombre Capillaire. Pour chaque forme, le transfert de matière est étudié grâce à l'ajout d'acide.

Guillot *et al* (2007) analysent la stabilité d'un jet d'eau viscosifiée au milieu d'une huile dans des capillaires cylindriques. Dans cet écoulement annulaire, ils explorent la transition entre un jet et un régime de gouttes et recherchent la nature des instabilités provoquant cette transition.

Guillot et Colin (2005) étudient la stabilité d'un écoulement eau-huile stratifié dans des canaux de section carrée et ont déterminé les conditions permettant de le maintenir.

L'écoulement stratifié présente ainsi quelques intérêts. Surmeian *et al* (2002) exploitent un écoulement stratifié eau/solvant organique/eau pour étudier le transport de solutés à travers une membrane organique et envisage d'utiliser cet écoulement comme membrane biologique pour l'étude *in vitro* du transport de médicaments. Guillot *et al* (2006) arrivent à déterminer la viscosité d'un fluide à partir d'un écoulement stratifié eau/huile. Connaissant la viscosité d'un des deux fluides et les débits appliqués, il est possible de calculer la viscosité du second fluide à partir de la mesure du déplacement de l'interface entre les deux phases. Cette technique permet d'obtenir une mesure de viscosité de 10⁻³ à 70 Pa.s en utilisant de très faibles quantités de fluide.

Dans le cadre de la thèse, nous nous intéresserons à l'écoulement de gouttes puisque ces gouttes pourront ensuite être directement transformées en particules. Nous allons donc analyser la façon de générer des gouttes ainsi que les paramètres influençant cette génération.

I.2.B La formation de gouttes

La formation d'une goutte est régie par le cisaillement qu'applique la phase continue sur la phase dispersée. Ce cisaillement va déformer l'interface entre les deux fluides jusqu'à la génération d'une goutte. Le nombre adimensionnel qui caractérise ce phénomène est le nombre capillaire Ca : il compare les forces de cisaillement aux forces interfaciales. Le nombre Ca est généralement inférieur à 1 dans les conditions microfluidiques.

$$Ca = \mu U / \sigma \quad (I.5)$$

U est la vitesse superficielle du fluide ($m.s^{-1}$), μ la viscosité du fluide (Pa.s) et σ la tension interfaciale entre deux fluides ($N.m^{-1}$), on peut ainsi définir un nombre Ca pour chaque phase : Ca_d pour la phase dispersée et Ca_c pour la phase continue. Les propriétés physico-chimiques des fluides ont donc une importance dans le phénomène de génération de gouttes et vont jouer sur le cisaillement.

Un autre nombre adimensionnel parfois utilisé pour décrire le phénomène de formation de gouttes est le nombre de Weber. C'est le produit du nombre Capillaire par le nombre de Reynolds et il traduit le rapport entre les forces d'inertie et la tension interfaciale :

$$We = Re \times Ca = \rho U^2 d_h / \sigma \quad (I.6)$$

On peut aussi définir un nombre de Weber pour la phase continue We_c et la phase dispersée We_d . Etant donné les faibles valeurs du nombre Capillaire et du nombre de Reynolds, il est également inférieur à 1 à l'échelle microfluidique.

I.2.B.1 Générateurs de gouttes

Chacune des techniques présentées ci-dessous permet d'obtenir des régimes stables de gouttes avec un très faible indice de polydispersité :

I.2.B.1.a Jonction en T (T)

La jonction en T a été utilisée pour la première fois par Thorsen *et al* (2001) pour la génération de vésicules en microcanaux. Dans cette configuration, la phase continue circule directement dans le canal principal et la phase dispersée est amenée perpendiculairement par un canal secondaire. Garstecki *et al* (2006) ont décrit le mécanisme de génération de la goutte (figure I.9) : les deux fluides immiscibles forment une interface à la jonction des deux canaux ; la phase dispersée entre ensuite progressivement dans le canal principal, commence à subir le cisaillement de la phase continue et l'interface se déplace dans le sens du courant. Un coude se forme alors à la sortie du canal secondaire ; plus la phase dispersée avance dans le canal principal, plus le coude se rétrécit jusqu'à ce qu'un fin film ne retienne la goutte. Enfin, le film casse et la goutte est entraînée vers l'aval du canal.



Figure I.9 : Génération de gouttes dans une jonction en T (Garstecki *et al*, 2006)

C'est la technique la plus simple et une des plus utilisées pour générer des gouttes dans les microcanaux. Une variante de la jonction en T est la jonction en Y (Steggmans *et al*, 2009) qui possède un angle de croisement entre les canaux de phase continue et dispersée inférieur à 90° .

I.2.B.1.b Jonction en croix (X)

La jonction en croix a d'abord été exploitée par Knight *et al* (1998) pour la formation de jets de fluide. Dans cette géométrie, la phase dispersée s'écoule directement dans le canal principal et la phase continue est injectée latéralement. Par rapport au T, le cisaillement de la phase continue s'exerce sur les deux cotés de l'entrée de phase dispersée : elle est ainsi pincée par la phase continue jusqu'à la formation d'une goutte (figure I.10).

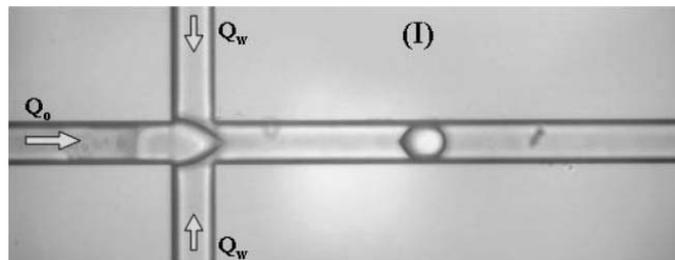


Figure I.10 : Génération de gouttes dans une jonction en croix (Abraham *et al*, 2006)

I.2.B.1.c « Flow-focusing » (FF)

La focalisation hydrodynamique a été mise au point par Ganan-Calvo (1998) avec des capillaires et Anna *et al* (2003) dans des microcanaux. Elle présente une amélioration par rapport à la géométrie en croix visant à « concentrer l'écoulement ». La phase dispersée est injectée au milieu de deux entrées

de phase continue et l'ensemble de ces trois courants est dirigé vers un rétrécissement (figure I.11). La vitesse des phases est donc plus élevée à l'approche de cet étranglement, le cisaillement subi par la phase dispersée est donc plus important.

Cette technique est en pleine évolution puisque plusieurs auteurs développent leur propre version de focalisation hydrodynamique notamment par l'utilisation de versions en trois dimensions (Takeuchi *et al*, 2005 ; Yobas *et al*, 2006)

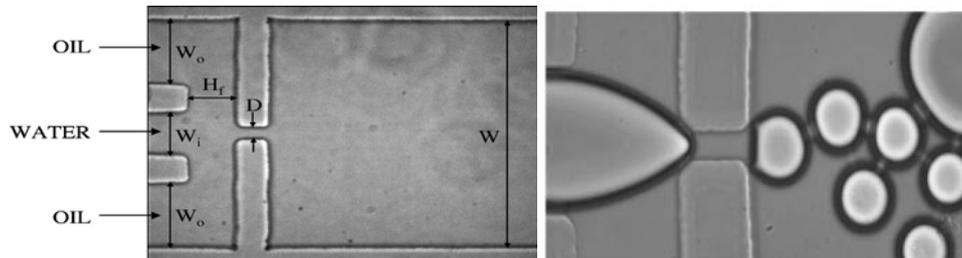


Figure I.11 : Génération de gouttes par flow focusing (Anna *et al*, 2003)

I.2.B.1.d Co-courant (CC)

La génération de gouttes par co-courant a été mise en œuvre par Umbanhowar *et al* (1999) pour des émulsions d'huile dans l'eau. Un capillaire apportant la phase à disperser est placé au milieu d'un capillaire plus grand dans lequel s'écoule la phase continue. Le cisaillement s'effectue tout autour de la phase dispersée (figure I.12) ; la formation de la goutte est donc dépendante du diamètre du capillaire injectant le fluide à disperser.

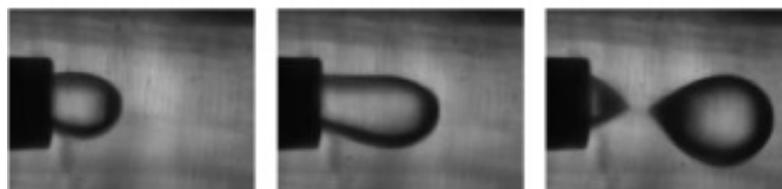


Figure I.12 : Génération de gouttes en co-courant (Serra *et al*, 2007)

I.2.B.1.e « Microchannel Emulsification » (ME)

« L'émulsion par microcanaux » a été mise au point par l'équipe Nakajima de l'Institut national de recherche sur la nourriture à Tsukuba au Japon. Dans ce type de microréacteur (figure I.13), la phase dispersée est forcée à travers une série de microcanaux de dimensions variables (Sugiura *et al*, 2002a) avant de former une goutte au niveau d'une terrasse où elle est cueillie par la phase continue qui s'écoule perpendiculairement. L'écoulement comprenant les émulsions est ensuite récupéré dans un puits.

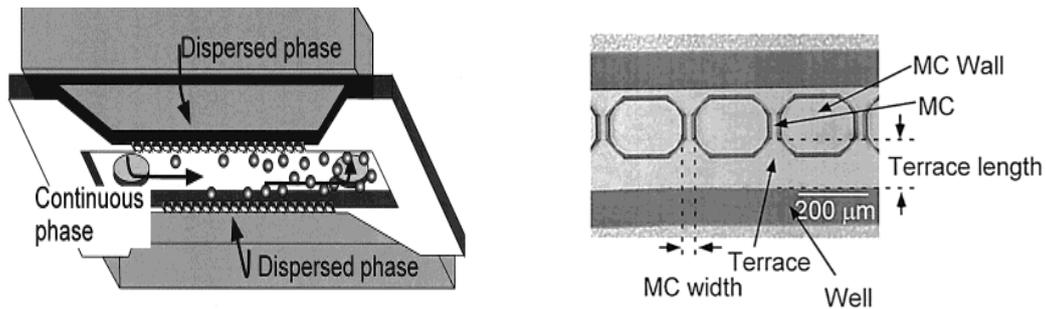


Figure I.13 : Génération de gouttes par « microchannel emulsification » (Sugiura *et al*, 2002b)

I.2.B.2 Paramètres influençant la génération de gouttes

Outre la géométrie des générateurs de gouttes, plusieurs autres paramètres ont une influence sur la formation des gouttes :

I.2.B.2.a Débits des phases

Le cisaillement exercé sur la phase à dispersée est directement proportionnel à la différence des vitesses des deux phases au niveau de l'intersection. Les débits de phase continue Q_c et dispersée Q_d ont ainsi tous deux un effet sur la taille des gouttes obtenues. Quelque soit le générateur utilisé, plus le rapport Q_c/Q_d est important, plus la taille des gouttes sera faible (Anna *et al*, 2003 ; Xu *et al*, 2004). Lorsque ce rapport est fixé, plus le débit total est important plus la goutte sera petite (Xu *et al*, 2006a). Si l'on s'intéresse à l'influence de chaque phase, plusieurs auteurs ont montré que :

- A débit de phase dispersée fixé, la taille des gouttes diminue avec le débit de phase continue (Nisisako *et al*, 2002a ; Garstecki *et al*, 2006).
- A débit de phase continue fixé, la taille des gouttes augmente avec le débit de phase dispersée. (Van der Graaf *et al*, 2006 ; Yobas *et al*, 2006)

I.2.B.2.b Rapport de viscosité des deux fluides

La viscosité intervient dans le phénomène de génération de gouttes : plus un fluide est visqueux, plus il sera difficile de créer une émulsion. Nie *et al* (2008) ont testé une variété de fluides à disperser dont la viscosité varie de 1 à 500 cp pour une phase continue à viscosité constante. Ils montrent que la taille de la goutte est inversement proportionnelle à la viscosité de la phase dispersée. Köhler et Kirner (2005) ont, quant à eux, analysé l'influence de la viscosité de la phase continue sur la segmentation des liquides et notent une grande dépendance de la viscosité de la phase continue sur la taille des gouttes obtenues. Cette tendance est récemment confirmée par Sang *et al* (2009) à travers une étude analytique et numérique. Husny et Cooper-White (2006) ont mené une étude sur la génération de gouttes de fluides newtoniens et non-newtoniens en faisant varier la viscosité des deux phases. Ils concluent que le rapport de viscosité μ_c/μ_d a non seulement un effet sur la taille des gouttes mais aussi sur le mécanisme de génération de ces gouttes. Ainsi, plus le rapport μ_c/μ_d est important, plus le volume de la goutte générée sera petit. Cet effet est également constaté par Serra *et al* (2007) dans le cadre de la génération de particules de polymères.

Dans le cas de la génération de gouttes d'huile dans l'eau, le rapport μ_c/μ_d est généralement défavorable car les huiles sont plus visqueuses que l'eau. Il est, cependant, possible d'améliorer ce rapport à l'aide d'agents viscosifiants tels que le glycérol, le polyoxyde d'éthylène (Husny *et al*, 2006), l'alcool polyvinylique (Nisisako *et al*, 2003) ou encore la méthylcellulose (Serra *et al*, 2007).

I.2.B.2.c Tension interfaciale

La tension interfaciale est la force qui stabilise l'interface entre deux fluides immiscibles lorsque ceux-ci sont en contact. Elle permet de contrebalancer les forces qui s'exercent sur cette interface. Plus la tension interfaciale est élevée plus l'énergie nécessaire pour la vaincre sera importante et donc plus il sera difficile de générer une goutte. Cramer *et al* (2004) constatent que pour deux phases dispersées ayant des viscosités et densités proches, la phase ayant la plus faible tension interfaciale avec la phase continue est dispersée en de plus petites gouttes.

Comme dans le cas de la viscosité, il est possible d'ajouter des agents tensioactifs qui modifient la tension interfaciale entre deux liquides. Ces tensioactifs possèdent une partie lipophile et une partie hydrophile, ils se placent ainsi à l'interface entre une solution aqueuse et une solution huileuse et réduisent la tension de surface entre les deux corps.

Il existe différents types d'agents comportant des charges électriques : tensioactifs anioniques, cationiques ou amphotères ou complètement neutres, tensioactifs non ioniques. On distinguera :

- les tensioactifs ajoutés en phase aqueuse : le dodécylsulfate de sodium ou SDS, le polysorbate 20 ou Tween 20 (Xu *et al*, 2006a et 2006b)
- les tensioactifs ajoutés en phase huileuse : le monolaurate, monooleate ou trioleate de Sorbitan ou Span 20, 80 ou 85 (Kawakatsu *et al*, 2001).

Xu *et al* (2006b) ont suivi l'évolution de la tension interfaciale eau-huile de silicone en fonction de l'ajout de surfactants en phase aqueuse (Tween 20) et en phase huileuse (Span 80). Dans les deux cas, la tension interfaciale est diminuée avec l'augmentation du pourcentage de tensioactif en solution jusqu'à atteindre un palier à la concentration micellaire critique.

Pour des émulsions eau dans huile, Kawakatsu *et al* (2001) ont montré que la taille des gouttes diminue avec l'augmentation de la taille du groupe hydrophobe du tensioactif présent dans la phase continue.

I.2.B.2.d Diamètre des canaux

La dimension et la forme des canaux des phases continue et dispersée ont également un impact sur la génération des gouttes. Ainsi, Nisisako *et al* (2002b) ont constaté pour une jonction en T qu'en réduisant la largeur du canal de phase continue tout en maintenant sa profondeur et les dimensions du canal de phase dispersée, le volume de la goutte générée est nettement diminué. En « émulsion par microcanaux », Sugiura *et al* (2002a) observe que la réduction de la largeur et l'augmentation de la longueur des canaux de phase dispersée n'ont pas de gros impact sur le diamètre des gouttes produites mais diminue en revanche le temps de décrochage de la goutte augmentant ainsi la productivité du microsystème. Bouquey *et al* (2008) utilisent différents diamètres internes d'aiguille pour injecter la phase dispersée au sein d'une phase continue circulant en co-courant. Ils montrent qu'en augmentant

progressivement le débit de phase continue, un seuil est atteint au niveau de la taille des gouttes générées. Cette valeur seuil correspond au diamètre interne de l'aiguille utilisée et plus l'aiguille est fine, plus les gouttes sont petites.

I.2.B.2.e Mouillabilité

La mouillabilité traduit le caractère d'un fluide à interagir avec la paroi environnante. Dans des microcanaux, le ratio surface/volume étant important, les fluides sont plus aisément en contact avec les parois. Dreyfus *et al* (2003) montrent que pour deux fluides immiscibles, le fluide mouillant le plus la paroi sera plus souvent en contact avec cette paroi et va donc disperser le second fluide.

Au niveau du canal, la notion qui va traduire la mouillabilité d'un fluide sur la paroi est l'angle de contact. Pour une goutte d'un liquide A en contact avec un solide S au milieu d'un liquide B, l'angle de contact θ se calcule à partir de la relation de Young :

$$\sigma_{SB} = \sigma_{SA} + \sigma_{AB} \cdot \cos \theta \quad (\text{I.7})$$

σ_{SB} , σ_{SA} et σ_{AB} représentent respectivement la tension de surface entre le solide S et le liquide B, la tension de surface entre le solide S et le liquide A et la tension interfaciale entre les liquides A et B. Ainsi on considère que :

- pour $\theta = 0^\circ$, le liquide mouille parfaitement la paroi
- pour $0 < \theta < 90^\circ$, la mouillabilité du fluide avec la paroi est bonne
- pour $90 < \theta < 150^\circ$, la mouillabilité du fluide avec la paroi est faible
- au-delà de 150° , le fluide est considéré comme non-mouillant.

La figure I.14 illustre la mesure de l'angle de contact pour une goutte mouillante et une goutte de faible mouillabilité.

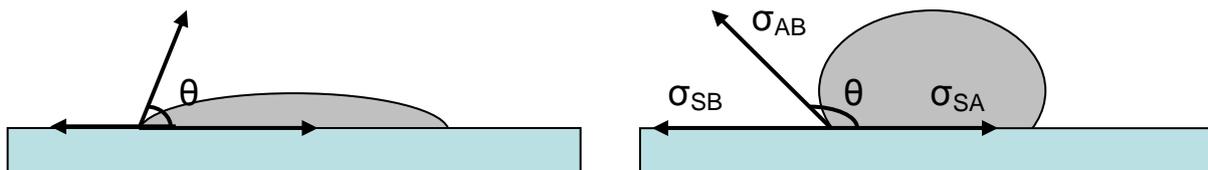


Figure I.14 : Exemple de goutte mouillant la paroi (gauche) et de goutte mouillant peu la paroi (droite)

Pour qu'un fluide soit dispersé plus facilement, on cherchera donc à ce que sa mouillabilité soit faible sur la paroi, le fluide dispersant au contraire nécessite une très bonne mouillabilité avec la paroi. Kawakatsu *et al* (2001) étudient le type d'écoulement eau-huile obtenu en fonction de l'angle de contact dans des microcanaux en silicium dont la surface a été silanisée afin de la rendre plus hydrophobe. Lorsque l'angle de contact de l'eau sur la surface est de 90° , l'eau suinte sur la paroi. A partir de 100° , les premières gouttes d'eau sont formées mais des suintements sont encore observés ; vers 110° , uniquement des gouttes sont formées mais elles sont cependant polydisperses. Enfin au-delà de 120° , des gouttes monodisperses sont générées. Li *et al* (2007) confirment ces résultats pour une génération de gouttes d'eau dans l'huile de silicone dans un microsystème en flow-focusing en PDMS,

l'obtention de gouttes d'eau régulières ne se fait qu'à partir d'un angle de contact d'eau sur la paroi supérieur à 92° .

L'ajout de tensioactifs va permettre de modifier les propriétés de mouillabilité d'un fluide sur la paroi. Xu *et al* (2006b) étudient la génération de gouttes d'eau dans l'huile et d'huile dans l'eau au sein d'un même microréacteur en PMMA. Avec l'ajout de tensioactifs dans la phase continue huileuse (Span 80), ils transforment la surface du PMMA de partiellement hydrophile à complètement hydrophobe favorisant ainsi la génération de gouttes d'eau dans l'huile. De même, en ajoutant des tensioactifs dans la phase aqueuse (Tween 20), le PMMA devient lipophile au lieu d'être lipophile.

1.2.B.3 Mode de génération

En fonction des différents paramètres listés ci-dessus, il est possible d'isoler trois modes de formation des gouttes ; ils sont représentés sur la figure I.15:

- le « squeezing regime » qui se traduit par un écoulement de gouttes en formes de « slugs », elles occupent toute la largeur du canal et ont un facteur de forme longueur/largeur supérieur à 1 ; la génération de gouttes a lieu à l'intersection des deux phases
- le « dripping regime » donne naissance à des gouttes de forme sphérique de dimension proche de la largeur du canal pour lesquelles la génération intervient juste après l'intersection des deux phases.
- le « jetting regime » qui caractérise un écoulement en forme de jet d'encre, dans ce cas les gouttes générées sont bien plus petites que le diamètre du canal et à une fréquence très élevée. Un filet de phase dispersée se crée dans le canal ; la génération intervient donc plus loin qu'à l'intersection des deux phases.

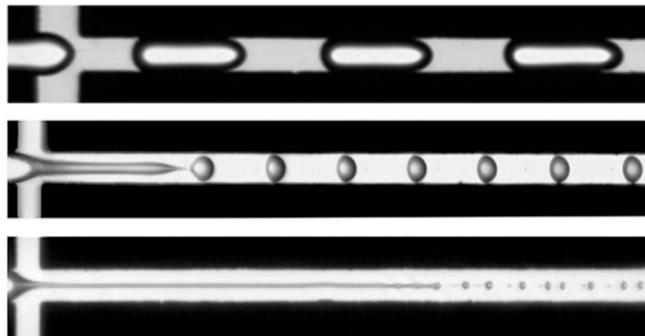


Figure I.15 : Comparaison des trois modes de génération: (haut) « squeezing regime », (milieu) « dripping regime », (bas) « jetting regime » (Cubaud et Mason, 2008)

Cubaud et Mason (2008) ont étudié la formation de gouttes de fluides visqueux dans une phase continue très peu visqueuse dans des canaux de section carrée. Ils ont observé plusieurs types d'écoulements en fonction des débits, viscosités et tensions interfaciales des différents fluides et montrent que le passage d'un régime de « slugs » à un régime de jet est dépendant d'un nombre capillaire critique pour lequel les forces visqueuses prennent le pas sur les forces interfaciales. Ils caractérisent également la longueur du filet de phase dispersée dans le régime de jet.

Xu *et al* (2008) ont observé le passage du « squeezing » au « dripping regime » dans une jonction en T pour des émulsions eau-huile de silicone. Ils isolent également une zone de transition entre ces deux

régimes pour des gouttes ayant un facteur de forme entre 1 et 2 et délimitent des frontières en fonction du capillaire de phase continue : ainsi le régime de « plugs » est constaté pour Cac inférieur à 0,002 et le régime de gouttes pour Cac supérieur à 0,01.

De Menech *et al* (2008) isolent les trois modes de génération dans une étude numérique sur la génération de gouttes pour une jonction en T. Le régime entraînant la formation de « slugs » est considéré comme indépendant des paramètres physico-chimiques tels que la viscosité ou la tension interfaciale et intervient à des nombres capillaires faibles, quelles que soient les dimensions du microsysteme. Ils démontrent que le régime de gouttes est, quant à lui, beaucoup plus dépendant du taux de cisaillement exercé à l'interface de la phase dispersée lorsque celle-ci entre dans le canal principal. La plage d'existence de ce régime est faible en termes de nombre capillaire avant le passage au régime de jet pour lequel les fluides s'écoulent d'abord parallèlement sur une longueur bien plus longue que la largeur du canal.

Dans un générateur en flow-focusing deux dimensions, Lee *et al* (2009) ont également obtenu ces trois modes de génération de gouttes et observent une zone d'élongation de la phase dispersée après la contraction entre le « squeezing » et le « dripping regime » mais uniquement pour des faibles rapports de viscosités des deux phases. Ces deux régimes sont cartographiés en fonction d'un nombre capillaire spécifique à la géométrie du système.

Le régime de jet présente l'avantage de générer des gouttes bien plus petites que le diamètre du canal et donc a fortiori bien rondes. La fréquence de production est aussi nettement augmentée dans ce mode de génération. Néanmoins, la zone dans laquelle ce mode s'applique est souvent très restreinte donc plus difficile à atteindre. Lorsque les gouttes deviennent très petites par rapport au diamètre de la canalisation, le régime de jet tend à devenir plus instable et les gouttes peuvent devenir polydisperses comme illustré sur la figure I.15. On constate également la formation de gouttes secondaires appelées « gouttes satellites » bien plus petites que les gouttes primaires.

I.2.B.4 Gouttes satellites

La formation d'une ou plusieurs gouttes secondaires a été observée par plusieurs auteurs (Anna *et al*, 2003 ; Tan *et al*, 2006). Dans une étude sur la formation de gouttes au bout d'un tube vertical cylindrique dans un milieu visqueux, Zhang (1999) a constaté la présence de gouttes satellites et estime que le volume de ces gouttes est inférieur à 1% du volume des gouttes primaires. Tan *et al* (2006) mettent en évidence le phénomène de génération des gouttes satellites (figure I.16). Le phénomène est intrinsèque à la formation de la goutte principale ; lorsque celle-ci est relâchée après l'étranglement, le filet de phase dispersée se rétracte et amène la création de la goutte satellite.

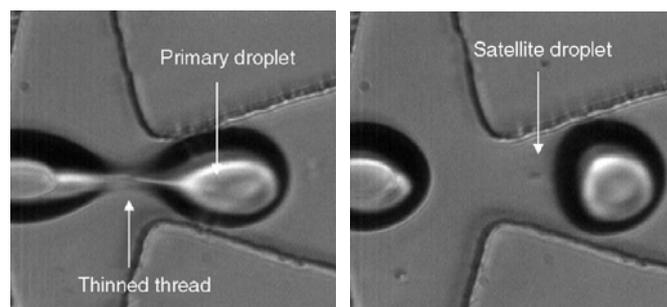


Figure I.16 : Formation d'une goutte satellite (Tan *et al*, 2006)

1.2.B.5 Exemples de gouttes obtenues

Le tableau I.1 regroupe quelques valeurs de gouttes obtenues dans la littérature pour plusieurs générateurs et avec des paramètres opératoires différents. Les dimensions des générateurs fournies sont la largeur du canal w et la profondeur du canal h tous deux exprimés en microns pour les canaux de phase continue et dispersée. Les débits des phases continue et dispersée Q_c et Q_d sont exprimés en $\mu\text{L}/\text{min}$ et la taille des gouttes est évaluée par leur diamètre en microns. Dans le cas du générateur de Yobas *et al* (2006), la largeur des canaux n'est pas clairement exprimée, les auteurs ayant préféré mettre en exergue les dimensions de l'orifice faisant office de contraction tridimensionnelle d'un diamètre de $47 \mu\text{m}$ sur une longueur de $16 \mu\text{m}$. Les fluides utilisés pour les émulsions dans ce tableau sont l'eau et l'huile de silicone avec dans certains cas l'utilisation de surfactants. Les matériaux des microsystèmes cités ci-dessous sont le PDMS, le PMMA et le silicium-verre.

Tableau I.1: Diamètres de gouttes obtenues pour différents générateurs de gouttes

Auteurs	Type	Dimensions (w/h en μm)		Emulsion	Débits ($\mu\text{L}/\text{min}$)		d(μm)
		continu	dispersé		Qc	Qd	
Nisisako et al (2002b)	T	250-500/100	100/100	E/H	30-500	1,5-25	40-400
Xu et al (2006b)	T	300/200	200/200	E/H	5-200	5-20	100-300
				H/E	5-300	5-20	100-450
Garstecki et al (2006)	T	50-100-200/33	50-100/33	E/H	1,2-25	0,25-6,5	50-400
Yobas et al (2006)	FF	environ $150 \mu\text{m}$ orifice: $r=23,5 \mu\text{m}$ sur $16 \mu\text{m}$		E/H	1-100	0,5-10	30-150
				H/E	1-200	0,1-10	80-180
Xu et al (2004)	FF	50/5	50/5	H/E	5-300	0,1-10	1-20
Tan <i>et al</i> (2006)	X	48/40	48/40	E/H	1-10	0,1-1	10-55

Même si cela ne transparait pas sur le tableau I.1, les émulsions majoritairement étudiées dans la littérature sont les émulsions de type eau-dans-huile. Dans chaque cas, le coefficient de variation de la taille de la goutte est très faible (inférieur à 5%) traduisant une importante monodispersité des gouttes générées dans les outils microfluidiques. Une vaste plage de tailles de gouttes (entre 50 et 400 microns) peut être obtenue aisément pour différents générateurs mais pour descendre un peu plus en taille (entre 1 et 50 microns), des dimensions très faibles d'appareil sont nécessaires comme le prouvent les dispositifs de Xu *et al* (2004) et de Tan *et al* (2006). Xu *et al* (2006b) et Yobas *et al* (2006) montrent la possibilité de générer des émulsions de type eau-dans-huile (W/O) et huile-dans-eau (O/W) respectivement pour des microsystèmes en PMMA et en silicium-verre.

1.2.B.6 Modèles de taille de gouttes

En fonction des paramètres précédemment cités, quelques auteurs ont cherché à mettre en équation la taille de la goutte obtenue. Différentes corrélations sont proposées en fonction du mode de génération ;

chaque modèle est rendu adimensionnel en divisant une dimension de la goutte (longueur L_g ou diamètre d_g) par une dimension du canal (largeur w ou diamètre hydraulique d_h):

Pour un régime de formation de « slugs » donc à faible nombre capillaire, Garstecki *et al* (2006) estiment que la génération des gouttes dans une jonction en T est gouvernée par le rapport des débits de la phase dispersée sur la phase continue :

$$L_g/w = 1 + \alpha(Q_d/Q_c) \quad (\text{I.8})$$

L représente la longueur de la goutte, w la largeur du canal et α est une constante du premier ordre qui dépend de la géométrie de la jonction en T. La formation des gouttes ne dépend donc pas des paramètres physico-chimiques des deux phases. Le modèle tient compte du phénomène d'entrée de la phase dispersée dans le canal principal et de la croissance de la goutte au fur et à mesure de son avancée dans le canal principal avant relâchement. Cette corrélation est valable pour des nombres capillaires inférieurs à 10^{-2} et pour les cas où la phase continue est plus visqueuse que la phase dispersée.

Tan *et al* (2008) étudient ce même régime dans une jonction en croix pour des émulsions O/W et W/O et ajoutent à l'influence des paramètres physico-chimiques à travers le nombre capillaire :

$$L_g/w = k(Q_d/Q_c)^\alpha (1/Ca)^\beta \quad (\text{I.9})$$

où k est dépendant de la géométrie de la croix, α et β sont des coefficients ajustés aux valeurs expérimentales. Cette corrélation reste applicable jusqu'à un $Ca = 10^{-2}$

En réunissant plusieurs données de la littérature, Xu *et al* (2008) modifient l'équation I.8 pour un nombre capillaire inférieur à 0.002 :

$$L_g/w = \varepsilon + \omega(Q_d/Q_c) \quad (\text{I.10})$$

où ε et ω sont des paramètres ajustés mais dépendant de la géométrie du système. De même, pour l'équation I.9 pour un nombre capillaire tel que : $0.002 < Ca < 0.01$

$$L_g/w = \varepsilon + k(Q_d/Q_c)^\alpha (1/Ca_c)^\beta \quad (\text{I.11})$$

ε et ω sont dépendant de la géométrie de génération, α et β sont des coefficients ajustés avec $\beta = 1/5$.

Pour un régime de gouttes, pour lequel l'effet des paramètres physico-chimiques devient prépondérant Thorsen *et al* (2001) obtiennent pour des émulsions W/O générées dans une jonction en T une dépendance directe du diamètre de gouttes avec le nombre capillaire de phase continue:

$$d_g/d_h = 1/Ca_c \quad (\text{I.12})$$

où d et d_h sont respectivement le diamètre de la goutte et le diamètre hydraulique de la canalisation. Cette corrélation est utilisée pour $0.01 < Ca < 0.3$ équivalent au « dripping regime ». Xu *et al* (2008) estiment que l'équation I.12 n'est valable que pour $Ca < 0.2$ et proposent une modification liée à l'influence de la goutte sur la vitesse de la phase continue.

$$d_g/d_h = 1/Ca_c \cdot (wh - \pi/4 \cdot d_g^2)/wh \quad (\text{I.13})$$

Cette corrélation est appliquée à des données de la littérature et se montre exploitable pour un nombre capillaire tel que $0.01 < Ca < 0.2$

Dans le cadre de gouttes de fluides visqueux dans une phase continue peu visqueuse $\mu_d/\mu_c > 20$, Cubaud et Mason (2008) proposent différents modèles en fonction des types d'écoulements. Pour des nombres capillaires de phases continue et dispersée inférieurs à 10^{-1} , ils définissent deux modèles en fonction de la dimension de la goutte à partir de considérations sur le pincement que subit la phase dispersée.

:

$$d_g/w = k(\alpha_c Ca_c)^{-1} \quad \text{pour } d > 2,5h \quad (\text{I.14})$$

$$d_g/w = k(\alpha_c Ca_c)^{-0.17} \quad \text{pour } d < 2,5h \quad (\text{I.15})$$

Dans les deux cas, il y a une dépendance directe du produit du nombre capillaire de la phase continue par la fraction volumique de la phase continue défini par $\alpha_c = Q_c/(Q_c+Q_d)$. Pour $Ca > 0.1$, le régime de jet s'établit ; Cubaud et Mason sont les seuls à proposer un modèle pour ce genre de régime et estiment que la taille de la goutte est proportionnelle à la taille du filet de phase dispersée dans la phase continue. Ce filet n'a plus de dépendance des paramètres physico-chimiques et la mesure de sa largeur est similaire au cas de deux fluides miscibles lorsque la diffusion est négligée :

$$d/w = k(Q_d/2Q_c)^{1/2} \quad (\text{I.16})$$

La génération de gouttes dans les microcanaux a été largement étudiée : de nombreux systèmes de génération ont été mis au point et offrent un vaste domaine de taille de gouttes avec une très grande monodispersité. Le phénomène de génération de gouttes n'est toutefois pas simple et est dépendant de nombreux paramètres. En effet, il n'existe pas à l'heure actuelle de modèle de taille de gouttes réunissant tous les modes de génération et donc toutes les formes de gouttes. Notons cependant que le nombre capillaire de la phase continue et le rapport de débit entre les phases sont le plus souvent proposés pour corréler la taille de gouttes. La plupart des émulsions étudiées dans la littérature sont les émulsions eau-dans-huile et les microsystèmes les plus utilisés sont en PDMS ou autre plastique hydrophobe. Il n'existe que peu de systèmes étudiés en silicium-verre ou verre ; nous disposons donc de peu d'informations auxquelles nous référer dans le cadre des systèmes et émulsions que nous allons mettre en œuvre.

I.3 Opérations autour de gouttes

Dans la partie précédente, nous avons décrit le phénomène de génération des gouttes dans les microcanaux, nous allons maintenant rechercher quelles opérations vont permettre de modifier les trains de gouttes générées. Dans un premier temps, la génération de plusieurs gouttes sera analysée. Puis, le transport des gouttes au sein d'un réseau de canaux est étudié. Enfin, les déformations que peuvent subir les gouttes sont recensées.

I.3.A Génération de plusieurs gouttes

Jusqu'ici nous nous sommes uniquement intéressés à la formation d'une goutte d'une seule et même phase dans un microcanal, mais il est également possible au sein d'un même bloc de génération d'obtenir différentes émulsions, deux cas sont envisageables :

- la production alternée de deux gouttes de nature différente
- la génération d'émulsions multiples.

I.3.A.1 Production alternée de gouttes

La jonction en croix peut être considérée comme un double générateur en T : en effet, il suffit d'inverser la position des phases, c'est-à-dire d'introduire la phase continue directement dans le canal principal et les phases dispersées dans les canaux latéraux. Ainsi, en choisissant des phases dispersées de nature différente, on obtient une production alternée de gouttes.

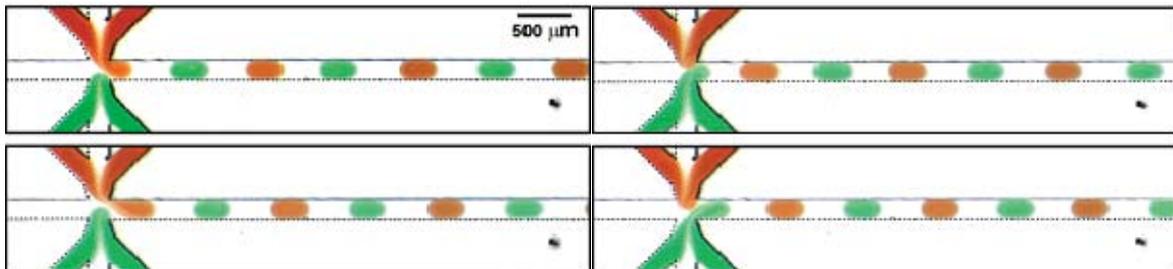


Figure I.17 : Formation alternée de gouttes de nature différentes (Zheng *et al*, 2004)

Le phénomène de production alternée est illustrée sur la figure I.17 : il s'agit ici de la génération de gouttes d'eau avec du colorant rouge ou vert dans de l'huile. Ce système, proposé par Zheng *et al* (2004), est créé pour indexer la concentration au sein d'une goutte pour la cristallisation de protéines. Cependant, le régime de production alternée n'est exploitable que dans une certaine plage d'études ; les auteurs observent quatre régimes d'écoulement en fonction du nombre capillaire et de la fraction volumique en eau (wf) et ce pour des fluides visqueux ou non visqueux :

- la fusion des deux phases dispersées en une seule goutte ($Ca < 0.001$)
- la génération alternée de « plugs » ($0.001 < Ca < 0.05$)
- la génération alternée de petites gouttes sphériques ($0.05 < Ca < 0.13$)
- l'écoulement laminaire des phases ($0.13 < Ca$).

La fraction volumique en eau agit négativement sur la production alternée : pour $w_f < 0.4$, il existe un large domaine de production alternée, à partir de $w_f = 0.8$, il est impossible d'obtenir la génération alternée.

Hung *et al* (2006) complètent l'étude précédente dans le cadre de la synthèse de nanoparticules à l'intérieur des gouttes. Ils font varier les débits relatifs des deux phases dispersées afin d'obtenir un nombre de gouttes alternées différent de 1:1. En allant jusqu'à un rapport de 10 entre les débits de phases dispersées ils montrent qu'il est possible de générer une alternance jusqu'à un rapport 5:1, c'est-à-dire cinq gouttes d'une phase dispersée suivies d'une goutte de l'autre phase.

La production alternée de gouttes ne s'obtient pas uniquement grâce à une jonction en croix, elle peut également avoir lieu avec plusieurs générateurs de gouttes disposés en série ou en parallèle.

Par exemple, Seo *et al* (2007) obtiennent deux populations de gouttes dans une phase porteuse pour créer un réseau dynamique de gouttes à partir de deux générateurs flow-focusing disposés en série. En contrôlant les propriétés de surface des zones de génération, ils donnent naissance à des gouttes de différentes natures et tailles. Dans le premier générateur, une émulsion simple dans une phase porteuse est créée, celle-ci rejoint la deuxième zone de génération dans le canal du milieu. Le matériau du deuxième système a plus d'affinité pour la phase porteuse que pour la phase injectée dans les canaux latéraux : ainsi de nouvelles gouttes sont générées au sein de la phase porteuse qui possède déjà les gouttes de la première génération.

Barbier *et al* (2006) ont, quant à eux, étudié la production alternée de gouttes à partir de générateurs disposés en parallèle. L'entrée de la phase continue se scinde en deux pour venir générer les gouttes en parallèle, les auteurs constatent différents régimes (synchronisation, quasi-périodicité et chaos) en fonction de la différence de débits de phases dispersées offrant une large variété pour les deux gouttes au croisement les réunissant. Chokkalingam *et al* (2008) scinde également le canal de phase continue en deux et observent différents états dans le canal de récupération des gouttes en fonction des débits de phase dispersée : production alternée ou arrangement sur plusieurs étages pour des gouttes mono ou bidisperses.

1.3.A.2 Emulsions multiples

On parle d'émulsions multiples lorsque que plusieurs phases sont piégées à l'intérieur d'une même goutte. L'émulsion multiple la plus simple est la double émulsion, pour laquelle une (ou plusieurs) goutte est elle-même intégrée à une goutte ; plusieurs cas peuvent se présenter :

- émulsion eau dans huile dans eau (E/H/E)
- émulsion huile dans eau dans huile (E/H/E)
- émulsion huile dans huile dans eau ($H_1/H_2/E$) pour deux phases organiques non miscibles entre elles.

Dans le cas d'émulsions doubles, on définit la phase interne comme celle de la première goutte, la phase intermédiaire comme celle de la phase entourant la première goutte et phase externe la phase porteuse de la double émulsion. Chaque débit de phase va modifier différents paramètres :

- le débit de phase interne agit sur la taille de la première émulsion
- le débit de phase intermédiaire agit sur l'épaisseur du fluide entourant la première goutte
- le débit de phase externe agit sur la taille générale de la double émulsion.

La figure I.18 présente deux exemples d'émulsions doubles ainsi que des émulsions triples E/H/E/H.

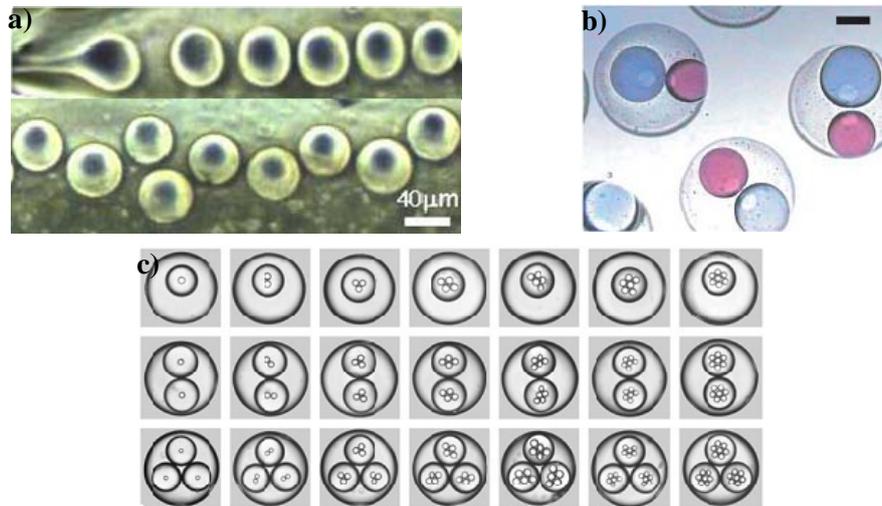


Figure I.18 : *Emulsions multiples diverses : a) émulsion eau dans hexadécane dans glycérol (Huang et al, 2006), b) émulsions E/H/E avec deux gouttes d'eau interne de nature différente (Nisisako et al, 2005), c) émulsions triples E/H/E/H avec un nombre variable de gouttes piégées (Chu et al, 2007)*

La génération d'émulsions multiples est obtenue soit directement au niveau de la zone de génération où les trois phases se rencontrent (Huang et al, 2006 ; Nie et al, 2005) soit par enchaînement de générateurs en série (Nisisako et al, 2005 ; Seo et al, 2007).

Huang et al (2006) ajoutent une aspiration après la zone de génération pour influencer sur la taille (figure I.18a) et récupérer les émulsions doubles. Nie et al (2005) constatent plusieurs structures différentes au sein des doubles émulsions et dressent un diagramme ternaire d'existence en fonction de la fraction volumique de chaque phase :

- une structure cœur-écorce avec ou non centrage du cœur
- deux phases internes adjacentes l'une à l'autre
- plusieurs petites gouttes sont formées au sein de la goutte.

Pannacci et al (2008) ont observé ces mêmes structures dans le temps et montrent que certaines des émulsions obtenues à la génération ne sont pas à l'état d'équilibre et peuvent changer de structure au cours du temps.

L'enchaînement de générateurs en série peut nécessiter le traitement de surface d'une des parties de génération. Nisisako et al (2005) génèrent tout d'abord des gouttes alternées à l'aide d'une jonction en croix dans un canal hydrophobe et piègent ensuite ces gouttes aqueuses dans une goutte huileuse (figure I.18b) dans une jonction en T hydrophile. Seo et al (2007) utilise également un traitement pour deux générateurs en focalisation hydrodynamique.

Chu et al (2007) utilisent des capillaires étirés emboîtés les uns dans les autres pour produire des émulsions doubles voire triples (figure I.18c). Ils s'abstiennent ainsi de traitement de paroi et gardent

une structure axisymétrique parfaite. Ils mettent également en équation le nombre des gouttes encapsulées en fonction des débits des phases.

I.3.B Transport des gouttes

Après la génération des gouttes, celles-ci vont s'écouler librement dans un canal si aucune modification ne vient perturber l'écoulement. Nous allons nous pencher sur le devenir de ces gouttes au niveau d'un croisement et aux façons de réguler le trafic des gouttes.

I.3.B.1 Variation de la vitesse d'écoulement

Lorsqu'une goutte est générée à débits de phases continue et dispersée fixés dans une géométrie donnée, elle a une taille et une vitesse dépendantes des débits et la fréquence des gouttes en est de même. Ainsi, si on veut modifier cette vitesse ou cette fréquence, il faut pouvoir instaurer un système d'aspiration ou d'ajout supplémentaire de phase porteuse pour rapprocher ou éloigner les gouttes les unes des autres. Ceci peut avoir un intérêt pour synchroniser les gouttes avec un appareil de mesure ou bien augmenter le temps de séjour pour une réaction.

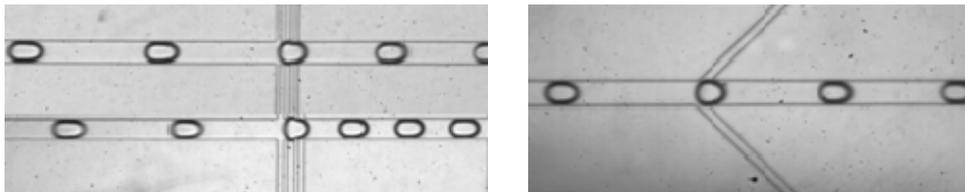


Figure I.19 : *Modification de la vitesse d'écoulement sans déformation de la goutte (Prat et al, 2006)*

Prat et al (2006) ont étudié deux types de configurations (figure I.19) afin de réduire la distance entre les gouttes :

- une aspiration symétrique par des petits canaux à 90° par rapport au canal principal
- une aspiration par deux canaux de petite dimension vis-à-vis du canal principal disposé symétriquement et avec un angle de 135° par rapport au sens de l'écoulement.

Les deux systèmes occasionnent un rapprochement efficace mais il existe un débit d'aspiration limite pour lequel la goutte est attirée dans les canaux secondaires et se casse en plusieurs gouttes filles.

I.3.B.2 Trafic des gouttes à un croisement

Lorsqu'un train de gouttes rencontre un croisement avec deux chemins possibles, il existe plusieurs cas pour l'écoulement :

- toutes les gouttes passent dans l'un ou l'autre des canaux secondaires
- les gouttes se répartissent aléatoirement dans l'un et l'autre des chemins
- une distribution un peu plus aléatoire des gouttes dans chaque branche.

Ce phénomène va dépendre de la géométrie des branches filles ainsi que de la fréquence à laquelle des gouttes arrivent à l'intersection.

Engel *et al* (2005) analysent le comportement de gouttes à l'intersection d'une jonction en T dont les deux branches sortantes ont des résistances hydrodynamiques différentes. Pour un écoulement dilué en

gouttes, l'ensemble des gouttes se dirige vers la branche de plus faible résistance hydrodynamique. En revanche, pour une fréquence de gouttes importante, la goutte à l'arrivée de l'intersection va être affectée par le passage des gouttes précédentes : ces gouttes présentes dans une branche de sortie augmentent la résistance hydrodynamique globale du canal ; ainsi la goutte à l'intersection peut migrer vers le canal de plus grande résistance hydrodynamique plutôt que vers celui de plus faible résistance, lorsque ce dernier est rempli de gouttes très proches les unes des autres. Jousse *et al* (2006) constatent le même type de comportement pour le partage des gouttes au niveau d'une boucle qui scinde et recombine l'écoulement et où les deux branches ont une résistance hydrodynamique similaire. Lors de l'arrivée à la jonction, la goutte va choisir son chemin en fonction du nombre de gouttes présent dans l'une ou l'autre des branches. Ils montrent expérimentalement et numériquement qu'il existe des partages irréguliers ou périodique qui dépendent de la fréquence des gouttes et du temps que met la goutte à traverser la boucle.

Il est possible d'obtenir une répartition homogène des gouttes dans chaque branchement grâce aux paramètres opératoires mais deux autres types de régulation sont envisageables pour orienter les gouttes vers le chemin désiré:

- une régulation passive due à la géométrie du système
- une régulation active avec une intervention extérieure au système.

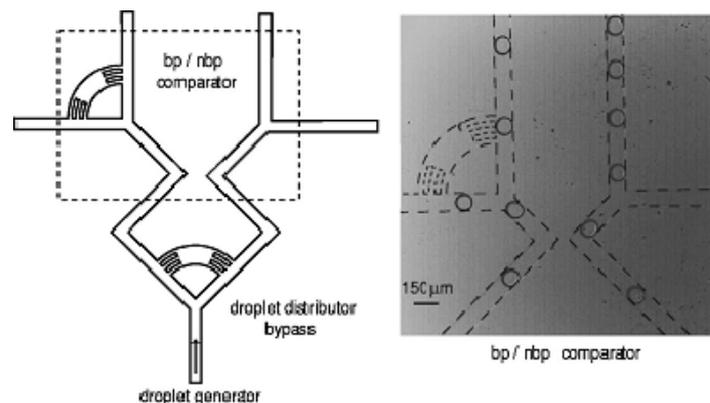


Figure I.20 : Régulation passive de la répartition des gouttes à une intersection (Galder *et al*, 2006)

Galder *et al* (2006) proposent un système de régulation passive avec l'intégration d'un pont pour équilibrer la répartition de la phase continue entre les deux branchements. Chaque partie du pont débouchant dans les différentes branches possède des petites ouvertures de dimensions bien inférieures à la taille de la branche permettant le passage de la phase continue mais bloquant les gouttes (figure I.20). Ces dernières sont donc réparties alternativement dans l'une ou l'autre des branches. Ce système offre une grande plage de fonctionnement notamment pour des gouttes avec un facteur de forme entre 1 et 2.

Link *et al* (2006) proposent d'orienter des gouttes aqueuses chargées grâce à un champ électrique généré par des électrodes placées à la bifurcation. Sous l'action du champ électrique, les gouttes sont dirigées vers l'une ou l'autre des branches de sortie en fonction de l'orientation du champ (figure I.21 c et d) ; les gouttes sont légèrement déformées lorsqu'elles subissent l'influence du champ mais reprennent leur forme lorsque la force disparaît. Cordero *et al* (2008) montrent que sous l'effet d'un

laser des gouttes aqueuses peuvent être bloquées. L'intensité du laser nécessaire à ce blocage est dépendante du débit total appliqué. L'utilisation de plusieurs lasers va donc permettre l'orientation d'un train de gouttes vers le canal désiré au niveau d'un carrefour (figure I.21 a et b). Le changement d'orientation est limité en temps par le modulateur spatial de lumière qui oriente les faisceaux laser. Yap *et al* (2009) imposent thermiquement l'orientation de gouttes à une bifurcation grâce à une résistance chauffante placée au dessus d'une des deux branches de sortie. L'élévation de température provoque une baisse importante de la tension interfaciale et de la viscosité responsable du passage de la goutte dans cette branche. Une température minimale opératoire est cependant nécessaire pour le guidage des gouttes vers la branche choisie sous peine de rupture de la goutte liée à des variations de pression à l'intersection.

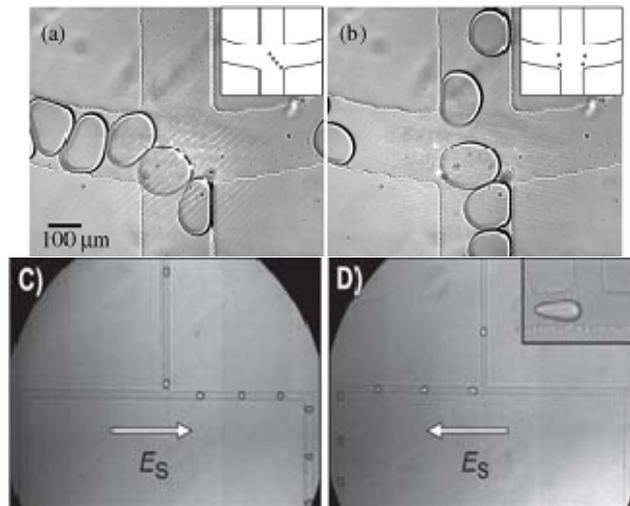


Figure I.21 : Régulation active de la répartition des gouttes à une intersection : (a) et (b) par laser (Cordero *et al*, 2008), (c) et (d) par courant électrique (Link *et al*, 2006)

I.3.B.3 Séparation de gouttes

Au cours de la génération de gouttes, il est possible d'obtenir des gouttes de différents diamètres comme par exemple la présence de gouttes satellites lors d'une génération simple ou bien la naissance de deux ou plus populations de gouttes dans des générations multiples. Des auteurs se sont penchés sur des méthodes pour pouvoir séparer ces populations de gouttes.

Sans intervention extérieure, nous avons vu ci-dessus que le passage des gouttes à une intersection était régi par la résistance hydrodynamique de chaque branche fille. Tan *et al* (2008) jouent sur la géométrie de l'intersection pour modifier l'équilibre du à la résistance hydrodynamique et ainsi séparer des gouttes de différents diamètres. En plaçant des zones rectangulaires à une jonction en T (figure I.22), ils séparent des gouttes plus larges dans le canal de plus forte résistance hydrodynamique de gouttes plus petites dans celui de plus faible résistance. Cette séparation dépend du rapport de cisaillement qu'exerce chaque branche à la jonction en T ; la forme des chambres de séparation, les géométries des branches filles et le débit d'arrivée des gouttes à l'intersection vont avoir un impact sur la séparation. Par cette technique, Tan *et al* arrivent à séparer des gouttes dont le rayon varie de 4 microns.

Maenaka *et al* (2008) exploitent les lignes de courant pour séparer des émulsions polydisperses. Le principe est décrit sur la figure I.23 : les gouttes de différentes tailles circulent dans un canal jusqu'à une intersection où de la phase continue est injectée ; les gouttes en fonction de leur taille se déplacent dans la largeur du canal et sont ensuite séparées par l'arrivée dans une zone élargie. Manaeka *et al* scindent ainsi une population polydisperse de gouttes inférieures à 60 microns et récupèrent dans trois sorties différentes trois populations de gouttes en diminuant la polydispersité.

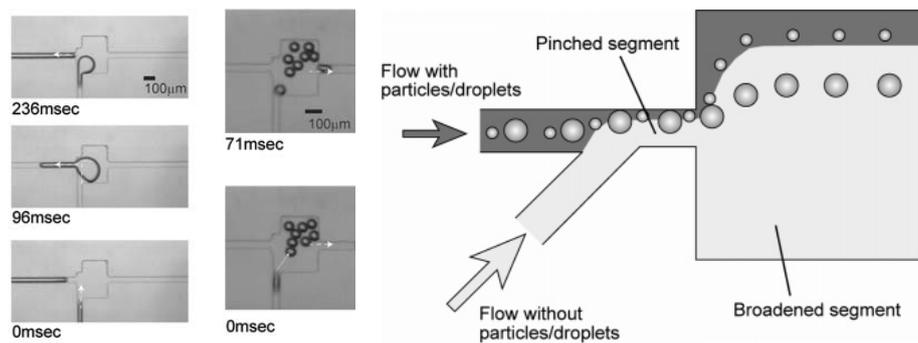


Figure I.22 : Séparation de gouttes de taille diverses : gauche, à une jonction en T (Tan *et al*, 2008) ; droite, par séparation de lignes de courant (Maenaka *et al*, 2008)

I.3.C Déformation des gouttes

Au cours de leur transport dans une canalisation, les gouttes risquent de subir des contraintes pouvant mener à des déformations locales et temporaires voire à une transformation complète et définitive telle que l'éclatement en fines gouttelettes. Plusieurs cas sont ici envisagés :

- le devenir de la goutte au niveau d'une restriction du canal
- le phénomène d'éclatement au passage d'une intersection
- la fusion contrôlée de gouttes.

I.3.C.1 Déformations au passage d'une restriction

En écoulement monophasique, le passage d'une restriction se traduit par un resserrement des lignes de courant et donc une augmentation de la vitesse d'écoulement dans la restriction. En écoulement diphasique, ce phénomène a été exploité pour aider à la génération de gouttes (focalisation hydrodynamique) mais pour un train de gouttes, une restriction représente un véritable obstacle qui peut causer l'éclatement des gouttes.

Harvie *et al* (2006) ont mené une étude numérique d'une goutte dans un fluide plus visqueux traversant une contraction de dimension inférieure à la goutte ; cette étude sur une gamme importante du nombre de Reynolds et de Weber couvre un large domaine pour la microfluidique. Les paramètres principaux influant la forme de la goutte sont les forces inertielles et les forces interfaciales :

- pour une tension interfaciale élevée, la goutte prend la forme de slug de largeur équivalente à celle la contraction

- pour des forces interfaciales et inertielles modérées, la goutte s'étire dans la contraction
- pour une tension interfaciale faible et des forces inertielles croissantes, la goutte commence à subir des instabilités qui peuvent entraîner l'éclatement de la goutte.

Link *et al* (2004) placent un obstacle de 60 microns de large au sein d'un canal de 120 microns de large dans lequel avance un train de gouttes en forme de « slugs ». En fonction de son emplacement dans la largeur du canal, l'obstacle donne naissance après éclatement à deux gouttelettes de taille variable.

1.3.C.2 Eclatement des gouttes à une intersection

Nous avons vu précédemment que des gouttes franchissaient une intersection en passant dans le canal de moindre résistance hydrodynamique. Cependant sous certaines conditions, il peut arriver que la goutte se scinde en deux au croisement.

Link *et al* (2004) ont étudié ce phénomène pour un train de « slugs » arrivant à une jonction en T. La goutte arrivant à la jonction est entraînée un peu dans chaque canal et subit ainsi une légère élongation. Les auteurs montrent que c'est à la fois le nombre capillaire et l'élongation que subit la goutte à l'arrivée à l'intersection qui gouvernent l'éclatement ou le non-éclatement de la goutte à l'intersection. Si l'élongation va au-delà de sa circonférence, la goutte est obligatoirement scindée en deux. La taille respective des gouttelettes formées après éclatement dépend de la résistance hydrodynamique de chaque branche, ces gouttelettes restent très monodisperses. Link *et al* ont réussi de cette façon à scinder une goutte en huit petites gouttelettes grâce à trois jonctions en T tout en conservant un indice de polydispersité inférieur à 5% (figure I.23). De Menech (2006) confirme ces résultats par une étude numérique et ajoute que le phénomène d'éclatement est dépendant du rapport des viscosités.

Ménétrier-Deremble et Tabeling (2006) complètent les travaux de Link *et al* en observant le comportement d'une goutte au passage de canaux secondaires de dimension inférieure et avec différents angles par rapport au canal principal. En arrivant sur cette intersection, la goutte se déforme légèrement et une partie de celle-ci entre dans le canal secondaire ; la goutte peut soit passer l'intersection sans encombre soit se scinder en deux. Les auteurs montrent que ce phénomène est purement géométrique et dépend de l'élongation de la goutte dans le canal secondaire.

La rupture d'une goutte à une intersection peut également être provoquée par des phénomènes électriques (Link *et al*; 2006) ou thermiques (Yap *et al*; 2009).

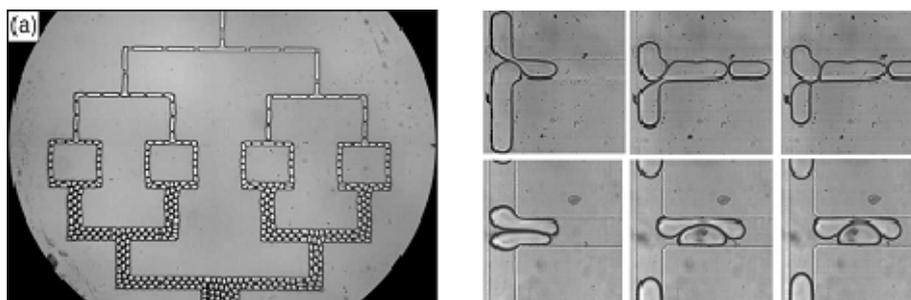


Figure I.23 : Eclatement contrôlé de gouttes à une jonction en T : à gauche avec une seule goutte (Link *et al*, 2004) ; à droite entre deux gouttes (Christopher *et al*, 2009)

L'éclatement des gouttes à une intersection peut être provoqué par le choc entre deux gouttes. Dans le cas où la jonction en T réunit deux trains de gouttes dans un seul canal, Christopher *et al* (2009) constatent que pour des gouttes de grande dimension circulant à vitesse élevée, un phénomène d'éclatement apparaît lors du contact entre ces gouttes. L'éclatement peut être multiple et intervenir au croisement ou en aval dans le canal de sortie (figure I.23). Pour des vitesses plus modérées, les gouttes glissent entre elles ou encore coalescent.

I.3.C.3 Fusion contrôlée des gouttes

Chesters (1991) définit le phénomène de coalescence entre gouttes en plusieurs étapes : le rapprochement de gouttes jusqu'à la collision, la formation d'un film liquide entre les deux gouttes, le drainage de ce film jusqu'à la rupture entraînant la fusion entre les gouttes. Dans un milieu confiné comme un microcanal, la probabilité de rencontre entre gouttes est donc favorisée.

Köhler *et al* (2004) ont été les premiers à travailler sur la fusion de gouttes à l'intérieur de microcanaux. Ils ont développé pour cela un système de pièges à gouttes (figure I.24) pour permettre à une goutte de rattraper sa devancière et fusionner avec celle-ci. Une fois les deux gouttes réunies, la goutte résultante poursuit sa route en aval du canal. Plusieurs géométries de piège sont testées :

- restriction du diamètre du canal
- élargissement de la section du canal
- passage par une jonction en croix.

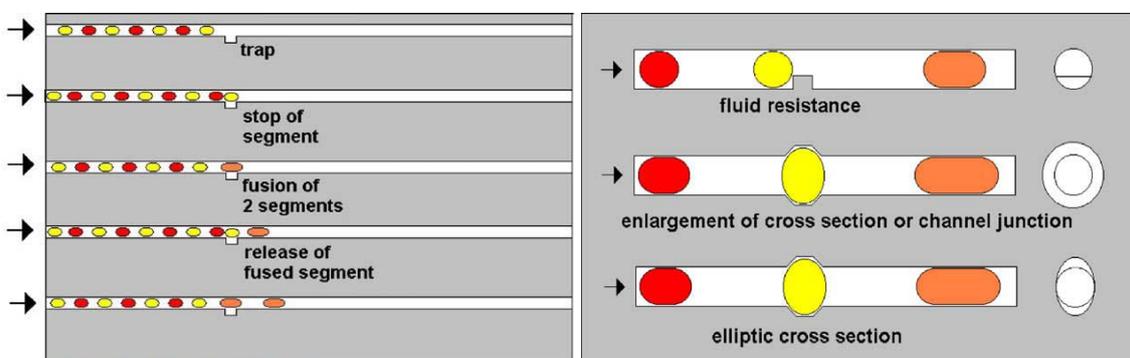


Figure I.24 : Principe de la fusion par piège à gouttes et différents types de pièges testés (Köhler *et al*, 2004)

Tan *et al* (2007) ont proposé plusieurs géométries et techniques visant à ralentir les gouttes jusqu'à la fusion:

- une chambre rectangulaire bien plus grande que le canal (figure I.25b)
- un canal conique (figure I.25c)
- une jonction en croix avec des canaux latéraux absorbant la phase continue (figure I.25d)

La fusion par élargissement rectangulaire est limitée par les dimensions de la chambre. Le canal conique étend la gamme d'utilisation mais souffre de fusions multiples non maîtrisées. La jonction en croix présente donc le plus de degrés de liberté et le plus de maîtrise pour la fusion : l'ajustement de la résistance hydrodynamique des canaux supérieurs et inférieurs régule la quantité de fluide porteur.

Jusqu'à trois gouttes ont fusionné avant de poursuivre leur chemin dans le canal d'écoulement par cette technique. Liu *et al* (2007) ont également testé une expansion circulaire pour coalescer des gouttes pour contrôler la concentration de réactifs après fusion des gouttes.

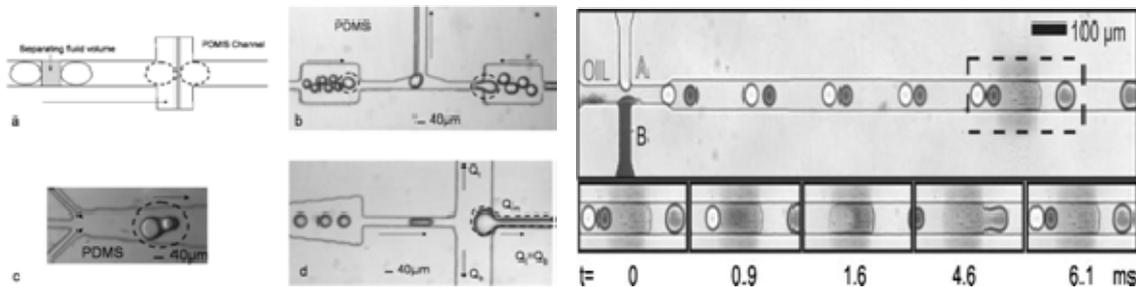


Figure I.25 : Fusion passive de gouttes : différentes géométries pour la fusion des gouttes (Tan *et al*, 2004) ; à droite fusion par accroche sur la paroi (Fidalgo *et al*, 2007)

Fidalgo *et al* (2007) arrivent à fusionner des gouttes aqueuses grâce à un traitement de surface. Une couche hydrophile de polyacide acrylique est greffée localement sur un canal en PDMS. Lors du passage de la goutte au niveau de cette couche, il y a interaction avec la paroi et mouillage sur la couche hydrophile. Lorsque plusieurs gouttes mouillent la paroi, elles y coalescent et une goutte plus importante se reforme à la sortie de la couche hydrophile (figure I.25). Liu et Ismagilov (2009) utilisent également une couche hydrophile pour faire coalescer deux gouttes d'eau mais dans un système coudé avec un angle de 90° ; le phénomène de coalescence y est fortement dépendant du nombre capillaire.

La coalescence de gouttes peut avoir lieu de façon active par intervention extérieure :

Sarrazin *et al* (2007) exploitent un courant électrique pour fusionner deux gouttes afin d'étudier le mélange au sein de la goutte. Deux électrodes reliées à un générateur de courant créent deux gouttes aqueuses chargées respectivement positivement et négativement (figure I.26). Ces charges facilitent la synchronisation des gouttes à une jonction en T et aident à la coalescence.

Baroud *et al* (2007) bloquent une goutte aqueuse à la génération à l'aide d'un laser. Une goutte circulant dans le canal en amont de la génération vient percuter la goutte se formant à la jonction. Ces deux gouttes fusionnent et la goutte qui en résulte poursuit ensuite sa route dans l'aval du canal (figure I.26).

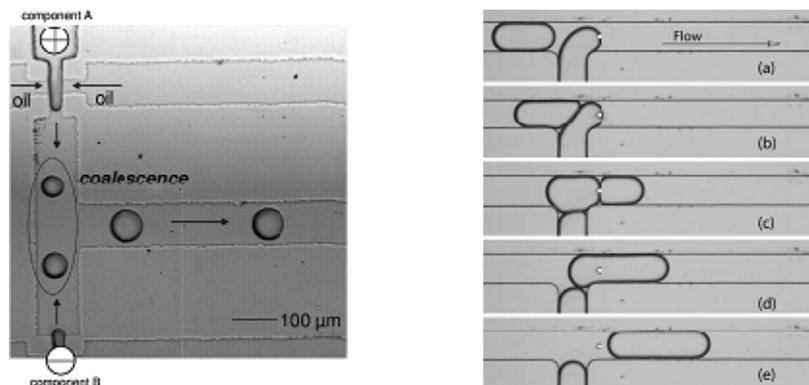


Figure I.26 : *Coalescence forcée de gouttes : à gauche, par courant électrique (Sarrazin et al, 2007) ; à droite, par un laser (Baroud et al, 2007)*

A l'opposé, Chen *et al* (2006) proposent l'utilisation d'un troisième fluide pour empêcher la coalescence entre deux gouttes. Ils définissent un critère de choix sur ce tiers fluide en fonction des tensions de surface entre la phase continue, la phase dispersée et le troisième fluide.

La mise en place d'outils permettant la manipulation de gouttes et à fortiori de billes semble essentielle pour l'obtention de structures plus complexes. La majeure partie des techniques présentées ci-dessus concerne des émulsions eau-dans-huile donc toutes ne seront pas exploitables pour des émulsions huile-dans-eau ; cependant, certaines d'entre elles offrent quelques perspectives intéressantes :

- l'éclatement de gouttes permet d'envisager l'obtention de particules très petites
- la fusion de gouttes ou la génération d'émulsions multiples laissent entrevoir la création de particules multicouches concentriques
- la génération alternée et le rapprochement de gouttes peuvent aider à la formation de structures en collier de perles.

I.4 Application à la synthèse de particules de polymère

Le développement des outils microfluidiques et en particulier autour de la production de gouttes avec une très grande régularité a provoqué de nombreux intérêts (Song *et al*, 2006). Chaque goutte se comporte comme une microenceinte permettant de nombreuses études :

- synthèse de molécules
- mesure de cinétiques réactionnelle ou enzymatique
- culture de microorganismes
- analyse ADN et biologiques
- formation de cristaux
- synthèse de microparticules de polymères.

C'est à ce dernier domaine d'application auquel nous allons plus précisément nous intéresser dans cette partie. De nombreux groupes ont développé des microréacteurs pour la synthèse de microparticules de polymère (Steinbacher et McQuade, 2006 ; Serra et Chang, 2008). Dans un premier temps, des méthodes de passage d'une goutte à une bille sont exposées. Quelques exemples de microbilles sont ensuite présentés. La synthèse de microparticules de polymères à structure plus complexes est finalement abordée.

I.4.A Méthodes d'initiation de polymérisation

Le passage d'une goutte à une particule nécessite l'intervention d'un adjuvant, ce dernier peut être interne au système voire à la goutte comme des initiateurs dissous dans la goutte ou la phase porteuse

ou bien externe avec l'apport d'énergie notamment via une source UV ou thermique. Différentes méthodes ont été utilisées dans des microcanaux pour la solidification de gouttes en particules de polymère :

- extraction de solvant de la goutte vers la phase aqueuse
- la réticulation par catalyse ionique
- le traitement thermique
- la photopolymérisation.

I.4.A.1 Extraction de solvant

Dans ce cas, la goutte générée ne provient pas d'une solution de monomère mais d'un polymère préalablement dissous dans un solvant. Après génération, le solvant présent dans la goutte se libère dans la phase porteuse et le polymère restant dans la goutte précipite. La nature du solvant peut avoir un impact sur la particule générée.

Martín-Banderas *et al* (2006) obtiennent ainsi des billes de polystyrène (PS). Les gouttes de polystyrène dissous dans du dichlorométhane ou de l'acétate d'éthyle sont générées par flow-focusing avec une solution d'eau et PVA et recueillies ensuite dans un récipient agité à température ambiante pour laisser le temps au solvant de diffuser dans l'eau. Les auteurs constatent une différence sur la paroi des particules en fonction du solvant utilisé et l'expliquent par la diffusivité des solvants dans l'eau ; le dichlorométhane produit des particules dont la surface est lisse alors que l'acétate d'éthyle donne des particules avec une paroi plus rugueuse.

I.4.A.2 Catalyse ionique

Lorsque les réactifs utilisés sont photo ou thermosensibles, l'utilisation d'un catalyseur ionique représente une alternative. C'est notamment le cas pour des biopolymères ou dans les procédés de gélification. L'apport du catalyseur ionique se fait soit par diffusion de la phase continue à l'interface de la goutte soit par diffusion de la phase interne vers la phase intermédiaire pour des émulsions doubles.

Yang *et al* (2007) produisent des microparticules de chitosane par ajout d'une solution de cuivre dans un train de gouttes afin de tester la libération de principes actifs au sein de ces microparticules. Zhang *et al* (2007) créent des microcapsules ou des microgels à partir de la diffusion d'ion calcium de la phase continue vers des gouttes d'alginate. L'obtention de capsules ou de gouttes dépend de la concentration en ions calcium, de leur diffusion à l'intérieur de la goutte et le temps de gélification. Kim *et al* (2007) produisent des capsules de poly(N-isopropylacrylamide) (polyNIPAm) à partir d'émulsions doubles eau-dans-N-isopropylacrylamide-dans huile. Le catalyseur ionique, le persulfate d'ammonium, est dans ce cas contenu directement dans la phase interne de la double émulsion.

I.4.A.3 Traitement thermique

La polymérisation par traitement thermique nécessite l'ajout au sein de la goutte d'un amorceur thermosensible. Après formation des gouttes, celles-ci sont assujetties à une élévation de température qui a lieu soit directement dans le réacteur soit dans une enceinte après récupération des gouttes.

Par exemple, Cho *et al* (2005) synthétisent des particules de polydivinylbenzène (polyDVB) dans un réacteur agité pendant 12h et thermostaté à 80°C après avoir récupéré les gouttes de DVB générées dans une jonction en T. Groß *et al* (2007) génèrent des microbâtonnets de polymère en bloquant l'écoulement de plugs d'un mélange styrène-DVB dans un solvant perfluoré au sein d'un tube en téflon de deux mètres de long. Ce tube est ensuite thermostaté pendant 14h à 80°C, après polymérisation les cylindres sont récupérés par réinjection de phase porteuse dans le tube.

I.4.A.4 Exposition à l'UV

L'utilisation d'initiateurs photochimiques est la technique la plus simple et la plus répandue pour la génération de billes de polymères dans des microcanaux. L'efficacité des photoinitiateurs dépend de la longueur d'onde de la source UV, ils possèdent en effet une bande d'absorption variant avec la longueur d'onde. Les agents les plus régulièrement utilisés sont des dérivés de la phénone qui ont une tendance à produire facilement des radicaux pour initier les réactions de polymérisation. La synthèse de microparticules par exposition photochimique est généralement très rapide puisqu'elle se fait souvent *in situ* par passage sous une source UV. Lorsque des temps plus longs de polymérisation sont nécessaires ou lorsque le support ne permet pas l'exposition à l'UV, les gouttes seront alors recueillies et polymérisées *ex situ*.

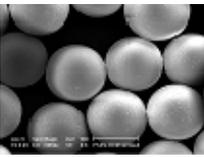
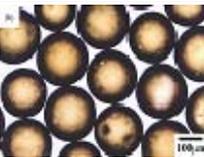
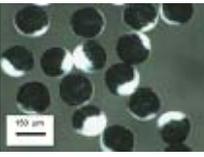
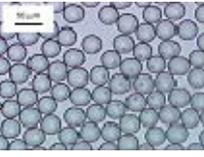
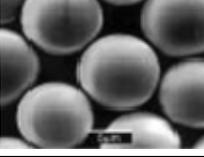
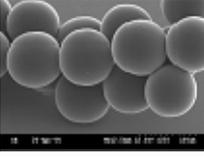
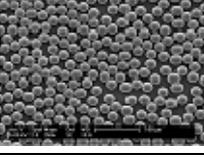
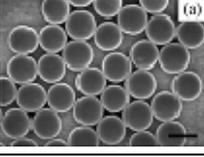
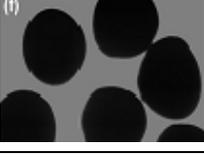
Kubo *et al* (2006) procèdent à une polymérisation *ex situ* de gouttes d'acide méthacrylique (MAA) et éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA). La polymérisation de ces gouttes nécessite une exposition de 12h afin de doper les particules en atrazine. Sugiura *et al* (2001) ne peuvent procéder à la polymérisation *in situ* des gouttes de DVB dans un dispositif en terrasses sous peine de boucher complètement les microcanaux.

Seo *et al* (2005) étudient l'influence de la concentration en photoinitiateurs sur la formation de billes par photopolymérisation *in situ* de monomères avec un nombre croissant de fonctions acrylates. Pour des monomères tels que l'EGDMA, le tripropylène glycol diacrylate (TPGDA) ou bien le pentaerythritol triacrylate (PETA-3), la concentration en photoinitiateur, hydroxyl cyclohexyl phenyl cétone (HCPK), ne doit excéder 6 % massique pour éviter un dégagement de chaleur entraînant l'explosion des billes et doit être supérieur à 2 % massique pour avoir suffisamment de conversion.

I.4.B Synthèse de microbilles : quelques exemples

Le tableau I.2 réunit quelques exemples de billes obtenues en utilisant les différentes méthodes d'initiation décrites précédemment et dans tous types de générateurs.

Tableau I.2: Exemple de microbilles obtenues dans la littérature

Auteurs	Type	Nature des phases		Initiation	d en μm (CV)	Illustration
		continue	dispersée			
Martín-Banderas <i>et al</i> (2006)	FF	eau + PVA	PS dans dichlorométhane ou acetate d'éthyle	extraction de solvant	5-15 (<10%)	
Cho <i>et al</i> (2005)	T	eau + PVA	DVB + PS	thermique	40-100 (20%) 130-200 (<10%)	
Nisisako <i>et al</i> (2004)	T	eau + PVA	isobornyl acrylate	thermique	90-190 (1%)	
			1,6 hexanediol diacrylate	UV <i>ex situ</i>	30-120 (1-2%)	
Sugiura <i>et al</i> (2001)	ME	eau + SDS	DVB	UV <i>ex situ</i>	2-10 (<8%)	
Jeong <i>et al</i> (2005)	CC	huile minérale	4-HBA + AA + EGDMA	UV <i>in situ</i>	70-260 (<2%)	
Zourob <i>et al</i> (2006)	T	huile minérale/ perfluoro- carbone	MAA + TRIM + EGDMA	UV <i>in situ</i>	10-120 (<2%)	
Lewis <i>et al</i> (2005)	FF	eau + SDS	TPGDA + AA	UV <i>in situ</i>	100-150 (<2%)	
Bouquey <i>et al</i> (2006)	CC	eau + methyl- cellulose	MMA + GMA + EGDMA	UV <i>in situ</i>	120-600 (<5%)	
Yang <i>et al</i> (2007)	X	huile minérale	chitosane	Ionique	100-800 (<5%)	

Contrairement à l'étude des gouttes (cf tableau 1), les particules générées sont très souvent obtenues par polymérisation de gouttes organiques dans une phase aqueuse, des surfactants tels que le polyalcoolvynilique (PVA) ou le sodium dodecyl sulfate (SDS) sont très utilisés pour stabiliser les émulsions. Les billes générées ont des diamètres allant de quelques microns à des centaines de microns avec des coefficients de variation (CV) sur le diamètre moyen relativement faibles ; il semble que le coefficient de variation augmente légèrement plus la taille de la bille diminue.

Les gouttes avant polymérisation peuvent contenir des additifs : Cho *et al* (2005) ajoute des microbilles de polystyrène dans des billes de DVB, Bouquey *et al* (2008) créent des billes chargées en oxyde de titane.

En mélangeant les monomères avant injection, les billes peuvent être composées de plusieurs motifs : Lewis *et al* (2005) étudient l'impact d'ajout d'un comonomère l'acide acrylique (AA) dans la formation de billes de TPGDA. L'ajout d'acide acrylique a tout d'abord un impact sur la génération des gouttes car plus hydrophile que le TPGDA et réduit la taille de la bille générée.

Barnes *et al* (2006) proposent d'utiliser la spectroscopie Raman pour analyser la polymérisation d'un mélange de comonomères acryliques. Les monomères sont injectés directement dans le microréacteur sans mélange préalable en dehors de l'enceinte. La spectroscopie Raman détermine précisément le rapport volumique de chaque constituant dans la goutte, il correspond à celui des débits imposés. En partie réaction, le spectroscope Raman suit la disparition des groupements C=C des acrylates et prédit précisément la conversion à l'intérieur de la goutte. Barnes et al observe ainsi la diminution de la conversion d'un monomère avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant.

Les billes peuvent compter jusqu'à trois monomères : par exemple, Jeong *et al* (2005) associent 4-hydroxybutyl acrylate (4-HBA), AA et EGDMA et Zourob *et al* (2006) ont formé des billes de MAA, triméthylol propane triméthacrylate (TRIM) et d'EGDMA

Nisisako et Torii (2008) proposent un système de parallélisation pour une production plus large de microbilles : au sein d'un même microsystème, jusqu'à 128 jonctions en croix sont alimentés en parallèle et produisent des billes avec un coefficient de variations inférieur à 4%.

I.4.C Microparticules à structure complexe

Les billes ne sont pas les seules structures que l'on peut générer dans des microcanaux. En fonction de la géométrie du microréacteur, du type d'émulsion et du nombre de monomères injectés, différentes structures plus complexes qu'une simple bille sont isolées :

- particules non sphériques
- capsules
- particules Janus
- collier de perles.

I.4.C.1 Particules non sphériques

Lorsque les paramètres de génération ne permettent pas l'obtention de gouttes sphériques ou lorsque la géométrie des canaux impose leur forme à la goutte, diverses structures sont observées après polymérisation (figure I.27) :

- plugs

- disques
- bâtonnets
- ellipsoïdes.

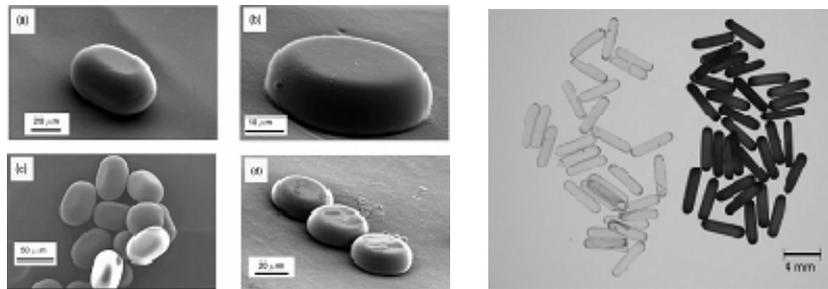


Figure I.27 : Particules non sphériques dues à la géométrie du microréacteur : plugs et disques (Dendukuri *et al*, 2005) bâtonnets (Groß *et al*, 2007)

Dendukuri *et al* (2005) ont d'abord montré la possibilité de synthétiser des particules de formes non sphériques au sein d'un microréacteur en PDMS. Les dimensions très petites du microcanal : 38 microns de profondeur et 40 microns de largeur avant de déboucher sur une zone de récupération de 200 microns de large font que des plugs sont générés dans une jonction en T. En fonction du placement de la source UV, sur le canal ou sur la zone de récupération, des plugs ou respectivement des disques après relaxation sont formés. Seo *et al* (2005) ont ensuite généré des particules non sphériques de polyTPGDA dans un microsysteme en flow-focusing. Disques (quand le diamètre de gouttes d est plus petit que la largeur w et plus petit que la profondeur h), bâtonnets (pour $d > h$ et $d > w$) et billes ou ellipsoïdes à forts débits (pour $d < h$ et $d < w$) sont ainsi obtenus. Groß *et al* (2007) créent des bâtonnets cylindriques de poly(styrène-divinylbenzène) dans des tubes en téflon; le diamètre des bâtonnets est équivalent au diamètre interne du tube.

Nie *et al* (2005) et Pannacci *et al* (2008) génèrent des particules de poly(TPGDA) d'un autre genre à partir d'émulsions doubles E/H/E pour lesquelles la phase aqueuse interne ne polymérise pas. Cette phase interne après enlèvement laisse place à des structures solides en forme de demi-sphère, croissant de lune ou encore à des billes pleines possédant des trous en son sein (figure I.28).

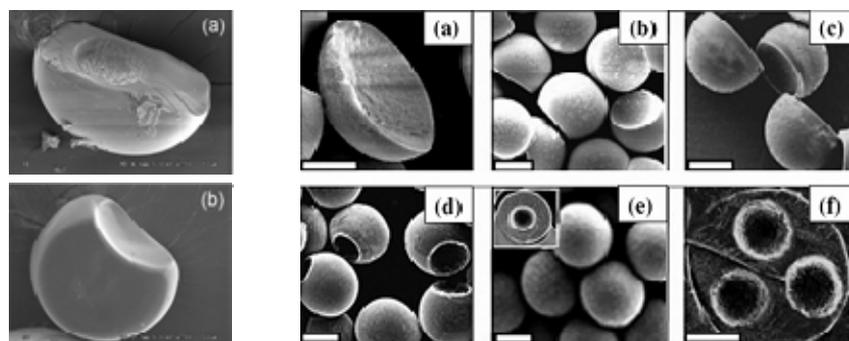


Figure I.28 : Particules non sphériques issues d'émulsions multiples : gauche (Pannacci *et al*, 2008), droite (Nie *et al*, 2005)

1.4.C.2 Microcapsules

Les microcapsules sont issues de la polymérisation en surface d'une simple goutte ou encore de la polymérisation directe d'une émulsion double en cœur-écorce. Elles ont comme principal avantage de pouvoir piéger une substance au sein d'une structure rigide et suscitent donc un grand intérêt pour l'encapsulation et la libération contrôlée de principes actifs.

Quevedo et al (2005) ont montré la possibilité de former des capsules par polymérisation interfaciale : un mélange de chlorure de sebacoyl et trimesoyl est injecté par une aiguille plantée dans un tube téflon dans lequel circule une solution aqueuse de polyéthylène imine. Aussitôt après génération des gouttes, le contact de ces réactifs forme des capsules de polyamide. Zhang *et al* (2006) créent des capsules en gélifiant des gouttes d'alginate par apport d'ions calcium dissous dans la phase porteuse et testent leur pouvoir d'encapsulation avec des microbilles de polystyrène. Abraham *et al* (2006) produisent des capsules de poly(styrène-*block*-méthylméthacrylate) (PS-*b*-PMMA) à partir de gouttes de PS-*b*-PMMA dissous dans du dichlorométhane dans une solution aqueuse par extraction de solvant ; ces capsules sont remplies de colorant pour tester leur pouvoir de libération à différentes températures et pH (figure I.29).

Oh *et al* (2006) génèrent des capsules à partir de la photopolymérisation d'émulsions doubles d'eau et PVA dans 4-HBA, AA et EGDMA dans eau et PVA. Ces capsules sensibles au pH à cause de la présence d'acide acrylique piègent des cellules vivantes ; la libération de ces cellules est étudiée par ajout de soude : après quelques secondes, la coque des capsules se fend. Kim et al (2007) créent des capsules de poly(NIPAm) à partir de doubles émulsions huile-prémicrogel chargées en colorant fluorescent-huile. L'épaisseur de la capsule dépend de la diffusion du catalyseur de la phase interne vers le NIPAm et est observée par microscopie par fluorescence (figure 27).

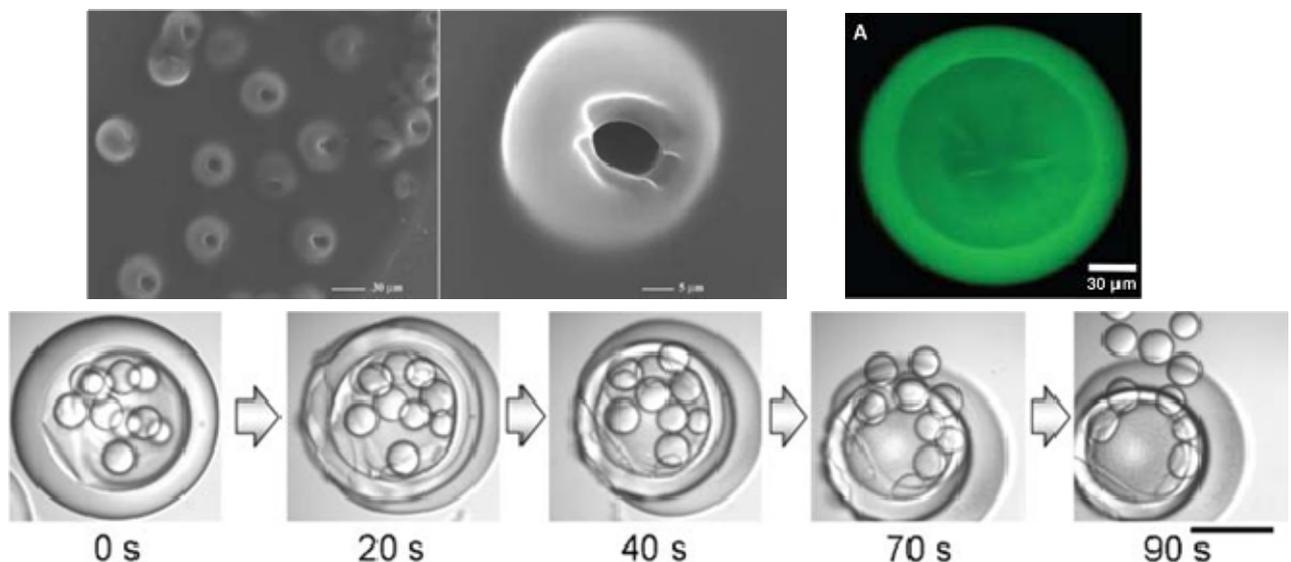


Figure I.29 : Microcapsules vues par microscopie électronique à balayage (Abraham *et al*, 2006) ou microscopie à fluorescence (Kim *et al*, 2007) et test des microcapsules comme libérateur de principes actifs (Chu *et al*, 2007)

Bocanegra *et al* (2005) avait précédemment montré l'encapsulation de plusieurs cœurs au sein d'une capsule acrylique. Chu *et al* (2007) s'intéressent au relâchement d'émulsions W/O piégées au sein d'une capsule de poly(NIPAm) obtenue par polymérisation interfaciale d'une émulsion triple

W/O/W/O. La capsule sensible à la température s'ouvre lorsque la température atteint les 50°C. La libération des émulsions n'est pas immédiate (figure I.29).

I.4.C.3 Particules Janus

Les particules Janus tirent leur nom du dieu romain Janus qui possède deux têtes ; elles possèdent donc deux faces différentes : nature, couleur, fonctionnalité.

Nisisako *et al* (2004) ont d'abord formé les premières particules bicolores noires-blanches par polymérisation induite thermiquement de gouttes d'isobornyl acrylate IBA. Les deux faces colorées sont obtenues par une jonction en Y avant génération où un écoulement laminaire sépare le canal en deux : IBA chargé de pigment noir d'un coté et d'oxyde de titane de l'autre. Ces mêmes auteurs testent à posteriori la réponse à un signal électrique de ces billes dans un panneau d'affichage électronique (Nisisako *et al*, 2006) : la face noire s'oriente vers les charges négatives et la face blanche vers les positives. Shepherd *et al* (2006) relatent la synthèse de sphères et disques Janus de polyacrylamide chargés par deux colorants fluorescents, rhodamine et fluorescéine (figure I.30). Nie *et al* (2006) préparent des structures ternaires par émulsification et photopolymérisation d'un écoulement laminaire méthacryloxypropyl dimethyl siloxane-PETA-3, TPGDA, AA-méthacryloxypropyl dimethyl siloxane (figure I.30).

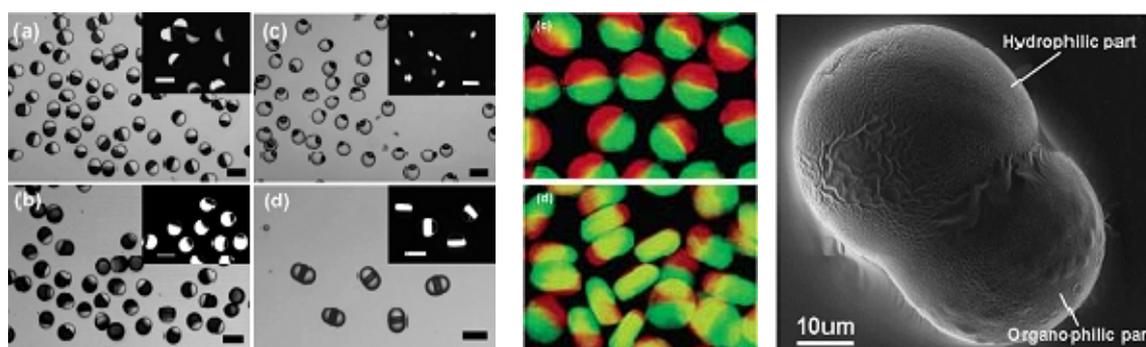


Figure I.30 : Particules Janus et structures ternaires (Nie *et al*, 2006), billes et disques Janus par microscopie à fluorescence (Shepherd *et al*, 2006) et particule Janus asymétrique (Chen *et al*, 2009)

Récemment, deux méthodes pour synthétiser des particules Janus possédant un coté hydrophile et un coté hydrophobe ont été mises au point par l'équipe du professeur Weitz. La première voie (Chen *et al*, 2009) consiste à générer une émulsion double de 1,6 hexanediol diméthacrylate dans une solution aqueuse d'acrylamides dans un alcane fluoré dont la phase interne n'est pas située au cœur mais en bordure de la phase du milieu. Après photopolymérisation, il reste une particule Janus anisotrope (figure I.30). La deuxième méthode (Shah *et al*, 2009) exploite les propriétés du poly(NIPAm) : ce dernier possède une température de transition de phase de 32°C il est ainsi hydrophile en dessous et hydrophobe au-delà de cette température. Des nanogels de poly(NIPAm) sont intégrés dans une solution aqueuse d'acrylamides et du polyAA dissous. Cet ensemble est émulsifié par une huile et chauffé à 65°C provoquant l'agglutinement des billes de poly(NIPAM) avec le polyAA dans un côté de la goutte. L'autre partie contenant les amides est ensuite réticulée par UV. La particule possède ainsi une zone riche en microgels de poly(NIPAM) et une partie en riche en polyacrylamide.

I.4.C.4 Collier de perles

Le collier de perles vise à réunir une série de billes monodisperse au sein d'une seule et même structure. Pour l'instant seul le LIPHT a approché cette structure (Bouquey *et al*, 2008). Des microbilles sont d'abord synthétisées par photopolymérisation d'émulsions du mélange EGDMA, MMA et glycidyl méthacrylate dans une solution aqueuse viscosifiée par de la méthylcellulose et rincées dans une solution d'octanoate d'étain. Les billes sont ensuite injectées dans un tube convergent avec une dimension finale proche de celle des particules pour aligner les billes (figure I.31a) et éviter une disposition en quinconce (figure I.31b). A l'autre extrémité, une aiguille vient boucher le tube laissant passer le fluide porteur mais bloquant les billes. Les groupements glycidyl présents en surface réagissent avec l'octanoate d'étain qui catalyse la jonction entre les billes.

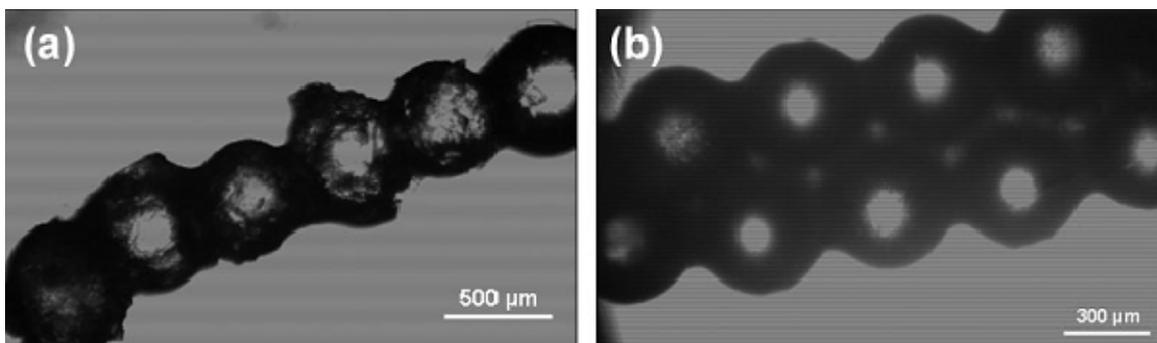


Figure I.31 : Colliers de perles obtenus par blocage d'un train de billes (Bouquey *et al*, 2008)

I.5 Conclusion et justification du travail de thèse

Différentes particules de structure complexe ont été synthétisées ; l'alternance de phases hydrophile-hydrophobe est notamment utilisée pour la synthèse de microcapsules. Mais à l'heure actuelle, il n'existe pas de travaux portant sur la synthèse de particules multicouches hydrophobe-hydrophobe. Parmi toutes les structures créées, seuls les colliers de perles sont obtenus en plusieurs étapes. Particules de différentes formes, microcapsules, particules Janus ou à structures ternaires sont toutes générées par polymérisation juste après la formation des émulsions. L'accès à des particules multicouches hydrophobe-hydrophobe passe donc par une ou plusieurs étapes supplémentaires après formation du cœur de la particule, mais l'obtention de ce cœur nécessite déjà plusieurs études préliminaires.

Ainsi pour parvenir aux particules multicouches hydrophobe-hydrophobe, il va falloir :

- créer un microsystème propice à la génération de gouttes de phase organique dans l'eau
- déterminer les paramètres opératoires pour l'obtention d'émulsions sphériques
- choisir un système réactionnel facilement accessible à nos conditions opératoires pour créer le cœur
- trouver une méthode pour enrober le cœur par une nouvelle phase hydrophobe.

Le choix du microsysteme depend donc à la fois du matériau et de la géométrie de la zone de la génération que l'on souhaite utiliser. Pour la génération de gouttes de phase organique dans l'eau, un matériau hydrophobe sera défavorable donc le silicium, la silice ou le verre seront préférables au PDMS. Bien que le PDMS puisse être rendu hydrophile, le traitement ne revêt pas un caractère durable. Au niveau de la géométrie de la zone de génération, on cherchera à garder un confinement pour la goutte après sa formation ; cela rendra les manipulations ultérieures sur la goutte ou la particule qui en découle plus facile à réaliser. Les systèmes à co-courant ou en terrasses décrits dans ce chapitre ne présentent pas assez de confinement en aval de la génération. La focalisation hydrodynamique bien que formant des gouttelettes plus petites mais plus complexe à mettre en place ou fabriquer, sera dans un premier temps délaissé au profit des configurations en T ou en croix simples à adapter dans le design du microsysteme.

Afin de prévoir d'ultérieures interventions sur l'écoulement à gouttes ou à particules, nous essaierons dans la mesure du possible de ne pas modifier la viscosité et la tension interfaciale des fluides (pas d'ajout d'agents viscosifiants ou de tensioactifs). Les principaux paramètres qui vont agir sur la formation des gouttes seront donc le type de générateur et les diamètres des canaux (à prévoir lors de la conception du microsysteme) et surtout le débit de la phase continue et le débit de la phase dispersée. L'écoulement diphasique pouvant se présenter sous différentes formes (écoulement stratifié, « slugs », gouttelettes rondes, jet de gouttes) en fonction de ces débits, on recherchera le domaine d'utilisation où la génération de gouttelettes est maîtrisée.

Parmi les différentes méthodes d'initiation de polymérisation, il nous faut choisir celle qui permet d'obtenir des particules de façon continue toujours dans l'objectif d'enchaîner des étapes supplémentaires après polymérisation. La polymérisation par amorçage UV est non seulement la plus répandue mais également la plus simple à mettre en œuvre. Il reste donc à déterminer le couple monomère-photoinitiateur qui forme des émulsions stables et régulières avec l'eau (la phase dispersante utilisée). La zone d'émulsions en forme de gouttelettes sphériques devra être facilement accessible et la plus vaste possible en jouant sur les débits de chaque phase. D'autre part, plus le monomère est réactif et polymérise vite, moins il y aura de contraintes sur le temps d'exposition à appliquer pour polymériser les gouttelettes.

Après polymérisation du train de gouttelettes, il faut pouvoir enrober chaque particule par une nouvelle couche de monomère. Pour que chaque cœur ait sa couche supplémentaire, les interventions sur l'écoulement à particules ne doivent pas perturber la régularité de l'écoulement. Pour apporter la couche supplémentaire deux solutions sont possibles :

- exploiter les expériences de fusion entre les gouttes pour les mettre à profit sur la fusion entre une particule et une goutte de monomère
- se servir des propriétés d'écoulement laminaire dans les microcanaux pour faire passer la particule de la phase aqueuse à un nouveau monomère ou bien remplacer progressivement la phase aqueuse entourant les particules par une phase de notre choix

La première solution ne pourra faire appel qu'à une fusion passive. Les particules et les gouttes de monomère sont neutres et ne seraient donc pas affectées par des champs électriques ou lasers. Pour réaliser la fusion, chaque train de dispersion devra être synchronisé pour que gouttes et particules se

rencontrent ou les plus proches possibles au point d'intersection des deux écoulements. Pour obtenir cette synchronisation, l'ajout ou le soutirage de phase continue peut être nécessaire. Dans le cas où particules et gouttes ne sont pas assez proches pour fusionner, un système d'aspiration de phase continue sera alors inévitable.

La seconde solution se propose de créer des écoulements stratifiés entre la phase aqueuse avec les particules et une nouvelle phase introduite dans le microsysteme. Si cette nouvelle phase est hydrophobe et qu'un écoulement stratifié stable se crée, il est possible d'envisager le transfert de la particule vers la phase hydrophobe ou par aspiration d'une partie de l'écoulement, de remplacer la phase aqueuse par la phase hydrophobe. Si l'écoulement stratifié est impossible, il faudra passer par une phase intermédiaire pour effectuer le transfert. Dans ce cas également, un système d'aspiration de phase continue sera nécessaire. Enfin pour obtenir la couche supplémentaire, il faudra synchroniser la fréquence d'arrivée des particules et la fréquence de génération des gouttes les entourant pour n'obtenir qu'une particule par goutte.

Dans l'une ou l'autre des solutions proposées, une attention toute particulière doit être prise sur le trafic des particules dans les microcanaux car le moindre obstacle va bloquer la particule et ainsi boucher et rendre inutilisable tout le canal voire le microsysteme.

L'analyse bibliographique présentée dans ce chapitre nous apporte quelques clés (notamment sur les systèmes de génération de gouttes, les systèmes réactionnels ou les voies d'accès aux particules multicouches) à utiliser pour accomplir nos objectifs de thèse mais ces travaux nécessitent l'exploration de paramètres opératoires encore peu connus et la création et le développement d'outils pour faire sauter les verrous technologiques menant à la synthèse de particules de polymère multicouches dans les microcanaux.

CHAPITRE II : Fabrication de microréacteurs

L'étude bibliographique nous a montré qu'il fallait sélectionner la nature du matériau du microréacteur en fonction du type d'écoulement souhaité. Afin de faciliter la formation d'émulsions eau dans huile, notre choix s'est porté sur la technologie en silicium. Ainsi, nous nous sommes appuyés sur des puces en silicium-verre fabriquées au Laboratoire d'Analyse et Architecture des Systèmes (LAAS) de Toulouse. Ce type de technologie étant plus évoluée mais plus complexe que des microcanaux en PDMS, il a fallu mettre au point de nouvelles techniques afin d'effectuer une connectique entre l'échelle macroscopique et microscopique.

En parallèle, nous avons construit des microréacteurs à partir de capillaires en silice fondue. Ces réacteurs vont servir de précurseurs aux puces en silicium-verre et nous permettre d'avancer vers le design optimum pour remplir nos objectifs.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la fabrication des puces en silicium verre ainsi que la mise au point d'une connectique pour l'ajout et la récupération de fluides dans ces réacteurs. Dans une deuxième partie, la création d'outils microfluidiques à partir de capillaires en silice fondue est abordée. Nous verrons enfin la possibilité de mettre au point une connexion entre ces outils pour élaborer des systèmes plus complexes mais aussi de proposer une solution hybride entre puce en silicium et capillaires.

II.1 Puces en silicium-verre

II.1.1 Préparation du design de la puce

Avant de commencer la fabrication, il faut au préalable préparer une maquette représentant le design que l'on souhaite graver. Cette maquette dessinée à partir du logiciel Clewin va permettre la création des masques pour les étapes de photolithographie.

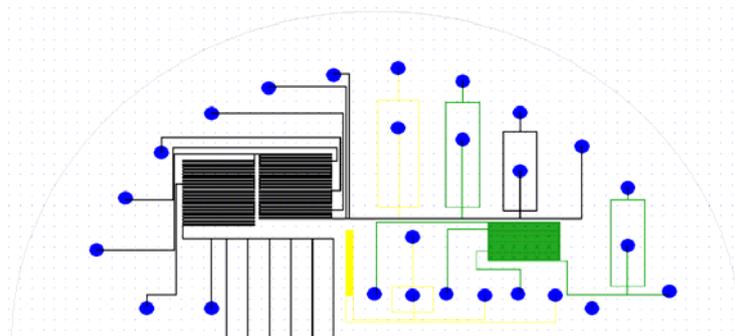


Figure II.1 : Maquette de fabrication de microréacteurs en silicium verre sur le logiciel Clewin

Un exemple de maquette de microréacteurs fabriqués est représenté sur la figure II.1. Les puces en silicium ont une forme de demi-disque de 10 cm de diamètre sur lequel plusieurs circuits de profondeurs différentes peuvent être gravés. Ici, trois différents circuits sont dessinés : un comprenant des canaux de 100 microns en noir, un autre avec des canaux de 60 microns en vert et enfin un circuit

avec des canaux de 10 microns en jaune. Les canaux gravés sont de section carrée et des canaux de taille inférieure peuvent déboucher dans des canaux plus larges : canaux de 10 et 60 microns dans le circuit de 100 microns, canal de 10 microns dans le circuit de 60 microns. Enfin les entrées et sorties de fluide sont situées au niveau des points bleus qui deviendront des trous de 2,5 mm de diamètre à travers le substrat en silicium.

II.1.2 Fabrication

La fabrication des systèmes en silicium-verre comprend deux étapes principales :

- Une étape de gravure par plasma pour la création des microcanaux et des entrées et sorties de fluide à travers le substrat en silicium
- Une étape de soudure anodique afin de sceller les canaux avec un substrat en verre.

La gravure du silicium sera faite par DRIE comme décrit dans le chapitre précédent. Des canaux de section carrée avec des parois verticales sont obtenus de façon précise par cette technique. Une seule couche de résine photochimique est généralement nécessaire pour protéger le substrat lors de la gravure d'un simple microcanal à une profondeur définie. Dans notre cas, des canaux de 10, 60 et 100 microns sont gravés et les plus petits peuvent déboucher dans les plus larges. Lorsque plusieurs microcanaux distincts avec des profondeurs différentes doivent être gravés, des masques plus complexes sont utilisés. Un process de fabrication mis au point à l'Institut de Micromécanique de Mayence (IMM) exploite ce genre de masques et est ici utilisé (Huber *et al*, 2003). Dans ce process, 4 différentes couches protectrices sont déposées :

- une couche d'oxyde thermique de silicium
- une couche de silice créée par déposition chimique en phase vapeur sous plasma (PECVD)
- une couche de chrome
- une couche de résine photosensible AZ4562.

Ces différentes protections sont à l'origine de trois photolithographies, trois gravures sèches des oxydes, deux gravures humides et trois DRIE.

L'ensemble du processus de fabrication est décrit sur la figure II.2. Le substrat en silicium et la plaque de verre (Pyrex 7740® de chez Corning) utilisés font 1mm d'épaisseur.

Une couche d'oxyde thermique de 0,5 μm est d'abord déposée sur le substrat en silicium : ce dépôt délimite les zones où les différents canaux seront gravés. Une couche de chrome de 0,1 μm et une couche de silice de 1 μm déposé par PECVD sont ensuite ajoutées (figure II.2b). Une gravure sèche de la silice déposée par PECVD permet l'ouverture des canaux de 60 et 100 microns (figure II.2c). Après le dépôt de la résine AZ4562 pour protéger l'ouverture du canal de 60 microns, une première DRIE de 40 microns de profondeur est effectuée (figure II.2d). Après l'enlèvement de la couche de résine, une deuxième DRIE de 50 microns de profondeur est effectuée (figure II.2e). Une fois les couches restantes de silice déposées par PECVD et de chrome enlevées, une dernière DRIE de 10 microns de profondeur finit de créer les canaux de 10, 60 et 100 microns (figure II.2f).

Une vue de coupe sur la section de ces différents canaux est illustrée sur la figure II.3:

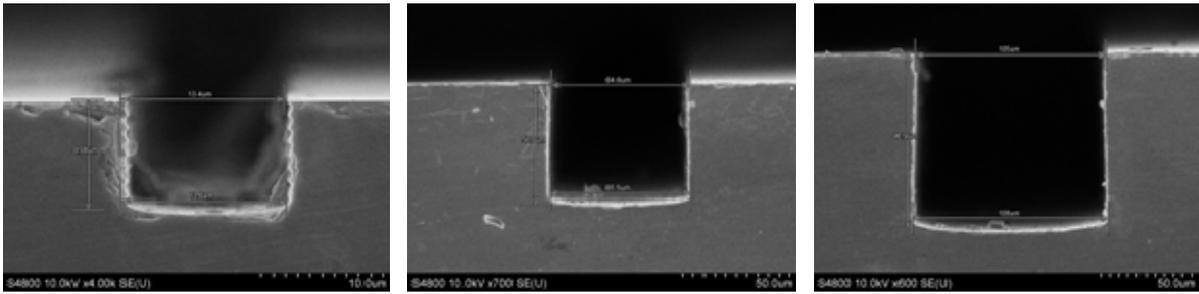


Figure II.3 : Images MEB de canaux de 10 (zoom x4000), 60 (x700) et 100 microns (x600) en coupe

Deux possibilités existent pour créer les entrées/sorties des canaux :

- percer des trous à travers le capot en verre
- créer des trous à travers le substrat en silicium par DRIE

La première méthode est simple mais peut difficilement s'appliquer pour des substrats en verre dont l'épaisseur est supérieure à 500 microns, la seconde option est donc exploitée. Enfin le substrat en verre et le silicium microstructuré sont scellés par soudure anodique (figure II.2g).

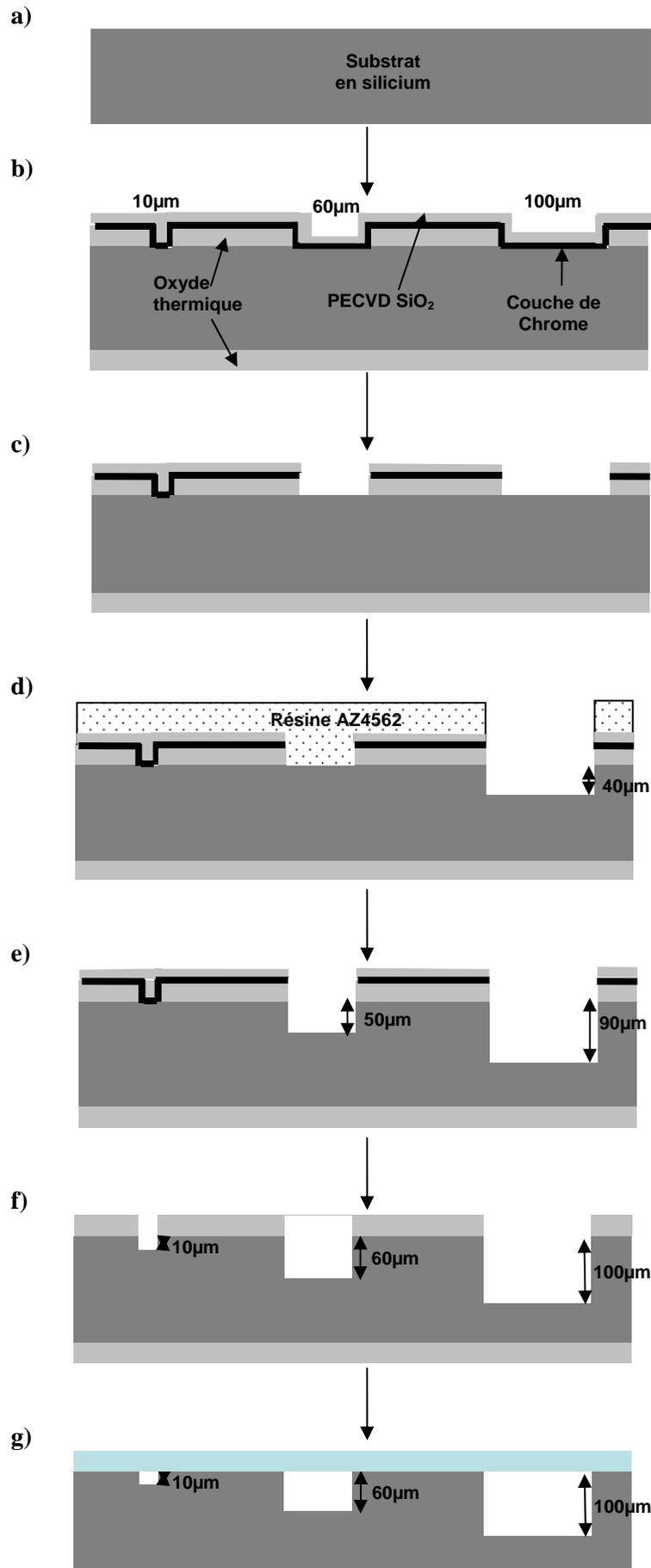


Figure II.2 : Processus de fabrication des puces en silicium-verre

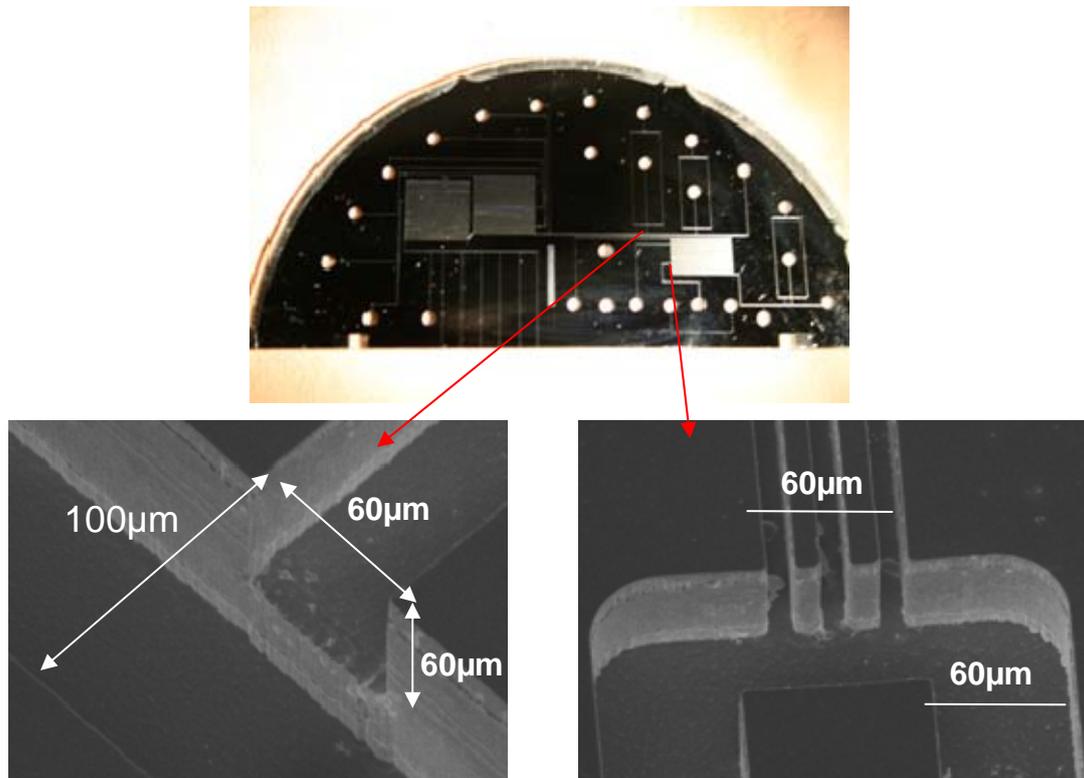


Figure II.4 : Exemple de microréacteur en silicium verre et Image MEB (zoom x500) de canal débouchant dans un canal plus profond et d'un système de filtre

Le processus est relativement long et réalisé en salle blanche. La figure II.4 présente un exemple de réacteur en silicium verre obtenu en fin de processus, un zoom sur deux zones précises nous montre deux spécificités de ces réacteurs :

- la possibilité au sein d'un même circuit d'avoir plusieurs profondeurs de canal débouchant l'une dans l'autre ; ici, le cas d'un canal de 60 microns débouchant dans un canal de 100 microns
- la présence de filtres pouvant permettre l'aspiration de la phase porteuse sans entrainer les particules s'écoulant dans le canal, la DRIE autorise des gravures sur de grands ratios profondeur/largeur ; ici, des canaux de 10 microns de largeur sont gravés sur une profondeur équivalente au canal principal (60 microns)

II.1.3 Connectique

Avant de pouvoir utiliser ces microréacteurs, il faut pouvoir réaliser une connexion entre l'échelle macroscopique et microscopique afin de permettre les entrées et sorties de fluides dans les microcanaux.

A l'échelle macroscopique, les fluides sont stockés dans des seringues en différents matériaux (verre : Gastight, plastique : Becton Dickinson, Terumo, Godan) et différents volumes (1, 2, 5, 10 ou 20 mL).

Ces seringues viennent directement s'emboîter dans des aiguilles de type vétérinaire en inox. Un raccord double-vis Swagelok est serti sur l'aiguille et fait la jonction avec un tube en téflon. Le tube utilisé est en polymère de perfluoroalcoxy (PFA) résistant à tous type de solvant, et présente un diamètre interne de 250 ou 500 microns et externe de 1/16 de pouces.

Afin de réaliser la connexion macro/micro à partir de ce tube, différentes techniques ont été élaborées et testées à ce propos : utilisation de nanoports connectés directement sur le réacteur, fabrication d'un support en plexiglas sur lequel sont directement vissées les entrées de fluide, utilisation de septa de chromatographie.

II.1.4 Nanoports

Les nanoports sont des raccords disponibles commercialement chez Upchurch, il existe différentes versions mais sont généralement composés de deux petits blocs en PEEK : une partie femelle qui va être fixée sur le réacteur et une partie mâle dans laquelle sera connecté le tube amenant les fluides et qui vient se visser dans la partie femelle. La figure II.5 montre quelques exemples de nanoports.

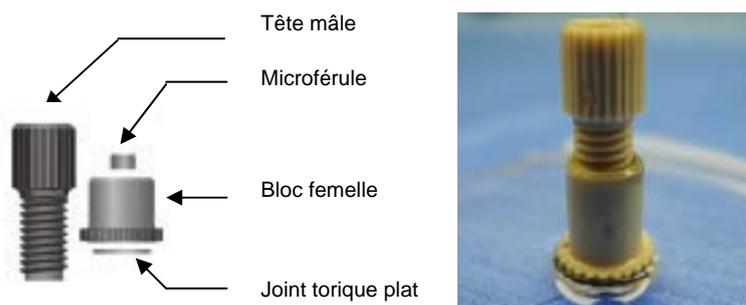


Figure II.5 : Exemple de nanoport utilisé pour la connexion micro-macro

La partie femelle se compose d'un bloc en PEEK taraudé et percé d'un trou de 1 mm de diamètre, d'un joint torique plat assurant l'étanchéité, d'un rond de résine polymère permettant la fixation sur le réacteur.

Le collage de la partie femelle se fait selon le protocole suivant :

- poser le joint torique plat dans son emplacement sous la partie femelle du nanoport
- disposer le rond de résine polymère autour du joint torique
- appliquer la partie femelle sur le réacteur en faisant coïncider les trous d'injection et exercer une pression verticale à l'aide d'une pince fournie à cet effet
- mettre le tout à chauffer ; le temps nécessaire au collage dépend de la température du four. Afin de préserver réacteur et nanoport, la température minimale de 110°C est choisie. La température du four est portée à 110°C en 30 minutes et cette température est maintenue pendant 95 minutes. On laisse ensuite refroidir jusqu' à température ambiante.

La partie mâle se compose d'une tête en PEEK trouée d'un diamètre interne standard de 1/16 de pouces sur laquelle est montée une microfêrle. La fêrle va permettre de sertir le tube qui amènera les fluides.

Une fois muni de ses entrées/sorties de fluide, le microréacteur est placé sur un support en plexiglas dans lequel un demi-cercle de même diamètre que la puce en silicium-verre réacteur a été découpé. Une simple terrasse de diamètre légèrement inférieure à celui du microréacteur est ajoutée dans la découpe afin de maintenir et d'éviter les mouvements de la plaque. Ce support permet de garder l'ensemble du réacteur sur le même plan et facilite ainsi la visualisation des écoulements.

Ce type de connectique s'est montré étanche mais présente différents inconvénients. En effet, la résine utilisée pour coller la partie femelle ne résiste pas à tous types de solvant. En outre, cette technique présente de grands risques vis-à-vis du microréacteur ; à plusieurs reprises des cassures sont intervenues sur les plaques. Celles-ci ont lieu à deux occasions :

- lors du collage de la partie femelle, si la pression verticale exercée par la pince n'est pas homogène des deux cotés de la plaque, cette dernière se fend en deux au niveau du nanoport
- lors du vissage de la partie mâle, si la plaque n'est pas maintenue correctement, une torsion radiale est créée sur le réacteur et peut provoquer sa cassure.

II.1.5 Branchement des connectiques sur support

Afin de préserver les microréacteurs des contraintes de pression qui peuvent être exercées au moment de l'ajout des connectiques observées précédemment, un support en plexiglas a été mis au point. Ce système permet de visser directement les entrées/sorties de fluides sur le support.

Le support est composé de deux plaques de plexiglas circulaires maintenues entre elles par 6 vis placées tout autour de la structure. A l'intérieur de chaque plaque, un disque de 10 cm de diamètre est découpé de manière à ce que la structure puisse accueillir deux microréacteurs. Les deux plaques sont percées de trous taraudés de 2 cm de diamètre, ces trous sont situés aux mêmes coordonnées que les entrées sur les microréacteurs. Les entrées seront donc directement vissées sur la plaque inférieure et les trous de la plaque supérieure permettront de vérifier le centrage du réacteur sur le support. La plaque supérieure est découpée de manière à faciliter la visualisation des écoulements.

Les ports (Upchurch P-287) qui seront vissés sur la plaque sont de forme cylindrique en PEEK et troués, dans ce cas également, d'un diamètre interne standard de 1/16 de pouces afin d'insérer un tube téflon de ce même diamètre. La fêrle (Upchurch P-259) surmontant l'entrée et sertissant le tube téflon est cette fois-ci plate et va accueillir un petit joint torique élastique. Les joints ont un diamètre

interne de 1/16 de pouces et un diamètre externe de 2.5 mm, ils sont soit en Viton soit en Kalrez lorsque des solvants plus agressifs sont utilisés.

Le principe de fonctionnement du support est décrit sur la figure II.6 :

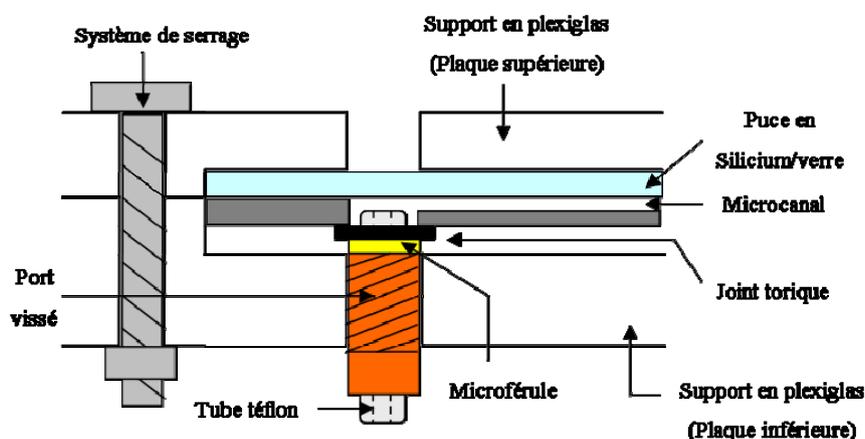


Figure II.6 : Schéma de principe de la connectique par vissage sur support en plexiglas

Le micro-réacteur est tout d'abord placé sur le support du bas et le support du haut est ajouté et vissé. Le centrage des entrées/sorties du réacteur avec les trous taraudés du support du bas est vérifié à travers les ouvertures du support supérieur. Lorsque le centrage est ajusté, la puce est maintenue en position pendant qu'un port est vissé. Une fois deux entrées vissées sur le support, le micro-réacteur est bloqué contre la plaque supérieure. Au niveau de l'entrée du micro-réacteur, le joint torique vient en contact avec la paroi en silicium. Le joint est aplati par pression entre la paroi et la fêrule et assure ainsi l'étanchéité de la connexion.

Un circuit possédant de nombreuses entrées/sorties, certaines d'entre elles doivent être bouchées. Pour cela le tube téflon serti sur le port est simplement brûlé créant ainsi un bouchon. La figure II.7 présente l'ensemble structure/micro-réacteur prêt à l'emploi sur lequel sont posés des ports qui vont empêcher les fluides d'entrer dans les canaux que l'on souhaite obstruer.

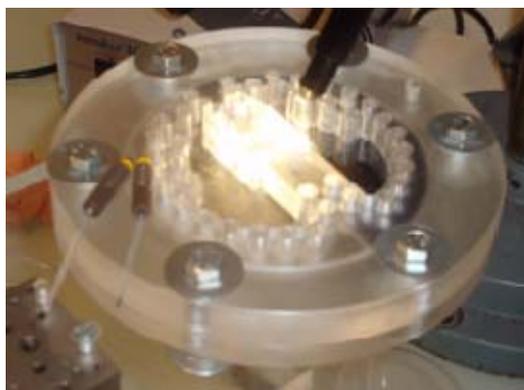


Figure II.7 : Photo du support en plexiglas et de ports servant à boucher une sortie

Cette connectique permet d'obtenir l'étanchéité dans le circuit et les réacteurs sont d'avantage préservés. Cependant, il faut éviter de trop serrer le réacteur contre le support car une trop forte pression couplée à la pression interne lors de l'ajout de fluides peut amener la puce à se briser. Ainsi, il n'est pas nécessaire de visser les ports complètement. En revanche, il faut absolument éviter que le tube téflon soit biseauté : dans ce cas, le joint torique ne tient pas correctement en place et l'étanchéité ne peut se faire entre la férule et la paroi du microréacteur provoquant des fuites. On peut utiliser tout type de solvant puisqu'il suffit de choisir le matériau du joint torique pouvant résister au solvant choisi ; toutefois, en cas de fuite, le support en plexiglas peut être endommagé selon le solvant utilisé mais il est possible de remplacer la partie inférieure du support en plexiglas par de l'acier inoxydable.

II.1.6 Support avec septa

Un septum est utilisé en chromatographie en phase gazeuse au niveau de la zone d'injection de l'échantillon. C'est une petite pastille en élastomère qui peut donc supporter de fortes températures et permet d'assurer l'étanchéité de la zone de vaporisation. C'est cette propriété qui est intéressante et qui va être exploitée. Deux différentes tailles de septa sont utilisées : 1 mm de diamètre pour les plus petits et 3 mm de diamètre pour les plus gros. Ils présentent une face lisse assez rigide et une face plus souple et abrasive.

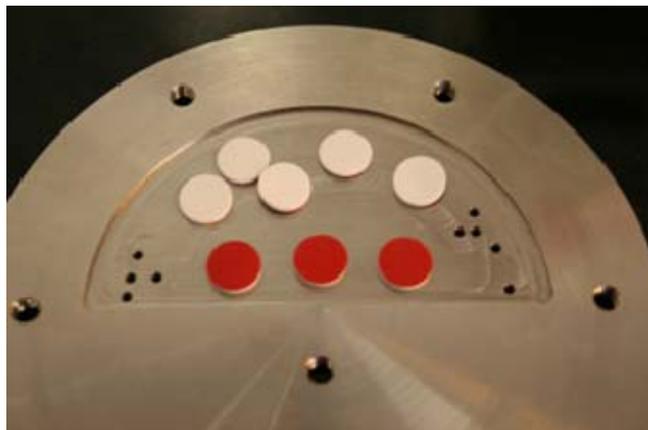


Figure II.8 : Photo du support inférieur en inox percé à chaque entrée/sortie de fluides et de septa disposés sur un circuit face souple (blanc)

Les septa sont intégrés au sein d'un support (figure II.8) composé de deux plaques circulaires en inox et plexiglas maintenues entre elles par sept vis. Sur la plaque inférieure, un demi-disque de 10 cm de diamètre et de est 3 mm d'épaisseur gravé afin d'accueillir le microréacteur ; des trous de 1mm de diamètre sont percés dans ce repli aux mêmes coordonnées que les entrées/sorties de la puce en silicium-verre. La plaque supérieure sert de capot.

Le principe de fonctionnement du support est décrit sur la figure II.9 :

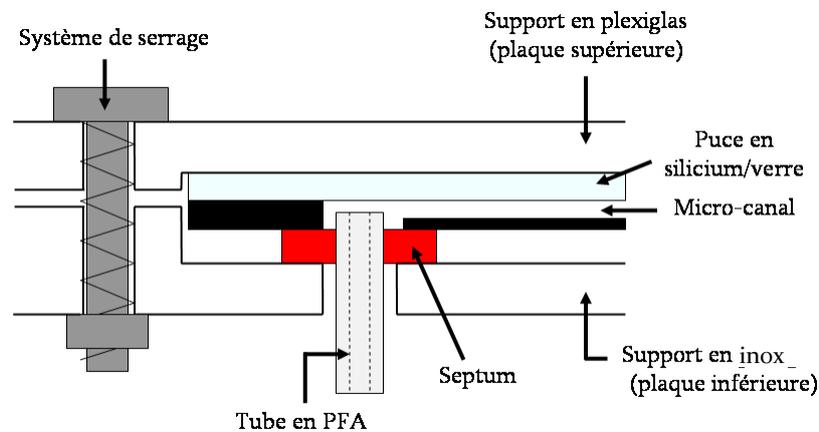


Figure II.9 : Schéma de principe de l'utilisation du septum comme connecteur

Les septa sont au préalable piqués grâce à une aiguille de gauge 26G diamètre à peu près équivalent au diamètre du tube téflon. Les septa de petit diamètre seront utilisés lorsque les entrées/sorties du microréacteur sont suffisamment éloignées les unes des autres de manière à pouvoir placer un septum par entrée de fluide. Les septa de plus grand diamètre accueillent, quant à eux, une ou plusieurs entrées/sorties ; chaque piqûre sur le septum correspond à une entrée du microréacteur.

Les septa sont ensuite disposés, face lisse contre le support, au niveau des trous correspondants percés dans la plaque inférieure. Les tubes téflon sont alors ajoutés un à un dans chaque septum, le tube dépassant légèrement du dessus des septa. La puce en silicium-verre est ensuite posée en faisant correspondre tubes téflons et entrées/sorties du microréacteur. Le capot est enfin ajouté et les vis maintenant les deux plaques progressivement serrées. Au fur et à mesure du serrage, une pression du microréacteur et de la plaque inférieure vient s'exercer sur le septum qui s'écrase (partie souple contre le microréacteur) et crée l'étanchéité.



Figure II.10 : Photo du support avec septa en vue latérale (gauche) et vue de dessus (droite)

Le système complet mis en place est illustré sur la figure II.10. On peut bien distinguer sur la vue de dessus la partie du tube téflon qui traverse le septa pour entrer dans les trous de 2,5 mm de diamètre des puces en silicium. Comme précédemment, on peut aisément boucher une sortie en brûlant le tube téflon.

Les septa représentent une bonne alternative à la technique présentée précédemment : la connectique est étanche et protège efficacement le microréacteur grâce à la souplesse des septa. Des problèmes d'étanchéité peuvent avoir lieu lorsque le piquage n'est pas net : le contour du piquage peut se relever pendant l'insertion du tube téflon dans la piqûre du septum ce qui peut provoquer des fuites. Dans ce cas également, tout type de solvant peut être utilisé puisque le matériau des septa est résistant aux solvants : on préférera utiliser une partie inférieure du support en acier inoxydable lors de l'injection de solvants agressifs.

II.2 Fabrication de réacteur à partir de capillaires

Les puces mises à disposition par le LAAS ont été testées pour effectuer les premiers essais de connectique et de cartographie. Afin de poursuivre nos études sur le design, il a fallu trouver un autre outil de travail permettant d'étudier les écoulements diphasiques.

La venue sur le marché de capillaire de section carrée d'un diamètre de 100 microns se présentait comme une opportunité d'avoir une similitude et un point de comparaison avec les canaux de 100 microns disponibles sur les microréacteurs du LAAS. De plus, les capillaires sont fabriqués en silice fondue ce qui offre des propriétés proches vis-à-vis du matériau.

D'autre part, les capillaires ont déjà été utilisés pour des applications microfluidiques : Hisamoto *et al* (2005) créent un réseau microfluidique de capillaires fonctionnalisés disposés dans un support en PDMS pour des applications analytiques. Xu *et al* (2006b) utilisent des capillaires non traités en quartzose pour l'injection de la phase dispersée dans le cadre d'émulsions eau-dans-huile ou huile-dans-eau.

Les capillaires de section carrée ne sont pas très répandus mais une large gamme de diamètre interne est disponible pour les capillaires de section circulaire ce qui laisse entrevoir une intéressante plage d'étude. Les capillaires en silice fondue sont recouverts d'une gaine protectrice en polyimide qui leur offre solidité et flexibilité.

Il reste donc à mettre au point un support permettant de placer facilement les capillaires et d'obtenir le confinement nécessaire à la formation d'écoulements dans ces capillaires. Dans cette optique, deux types de rainures (en V ou en carrée) pouvant accueillir les capillaires sont testées et plusieurs

techniques de collage ont été mises au point : collage à la bicomposante, plaquage avec pâte téflon et soudage au chloroforme.

II.2.1 Agents collants

II.2.1.a Colle cyanolite

La colle cyanolite est une colle à prise rapide de type superglue : après l'application d'une goutte, le collage est effectif après quelques secondes. Elle est utilisée pour fixer les capillaires rapidement et peut empêcher le passage de l'eau mais est peu résistante aux solvants.

II.2.1.b Colle bicomposante

La colle bicomposante a pour caractéristique d'avoir un collage qui n'est pas immédiat. Le durcissement de la colle mettrait quelques minutes avant de démarrer ce qui permettrait de bien répandre la colle et d'ajuster correctement les éléments pour le collage. La colle utilisée est l'Araldite cristal disponible dans le commerce et est étanche à l'eau une fois sèche.

II.2.1.c Pâte téflon

La pâte téflon n'est pas un agent collant à proprement dit : elle est souvent utilisée pour étancher des jointures et ne sèche qu'en présence d'air. Dans un milieu confiné, elle met beaucoup plus de temps à sécher et peut donc être enlevée. Elle ne sera donc pas employée pour le collage de deux supports mais pour le maintien d'un contact étanche entre deux parties. Elle est également résistante à de nombreux solvants.

II.2.1.d Chloroforme

Le chloroforme a comme propriété de dissoudre partiellement le plexiglas. Ainsi quand une goutte de chloroforme est placée entre deux plaques de plexiglas, elle dissout les parois des deux plaques et lorsque le plexiglas se resolidifie une liaison très résistante est créée. Cette liaison peut tenir jusqu'à 30 bars.

II.2.2 Avec du PVC et une lame de verre

II.2.2.a Premier design

Les premiers tests de gravures ont été menés sur des blocs de polychlorure de vinyle (PVC) de 5 cm d'épaisseur. Le laboratoire ne disposant pas d'outillage permettant de graver en dessous du millimètre, le support a été gravé avec un angle de 45°. Cet angle permet de créer une rainure de forme triangulaire dans lequel le capillaire de forme circulaire peut s'inscrire (figure II.11c).

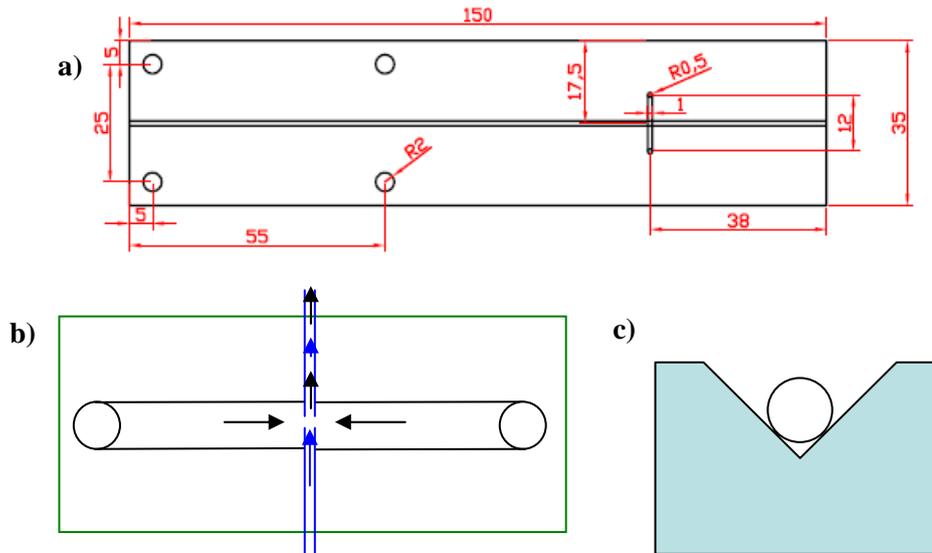


Figure II.11 : 1^{er} design de réacteur à capillaires en PVC : (a) maquette du bloc récepteur, (b) zoom sur la zone de génération : le canal de phase continue est en noir, les capillaires en bleus et la lame de verre est représentée par un rectangle, (c) placement du capillaire dans la rainure sur l'axe yz vue de coupe.

Le premier design comprend une gravure en V et une gravure supplémentaire carrée de 1 mm de diamètre percée de trou de 1mm aux extrémités. Les mêmes nanoports Upchurch utilisés pour les puces en silicium-verre sont collés sous le bloc pour fournir les entrées de phase continue. La phase dispersée est, quant à elle, amenée par un capillaire et le second capillaire doit récupérer l'écoulement diphasique (figure II.11b). Les capillaires sont fixés un à un grâce à un point de colle cyanolite loin de la zone d'écoulement et doivent être bien en face l'un de l'autre. Une fois les capillaires figés, une lame de verre est posée sur la zone d'écoulement et fixée au bloc par ajout de colle bicomposante tout autour de la lame, une pression est maintenue sur la lame le temps que la colle sèche.

Ce design a permis de tester le confinement à partir de la fixation d'une lame de verre sur du PVC avec une colle bicomposante : le microsystème est en effet étanche. Cependant, il est difficile d'enlever les bulles d'air piégées au sein de la structure et aucun écoulement diphasique régulier n'a été observé. La force de cisaillement de la phase porteuse semble insuffisante, plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

- le canal de phase porteuse est trop grand par rapport au diamètre interne des capillaires
- les capillaires sont placés trop en hauteur par rapport au centre du canal de phase continue
- l'écart entre les capillaires est trop important.

II.2.2.b Deuxième design

Dans ce second design, nous allons chercher à nous rapprocher du design en T présent dans les puces en silicium-verre. Ainsi ce design ne comporte plus que des rainures triangulaires disposées en T dans lesquelles les capillaires seront disposés (figure II.12a). Les capillaires sont placés dans le mesure du

possible au centre des rainures et proches entre eux (figure II.12b). Comme précédemment les capillaires sont placés et figés un à un par de la colle cyanolite. Après que le T soit formé, la colle bicomposante est ajoutée tout autour de la zone de génération. Un excès de colle est répandu dans les rainures triangulaires pour éviter les fuites en dehors de la zone recouverte par la lame. La lame de verre est ensuite posée sur le T et plaquée avec des serre-joints le temps du séchage de la colle. Un exemple de réacteur fabriqué de cette façon est présenté sur la figure II.12c.

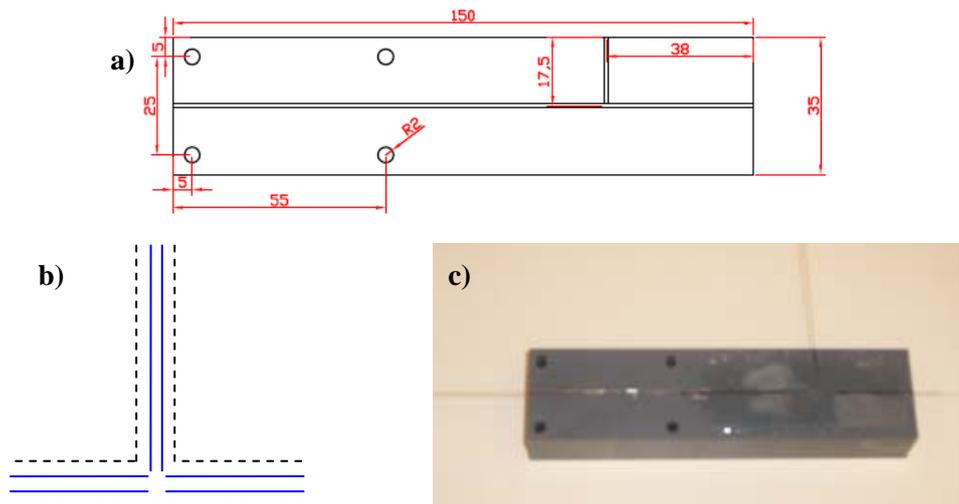


Figure II.12 : 2^e design de réacteur à capillaires en PVC : (a) maquette du bloc récepteur, (b) zoom sur la zone de génération : les capillaires sont en bleu et les parois gravées sont en pointillés, (c) exemple de réacteur construit avec ce design.

Ce réacteur a permis d'obtenir les premiers écoulements à gouttes avec des capillaires. Les rainures triangulaires offrent malheureusement des degrés de liberté dans les 3 dimensions : les capillaires peuvent bouger dans la rainure en avant et en arrière, mais aussi sur le côté et vers le haut. Le placement des capillaires est donc relativement peu aisé. Pour une plus grande précision et facilité de fabrication, il semble nécessaire de graver des rainures carrées de manière à pouvoir glisser les capillaires à l'intérieur plus facilement et s'abstenir de la composante z sur leur placement. En outre, cet appareil présente d'importants volumes morts et le PVC n'est pas translucide ce qui empêche de visualiser correctement la zone de génération.

II.2.3 Passage au support microgravé

Afin de visualiser la zone de génération, nous sommes passés du PVC au plexiglas ou au polycarbonate qui sont deux matériaux translucides. Pour obtenir des supports avec une rainure carrée dans laquelle les capillaires s'insèrent facilement, des tests ont été menés sur un micrograveur piloté. A l'aide d'une microfraise de 400 microns, des capillaires de diamètre extérieur de 360 microns se

positionnent aisément dans la gravure. Ainsi un micrograveur CharlyRobot-4U a été acheté au LGC pour optimiser les paramètres de gravure et obtenir des supports microgravés translucides utiles à la fabrication de microréacteurs à partir de capillaires.

Le micrograveur est associé à deux logiciels :

- un logiciel de CAO sur lequel le masque de la gravure est dessiné et les paramètres de gravure sont fixés
- un logiciel de pilotage qui une fois ses coordonnées renseignées assure la gravure du substrat automatiquement

Il existe une vaste gamme de fraises à partir de 100 microns pour réaliser des gravures inférieures au millimètre. Nous avons utilisé différents diamètres de fraises en fonction de la profondeur du canal souhaitée:

- 100 microns pour des canaux de 150 microns de profondeur
- 300 ou 400 microns pour des canaux de 400 microns de profondeur
- 1 mm pour des rainures d'un millimètre de profondeur

Ce sont des fraises de coupe à deux dents, en carbure micrograin avec un revêtement en titane sur la pointe pour une plus grande résistance. Chaque diamètre de fraise a nécessité un ajustement des paramètres de gravure aux substrats identifiés que sont le polycarbonate et le plexiglas. Les paramètres optimisés pour protéger les fraises et obtenir un état de surface satisfaisant de ces matériaux sont donnés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Paramètres d'ajustement de la gravure pour les différents types de fraise utilisés

Fraises	100 microns	300/400 microns	1 mm
Profondeur de passe (microns)	20	50	200
Rotation de la broche (tr/min)	9500	9500	9500
Vitesse d'avancement (mm/s)	0,1	0,2	2
Vitesse de descente (mm/s)	0,05	0,1	1

Afin de protéger la fraise, il est conseillé de ne graver que sur une profondeur équivalente au tiers du diamètre de la fraise à chaque passage ; nous avons ainsi fixé la profondeur de passe au maximum au diamètre de la fraise divisé par cinq. La vitesse de rotation de la broche va elle jouer sur l'état de surface de la gravure : si celle-ci est trop importante par rapport à l'avancée de la broche, la fraise peut créer une élévation de température et fondre la surface du substrat ayant donc un impact négatif sur l'état de surface du canal gravé. Les vitesses d'avancement et de descente de la broche sont fixées de manière à ce que le contact entre le substrat et l'outil soit suffisamment lent pour ne pas casser la

fraise. La vitesse d'avancement a une conséquence directe sur le temps total nécessaire pour graver le design sur le substrat.

Les premiers tests de gravure et de collage ont été menés sur le polycarbonate mais ce matériau présente le désavantage de laisser une brasure importante sur le dessus de la gravure qui de plus est difficile à enlever ; c'est pourquoi le plexiglas a été plus largement utilisé. Nous avons donc par la suite standardisé les dimensions du support :

- plaque gravée : 60 x 60 x 5 ou 10 mm
- capot : 50 x 50 x 5 ou 10 mm

L'épaisseur des plaques varie entre 5 et 10 mm car une plaque plus épaisse permet d'obtenir une meilleure planéité du support alors qu'une plaque plus fine améliore sensiblement la visualisation au niveau de la zone de génération.

Pour des plaques support de capillaire de 360 microns, il y a deux possibilités :

- faire un passage avec une fraise de 400 microns et obtenir une gravure plus large
- faire un (si la fraise est émoussée) ou plusieurs passages avec une fraise de 300 microns pour avoir une gravure la plus proche possible du diamètre des capillaires

Avec ces paramètres, une plaque support pour des capillaires de 360 microns (figure II.13) est gravée en environ une heure.

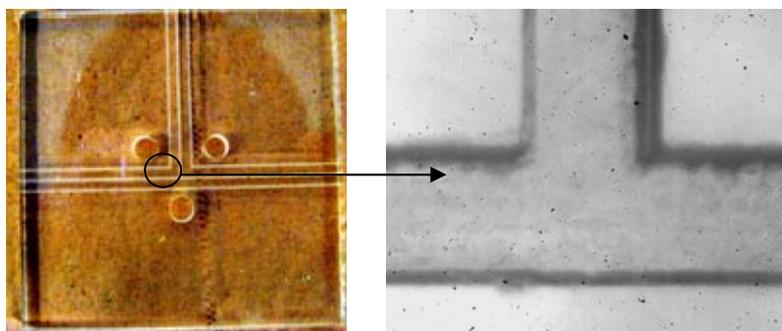


Figure II.13 : Photo d'un support pouvant accueillir des capillaires de 360 microns (gauche), zoom (x30) de la zone du T (droite)

II.2.4 Placement des capillaires

Après la gravure, les rainures sont nettoyées avec de l'air comprimé. Des bouts brasures peuvent encore accrocher à la paroi, ils sont enlevés délicatement à l'aide d'une aiguille (26G) afin de ne pas endommager l'état de surface du matériau.

En parallèle, les capillaires sont découpés à l'aide d'un coupe-capillaires en céramique. Pour une cassure nette, il suffit de faire une légère entaille sur le capillaire et de tirer des deux côtés de l'entaille tout en gardant le même axe du capillaire au départ. La coupure est ensuite vérifiée à la loupe ou au

microscope. La longueur de capillaire est ajustée en fonction de la longueur à insérer dans les gravures. Il faut prévoir au minimum 5 à 10 cm de capillaire supplémentaire afin de pouvoir garder une bonne flexion et ainsi éviter les cassures.

Deux configurations sont possibles pour former un T (ou respectivement une croix) comme représenté sur la figure II.14 :

- configuration A : le capillaire de phase dispersée est affleurant au niveau du canal secondaire ; le (ou les) capillaire(s) de phase continue est affleurant au niveau de la paroi du capillaire de phase dispersée
- configuration B : le (ou les) capillaire(s) de phase continue est affleurant au niveau du canal principal ; le capillaire de phase dispersée est affleurant au niveau de la paroi du (ou des) capillaire(s) de phase continue.

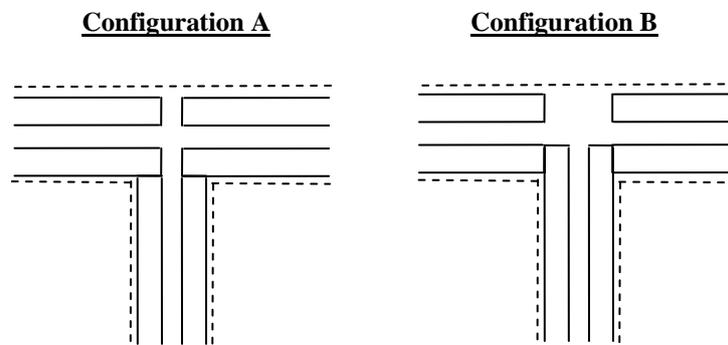


Figure II.14 : Configurations possibles pour le placement des capillaires dans les canaux gravés

Le placement des capillaires pour la configuration A est illustré sur la figure II.15. Le premier capillaire à être inséré est celui du canal secondaire (figure II.15a). Il est placé à l'extrémité du canal, voire dépasse légèrement dans le canal principal si la gravure est large. Une fois que la position du capillaire est jugée satisfaisante, ce dernier est collé à la plaque avec un point de colle cyanolite sur l'extérieur de la plaque. Ceci va permettre de figer la longueur de capillaire insérée dans le canal ; cependant dans des gravures avec une fraise de 400 microns, le capillaire peut encore bouger latéralement dans le canal.

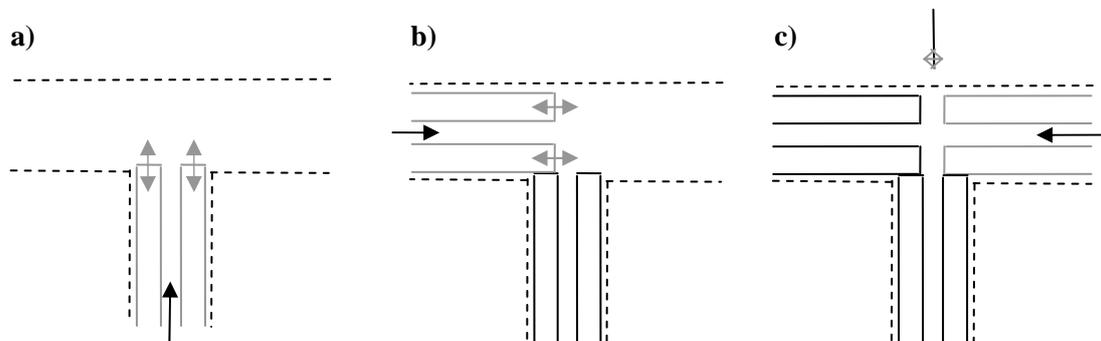


Figure II.15 : Placement des capillaires dans les microgravures pour un T : (a) capillaire secondaire, (b) capillaire principal, (c) capillaire de sortie. Les capillaires sont en traits pleins et les parois en pointillés

Le deuxième capillaire est ensuite inséré dans le canal principal. Dans la mesure du possible, son extrémité doit correspondre avec l'ouverture du capillaire déjà en place (figure II.15b). Les parois de chaque capillaire peuvent se toucher. Une fois encore, un point de cyanolite vient figer le capillaire. Enfin le capillaire de sortie est ajouté au système, il est placé de façon symétrique par rapport à celui d'entrée et vient en contact avec le capillaire de phase dispersée (figure II.15c).

Dans le cas de la configuration B, le capillaire de phase continue est placé en premier dans les canaux gravés, son extrémité au niveau de la paroi du canal secondaire. Le capillaire de phase dispersée est inséré ensuite se bloquant contre le premier capillaire au niveau de sa paroi interne. Enfin, le capillaire de sortie vient en contact avec le capillaire de phase dispersée pour finir le T.

La figure II.16 illustre les quatre configurations possibles pour la génération de gouttes à partir de capillaires placés dans des canaux gravés. Il semble en effet difficile de pouvoir placer les capillaires lorsqu'un angle différent de 90° est appliqué pour graver les plaques. Par ailleurs, bien que ce soit possible (Croix de configuration A), il paraît plus simple d'utiliser une fraise de 300 microns pour les gravures afin d'avoir une largeur de gravure la plus proche possible du capillaire.

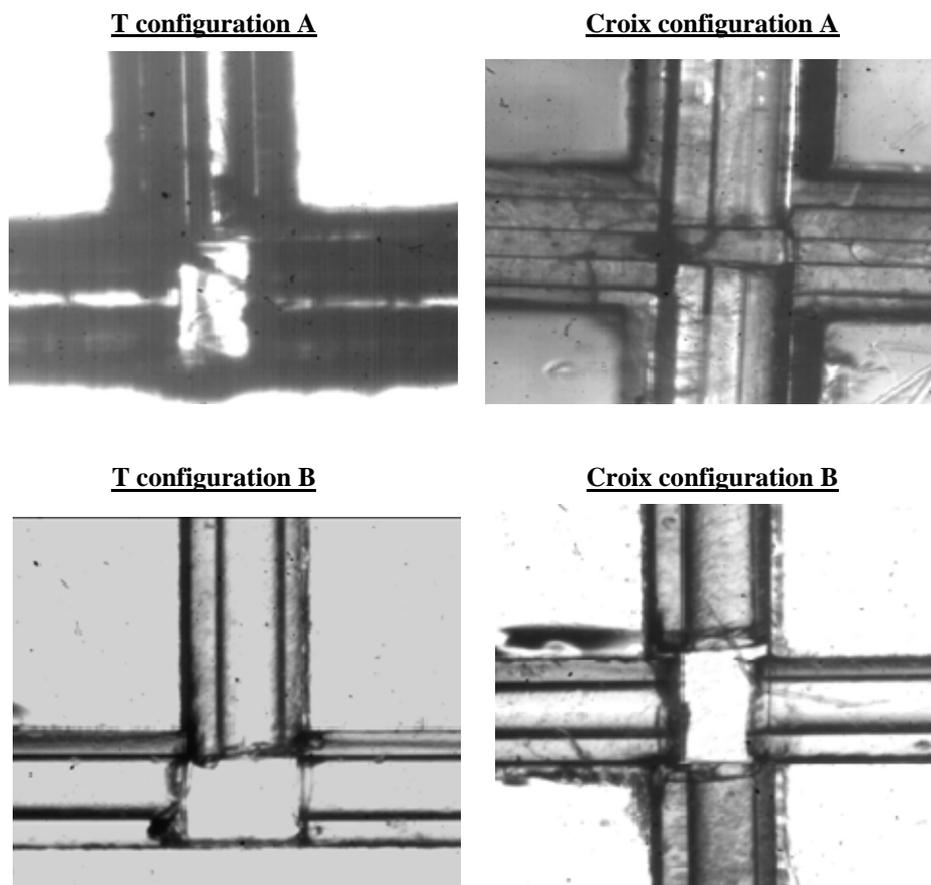


Figure II.16 : Exemples de T et Croix formés avec les capillaires dans chaque configuration

II.2.5 Collage à la bicomposante

Les plaquettes n'ont pas ici de dimensions standardisées car cette technique a fait partie des premiers tests de fabrication. Lors du collage avec la bicomposante, deux gravures différentes sont nécessaires sur les plaquettes support des capillaires (figure II.17) :

- une microgravure sous forme de T (a) ou de croix (b) dans laquelle les capillaires vont être insérées comme décrit précédemment
- une gravure plus large sous forme de rectangle avec un prolongement au niveau des angles qui est faite à l'aide d'une fraise de 1 mm

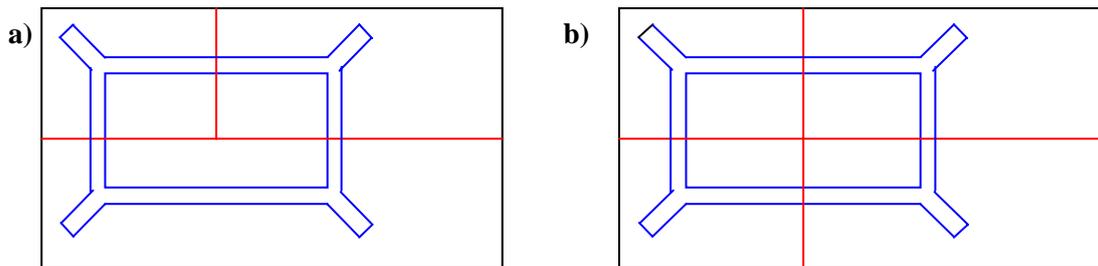


Figure II.17 : *Design de gravures pour le collage avec de la bicomposante : (a) T, (b) Croix ; en rouge, les microgravures ($<400\mu\text{m}$) qui vont accueillir les capillaires; en bleu la gravure de protection de 1mm*

La gravure de 1mm sert à recueillir l'excédent de colle lors de la mise en place du capot ; ce dernier doit donc avoir des dimensions supérieures à la gravure. Le processus de collage est décrit sur la figure II.18.

Une fois les capillaires disposés dans les rainures, une petite quantité de colle est déposée délicatement sur ces capillaires à l'aide d'une aiguille. Ceci permet de colmater l'espace entre le capillaire et la paroi. Il faut toutefois faire attention à ne pas déborder des canaux gravés car cela empêchera la planéité entre les deux plaques.

Des amas de colle sont ensuite déposés tout autour du carré de protection et le capot est ajouté au dessus de cette zone. Lorsqu'une pression verticale est exercée, la colle commence à se répandre sur toute la plaque. Une partie de cette colle se retrouve à l'extérieur du système ; l'autre partie se dirige vers la rainure de 1mm où elle sera recueillie et n'atteint donc pas la zone de génération. La colle mettant quelques minutes à durcir, la pression est maintenue 5 à 10 minutes. Elle n'est plus nécessaire après cela ; la plaque est laissée au repos jusqu'à ce que la colle ait complètement séché.

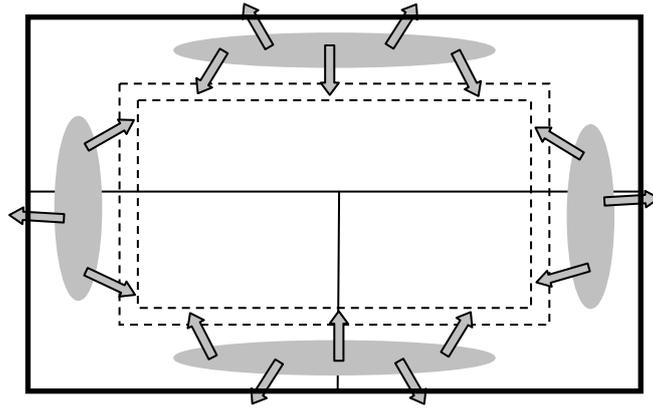


Figure II.18 : *Processus de collage avec la colle bicomposante : les canaux contenant les capillaires sont en trait plein, la plaque supérieure en gras, le canal de protection en pointillés et la colle bicomposante en gris*

Même si le processus de collage paraît simple, l'utilisation de la colle peut poser problèmes. Il faut ainsi un dosage de la quantité de colle à ajouter pour obtenir l'étanchéité du microsystème. En effet une quantité trop faible ne permettra pas de bloquer tous les passages des fluides. Au contraire si la quantité de colle utilisée est trop importante, celle-ci peut dépasser la gravure de protection et venir colmater la zone des capillaires (figure II.19). Il est donc préférable d'exercer la pression verticale sur les deux plaques manuellement afin d'observer le déversement de la colle au fur et à mesure que l'on presse : on peut ainsi préserver la zone d'intérêt en relâchant la pression si on constate qu'un excédent de colle s'y dirige.

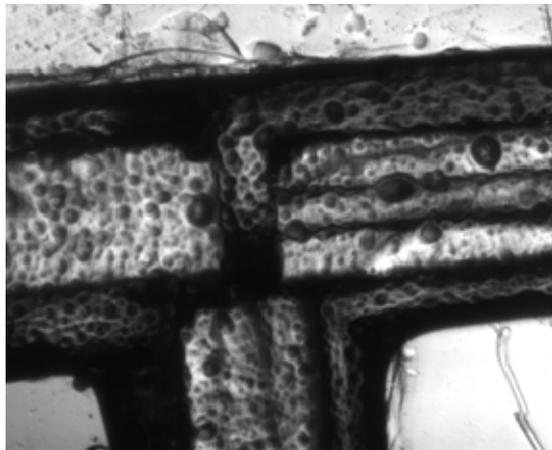


Figure II.19 : *Colmatage de la zone de génération par un excès de colle bicomposante*

La figure II.20 montre des microsystèmes en T et en croix étanches qui ont servi à l'étude de génération de gouttes.



Figure II.20 : Exemples de microsytèmes en T et Croix obtenus à partir du collage par bicomposante

Cette technique est relativement simple à mettre en œuvre L'utilisation d'une colle bicomposante permet d'obtenir des microsytèmes étanches tout en préservant la zone de génération. Ces sytèmes possèdent toutefois encore de nombreuses zones mortes car la répartition de la colle ne se fait pas de façon homogène lors de la pression exercée pendant le collage. La colle peut également obstruer la zone de génération même si l'utilisation de la gravure de protection réduit considérablement ce risque

II.2.6 Plaquage à la pâte téflon

Dans ce cas, nous utilisons le format standardisé de plaquettes ; ces dernières sont percées de trous de 4,5 mm de diamètre pour pouvoir insérer des vis de serrage. Les trous sont disposés triangulairement pour un T et rectangulairement pour une croix.

Le processus de fabrication est décrit sur la figure II.21 :

Pour le collage à la pâte téflon, deux gravures différentes sont nécessaires sur les plaquettes support des capillaires (figure II.21a) :

- la microgravure sous forme de T ou de croix pour l'insertion des capillaires
- une gravure circulaire d'1 mm de profondeur tout autour de la zone de génération et à l'intérieur des trous percés dans le support

Avant de placer les capillaires dans les rainures, les plaques supérieures et inférieures sont d'abord polies au papier de verre. Elles sont frottées sous débit constant d'eau par du papier de verre à grain 1200 puis à grain 800. Après polissage, les plaques tiennent aisément entre elles lorsqu'elles sont mises en contact avec de l'eau sur les faces polies.

Après le placement des capillaires (figure II.21b), des points de pâte téflon sont déposés à l'intersection du cercle de 1 mm et du capillaire et étalés sur toute la longueur du capillaire au niveau du cercle afin d'étancher l'accès vers la zone du T. Des traits de pâte sont répandus également entre

chaque trou de la plaque support (figure II.22c). La plaque supérieure est posée sur le dessus commençant à répandre la pâte et un ensemble de trois vis-écrous est ajouté. Au fur et à mesure du serrage, la pâte se répand vers le centre et l'extérieur de la plaque (figure II.22d). L'excès de pâte allant vers la zone du T est recueilli dans la gravure circulaire protégeant ainsi la zone d'intérêt.

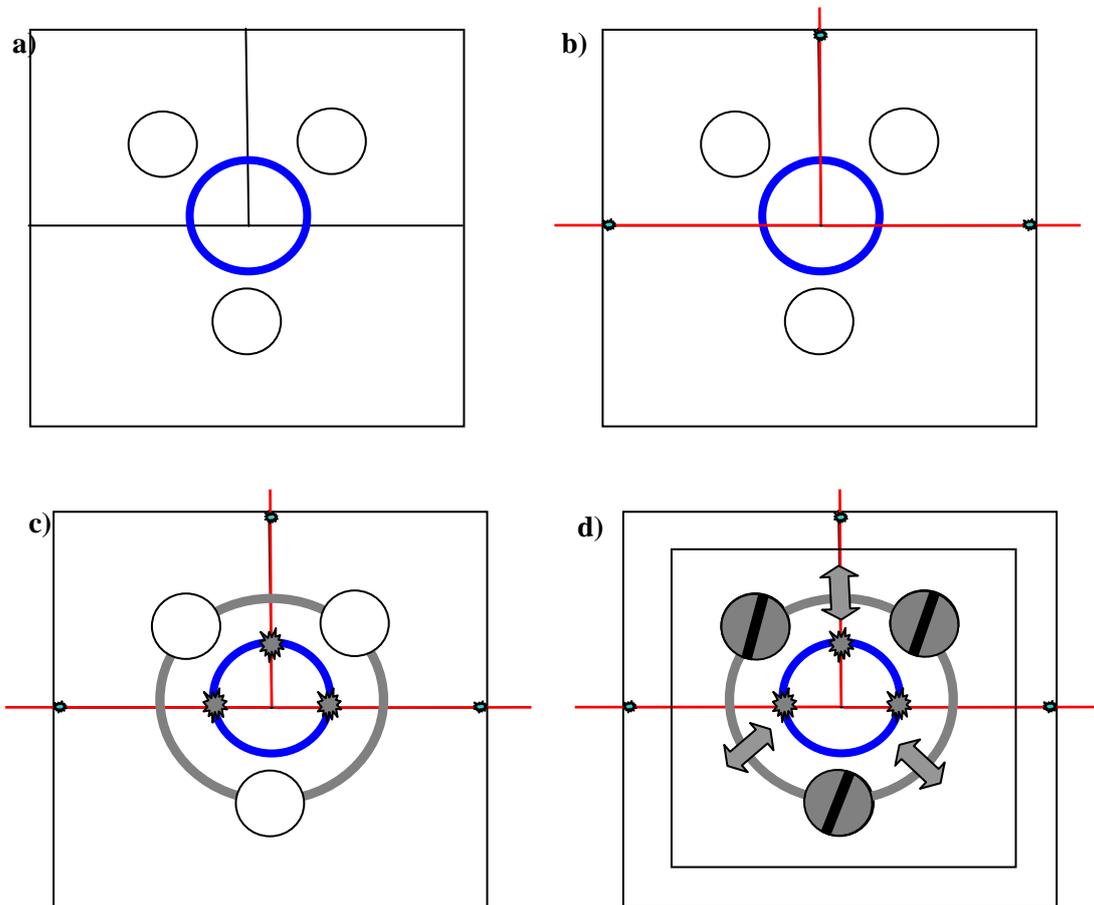


Figure II.21 : *Processus de collage à la pâte téflon : les canaux contenant les capillaires et les contours des plaquettes sont en noir, les capillaires en rouge, le canal de protection circulaire est en bleu et la pâte téflon, en gris*

Il n'est pas nécessaire de serrer les vis au maximum sous peine de répandre trop fortement la colle vers la zone de génération. En revanche, une simple pression n'est pas suffisante et les vis sont maintenues pendant l'expérimentation pour que la pâte fasse l'étanchéité. La quantité de colle doit être mesurée car un excès de colle peut obstruer la zone du T (figure II.22a) alors qu'une quantité modérée va remplir la protection circulaire sans approcher la zone de génération (figure II.22b).

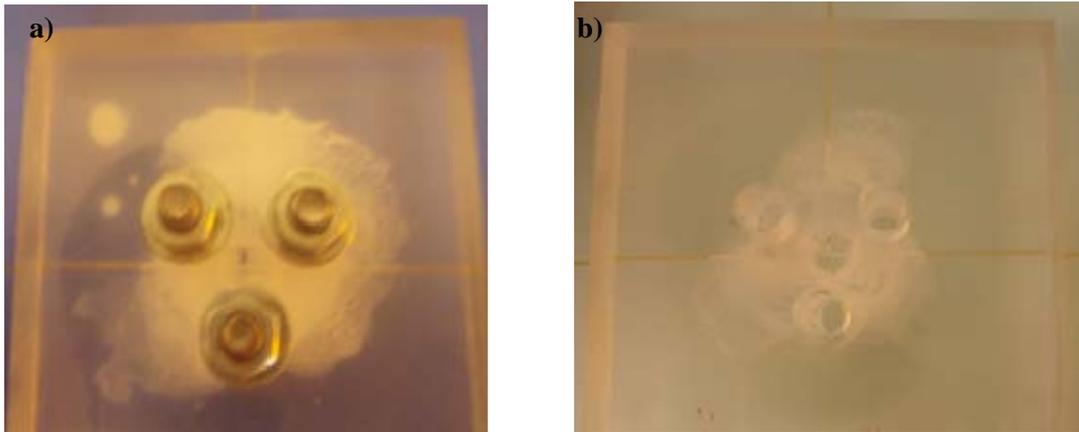


Figure II.22 : Exemples de microsystemes en T obtenus par plaquage avec pâte téflon : a) excès de pâte, b) zone de génération bien protégée

Le collage par plaquage avec pâte téflon crée des microsystemes étanches. L'utilisation de la protection circulaire permet une bonne sauvegarde de la zone de génération d'émulsions lors de l'expansion de la pâte pendant le serrage. Cependant, ce phénomène reste non maîtrisé surtout dans le cas d'un excès de pâte. Cette technique reste malgré tout simple et les réacteurs ont l'avantage d'être réutilisables : la pâte ne formant pas de liaison définitive entre les deux plaques, il est possible après dévissage de séparer les deux plaques du support et de les nettoyer car la pâte ne durcit pas totalement en absence d'air ; les points de colle cyanolite offrant une fixation de faible résistance, les capillaires obstrués peuvent donc être enlevés et remplacés.

II.2.7 Soudage au chloroforme

Pour le collage au chloroforme, les mêmes plaques que pour le plaquage avec pâte téflon sont utilisées, elles présentent également deux types de gravure mais obtenues avec la même fraise de 300 microns (figure II.23):

- la microgravure sous forme de T ou de croix dans laquelle les capillaires sont encastrés
- une gravure supplémentaire de même profondeur et adjacente à celle pour les capillaires ; elle encadre toute la zone où les capillaires sont insérés et se situe entre 2 et 5 mm du canal accueillant les capillaires

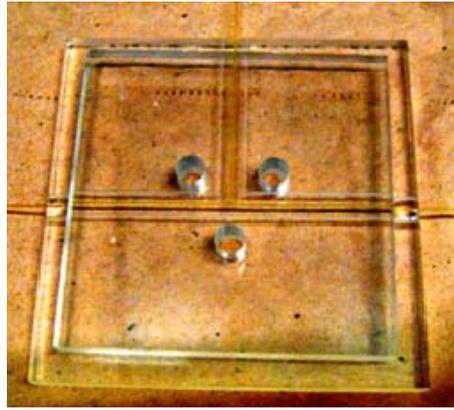


Figure II.23 : *Plaquette support pour le collage au chloroforme*

Le processus de fabrication est décrit ci-dessous :

Après avoir placé les capillaires dans les rainures, des vis-écrous viennent plaquer les deux supports entre eux, cette pression située tout autour de la zone du T la rend partiellement étanche puisque un halo apparaît tout autour et à l'intérieur des vis.

Une solution de bleu de bromothymol (BBT) est alors injectée via les capillaires à des débits entre 1 et 5 mL/h en fonction du diamètre interne. Les capillaires, la plupart du temps de section circulaire, n'occupent pas toute la rainure carrée et un passage pour la solution colorée reste possible. La solution de BBT remplit donc toute la zone du T et ensuite commence à s'écouler préférentiellement dans l'espace entre rainures et capillaires. Une fois à l'extérieur, la solution se répand tout autour de la plaque supérieure et par capillarité, les canaux latéraux sont remplis de BBT. L'injection du chloroforme peut alors débuter, elle est illustrée sur la figure II.24.

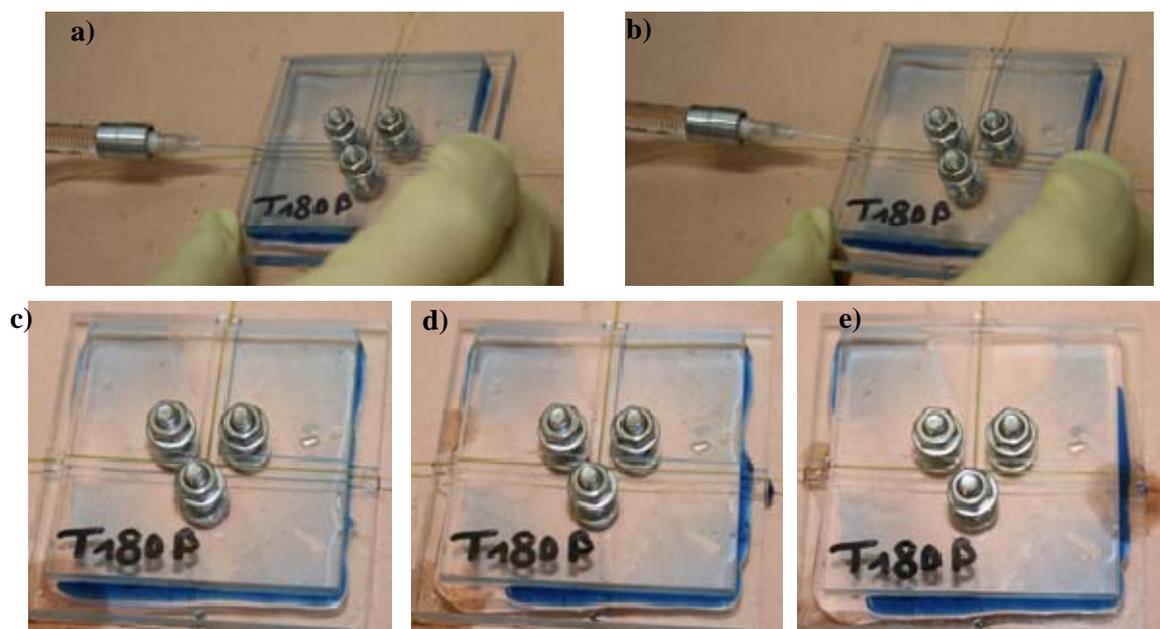


Figure II.24 : *Injection du chloroforme dans les canaux encadrant les capillaires à l'aide d'une aiguille 26G : a) insertion de l'aiguille, b) injection dans le canal, c) d) et e) zooms sur le T après chaque injection*

Le chloroforme est injecté à partir d'une seringue Gastight 1mL avec une aiguille 26G (figure II.24a) dont la pointe s'insère dans les rainures gravées. La solution bleue est alors chassée (figure II.24b) par le chloroforme et ce dernier dissout les parois du canal pour souder les deux plaques. Pendant ce phénomène, le canal gravé disparaît partiellement. Le chloroforme est ainsi injecté dans chaque rainure latérale (figure II.24c, d et e).

On constate qu'au niveau du serrage des vis, toute la zone autour reste incolore malgré l'injection du chloroforme ; au contraire vers les angles de la plaque supérieure, la solution de BBT arrive à trouver son chemin entre les deux plaques par capillarité. Lorsque tous les canaux latéraux ont été dissous par le chloroforme, la solution introduite commence à sortir par le canal de sortie mais quelques zones de fuites sont encore présentes.

Une fois l'injection du chloroforme terminée, l'injection du BBT est stoppée puis les capillaires et la zone du T sont rincés par injection d'eau distillée. Les vis et écrous sont enlevés et le microsystème est placé à l'étuve à 60°C pendant une heure afin de le sécher et évacuer le solvant restant.

Le seul passage restant pour les liquides est entre les zones soudées par le chloroforme et surtout entre le capillaire et la gravure de section carrée. Un point de colle cyanolite supplémentaire est alors ajouté sur l'extérieur de la plaque inférieure au niveau des capillaires.

Deux microsystèmes avec génération en T et en croix sont exposés sur la figure II.25 : on peut constater qu'après solidification du plexiglas dissous par le chloroforme des bulles d'air apparaissent à l'endroit où se situent les canaux latéraux.

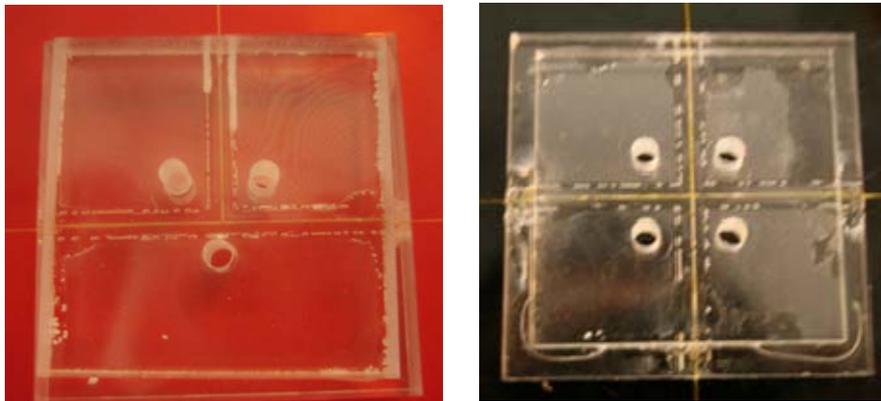


Figure II.25 : Exemples de microsystèmes en T et Croix obtenus par soudage au chloroforme

Le soudage avec du chloroforme crée une liaison très solide mécaniquement entre les deux plaques supports et toute zone de plexiglas dissout par le chloroforme forme une barrière efficace à l'écoulement de fluides. L'ajout de colle cyanolite sur l'extérieur est cependant nécessaire pour obtenir des systèmes étanches mais qui conservent des volumes morts. Malgré la toxicité du chloroforme, cette technique permet de préserver très efficacement les zones de génération. L'injection du chloroforme et donc le soudage des plaques supports se fait de façon reproductible.

II.2.8 Comparaison des méthodes de fabrication

Les avantages et inconvénients des différentes méthodes de fabrication mises au point sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Comparaison des différentes techniques de fabrication mises au point

Techniques de fabrication	Avantages	Inconvénients
<i>Collage à la bicomposante</i>	- réduit les volumes morts	- répartition inégale de la colle - la colle ne résiste pas à tous les solvants
<i>Plaquage avec pate téflon</i>	- réutilisable - réduit bien les volumes morts	- répartition inégale de la pâte - moins bonne visualisation
<i>Soudage au chloroforme</i>	- protège très bien les zones d'intérêt - plus reproductible	- volumes morts plus importants

Les techniques de collage à la bicomposante et de plaquage avec de la pate téflon ont l'avantage de pouvoir réduire les volumes morts en bloquant le passage des fluides dans l'espace entre le capillaire et la rainure gravée dans le plexiglas. De plus, bien qu'offrant une visualisation un peu moins bonne à cause du polissage, le plaquage a l'avantage d'avoir des supports et des capillaires qui sont réutilisables après nettoyage. Les deux techniques précitées sont donc du point de vue des volumes morts plus intéressantes que le soudage au chloroforme ; cependant au niveau de la fabrication, elles ont le désavantage d'offrir un aspect plus aléatoire dans le sens où la répartition de la colle ou de la pâte se fait la plupart du temps de façon inégale. Ainsi, on préférera favoriser une plus grande protection de la zone de génération à la présence de volumes morts légèrement plus importants notamment dans le cas de designs bien plus complexes qu'un T ou qu'une croix.

II.2.9 Fabrication de blocs de manipulation des gouttes ou des billes

Afin de parvenir à des particules de polymères à structure plus complexes, des simples blocs de génération ne sont pas suffisamment. Nous avons donc fabriqué d'autres blocs à design plus complexe pouvant agir sur l'écoulement après obtention des billes.

En partant des considérations sur les avantages et inconvénients des techniques de fabrication présentées ci-dessus, nous avons utilisé le soudage au chloroforme pour produire ces microsystemes. En effet, il semble bien difficile de pouvoir protéger aisément chaque canal de l'expansion de la colle ou de la pâte pendant la phase de pression lorsque le système possède de nombreuses intersections.

On peut constater sur la figure II.26 que pour une plaque avec 8 entrées de fluides et jusqu'à 7 intersections en T, tous les canaux dans lesquels circulent la solution de BBT sont préservés après l'injection du chloroforme dans tous les canaux de protection latéraux.

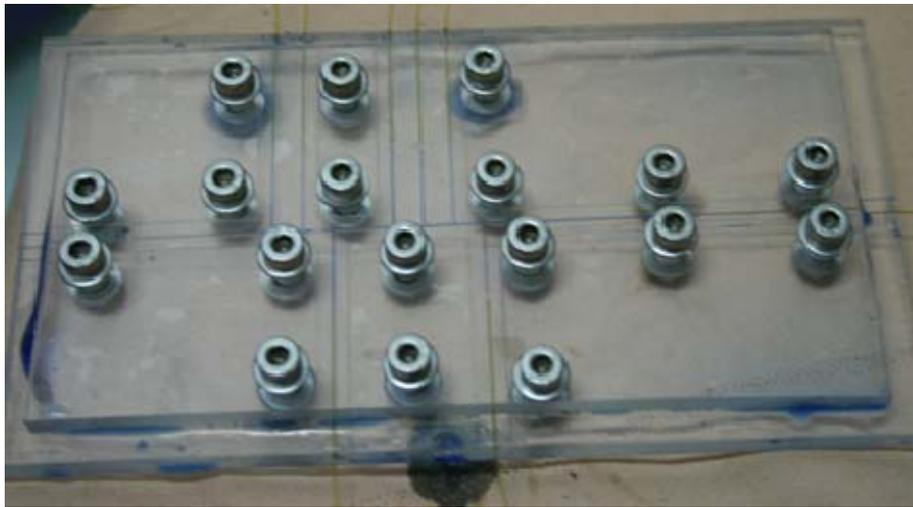


Figure II.26 : *Injection constante d'une solution de BBT pour protéger les canaux lors du soudage au chloroforme de microsystemes à design plus complexes*

Les plaques support utilisées ont des dimensions plus importantes que précédemment : ces dimensions vont dépendre du design du microsysteme que l'on souhaite. Elles sont toujours en plexiglas et gravées par des fraises de 300 microns avec les mêmes paramètres de gravure ; le temps d'usinage est cette fois-ci bien plus important que pour les plaques de génération et peut atteindre jusqu'à 6-7 heures en fonction du design. Le nombre de vis-écrous augmente lui aussi pour avoir une pression homogène tout autour des canaux à préserver. La colle cyanolite finit d'étancher les réacteurs au niveau des capillaires sur l'extérieur de la plaque.

Quelques exemples de designs permettant la manipulation de gouttes et de billes sont illustrés sur la figure II.27 :



Figure II.27: Exemples de microsystèmes pour la manipulation de gouttes ou de billes

II.2.10 Connectique seringue-capillaire

La connectique macro-micro à partir de la seringue jusqu'au capillaire peut se faire comme pour les microréacteurs en silicium-verre : les seringues s'emboîtent directement dans des aiguilles en inox muni du raccord double-vis Swagelok serti sur l'aiguille et avec un tube en téflon. Il reste ensuite à connecter le tube en PFA au capillaire. Cette connexion est possible grâce à des raccords sans volume mort. Ils sont en inox (raccords Valco) pour des capillaires carrés ou en PEEK (Union body nanotight Upchurch) pour des capillaires de section ronde (figure II.28). Capillaire et tube téflon sont munis de microfêrures qui feront étanchéité lors du vissage dans le raccord. Dans le cas de capillaires de section circulaire, ils sont parfois insérés dans un manchon en PEEK pour élargir le diamètre.

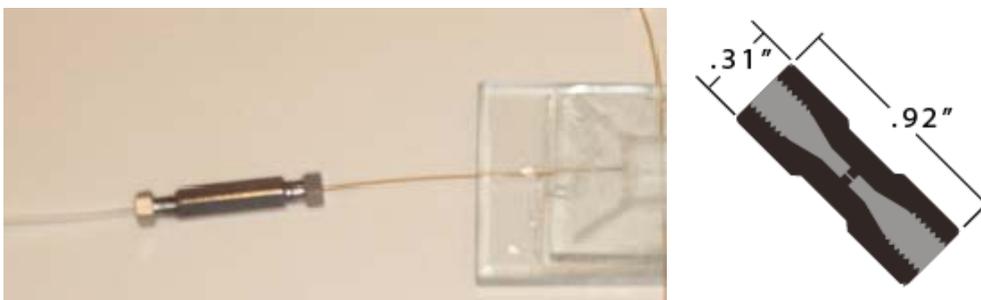


Figure II.28 : Connexion tube téflon-capillaire avec un raccord en inox (gauche) et schéma d'un raccord en PEEK avec un passage de 250 microns (droite)

La connexion par raccords entre tube téflon et capillaire est étanche mais présente quelques inconvénients :

- lors du serrage dans le raccord, le capillaire peut subir une torsion et ainsi se casser.
- le raccord en inox est lourd par rapport aux capillaires et fait subir une pression constante au capillaire ce qui peut mener à une cassure.

Pour éviter les possibles dommages et enlever de nombreux intermédiaires de connexion, nous sommes passés à une connectique beaucoup plus simple à partir d'aiguilles stériles. Les capillaires sont directement insérés dans la partie métallique de l'aiguille et un point de colle cyanolithe sur la

partie biseautée de l'aiguille suffit à étancher la connexion. Différentes aiguilles sont utilisées en fonction du capillaire utilisé (figure II.29):

- aiguille 21G pour un capillaire de section carrée et diamètre externe 370 microns
- aiguille 21G ou 22G pour un capillaire de section circulaire et diamètre externe 360 microns
- aiguille 26G pour un capillaire de section circulaire et de diamètre externe 150 microns



Figure II.29 : *Connexion directe aiguille-capillaire pour différents diamètres de capillaires*

Cette façon de connecter capillaires et aiguilles a le double avantage d'être rapide à mettre en place et de s'abstenir de plusieurs intermédiaires et donc de réduire le coût de la connexion.

II.3 Connexion entre les blocs

Nous avons vu ci-dessus la fabrication de blocs de génération de gouttes ainsi que d'autres blocs pour la manipulation de billes et de gouttes, il faut donc pouvoir connecter ces blocs entre eux : cela revient à connecter deux capillaires entre eux.

Les raccords sans volume mort sont une option pour faire la connexion mais outre les problèmes potentiels cités auparavant, ils ont en plus le désavantage d'empêcher la visualisation puisque ni PEEK ni inox ne sont translucides. De plus, la connexion souhaitée ne doit pas perturber l'écoulement diphasique, or nous avons constaté que pour que l'écoulement diphasique franchisse la connexion sans modification, il était nécessaire que les capillaires soient en contact l'un avec l'autre. Les raccords disponibles présentent soit des passages de 250 microns (figure II.28) empêchant le contact pour deux capillaires de 360 microns soit des passages bien plus larges (500 ou 1250 microns) pour lesquels il est impossible de vérifier l'alignement des capillaires.

Il faut donc créer des connexions pour réunir les différents blocs. On distinguera le cas d'une connexion entre deux capillaires de section carrée ou un capillaire de section carrée et un capillaire de section circulaire et le cas d'une connexion entre deux capillaires de section circulaire. Après avoir créé plusieurs connexions entre blocs pour des microsystemes à capillaires, nous nous sommes intéressés à l'opportunité d'utiliser un générateur de gouttes construit avec des capillaires et un système de manipulation de billes en silicium-verre fabriqués au LAAS.

II.3.1 Connexion avec un capillaire de section carrée

La connexion qui met en jeu des capillaires de section carrée ne peut se faire que sur un support : ceci est dû à la section qui de par sa forme ne peut s'insérer ou s'emboîter que dans des connexions de section carrée. Les gravures obtenues dans le plexiglas, de section carrée, seront donc non seulement utiles pour créer des générateurs de gouttes mais aussi des jonctions pour les capillaires de section carrée.

La figure II.29 illustre les deux cas de connexions avec un autre capillaire de section carrée ou avec un capillaire de section ronde dans le cadre d'un élargissement. Les capillaires sont simplement disposés dans la rainure gravée du support inférieur et mis en contact l'un avec l'autre en vérifiant que l'alignement des deux capillaires soit parfait ; le placement est alors figé par un point de colle cyanolithe. La plaque supérieure du support est en suite ajoutée et collée par une des techniques décrites précédemment.

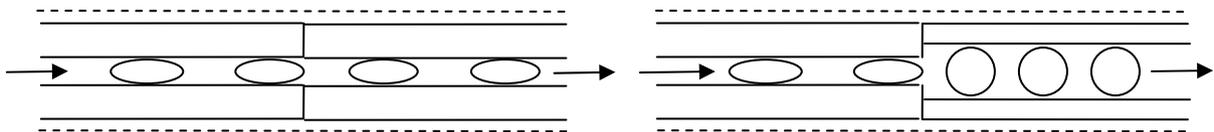


Figure II.29 : Connexion entre deux capillaires de section carrée (gauche) ou un capillaire de section carrée et un capillaire de section circulaire (droite) : les capillaires et les gouttes sont en trait plein, la paroi du canal gravé en pointillés.

La connexion schématisée ci-dessus peut soit se faire directement vers la sortie du générateur deux gouttes soit à l'aide d'un support intermédiaire. Un exemple de connexion entre deux microréacteurs en T à l'aide d'un support intermédiaire est illustré sur la figure II.30.



Figure II.30 : Connexion avec un support intermédiaire pour des capillaires de section carrée

II.3.2 Connexion avec des capillaires de section circulaire

Pour faire réaliser une connexion entre deux capillaires de section circulaire, nous avons tout simplement utilisé des capillaires de section ronde de diamètre plus important :

- pour des capillaires de diamètre externe 360 microns, il existe des capillaires de diamètre interne 420 microns
- pour des capillaires de diamètre externe 150 microns, il existe des capillaires de diamètre interne 150 microns

Ces capillaires ont non seulement l'avantage d'avoir un diamètre interne proche de celui externe des capillaires à connecter mais il est possible de bien visualiser la zone de contact entre les capillaires. Les capillaires à connecter ne peuvent pénétrer directement dans ceux de plus gros diamètre, il faut d'abord enlever la couche protectrice de polyimide pour faciliter l'insertion. Pour cela, les capillaires sont brûlés sur une courte longueur (quelques centimètres) et nettoyés en passant du papier imbibé d'éthanol sur la zone brûlée. La couche de polymère noircie est ainsi enlevée facilement et laisse place au tube en silice translucide. Les capillaires ainsi dénudés sont fragilisés mais vont pouvoir entrer dans les capillaires de plus gros diamètre.

La création d'une liaison étanche entre deux capillaires de section circulaire est décrite sur la figure II.31 :

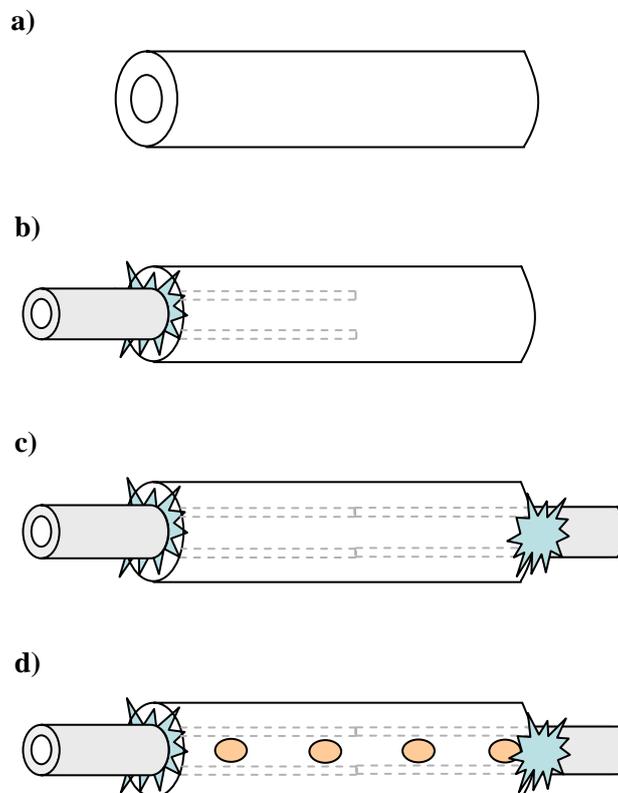


Figure II.31 : Création d'une connexion entre deux capillaires de section circulaire

Un bout de capillaire de gros diamètre (quelques centimètres) est prélevé au coupe-capillaires en céramique (figure 2.31a). Les extrémités du capillaire sont vérifiées au microscope : plus elles seront nettes, moins il sera possible d'introduire de débris en même temps que le capillaire.

Le premier capillaire est dénudé à l'extrémité qui va servir à la connexion, il est ensuite inséré dans le capillaire de gros diamètre sous microscope pour vérifier si le capillaire n'entraîne pas de débris. Toute la zone dénudée est maintenant placée à l'intérieur et le polyimide sur le reste du capillaire est amené à contact avec le capillaire plus large, le premier capillaire est enfin figé avec un point de colle cyanolite (figure II.31b).

La longueur à dénuder du deuxième capillaire est ensuite mesurée et ce dernier est marqué pour le brûler sur la bonne longueur. Il est important d'avoir la longueur dénudée la plus proche possible de longueur restante dans le capillaire car ceci facilitera l'obtention de l'étanchéité et rendra la connexion moins fragile. Le deuxième capillaire est ensuite inséré et solidarisé du gros capillaire avec un nouveau point de colle cyanolite (figure II.31c).

La connexion est très sensible à la précision de la coupure des capillaires : si celle-ci n'est pas suffisamment nette, il se crée un espace pouvant perturber l'écoulement de gouttes ou dans lequel peut se loger une bille qui bouchera toute la canalisation. Avec une coupure nette, on ne constate aucune modification de régime d'écoulement de gouttes ou de billes (figure II.31d).

Grâce à cette technique, nous avons pu connecter jusqu'à trois blocs différents transportant gouttes ou billes. Sur la figure II.32, on peut voir un ensemble expérimental réunissant un générateur de goutte en T connecté à un capillaire dénudé posé sur une lampe UV pour la polymérisation, lui-même connecté à un dernier bloc conçu pour la manipulation des billes.



Figure II.32 : *Connexion avec un support intermédiaire pour des capillaires de section carrée*

II.3.3 Connexion entre système à capillaire et puce en silicium-verre

Les systèmes de manipulation de gouttes et de billes générés à partir de la gravure du plexiglas nous ont permis de récolter beaucoup d'informations sur les designs nécessaires pour remplir nos objectifs mais il reste une forte dépendance sur la qualité de la fabrication.

En effet, malgré l'ajustement des paramètres de gravure pour avoir la rainure la plus nette possible, la rugosité de la paroi (de l'ordre du micron) est bien plus élevée que pour la gravure sur le silicium (de l'ordre du nanomètre). De plus, le plexiglas est un matériau très peu hydrophile avec un angle de contact de 80° avec l'eau donc le matériau ne favorise pas le type d'écoulement souhaité. Enfin, lors de la fabrication par soudage au chloroforme, il demeure un certain nombre de volumes morts qui peuvent parfois influencer sur les écoulements. La fabrication bien plus précise des puces en silicium-verre devrait donc permettre de s'abstenir de ces défauts afférents aux microsystèmes fabriqués avec des capillaires et des plaques de plexiglas.

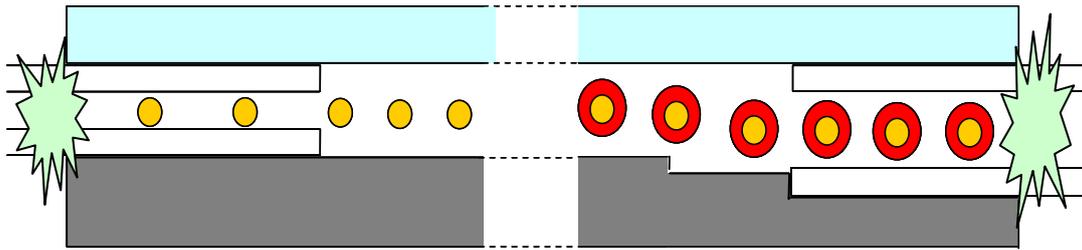


Figure II.33 : *Connexion hybride entre capillaires de 360 microns (entrée) et 460 microns (sortie) et puce en silicium-verre*

Nous avons donc conçu sur Clewin de nouvelles puces en silicium-verre pouvant accueillir des capillaires de 360 microns pour les entrées et des capillaires de 460 microns pour les sorties de fluides. La figure II.33 représente une vue de la tranche des nouvelles puces en silicium-verre. Pour l'entrée de la phase porteuse et des particules, une gravure de section carrée de 365 microns permet d'accueillir un capillaire de 360 microns de diamètre externe. Pour récupérer les particules en sortie, une marche est nécessaire pour faire correspondre paroi interne du capillaire et paroi inférieure du canal gravé dans le silicium. Le capillaire de 460 microns est donc d'abord inséré dans un canal gravé de 465 microns en section carrée ; puis, la paroi interne du capillaire ayant une épaisseur de 70 microns, la section de la gravure est réduite à 395 microns, le bout du capillaire vient ainsi en butée sur la marche. Une nouvelle marche permet le passage de 365 microns à 395 microns. Cette connexion nécessite donc une coupure du capillaire très nette. Afin d'étancher tout le microsystème, des points de colle cyanolite assurent la fixation de la puce et des deux capillaires.

Notre objectif étant de construire un microsysteme comprenant génération de gouttes de monomère dans l'eau, formation des particules et manipulation de particules et/ou gouttes pour obtenir une particule de polymère à structure complexe, il est important de pouvoir connecter facilement l'ensemble des blocs constituant ce microsysteme. La mise au point de la connexion doit s'adapter à la section du capillaire utilisé, ceci crée plus de difficultés pour les sections carrées qui nécessitent un support gravé alors qu'un simple capillaire de plus grand diamètre fait office de connecteur pour les sections circulaires. La possibilité de réunir système à capillaires et puces en silicium-verre laisse, par ailleurs, entrevoir la construction de systèmes hybrides réunissant les avantages de chacun des systèmes.

CHAPITRE III : Caractérisation des microréacteurs

Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier le bloc génération de gouttes : les différents outils microfluidiques utilisés seront donc caractérisés en termes de taille, vitesse, fréquence de gouttes notamment. Le phénomène de génération de gouttes sera également observé pour comprendre les différences entre les microsystèmes étudiés. On cherchera à obtenir des gouttes d'huiles dans l'eau les plus petites possibles et de forme sphérique. Après une brève introduction sur les générateurs microfluidiques Upchurch, les différents circuits disponibles sur les puces en silicium-verre fabriquées au LAAS sont analysés. Puis, les écoulements dans les réacteurs à capillaires mis au point au LGC seront étudiés. Enfin nous rechercherons un modèle pour la taille des gouttes générées dans chaque appareil afin d'établir un parallèle entre ces différents outils microfluidiques et obtenir des règles pour passer de l'un à l'autre. Les appareils expérimentaux permettant l'injection, l'observation et les mesures sont décrits en annexe.

III.1 Essais préliminaires

Afin de se familiariser avec la formation de gouttes dans un outil disponible sur le marché, des générateurs T et croix Upchurch ont été utilisés. Ces matériels microfluidiques sont en PEEK, un matériau relativement hydrophobe et possèdent un diamètre interne de 150 microns. Ils peuvent être connectés à l'aide de microfêrules directement à des tubes téflon de 1/16 de pouces ou à des tubes capillaires en silice fondue par l'intermédiaire de manchons en PEEK (figure III.1).

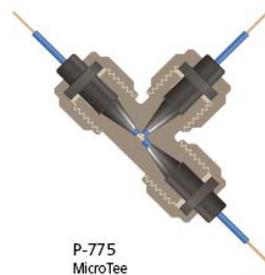


Figure III.1 : Vue schématique de l'intérieur d'un T Upchurch connecté à des capillaires

Nous avons donc tour à tour testé la génération de gouttes pour un tube téflon et un capillaire en silice fondue en canal de sortie. Les fluides utilisés sont l'eau désionisée en phase porteuse et l'huile de silicone à 20 centipoises.

III.1.1 Gouttes avec tubes téflon

Au cours des manipulations avec un tube téflon de 500 microns de diamètre interne, nous avons observé quatre régimes d'écoulements stables mais non parfaitement réguliers (figure III.2) :

- une inversion de phase (III.2a) : de très larges gouttes d'eau sont générées à l'intérieur de l'huile
- un régime intermédiaire présentant un mélange (III.2b) de gouttes et de blocs d'inversion de phase

- des gouttes en paquets (III.2c) disposées en vrac dans toute la largeur du canal et polydisperses
- des gouttes isolées, centrées et monodisperses (III.2d).

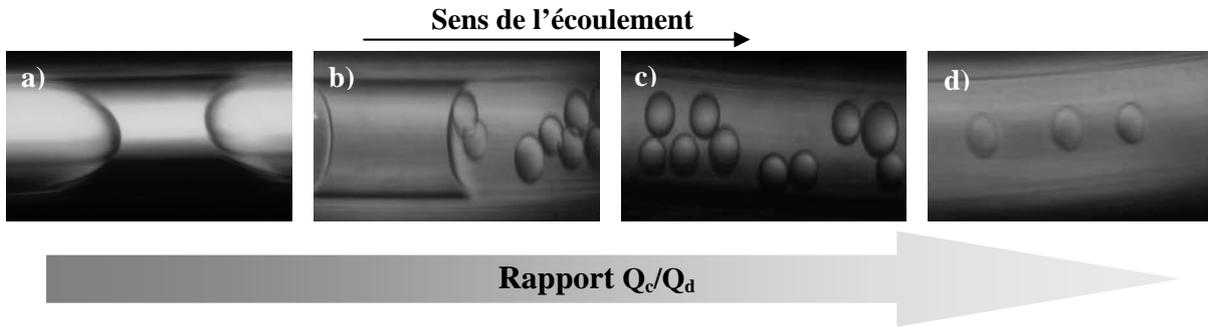


Figure III.2 : Différentes formes observées lors de la génération dans un tube téflon : (a) inversion de phase, (b) mélange, (c) gouttes en paquets, (d) gouttes isolées

Ces différents régimes d'écoulements sont observables pour des débits de phase continue entre 0,5 et 10 mL/h et des débits de phase dispersée entre 50 et 200 $\mu\text{L/h}$. Le passage d'un régime à l'autre est obtenu par l'augmentation globale de la vitesse d'écoulement ou encore le rapport des débits de phase continue sur phase dispersée comme illustré sur la figure III.3.

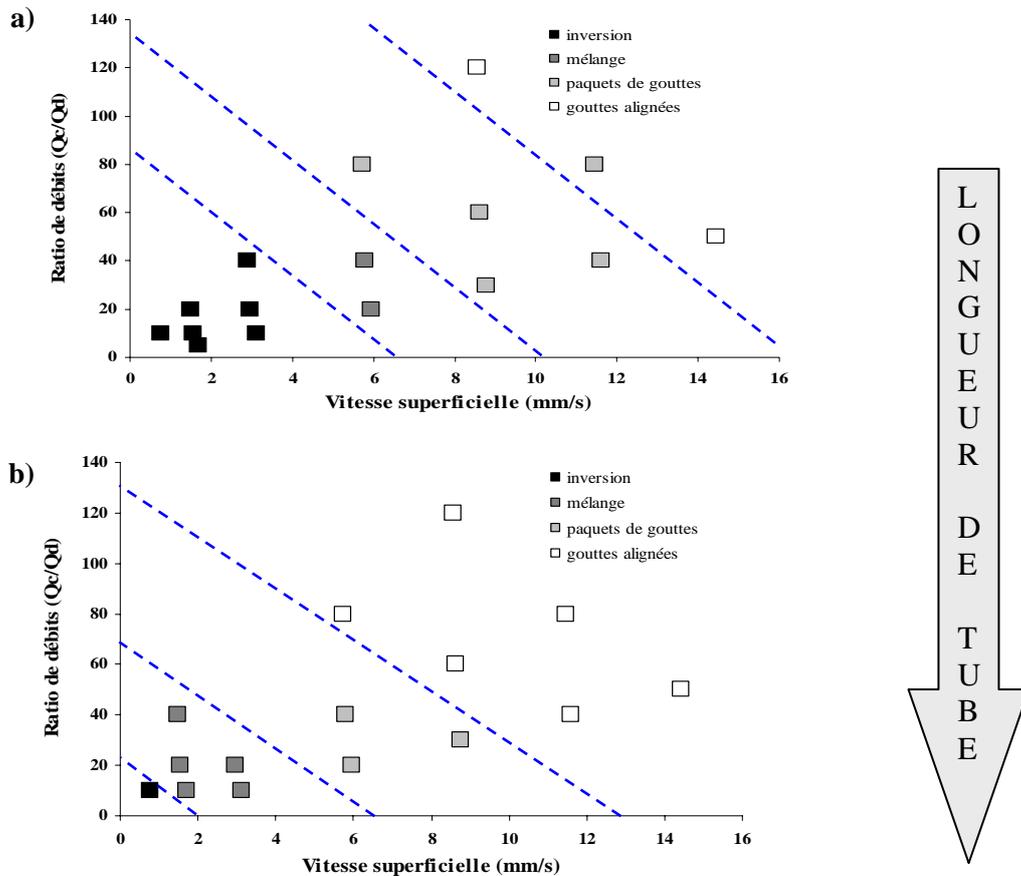


Figure III.3 : Cartographie des régimes d'écoulement en fonction de la longueur du tube de sortie : (a) 10 cm, (b) 1m50

On peut isoler des zones pour chaque type d'écoulement. Chaque région a tendance à évoluer avec la longueur du tube de sortie donc avec la perte de charge : pour les mêmes débits de phases dispersée et continue, on constate un passage de l'inversion de phase vers les gouttes en paquets et des gouttes en paquets polydisperses vers des gouttes centrées monodisperses en remplaçant un tube de 10 cm (figure III.3a) par un tube d'un 1m50 (figure III.3b) en sortie de la zone de génération.

En incrémentant les débits, nous avons cherché à obtenir des écoulements stables et réguliers. La figure III.4a représente un exemple pour un débit de phase dispersée de 0,5 mL/h et de phase continue de 50 mL/h. Les gouttes ont un diamètre d'environ 100 microns et sont régulièrement espacées les unes des autres.

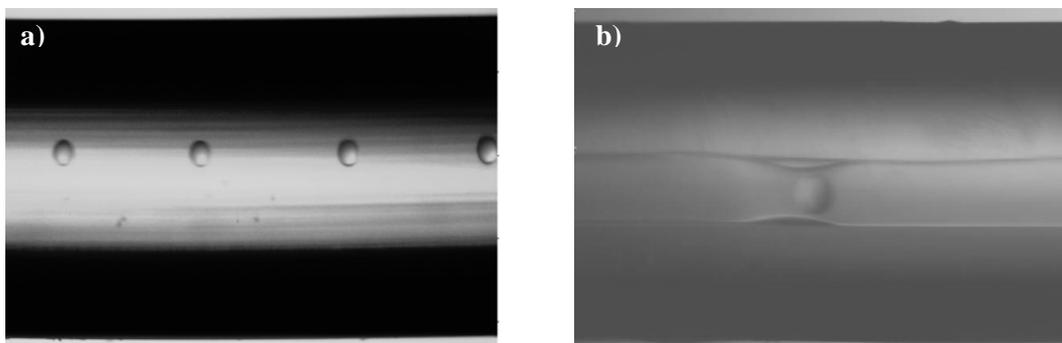


Figure III.4 : (a) gouttes monodisperses et régulières dans un tube téflon de 500 μm de diamètre, (b) problème de mouillabilité dans un tube téflon de 250 μm de diamètre

En passant à un diamètre de tubes de 250 microns, on se rapproche du diamètre interne du T et des phénomènes de mouillabilité peuvent intervenir : au lieu de se disperser la phase huileuse accroche la paroi en téflon (figure III.4b). Ceci laisse présager d'une génération plutôt au niveau du début du tube qu'à l'endroit du T.

III.1.2 Gouttes avec tube capillaire

Le passage d'un tube téflon à des tubes capillaires en silice fondue qui ont des propriétés de mouillabilité plus favorables engendre une différence vis-à-vis des régimes d'écoulement observés. Avec les mêmes gammes de débits que précédemment pour un capillaire à section ronde de 180 microns de diamètre interne, on obtient là aussi quatre types d'écoulement distincts (figure III.5) :

- des « balles de fusil » (III.5a) ou « obus » en fonction de leur longueur avec une interface de type ménisque et une interface strictement verticale à l'arrière
- des « slugs » (III.5b) ne dépassant pas un facteur de forme de 2
- des gouttes légèrement déformées (III.5c) de diamètre proche de celui du capillaire
- des gouttes sphériques (III.5d) de diamètre inférieur à celui du capillaire.

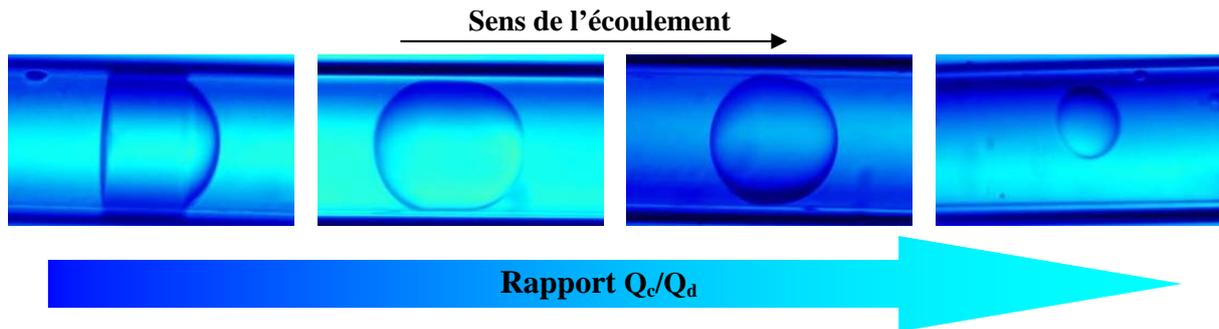


Figure III.5 : Différentes formes observées lors de la génération dans un tube capillaires: (a) balles de fusil, (b) plugs, (c) gouttes voisines du diamètre du capillaire, (d) gouttes bien inférieures au diamètre du capillaire

Les gouttes sphériques apparaissent légèrement étendues à cause de la déformation optique due à la courbure du capillaire. Pour des débits de phase continue supérieurs à 5 mL/h, on peut établir une cartographie d'écoulement : la figure III.6 montre un exemple pour un débit de phase dispersée fixé à 0,5 mL/h.

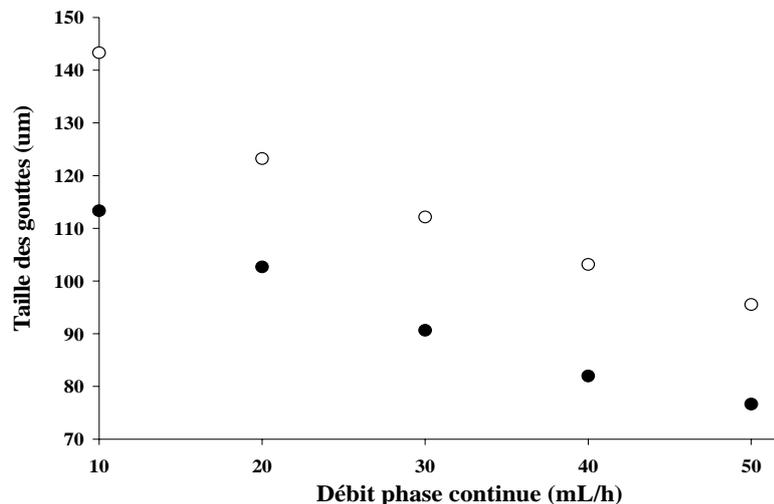


Figure III.6 : Cartographie d'écoulement pour un débit de phase dispersée fixé à 0,5 mL/h : ○ Croix, ● T

Pour les appareils microfluidiques Upchurch, le T apparaît comme le générateur permettant d'obtenir les plus petites tailles de gouttes: à même débit il y a une différence d'environ 20 microns par rapport à la croix. Des gouttes de diamètre inférieur à 100 microns sont aisément générées par ce microsystème.

L'utilisation d'un capillaire de diamètre interne de 100 microns (donc inférieur à celui de la zone de génération) en sortie du générateur n'a pas permis d'isoler des régimes d'écoulement stables. Ceci confirmerait le fait que la formation des émulsions ne se ferait pas directement à l'intersection mais plus en aval.

Le graphique ci-dessous résume les phénomènes rencontrés lors de l'utilisation des générateurs microfluidiques Upchurch :

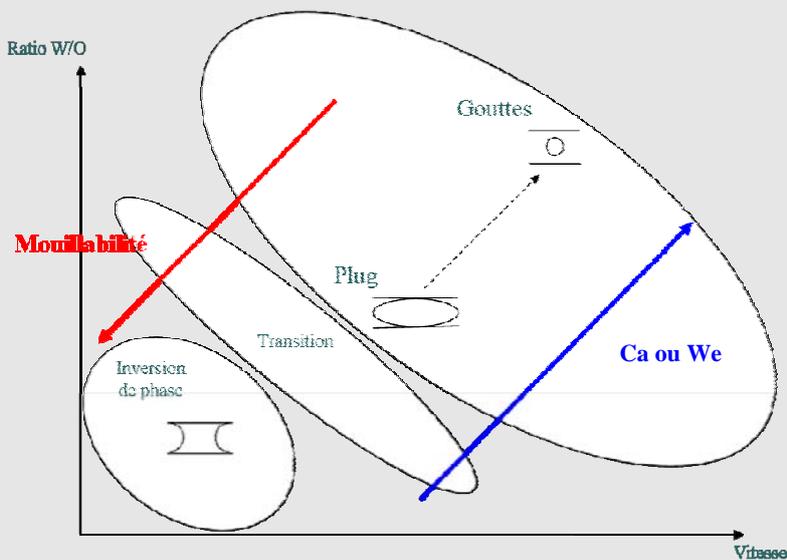


Figure III.7 : Paramètres influençant les systèmes liquide-liquide et formes d'écoulement obtenues dans un microréacteur

Les gouttes obtenues grâce à ces générateurs peuvent descendre en dessous de 100 microns. En revanche, on ne connaît pas les phénomènes mis en jeu lors de la génération de la goutte puisqu'elle intervient dans une zone non visible ce qui limite notre compréhension vis-à-vis des régimes d'écoulement observés. Ces systèmes nous ont permis de définir les débits nécessaires pour chaque phase afin de tendre vers la génération de gouttelettes rondes. Il faut par ailleurs garder une attention toute particulière aux phénomènes de mouillabilité des fluides sur les parois qui peuvent perturber les écoulements.

III.2 Génération de gouttes dans les puces en silicium-verre

Plusieurs puces en silicium-verre ont été utilisées pour y étudier la formation de gouttes. Chaque puce est, au préalable, laissée au repos une nuit dans un béccher rempli d'eau désionisée afin de faire pénétrer de l'eau dans le système et de chasser l'air piégé dans le microréacteur. Les puces dont le design est représenté dans le chapitre II, figure II.1, possèdent trois circuits différents de 10, 60 et 100 microns. L'injection dans le circuit de 10 microns s'est montré difficile à obtenir, provoquant de nombreuses fuites au niveau du support, de plus le système optique ne nous permet pas de visualiser correctement les canaux de cette dimension, nous nous sommes donc consacrés à l'étude des circuits de 60 et 100 microns.

III.2.1 Circuit de 60 microns

Afin de se placer dans une gamme de débit permettant la formation de gouttes, nous avons adapté les débits utilisés pour les générateurs Upchurch au diamètre de la canalisation dans la puce en silicium en conservant les vitesses. Ainsi pour le circuit de 60 microns nous utilisons les paramètres suivants :

- phase dispersée : huile de silicone 20 cp de 10 à 200 $\mu\text{L/h}$
- phase continue : eau désionisée 1 cp de 200 à 1000 $\mu\text{L/h}$

En utilisant ces paramètres, on obtient des cartographies d'écoulement comme sur la figure III.8 :

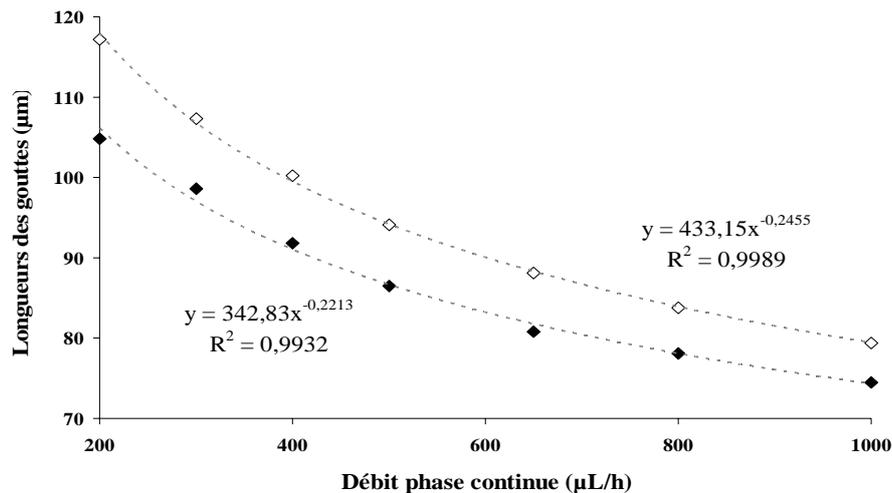


Figure III.8 : Cartographie d'écoulement pour un système eau-huile pour deux débits de phase dispersée fixés :
♦ 10 $\mu\text{L/h}$, ◇ 50 $\mu\text{L/h}$

On observe, comme décrit dans la littérature (Nisisako *et al*, 2002a ; Garstecki *et al*, 2006), une diminution de la taille de la goutte avec l'augmentation du débit de phase continue et la diminution du débit de phase dispersée. En passant de 50 à 10 $\mu\text{L/h}$, on diminue la longueur de la goutte d'une dizaine de microns, cette tendance se réduit légèrement avec l'augmentation du débit de phase continue. Pour un débit de phase dispersée donné, on réduit la taille de la goutte de 30 microns en multipliant par 5 le débit de phase continue. La phase continue semble donc avoir un impact plus important sur la génération de la goutte. On peut de plus constater qu'une loi puissance sur le débit de phase continue modélise correctement la taille des gouttes générées. La fréquence de génération augmente avec les débits : on passe de 30 à 60 gouttes par seconde pour un débit d'huile de 10 $\mu\text{L/h}$, de 90 à 130 gouttes par seconde pour un débit d'huile de 50 $\mu\text{L/h}$.

On peut également comparer le type de générateur puisqu'une jonction en croix et en T sont disponibles sur le circuit de 60 microns. La figure III.9 compare ces deux modes de génération pour deux débits de phase dispersée différents, on se rend compte que le mode de génération dans ce cas influe bien plus sur le rapport longueur de gouttes sur diamètre du canal (L/d) que la variation du débit d'huile. Cette différence se traduit également par la différence de fréquence de production des gouttes : pour un débit d'huile de 50 $\mu\text{L/h}$, on passe de 90 à 130 gouttes par secondes pour une jonction en T à 140 à 180 gouttes par secondes pour une jonction en croix.

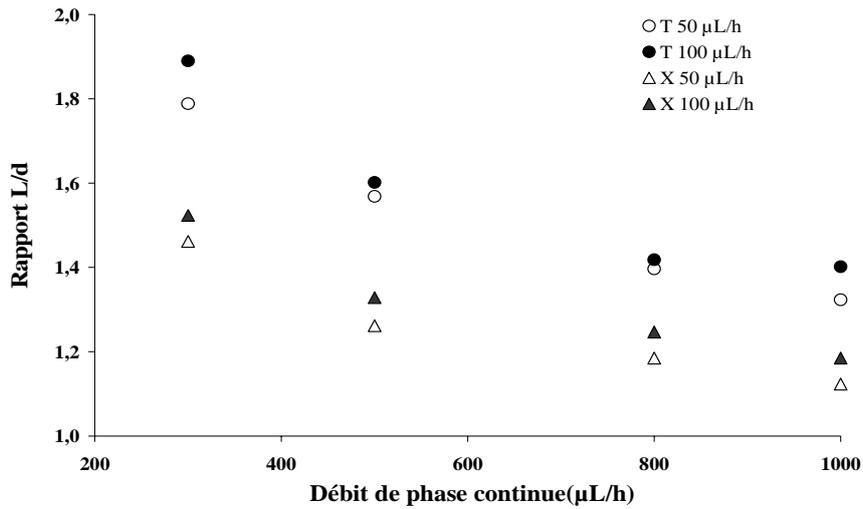


Figure III.9 : Comparaison d'une jonction T et une jonction en croix dans un circuit de 60 microns en terme de longueur de goutte pour différents débits de phase dispersée

En comparant des circuits de 60 microns sur deux puces différentes, on constate que la génération des gouttes dans les puces en silicium-verre est reproductible. Sur la figure III.10, deux séries de gouttes générées à un débit d'huile imposé à 50 $\mu\text{L/h}$ sont comparées en termes de taille de gouttes et de vitesse de gouttes. Les tailles de gouttes se superposent avec moins de 5 % d'écart. Les vitesses des gouttes sont très proches l'une de l'autre dans chaque circuit. Les vitesses de gouttes mesurées sont également très proches de la vitesse appliquée à travers les débits de chaque phase. Les gouttes d'huile suivent donc naturellement la vitesse de la phase porteuse et ne semblent pas subir de glissement au sein de la phase aqueuse.

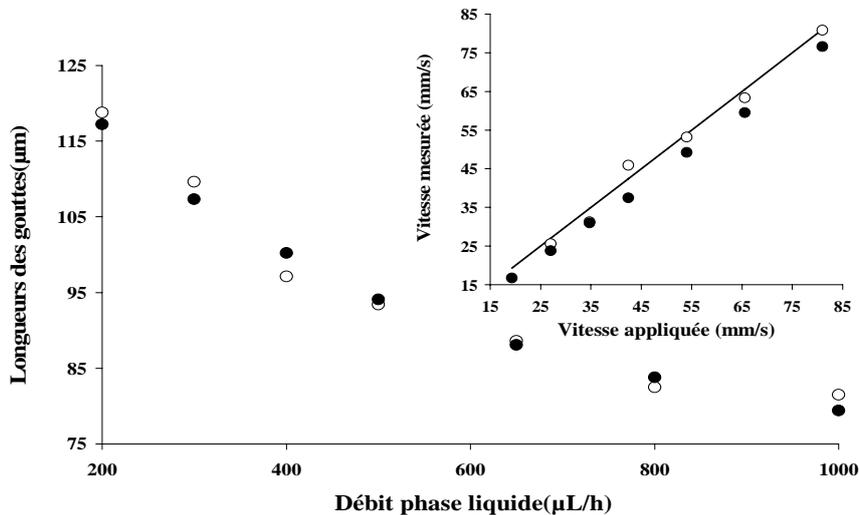


Figure III.10 : Comparaison de deux microréacteurs sur une jonction T en terme de longueur de gouttes (grand graphique) et de vitesse de gouttes (petit graphique) pour un débit de phase dispersée fixé à 50 $\mu\text{L/h}$

Le cycle de formation d'une goutte est relativement rapide, un exemple de processus de génération de gouttes est décrit sur la figure III.11. La formation se déroule selon le processus suivant :

- Figure III.11 a à b : la phase dispersée entre dans le canal principal et est entraînée en aval du canal
- Figure III.11 b à c : la partie de phase dispersée dans le canal présente dans le canal commence à gonfler et remplir la largeur du canal ; le film qui retient la goutte au canal de phase dispersée se réduit progressivement
- Figure III.11 c à d : lorsque la goutte occupe presque toute la largeur du canal, elle est relâchée dans un très bref laps de temps et le film de phase dispersée qui la retenait se rétracte jusqu'à l'embouchure du canal secondaire.

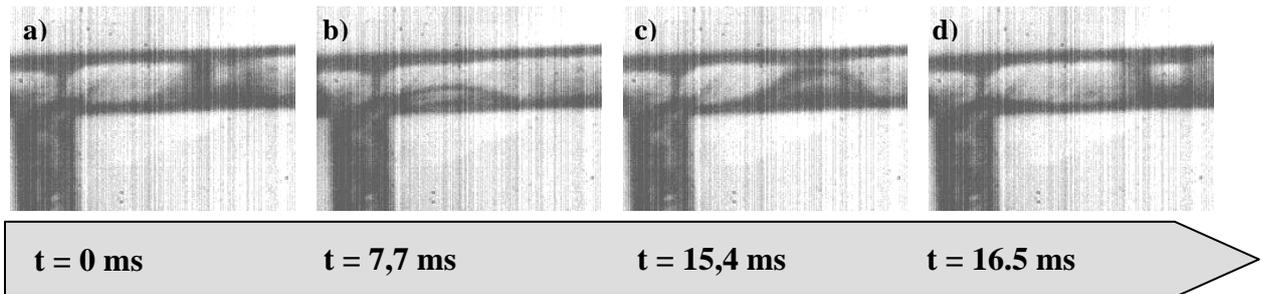


Figure III.11 : *Processus de génération d'une goutte d'huile de silicone dans l'eau pour un débit d'huile de 50 $\mu\text{L/h}$ et un débit d'eau de 650 $\mu\text{L/h}$*

Les temps d'entrée de la phase dispersée dans le canal et de développement de la goutte sont à peu près équivalents et occupent la majeure partie du processus de formation d'une goutte puisque le relâchement de la goutte est quasi instantané. Ce processus de génération de goutte diffère légèrement de celui proposé par Garstecki *et al* (2006) : lorsque la phase dispersée entre dans le canal elle est tout de suite entraînée dans le canal principal ; elle gonfle ensuite progressivement dans le canal principal jusqu'au relâchement de la goutte. Les étapes de croissance de la goutte et d'avancée dans le canal principal décrites par Garstecki *et al* sont donc interverties dans le cas des puces en silicium-verre. Etant donné que ces auteurs postulaient ce phénomène pour des émulsions W/O dans un canal en PDMS, on peut supposer que l'huile de silicone mouille plus le silicium que l'eau ne mouille le PDMS induisant cette différence.

Si l'on observe la circulation des gouttes en aval de la génération, on ne constate pas de modification de la taille ou de la vitesse de la goutte et donc de la distance entre la goutte lors du passage des angles ou des filtres d'aspiration lorsque ceux-ci sont bouchés. Le train de gouttes s'écoule sur toute la longueur du temps de séjour sans perturbation (figure III.12).

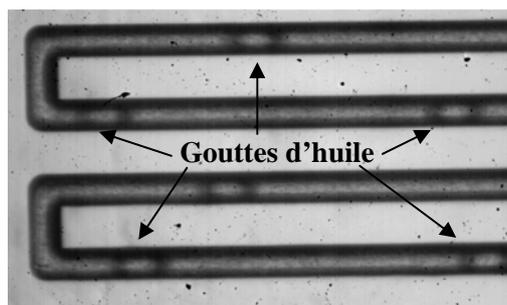


Figure III.12 : *Circulation des gouttes d'huile de silicone dans l'eau dans la zone de temps de séjour*

III.2.2 Circuit de 100 microns

Sur les circuits de 100 microns, on dispose de plus de sites de génération de gouttes puisque des générateurs de différents diamètres débouchent sur le canal principal de 100 microns. Nous avons pu comme pour le circuit de 60 microns comparer la génération en T et en croix (figure III.13).

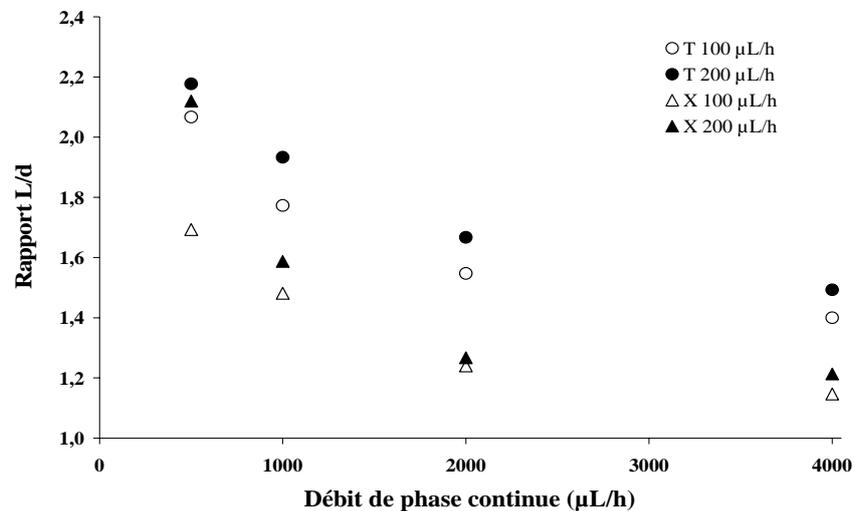


Figure III.13 : Comparaison d'une jonction T et une jonction en croix en terme de longueur de gouttes pour différents débits de phase dispersée

La différence entre les deux modes de génération est assez marquée pour les canaux de 100 microns : mis à part les gouttes formées pour un débit d'eau de 500 µL/h et d'huile de 200 µL/h, une différence de 30 microns sur la longueur des gouttes sépare la jonction en croix de la jonction en T. Cette différence se traduit également par la fréquence des gouttes générées même si ce phénomène est moins important que pour le circuit de 60 microns. Par exemple, pour un débit d'huile de 100 µL/h, la fréquence de génération est de 25 à 65 gouttes par seconde pour un T alors qu'elle est de 40 à 80 gouttes pour la jonction en croix.

La présence de canaux de 60 microns sur le circuit de 100 microns nous permet de tester l'influence du diamètre du canal secondaire sur la génération des gouttes d'huile. Les résultats sont exposés sur la figure III.14.

On constate que pour un canal secondaire de 60 microns, on a non seulement une nette diminution de la longueur de la goutte générée mais également une augmentation de la production du nombre de gouttes. Pour un débit de phase continue de 2000 µL/h et de phase dispersée de 200 µL/h, on passe d'une goutte de 170 microns pour un diamètre de canal secondaire de 100 microns à une goutte de 140 microns de long pour celui de 60 microns tout en produisant une quarantaine de gouttes supplémentaires par seconde.

La production plus importante du nombre de gouttes peut s'expliquer par la vitesse d'arrivée de l'huile dans le canal secondaire : en effet, en passant d'un canal de 100 microns de section à carrée à un canal

de 60 microns de section carrée, on augmente de près de trois fois la vitesse d'écoulement de l'huile. En revanche, on pourrait s'attendre à ce que cette vitesse plus importante produise des gouttes plus volumineuses ce qui n'est pas le cas.

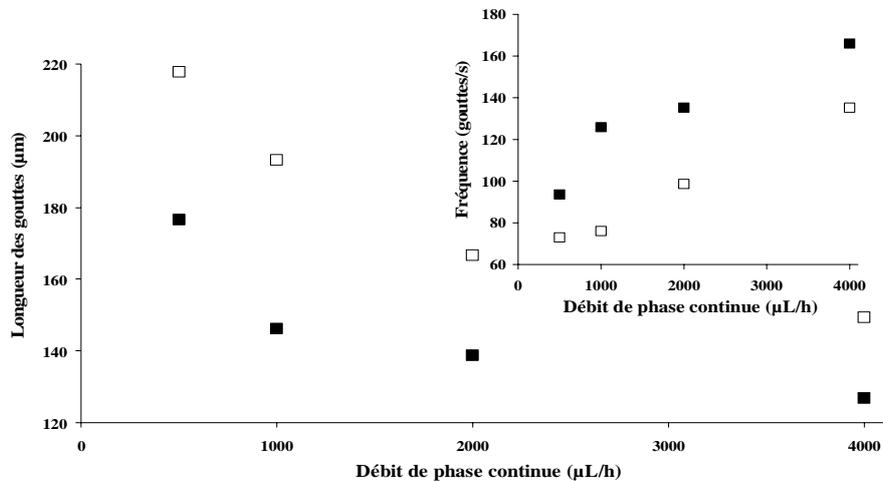


Figure III.14 : Influence du diamètre du canal de phase dispersée sur la longueur (grand graphique) et la fréquence (petit graphique) des gouttes générées pour un débit d'huile fixé à 200 µL/h : ■ canal de 60 microns, □ canal de 100 microns

En se penchant sur la génération des gouttes avec ce canal secondaire de 60 microns, on note que le cycle de formation d'une goutte varie légèrement. Comme nous l'avons vu dans le chapitre II figure II.4, le canal de 60 microns est placé plus en hauteur que le fond du canal de 100 microns. Le processus de formation est décrit sur la figure III.15 :

- Figure III.15 a à b : la phase dispersée entre dans le canal principal de façon tridimensionnelle (de part et d'autre du canal secondaire, en direction de la paroi opposée du canal principal et vers le fond du canal principal) ; la goutte gagne ensuite en volume jusqu'à quasiment atteindre la paroi opposée du canal principal
- Figure III.15 b à c : la goutte formée au niveau du canal secondaire commence à être entraînée vers l'aval du canal principal; le film qui retient la goutte au canal de phase dispersée se réduit progressivement
- Figure III.15 c à d : la goutte est enfin relâchée très rapidement et le film de phase dispersée qui la retenait se rétracte jusqu'à l'embouchure du canal secondaire.

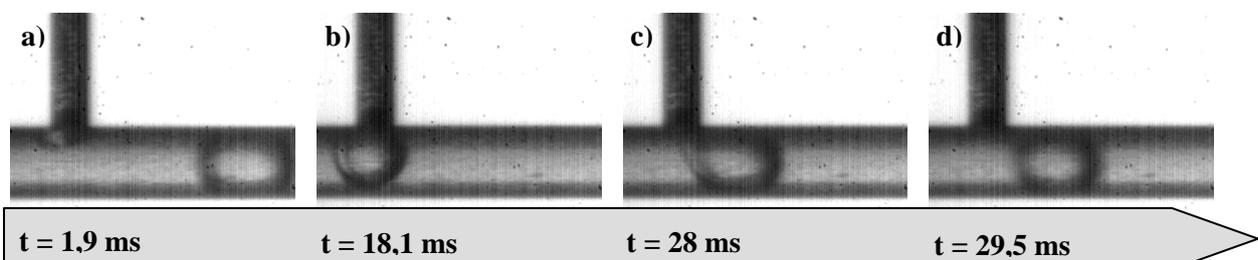


Figure III.15 : Processus de génération d'une goutte d'huile dans l'eau pour un canal de 60 microns débouchant dans un canal de 100 microns pour un débit d'huile de 100 µL/h et un débit d'eau de 1000 µL/h

La formation de la goutte à l'intersection des canaux et l'avancée dans le canal principal a lieu dans l'ordre décrit par Garstecki *et al* (2006) et contrairement à la génération de gouttes dans les canaux de

60 microns présentée en figure III.11. Les durées de ces deux étapes de la formation de la goutte sont également différentes puisque la goutte met deux fois plus de temps à se former qu'à avancer dans la canalisation. Le fait que l'huile se répande de façon tridimensionnelle et notamment vers le fond du canal principal expliquerait ce phénomène. Sur la figure III.15 b et c, on aperçoit deux interfaces entre l'eau et l'huile qui doivent correspondre à la largeur de la goutte en haut du canal pour la plus grande et en bas du canal pour la plus petite. Cette variation d'interface en fonction de la profondeur du canal principal pourrait offrir une réponse au fait que la goutte formée avec ce canal secondaire soit plus petite. Pour un canal secondaire de 100 microns, le phénomène de génération ne serait que bidimensionnel puisque l'huile entre de façon homogène sur le plan vertical du canal.

III.2.3 Formation de gouttes sphériques

Par simple génération, nous n'avons pas pu obtenir de gouttes sphériques dans tous les différents circuits utilisés. Il faut donc prévoir une opération supplémentaire pour obtenir les gouttelettes rondes. Deux solutions sont envisageables :

- la relaxation sphérique des « slugs » par élargissement du canal
- la rupture des gouttes par aspiration ou à une intersection

Le circuit de 100 microns dispose d'une jonction en croix de 60 microns débouchant dans le canal principal de 100 microns. Après génération, le train de « plugs » circule en direction du canal principal où chaque goutte subit un brusque ralentissement et devient sphérique (figure III.16).

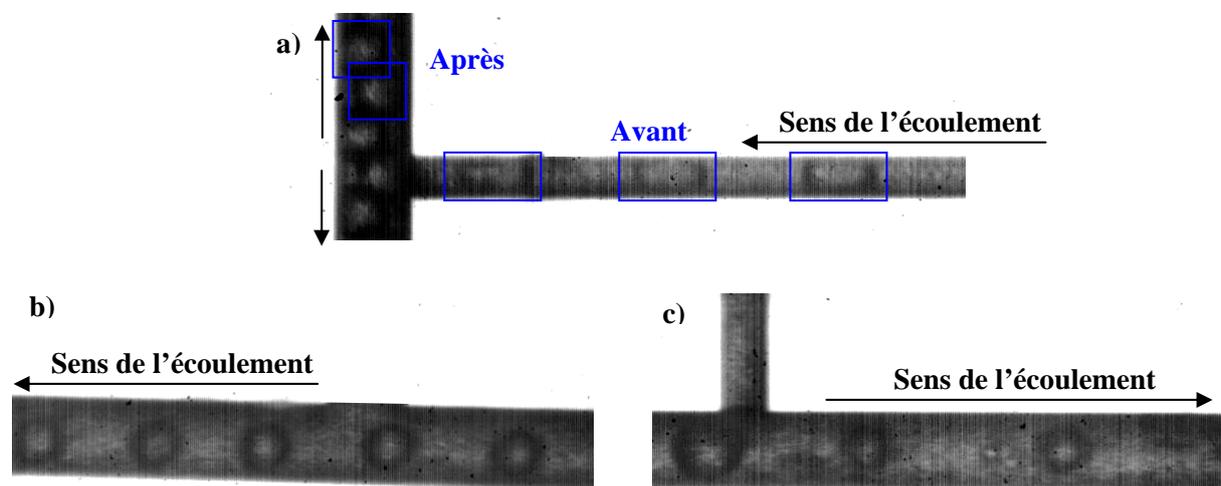


Figure III.16 : *Obtention de gouttelettes rondes par relaxation sphérique : (a) rapport $Q_c/Q_d = 2$, (b) rapport $Q_c/Q_d = 5$, (c) rapport $Q_c/Q_d = 10$*

Sur la figure III.16 a, l'amont et l'aval du canal principal ne sont pas obstrués donc les gouttes peuvent s'orienter d'un côté ou de l'autre en arrivant dans le canal de 100 microns. Le chemin de plus faible résistance hydrodynamique est situé vers le haut mais les gouttes arrivant dans le canal sont tellement proches les unes des autres qu'elles vont alternativement en haut et en bas et sont disposées en quinconce. Sur la figure III.16 b, l'aval du canal principal est bouché donc les gouttes remontent dans le canal principal. En augmentant progressivement le rapport Q_c/Q_d , on obtient des gouttes de plus en

plus petites et espacées (figure III.16 c), dans ce cas les gouttes sont orientées vers la zone de temps de séjour (chemin de gauche bouché).

Le circuit de 100 microns dispose également d'un filtre juste avant la zone de temps de séjour. Ces filtres sont à l'origine conçus pour pouvoir soutirer la phase porteuse sans aspirer de billes dans le canal secondaire. En revanche, quand il s'agit de gouttes transportées, une aspiration peut non seulement soutirer la phase porteuse mais également une partie de la phase dispersée (figure III.17)

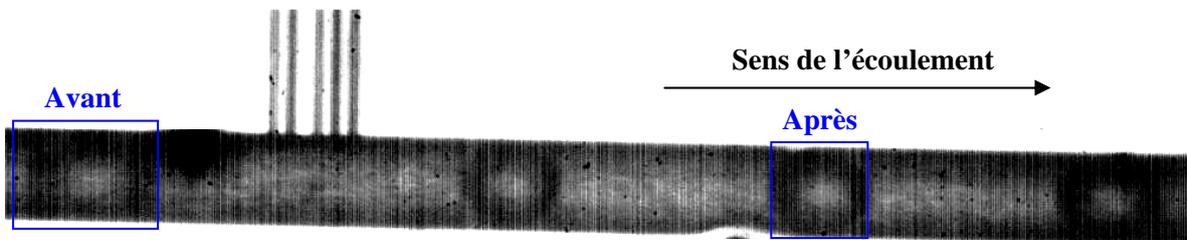


Figure III.17 : Réduction de la longueur des gouttes par arrachage de phase dispersée à travers un filtre

Les gouttes obtenues après passage du filtre sur la figure III.17 ne sont pas parfaitement sphériques car le canal au-delà du filtre est simplement ouvert à vers l'extérieur. On constate cependant que les gouttes sont de plus en plus proches et ont été raccourcies ce qui traduit bien l'aspiration des deux phases à travers le filtre. En appliquant une aspiration sur le canal on peut trouver le débit de soutirage nécessaire pour rendre la goutte sphérique.

Les microsystemes en silicium-verre ont des propriétés de surface intéressantes qui favorisent la génération d'émulsions d'huile dans eau. En revanche, la visualisation des émulsions est rendue difficile par l'opacité du silicium et la réflexion non optimale de la lumière. Pour un corps test comme l'huile de silicone, la formation des gouttes dans l'eau est régulière et reproductible de puce en puce. D'après les émulsions obtenues par simple génération dans tous les circuits disponibles, ces microsystemes ne suffisent cependant pas à créer directement des gouttelettes sphériques. Toutefois, un simple élargissement du canal ou éventuellement une aspiration à travers un filtre permet de résoudre ce problème. A cause de la rupture de plaques lors de la mise au point de la connectique et face aux délais nécessaires (disponibilité de la salle blanche et mise au point du procédé de gravure notamment) pour la fabrication de nouvelles puces, nous n'avons pu développer ultérieurement l'étude de la génération de gouttes dans ces microsystemes. Nous avons néanmoins obtenu des clés pour le design d'une puce plus adaptée à l'accomplissement de nos objectifs.

III.3 Génération de gouttes dans les réacteurs à capillaires

Les premiers essais menés sur les générateurs conçus à partir de capillaire ont porté sur des capillaires de section carrée afin de se rapprocher des manipulations conduites sur les puces en silicium-verre. L'impact de la géométrie de la section et de la disposition des capillaires est par la suite abordé. Comme pour les réacteurs en silicium-verre, il faut chasser l'air piégé dans les générateurs à capillaires lors de la fabrication : ceci est d'autant plus important que des volumes morts pouvant abriter les bulles d'air sont présents.

III.3.1 Premiers essais eau/huile

Les corps utilisés pour étudier la formation d'émulsion sont toujours l'eau désionisée et l'huile de silicone à 20 cp. La figure III.18 représente les premières gouttes obtenues dans le réacteur fabriqué à partir de la plaque de PVC gravée en V. Les images sont recueillies à l'extérieur du système par lumière transmise avec le système optique composé du microscope Nikon SMZ-10 et d'une camera rapide CCD.



Figure III.18 : Visualisation des gouttes obtenues dans un réacteur à capillaire de section carrée (100 μm) pour des débits d'eau croissant et à débit d'huile fixé (200 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)

On peut observer la diminution de la taille de la goutte avec l'augmentation du débit d'eau ainsi que l'écart grandissant entre les gouttes : les proportions volume d'eau sur volume d'huile semblent respectées. La possibilité d'utiliser la lumière transmise améliore également nettement la visualisation des écoulements par rapport aux puces en silicium-verre ; en revanche, plus les débits de phase porteuse sont importants plus les interfaces deviennent floues et sont donc plus dures à mesurer.

Nous avons par la suite établi les premières cartographies sur des réacteurs en plexiglas (figure III.19). Les images sont acquises toujours par lumière transmise mais avec le système optique composé du microscope Olympus (BXFM) et d'une caméra PIV. Deux débits d'huile sont illustrés : 100 et 200 $\mu\text{L}/\text{h}$.

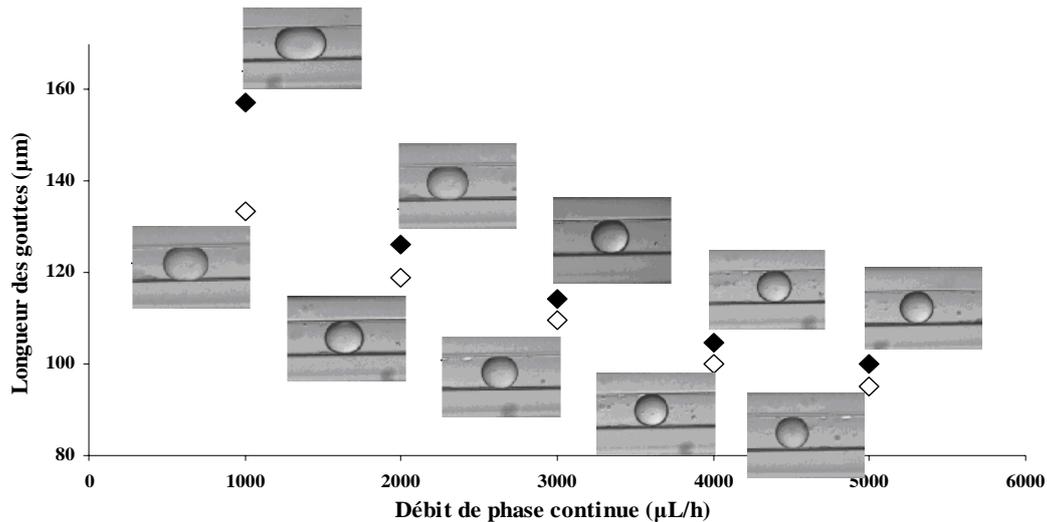


Figure III.19 : Cartographie d'écoulement pour un système eau-huile et visualisation des gouttes pour deux débits de phase dispersée fixés: \blacklozenge 200 $\mu\text{L/h}$, \diamond 100 $\mu\text{L/h}$

On constate que les gouttes formées atteignent le diamètre du capillaire pour des débits élevés d'eau. L'influence de la phase dispersée semble s'atténuer à mesure que le débit de phase continue augmente. Les images sont plus nettes qu'avec le système optique précédent, la caméra PIV agit comme un appareil photo qui déclenche très rapidement mais elle ne permet pas de prendre des séquences en continu.

Afin d'obtenir des gouttes sphériques quels que soient les débits de phase continue et dispersée utilisés, il est possible comme pour les puces en silicium-verre de créer un élargissement. Dans ce cas un capillaire de section circulaire de 180 microns de diamètre interne est abouté au capillaire de section carrée de 100 microns comme décrit sur la figure II.29 du chapitre II. Les images des gouttes recueillies à l'intérieur du microsystème sont peu nettes (figure III.20a) par rapport à celles prises directement en sortie (figure III.20b).

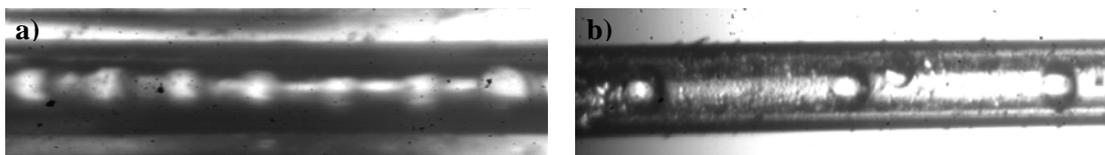


Figure III.20 : Obtention de gouttelettes rondes par ajout d'un capillaire de section ronde de 180 microns de diamètre : (a) rapport $Q_c/Q_d = 2$, (b) rapport $Q_c/Q_d = 5$

III.3.2 Reproductibilité de la fabrication

Nous avons ensuite cherché à comparer deux microréacteurs pour tester la reproductibilité de la fabrication des systèmes. Les mêmes paramètres opératoires (débit d'huile fixé à 200 $\mu\text{L/h}$) et débit d'eau variant de 500 à 4000 $\mu\text{L/h}$ ainsi que le même système optique (Microscope Nikon + Caméra CCD) sont utilisés.

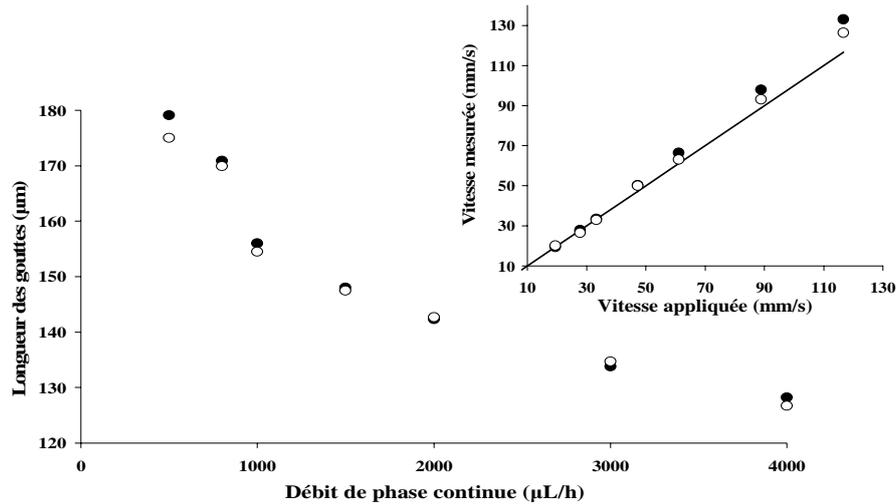


Figure III.21 : Comparaison de deux microréacteurs à capillaires en jonction T en terme de longueur de gouttes (grand graphique) et de vitesse de gouttes (petit graphique) pour un débit de phase dispersée fixé à 200 µL/h

Les tailles de gouttes mesurées sur chaque appareil sont très proches et suivent la même décroissance avec le débit d'eau. La caméra CCD permet en outre de comparer les vitesses des gouttes en suivant la goutte dans la lucarne d'observation : les vitesses mesurées sont très proches de la vitesse appliquée à travers les débits imposés par les pousse-seringues aux faibles débits d'eau et s'éloignent légèrement avec l'augmentation du débit d'eau. Bien que taille et vitesse des gouttes soient similaires, il serait hasardeux de statuer si rapidement sur la reproductibilité de ces systèmes microfluidiques ; en effet, si l'on compare avec les données de la figure III.21, on peut noter une différence sur la taille des gouttes aux débits d'eau élevés. Une partie de cette différence peut sans doute s'expliquer par la netteté des images acquises avec la caméra CCD aux débits d'eau élevés.

III.3.3 Changement de phase dispersée

Après les premiers essais de formation de gouttes avec l'huile de silicone, d'autres phases dispersées sont testées :

- 1-Octanol ($\rho = 0,82 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$, $\mu = 9 \text{ cp}$, $\sigma = 8,5 \text{ mN.m}^{-1}$)
- Acétate d'éthyle ($\rho = 0,9 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$, $\mu = 0,43 \text{ cp}$, $\sigma = 6,8 \text{ mN.m}^{-1}$)

Les gouttes générées avec ces corps sont comparées aux gouttes obtenues avec l'huile de silicone pour les mêmes débits de phase continue et dispersées (figure III.22).

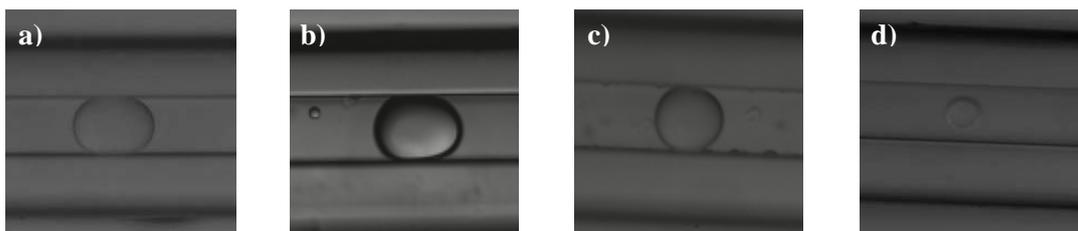


Figure III.22 : Forme des gouttes pour chaque système liquide-liquide : (a) huile de silicone/eau, (b) octanol/eau, (c) acétate d'éthyle/eau saturée en acétate, (d) acétate d'éthyle/eau

Pour l'acétate d'éthyle, il était au préalable nécessaire de saturer la solution aqueuse car ce solvant est partiellement soluble dans l'eau. La taille de la goutte résultante est sinon bien plus petite (figure III.22d) qu'avec la solution d'eau saturée (figure III.22c). Pour l'acétate d'éthyle, les gouttes passent de 105 à 75 microns pour la solution d'eau saturée à 50 à 35 microns pour de l'eau désionisée uniquement. Si l'on compare avec les autres phases, la taille des gouttes générées diminue quand la viscosité de la phase dispersée diminue comme le montre la figure III.23.

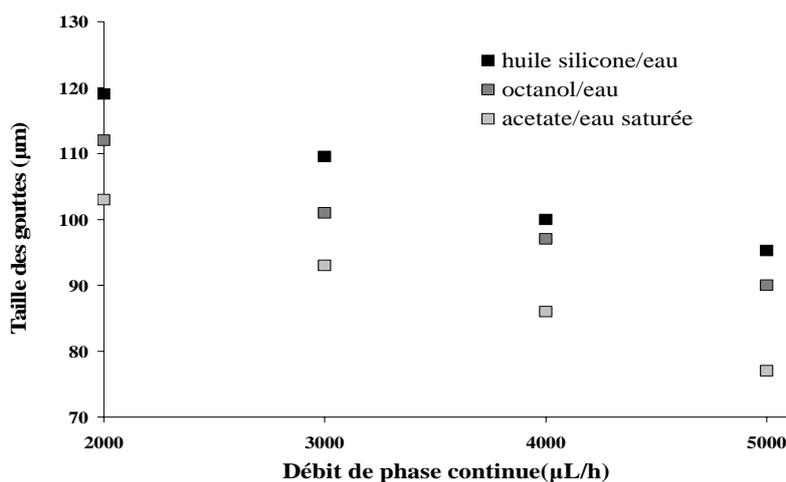


Figure III.23 : Influence de la nature de la phase dispersée sur la génération de gouttes dans une jonction en T à débit de phase dispersée fixé à 100 µL/h

III.3.4 Passage du capillaire carré au capillaire rond

Les capillaires de section carrée de 100 microns permettent d'établir un parallèle avec les microsystèmes en silicium-verre. En revanche, le coût est plus élevé que pour les capillaires de section circulaire. Nous avons donc testé le remplacement d'un capillaire de section carrée par un capillaire de section ronde au niveau du capillaire de sortie du réacteur sur une jonction en T.

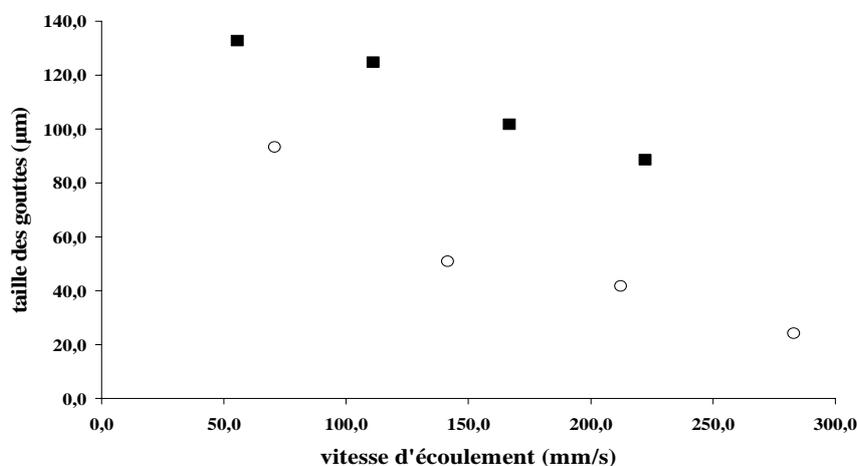


Figure III.24: Comparaison de la taille des gouttes obtenues en fonction du type de capillaire de sortie : ○ 100 microns section ronde, ■ 100 microns section carrée

Les résultats sont exposés sur la figure III.24. Les débits d'eau varient de 2 à 8 ml/h alors que le débit d'huile est fixé. Les tailles des gouttes sont tracées dans ce cas en fonction de la vitesse d'écoulement dans le capillaire de sortie puisque celle-ci va varier en fonction de la section du capillaire utilisée. On constate une nette différence entre les deux sections : les gouttes, qui ont plutôt la forme de « slugs » ou se rapprochent du diamètre du capillaire dans le cas de la section carrée, sont toutes de forme sphérique pour les capillaires de section circulaire.

Cette différence peut s'expliquer par la variation de vitesse à l'entrée du capillaire de sortie, on passe en effet d'une section de 0.01 mm² pour le capillaire carré à une section d'environ 7,8 x 10⁻³ mm² pour le capillaire circulaire ; la vitesse plus importante à l'entrée du capillaire de sortie peut induire un cisaillement plus marqué sur la phase dispersée et donner des gouttes de diamètre inférieur.

Bien que la différence de taille de gouttes soit nette entre les deux sections, une partie de cette différence peut résulter de la déformation optique qui résulte du passage de la lumière dans le capillaire de section circulaire (figure III.25).

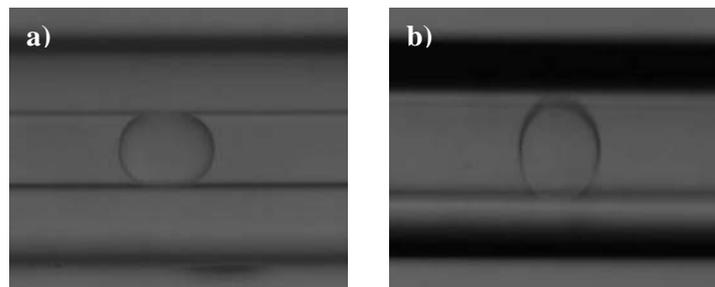


Figure III.25 : *Forme des gouttes pour un système huile de silicone/eau à mêmes débits de phase continue (2000 µl/h) et dispersée (200 µl/h) : (a) capillaire de section carrée, (b) capillaire de section ronde*

Les capillaires représentés ci-dessus ont même diamètre (100 microns) or, on constate à l'image que la largeur du capillaire de section carrée (figure III.25a) est plus petite que celle du capillaire circulaire (figure III.25b). Une déformation induite par la section ronde tend à étirer le diamètre du capillaire et donc celui des gouttes visualisées. Les mesures sur les capillaires de section circulaire sont donc plus difficiles et peuvent mener à de légers écarts par rapport à la taille réelle des gouttes.

III.3.5 Ecoulements dans des capillaires de 180 microns de diamètre

Nous avons poursuivi l'étude de la génération de gouttes dans des capillaires de 180 microns de diamètre interne. A partir de l'utilisation de ces capillaires, les plaques de plexiglas qui servent de support ont une épaisseur de 5 mm afin de pouvoir visualiser l'intérieur des microsystèmes à capillaires et notamment le phénomène de génération des gouttes.

Une première cartographie huile silicone/eau d'une jonction en T version A est présentée sur la figure III.26 :

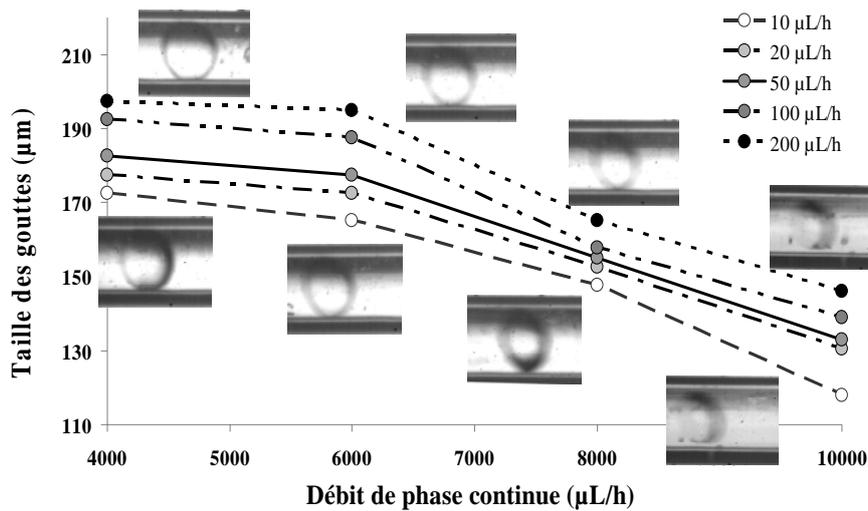


Figure III.26 : Cartographie d'écoulement dans un réacteur à capillaires de diamètre 180 microns en jonction T version A pour différents débits de la phase dispersée

Pour un débit de phase continue allant de 4 à 10 mL/h, nous avons fait varier le débit d'huile de 10 à 200 µL/h. A partir de 8 mL/h, les interfaces huile/silicone deviennent troubles et à 10 mL/h, la goutte apparaît floue, les limites de la caméra sont atteintes et la mesure précise devient difficile ; nous avons donc fixé 10 mL/h comme limite d'utilisation pour l'observation dans ces capillaires. La taille des gouttes décroît bien avec la diminution du débit de phase dispersée et l'augmentation du débit de phase continue en revanche, dans ce cas, la décroissance n'est pas exponentielle.

En utilisant la même façon de disposer les capillaires, nous pouvons comparer une jonction en croix et une jonction en T faites de capillaires (figure III.27).

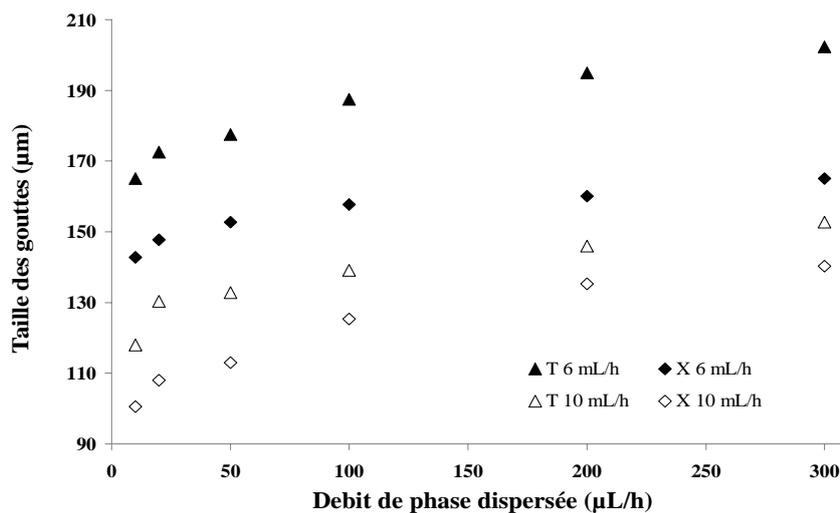


Figure III.27 : Comparaison d'une jonction T et une jonction en croix avec des capillaires de 180 microns pour différents débits de phase continue.

L'augmentation de la taille des gouttes en fonction du débit de phase dispersée suit une allure logarithmique. Comme pour les puces en silicium-verre, c'est la jonction en croix qui donne les

gouttes les plus petites à débits égaux. On constate que la différence entre les deux types de jonction est moindre pour un débit d'eau de 10 mL/h que pour un débit de 6 mL/h, le débit de phase continue semble donc atténuer la différence entre les jonctions.

III.3.6 Disposition des capillaires

Lors de la fabrication de ces microsystèmes, il existe deux façons de disposer les capillaires : la configuration A où le(s) capillaire(s) de phase continue vient en contact avec le capillaire de phase dispersée à l'entrée de la gravure du canal de phase dispersée et la configuration B où c'est le capillaire de phase dispersée qui vient en contact avec le(s) capillaire(s) de phase continue dans le canal principal (figure II.14 chapitre II). Jusqu'à présent tous les microsystèmes à capillaires étaient construits selon la disposition A, il est donc important de savoir si le placement des capillaires a une influence sur la génération des gouttes et ainsi fabriquer les microsystèmes avec la configuration la plus favorable à la génération de goutte de plus petit volume.

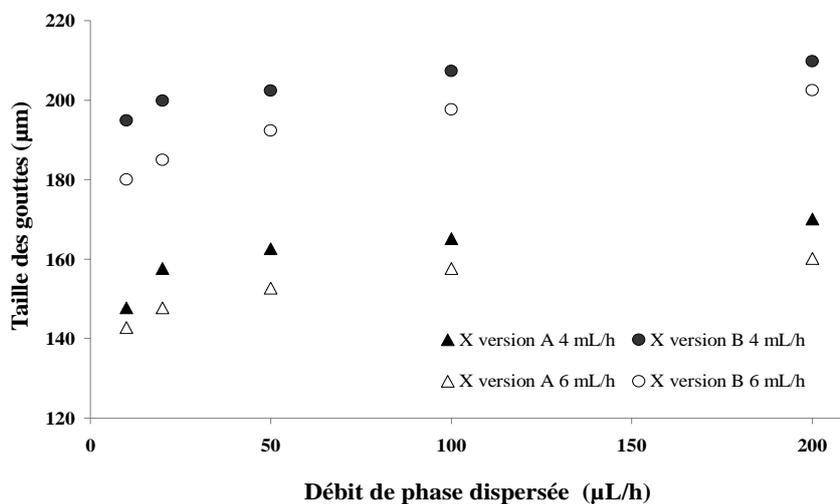


Figure III.28 : Influence du placement des capillaires sur la génération de gouttes dans une jonction en croix pour différents débits de phase continue

Les résultats montrent une assez grande différence entre la disposition A et B puisque les gouttes générées dans la disposition B sont plus longues d'environ 40 microns par rapport à la disposition A. La figure III.28 illustre cette différence pour une jonction en croix et deux débits de phase continue mais la disposition B produit également des gouttes plus grosses sur une jonction en T ou des débits d'eau plus élevés.

Une possible explication à cette différence se trouve dans le phénomène de génération de la goutte à l'intersection. Pour la configuration B, la génération de la goutte se passe en quatre étapes (figure III.29) :

- Figure III.29 a à b : après relâchement de la goutte, la phase dispersée ne se rétracte pas jusqu'à l'entrée du capillaire, elle entre ensuite progressivement dans l'espace libre au milieu de la zone de génération et croît dans toutes les directions.

- Figure III.29 b à c : une fois l'entrée du capillaire de sortie atteinte, la phase dispersée commence à être attirée par l'eau dans le canal
- Figure III.29 c à d : au fur et à mesure que la phase dispersée entre dans le canal de sortie, elle subit la contrainte de la phase continue et un étranglement se forme à l'entrée du canal ; le fil de phase dispersée se réduit jusqu'à la formation de la goutte

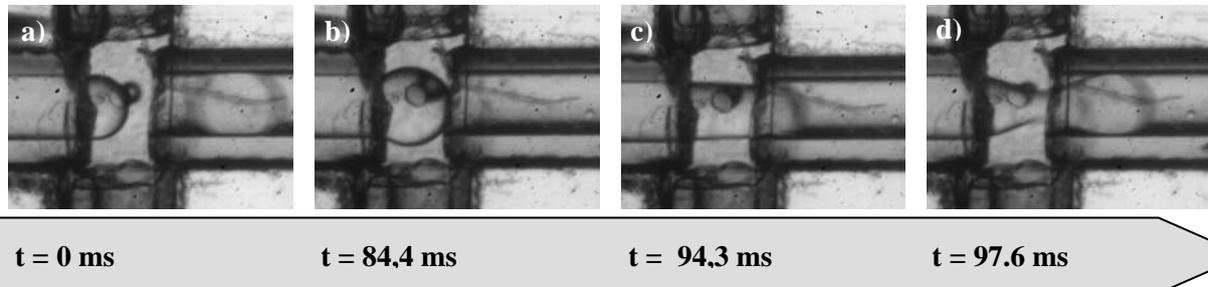


Figure III.29 : *Processus de génération d'une goutte huile dans eau pour une jonction en croix configuration B*

Dans le cas de la disposition A (figure III.30), la phase dispersée est coincée entre les capillaires de phase continue, elle ne peut se répandre au-delà de la largeur du capillaire et ne se rétracte pas dans son capillaire d'introduction. La formation de la goutte à proprement dite intervient également à l'intérieur du capillaire de sortie.

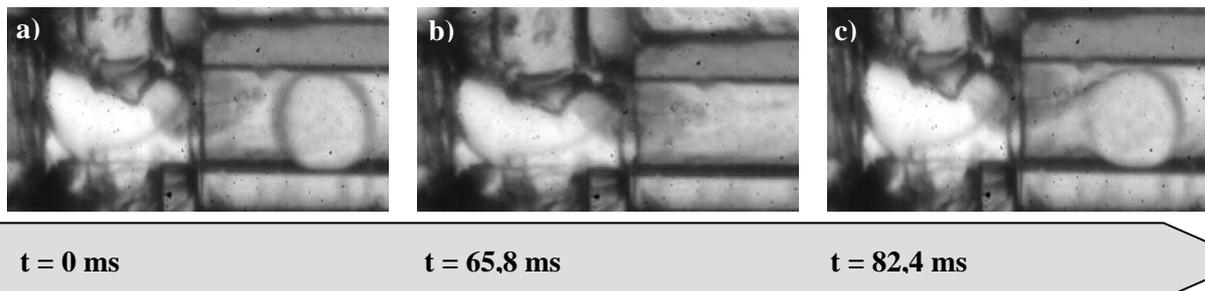


Figure III.30 : *Processus de génération d'une goutte huile dans eau pour une jonction en croix configuration A*

Pour une jonction T, on observe le même phénomène d'expansion de la phase dispersée dans le cas de la disposition B, l'huile peut atteindre la paroi en plexiglas et s'y accrocher provoquant la formation de gouttes plus grosses. Dans la configuration A, l'huile est confinée entre les parois du capillaire de phase continue et celui de sortie et conduit à des gouttes plus petites.

III.3.7 Génération de gouttes alternées

Nous avons vu ci-dessus que la configuration B conduisait à des gouttes plus larges, elle est donc peu intéressante pour la génération de gouttes simples. En revanche, la disposition des capillaires dans une jonction en croix permet d'utiliser une croix comme double jonction T en configuration A : les capillaires de phase continue sont utilisés en tant que capillaire pour chaque phase dispersée et le capillaire de phase dispersée comme capillaire d'injection de la phase continue. Pour différencier les deux phases dispersées, nous avons utilisé une solution avec du bleu de bromothymol pour colorer la

phase. La formation de gouttes alternées est décrite sur la figure III.31 pour trois périodes de génération :

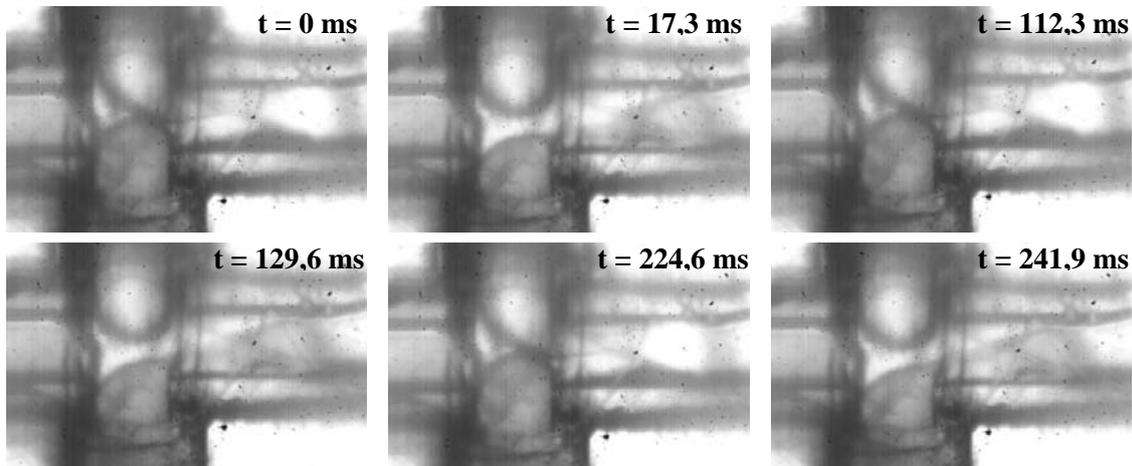


Figure III.31 : Génération de gouttes alternées dans une jonction en croix version B utilisée comme double générateur en T

Chaque phase dispersée est injectée au même débit de 100 $\mu\text{L/h}$ pour un débit d'eau de 6 mL/h . Le cycle de formation commence par une goutte blanche ($t = 0$), la goutte bleue est formée peu de temps après la goutte blanche ($t = 17,3$ ms). La période de génération de chaque goutte est constante puisqu'une goutte est formée toutes les 112,3 ms. On constate également que l'écart entre la formation d'une goutte de chaque phase est constant ($\Delta t = 17,3$ ms). Le phénomène de génération alternée de gouttes est périodique donc régulier. En changeant le rapport entre les débits de chaque phase dispersée, on peut faire varier le nombre de gouttes d'une phase et de l'autre comme l'avait décrit Hung *et al* (2006).

III.3.8 Capillaires de 50 microns de diamètre

Après avoir étudié les écoulements dans des capillaires de dimension interne supérieure à 100 microns, nous nous intéressons à des capillaires de dimension inférieure. Pour cela, nous disposons de capillaires de 50 microns de diamètre interne, des microsystemes dans les quatre configurations (T, croix, A et B) ont donc été construits.

Pour rester dans les mêmes gammes de vitesse que dans les capillaires de 180 microns, les débits de phase continue sont divisés par dix. On travaille ainsi entre 400 et 1000 $\mu\text{L/h}$ pour la phase continue et 2 et 50 $\mu\text{L/h}$ pour la phase dispersée.

Différents phénomènes sont observés en fonction de la géométrie de la zone de génération (figure III.32) : dans toute la gamme de débits et quelque soit la configuration des capillaires (A ou B), les jonctions en T donnent naissance à une série de gouttelettes de taille décroissante (figure III.32a). Avec les mêmes paramètres opératoires ce sont des gouttes très larges qui sont générées pour des jonctions en croix de configuration A ou B (figure III.32 b)

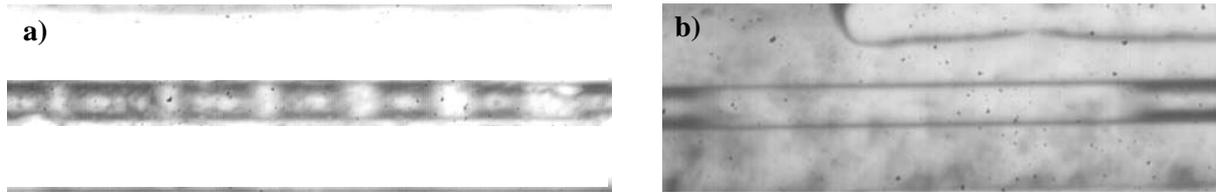


Figure III.32 : *Forme de gouttes observées dans un réacteur à capillaires de 50 microns de diamètre interne : (a) dans une jonction en T, (b) dans une jonction en croix*

Pour les deux géométries, la phase dispersée forme une grosse goutte au niveau de la zone de génération juste avant d'entrer dans le canal. Cette goutte gonfle jusqu'à ce qu'une partie soit entraînée par l'eau et expulsée dans le capillaire de sortie. En observant les images de la figure III.32, on constate que le volume de phase dispersée entraînée dans le capillaire de sortie est équivalent pour une jonction en T ou en croix mais la jonction en T morcèle ce volume en petites gouttes polydisperses alors que le bloc entier circule dans le capillaire de sortie pour une jonction en croix. Pour les jonctions en T, il est possible d'accéder à un régime de jet en augmentant ultérieurement le débit de phase continue. La génération intervient dans ce cas dans le capillaire de sortie (figure III.33). Cependant, ce type de génération n'est pas stable dans le temps et est sujet à des irrégularités en termes de taille de gouttes générées.

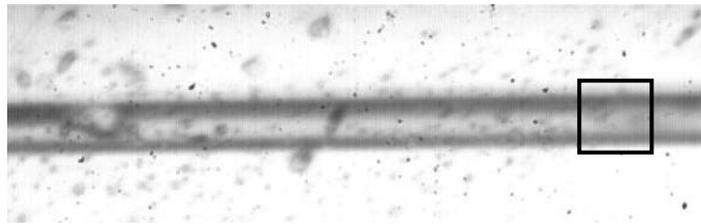


Figure III.33 : *Régime de jet parfois accessible en augmentant la phase continue dans les capillaires de 50 microns*

Les résultats observés ci-dessus témoignent de la difficulté d'utiliser des appareils dont les dimensions sont inférieures à 100 microns. Les écoulements obtenus ne sont pas toujours stables et de formes irrégulières. Les perturbations constatées sont causées par les volumes morts au niveau de la zone de génération. Ces derniers vont avoir un impact bien plus important que pour des capillaires de 180 microns. En effet, le rapport entre le diamètre du capillaire (50 microns) et celui du canal gravé (environ 400 microns) est d'environ 1/8 alors qu'il n'est que très légèrement supérieur à 1/2 pour les capillaires de 180 microns. Par conséquent, les fluides arrivant au niveau de cette zone (notamment la phase continue) subissent donc un net ralentissement et la génération des gouttes en est perturbée.

Les microsytèmes à capillaires mis au point au LGC se présentent comme un bon outil de remplacement pour les plaques de silicium puisque les gouttes formées à l'intérieur et les phénomènes de génération y sont similaires. Même si le degré de précision n'est pas aussi important que les puces en silicium-verre, les écoulements observés dans les générateurs à capillaires sont très proches d'un appareil à l'autre. Le passage de canaux de section carrée à des canaux de section circulaire contribue à la formation de gouttes sphériques mais rend la mesure des gouttes générées plus difficiles. Il nous permet en revanche d'entrevoir les étapes suivantes comme la formation de billes. Les limites de ce procédé de fabrication et de cette méthode de générer des gouttes apparaissent lorsque l'on cherche à descendre à un diamètre de canalisation inférieur à 100 microns.

III.4 Modélisation de la taille des gouttes

Pour faire le lien entre les deux microsytèmes dont nous disposons pour la génération de gouttes d'huile dans, nous recherchons un modèle de taille de gouttes à partir des différents paramètres opératoires analysés et qui reflète les observations constatées pendant l'expérimentation. Le point de départ de la construction du modèle est la comparaison directe entre les réacteurs de 100 microns de section carrée en silicium-verre et à capillaires.

III.4.1 Comparaison des réacteurs de 100 microns

En effet, seules les jonctions en T de configuration A de 100 microns offrent un point de comparaison direct entre les deux microsytèmes parmi les circuits à disposition sur les plaques en silicium-verre et les réacteurs à capillaires fabriqués.

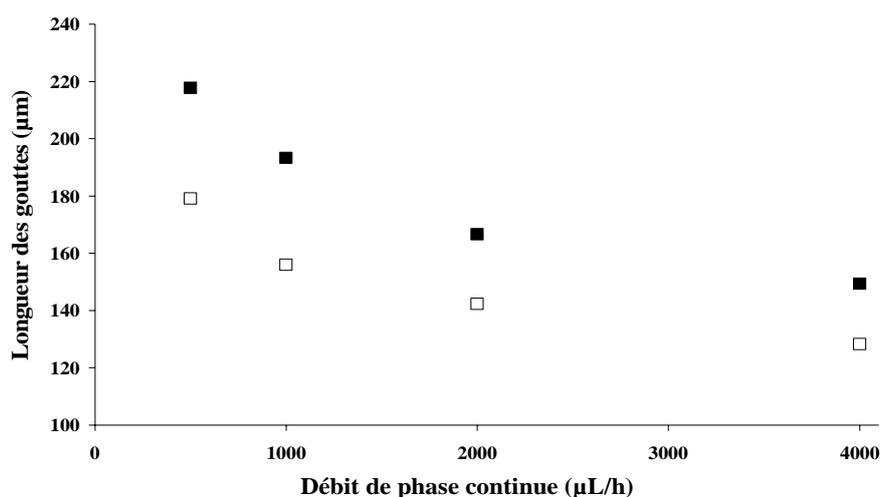


Figure III.34 : Comparaison des gouttes générées dans une puce silicium-verre du LAAS (■) et d'un générateur à capillaires (□) pour les mêmes débits, diamètre et section.

Les deux séries de points apparaissant sur la figure III.34 sont obtenues avec le même débit d'huile (200 $\mu\text{L/h}$). L'allure de chaque courbe est similaire. La différence entre les deux séries est d'environ 30 microns en faveur des microsystèmes à capillaires même si elle semble s'atténuer légèrement avec l'augmentation du débit de phase continue. Or, mis à part la présence de volumes morts et le matériau (Si et SiO_2), les autres paramètres sont identiques. L'espace compris entre le centre du canal gravé et les parois supérieures et inférieures de la plaque en plexiglas pourrait permettre à l'eau de créer un cisaillement autre que perpendiculaire sur l'huile de silicone. Cependant, il semble plus vraisemblable que les volumes morts ralentissent l'écoulement et aient donc un impact négatif sur la génération de gouttes. La différence entre les deux microsystèmes serait donc vraisemblablement due à la différence de matériau.

III.4.2 Mise en équation

D'après la bibliographie, les principaux paramètres influençant la génération de gouttes sont les débits, la viscosité et la tension de surface. Afin de faciliter la comparaison, la longueur des gouttes L est adimensionnalisée en divisant par le diamètre hydraulique du canal. Nous avons ensuite regroupé les principaux paramètres au sein de nombres adimensionnels tels que le nombre capillaire Ca et le nombre de Reynolds Re . Le modèle de gouttes adimensionnalisée est décrit dans l'équation III.1 ; l'indice c fait référence à la phase continue et l'indice d à la phase dispersée. A et les α_i sont des constantes du modèle.

$$\frac{L}{d_h} = A \times \left(\frac{d_d}{d_c} \right)^{\alpha_1} \times Ca_c^{\alpha_2} \times Ca_d^{\alpha_3} \times Re_c^{\alpha_4} \times Re_d^{\alpha_5} \quad (\text{III.1})$$

Le nombre capillaire pour la phase continue se situe entre 0.001 et 0.005. Pour ces valeurs, Garstecki *et al* (2006) prévoit un modèle uniquement dépendant du rapport des débits pour des gouttes d'eau dans l'huile et Tan *et al* (2008) ajoute une influence du nombre capillaire de phase continue pour des gouttes d'eau dans l'huile et huile dans l'eau. Nous avons ainsi fait apparaître les nombres Capillaire et de Reynolds de chaque phase dans le modèle. De plus, suite aux observations sur les expériences de génération de gouttes avec un canal de phase dispersée de dimension inférieure au canal principal, nous avons ajouté une dépendance sur le rapport des diamètres (d_1/d_2) de ces deux canaux. Les données concernant les jonctions T dans les puces en silicium-verre et pour les réacteurs à capillaires sont réunies et chaque paramètre de l'équation III.1 est calculé. Les constantes de l'équation sont initialisées à 1 et la détermination des valeurs des exposants est ensuite effectuée par le solveur Excel à travers l'identification avec les données expérimentales. Le critère d'arrêt du solveur est défini par la somme des écarts-type entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle. Le solveur agit ainsi librement sur toutes les constantes jusqu'à l'obtention de la valeur minimale pour le critère. Les résultats de l'identification sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Constantes du modèle pour une jonction en T dans les deux microsystèmes

Modèle	A	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	Critère d'arrêt
Capillaires	0,55	0,25	-0,11	-0,23	-0,07	0,29	0,03
Si-Verre	0,65	0,25	-0,11	-0,23	-0,07	0,29	0,06

Une première identification est effectuée sur l'ensemble des valeurs ; les différents exposants α_i obtenus sont ceux données par le tableau III.1. Le solveur est ensuite à nouveau utilisé sur chaque jeu de données (capillaire et silicium-verre) mais en fixant les constantes α_i pour déterminer le coefficient A spécifique à chaque microsystème.

La comparaison des valeurs calculées par le modèle de l'équation III.1 et les données expérimentales est représentée sur la figure III.35. La ligne continue symbolise la correspondance parfaite entre données expérimentales et calculées, les lignes en pointillé un écart de plus ou moins 10 % par rapport aux valeurs expérimentales.

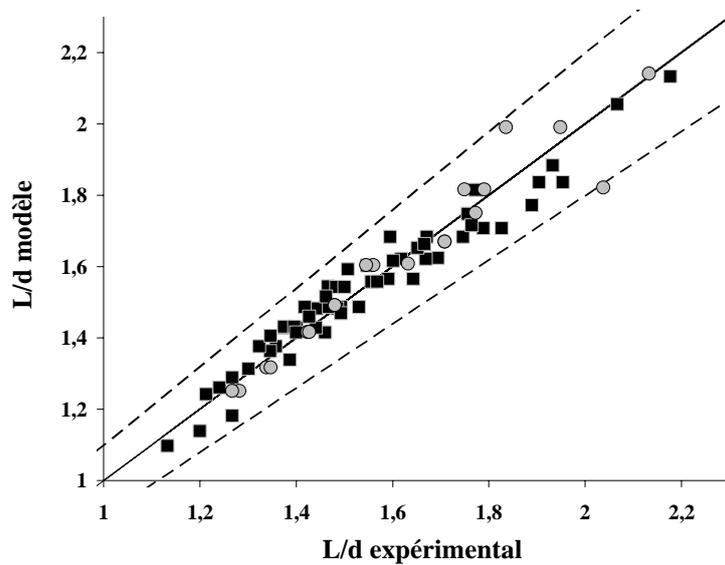


Figure III.35 Comparaison des données calculées par le modèle et des données obtenues expérimentalement pour le réacteur à capillaire (*) et la puce en silicium-verre (■) pour un facteur de forme entre 1 et 2,2

Les valeurs calculées par le modèle sur le réacteur à capillaires et la puce en silicium-verre ont un écart inférieur à 10 % par rapport aux valeurs expérimentales ; il est même inférieur à 5% pour la plupart des valeurs. Le critère d'arrêt de l'identification des coefficients est la somme des carrés du pourcentage d'erreur entre les valeurs calculées et les données expérimentales ; il est ici très faible devant 1 dans les deux cas sachant que les facteurs de forme L/d oscille entre 1,1 et 2,2. Le modèle employé est valable pour caractériser les jonctions en T de 100 microns des microsystèmes à capillaire et les jonctions T de 60 microns et 100 microns ainsi que la jonction T où le canal de phase dispersée et plus petit que le canal de phase continue des puces en silicium-verre.

On constate que la seule différence sur les coefficients du modèle porte sur la constante A. Les deux microsystèmes se comportent donc bien de la même façon vis-à-vis des paramètres listés dans l'équation tels que l'impact de chaque débit ou les propriétés physico-chimiques de chaque phase. Le

rapport entre les deux constantes A correspond également avec la différence notée sur la figure III.34 sur la formation de goutte à 200 $\mu\text{L}/\text{h}$. Le paramètre A tient compte des effets non quantifiés comme les effets de mouillage sur les parois. Le modèle montre donc bien la similitude de ces deux microsystèmes. Les microréacteurs à capillaires se présentent ainsi comme des précurseurs pour les puces en silicium-verre. On pourra ainsi continuer à analyser la génération de gouttes sur des microréacteurs à capillaires plus simples et rapides à construire pour déterminer les paramètres opératoires et les designs de réacteurs les plus intéressants. Grâce au modèle de gouttes reliant les deux microsystèmes, on pourra donc déterminer les paramètres optimaux pour l'utilisation des puces en silicium-verre et construire le design optimal pour remplir nos objectifs.

III.4.3 Extension à d'autres microsystèmes

Le modèle de taille de gouttes a été validé pour les jonctions en T de 100 microns mais ce ne sont pas les seuls microsystèmes dont nous disposons pour la génération des émulsions. Nous avons donc testé ce modèle sur les autres types de réacteurs décrits dans ce chapitre ainsi que d'anciennes données obtenues au LGC sur des réacteurs en PDMS et en silicium verre. Les différents systèmes étudiés sont :

- jonction T en silicium verre sur un système eau/huile de silicone
- jonction en croix en silicium verre sur un système eau/huile de silicone
- jonction T en silicium verre sur un système eau/toluène
- jonction T en capillaires de section carrée sur un système eau/huile de silicone
- jonction T en capillaires de section ronde sur un système eau/huile de silicone
- jonction en croix en capillaires de section ronde sur un système eau/huile de silicone
- jonction en croix en PDMS section carrée sur un système huile de silicone/eau
- jonction T en PDMS section rectangulaire sur un système huile de silicone/eau
- jonction T en PDMS sur un système huile de silicone/solutions visqueuses de glycérol

Toutes ces jonctions regroupent des données faisant varier différents paramètres (nature de l'émulsion, débits, propriétés physico-chimiques, matériaux). Grâce à ces différents systèmes, nous cherchons à obtenir un modèle qui réunisse les données de chaque jonction de génération au niveau des paramètres opératoires. Le modèle précédemment utilisé est donc directement appliqué sur chacune des séries de données en cherchant le meilleur coefficient A permettant de faire coïncider données expérimentales et valeurs du modèle. Les résultats donnés par l'identification du coefficient A sont donnés sur la figure III.36.

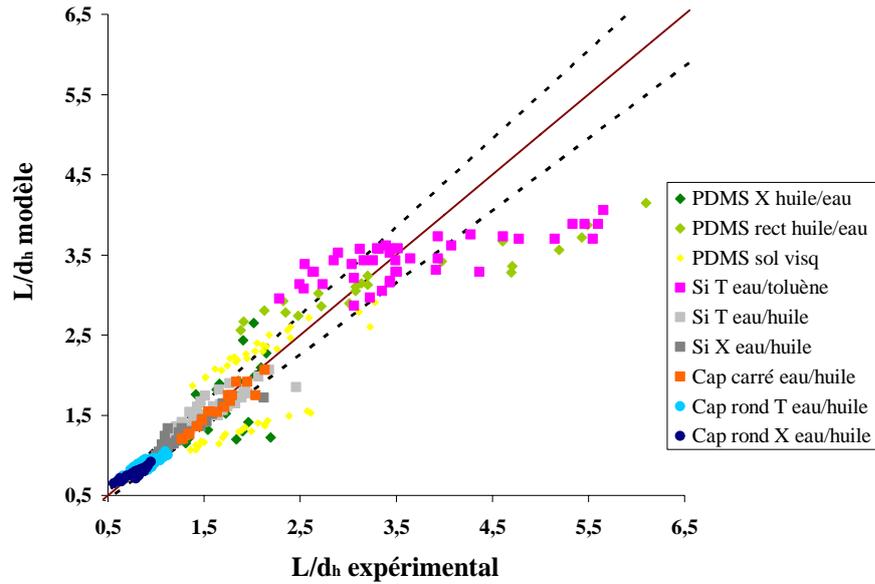


Figure III.36 Comparaison des données calculées par le modèle de l'équation III.1 et des données obtenues expérimentalement sur différents microsystèmes pour un facteur de forme entre 0,5 et 6,5

Le modèle reste efficace pour les autres microsystèmes à capillaires et les jonctions en croix sur les puces en silicium verre. En revanche, les valeurs calculées par le modèle sont très éloignées des valeurs expérimentales dans les cas des réacteurs en PDMS avec des solutions visqueuses notamment. Ces données regroupent deux séries de mesures pour lesquelles le pourcentage de glycérol et donc la viscosité de la solution dispersée est modifiée ce dont la modélisation ne tient pas compte. Les coefficients calculés pour les jonctions T de 100 microns de diamètre ne suffisent donc pas pour décrire les autres microsystèmes de la base de données ou bien le modèle défini par l'équation III.1 ne correspond pas parfaitement aux écoulements à gouttes générées. Un nouveau modèle prenant en compte les rapports des propriétés physico-chimiques des phases continues et dispersées est établi.

$$\frac{L}{d_h} = A \times \left(\frac{d_c}{d_d} \right)^{\beta_1} \times \left(\frac{\rho_c}{\rho_d} \right)^{\beta_2} \times \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{\beta_3} \times Ca_c^{\beta_4} \times Ca_d^{\beta_5} \times Re_c^{\beta_6} \times Re_d^{\beta_7} \quad (\text{III.2})$$

La méthode de détermination des constantes de l'équation III.2 est la même que précédemment. Les constantes de l'équation sont initialisées à partir de celles de l'équation III.1 pour jonctions en T des réacteurs en silicium-verre et les réacteurs à capillaires pour des écoulements eau/huile de silicone. Le modèle est d'abord appliqué à l'ensemble des points puis à chaque série de mesures indépendamment. Les coefficients portant sur les propriétés physico-chimiques des fluides sont notamment affinés à partir des données où ces propriétés varient. On retrouve ainsi un jeu d'exposants β_i équivalents pour tous les microsystèmes et le coefficient A seul varie en fonction des systèmes. Les résultats de l'identification apparaissent sur le graphique de la figure III.37

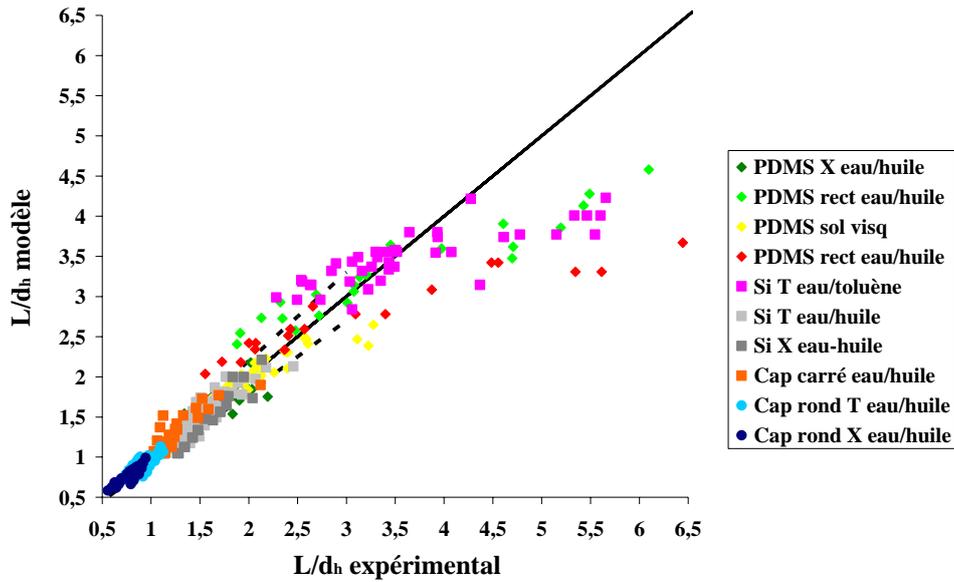


Figure III.37 Comparaison des données calculées par le modèle de l'équation III.2 et des données obtenues expérimentalement sur différents microsystèmes pour un facteur de forme entre 0,5 et 6,5

Une grande partie des données calculées par le modèle de l'équation III.2 reste dans une marge d'erreur inférieure à 10% par rapport aux valeurs expérimentales. Les microsystèmes en silicium-verre et à capillaires sont toujours bien représentés par le modèle, de plus les valeurs calculées pour les solutions visqueuses dans des réacteurs en PDMS correspondent mieux désormais aux valeurs expérimentales. Le modèle de l'équation III.2 permet donc de rassembler un plus grand nombre de données pour lesquels la génération de gouttes est similaire. En revanche, lorsque le facteur de forme L/d est supérieur à 3, une nette divergence commence à apparaître par rapport aux données du modèle. Les données calculées portant sur les émulsions toluène dans eau dans les réacteurs en silicium-verre et eau dans huile pour une jonction T de section rectangulaire en PDMS sont celles qui s'éloignent les plus des valeurs expérimentales. Elles sont largement sous-estimées pour un facteur de forme supérieur à 4 et sous estimées lorsque le facteur de forme est entre 2 et 3. Pour la plupart de ces données, les rapports de débits phase continue sur phase dispersée sont inférieurs à 5. Une dépendance plus importante du capillaire de phase continue Ca_c et du Reynolds de phase dispersée permet de se rapprocher de la tendance affichée par les valeurs expérimentales pour ces deux systèmes. Le modèle utilisé ne permet donc pas de décrire tout type de microsystème d'une part et certaines conditions opératoires d'autre part.

Les jeux de données ne correspondant pas au modèle de l'équation III.2 sont donc écartés et le modèle est ainsi affiné en ne tenant compte que des microsystèmes qui sont bien caractérisés par le modèle. Au cours de la recherche des exposants optimaux, certains paramètres n'influaient pas sur la valeur calculée du rapport L/d_h , l'équation III.2 a donc été réduite en enlevant ces paramètres. L'équation III.3 décrit la forme réduite du modèle.

$$\frac{L}{d_h} = A \times \left(\frac{d_c}{d_d} \right)^{\gamma_1} \times \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{\gamma_2} \times Ca_c^{\gamma_3} \times Re_d^{\gamma_4} \quad (III.3)$$

Le nombre de Reynolds de la phase continue et le nombre Capillaire de la phase continue devaient apporter une information redondante dans l'équation III.2. D'autre part, le rapport des densités de chaque phase n'avait pas d'impact conséquent sur les valeurs calculées. Les coefficients A sont ajustés par rapport à chaque système de génération. Les résultats de l'identification figurent dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Constantes du modèle de l'équation III.3 pour les différents microsystèmes

Microsystème	A	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	Critère
Cap rond X eau/huile	0,22	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,13
Cap rond T eau/huile	0,25	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,14
Si-Verre X eau/huile	0,31	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,05
Cap carré T eau/huile	0,34	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,04
Si-Verre T eau/huile	0,37	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,11
PDMS X huile/eau	0,79	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,18
PDMS T rect sol visq	0,94	0,35	-0,10	-0,20	0,05	0,36

Comme précédemment, le critère d'arrêt de l'identification des paramètres est le minimum de la somme des écarts-type aux valeurs expérimentales. Il est plus élevé que pour le modèle de l'équation III.1 pour les écoulements eau/huile dans les jonctions T des puces en silicium-verre et des réacteurs à capillaires. Néanmoins, il reste inférieur ou égal à 0,4 pour la plupart des systèmes de génération de la base de données. Les coefficients A, classés par ordre croissant dans le tableau III.2, traduisent les phénomènes constatés lors de la génération des gouttes (équation III.4)

$$A_{PDMS} > A_{Si-Verre} > A_{Cap\ carré} > A_{Cap\ rond} \quad (III.4)$$

Lors de la génération des gouttes, l'accroche de la phase dispersée sur la paroi est plus importante pour des microsystèmes en PDMS qu'en silicium-verre. La figure III.34 a montré que les systèmes à capillaire produisent des gouttes plus petites que les puces en silicium-verre. La section circulaire offre une accroche moindre par rapport à la section carrée (figure III.24). En outre, le coefficient A tient compte de l'avantage que procure la jonction en croix sur les jonctions en T dans la génération de gouttes de plus petit volume pour les systèmes à capillaires (figure III.27) et les puces en silicium-verre (figure III.13).

La comparaison des valeurs calculées par le modèle de l'équation III.3 et les données expérimentales est représentée sur la figure III.38. La ligne continue symbolise la correspondance parfaite entre données expérimentales et calculées, les lignes en pointillé présentent un écart de plus ou moins 10 % par rapport aux valeurs expérimentales.

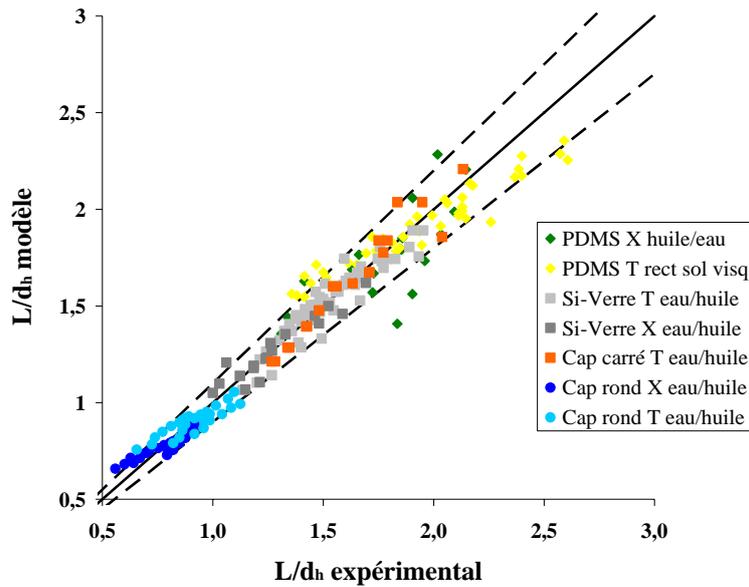


Figure III.38 Comparaison des données calculées par le modèle de l'équation III.3 et des données obtenues expérimentalement sur différents microsystemes pour un facteur de forme entre 0,5 et 3

En se concentrant sur cette zone comprise entre $L/d_h = 0,5$ et $L/d_h = 3,0$ (figure III.38), il est notable que la majeure partie des données calculées conserve un écart plus ou moins égal à 10 %. Les points ayant un écart supérieur à 10% correspondent aux faibles débits de phase continue. Les données portant sur les jonctions T dans les réacteurs à capillaires et les puces en silicium-verre s'éloignent un peu plus des valeurs expérimentales en utilisant le modèle de l'équation III.3 mais ce modèle permet de décrire un plus grand nombre de systèmes de génération de gouttes.

$$\frac{L}{d_h} = A \times \left(\frac{d_c}{d_d} \right)^{0,35} \times \left(\frac{\mu_c}{\mu_d} \right)^{-0,10} \times Ca_c^{-0,2} \times Re_d^{0,05} \quad (\text{III.5})$$

Les coefficients de l'équation (III.5) sont néanmoins plus conformes aux différentes observations lors de la caractérisation des microsystemes que ceux de l'équation III.1. Le coefficient A traduit les phénomènes de paroi et de géométrie à l'intersection. Le coefficient γ_1 montre l'impact positif de l'utilisation d'un canal de phase dispersée de dimension inférieure au canal principal (figure III.14). Le coefficient γ_2 traduit le fait qu'il est plus simple d'avoir un rapport $\mu_c/\mu_d > 1$ pour générer des gouttes de plus petites dimensions. Le coefficient γ_3 rend compte de l'impact du débit de phase continue et de la tension interfaciale et γ_4 de l'impact du débit de phase dispersée sur la génération de gouttes.

Le modèle de l'équation III.5 permet donc de réunir un grand nombre de données obtenues sur différents systèmes liquide-liquide et différents microréacteurs mais à domaine de validité limité à un facteur de forme L/d_h inférieur à 3. Les données qui divergent le plus par rapport aux données expérimentales sont celles ayant trait au faible débit de phase continue et surtout un faible rapport Q_c/Q_d qui entraîne la génération de « plugs » bien plus long que large. Le comportement à la

génération des gouttes semble donc être affecté par d'autres paramètres ou bien les paramètres utilisés ont une influence différente sur la génération à partir d'un facteur de forme important.

La mise en place d'un modèle pour les tailles de gouttes générées dans les réacteurs à capillaires et les puces en silicium-verre légitime la similitude entre ces deux microsystemes. Le design des circuits des puces en silicium-verre ne permettent pas en l'état de produire facilement des gouttes de formes sphériques et ultérieurement manipuler ces gouttes. Les délais de fabrication des puces et la nécessité de faire évoluer les designs des canaux incitent donc à utiliser les microréacteurs à capillaires pour poursuivre le projet. Ces microsystemes, pour lesquels l'obtention de goutte sphérique présente moins de difficultés, sont ainsi exploités pour les tests de génération avec une phase dispersée réactive et la formation de particules de polymère.

CHAPITRE IV : Obtention de particules sphériques dans les microcanaux

Après avoir étudié les différents microsystèmes en termes de génération de gouttes, nous nous intéressons au bloc réaction dans les microréacteurs dans ce chapitre. Dans notre cas, il s'agit d'une réaction de polymérisation qui permet le passage de la goutte à la particule solide. Dans ce but, un monomère test sera d'abord choisi pour avoir des conditions accessibles d'obtention de particules dans les microsystèmes coaxiaux utilisés au LIPHT. Puis, les écoulements eau-monomère sont étudiés dans les microréacteurs mis au point au LGC. L'aspect et les tailles des particules synthétisées sont ensuite analysés en fonction des différents paramètres. La production de particules de très petite dimension est finalement envisagée sur les microréacteurs à capillaires du LGC et les microsystèmes du LIPHT. Les sources de lumière ultraviolette utilisées dans ces expériences sont décrites en annexe.

IV.1 Choix d'un monomère test

Le choix du monomère peut porter sur plusieurs critères :

- sa nature chimique
- sa méthode de polymérisation
- ses propriétés physico-chimiques

Afin d'avoir un passage de la goutte à la bille en continu, la méthode de polymérisation la plus simple et la plus utilisée est la photopolymérisation par passage sous une source UV. Au LIPHT, des billes de dérivés acryliques ou styréniques ont été obtenues par cette méthode grâce au système expérimental décrit sur la figure IV.1.

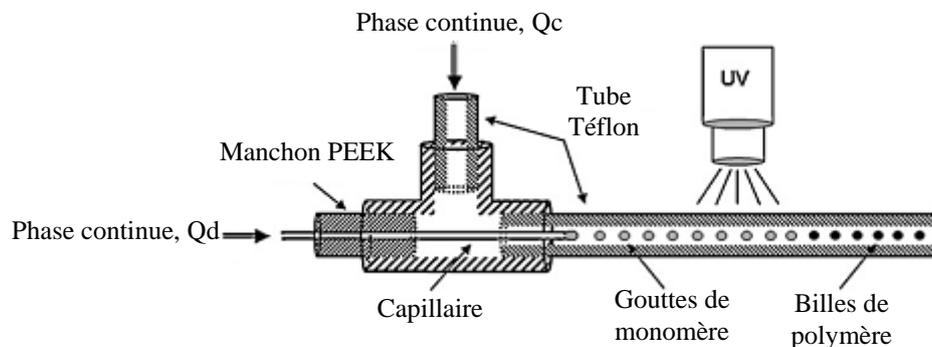


Figure IV.1 : Vue schématique du système expérimental utilisé au LIPHT pour la formation de billes de polymère (Bouquey *et al.*, 2008)

Les gouttes de monomères sont générées en co-courant comme décrit sur la figure I.12 du chapitre I. Le système microfluidique est composé d'un capillaire en silice fondue (252 μm DI, 360 μm DE) placé au milieu d'un tube externe (0,75 mm DI, 1,6 mm DE) en HPFA (un polymère de perfluoroalcoxy haute pureté) maintenu ensemble par une jonction en T Upchurch. Le tube en HPFA offre une meilleure transparence pour visualiser la génération par rapport aux tubes en PFA.

Dans les microsystèmes à capillaires, les gouttes circulent bien plus rapidement que dans le système en co-courant. En effet, la circulation des gouttes est effectuée soit dans un tube de 750 microns de

diamètre interne (co-courant) soit dans un capillaire de 100 ou 180 microns (microréacteurs à capillaires). Pour les mêmes débits de phase continue, on peut donc passer d'un temps d'exposition sous la lampe UV de quelques minutes à quelques secondes ou dizaines de secondes de l'un à l'autre des systèmes. Il est ainsi nécessaire d'utiliser un monomère qui soit très réactif afin d'obtenir des particules solides malgré le faible temps d'insolation dont on disposera dans les microréacteurs à capillaires.

IV.1.1 Test de différents monomères

Afin de trouver ce monomère réactif nous nous sommes appuyés sur la littérature et plus spécialement sur l'article de Seo *et al* (2005). Les auteurs y comparent plusieurs monomères dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1: *Propriétés physico-chimiques des monomères testés*

Monomère	Densité (g/cm⁻³)	Viscosité (cP)
EGDMA	1.05	3.5
TPGDA	1,03	14
PETA-3	1,13	586
PETA-4	1,18	1813
MMA	0,94	0,6

La réactivité du TPGDA, du PETA-3 et du PETA-4 est comparé au mélange composé de MMA et EGDMA (95-5 % massique) utilisé au LIPHT. Le photoinitiateur utilisé est l'HCPK à hauteur de 5 % massique comme indiqué dans la publication. La solution comprenant monomère et photoinitiateur préalablement agitée est déposée sur une lame de verre et placée sous la source UV. Les résultats observés sont décrits dans le tableau IV.2 :

Tableau IV.2: *Comparaison des monomères à l'exposition à l'UV*

Temps d'exposition	MMA+EGDMA	TPGDA	PETA-3	PETA-4
10 s	liquide	dur	dur et jauni	dur et jauni
20 s	collant	-	-	-
30 s	dur	-	-	-

Alors que la solution utilisée habituellement nécessite 30 secondes, moins de 10 secondes sont nécessaires pour polymériser les trois autres monomères. Pour le PETA-3 et le PETA-4 le polymère est dur mais a jauni et est légèrement cassant. D'autre part, le photoinitiateur n'est pas complètement solubilisé dans les solutions de PETA-3 et PETA-4. Il apparaît donc que le meilleur compromis en termes de réactivité et vis-à-vis des propriétés physico-chimiques pour l'émulsification du monomère reste le TPGDA.

IV.1.2 Emulsions dans la méthylcellulose

Sur le microsystème de la figure IV.1, les premiers essais sont menés sur une longueur de tube de 30 cm exposée à l'UV. La phase dispersée est donc une solution de TPGDA avec 5 % de HCPK et la phase continue une solution de méthylcellulose à 1000 cp ; cette dernière, grâce à sa viscosité importante, permet de garder les gouttelettes au centre du canal. Avec un débit de phase continue à 1,2 mL/h et un débit de phase dispersée de 120 μ L/h, le temps d'exposition est d'environ 6 minutes. Les résultats obtenus sont exposés sur la figure IV.2:

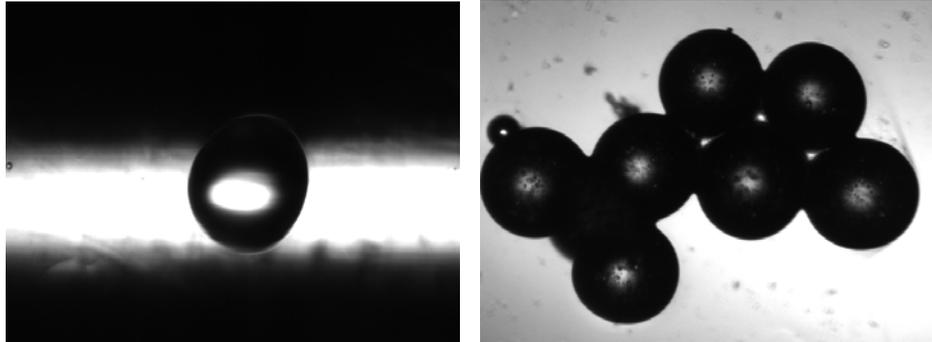


Figure IV.2 : Emulsion de TPGDA dans la méthylcellulose avant (gauche) et après polymérisation (droite)

Les premières billes recueillies conservent la forme des gouttes avant polymérisation.

IV.1.3 Perturbations rencontrées

Au bout de quelques minutes en revanche, la phase de méthylcellulose à la sortie du tube téflon devient blanchâtre et un bouchon se crée (figure IV.3). La solution de méthylcellulose comprend des petits particules solides qu'il est difficile d'enlever lors de la préparation de la solution. Il est donc possible que sous l'effet de l'exposition ces particules se soient dégradées dans le capillaire et aient créé un bouchon à l'intérieur du tube. En changeant de solution et en diminuant la longueur exposée, le phénomène de bouchage disparaît.

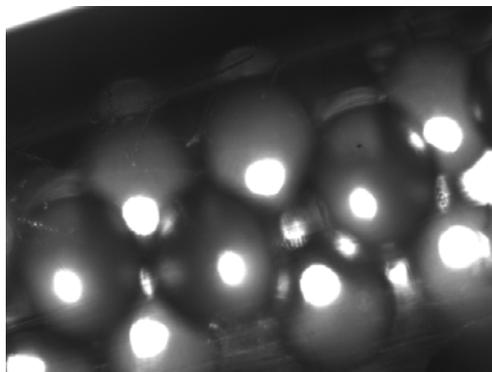


Figure IV.3 : Particules de poly(TPGDA) en quinconce et bloquées à l'intérieur du tube téflon

Lorsque les débits de phase dispersée sont trop faibles, la phase continue peut pénétrer dans le capillaire et perturber l'écoulement. Au microscope, la présence de particules à l'intérieur de la goutte

formant des zones de recirculation a parfois été observée. Ces particules sont peut-être celles de la méthylcellulose qui est entrée dans le capillaire.

Les billes obtenues ne sont pas toujours rondes, ceci peut paraître paradoxal puisqu'aucune contrainte ne vient a priori agir sur la goutte une fois celle-ci formée. Cette déformation peut découler de la concentration en HCPK : plus la quantité d'amorceur est importante, plus la réaction de polymérisation est rapide et exothermique. Seo *et al* (2005) ont constaté l'explosion des particules pour un pourcentage d'HCPK supérieur ou égale à 6 % ; dans notre cas, le pourcentage d'amorceur est de 5 % donc localement, des élévations pourraient déformer les particules de lors de la réticulation. On observe également la présence de bulles à l'intérieur de toutes les particules formées. Celles-ci se distinguent dans les zones plus translucides des billes, en zoomant cinq fois, l'intérieur de la bille apparaît trouble et quelques bulles plus importantes apparaissent (figure IV.4). Ces bulles sont difficilement explicables si ce n'est par la présence de gaz dissous dans le monomère avant l'injection dans le microsysteme.

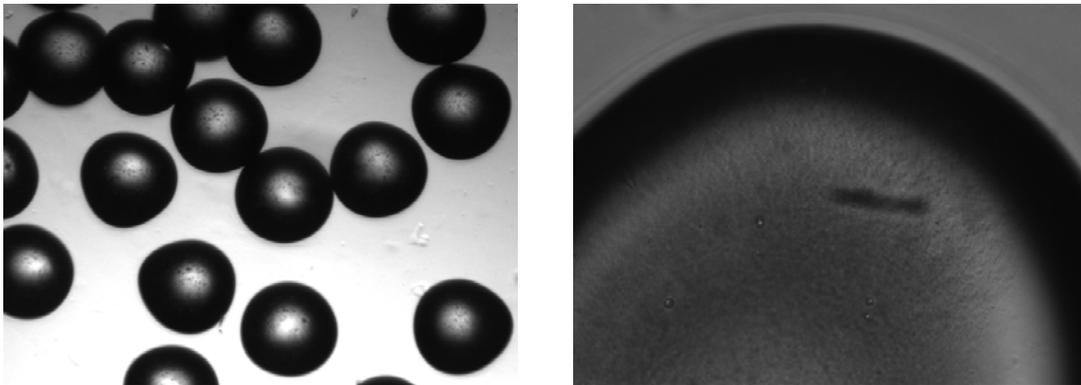


Figure IV.4 : Irrégularités sur les particules de poly(TPGDA) : à gauche, particules non parfaitement sphériques (zoom x 40) ; à droite, présence de bulles d'air dans la bille (zoom x 200)

IV.1.4 Emulsions dans le glycérol

En utilisant le même montage que précédemment, la solution de méthylcellulose est remplacée par une solution de glycérol de même viscosité. La solution de glycérol contient moins de particules que celle de méthylcellulose et devrait donc poser moins de problèmes. La longueur de tube est néanmoins réduite à 10 ou 15 cm. Avec un même débit de phase continue à 1,2 mL/h et de phase dispersée de 120 μ L/h, le temps d'exposition est d'environ 2 ou 3 minutes respectivement. Les particules obtenues sont exposées sur la figure IV.5.

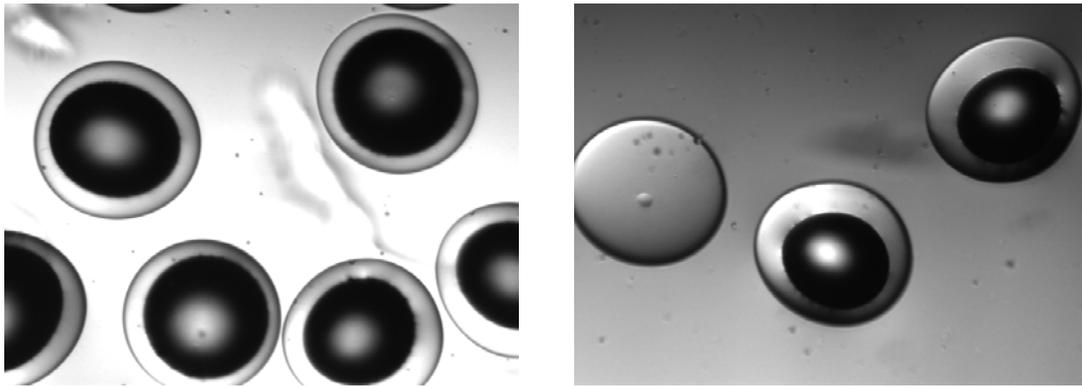


Figure IV.5 : Particules de poly(TPGDA) obtenues dans une solution de glycérol (zoom x 40) : à gauche, après 2 minutes d'exposition UV ; à droite, après 3 minutes d'exposition UV

Les gouttes de monomère ne semblent pas entièrement polymérisées après 2 minutes d'exposition et des bulles apparaissent toujours dans la partie solide mais en moindre quantité. Même après une minute d'exposition supplémentaire la couronne autour des billes reste présente voire il n'y a que la couronne sans bille à l'intérieur. Dès la formation, les gouttes de monomère dans le glycérol sont beaucoup moins nettes qu'avec la solution de méthylcellulose. On peut donc supposer que le glycérol et le TPGDA sont partiellement miscibles, la couronne autour de la bille est donc bien une partie non polymérisée mais elle apparaît à cause du transfert du glycérol dans la goutte de monomère empêchant ce dernier de polymériser sur la partie extérieure.

IV.1.5 Influence de la quantité de photoinitiateur

Le tableau IV.3 rassemble les résultats obtenus lors de la diminution de la quantité de photoinitiateur.

Tableau IV.3: Variation de la quantité de photoinitiateur

Pourcentage d'HCPK	Temps d'exposition	Observation
5 %	3 min 10 s	
4 %	3 min 10 s ou 1 min 20 s	
3 %	3 min 10 s ou 1 min 20 s	
2 %	1 min 20 s	

Le pourcentage d'amorceur utilisé est diminué progressivement afin de déterminer la quantité minimale nécessaire pour polymériser les gouttes de monomère. Le montage expérimental reste le même avec une longueur de tube exposée de 15 centimètres. La phase continue est une solution de méthylcellulose diluée à 700 cp afin d'éviter les problèmes connus précédemment.

Quelle que soit la quantité de photoinitiateur, on obtient des billes solides. En augmentant le débit de phase continue, on réduit le temps d'exposition mais cela n'a pas d'effet sur l'apparence de la bille si ce n'est sur sa taille. On constate que les billes deviennent de plus en plus translucides en diminuant la quantité de photoinitiateurs ; les billes sont donc moins réticulées voire pas complètement polymérisées. On retrouve également des bulles pour chaque pourcentage d'HCPK, même si le nombre semble diminuer avec la quantité d'initiateur. En diminuant la quantité d'amorceur, les billes apparaissent comme plus sphériques ce qui validerait l'hypothèse formulée sur la déformation des particules avec un pourcentage d'HCPK de 5 %.

En conclusion, nous recherchons un système de réactifs possédant des conditions d'obtention des particules accessibles quel que soit le microsystème dans lequel il est injecté. Le couple tripropylène glycol diacrylate-hydroxyl cyclohexyl phenylcétone représente donc une bonne alternative en termes de réactivité et de propriétés physico-chimiques pour l'émulsification. Dans le système microfluidique en co-courant, il permet avec de faibles quantités d'initiateur d'obtenir des billes monodisperses bien que pas toujours sphériques et comprenant des bulles à l'intérieur. Pour les tests sur le monomère, la phase continue utilisée est une solution visqueuse (700 ou 1000 centipoises) de méthylcellulose. Or, on souhaiterait pouvoir créer des émulsions sans viscosifier la phase continue donc les émulsions TPGDA dans eau seront testées sur les systèmes à capillaires.

IV.2 Polymérisation dans les capillaires

Après avoir validé le monomère sur les systèmes microfluidiques du LIPHT, la génération de gouttes de TPGDA dans l'eau est testée sur les systèmes microfluidiques à capillaires mis au point au LGC. La plupart des essais sont menés sur des réacteurs à capillaires de 180 microns de diamètre interne. Le but est d'obtenir dans un premier temps des particules de polymères sphériques dans un écoulement régulier avant de penser à réduire progressivement la taille des particules. A cette dimension, la perte de charge est très importante pour une solution très visqueuse de méthylcellulose il est ainsi difficile de faire circuler ces solutions à des débits élevés. D'autre part, le but de ces travaux est de générer des billes de polymère avec une simple phase aqueuse.

IV.2.1 Passage d'une connexion

Afin d'avoir suffisamment de longueur de capillaire pour le placer sur la source UV, une connexion entre deux capillaires décrite dans le chapitre II figure II.31 assure la jonction (figure IV.6).



Figure IV.6 : Passage d'une goutte de TPGDA dans une connexion entre deux capillaires de 180 microns de diamètre interne

A l'approche de l'endroit où se joignent les deux capillaires de 180 microns la goutte n'est ni ralenti ni en contact avec la paroi du deuxième capillaire. Le passage des billes par cette connexion est parfaitement équivalent au passage des gouttes en revanche il est absolument nécessaire que les capillaires soient coupés de façon nette car les billes peuvent se coincer dans le moindre espace disponible. Grâce à cette connexion, il est ainsi possible d'étendre ultérieurement la longueur de capillaire, de connecter après polymérisation les billes à un autre microsystème ou tout simplement de remplacer un capillaire bouché par la polymérisation.

IV.2.2 Emulsions du TPGDA dans l'eau

Avant de procéder aux premiers essais de polymérisation, la génération de gouttes de TPGDA dans l'eau est testée aux mêmes débits utilisés pour la caractérisation des microréacteurs à capillaires avec l'huile de silicone. Au vu de l'influence du placement des capillaires, seules les configurations A (T ou croix) sont utilisées. Les données recueillies pour une jonction T sont illustrées sur la figure IV.7.

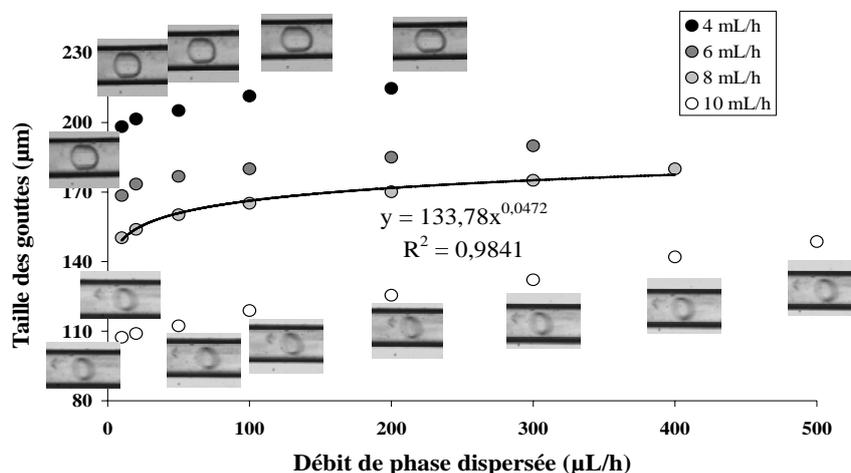


Figure IV.7 : Cartographie d'écoulement du système eau-TPGDA dans un réacteur à capillaires de diamètre 180 microns en jonction T pour différents débits de phase continue

Comme pour l'huile de silicone, la taille des gouttes diminue nettement avec l'augmentation progressive du débit de phase continue de 4 à 10 mL/h. La forme des gouttes passe ainsi d'un « plug » avec un facteur de forme relativement faible (L/d inférieur à 1,2) pour un débit d'eau de 4 mL/h à une goutte sphérique de dimension très inférieure au diamètre interne du canal pour un débit d'eau de 10

mL/h. L'effet du débit de monomère est moins important que celui du débit d'eau : la taille des gouttes de TPGDA croît un peu plus pour les faibles débits puis augmente quasi linéairement et plus légèrement aux débits plus élevés. En modélisant la courbe par une fonction puissance, on retrouve une puissance proche de 0,05 exposant portant sur le Reynolds de la phase dispersée dans l'équation III.5. Le modèle défini dans le chapitre III tient donc également compte des écoulements eau-TPGDA.

Malgré la possibilité d'utiliser une quantité moindre de photoinitiateur, la quantité d'HCPK dans le monomère est fixée à 5 % massique afin que cela ne devienne pas un facteur limitant pour la polymérisation.

Les capillaires doivent être dénudés pour que la lumière ultraviolette puisse atteindre l'écoulement à gouttes, la couche protectrice de polyimide absorbant les rayons UV. L'enlèvement de la couche de polyimide entraîne la fragilisation du capillaire. Dans un premier temps, uniquement des petites lucarnes de quelques centimètres sont créées tout au long des 25 cm de la source UV afin de ne pas trop fragiliser la structure. Cependant, le temps d'exposition n'était pas suffisant bien que la puissance de la lampe soit au maximum. Les particules recueillies sur lame de verre explosent dès le moindre contact (figure IV.8).

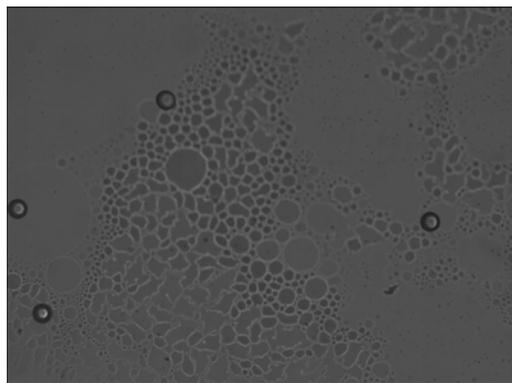


Figure IV.8 : *Particules éclatant progressivement après exposition à l'UV sur deux lucarnes*

Il est donc nécessaire de dénuder le capillaire sur toute la longueur de la source UV aux dépens de la robustesse du système. Les particules formées après passage aux ultraviolets sont suffisamment rigides pour ne pas s'écraser lorsqu'elles sont pressées sur les lames de verre. La figure IV.9 présente la différence de tailles entre les gouttes de TPGDA et les particules de poly(TPGDA) après passage sur la source UV.

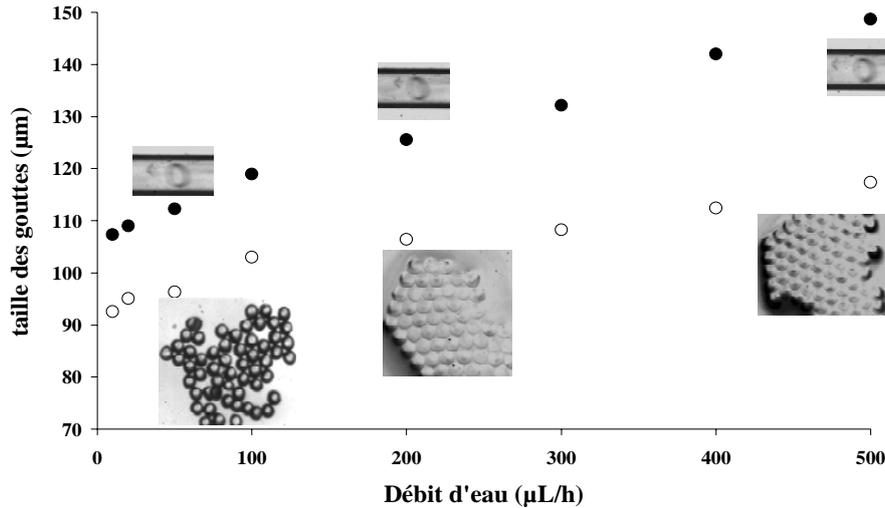


Figure IV.9: Gouttes (●) et particules (○) sur le système eau-TPGDA dans un réacteur à capillaires de diamètre 180 microns en jonction T pour un débit d'eau de 10mL/h

Les tailles des particules suivent le même profil que celles des gouttes avec l'augmentation du débit de TPGDA. La différence entre la taille des gouttes et des particules est d'environ 20 microns avec l'imprécision de mesure sur les gouttes. En se réticulant, la particule devient plus dense que la goutte et une contraction de volume intervient. La fréquence de génération oscille de quelques billes par seconde pour un débit de TPGDA de 10 $\mu\text{L/h}$ à plus de 100 billes par seconde pour un débit de 500 $\mu\text{L/h}$. Les particules ne sont pas parfaitement sphériques malgré le fait que leur dimension soit nettement plus faible que le diamètre du capillaire (figure IV.10). Elles sont néanmoins monodisperses comme en témoigne leur disposition géométrique pour le débit de monomère à 500 $\mu\text{L/h}$.

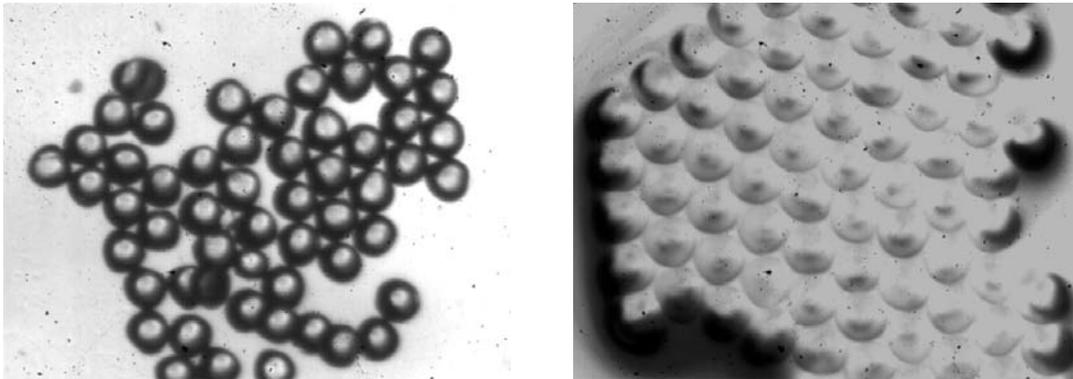


Figure IV.10 : Particules de poly(TPGDA) obtenues pour un débit de phase dispersée de 10 mL/h : à gauche, 50 $\mu\text{L/h}$, à droite 500 $\mu\text{L/h}$

Pour les mesures effectuées ci-dessus, la source UV est maintenue allumée uniquement quelques secondes ce qui au vu des fréquences de génération des gouttes est amplement suffisant pour recueillir des centaines de billes pour les mesures sur lame de verre. Cependant au cours des tests sur le nombre de lucarnes nécessaires pour polymériser les gouttes de TPGDA, des instabilités ont été détectées dans l'écoulement diphasique. Par moment, une goutte de dimension beaucoup plus importante par rapport à celles relevées sur la cartographie de la figure IV.7 est générée. Cette dernière lors du passage sur la source UV prend en masse dans le capillaire et crée un bouchon (figure IV.11).

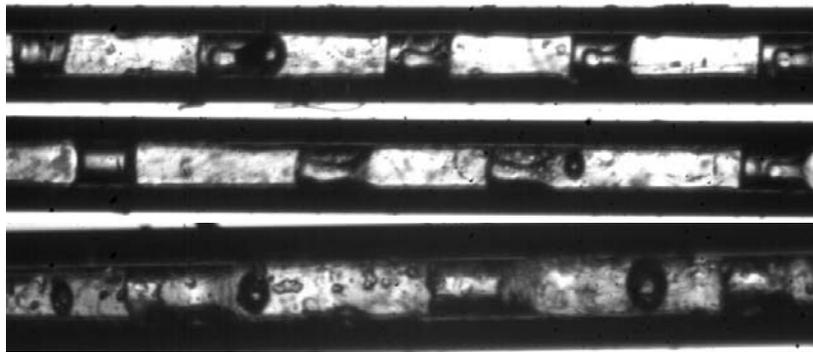


Figure IV.11 : *Capillaires bouchés à cause d'une irrégularité dans un écoulement eau-TPGDA*

Afin de vérifier si ce phénomène irrégulier était dû à des imperfections au niveau de la paroi des capillaires, le système eau-TPGDA est également testé sur le système expérimental de la figure IV.1 avec un capillaire de 180 microns de diamètre interne. Les débits sont ajustés par rapport aux réacteurs à capillaires. Les gouttes générées par ce système coaxial ne sont pas parfaitement monodisperses et la génération n'est pas régulière. Cette irrégularité a conduit dans ce cas également au bouchage complet du tube téflon accueillant l'émulsion (figure IV.12). Dans un système coaxial, les gouttes ne sont pas en contact avec les parois du tube externe à la génération. Les imperfections constatées dans l'écoulement ne sont donc pas dues à la paroi mais à l'instabilité du système eau-TPGDA.

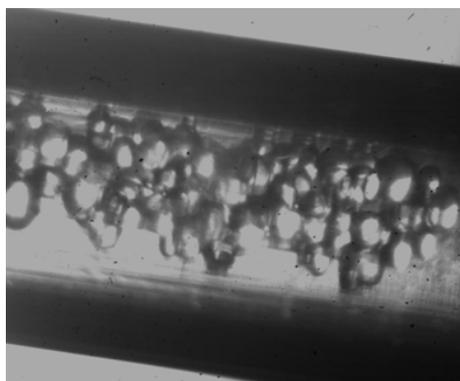


Figure IV.12 : *Tube téflon bouché lors de la polymérisation d'émulsion eau-TPGDA*

IV.2.3 Ajout d'un tensio-actif

Dans le but d'avoir un écoulement régulier et constant dans le temps, il était donc nécessaire d'ajouter un tensioactif. Au LGC, l'Hellmanex, un tensioactif nettoyant les surfaces vitreuses, est utilisé pour nettoyer les capillaires. Il est composé de divers tensioactifs ioniques et non ioniques. Il est donc testé pour la formation des écoulements diphasiques. Sans qu'il y ait une nette différence sur la génération de gouttes, la quantité de tensioactifs est fixée à 1 % massique dans la solution aqueuse. Avec cette solution d'Hellmanex, la production de billes est maintenue pendant plus d'une heure. Un exemple de cartographie sur une jonction en croix avec le système solution aqueuse d'Hellmanex-TPGDA est donné sur la figure IV.13.

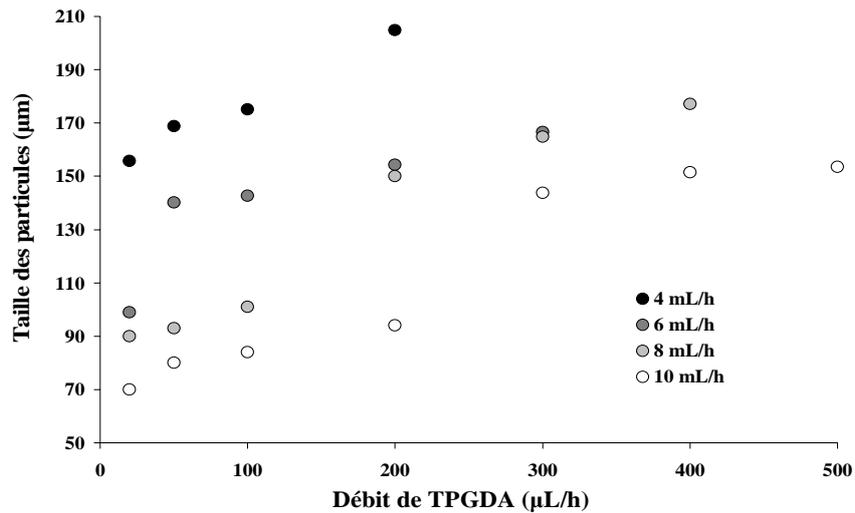


Figure IV.13 : Cartographie des billes de poly(TPGDA) générées dans un réacteur à capillaires de diamètre 180 microns par une jonction en croix

Pour une solution aqueuse entre 4 et 10 mL/h et une solution de TPGDA entre 20 et 500 µL/h, pratiquement l'ensemble des particules générées est de dimension inférieure au diamètre interne du canal ; les particules les plus petites font même moins de la moitié du canal. L'écart de taille entre 6 et 8 mL/h est peu important surtout pour les forts débits de TPGDA. Sur chaque série à débit de phase continue constante (sauf 4 mL/h), une rupture hydrodynamique est constatée sur les diamètres de particules obtenues : par exemple, entre 20 et 50 µL/h pour un débit de phase continue de 6 mL/h ou entre 100 et 200 µL/h pour un débit de 8 mL/h. La forme des particules générées dans ces gammes de débits est illustrée sur la figure IV.14.

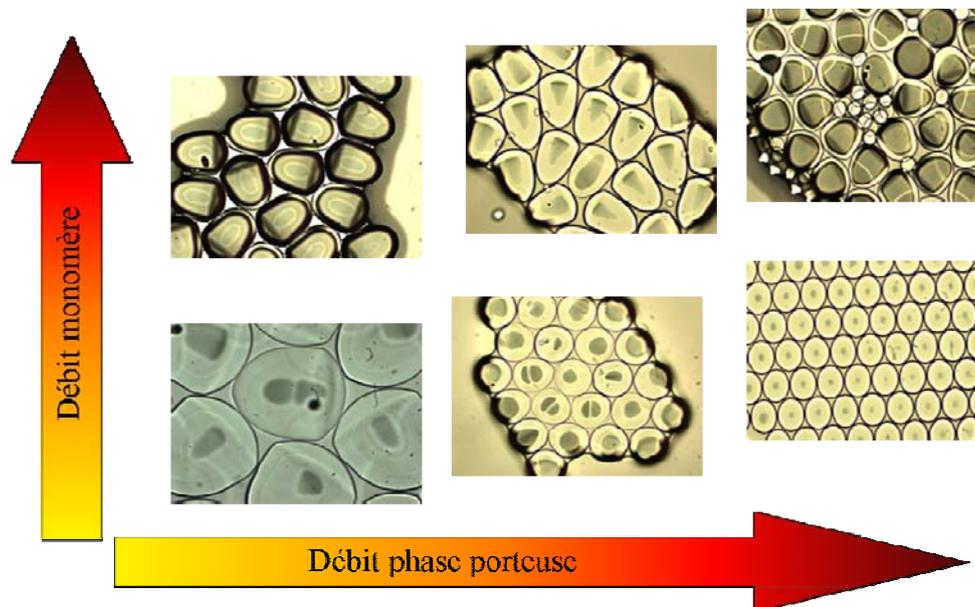


Figure IV.14 : Apparence des particules de poly(TPGDA) générées dans une jonction en croix de 180 µm en fonction des débits de chaque phase

Les particules formées sont bien rigides puisqu'elles ne cassent pas lorsqu'elles sont compressées entre deux lames de verre. Néanmoins, elles ne semblent pas complètement polymérisées au vu du jeu des couleurs qui apparaît à l'intérieur de chaque particule avec des parties plus ou moins translucides. Les particules produites dans ce microréacteur en croix ont deux formes principales :

- des billes parfaitement sphériques
- des « balles de fusil » plus ou moins allongées

Les billes sont obtenues pour les plus faibles débits de phase dispersée et à partir d'un débit suffisant de phase continue. En augmentant le débit de TPGDA, les billes laissent place aux particules allongées. Plus le débit de phase dispersée est important, plus les particules ont une forme allongée. Alors qu'elles n'apparaissent pas pour les faibles débits de phase continue, des particules satellites sont détectées lorsque ce dernier augmente. Elles sont d'autant plus nombreuses et plus volumineuses que le débit de phase dispersée augmente.

En regardant l'évolution des particules à débit de phase continue fixée, il est possible de voir le passage d'une forme à l'autre. Sur la figure IV.15, sont exposées l'évolution des particules en termes de longueur et largeur ainsi que les formes des particules pour un débit de phase continue fixé à 10 mL/h et un débit de phase dispersée croissant. Les particules ont d'abord une forme sphérique de 20 à 200 $\mu\text{L/h}$ puis adoptent une forme allongée à partir de 300 $\mu\text{L/h}$. Le phénomène de cassure entre les deux débits de 200 et 300 $\mu\text{L/h}$ est net puisque les particules changent non seulement de forme mais sont bien plus longues puisqu'un écart de près de 50 microns apparaît entre ces deux valeurs. Les particules ont cette forme de « balle de fusil » malgré que leur longueur soit inférieure au diamètre interne du canal (environ 160 microns pour le débit de phase dispersée le plus élevé alors que le diamètre du capillaire est de 180 microns).

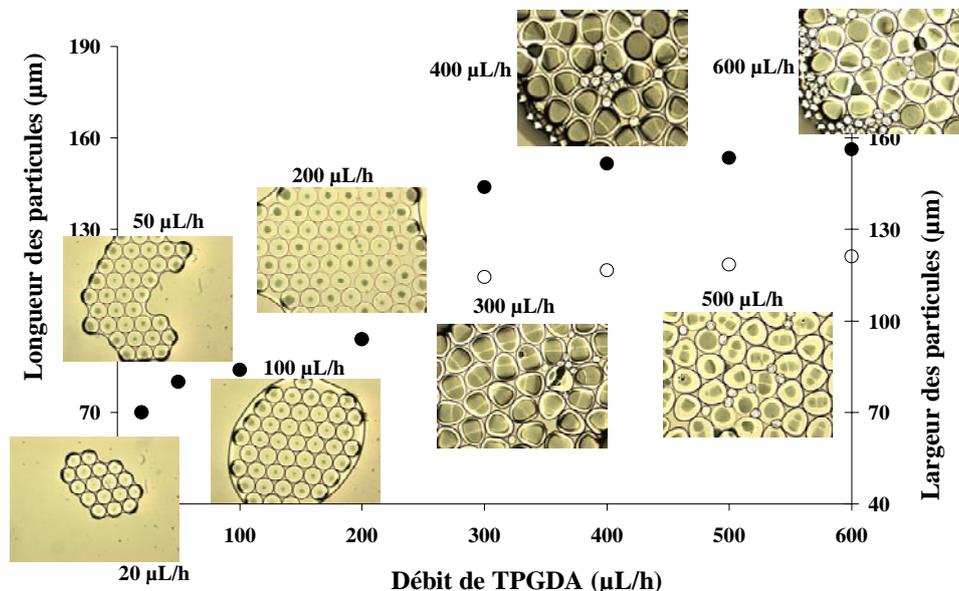


Figure IV.15 : Evolution de l'aspect et des dimensions des particules avec l'augmentation du débit de phase dispersée : (●) longueur des particules (○) largeur des particules

Cette différence de taille et de forme est d'autant plus étonnante que la largeur des particules en forme de « balle de fusil » est nettement inférieure à leur longueur (écart d'une trentaine de microns). Le

profil de la courbe de la largeur des particules auraient un aspect plus conforme vis-à-vis de l'évolution de la taille des particules. Il semble donc qu'il y ait un diamètre de gouttes à partir duquel la gouttes et donc la bille subisse un effet de la paroi interne du capillaire forçant la particule à prendre une forme allongée plutôt que sphérique. Cet effet interviendrait à un débit de phase dispersée donné pour chaque débit de phase continue comme il a pu être observé sur la cartographie de la figure IV.13. En observant la forme des particules obtenues pour un écoulement eau-TPGDA sans surfactant, il n'existe pas une aussi nette différence de forme entre un débit de 50 et 500 $\mu\text{L/h}$. Il se pourrait donc que l'ajout du surfactant soit directement responsable de ce phénomène.

Parmi les formes obtenues, celle de plus grand intérêt est la particule sphérique. Pour un débit de 10 mL/h, il existe une bonne gamme pour obtenir des billes. En observant directement les billes et leur disposition, elles semblent parfaitement régulières et de même taille. Il est néanmoins, important de déterminer le coefficient de variation sur les diamètres. La figure IV.16 illustre la détermination de ces coefficients de variation pour deux débits de phase dispersée : 100 et 200 $\mu\text{L/h}$. La mesure du diamètre est effectuée à l'aide d'un logiciel de traitement d'image incorporé à Hiris sur un échantillon de 150 billes. Le diamètre de la bille noté sur la figure correspond au diamètre moyen mesuré sur toutes les billes. Le coefficient de variation correspond à l'écart-type sur tout l'échantillon divisé par le diamètre moyen de la bille. Les coefficients de variation calculés pour ces deux débits sont très faibles (inférieur à 2 %) ce qui prouve la régularité de l'écoulement et la reproductibilité de la génération des gouttes dans les microréacteurs à capillaires.

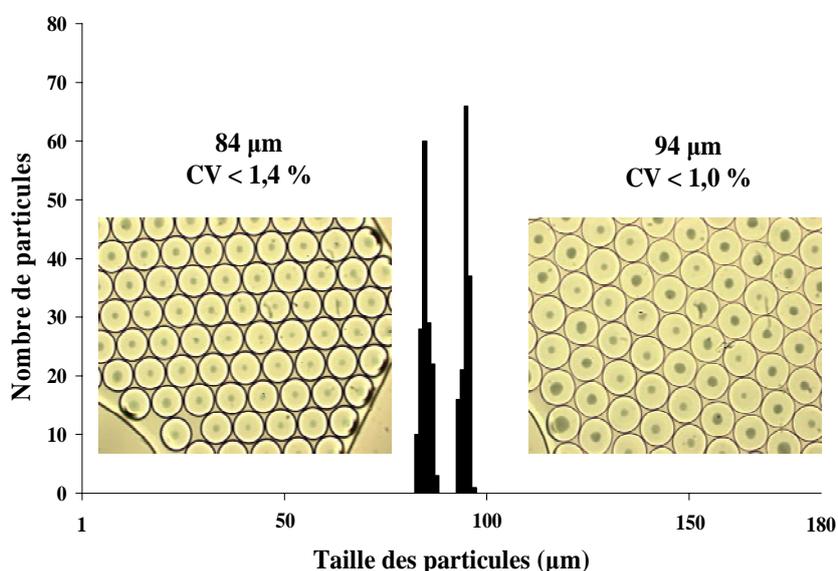


Figure IV.16 : Evaluation du coefficient de variation du diamètre des billes de poly(TPGDA) pour un débit de phase continue fixé à 10 mL/h et un débit de phase dispersée à respectivement 100 et 200 $\mu\text{L/h}$

IV.2.4 Débit limite de phase continue

Jusqu'à présent, le débit de phase continue est limité à 10 mL/h car il devient très difficile de visualiser les écoulements diphasiques à cause des limitations de la caméra. L'avantage de l'utilisation de monomère est la possibilité de figer la structure en polymérisant la goutte. Le domaine d'étude de

formation des particules devient donc plus large mais il faut cependant déterminer s'il y a des limites à l'augmentation du débit de phase continue. La figure IV.17 représente l'évolution des particules dans une jonction T de 180 microns avec un débit de phase dispersée fixé à 200 $\mu\text{L/h}$.

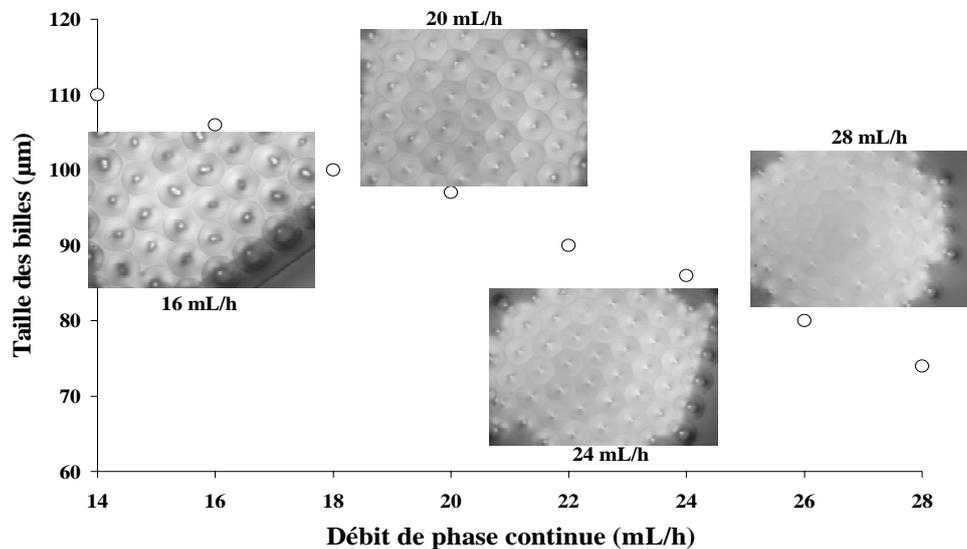


Figure IV.17 : Evaluation du débit maximal de phase continue pour conserver un écoulement stable à débit de phase dispersée à 200 $\mu\text{L/h}$ sur une jonction T de 180 microns

Les particules ainsi formées sont bien rigides et ont toutes une forme sphérique. L'évolution en termes de taille des billes n'est cependant pas très importante par rapport à l'évolution constatée entre 4 et 10 ml/h puisqu'en doublant le débit de phase continue (14 à 28 mL/h), les particules passent de 110 à 75 microns. L'évolution par rapport aux débits utilisés habituellement (de 220 à 90 microns) est donc moindre, signe que l'évolution du diamètre des billes avec le débit de phase continue tend vers un palier. Au niveau de l'aspect, la netteté de la paroi des billes diminue fortement avec l'augmentation du débit de phase continue, elles sont également de plus en plus translucides. Les billes obtenues pour un débit aqueux de 28 mL/h deviennent très difficiles à discerner ; leur paroi doit être très fine mais suffisamment solide pour que la structure globale reste rigide. A ce débit, la vitesse des gouttes est de 0,3 m/s ce qui signifie que pour une longueur de capillaire dénudé de 20 cm posé sur la source UV, la goutte est exposée à la lumière ultraviolette pendant moins d'une seconde. Il semble que sur ce système, un débit de phase continue de 30 mL/h soit une limite pour les capillaires de 180 microns de diamètre interne à moins que la distance d'exposition à l'UV puisse être rallongée.

IV.2.5 Débit limite de phase dispersée

Dans la même optique que ci-dessus, il est important de déterminer un débit maximum pour la phase dispersée. En augmentant à la fois les débits de phase continue et de phase dispersée, il est possible d'accroître la productivité en billes du système. Pour un débit de 10 mL/h, les particules étaient sphériques jusqu'à un débit de TPGDA de 200 $\mu\text{L/h}$, mais en augmentant ultérieurement la phase porteuse, les particules à la forme allongée peuvent diminuer de volume et adopter une forme sphérique. La figure IV.18 montre un exemple de la recherche du débit maximum de phase dispersée dans une jonction en T de 180 microns avec un débit de phase continue fixé à 20 mL/h.

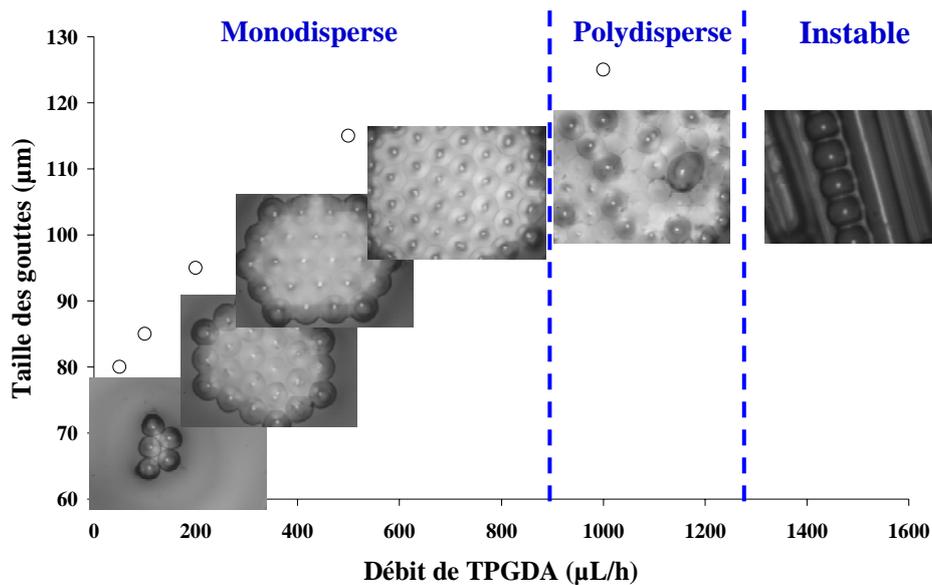


Figure IV.18 : Evaluation du débit maximal de phase dispersée pour conserver un écoulement stable à débit de phase continue de 20 mL/h sur une jonction T de 180 microns

En dessous d'un débit de phase dispersée de 50 µL/h, la solution de monomère a du mal à pénétrer dans le canal d'écoulement. Lors de l'augmentation du débit de phase dispersée de 50 à 500 µL/h, les particules conservent une forme sphérique et croissent progressivement en volume. A partir de 1 mL/h, les particules synthétisées commencent à devenir polydisperses ; au niveau du site de génération, le phénomène de formation de goutte est légèrement modifié : en effet la phase dispersée pénètre dans le capillaire de sortie du microsystème et la génération intervient en aval du site de génération. A partir de 1,5 mL/h, l'écoulement diphasique devient complètement instable puisque des bâtonnets cylindriques sont créés signe que les gouttes ont coalescé pour donner des structures bien plus grandes. Les bâtonnets cylindriques ont une longueur variable et parfois les particules sphériques sont observables dans la structure comme sur la photo de la figure IV.18. Au niveau de la génération, elle advient bien plus en aval que précédemment (pratiquement à la limite du support en plexiglas) et un phénomène de jet est constaté. Ce dernier peut donc expliquer la coalescence et l'obtention de ces structures cylindriques vu la fréquence très élevée de génération et l'écart très faible entre chaque goutte.

Le système TPGDA-HCPK est suffisamment réactif pour pouvoir former des particules dans un laps de temps très bref d'insolation à l'UV. La génération de particules par émulsion du TPGDA dans de l'eau est possible mais des instabilités donnent parfois naissance à des émulsions plus importantes en volume pouvant obstruer le canal. L'ajout d'un surfactant (Hellmanex) a donc été nécessaire pour la stabilisation de l'écoulement, facteur essentiel pour des opérations ultérieures sur les particules. Les particules synthétisées en fonction des débits présentent deux formes majeures : des billes parfaitement sphériques, des « balles de fusil » avec une forme allongée. La structure de bille qui nous intéresse, est facilement synthétisable à partir de débits de phase continue relativement peu élevés (inférieur à 10 mL/h) mais le domaine de formation peut être élargi en augmentant encore ce débit à partir du moment où le temps d'exposition est suffisant pour rigidifier la structure. De même, le débit de phase dispersée ne peut être indéfiniment augmenté sous peine de changement de forme de la particules et naissance d'instabilités. Nous disposons désormais d'un outil permettant de créer des billes dans un écoulement régulier qui nous autorise à franchir le palier vers l'étape suivante : la manipulation des billes pour la formation de structures plus complexes.

IV.3 Production de particules inférieures à 50 microns

Afin de réduire ultérieurement la taille des particules synthétisées, deux approches sont envisageables :

- réduire la taille des canaux dans lesquels sont générées les émulsions
- augmenter le cisaillement de la phase continue au niveau de la zone de génération

Ainsi sur les systèmes à capillaire, il est possible de remplacer le capillaire de 180 microns par un capillaire de plus faible diamètre interne. Il en va de même pour les microsystemes du LIPHT qui grâce à l'ajout d'un rétrécissement se transforment en flow-focusing axisymétrique.

IV.3.1 Production de billes dans des capillaires de 60 microns

Dans le chapitre III, différentes formes d'écoulement ont été constatées dans des microréacteurs à capillaire de 50 microns. Afin de gagner un peu plus en stabilité, un microsysteme à capillaires de 60 microns est testé sur le système eau + Hellmanex 1 %-TPGDA + 5 % HCPK. Le capillaire de sortie est connecté à un capillaire de 100 microns en cas de formation de gouttes non sphériques (figure IV.19).

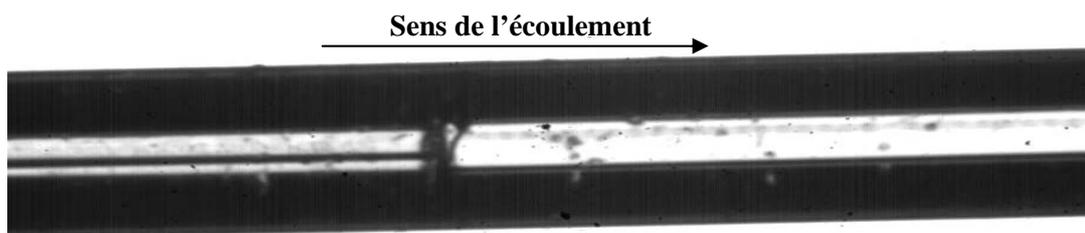


Figure IV.19 : Jet de billes traversant une connexion entre un capillaire de 60 microns et un capillaire de 100 microns de diamètre interne.

Les écoulements obtenus dans cette configuration ne sont guère plus stables que pour les capillaires de 50 microns. Cependant, certains régimes plus constants dans le temps ont pu être isolés. C'est le cas du régime de jet observés sur la figure IV.19 à un débit de phase continue à 1500 $\mu\text{L/h}$ et un débit de TPGDA de 50 $\mu\text{L/h}$. Les gouttes sont tellement rapides qu'elles sont difficilement détectables dans le capillaire de 60 microns mais après ralentissement elles apparaissent sur le haut du capillaire de 100 microns mais l'écart entre les gouttes est suffisamment important pour prévenir le phénomène de coalescence. Ce jet directement polymérisé en aval de cette connexion, donnent naissance aux microbilles exposées sur la figure IV.20.

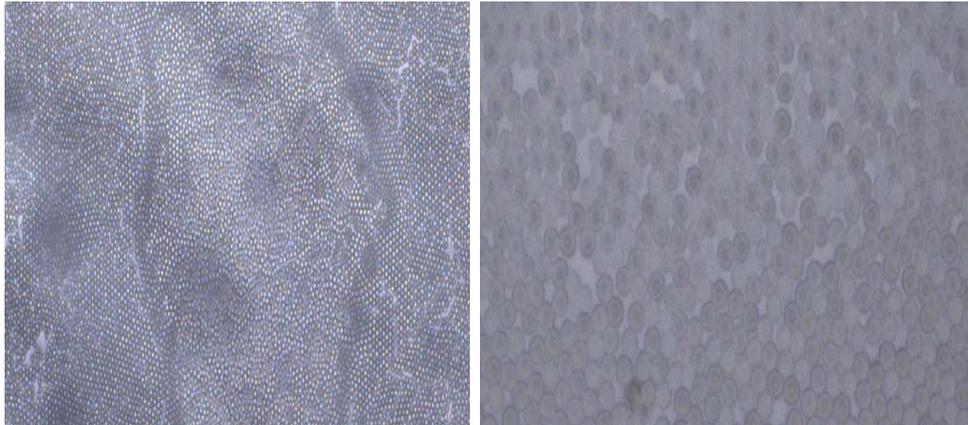


Figure IV.20 : *Microbilles issues de la polymérisation du jet de gouttes de la figure IV.19 : à gauche, zoom x 50 ; à droite, zoom x 200*

Le régime de jet entraîne une forte fréquence de génération et donc une forte production de billes : une goutte de phase porteuse recueillie sur lame de verre laisse apparaître au microscope un véritable « champ de billes » (zoom x 50). En regardant de plus près, il semble que toutes ces billes sont en plus parfaitement régulières et monodisperses. Ces billes ont un diamètre d'environ 15 microns.

IV.3.2 Synthèse de billes en flow-focusing

Le montage expérimental (figure IV.21) change légèrement par rapport à celui de la figure IV.1 : le capillaire de 252 μm de diamètre interne et 360 μm de diamètre externe est remplacé par un capillaire de 20 μm de diamètre interne et de 150 μm de diamètre externe. Le tube en HPFA est connecté à un liner de chromatographie ce qui provoque un rétrécissement du diamètre du tube entourant le capillaire. Le liner a un diamètre interne de 1 mm de diamètre et au niveau du rétrécissement le diamètre est de 330 microns soit une réduction d'environ 30 %.

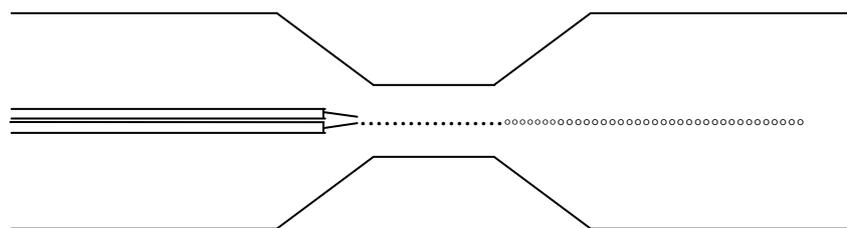


Figure IV.21 : *Vue schématique du système expérimental doté d'un liner en sortie pour accélérer les lignes de courant*

Les capillaires de 150 μm DE sont centrés au niveau du liner et placés juste à l'entrée du rétrécissement. Etant donné qu'ils sont très fins et peuvent présenter un rayon de courbure à cause de leur conditionnement (enroulés autour d'une bobine), il est donc difficile de placer le capillaire parfaitement au niveau du rétrécissement. En rentrant le capillaire de 150 μm DE en partie dénudé dans un capillaire plus large (150 μm DI, 360 μm DE), il est possible de rigidifier la structure et ainsi mieux centrer le capillaire de 150 μm DE en sortie. Cependant, il est nécessaire de solidariser les deux capillaires avec de la colle sinon la phase dispersée réussit à passer dans le faible espace restant (figure IV.22).

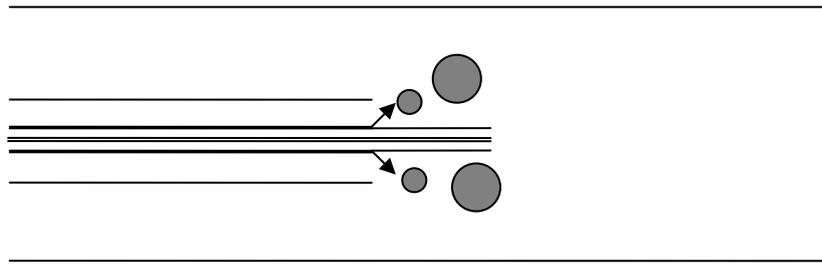


Figure IV.22 : *Vue schématique d'une liaison entre un capillaire de 150 microns intérieur et capillaire de 150 microns extérieur*

La phase continue est toujours de la méthylcellulose à 700 cp et la phase dispersée une solution de TPGDA avec 3% d'HCPK. Le débit de phase continue est progressivement augmenté de 1,2 mL/h à 120 mL/h pendant que la phase dispersée est réduite de 120 $\mu\text{L/h}$ à 30 $\mu\text{L/h}$. En effectuant ces changements, différents régimes sont observés (figure IV.23):

- gouttes de taille importante avec gouttes satellites (IV.23a)
- gouttes et satellites séparées sur deux lignes de courant (IV.23b)
- nanojet (IV.23c)

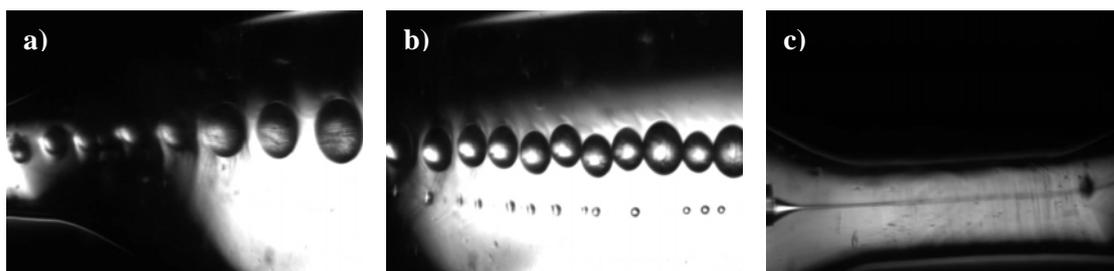


Figure IV.23 : *Différents régimes observés lors de la génération en flow-focusing*

A la sortie du rétrécissement, les gouttes sont nettement ralenties et vont s'entrechoquer, elles vont ainsi coalescer. La coalescence (figure IV.24) est donc une des raisons de la polydispersité des gouttes. De plus, le régime de nanojet n'est peut-être pas un régime complètement stable : le train de gouttes est tellement rapide qu'il n'est pas évident de mesurer la taille des gouttes en sortie du jet, elles pourraient déjà être polydisperses.

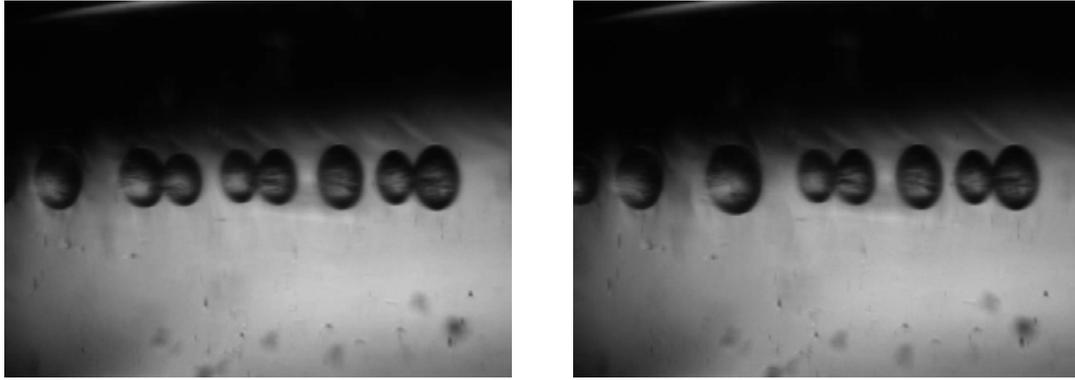


Figure 4.24 : *Coalescence des gouttes par ralentissement à l'issue du rétrécissement*

Si le capillaire n'est pas situé bien au centre du rétrécissement, le pincement de la phase dispersée n'est pas homogène sur toute la surface du capillaire ce qui peut expliquer également la polydispersité (figure IV.25). Enfin la paroi du liner n'étant pas nette, les imperfections de la paroi peuvent perturber les lignes de courant.

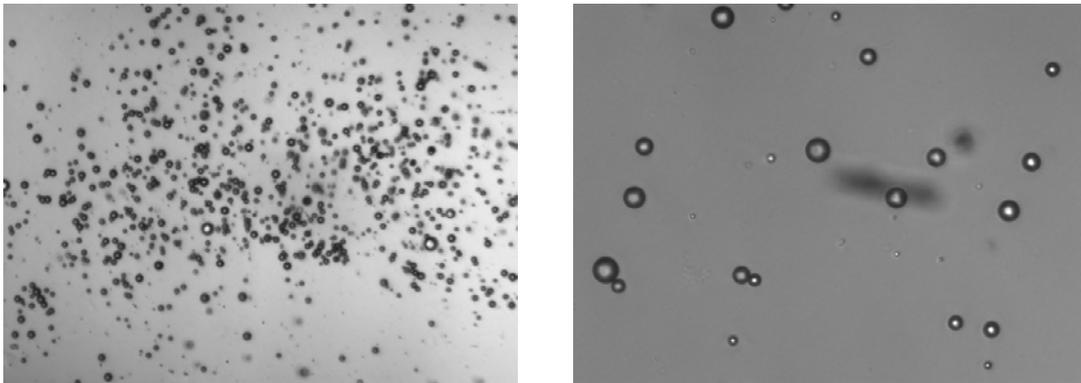


Figure IV.25 : *Particules de poly(TPGDA) obtenues par flow-focusing : zoom x 40 (gauche), zoom x 100 (droite)*

Le système en flow-focusing ainsi créé permet de générer des gouttes très petites (inférieures à 20 microns) mais la polydispersité n'est pour l'instant pas maîtrisée. Le rétrécissement est intéressant car il permet d'accélérer les lignes de courants mais l'élargissement (300%) qui s'en suit, ralentit trop les gouttes et est responsable des phénomènes de coalescence.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- réduire la longueur de l'orifice afin que le jet sorte de l'orifice
- obtenir un ralentissement qui soit plus progressif ou ne pas avoir d'élargissement
- tester un rétrécissement moins important.

L'utilisation de la focalisation hydrodynamique nécessite des capillaires de petits diamètres intérieurs si de petites particules doivent être atteintes. Dans ce cas, un capillaire de 20 μm DI, 150 μm DE était utilisé. Afin d'assurer la connexion entre le capillaire et le tube menant à la seringue, un manchon en PEEK (figure IV.I) de diamètre intérieur 120-170 microns est utilisé. L'utilisation de ce manchon est nécessaire mais présente des inconvénients : le maintien du capillaire dans le manchon est assuré par

serrage : si ce serrage est trop important, le capillaire sera compressé et la phase dispersée ne pourra pas passer. A contrario, si le serrage n'est pas assez important, des fuites interviennent. Il est donc peu évident de trouver le bon degré de serrage. Plusieurs tentatives sont nécessaires avant d'avoir un fonctionnement correct. L'autre inconvénient est le bouchage systématique du capillaire si du monomère reste piégé à l'intérieur.

Le fait de vouloir diminuer la taille des particules synthétisée provoque de nombreux problèmes : instabilités du régime de formation, fuites, risque plus élevé de bouchage et polydispersité. Il est néanmoins possible avec les microsystemes utilisés de descendre en dessous de 50 microns de diamètre de particules. Avec le microréacteur à capillaires de 60 microns, certains régimes stables sont repérés et donnent naissance à des microbilles de diamètre inférieur à 20 microns. Le système en flow-focusing en revanche nécessite quelques améliorations avant de pouvoir obtenir des billes monodisperses mais peut également atteindre ce niveau de taille. Dans les deux cas, c'est un régime de jet qui entraîne la formation des billes de diamètre inférieur à 50 microns. Ce régime étant plus difficilement contrôlable, les travaux sur les manipulations de particules seront d'abord réalisés sur des microsystemes aux dimensions plus larges avant de penser à réduire la taille des particules synthétisées.

CHAPITRE V: Manipulation de gouttes et de billes

Grâce au branchement d'un bloc de réaction sur le module de génération de gouttes, nous disposons maintenant d'un générateur de particules sphériques. A l'aide d'un nouveau microsystème en plexiglas connecté en aval du bloc de polymérisation, il faut maintenant agir sur le train de billes pour pouvoir obtenir des structures complexes de polymères. Cette partie regroupe les différentes manipulations nécessaires pour passer d'un écoulement de billes simples à un écoulement de billes possédant une structure cœur-écorce de même nature, structure encore non obtenue dans la littérature :

- aspiration de la phase continue
- injection d'une nouvelle phase
- changement de solvant
- génération d'une goutte autour d'une bille.

Ces opérations peuvent également être mises en œuvre pour d'autres objectifs comme la synthèse de collier de perles.

Tout d'abord, le module d'aspiration de phase porteuse est étudié afin de pouvoir réguler la fréquence des particules circulant dans le microsystème. Dans un deuxième temps, l'injection de nouvelles phases (aqueuses ou organiques) est analysée. Le couplage des deux modules injection-aspiration permet ensuite d'envisager le remplacement de la phase continue entourant les particules par une autre phase de plus grand intérêt. Enfin après changement de phase porteuse, il faut s'intéresser à la génération d'une goutte autour d'une particule ; ce dernier module faisant à nouveau appel à un couplage aspiration-injection mais avec l'injection d'une phase de nature strictement opposée à la phase entraînant les particules.

V.1 Aspiration – Rapprochement des gouttes ou des billes

Lors de la génération, la fréquence des gouttes est dépendante de la configuration du générateur mais surtout des débits de chaque phase et notamment le débit de phase dispersée. Ainsi pour avoir une goutte de taille donnée et à une fréquence souhaitée, il faut pouvoir influencer sur l'écoulement des gouttes en aspirant la phase porteuse sans toutefois détruire l'émulsion. Dans cet objectif, trois configurations pour l'aspiration de phase porteuse sont testées (figure V.1) :

- un canal secondaire avec un angle de 20° par rapport au canal principal (V.1a)
- un canal secondaire perpendiculaire au canal principal (V.1b)
- deux canaux secondaires à 90° par rapport au canal principal (V.1c)

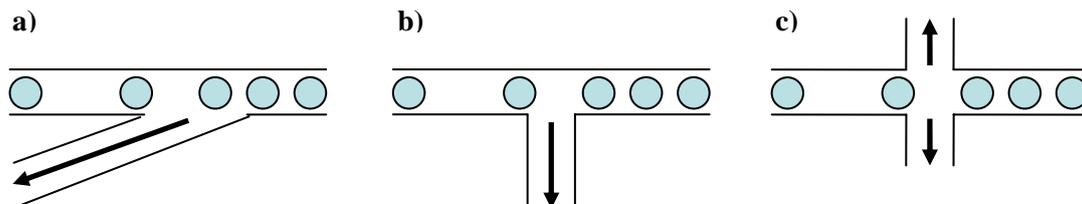


Figure V.1 : Configuration pour l'aspiration de la phase porteuse : (a) angle de 20° , (b) angle de 90° , (c) à 90° des deux cotés

V.1.1 Angle de 20°

Le design de la plaque destinée à tester l'aspiration de phase porteuse avec un angle de 20° est représenté sur la figure V.2. Il comprend une zone d'aspiration à l'arrivée des gouttes dans le système, une zone d'injection et enfin une zone avec des aspirations consécutives. La valeur de l'angle est à l'origine choisie pour faciliter l'injection des fluides miscibles ou non miscibles dans le canal principal. L'angle de 20° au niveau de la gravure crée une zone un peu plus large au croisement avec le canal principal : la largeur du canal secondaire à l'intersection avec le canal principal fait à peu près deux fois le diamètre de ce dernier.

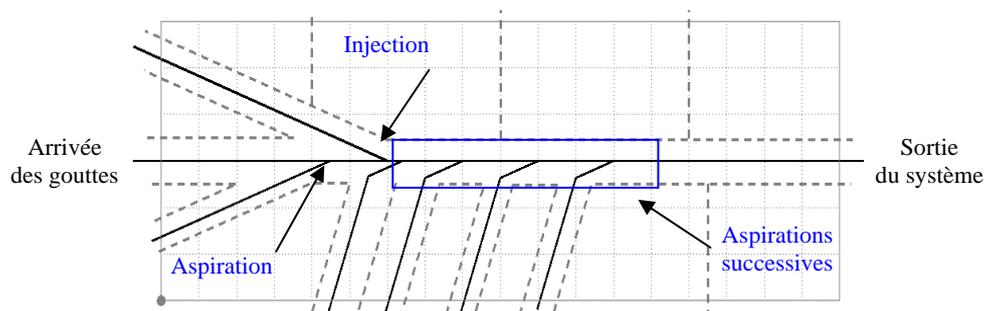


Figure V.2 : Design du bloc d'essai pour l'aspiration de la phase porteuse avec un angle de 20° par rapport au canal principal : en trait plein, les canaux d'écoulement ; en pointillés les canaux de soudure.

Les débits d'alimentation sont de 4 mL/h pour la solution aqueuse et de 100 μ L/h pour la solution de TPGDA. Les gouttes entrent dans le microsystème par un capillaire de 180 microns placé dans la gravure et subissent un ralentissement du à l'élargissement de 180 microns à 400 microns. Elles s'écoulent au centre du canal jusqu'à la zone d'aspiration où elles subissent l'effet de l'élargissement du au canal secondaire en suivant les lignes de courant et sont donc légèrement attirées par l'embouchure du canal. L'aspiration de la phase porteuse est assurée par un capillaire situé quelques centimètres en amont du canal principal. Le débit de soutirage est augmenté progressivement jusqu'à ce que les gouttes soient aspirées dans le canal secondaire (figure V.3).

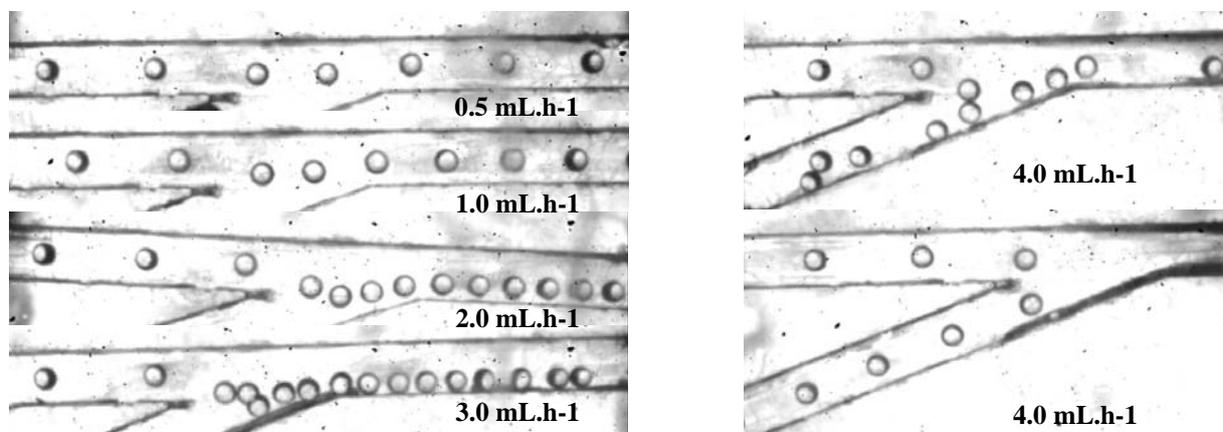


Figure V.3 : Evolution du train de gouttes (eau 4 mL/h – TPGDA 100 μ L/h) avec l'augmentation du débit d'aspiration pour un angle de 20°

Dès que le pousse-seringue est en marche, il est nécessaire d'attendre 5 minutes que le régime s'installe pour les petits débits d'aspiration. De 0 à 3 mL/h, la distance entre les gouttes est réduite au fur et à mesure. Lorsque le ratio débit de phase continue sur débit d'aspiration est supérieur à 4, l'effet du soutirage est faible. A 3 mL/h, un état d'équilibre entre l'aspiration dans le canal secondaire et la poursuite des gouttes dans le canal principal est atteint. C'est à ce débit que les gouttes sont les plus proches de la paroi et peuvent entrer en contact et exploser sur la paroi comme en témoigne la trace noire sur la paroi droite du canal secondaire de la figure V.3 au débit de 3 mL/h. Au-delà de 3 mL/h, les gouttes sont automatiquement aspirées dans le canal secondaire : quelques secondes après la mise en marche de l'aspiration à 4 mL/h, les gouttes entrent dans le canal secondaire plutôt que de poursuivre dans le canal principal. Une fois le régime établi, la distance entre les gouttes dans le canal secondaire est plus petite qu'avant l'aspiration, signe qu'une petite partie du fluide porteur continue de s'écouler dans le canal principal. Le débit d'aspiration imposé par le pousse-seringue ne correspond donc pas parfaitement au débit d'aspiration effectif dans le canal principal.

Le même type de manipulation est ensuite réalisé pour un écoulement de billes toujours pour un débit de phase continue de 4 mL/h et un débit de phase dispersée de 100 μ L/h. (Dans le cas de billes, dès que ces dernières pénètrent dans le canal secondaire, le sens de l'écoulement de la pompe d'aspiration est immédiatement inversé afin de ne pas obstruer le canal d'aspiration). Les différents écoulements obtenus avec l'augmentation du débit d'aspiration sont illustrés sur la figure V.4.

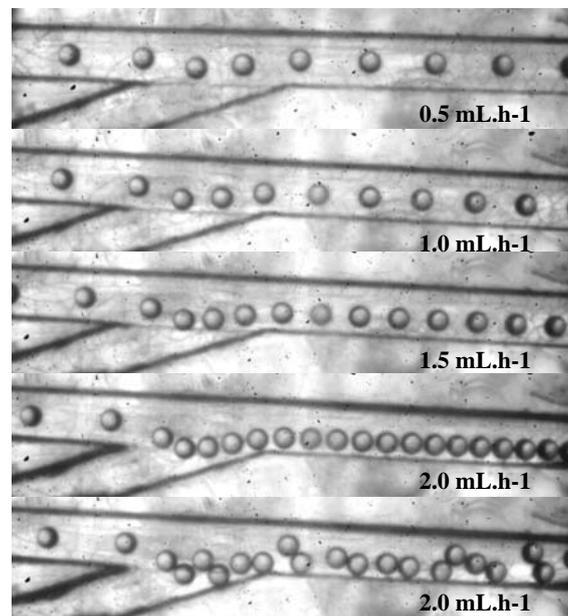


Figure V.4 : Evolution du train de billes (eau 4 mL/h – TPGDA 100 μ L/h) avec l'augmentation du débit d'aspiration pour un angle de 20°

Entre 0 et 2 mL/h, la distance entre les billes est réduite avec l'augmentation progressive du débit d'aspiration. A 2 mL/h, la distance entre les billes est minimale : les billes sont très proches les unes des autres et vont parfois jusqu'à se toucher ; la distance entre le train de billes et la paroi inférieure du canal principal est très faible également, de même les billes frôlent la paroi du canal secondaire. Cet état est néanmoins instable puisqu'à la moindre irrégularité dans le débit ou le moindre contact avec

une paroi, le train de billes est brisé et elles s'écoulent en vrac sur toute la largeur du canal principal. Au-delà de 2 mL/h, les particules sont happées dans le canal secondaire.

Pour chacun des écoulements présentés ci-dessus, il existe donc un débit limite d'aspiration pour lequel les gouttes ou les billes ne sont pas entraînées dans le canal secondaire. Une petite différence est constatée au niveau de l'intensité du débit limite d'aspiration puisqu'il est légèrement inférieur à 3 mL/h pour les gouttes et légèrement inférieur à 2 mL/h pour les billes. La figure V.5 représente la variation de la distance par rapport à la distance initiale entre les gouttes (ou billes) en fonction du débit d'aspiration.

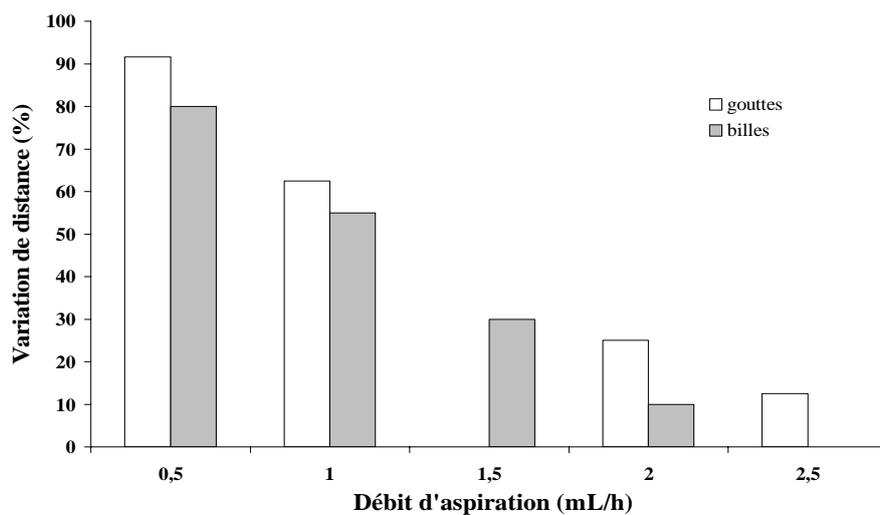


Figure V.5 : Comparaison du pouvoir d'aspiration entre un écoulement à gouttes et un écoulement à billes pour canal secondaire avec un angle de 20°

A même débit, l'aspiration est plus efficace pour les particules que pour les gouttes. Cette différence ainsi que celle notée entre les débits limite d'aspiration pour les billes et les gouttes peut en partie être due à l'écart initial entre deux gouttes (ou deux billes). Pour les particules, il est inférieur à l'écart entre deux gouttes quand il n'y a pas d'aspiration. Avec moins de distance entre chaque élément, il est donc plus simple d'atteindre le débit d'aspiration limite. D'autre part, le comportement des gouttes ou des billes dans la phase porteuse est différent puisque les propriétés physico-chimiques d'une goutte ont changé avec le passage à la phase solide (notamment la masse volumique de chaque élément). En outre, la goutte est plus élastique pouvant être localement déformée par l'aspiration alors que la particule rigide ne subira aucune déformation.

V.1.2 Angle de 90°

Le design de la plaque destinée à tester l'aspiration de phase porteuse avec un angle de 90° est détaillé sur la figure V.6. Il comprend plusieurs zones d'injection et deux zones avec des aspirations consécutives. Avec un angle de 90°, canal principal et canaux secondaires ont exactement le même diamètre après gravure ; le phénomène d'élargissement constaté pour un angle de 20° est donc supprimé.

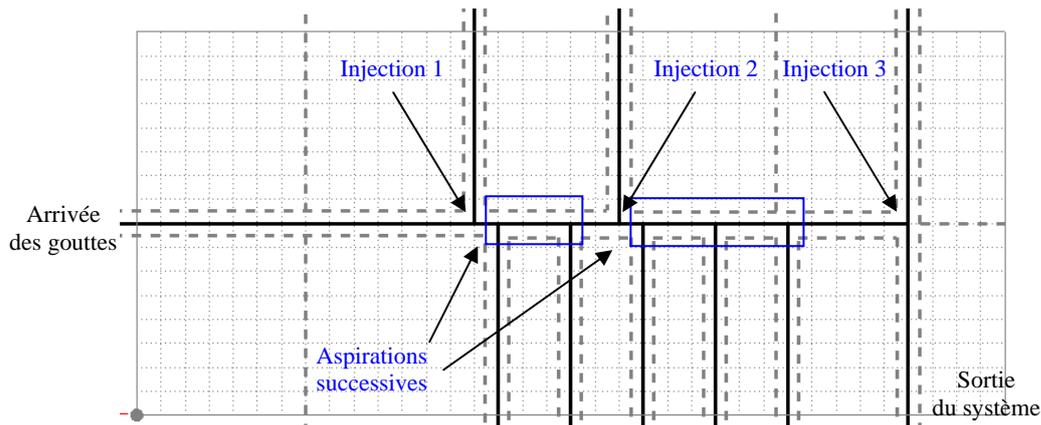


Figure V.6 : Design du bloc d'essai pour l'aspiration de la phase porteuse avec un angle de 90° par rapport au canal principal : en trait plein, les canaux d'écoulement ; en pointillés les canaux de soudure.

Comme précédemment, les gouttes entrent dans le microsystème par un capillaire de 180 microns placé dans la gravure à des débits d'alimentation de 4 mL/h pour la solution aqueuse et de 100 $\mu\text{L}/\text{h}$ pour la solution de TPGDA. Dans ce cas, elles s'écoulent au centre du canal que ce soit avant ou après la zone d'aspiration : la largeur du canal secondaire ne suffit pas à perturber les lignes de courant du canal principal. L'aspiration de la phase porteuse est toujours assurée par un capillaire situé quelques centimètres en amont du canal principal. Le débit de soutirage est augmenté progressivement jusqu'à ce que les gouttes soient aspirées dans le canal secondaire (figure V.7).

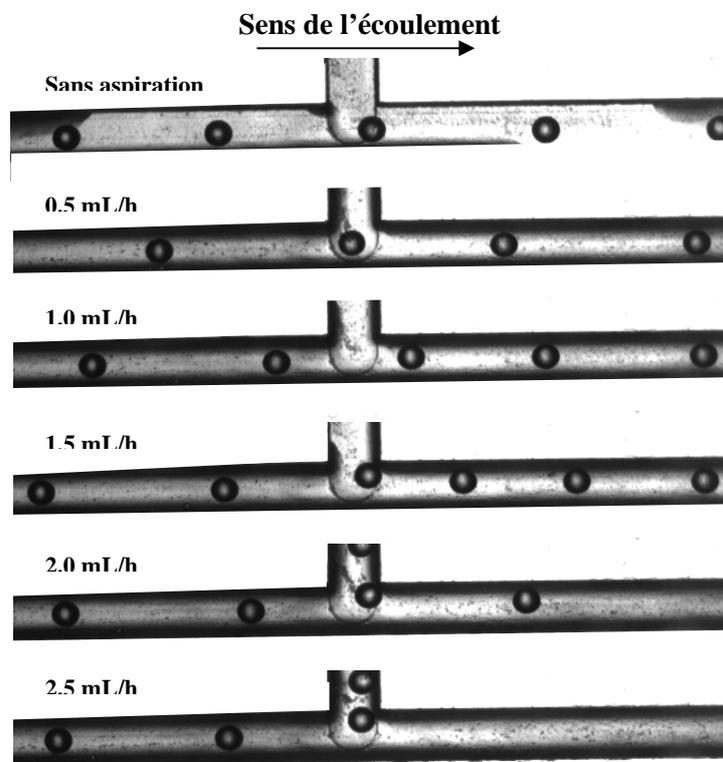


Figure V.7 : Evolution du train de gouttes (eau 4 mL/h – TPGDA 100 $\mu\text{L}/\text{h}$) avec l'augmentation du débit d'aspiration pour un angle de 90°

De 0 à 1,5 mL/h, l'écart entre les gouttes est progressivement réduit avec le débit de soutirage. Pour un débit de 1,5 mL/h, les gouttes sont très proches de la paroi mais sans la heurter. A 2 mL/h, un état d'équilibre se crée : à l'intersection entre le canal principal et le canal secondaire, la goutte soit poursuit son chemin dans le canal principal soit est aspirée dans le canal secondaire. Au moment où la goutte doit choisir son canal d'écoulement, elle reste figée quelques instants à l'intersection de la paroi de gauche du canal secondaire et la paroi inférieure du canal principal. L'alternance est régulière puisque tour à tour une goutte est aspirée et la suivante reste dans le canal principal. A partir de 2,5 mL/h, les gouttes sont toutes attirées dans le canal secondaire. De nombreux phénomènes de mouillabilité sont venus perturber les mesures, mais mis à part l'éclatement de gouttes de temps en temps, les écoulements constatés sont réguliers.

Pour prévenir ces problèmes de mouillabilité, une nouvelle série de mesures (figure V.8) est effectuée avec un débit de phase continue plus élevé (6 mL/h), le débit de TPGDA est maintenu à 100 μ L/h. Les gouttes générées sont ainsi plus petites et devraient donc moins se rapprocher des parois.

De 0 à 1 mL/h, l'aspiration n'a quasiment aucun effet sur le rapprochement des gouttes. A partir de 1,5 mL/h, l'écart entre les gouttes commence à diminuer plus nettement et elles s'éloignent du centre du canal sous l'effet de l'aspiration. A partir de 2,5 mL/h, les gouttes commencent à heurter la paroi juste après le canal secondaire, l'écart est minimal entre chaque goutte. A 3 mL/h, de nombreuses gouttes viennent s'éclater à l'angle entre le canal principal et le canal d'aspiration. Au bout de quelques minutes, l'ensemble des gouttes est récupéré dans le canal secondaire.

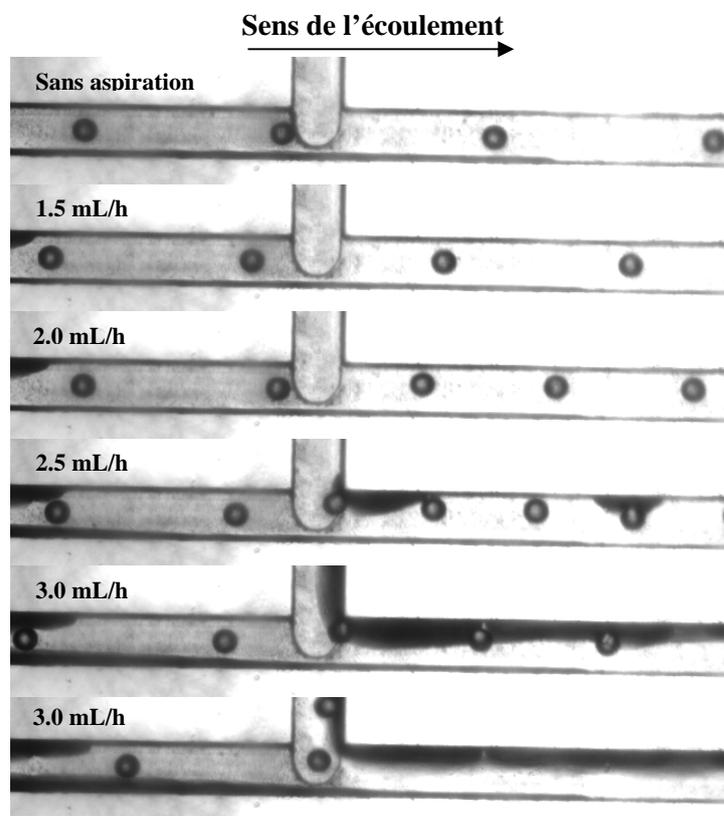


Figure V.8 : Evolution du train de gouttes (eau 6 mL/h – TPGDA 100 μ L/h) avec l'augmentation du débit d'aspiration pour un angle de 90°

La figure V.9 compare les effets du soutirage pour les deux débits de phase continue décrits ci-dessus. Le comportement des deux écoulements à gouttes face au soutirage de la phase continue est similaire pour les faibles débits d'aspiration : il y a en effet, moins de 10 % de réduction de la distance entre les gouttes par rapport à l'écart initial. A partir d'un certain débit de soutirage, l'écart commence à se réduire entre les gouttes. Le débit minimum d'aspiration effective est dépendant du débit de la phase porteuse, il existe un écart de 0,5 mL/h entre le train de gouttes à 4 mL/h et à 6 mL/h, équivalent à la moitié du débit maximum avant aspiration dans le canal secondaire. Il semble enfin qu'au débit maximum de soutirage, plus le débit de phase porteuse est important plus il est possible de réduire la distance entre les gouttes.

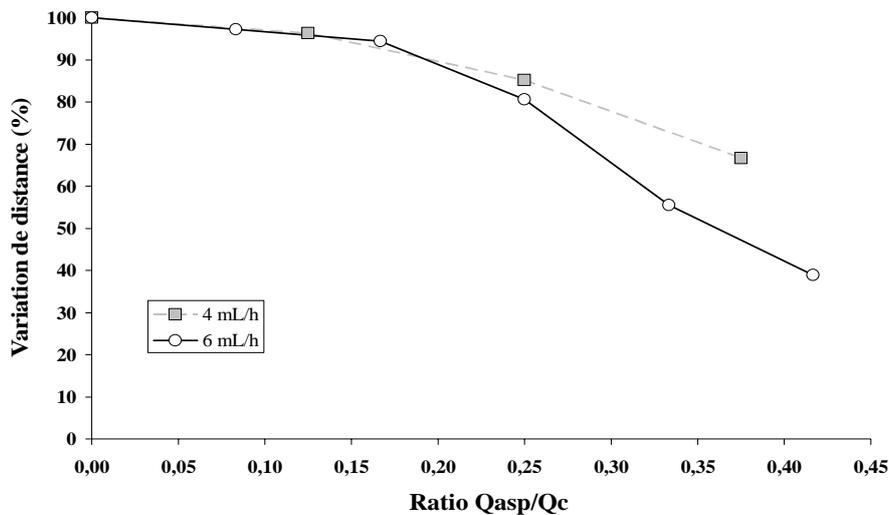


Figure V.9 : Influence du débit de phase continue sur le pouvoir d'aspiration du canal secondaire avec un angle de 90°

Dans la configuration d'aspiration avec un angle de 90° , l'insertion d'un capillaire jusqu'à l'entrée du canal est possible contrairement à la configuration avec un angle de 20° . Le design avec un capillaire affleurant est d'abord testé avec un capillaire de diamètre interne de 50 microns, petit par rapport à la dimension des gouttes, mais la perte de charge à vaincre pour soutirer la phase porteuse est trop importante malgré une longueur de capillaire de 5 à 6 cm. Ainsi des capillaires de 180 microns sont utilisés comme dans les configurations précédentes.

Dans cette configuration, une nouvelle série de mesures est effectuée avec un débit de phase continue de 4 mL/h et un débit de TPGDA de $100 \mu\text{L/h}$. Les faibles débits de soutirage n'ont aucun effet sur le train de gouttes circulant dans le canal principal. Il n'y a qu'à partir d'un débit de 2 mL/h que l'effet du soutirage commence à modifier le train de gouttes. Cependant l'aspiration n'est pas homogène et l'écart entre les gouttes est fluctuant. La figure V.10 illustre ce phénomène pour un débit d'aspiration de 2,5 mL/h.

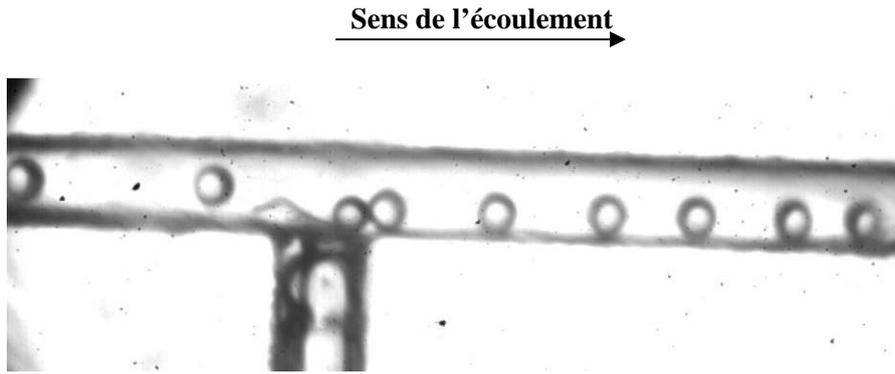


Figure V.10 : *Aspiration pour un angle de 90° avec un capillaire affleurant (eau 4mL/h – TPGDA 100 μL/h – aspiration 2,5 mL/h)*

En outre à partir de 2,5 mL/h, des gouttes commencent à être aspirées dans le capillaire d'aspiration et lors de ce transport elles peuvent éclater ou rester piégées au niveau de la paroi du capillaire si la coupure de ce dernier n'est pas nette. Ces problèmes rencontrés seraient d'autant plus dommageables dans le cadre de la manipulation de particules puisqu'un bouchon rendrait le microsystème complètement inutilisable. Il est donc préférable d'utiliser le canal gravé dans le plexiglas avec un capillaire placé en amont de l'intersection avec le canal principal comme canal pour le soutirage de la phase continue.

V.1.3 Comparaison des deux angles d'aspiration

L'efficacité de chaque angle de soutirage de phase continue est comparée grâce aux séries de mesures avec un débit de solution aqueuse à 4 mL/h et de TPGDA de 100 μL/h (figure V.11)

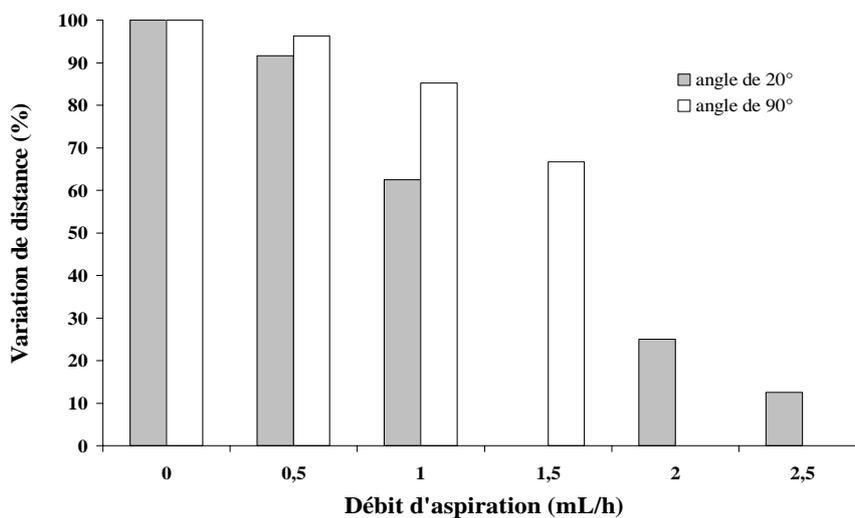


Figure V.11 : *Comparaison du pouvoir d'aspiration de phase continue sur un écoulement à gouttes (eau 4 mL/h – TPGDA 100 μL/h) entre un angle de 20° et un angle de 90°*

L'angle de 20° apparaît nettement comme le plus performant pour l'aspiration de la phase continue. Non seulement les gouttes sont bien plus rapprochées à même débit de soutirage mais le débit de soutirage limite est supérieur. Cette différence est sans doute due au volume disponible pour

l'aspiration au niveau de l'intersection des deux canaux. Pour un angle de 90° , on constatait une amélioration entre une aspiration où le capillaire était affleurant au canal principal et le cas où le capillaire d'aspiration était situé plus en amont du canal secondaire. Pour un angle de 20° , la zone d'aspiration est plus importante puisque la largeur du canal secondaire à l'intersection fait environ deux fois le diamètre du canal gravé alors qu'elle est équivalente au diamètre du canal gravé pour l'angle de 90° . Les lignes de courant sont ainsi légèrement décalées vers le canal secondaire facilitant l'aspiration de la phase porteuse. L'angle de 20° ne présente cependant pas que des avantages : les gouttes suivant les lignes de courant, elles se rapprochent de la paroi du canal gravé ; l'éclatement d'une goutte sur la paroi peut alors avoir lieu y compris lorsqu'aucune aspiration n'est appliquée (figure V.12)

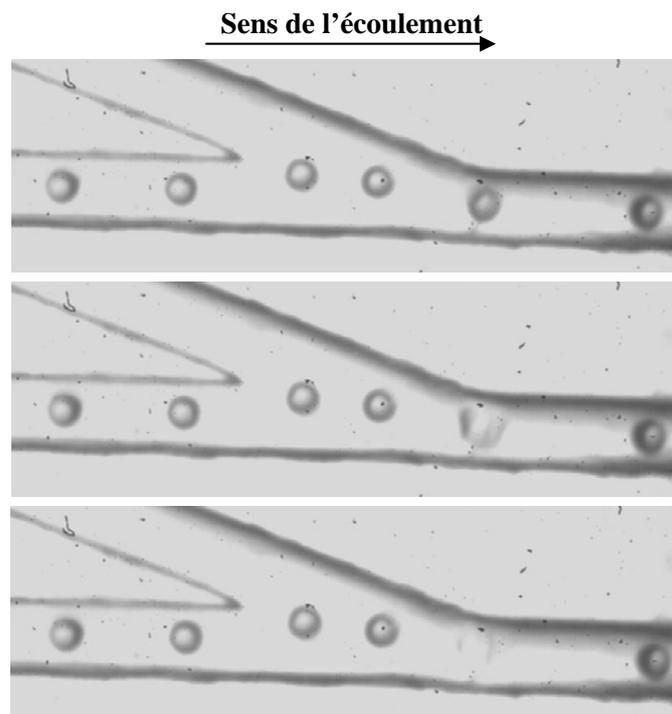


Figure V.12 : Eclatement d'une goutte de TPGDA au passage d'un croisement avec un angle de 20° sans aspiration

V.1.4 Analyse numérique des lignes de courant

Pour mieux comprendre les différences observées entre l'angle de 90° et l'angle de 20° , les lignes de courant au passage de ces intersections pendant l'aspiration sont analysées numériquement. Les simulations sont réalisées sur le logiciel Ansys et portent sur les deux séries de mesure avec un débit de phase porteuse de 4 ml/h. La figure V.13 décrit les résultats obtenus dans les deux configurations en deux dimensions et pour un débit d'aspiration croissant :

- 1 mL/h
- 2 mL/h
- 3 mL/h.

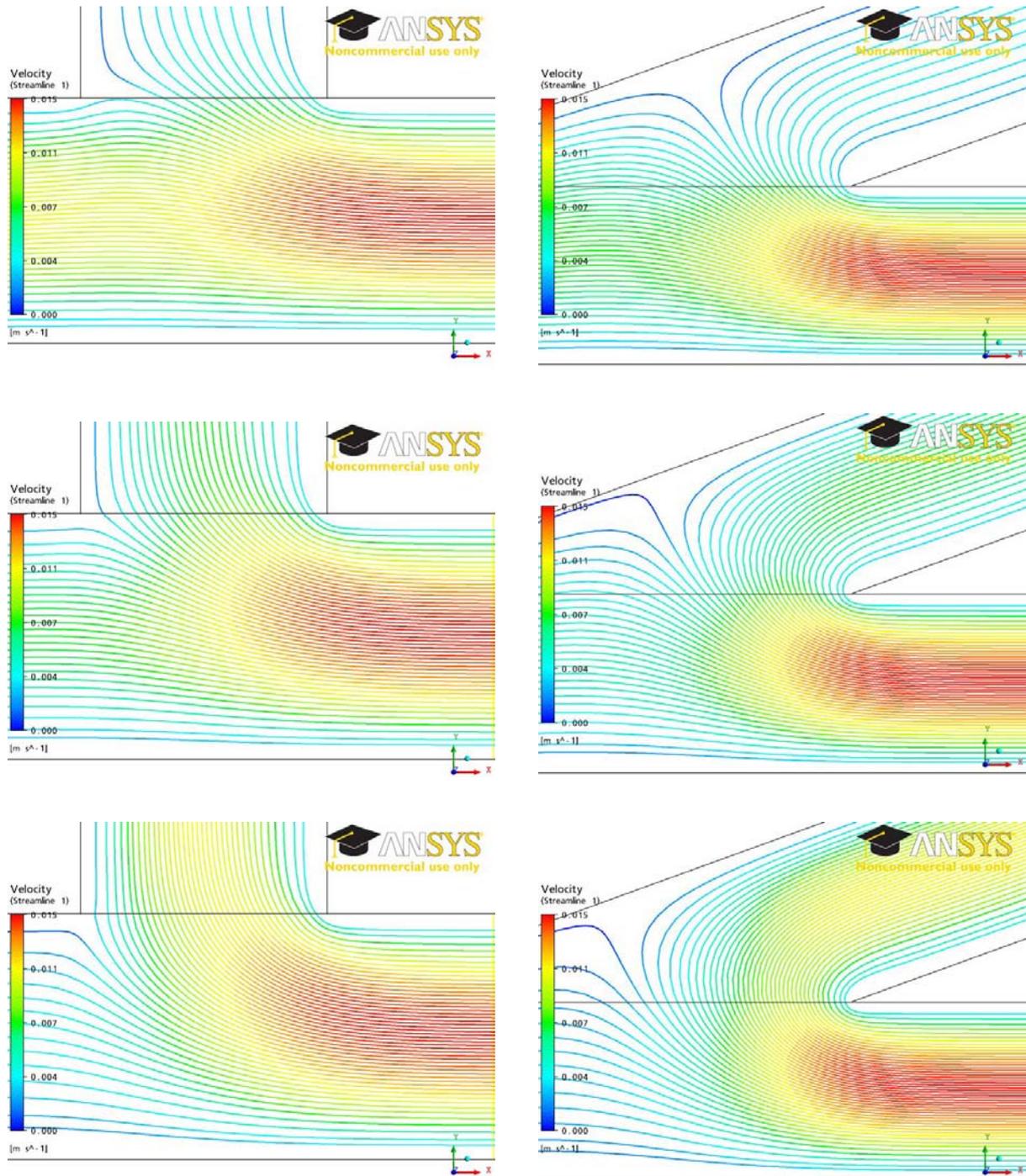


Figure V.13 : Etude numérique 2D des lignes de courant des zones de soutirage de phase continue pour un angle de 90° (à gauche) et un angle de 20° (à droite) et une aspiration croissante 1, 2 et 3 mL/h (de haut en bas)

Pour chaque configuration et débit, la localisation de la première ligne de courant à ne pas être attirée dans le canal d'aspiration est repérée. Pour une aspiration de 1 mL/h, de cette ligne de courant est placée à 18% de la largeur du canal principal pour les deux configurations. Pour une aspiration de 2 mL/h, elle est située au centre du canal pour les deux configurations. A un débit de 3 mL/h, elle tend vers 70 % de largeur du canal pour l'angle de 90° et plutôt vers 65% pour l'angle de 20° .

Pour chaque angle, il est intéressant également de suivre l'évolution du point d'arrêt, point d'équilibre au-delà duquel les lignes de courant vont soit poursuivre dans le canal principal soit être attirées dans

le canal secondaire. Pour l'angle de 90° , il se situe, tour à tour, dans le canal secondaire (1 mL/h), à l'intersection des deux canaux (2 mL/h) et enfin dans le canal principal (3 mL/h). Pour l'angle de 20° , il se trouve à l'intérieur du canal secondaire pour chaque débit d'aspiration mais sa position se décale progressivement vers le canal principal au fur et à mesure que le débit de soutirage augmente. La position de ce point d'arrêt peut expliquer les différences constatées au niveau du débit limite d'aspiration pour chaque angle d'aspiration.

Les profils de vitesse apportent également des réponses par rapport aux résultats constatés sur les expériences. Pour un débit d'aspiration de 1 mL/h, la vitesse à partir du centre du canal secondaire est bien plus élevée dans le canal principal pour l'angle de 90° que de 20° ; ceci expliquerait la différence notée sur l'écart entre les gouttes à ce débit d'aspiration. A un débit d'aspiration de 2 mL/h avec un angle de 90° , les vitesses après aspiration au centre du canal principal et au centre du canal secondaire sont équivalentes. Or, la visualisation de l'écoulement à gouttes dans ce cas offrait un passage des gouttes en alternance dans un et l'autre des canaux. Pour l'angle de 20° , la vitesse est plus homogène sur l'ensemble de la zone d'aspiration, ce qui entraîne l'aspiration importante de la phase continue mais la poursuite des gouttes dans le canal principal constatées expérimentalement. L'aspiration à 3 mL/h crée des vitesses importantes dans le canal secondaire pour l'angle de 90° et les gouttes dans ce cas sont toutes aspirées dans le canal d'aspiration ; un ralentissement est observé à l'entrée du canal secondaire pour l'angle de 20° , ce dernier pourrait mener à l'état d'équilibre constaté avec les gouttes.

Pour compléter cette analyse bidimensionnelle, une étude tridimensionnelle est effectuée sur les lignes de courant au centre du canal principal pour les angles de 90° et 20° à un débit d'aspiration de 2 mL/h (figure V.14)

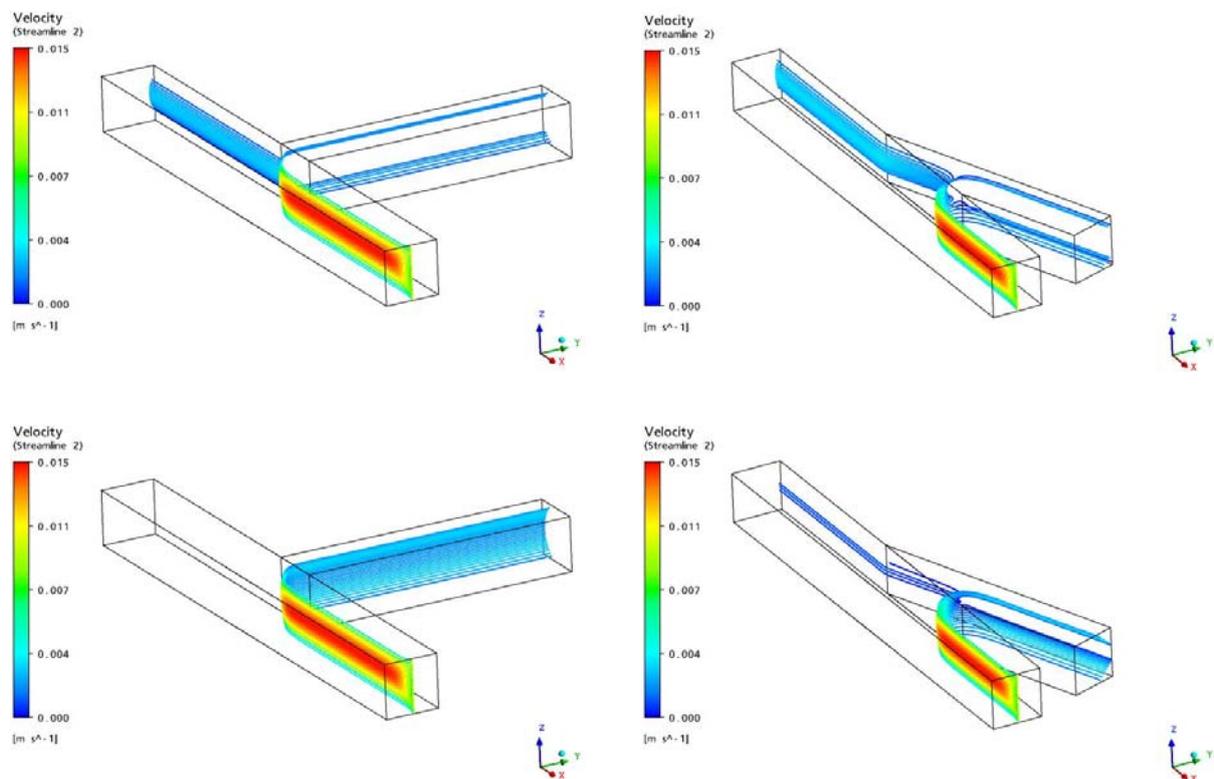


Figure V.14 : *Etude numérique 3D des lignes de courant des zones de soutirage de phase continue pour un angle de 90° (à gauche) et un angle de 20° (à droite) et en fonction de leur latitude dans le canal.*

Lorsque l'on observe les lignes de courant au centre du canal pour l'une et l'autre des configurations (haut de la figure V.14), on constate dans les deux cas que les lignes situées à mi-hauteur restent dans le canal principal malgré l'aspiration. En revanche, les lignes de courant du fond du canal et du haut du canal sont attirées dans le canal secondaire.

Lorsque les lignes de courant sont décalées de quelques microns du côté de l'aspiration (bas de la figure V.14), les comportements observés sont différents en fonction de l'angle du canal secondaire. Pour l'angle de 90° , l'ensemble des lignes de courant sont entraînées dans le canal secondaire tandis que pour l'angle de 20° , un plus grand nombre de lignes vers le fond du canal sont attirées dans le canal secondaire mais les lignes situées à mi hauteur du canal restent dans le canal principal. Ceci explique les différences constatées entre les deux angles d'aspiration dans les écoulements à gouttes. Un léger décalage de l'axe central des gouttes va entraîner les gouttes dans le canal secondaire pour l'angle de 90° . Ceci n'est pas le cas pour l'angle de 20° qui est moins sujet aux effets tridimensionnels. Les résultats observés sur les simulations avec l'angle de 20° apportent également des réponses aux différences constatées entre l'écoulement à gouttes et à particules. Les particules plus petites et surtout plus denses vont être entraînées un peu plus vers le fond du canal et donc subir un peu plus l'aspiration. Le débit limite de soutirage de la phase continue autour des particules est par conséquent moins élevé que pour les gouttes mais l'écart entre les particules est plus restreint que celui entre les gouttes.

V.1.5 Aspiration symétrique avec deux canaux à 90°

L'objectif de cette aspiration doublée est de soutirer la phase continue sans que les gouttes ne quittent le centre du canal principal, l'aspiration symétrique permettrait donc de se préserver de phénomènes de mouillage des gouttes sur la paroi dans la largeur du canal.

Le design de la plaque destinée à tester l'aspiration de la phase porteuse avec deux canaux symétriques avec un angle de 90° est représentée sur la figure V.15. Il comprend une zone d'aspiration en aval de l'arrivée des gouttes dans le système suivie d'une zone d'injection. Pour garder la symétrie du système, les capillaires d'aspiration sont placés dans les canaux secondaires à même distance (quelques centimètres) du canal principal.

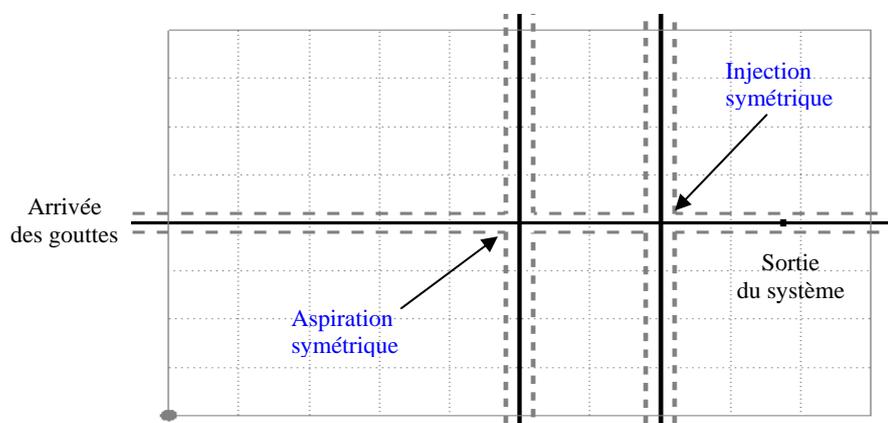


Figure V.15 : Design du bloc d'essai pour l'aspiration symétrique de la phase porteuse : en trait plein, les canaux d'écoulement ; en pointillés les canaux de soudure.

Les gouttes pénètrent toujours dans le système grâce à un capillaire de 180 microns. Le débit de phase continue est fixé à 8 mL/h et le débit de TPGDA à 100 μ L/h. La sortie du système se fait dans ce cas par un trou percé dans le support. Un nanoport Upchurch couplé à un tube téflon centré sur ce trou permet ainsi de récupérer l'écoulement à la sortie du système.

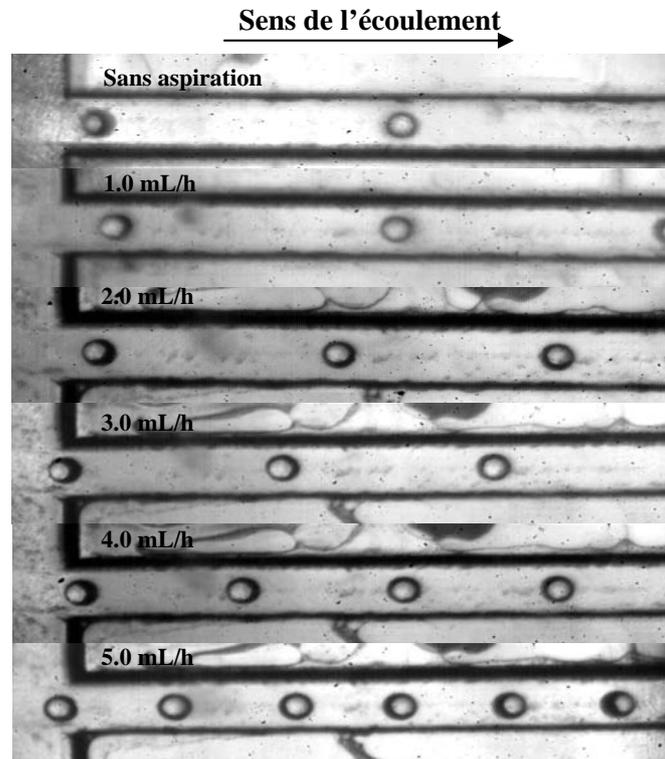


Figure V.16 : Evolution du train de gouttes (eau 8 mL/h – TPGDA 100 μ L/h) avec l'augmentation du débit de soutirage pour une aspiration double

La figure V.16 représente l'influence du débit d'aspiration sur l'écoulement à gouttes dans le canal principal. De 0 à 5 mL/h, la distance entre les gouttes est progressivement réduite. L'aspiration semble plus étagée que dans les configurations précédentes : visuellement, l'écart entre chaque goutte évolue régulièrement avec l'augmentation du débit de soutirage. Pour chaque débit d'aspiration, les gouttes restent bien au milieu du canal principal donc le soutirage de la phase continue est bien obtenu de façon symétrique par les deux canaux opposés. Au-delà de 5 mL/h, l'écoulement de gouttes est tellement ralenti que des irrégularités apparaissent au niveau de l'écoulement et quelques gouttes commencent à heurter la paroi inférieure du canal principal. Pour un débit de phase continue de 8 mL/h, il existe donc un débit limite d'aspiration à 5 mL/h.

Afin de tester l'influence de l'écart initial des gouttes sur l'aspiration de la phase porteuse, une nouvelle série de mesures avec un débit de TPGDA de 300 μ L/h est effectuée. Les données récoltées sont exposées sur la figure V.17.

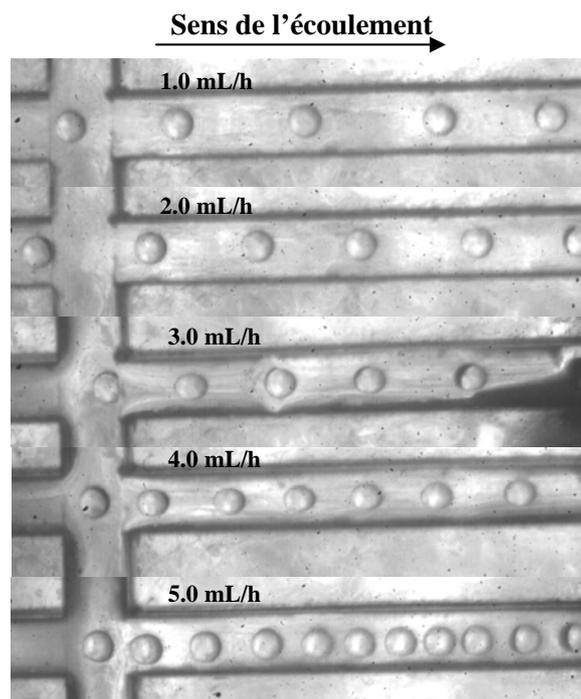


Figure V.17 : Evolution du train de gouttes (eau 8 mL/h – TPGDA 300 µL/h) avec l'augmentation du débit de soutirage pour une aspiration double

Les gouttes générées à 300 µL/h sont de dimension plus importante et occupent donc une place plus grande dans le canal principal. Elles restent néanmoins bien centrées dans le canal et n'interagissent pas avec les parois. Comme pour la série à 100 µL/h, le soutirage de la phase continue est régulier avec l'augmentation de l'intensité de l'aspiration. A 5 mL/h, quelques perturbations apparaissent et l'écart entre les gouttes est visiblement un peu plus variable. Au-delà de 5 mL/h, l'écoulement induit devient instable et les gouttes commencent à coalescer.

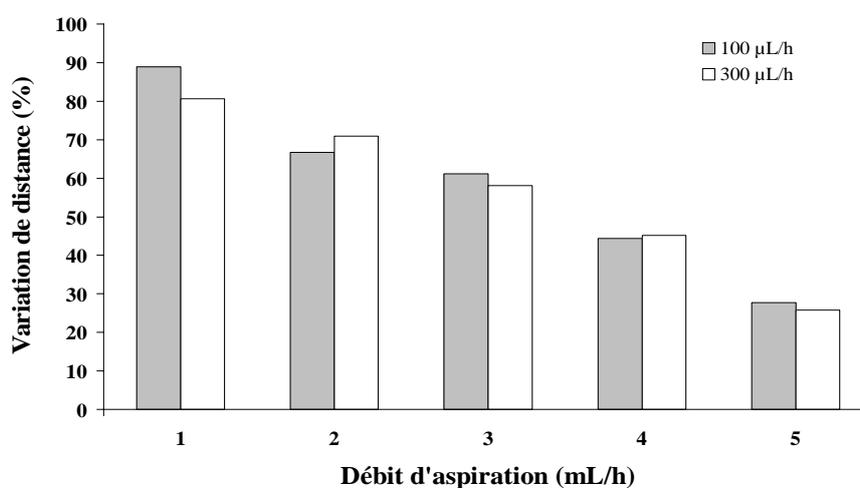


Figure V.18 : Comparaison du pouvoir d'aspiration de la phase continue (eau 8 mL/h) avec une aspiration symétrique sur deux écoulements à gouttes de TPGDA (100 et 300 µL/h)

La figure V.18 rassemble et compare les effets de l'aspiration symétrique sur les deux séries de mesure à 100 $\mu\text{L/h}$ et 300 $\mu\text{L/h}$. La réduction de l'écart entre les gouttes est mesurée en pourcentage par rapport à l'écart initial afin de comparer les deux séries. Dans cette configuration, la réduction de l'écart entre les gouttes apparaît comme linéaire pour les deux séries. La variation du débit de phase dispersée n'affecte pas l'aspiration de la phase porteuse : malgré une réduction du tiers de la distance des gouttes, l'écart relatif dû à l'aspiration est pratiquement équivalent pour les deux séries de données. En outre, pour un débit de TPGDA de 100 ou 300 $\mu\text{L/h}$, le débit limite d'aspiration de la phase continue est de même intensité.

Le soutirage de la phase continue peut agir tout aussi bien sur des gouttes en amont du bloc de polymérisation ou sur des billes après passage sous la source UV. Ce module est nécessaire pour rapprocher les gouttes ou les billes entre elles et pouvoir ainsi modifier la fréquence de passage des émulsions ou des particules au sein d'un microsystème. La majeure partie des manipulations de soutirage sont effectuées sur des gouttes. A cause de l'affinité entre le TPGDA et la paroi hydrophobe, l'éclatement des gouttes sur la paroi est souvent observé. Les tests sur les gouttes évitent ainsi le bouchage complet du canal et allongent la durée de vie des microsystèmes fabriqués. Les différentes configurations testées sont efficaces pour la modification de l'écart entre les dispersions mais ont leur spécificité : les systèmes d'aspiration avec un seul canal ont une limite au-delà de laquelle les dispersions sont recueillies dans le canal d'aspiration. L'angle de 20° a une limite plus élevée et permet de rapprocher plus efficacement les dispersions qu'un angle de 90° mais présente plus de risque d'interaction avec la paroi du système. L'aspiration symétrique par deux canaux permet de garder gouttes (ou billes) dans l'axe du canal et les empêche d'être attirées dans les canaux de soutirage ; néanmoins, il existe aussi une limite d'aspiration pour cette configuration au-delà de laquelle l'écoulement est trop ralenti et devient instable.

V.2 Injection de nouvelles phases

Pour injecter une nouvelle phase dans le microsystème, deux types de fluides sont envisageables: l'introduction d'une phase miscible à la phase porteuse entraîne un écoulement laminaire, l'injection d'une phase immiscible à la phase porteuse crée le plus souvent un écoulement à gouttes mais aussi parfois un écoulement stratifié. La possibilité de générer cet écoulement stratifié est étudiée.

V.2.1 Injection d'une phase immiscible

Guillot et Colin (2005) ainsi Zhao *et al* (2006) ont montré la faisabilité de générer des écoulements stratifiés avec deux phases immiscibles dans des canalisations à section carrée. Dans l'optique du remplacement de la phase porteuse aqueuse par une phase organique, l'opportunité de générer directement un écoulement stratifié entre la solution aqueuse et une phase organique est d'un grand intérêt. Le TPGDA pouvant dégrader les canaux en plexiglas, les tests de formation d'écoulement stratifiés sont effectués avec l'octanol. L'octanol a des propriétés physico-chimiques proches du

TPGDA et se comporte à peu près de la même façon lors de l'émulsion par une solution aqueuse. La figure V.19 décrit les écoulements diphasiques eau-octanol formés à une jonction en T pour un débit d'octanol fixé à 1 mL/h.

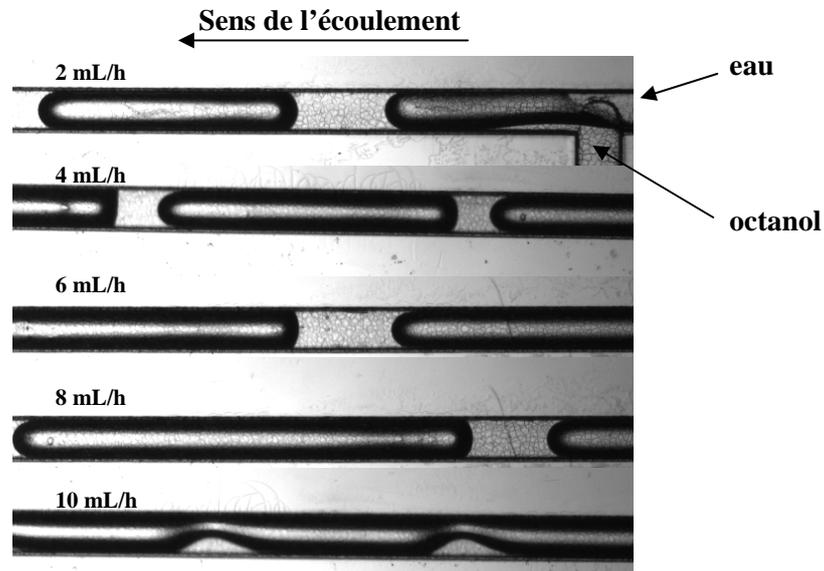


Figure V.19 : Evolution des écoulements diphasiques eau-octanol (1 mL/h) avec l'augmentation du débit de phase continue

Le débit de phase aqueuse dans le canal principal est progressivement augmenté. Dans tous les cas, l'octanol qui a plus d'affinité pour le plexiglas crée des gouttes d'eau. Plus le débit d'eau est important, plus les gouttes générées sont volumineuses. A partir d'un débit d'eau de 10 mL/h, l'octanol forme des ondulations dans le trait continu de phase aqueuse.

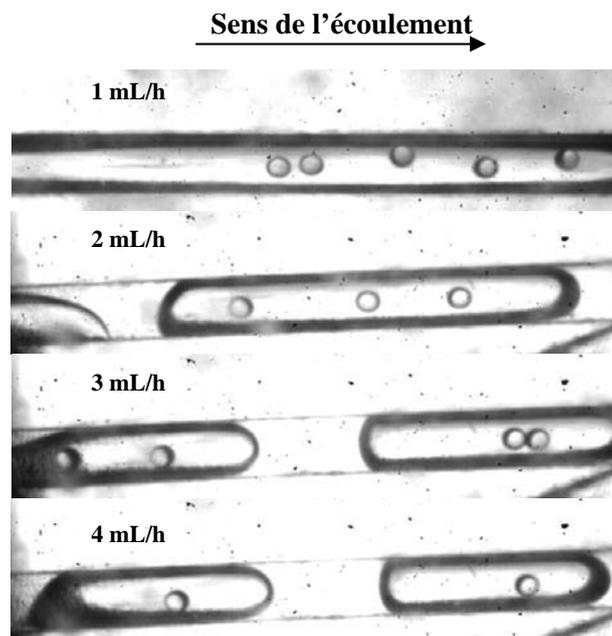


Figure V.20 : Injection d'une phase non miscible (octanol) dans un train de gouttes (eau 4 mL/h – TPGDA 100 µL/h) pour un angle de 20°

Une nouvelle série de mesure pour un angle d'injection de 20° est entreprise avec un écoulement eau-TPGDA fixé à 4 mL/h-100 µL/h et en faisant varier le débit d'octanol injecté (figure V.20). La présence des gouttes ne change rien aux écoulements diphasiques formés à la jonction des deux canaux : pour chaque débit d'octanol, des gouttes d'eau contenant des gouttes de TPGDA sont générées. Les gouttes sont plus ou moins longues en fonction du débit d'octanol injecté et le nombre de gouttes de TPGDA piégées dans la goutte d'eau va varier en fonction de cette longueur.

Que ce soit pour une jonction avec un angle de 90° ou un angle de 20° dans les microsystèmes en plexiglas, l'injection d'octanol conduit à la formation de gouttes d'eau dans l'octanol quels que soient les débits des deux phases. La formation d'une goutte d'eau dans l'octanol comme dans le cas de la figure V.20, empêche toute intervention supplémentaire sur les particules piégées dans l'eau et n'est donc pas favorable à la formation de structures multicouches.

V.2.2 Injection d'une phase miscible

Les éventuels ajouts dans un écoulement de particules sont nécessairement avec une phase miscible à la phase porteuse pour éviter la formation de gouttes d'eau autour de la particule. La phase ajoutée crée ainsi un écoulement laminaire et chaque phase occupe une partie du canal. Une solution aqueuse contenant quelques milligrammes de bleu de bromothymol (BBT) est ainsi injectée pour évaluer la largeur du canal occupée par chacune des phases (figure V.21).

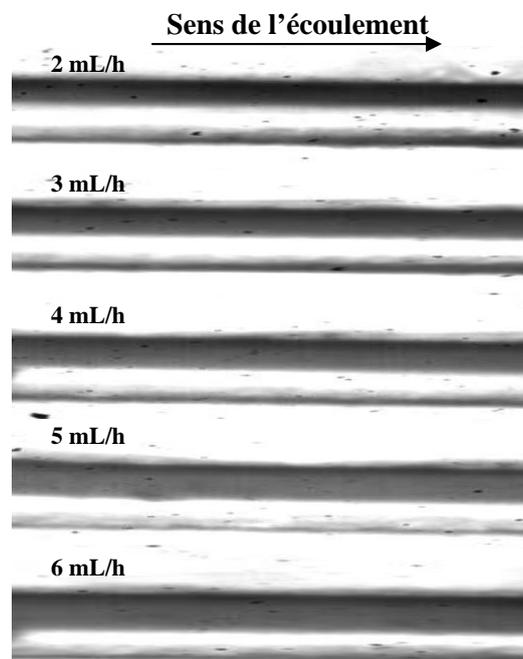


Figure V.21 : *Injection d'une phase aqueuse de bleu de bromothymol dans une solution aqueuse d'Hellmanex s'écoulant à 4 mL/h*

Les images de la figure V.21 sont prises juste après l'injection ; le débit d'eau est fixé à 4 mL/h et le débit de BBT est progressivement augmenté. Quel que soit le débit de BBT, la séparation entre les deux phases est nette et reste stable sur une grande partie du microsystème avant que la diffusion ne

vienne perturber l'interface. Ces observations sont analogues aux écoulements créés par Kenis *et al* (1999). Les proportions d'occupation du canal principal respectent les proportions entre les débits de BBT et d'eau, les deux solutions ayant approximativement les mêmes caractéristiques physico-chimiques. Comme le montre le graphique de la figure V.22. Pour un débit de BBT de 2 mL/h, l'eau occupe 66 % du canal et à débit équivalent de 4mL/h, chaque phase occupe 50 % du canal.

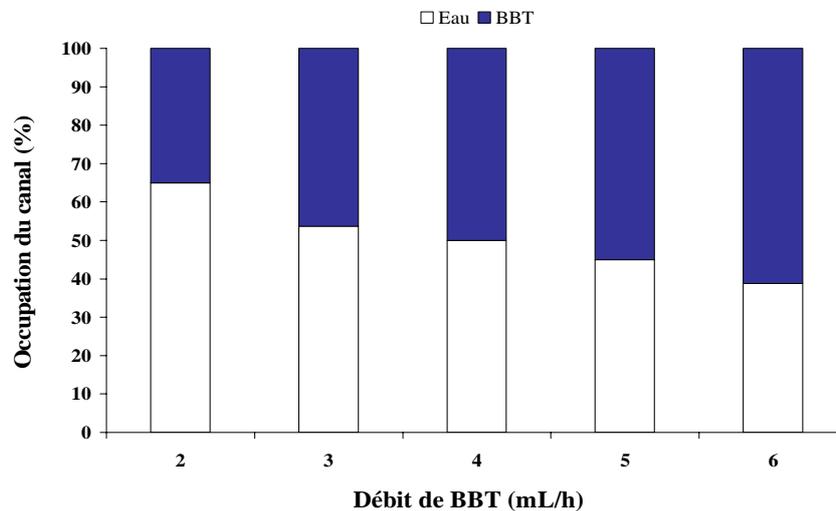


Figure V.22 : Occupation du canal pour une phase aqueuse circulant à 4 mL/h et un débit de bleu de bromothymol croissant.

L'ajout d'une nouvelle phase dans un train de billes circulant dans un canal gravé en plexiglas conduit à deux différentes formes d'écoulements :

- une (ou plusieurs) bille(s) piégée(s) dans une goutte de phase aqueuse circulant dans la phase ajoutée si cette dernière est de nature hydrophobe
- un train de billes circulant au milieu du canal partagé entre la phase continue et la phase ajoutée si cette dernière est de nature hydrophile

Le premier cas ne présente pas d'intérêt sauf si la phase aqueuse a été au préalable remplacée par un monomère hydrophile. En effet, avec un monomère hydrophile entourant les billes et l'ajout d'une phase immiscible, des gouttes de monomère entourant la particule seraient ainsi formées entraînant la formation d'une particule bicouche hydrophobe-hydrophile. Le deuxième cas permet justement d'envisager le remplacement de la phase porteuse par une autre phase. Le niveau de chaque phase dans le canal étant directement réglable à travers le rapport des débits, il suffit d'ajouter un système d'aspiration et d'ajuster les débits de soutirage de la première phase pour réaliser le transfert des billes de la phase initiale vers la phase de notre choix

V.3 Changement de phase porteuse

V.3.1 Remplacement de la phase porteuse par une autre phase hydrophile

Suite aux observations sur l'injection d'une seconde phase miscible à la phase continue, il est envisageable de remplacer la phase porteuse de particules ou d'émulsions par une phase de plus grand intérêt en couplant l'injection d'une phase miscible et l'aspiration de la porteuse. Le schéma de principe du changement de phase porteuse est décrit sur la figure V.23. L'objectif est d'injecter la seconde phase d'un côté du canal et d'aspirer la phase initiale repoussée de l'autre côté sans provoquer de perturbation dans l'écoulement des particules dans le canal principal. L'injection et l'aspiration peut nécessiter un ou plusieurs canaux secondaires mais le soutirage doit obligatoirement être composé d'un ou plusieurs modules ne comportant qu'un seul canal d'aspiration.

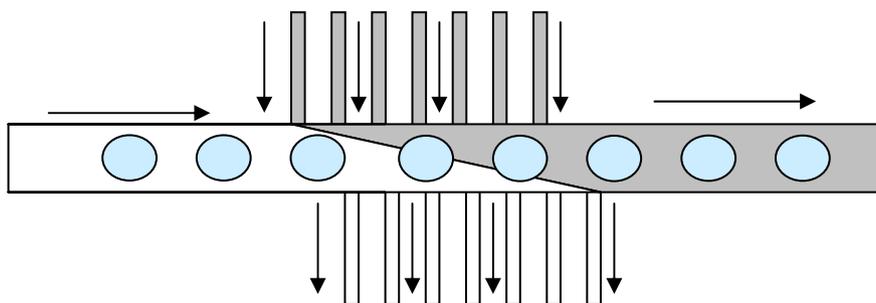


Figure V.23 : Schéma de principe du changement de phase porteuse composé de successions d'injections-aspirations

Les premiers tests de remplacement de phase sont réalisés sur le design de la figure V.2 avec des angles de 20°. Les particules sont formées préalablement à l'arrivée dans le microsysteme avec des débits de 4 mL/h pour la solution aqueuse et 100 µL/h pour la solution de TPGDA. Dans le microsysteme, aucun soutirage n'est appliqué par le premier module d'aspiration ; les particules atteignent donc la zone d'injection avec un débit de 4 mL/h. La phase injectée est une solution de BBT également à un débit de 4 mL/h de manière à ce que le canal soit symétriquement rempli par les deux phases aqueuses. La figure V.24 décrit le remplacement progressif de la phase aqueuse incolore par la solution aqueuse bleutée.

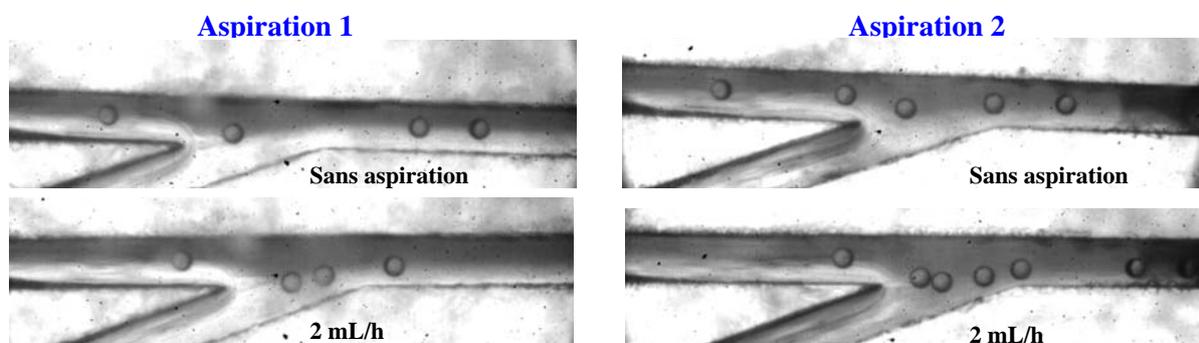


Figure V.24 : Remplacement de la phase porteuse des billes par une solution aqueuse de BBT avec deux aspirations successives

Au niveau de la zone d'injection, les billes sont projetées vers le bas du canal principal à cause de l'ajout de la solution de BBT mais en arrivant au niveau du premier module d'aspiration elles ont retrouvé le milieu du canal. Sans aspiration à ce niveau, le canal principal est bien rempli à moitié par la solution aqueuse et la solution de BBT. Lorsqu'un débit d'aspiration de 2 mL/h est appliqué, le niveau de la solution incolore diminue de moitié en aval du canal de soutirage mais les particules ne sont pas attirées dans le canal secondaire. Au niveau du deuxième module d'aspiration, la séparation entre les deux phases est un peu moins nette car la première aspiration de phase porteuse a induit un léger phénomène de mélange entre les deux solutions. Lorsqu'un débit d'aspiration de 2 mL/h est appliqué, une partie de la solution bleutée commence à être aspirée dans le canal secondaire et il ne reste quasiment plus de solution incolore dans le canal principal. La phase continue entourant les particules et s'écoulant à un débit de 4 mL/h a donc été remplacée par la nouvelle phase au moyen de deux aspirations successives soutirant à 2 mL/h. Les particules n'ont pas été aspirées dans les canaux secondaires et poursuivent leur parcours dans le canal entourées de la nouvelle phase bleutée. Le changement de phase a donc été accompli mais la stabilité de l'écoulement des particules n'est pas maintenue. Cependant cette instabilité n'est pas directement due à l'injection de la nouvelle phase. La figure V.25 illustre la naissance de l'instabilité qui provoque la perturbation de l'écoulement des particules avant le changement de phase.

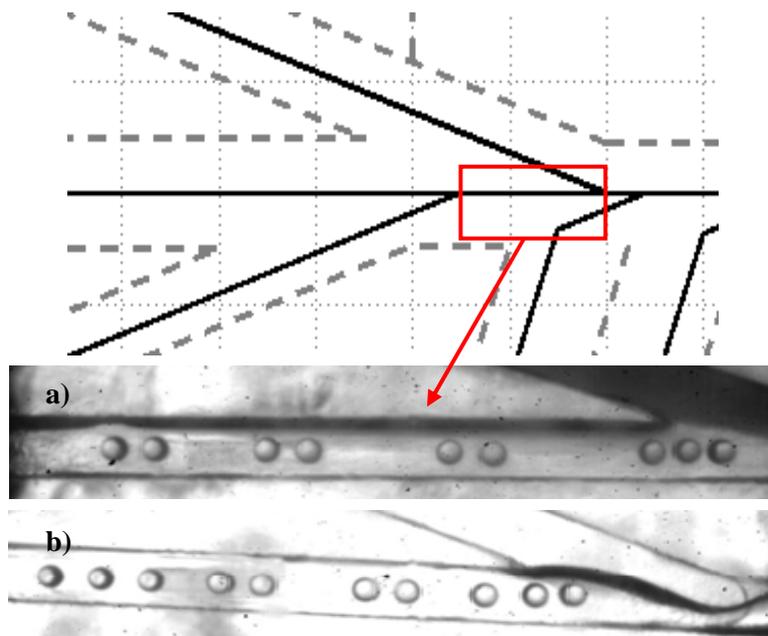


Figure V.25 : Zoom sur la zone d'instabilité de l'écoulement en amont de l'injection de la seconde phase dans le microsysteme avec des angles de 20° : (a) injection de BBT, (b) injection d'octanol

Que ce soit pour des particules lors de l'injection d'une solution de BBT ou des gouttes lors de l'injection d'octanol, les phases dispersées se regroupent en paquets isolés de deux ou trois. Ce phénomène intervient entre la zone d'aspiration et la zone d'injection. Cette instabilité peut découler d'un défaut de fabrication inhérent aux angles de 20° : cet angle diminue la possibilité de graver des canaux de soudage (en pointillés) proche des canaux d'écoulement (en continu) ; ainsi si les plaques de plexiglas ne sont pas parfaitement planes, une zone de volume mort important existe à ce niveau là. Ce volume mort ralentissant localement l'écoulement couplé à d'éventuelles pulsations des pousse-

seringues peut générer les instabilités constatées ci-dessus. Bien que le soutirage de la phase continue soit moins efficace, le design avec des angles de 90° est donc préférable à celui des angles 20° afin de limiter les perturbations potentielles dues à la fabrication.

V.3.2 Choix d'un tiers solvant

S'il est possible de remplacer la phase originelle entourant les particules par une autre phase, il est donc également envisageable de remplacer cette seconde phase par une troisième phase qui soit miscible avec cette dernière. Ainsi, s'il existe une phase qui soit en même temps miscible avec l'eau et miscible avec une phase hydrophobe, elle permettra le remplacement de la phase aqueuse porteuse des particules par une phase hydrophobe selon le principe décrit sur la figure V.26.

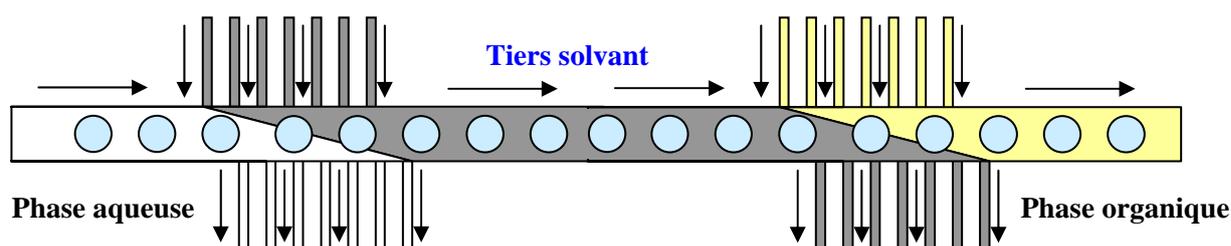


Figure V.26 : Schéma de principe du passage à une phase porteuse aqueuse à une phase porteuse organique par l'utilisation d'un tiers solvant

La phase hydrophobe test reste l'octanol. Le tiers solvant doit donc être à la fois miscible à l'eau et à l'octanol et ne dégrader ni les particules de poly(TPGDA) ni les parois du canal en plexiglas. Le tiers solvant le plus simple semble donc être un alcool. Les différents alcools disponibles au laboratoire et testés en tant que tiers solvant sont listés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: Nature et propriétés physico-chimiques des solvants testés en tant que tiers solvant

Solvant	Densité (g/cm ³)	Viscosité (cp)	Solubilité dans l'eau	Interface avec l'eau
éthanol	0,79	1,2	Totalement miscible	Interface peu visible
isopropanol	0,79	2,0	Totalement miscible	Interface peu visible
propylène glycol	1,04	56	Totalement miscible	Interface nette
1,4 butanediol	1,02	70	Totalement miscible	Interface nette
1-pentanol	0,81	4,0	2,2 g/L	Formation de gouttes
1-octanol	0,82	9,0	Insoluble	Formation de gouttes

Les alcools ont une chaîne carbonée croissante et une ou deux fonctions alcools. Tant que la chaîne carbonée est inférieure à cinq carbones, les différents alcools sont miscibles avec l'eau. A l'intersection entre canal principal et canal secondaire, les corps comprenant une seule fonction alcool

ont une interface non clairement définie : la séparation entre les deux phases se distingue difficilement ; les deux corps se mélangent trop rapidement. Dans le cas des composés comprenant deux fonctions alcool, l'interface créée à l'intersection est bien marquée et un profil laminaire de l'écoulement est nettement visible. La différence de viscosité entre l'eau et les composés à deux fonctions alcool explique l'épaisseur de l'interface entre les deux phases. Les différentes interfaces observées sont stables quels que soient les débits utilisés, seul le taux d'occupation du canal principal varie. Guillot *et al* (2006) ont constaté des interfaces analogues mais pour un écoulement stratifié avec deux phases immiscibles. Dans ce cas, les auteurs ont montré que l'épaisseur de l'interface avec les deux fluides étaient due à la disposition de chaque phase dans le canal et que le taux d'occupation du canal dépendait du débit de chaque phase. En regardant sur la section, la séparation entre les deux phases n'est pas verticale : la ligne de séparation des deux phases est concave (ou convexe selon la phase). En revanche, la vision par le dessus crée cette séparation plus large. La figure V.27 illustre des exemples d'interface pour un solvant avec une fonction alcool (éthanol) ou avec deux fonctions alcool (propylène glycol et 1,4 butanediol).

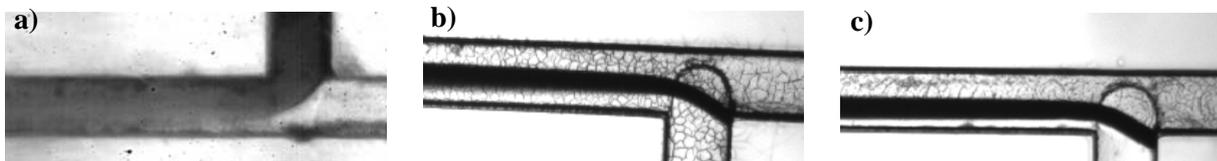


Figure V.27 : Interfaces eau-alcool à l'intersection entre canal principal et première injection : (a) éthanol coloré, (b) propylène glycol, (c) 1,4 butanediol

Afin de mieux visualiser le remplacement d'une phase par une autre, les composés comportant deux fonctions alcool présentent donc un avantage. Mais l'interface avec l'eau n'est pas le seul critère de choix pour le tiers solvant ; il faut également vérifier le comportement du tiers solvant à la deuxième injection de phase vis-à-vis de l'octanol. La figure V.28 réunit l'ensemble des phases testées à l'intersection avec l'injection d'octanol.

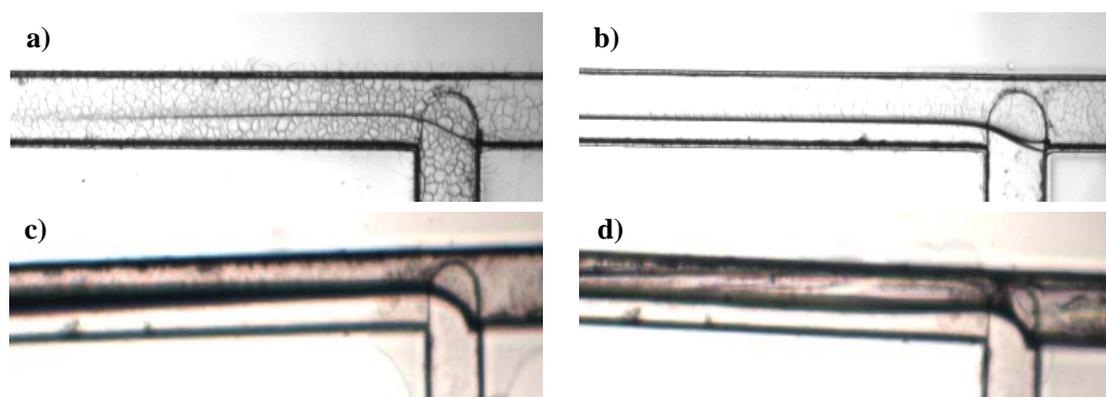


Figure V.28 : Interfaces octanol-alcool à l'intersection entre canal principal et deuxième injection: (a) propylène glycol, (b) 1,4 butanediol, (c) éthanol coloré, (d) éthanol-eau (50/50 vol/vol)

Parmi les deux composés comportant deux fonctions alcool, le 1,4 butanediol (figure V.28b) présente la meilleure interface avec l'octanol : elle est moins marquée qu'avec l'eau mais est suffisamment nette et surtout stable sur une bonne distance en aval de l'intersection. L'interface propylène glycol-

octanol est nette à l'intersection mais au bout de quelques millimètres elle se dissipe ce qui est défavorable pour suivre l'évolution du changement de phase. Le 1,4 butanediol présente donc le meilleur profil comme tiers solvant pour effectuer le changement de phase eau-octanol.

Par mesure de comparaison, l'interface entre octanol et une solution d'éthanol colorée est également testée : contrairement à l'interface avec l'eau, elle est bien distincte. Etant donné qu'on ne peut visualiser clairement le changement de phase eau-éthanol, un mélange eau-éthanol à 50 % volumique est injecté avec l'octanol : malgré la présence d'eau parfaitement immiscible avec l'octanol, l'interface entre le mélange et l'octanol est nette et stable en aval de l'intersection. L'éthanol peut donc être éventuellement utilisé comme tiers solvant si l'on accepte de ne pas visualiser le changement de phase eau-éthanol puisque la présence éventuelle d'eau au sein de l'éthanol ne perturbe pas l'interface avec l'octanol.

V.3.3 Changement de phase sans particules

Afin de tester la faisabilité du changement de phase avec le 1,4 butanediol en tant que tiers solvant, un premier essai est effectué sans particules sur le design de la figure V.6. L'eau est injectée dans le canal principal à 4 mL/h, le 1,4 butanediol à 1 mL/h dans le premier canal d'injection et l'octanol à 2 mL/h dans le deuxième canal d'injection. Le soutirage de l'eau puis du 1,4 butanediol est respectivement assurée par deux canaux d'aspiration successifs à des débits de 2 mL/h et 0,5 mL/h. Après le bloc de double changement de phase, une jonction en T permet de vérifier si le passage de la phase aqueuse à la phase organique est effectif, une solution aqueuse est ainsi injectée à 2 mL/h. L'ensemble du changement de phase et de la génération est décrit par la figure V.29.

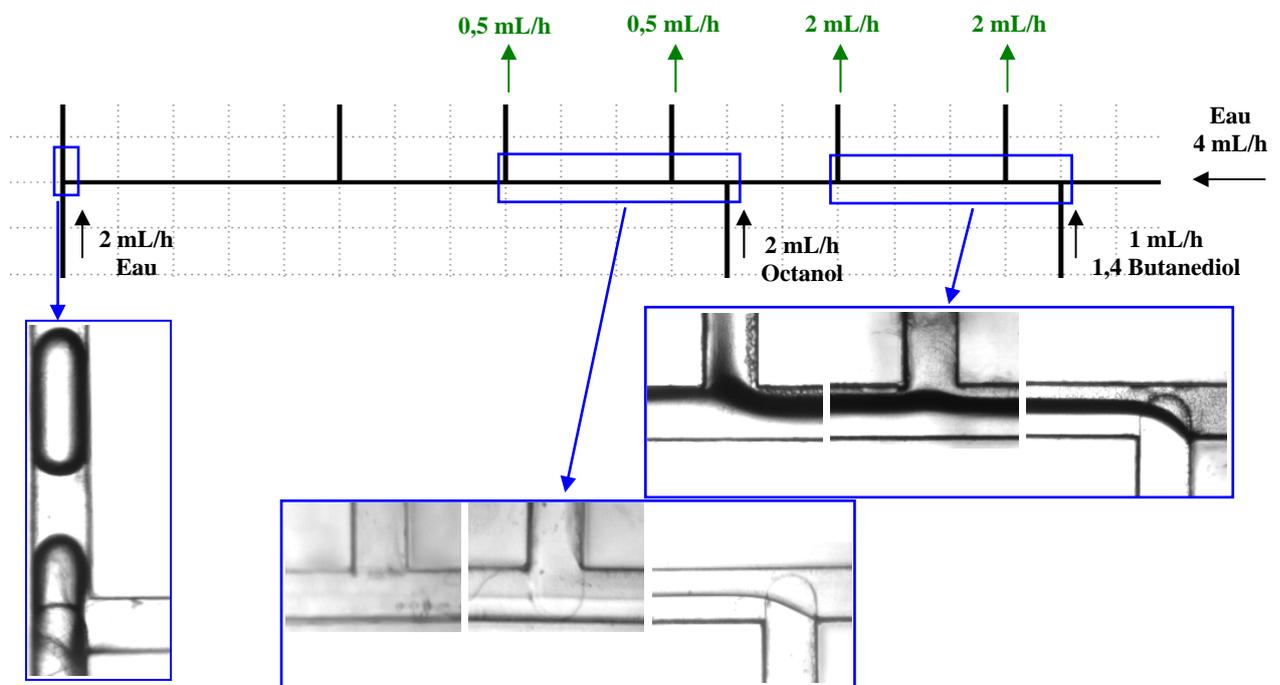


Figure V.27 : *Changement de phase eau-octanol sans particules avec le 1,4 butanediol en tant que tiers solvant et génération de gouttes octanol-eau*

Malgré un débit quatre fois plus important que l'eau, le 1,4 butanediol occupe plus de la moitié du canal en aval de la première injection. A la première aspiration, le niveau d'eau dans le canal diminue environ de moitié, le renflement sur la couche du 1,4 butanediol témoigne de l'aspiration subie dans le canal principal. A la deuxième aspiration, le restant de l'eau est quasi complètement récupéré par le canal secondaire, une partie du 1,4 butanediol est également aspirée puisqu'une trainée noire apparaît dans le canal de soutirage. Après quelque temps pour stabiliser l'écoulement, le 1,4 butanediol et l'octanol forment à la deuxième injection un écoulement stratifié où les deux phases occupent chacune la moitié du canal. Sur les deux aspirations suivantes, le 1,4 butanediol est récupéré mais l'aspiration de la phase augmente le mélange entre 1,4 butanediol et octanol, l'interface n'est plus visible à la deuxième aspiration. Néanmoins lorsque l'eau est introduite au niveau de la jonction en T, des gouttes d'eau sont formées ; le remplacement du 1,4 butanediol par l'octanol n'est peut-être pas complet mais la phase arrivant à la jonction en T est suffisante pour générer des gouttes d'eau. Le transfert complet d'une phase aqueuse vers une phase organique est donc possible grâce au système d'injection-aspiration et l'aide d'un tiers solvant.

Le transfert réalisé ci-dessus est cependant très dépendant de la première zone d'aspiration : en effet, si une quantité trop importante de phase aqueuse est encore présente dans le canal lors de l'injection de l'octanol, des instabilités sont créées. Contrairement au cas de l'éthanol (figure V.28d), l'interface entre l'octanol et un mélange 1,4 butanediol-eau contenant une quantité trop importante d'eau n'est pas du tout stable (figure V.30) et rend le changement de phase impossible. Il faut donc prévoir une aspiration suffisante de la phase aqueuse quitte à récupérer une partie du 1,4 butanediol dans le canal secondaire au niveau de la dernière aspiration.



Figure V.30 : *Perturbation de l'écoulement stratifié du à la présence d'eau dans le canal principal lors de l'injection d'octanol dans le 1,4 butanediol*

V.3.4 Changement de phase avec des gouttes de TPGDA

Suite aux observations des expériences décrites ci-dessus, une nouvelle plaque est conçue pour réaliser exclusivement le changement de phase eau-octanol avec le 1,4 butanediol (figure V.31). Par rapport au design de la figure V.6, une aspiration supplémentaire a été rajoutée pour soutirer la phase aqueuse entourant les gouttes, les zones d'aspiration ont été rapprochées des zones d'injection pour tenter de limiter le phénomène de diffusion et enfin la sortie des fluides du microsysteme est assurée par un trou percé dans le support en plexiglas et autour duquel est fixé un nanoport avec un tube téflon.

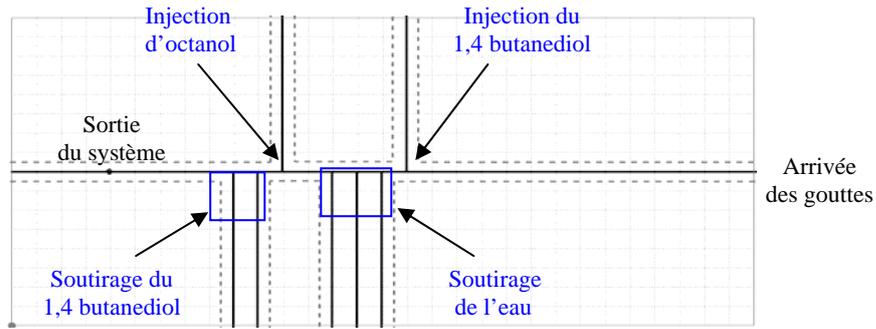


Figure V.31 : Design du bloc pour le changement de phase eau-octanol: en trait plein, les canaux d'écoulement ; en pointillés les canaux de soudure.

Le TPGDA étant insoluble dans le 1,4 butanediol, un essai préliminaire peut être réalisé avec un écoulement à gouttes. Les gouttes arrivant dans le microsystème sont générées avec un débit de solution aqueuse de 8 mL/h et un débit de TPGDA de 100 μ L/h. Le 1,4 butanediol est injectée à 4 mL/h dans le premier canal d'injection et l'octanol à 8 mL/h dans le deuxième canal d'injection. Le soutirage de l'eau est effectué au travers de trois canaux d'aspiration successifs à des débits d'aspiration de 3 mL/h. Le changement de phase solution aqueuse-1,4 butanediol et l'injection d'octanol est illustré sur la figure V.32.

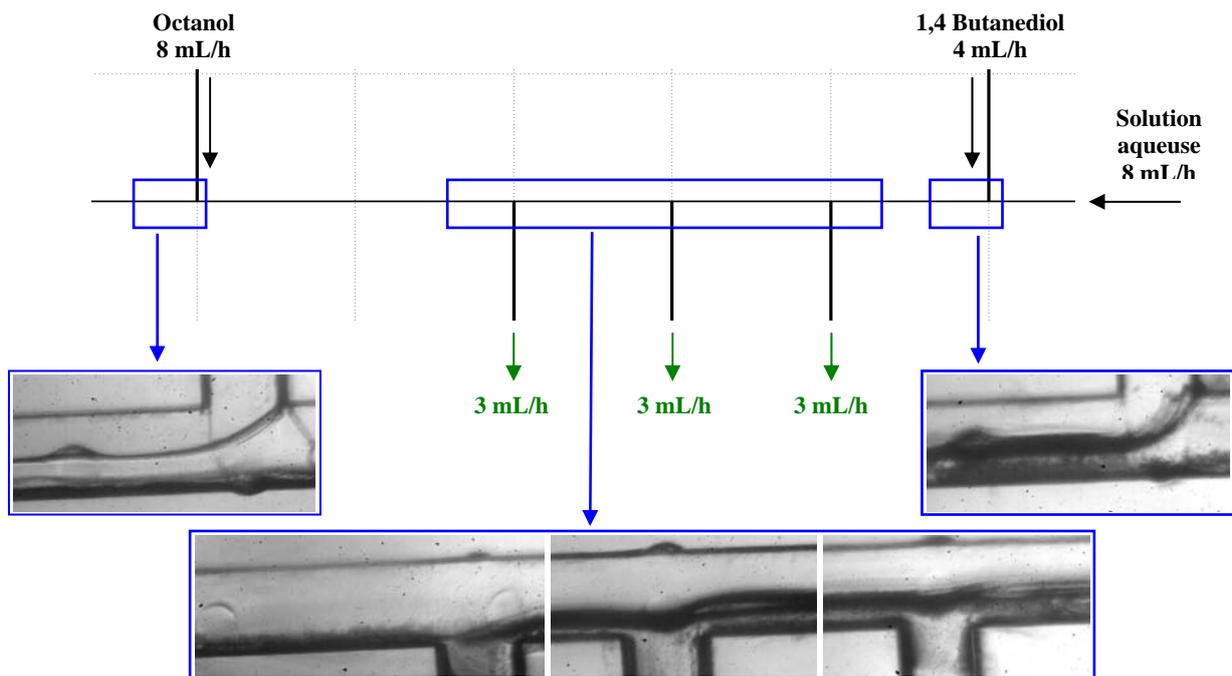


Figure V.32 : Changement de phase solution aqueuse-octanol avec des gouttes de TPGDA avec le 1,4 butanediol en tant que tiers solvant

Au niveau de l'ajout du tiers solvant, le 1,4 butanediol occupe la plus grande largeur du canal ; la goutte à son arrivée passe sous la couche de 1,4 butanediol et remonte progressivement vers le centre du canal entraînant un peu de solution aqueuse dans le tiers solvant. A l'intersection avec le premier canal d'aspiration, la goutte a rejoint le milieu du canal principal et une partie de la solution aqueuse est soutirée par le canal secondaire. Au niveau du deuxième canal de soutirage la goutte poursuit son chemin sans subir l'aspiration et le niveau de la phase aqueuse continue de diminuer. La goutte de

TPGDA crée une trainée dans son sillage qui perturbe l'interface 1,4 butanediol-solution aqueuse, ce phénomène est bien apparent sur l'image de la deuxième aspiration. A la troisième aspiration, la quasi-totalité de la phase aqueuse est retirée du canal principal, une petite partie du tiers solvant est attirée dans le canal secondaire mais il peut éventuellement rester un peu de phase aqueuse juste au niveau de la paroi inférieure du canal. La dernière aspiration entraîne les gouttes de TPGDA vers le bas du canal principal ; suite au cumul de toutes les aspirations, les gouttes se sont rapprochées. Pour soutirer l'intégralité de la phase aqueuse avec un débit à l'entrée du microsysteme de 8 mL/h, un débit de soutirage total de 9 mL/h a donc été nécessaire. Cette différence est due en partie à l'aspiration réelle non complètement équivalente au débit imposé au niveau des pousse-seringues et en partie à la quantité du tiers solvant qui s'est dissoute dans la solution aqueuse à l'interface entre les deux phases. La goutte poursuit ensuite son parcours jusqu'à l'injection de l'octanol où elle subit le même effet que pour le tiers solvant : l'injection de la nouvelle phase entraîne la goutte vers le bas du canal avant que cette dernière ne remonte progressivement vers le centre du canal. Un peu plus en aval que ce que montre l'image de la figure V.32, la goutte de TPGDA commence à pénétrer dans la phase organique et se dissout petit à petit en avançant ultérieurement dans le canal. Le phénomène de décomposition est décrit sur la figure V.33.

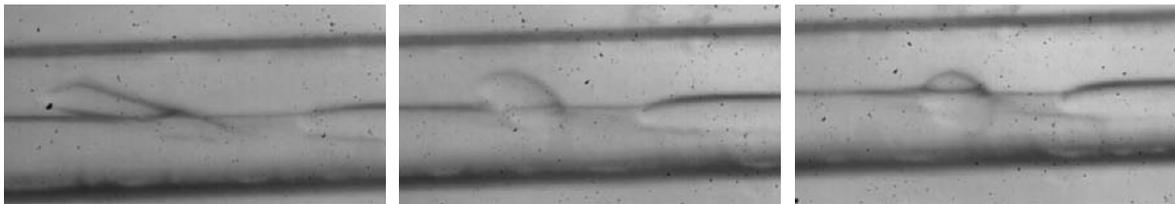


Figure V.33 : Décomposition (de droite à gauche) d'une goutte de TPGDA au fur et à mesure de l'avancée dans le canal principal lors du passage du 1,4 butanediol à l'octanol

La goutte de TPGDA produit également une trainée à l'interface 1,4 butanediol-octanol. Lorsque la goutte passe d'une phase à l'autre, elle va subir à la fois la dissolution dans l'octanol mais, en plus, le cisaillement de l'octanol. En effet, avant stabilisation du débit dans le canal principal l'octanol est injecté à 8 mL/h alors qu'après changement de phase le 1,4 butanediol circule à environ 5 mL/h.

La dissolution dans l'octanol n'est pas la seule altération que peuvent subir les gouttes de TPGDA. Occasionnellement, une goutte vient s'éclater sur la paroi inférieure du canal principal au niveau de l'injection du 1,4 butanediol. Le processus d'éclatement de la goutte est détaillé sur la figure V.34. Lorsque la goutte arrive vers l'interface entre les deux phases, elle est automatiquement entraînée avec la phase aqueuse vers la partie inférieure du canal. Si la goutte adhère à un moment donné à la paroi, elle commence à se déformer et s'étaler à cause de la contrainte de la phase aqueuse qui pousse la goutte vers l'aval du canal puis elle finit par éclater et mouiller la paroi.

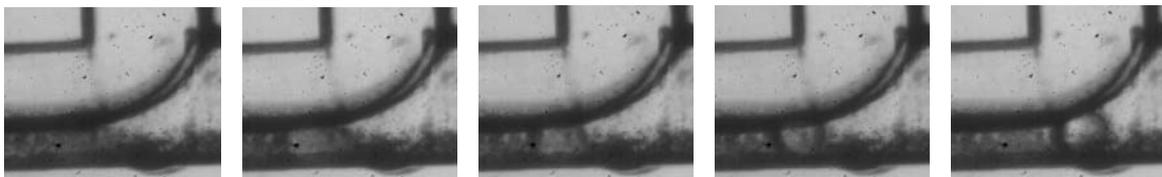


Figure V.34 : Décomposition (de droite à gauche) d'une goutte de TPGDA par mouillage sur la paroi à l'injection du tiers solvant

En dehors des quelques gouttes perdues au niveau de l'injection du tiers solvant, le processus de changement de phase avec le 1,4 butanediol décrit ci-dessus est stable et régulier. Il est donc envisageable de procéder à la même expérimentation avec des billes de poly(TPGDA).

V.3.5 Changement de phase avec des billes de poly(TPGDA)

Le même type de manipulation est ensuite effectué avec un écoulement à billes : les billes sont générées par passage sur la source UV avec des débits de 8 mL/h pour la phase aqueuse et 100 μ L/h pour la solution de TPGDA. Le 1,4 butanediol et l'octanol sont respectivement introduits à des débits de 4 mL/h et 8 mL/h. A ces débits quelques gouttes s'éclataient au niveau de la paroi lors de l'ajout du tiers solvant ; avec un écoulement à particules, ces dernières pourraient passer sans encombre mais au bout de quelques billes, il y en a une qui accroche la paroi et s'immobilise juste après l'ajout du 1,4 butanediol (figure V.35a). Le même phénomène intervient au niveau de l'injection de l'octanol (figure V.35b) alors que l'éclatement de gouttes n'était pas constaté à cet endroit.

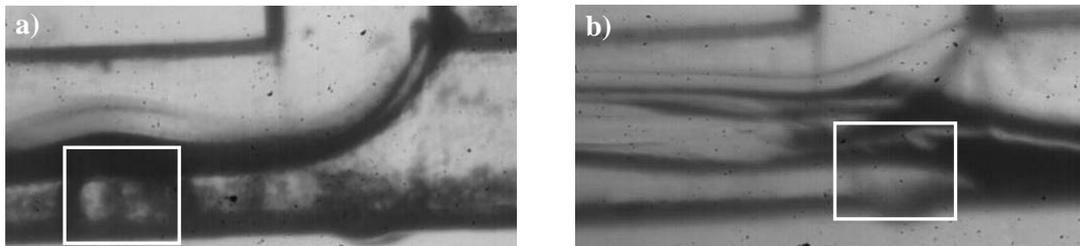


Figure V.35 : Blocage d'une bille de poly(TPGDA) à l'introduction d'une nouvelle phase : (a) 1,4 butanediol, (b) octanol

La source UV est alors immédiatement arrêtée et le canal principal est inspecté pendant que l'écoulement à gouttes se poursuit dans l'ensemble du microsystème. Les seules particules présentes dans le canal sont les deux piégées à chacune des deux introductions de fluide. L'écoulement à gouttes malgré la présence de ces particules obstruant le passage reste régulier et les gouttes n'explorent plus au niveau de l'injection du 1,4 butanediol. Après remise en marche de la source UV, les particules arrivent à franchir l'obstacle que représente la bille accrochée à la paroi (figure V.36).

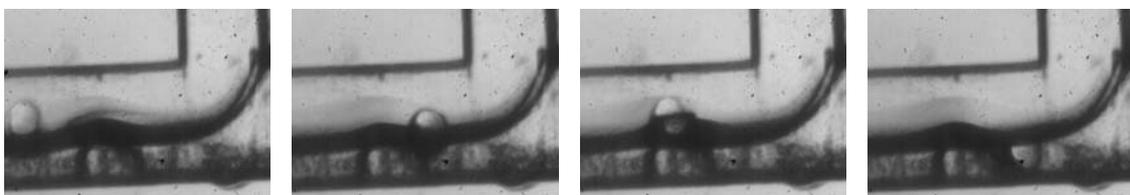


Figure V.36 : Passage des billes de poly(TPGDA) à l'introduction du 1,4 butanediol malgré la présence d'une bille bloquée obstruant le canal

Lorsque la particule arrive au niveau de la bille bloquée, elle la contourne en suivant les lignes de courant de la solution aqueuse. Elle passe ainsi directement dans le 1,4 butanediol et atteint donc le milieu du canal plus rapidement que s'il n'y avait pas d'obstacle. Le changement de phase peut se poursuivre en aval de l'obstacle comme le décrit la figure V.37.

A chaque intersection avec le canal d'aspiration, la particule reste proche du milieu du canal principal et n'est pas attirée dans le canal secondaire. Au fur et à mesure de l'avancée de la bille dans le canal principal, le 1,4 butanediol remplace la phase aqueuse ; par conséquent, la trainée qu'exerce la particule sur l'interface diminue jusqu'à disparaître à la troisième aspiration. Par rapport à l'écoulement à gouttes ou à vide, il reste un peu plus de solution aqueuse à l'issue du troisième soutirage. La présence de la bille coincée doit vraisemblablement altérer légèrement l'aspiration au niveau de chaque canal secondaire. Néanmoins, en appliquant un débit de soutirage de 3,5 mL/h à la troisième aspiration, l'eau est complètement évacuée du microsysteme. La particule coincée au niveau de l'injection de l'octanol perturbe bien plus l'écoulement que celle de l'introduction du tiers solvant, puisqu'elle empêche la formation de l'écoulement stratifié entre le 1,4 butanediol et l'octanol. Les particules arrivant à cette intersection arrivent, malgré tout, à contourner l'obstacle se présentant sur leur chemin mais l'absence de l'écoulement stratifié, les fait vriller au sein du canal où octanol et 1,4 butanediol se mélangent. Certaines particules peuvent ainsi être attirées dans le canal secondaire comme en témoigne l'image au niveau de la première zone d'aspiration du 1,4 butanediol. L'écoulement en aval de la particule coincée à l'introduction de l'octanol est donc complètement instable et non propice à la dernière étape du changement de phase.

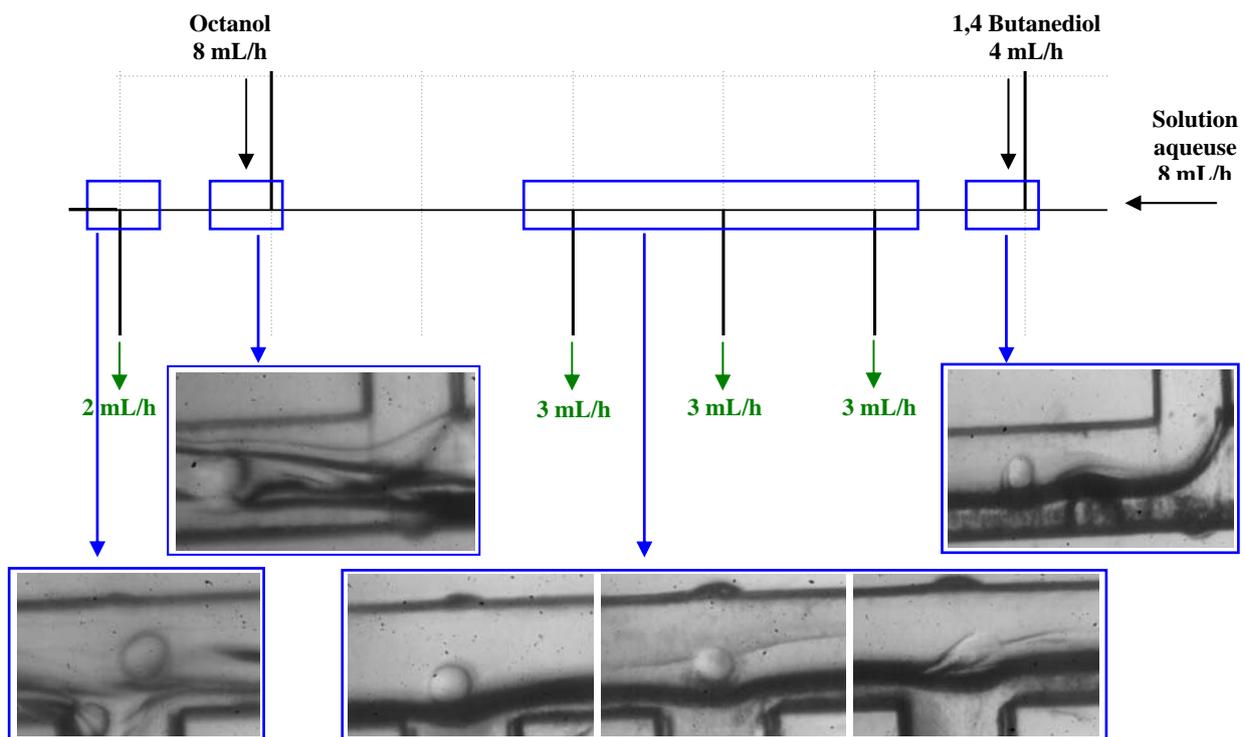


Figure V.37 : *Changement de phase solution aqueuse-octanol avec des billes de poly(TPGDA) avec le 1,4 butanediol en tant que tiers solvant*

En couplant l'introduction d'une nouvelle phase miscible à la phase continue et l'aspiration de cette dernière, un changement de phase porteuse autour des billes est parfaitement réalisable sans changer l'écoulement à particules (écart constant entre chaque bille). Le passage d'une phase aqueuse à une phase organique entourant la bille nécessite la présence d'un tiers corps à la fois miscible aux deux phases et implique donc un double changement de phase porteuse. Les tests effectués ci-dessus pour le passage de la phase aqueuse à l'octanol ne sont, en l'état, concluants mais ils ne permettent pas de statuer sur la non-faisabilité d'un tel échange et laissent entrevoir quelques opportunités après ajustement de certains paramètres. En effet, les débits d'insertion de chaque phase nécessitent un ajustement ultérieur de manière à ce que les particules, à leur arrivée au niveau du canal d'ajout de phase, aient suffisamment d'espace pour passer sans heurter les parois. De plus, il est sans doute possible de trouver un tiers solvant plus efficace pour le transfert vers une phase d'intérêt mais l'utilisation du plexiglas limite pour l'instant ce choix.

V.4 Génération autour d'une goutte

Après avoir effectué le changement de solvant, les particules s'écoulent dans la phase organique désirée. Afin d'obtenir une couche supplémentaire sur la particule, il faut à nouveau procéder à une génération de gouttes. Le simple ajout d'une phase immiscible à la nouvelle phase porteuse suffit à créer une goutte contenant une ou plusieurs particules en fonction du débit d'injection comme le montre la figure V.20. Cependant, le fait d'uniquement introduire une phase immiscible ne présente pas de degrés de liberté car il n'existera qu'un seul débit d'injection pour lequel chaque goutte générée ne contiendra qu'une seule particule. Ainsi en couplant un module d'aspiration et un module d'injection, il sera possible d'offrir un degré de liberté supplémentaire au microsystème pour l'encapsulation d'une bille à l'intérieur d'une goutte. La figure V.38 décrit le couplage aspiration-injection pour la génération d'une goutte autour d'une bille.

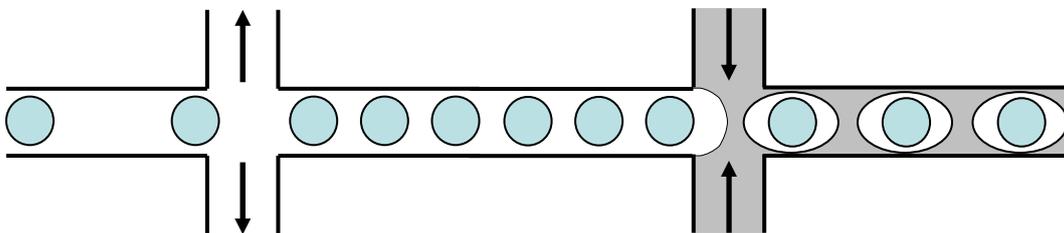


Figure V.38 : Schéma de principe de la génération d'une goutte autour de la particule avec ajustement de la fréquence des billes

Etant donné que l'objectif est de placer une particule au sein d'une goutte, le module d'aspiration le plus approprié dans ce cas est l'aspiration par deux canaux symétriques puisqu'elle va permettre de conserver les particules au centre du canal. De même, le module d'injection de la nouvelle phase continue sera composé de deux canaux symétriques par rapport au canal principal pour augmenter le cisaillement sur la phase porteuse. Les manipulations sur la génération de goutte autour d'une

particule sont donc effectuées sur le design de la figure V.13. Cette étude est dans un premier temps menée sur une phase aqueuse avec l'octanol en tant que seconde phase continue. D'autre part, les résultats présentés ci-dessous sont obtenus sur un écoulement à gouttes et non de particules. Le débit de phase aqueuse est fixé à 8 mL/h et le débit de TPGDA est soit de 100 μ L/h soit de 300 μ L/h.

V.4.1 Recherche du débit de synchronisation

Pour un débit de phase aqueuse fixé à 8 mL/h, un débit de TPGDA de 100 μ L/h et un débit d'aspiration variable, une plage de débit d'octanol est balayée jusqu'à ce que le débit où chaque goutte d'eau dans l'octanol générée contienne une goutte de TPGDA. La synchronisation entre la fréquence d'arrivée des gouttes et la fréquence de génération des gouttes d'eau est alors obtenue. Le tableau V.2 illustre la recherche du débit de synchronisation pour une aspiration de 3 mL/h avant d'arriver sur la zone d'injection de l'octanol.

Tableau V.2: Génération de gouttes d'eau contenant des gouttes de TPGDA (100 μ L/h) aspiration de 3mL/h

Débit d'octanol	Observations	Illustration
10 mL/h	1 goutte vide 1 goutte pleine	
8 mL/h	1 goutte vide 1 ou 2 gouttes pleines	
6 mL/h	1 goutte vide 3 gouttes pleines	
5 mL/h	1 goutte vide 5 gouttes pleines	
4 mL/h	synchronisation goutte dans goutte	
3 mL/h	2 gouttes toutes les 2-3 gouttes	

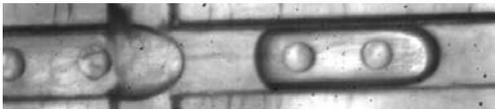
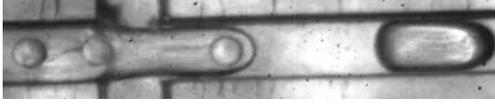
Le débit d'octanol est progressivement réduit jusqu'à 4 mL/h où chaque goutte formée contient bien qu'une seule goutte de TPGDA ; ce régime est stable dans le temps puisque sur plusieurs séquences enregistrées la goutte de TPGDA ne bouge pas du centre de la goutte d'octanol. Lorsque le débit d'octanol est plus faible que le débit de synchronisation avec les gouttes internes, deux gouttes de TPGDA peuvent régulièrement être piégées dans la goutte d'eau. A contrario, lorsque le débit d'octanol est plus élevé que le débit de synchronisation, certaines gouttes d'eau ne contiennent pas de gouttes d'octanol. Le nombre et la fréquence de génération de gouttes d'eau vides croît avec le débit d'octanol : pour un débit d'octanol à 6mL/h, il y a une alternance de 3 gouttes avec une gouttes d'octanol et une goutte vide ; alors que pour un débit de 10 mL/h, une goutte vide succède à une goutte avec du TPGDA en phase interne. L'augmentation du débit d'octanol conduit naturellement à

la diminution de la taille des gouttes d'eau mais réduit considérablement le taux d'encapsulation des gouttes de TPGDA.

V.4.2 Influence du débit initial de TPGDA

La même série de mesures est effectuée pour un débit de phase aqueuse de 8 mL/h et un débit de TPGDA de 300 μ L/h. Le tableau V.3 regroupe les résultats obtenus pour le même débit d'aspiration que ci-dessus (3 mL/h).

Tableau V.3: Génération de gouttes d'eau contenant des gouttes de TPGDA (300 μ L/h) aspiration de 3mL/h

Débit d'octanol	Observations	Illustration
6 mL/h	2 gouttes toutes les 3 gouttes	
8 mL/h	2 gouttes toutes les 4/5 gouttes	
10 mL/h	synchronisation goutte dans goutte	
12 mL/h	1 goutte vide 6 ou 7 gouttes pleines	

Avec un débit de TPGDA trois fois supérieur, la fréquence de génération de gouttes est bien plus élevée et donc l'écart entre les gouttes de TPGDA est réduit. Le débit d'octanol nécessaire pour obtenir une goutte de TPGDA par goutte d'eau est par conséquent plus important. En l'occurrence, le débit d'octanol permettant l'enrobage régulier d'une goutte de TPGDA dans une goutte d'eau est de 10 mL/h. Les gouttes de TPGDA se situent toutes dans ce cas en tête des gouttes d'eau. Comme précédemment une variation par rapport à ce débit de synchronisation conduit respectivement à la formation de goutte d'eau vide (12 mL/h) ou à deux gouttes de TPGDA dans la goutte d'eau (8mL/h).

V.4.3 Influence du module d'aspiration

Pour chaque série de mesure, le débit de soutirage de phase porteuse est progressivement augmenté. Au-delà d'une aspiration de 4 mL/h des instabilités empêchent d'obtenir des écoulements réguliers au niveau de la zone de génération. Pour le débit de TPGDA de 300 μ L/h, un débit de soutirage conduit à la coalescence occasionnelle des gouttes de monomères. Pour le débit de TPGDA de 100 μ L/h, l'écoulement est suffisamment ralenti pour que l'introduction de l'octanol induit l'éclatement de certaines gouttes (figure V.39)

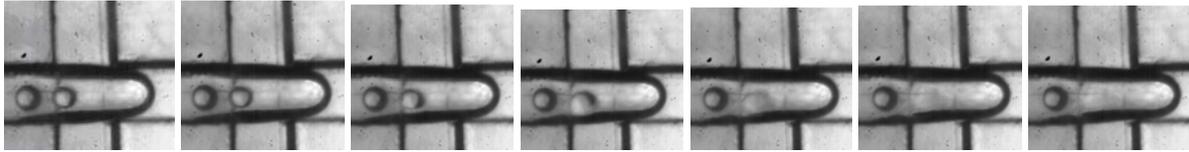


Figure V.39 : Goutte de TPGDA explosant au niveau de l'introduction d'octanol pour un débit d'aspiration de 5 mL/h

Pour chaque débit d'aspiration, le débit de synchronisation entre génération de goutte d'eau et arrivée des gouttes de TPGDA est recherché. Les débits d'octanol correspondant sont regroupés sur le graphique de la figure V.40.

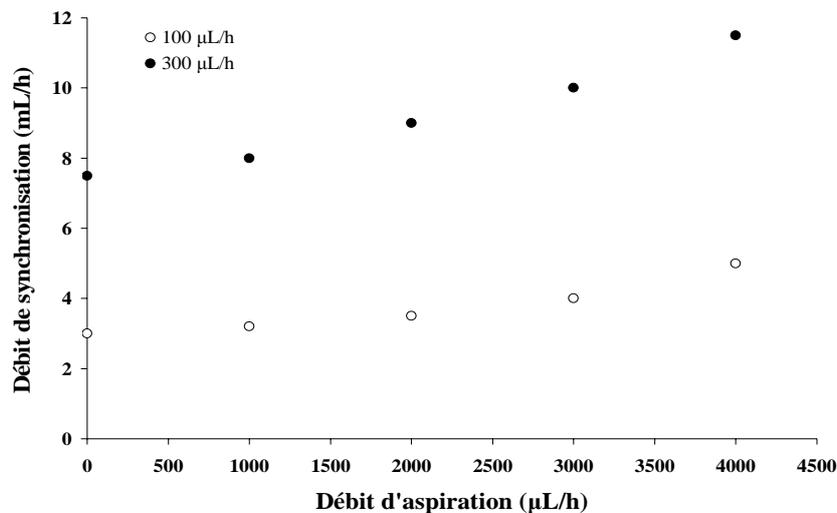


Figure V.40 : Correspondance entre les débits d'aspiration des gouttes et d'injection d'octanol pour la génération d'une goutte d'eau autour d'une goutte de TPGDA

Pour une même série de mesure, le débit d'octanol assurant la synchronisation d'une goutte de TPGDA dans une goutte d'eau croît avec le débit de soutirage de phase continue. En effet, ce dernier rapproche, de plus en plus, les gouttes de TPGDA les unes des autres donc la fréquence de génération des gouttes d'eau doit être plus élevée. Que ce soit pour un débit initial de TPGDA de 100 μL/h ou de 300 μL/h, ce débit de synchronisation est de plus en plus important à mesure que le débit d'aspiration augmente. En passant d'un débit initial de TPGDA de 100 μL/h à 300 μL/h, la fréquence d'arrivée des gouttes de monomère à l'injection de l'octanol est plus élevée, le débit d'octanol nécessaire à la synchronisation entre chaque goutte est plus important et donc le volume d'eau entourant la goutte de TGDA est plus faible. Cependant, le rapport des débits de synchronisation d'une série à l'autre est inférieur à 3.

Après le changement de phase porteuse des particules, l'ajout d'une phase immiscible à la nouvelle phase porteuse assure la création d'une nouvelle goutte contenant la particule et a posteriori la formation d'une nouvelle couche sur la particule. En rajoutant un module d'aspiration juste avant l'injection de la nouvelle phase, un degré supplémentaire de liberté est rajouté au système : en effet, en fonction de l'intensité du soutirage de continu, la distance entre les particules va être plus ou moins changée. Plus les particules seront proches, plus le débit d'injection nécessaire pour avoir une particule dans une goutte sera élevé et ainsi plus la goutte entourant la particule sera petite. On peut donc, de cette manière, choisir l'épaisseur de la couche supplémentaire ajoutée à la particule. Dans les expériences menées ci-dessus, les gouttes générées sont très grandes par rapport aux phases internes mais l'utilisation d'une phase continue plus visqueuse notamment peut améliorer cette situation.

CHAPITRE VI : Synthèse, applications et perspectives

Cette partie regroupe l'ensemble du savoir-faire décrit dans les chapitres précédents pour développer des applications produits. Tout d'abord, l'ensemble des blocs (génération, réaction, manipulation) est caractérisé de façon globale autour d'une analyse de paramètres directs ou discrets. Puis, les dernières étapes menant à la formation de particules multicouches sont décrites. Pour générer ces particules, deux approches différentes sont étudiées. Enfin une autre application possible de ces travaux est présentée : la formation de colonne de chromatographie en phase gazeuse remplie de particules.

VI.1 Caractérisation globale du microsystème

Au fil des chapitres de ce manuscrit, nous avons présenté différents blocs qui constituent des parties distinctes du microsystème qui permettra la synthèse de particules multicouches :

- génération des gouttes
- formation de particules
- génération d'une goutte autour d'une bille.

Pour pouvoir caractériser chaque bloc de façon plus globale, il faut définir les courants d'information entrant et sortant. A partir de la formation des gouttes dans un canal, il existe un motif géométrique qui se répète tout au long de l'avancée des dispersions dans le microsystème. Ce motif comprend un volume de phase dispersée (la goutte) et un volume de phase continue : volume compris entre chaque goutte plus celui compris entre les parois du canal et la goutte (figure VI.1)

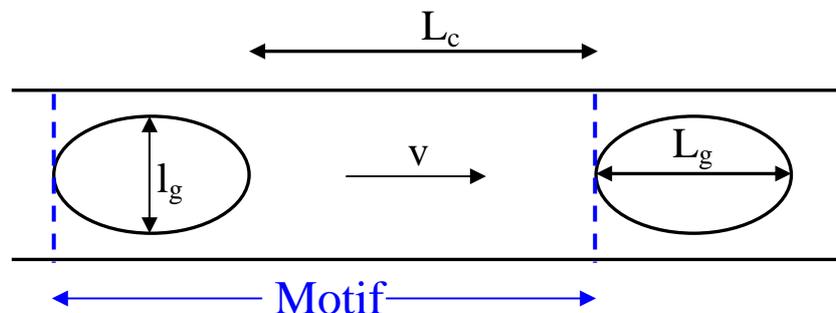


Figure VI.1 : Motif principal permettant de décrire géométriquement les écoulements diphasiques dans le microsystème

Ce motif est lui-même caractérisé par plusieurs grandeurs mesurables :

- la longueur de la goutte : L_g
- la largeur de la goutte : l_g
- le débit de phase continue : Q_c
- le débit de phase dispersée : Q_d
- la fréquence des gouttes : f
- la vitesse des gouttes : v
- l'espacement entre les gouttes : L_c .

Le motif nécessite de présupposer la forme de la goutte. Trois équations vont ensuite permettre de réduire ce nombre de grandeurs pour ne garder que le nombre de grandeurs suffisant pour caractériser le motif :

- le bilan matière global sur le motif :

$$f = \frac{v}{L_d + L_c} \quad \text{(IV.1)}$$

- le bilan partiel sur la phase dispersée :

$$Q_d = V_g \times f = [L_g, l_g] \times f \quad \text{(IV.2)}$$

- la définition de la vitesse sur une section S du canal dans le cas la vitesse de glissement est nulle, ce qui a été constaté expérimentalement:

$$v = \frac{Q_c + Q_d}{S} \quad \text{(IV.3)}$$

En combinant les différentes équations, les principales grandeurs permettant de caractériser le motif se résument à :

- la longueur de la goutte : L_g
- la largeur de la goutte : l_g
- la vitesse des gouttes : v
- la fréquence des gouttes : f .

Ces quatre grandeurs se réduisent à trois dans le cas de gouttelettes sphériques ($L_g = l_g$). A ces grandeurs mesurables, viennent s'ajouter les paramètres physico-chimiques ($[\varphi\chi]$) de chaque phase :

- densité
- viscosité
- tension interfaciale entre les deux fluides.

Le schéma général du système visant à créer des particules multicouches est exposé sur la figure VI.2. Pour caractériser l'ensemble du microsysteme, on va ainsi étudier chaque bloc indépendamment en dissociant les variables continues (en vert) et les variables discrètes (en bleu) agissant sur le motif défini ci-dessus. Sur chaque bloc, les variables permettant de décrire le motif seront définies à l'entrée (en noir) et en sortie (en rouge).

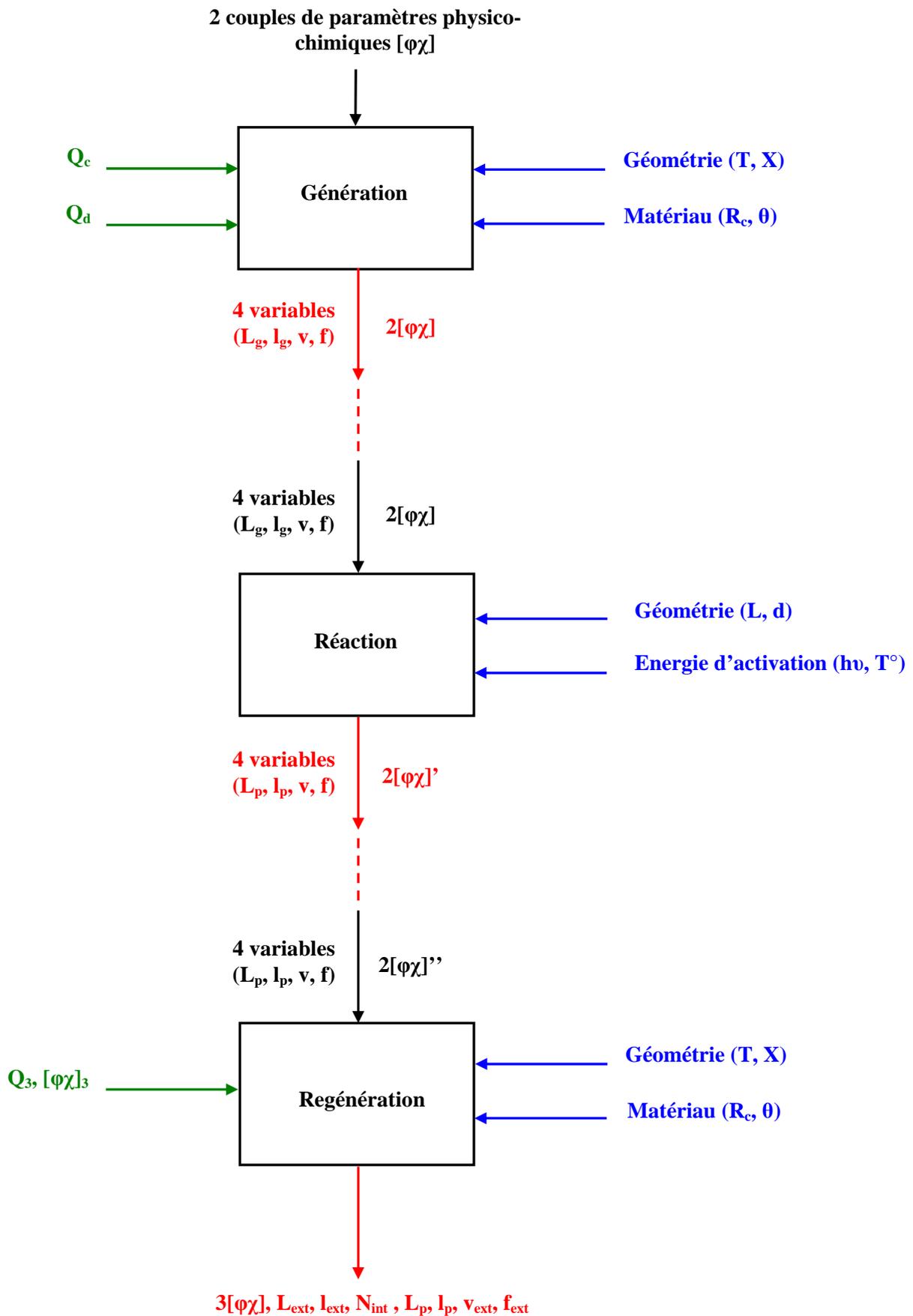


Figure VI.2 : Caractérisation de l'ensemble du microsysteme pour la synthèse de particules multicouches par l'étude bloc par bloc le constituant

Le bloc de génération est le bloc responsable de la formation du motif décrit sur la figure VI.1. Deux phases possédant leurs propres paramètres physico-chimiques sont donc injectées pour former des gouttes de monomère dans l'eau pour notre application. Le choix des débits respectifs de chaque phase (Q_c et Q_d) va donc être directement responsable des quatre variables du motif. La géométrie de la zone de génération et le matériau du réacteur vont également avoir un impact sur le motif mais cet effet plus ou moins important est plus difficilement quantifiable. Les jonctions en croix créent ainsi des gouttes dont les dimensions sont plus petites et la fréquence de génération plus élevée que les jonctions en T. Les canaux de section circulaire produisent le même effet par rapport aux canaux de section carrée. Notons également l'impact de la rugosité du matériau (R_c) et/ou de l'angle de contact (θ) de chaque phase sur le matériau qui marque les différences constatées entre les capillaires en silice et les puces en silicium-verre voire des canaux en PDMS.

Dans le bloc de réaction, seules des variables discrètes interviennent. Elles sont à la fois géométriques et énergétiques. La longueur du canal L ainsi que le diamètre du canal d vont définir le temps d'exposition des gouttelettes circulant à la vitesse v . Pour passer d'une gouttelette à une particule de polymère pour notre application, il faut un apport énergétique sous forme d'ultraviolet (dans notre cas) ou de chaleur en fonction de l'amorceur de polymérisation incorporé dans le monomère. En sortie du bloc de réaction on aura donc des nouvelles variables du motif, la longueur de la particule L_p et la largeur de la particule l_p différents de L_g et l_g puisqu'il y a contraction de volume lors de la réticulation. Les paramètres physico-chimiques ont eux aussi évolué surtout en ce qui concerne la phase dispersée avec notamment une augmentation de la densité.

Le bloc de génération de gouttes autour d'une bille est celui qui permet d'apporter une couche supplémentaire à la particule de cœur. Les variables d'entrée du motif et les paramètres physico-chimiques de la phase dispersante sont vraisemblablement différentes de celles qui sortent du bloc réaction étant donné que l'on souhaite obtenir des couches de nature hydrophobe comme le cœur. Un bloc de transfert (voir ci-après) peut faire le lien entre ces deux blocs. La variable d'action pour la formation de gouttes est le débit de la troisième phase (associée à ses paramètres physico-chimiques) injectée dans le système. Une nouvelle fois la géométrie de la zone de génération ainsi que le matériau constituant ce bloc vont avoir un impact sur le motif de sortie. Ce dernier, à travers l'ajout d'une nouvelle phase, est sensiblement modifié. Au-delà des paramètres physico-chimiques de chaque phase, il sera également caractérisé par :

- la longueur L_{ext} et la largeur l_{ext} de la nouvelle goutte formée
- le nombre de particules incluses dans la goutte N_{int}
- la longueur L_p et la largeur l_p de(s) particule(s) incluse(s) dans la goutte
- la vitesse des nouvelles gouttes formée v_2
- la fréquence des nouvelles gouttes formées f_2 .

Plus le nombre de couches va augmenter, plus le motif deviendra complexe et le nombre de grandeurs mesurables pour le décrire sera important.

Les variables du motif en sortie du bloc de génération et celles à l'entrée du bloc de réaction sont à priori les mêmes sauf si une connexion intégrant un élargissement (respectivement un rétrécissement)

relie les deux blocs. On assistera dans le cas d'un élargissement à la formation d'une gouttelette sphérique de diamètre d_g et à la réduction de la vitesse v' et de la fréquence f' .

Des blocs de transfert (figure VI.3) peuvent s'intégrer entre les différents blocs de la figure VI.2 pour notamment modifier la fréquence (par aspiration de phase continue) ou le solvant entourant les particules (par un couplage injection-aspiration).

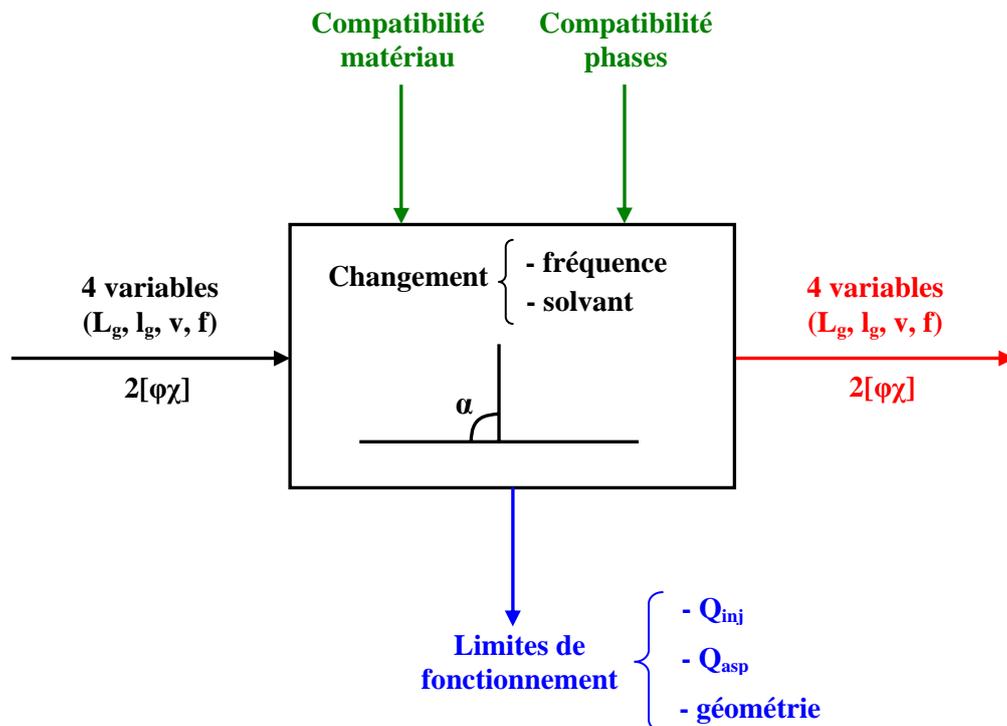


Figure VI.3 : Bloc de transfert permettant de faire le lien entre les différents blocs constituant le microsystème

Ces blocs de transfert vont être les facteurs limitants de l'ensemble du microsystème. En effet, pour faire le transfert entre le motif entrant et le nouveau motif sortant, ils vont devoir tenir compte de la compatibilité des fluides avec le matériau et de la compatibilité entre les fluides eux-mêmes. La prise en compte de ces compatibilités définit des limites de fonctionnement sur :

- les géométries des systèmes créés
- les débits d'aspiration de phases Q_{asp}
- les débits d'injection de phase Q_{inj} .

Si elles sont dépassées, ces limites de fonctionnement créent des aspirations non désirées ou déstabilisent le motif. La géométrie la plus simple pour ces blocs de transfert est une jonction en T qui permet soit d'ajouter de la phase continue pour augmenter la vitesse d'écoulement et l'écart des gouttes ou au contraire, aspirer de la phase continue et réduire l'écart entre les gouttes. Selon le changement que l'on souhaite apporter au système, de plus en plus de jonctions en T peuvent être nécessaires (jusqu'à quatre pour un changement de phase porteuse) ; une jonction en croix (avant la régénération) ou bien l'angle α du canal secondaire peut être adapté à l'application. Si le débit d'aspiration Q_{asp} appliqué est trop important les gouttes entrent en contact avec la paroi et éclatent ; les particules, elles, accrochent la paroi lorsque celle-ci est très rugueuse ou a une affinité pour les

particules. En ce qui concerne les débits d'injection Q_{inj} des phases, on retrouve le même cas de figure : en présence de deux phases miscibles, lorsque le débit d'injection de la nouvelle phase est trop élevé, la phase initialement présente dans le canal et contenant les dispersions tend dangereusement vers la paroi opposé du canal principal. L'éclatement de gouttes ou le blocage de particules est alors observée comme dans les expériences de changement de solvant décrites dans le chapitre précédent.

Il faut donc prêter attention à la compatibilité des phases au sein de l'écoulement mais également de chaque phase avec la paroi. Dans cette optique, on cherche à remplacer le matériau du module de changement de solvant en créant une nouvelle puce en silicium-verre avec la même configuration que le système construit en plexiglas. Le silicium a, sans aucun doute, avec les différentes phases utilisées des affinités différentes du plexiglas que le plexiglas et peut étendre les limites de fonctionnement.

VI.2 Formation de particules multicouches

L'approche principale développée au cours des ces travaux est la formation des particules multicouches par changement de solvant et régénération de gouttes. Afin de valider cette approche, un retour vers des puces en silicium-verre est nécessaire car l'état de surface des plaques de plexiglas microgravées mécaniquement nuit fortement aux écoulements à gouttes et particules. Cependant, face aux délais pour fabriquer ces puces, une autre approche pour la formation de ces particules a été récemment initiée. Plutôt que remplacer la phase porteuse par un monomère, cette autre approche vise à faire fusionner directement une goutte et une particule. Ces deux approches sont décrites ci-dessous.

VI.2.1 Approche par changement de phase porteuse

Les premiers essais de changement de phase sur des plaques en plexiglas gravées et munies de capillaires ont montré qu'il est possible de changer la phase porteuse sans perturber l'écoulement des particules. Le remplacement d'une phase aqueuse emportant les particules par une phase organique n'est pas complètement effectué mais semblable réalisable. En premier lieu, un ajustement ultérieur des débits d'injection devrait empêcher le blocage d'une particule à ce niveau. En outre, l'état de surface du canal du à la gravure mécanique du plexiglas n'est pas idéal pour prévenir l'accroche de la particule sur la paroi. Ainsi, afin de compléter le changement de solvant, une nouvelle puce en silicium-verre est créée en tenant compte des designs testés avec les plaques en plexiglas. L'objectif étant de coupler l'avantage en termes de formation de billes des microsystèmes à capillaires sphériques et l'état de surface ainsi que la résistance aux solvants qu'offrent les puces en silicium-verre. La gravure physico-chimique du silicium réduit, en effet, fortement la rugosité de la paroi et le silicium n'est pas dégradé par l'utilisation de monomères ce qui n'étaient pas le cas pour le plexiglas. Le design de la puce et le schéma de principe de son utilisation sont décrits sur la figure VI.4.

Cette nouvelle puce en silicium verre est insérée dans un support avec une plaque en inox et une plaque en plexiglas analogue à celui de la figure II.9. Les injections et les aspirations sont effectuées par les trous gravés dans le silicium mais à l'aide de joint toriques et ports vissés dans le support à

l'image de la figure II.6. L'entrée et la sortie des particules sont, quant à elles, assurée par des capillaires de 360 et 460 microns de diamètre extérieur comme décrit sur la figure II.33.

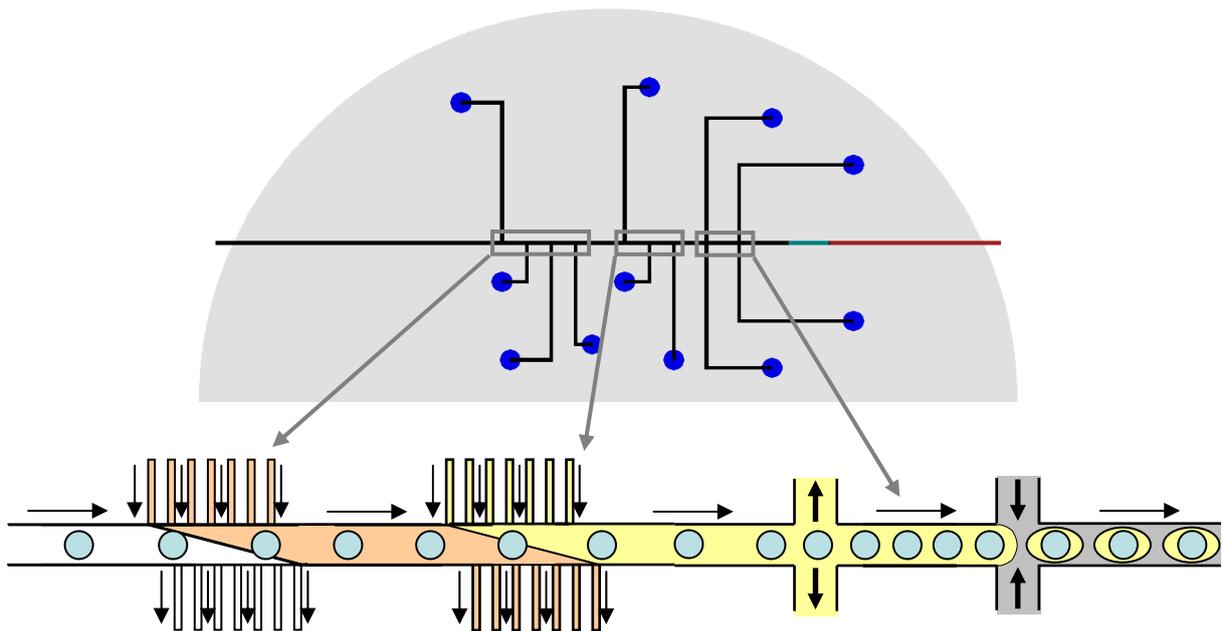


Figure VI.4 : Design de puces en silicium-verre sur le logiciel Clewin pour l'ajout d'une couche de monomère autour d'une particule : les traits noirs représentent des canaux de section carrée de 365 microns, les traits verts des canaux de section carrée de 395 microns et les traits bruns des canaux de section carrée de 465 microns ; les cercles bleus définissent les entrées/sorties de fluides sur la puce. Représentation schématique de l'écoulement envisagé lors du double changement de phase porteuse et la régénération de gouttes autour des particules.

Les canaux gravés dans le silicium (365 microns) ont environ les mêmes dimensions que ceux gravés dans les plaques de plexiglas. Les paramètres utilisés pour chaque opération sur les gouttes (changement de solvant, rapprochement des particules et génération d'une goutte autour d'une particule) devraient être similaires sur les puces en silicium verre. Ce nouveau design de puces possède donc :

- un premier module de changement de solvant pour passer d'une solution aqueuse entourant les billes au tiers solvant : il est composé d'un canal d'injection et de trois canaux d'aspiration
- un second module de changement de phase pour effectuer le transfert vers une nouvelle phase organique autour des billes : il est composé d'un canal d'injection et de deux canaux d'aspiration
- un module de génération de gouttes autour des billes : il est composé d'une aspiration symétrique et d'une zone de génération de gouttes en croix.

Le second module de changement de phase possède une zone d'aspiration en moins par rapport au premier module ; cependant la présence d'une zone de soutirage avant la régénération de gouttes doit permettre l'évacuation de tiers solvant qui serait encore présent après le module. Avec le même design global, deux versions de ces puces sont créés : une strictement analogue aux différentes plaques en plexiglas et l'autre avec des filtres à l'image de ceux de la figure II.4. Avec l'état de surface des parois en silicium, ces filtres devraient procurer un avantage en empêchant les billes de pénétrer dans les

canaux secondaires sans que ces dernières n'accrochent la paroi. La présence des filtres peut, cependant, réduire l'efficacité du soutirage de la phase continue car la zone effective d'aspiration à l'intersection est diminuée comme dans le cas des capillaires affleurants pour les systèmes en plexiglas.

Ces nouvelles plaques devront donc à la fois valider la faisabilité du changement complet de phase porteuse d'une phase aqueuse vers une phase hydrophobe et permettre la formation d'une couronne de monomère autour des billes. En outre, le design de ces puces est également utilisable pour d'autres applications. Ce microsystème toujours couplé à un système à capillaire pour générer les billes est notamment susceptible de créer des colliers perles. Pour former ces colliers de perles, Bouquey *et al* (2008) forment dans un premier temps les billes dans une solution de méthylcellulose puis les nettoient avec une solution d'octanoate d'étain avant de les entasser dans un canal convergent. Dans notre système, les particules sont générées dans une solution aqueuse plus simple à évacuer que la méthylcellulose. Les modules de changement de solvants pourraient ainsi faire le transfert de la solution aqueuse vers la solution d'octanoate d'étain et le module de régénération peut se transformer en double aspiration afin de rapprocher les billes les unes des autres jusqu'au contact.

VI.2.2 Approche par fusion gouttes-billes

Lors des manipulations sur l'aspiration de gouttes par deux canaux symétriques, la coalescence des gouttes de TPGDA a été constatée lorsque l'écart entre les gouttes devenait minimal. D'après les travaux de Tan *et al* (2007) et Liu *et al* (2007) sur la coalescence de gouttes plusieurs géométries de canaux sont exploitables pour étudier la coalescence entre les gouttes. Jusqu'à présent uniquement la fusion entre deux gouttes a été étudiée, mais afin de générer des particules multicouches, l'intérêt est de faire fusionner une goutte de monomère à une particule. Plusieurs designs de plaques sont ainsi créés :

- une plaque comprenant une chambre circulaire inspirée des travaux de Liu *et al* (2007)
- une plaque comprenant une expansion conique inspirée des travaux de Tan *et al* (2007)
- un système couplant un élargissement (Tan *et al*, 2007) et des systèmes d'aspiration (manipulations sur l'aspiration des gouttes)

Pour ces trois systèmes les canaux amenant gouttes et particules font 400 μm de large et de profondeur, les différentes expansions ont une profondeur de 400 μm mais font au minimum 1 mm de large. La chambre circulaire (2 mm de diamètre) et l'expansion conique de (1 à 2 mm de large) ne sont pas exploitables car lors de la fabrication il est impossible de chasser l'air à l'intérieur de chaque zone d'expansion ainsi seul un élargissement inférieur ou égal à 1 mm est utilisable pour rapprocher gouttes et particules. Ce simple élargissement semblant insuffisant pour rapprocher gouttes et particules pour les faire fusionner, l'ajout d'un système d'aspiration est nécessaire. L'ensemble élargissement et modules d'aspiration donnent ainsi naissance au microsystème décrit sur la figure VI.5.

L'ensemble des capillaires utilisés dans ce système font 180 microns de diamètre interne. L'angle entre l'arrivée des particules et l'arrivée des gouttes est de 45° ; cet angle donne une intersection où il n'y a pas de gros élargissement comme pour les manipulations sur l'aspiration avec un angle de 20°

(figure V.3). Pour chaque système d'aspiration, les capillaires sont disposés de façon strictement symétrique à 2 cm de l'embouchure du canal principal. Les gouttes et particules sont finalement recueillies grâce à un trou percé dans la plaque supérieure du système et à l'aide d'un nanoport.

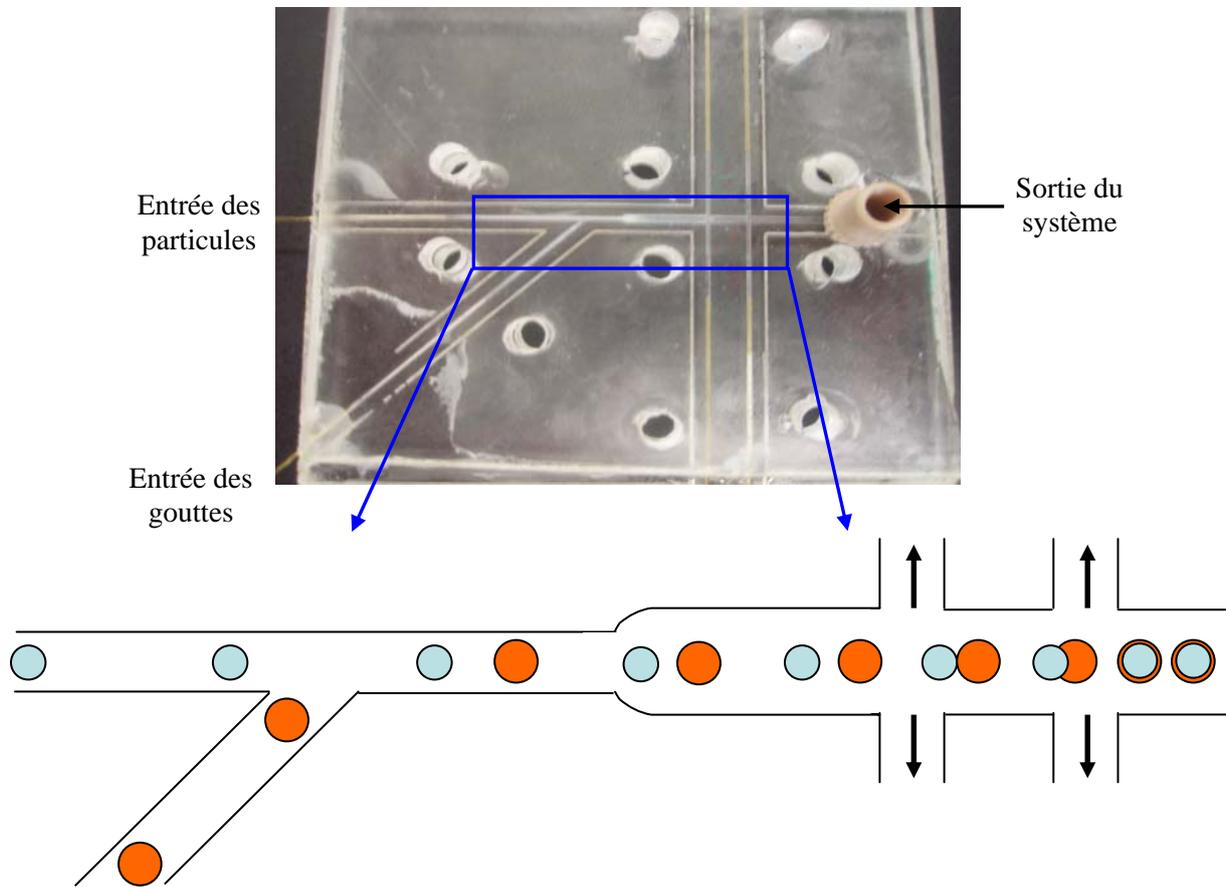


Figure VI.5 : *Design de microsystèmes à capillaires pour la fusion entre une particule et une goutte et schéma de principe de la fusion par élargissement et aspiration de phase porteuse (les billes sont en bleu et les gouttes sont en orange)*

Les premiers essais hydrodynamiques montrent que les bulles d'air présentes dans le système lors de l'injection des fluides n'accrochent que très peu à la paroi et sont facilement évacuées du système. Pour prévenir un éventuel contact des particules avec la paroi, l'introduction des gouttes de monomères sera préférentiellement effectuée par le canal latéral. L'angle de 45° devrait éviter le choc des gouttes sur la paroi opposé du canal principal et le coin droit à l'intersection des deux canaux. L'introduction des billes se fera donc directement par le canal principal, ces dernières resteront ainsi au centre du canal. Billes et gouttes subissent ensuite un ralentissement (passage d'un canal de section carrée d'environ 400 μm à un canal de section rectangulaire 1mm de largeur, 400 μm de profondeur) et commencent à se rapprocher. Deux modules d'aspiration symétrique devraient ensuite rapprocher gouttes et billes suffisamment pour que ces dernières entrent en contact et coalescent. Il reste donc à déterminer si les canaux d'aspiration de 400 μm de large se montrent efficaces pour aspirer la phase continue dans un canal de 1 mm et si, une fois gouttes et billes mises en contact, le monomère forme une couronne autour de la bille.

La faisabilité de l'approche par fusion gouttes-billes est encore à prouver mais elle semble plus simple que l'approche par changement de phase porteuse et régénération puisqu'elle ne fait appel qu'à des modules d'aspiration et conserve généralement les gouttes et particules au centre du canal. Il faudra toutefois également faire attention à maintenir un débit minimal dans le canal pour que les particules ne subissent pas l'effet de la gravité, plongent au fond du canal et ainsi restent bloquées.

VI.3 Création de colonne pour chromatographie en phase gazeuse

Lors de nombreux tests de connexion ou de nouveaux designs, il est arrivé plus d'une fois que le mauvais placement d'un capillaire conduise au bouchage complet du microsystème et notamment de l'intérieur des capillaires comme dans le cas de la figure VI.6.

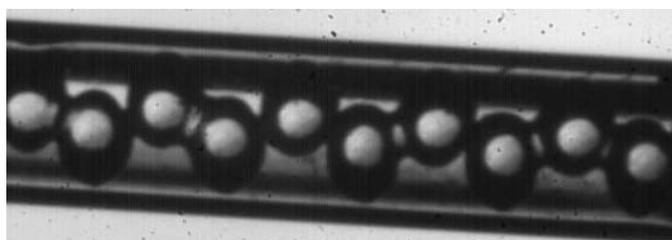


Figure VI.6 : Particules de poly(TPGDA) disposés en quinconce et coincées dans un capillaire suite au blocage de l'écoulement

Les bouchages étaient jusque là fortuits mais l'idée de bloquer volontairement les particules pour créer un enchaînement régulier de particules pour créer des colonnes de chromatographie est ainsi née. Les colonnes de chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont généralement une longueur très importante (quelques dizaines de mètres) et les parois internes sont traitées en surface pour augmenter la surface d'échange avec les composés chimiques circulant dans la colonne. L'intérêt de créer des colonnes remplies de particules seraient donc d'augmenter nettement la surface d'échange et donc de réduire la longueur des colonnes. De plus, il y a également la possibilité de choisir la nature des particules placées dans la colonne : alternance de particules de nature différente ou alternance de bloc de particules de nature différentes.

VI.3.1 Fabrication de la colonne

Pour démontrer la faisabilité de telles colonnes, une première colonne est construite sur une courte longueur de capillaire. Les particules sont générées via une jonction en T de capillaires de 180 microns et un capillaire de phase dispersée de 150 microns afin de diminuer la taille des gouttes produites. Le monomère utilisé est toujours le TPGDA. Le débit de phase aqueuse est fixé à 8 mL/h et le débit de phase dispersée à 300 μ L/h de manière à avoir une bonne fréquence de génération. Pour charger le capillaire en billes de polymères, ce dernier est obstrué en sortie pendant la phase de polymérisation sous UV. Cette procédure est répétée pour récupérer des billes supplémentaires à ajouter dans la

colonne. Après deux ajouts, la colonne est remplie de particules sur 3 centimètres de long. La figure VI.7 offre une vue au microscope des particules composant l'intérieur de la colonne.

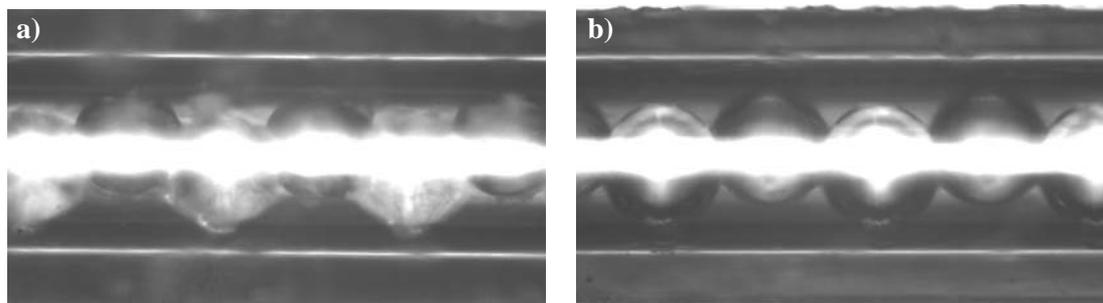


Figure VI.7 : Particules de poly(TPGDA) bloquées volontairement dans un capillaire de 180 microns de diamètre : (a) 1^{er} ajout, (b) 2^e ajout

Les particules piégées dans la colonne ont un diamètre d'environ 130 microns qui reste homogène sur toute la longueur de la colonne : entre le premier (figure VI.7a) et le second ajout (figure VI.7b), le blocage de l'écoulement ne perturbe pas la jonction en T qui produit dans les deux cas les mêmes gouttes, les particules sont donc bien équivalentes lors des ajouts. Le diamètre interne des capillaires d'accueil étant de 180 microns, elles sont disposées en quinconce.

VI.3.2 Test de montée en pression

Une fois fabriquée, la colonne est mise à l'étuve pour éliminer la phase aqueuse piégée avec les particules. Elle est ensuite directement placée en sortie de l'injecteur dans le four du chromatographe (figure VI.8a). Dans un premier temps, un gaz inerte (hélium) est introduit dans la colonne : cela va permettre à la fois d'évacuer des restes éventuels de solution aqueuse et ensuite de tester la tenue des billes avec la pression exercée par le gaz injecté. L'hélium parcourt tout d'abord la colonne à une pression de 10 kPa puis la pression est augmentée par tranche de 2 kPa jusqu'à 30 kPa. Pour vérifier que la colonne ne soit pas complètement bouchée, l'extrémité du capillaire est plongée dans un récipient contenant de l'acétone. La figure VI.8b illustre le bullage de l'azote dans l'acétone pour une pression à l'injecteur de 20 kPa. Sur toute la gamme de pression testée, le bullage de l'hélium dans l'acétone est observé et les particules sont maintenues dans la colonne. Elle peut donc fonctionner dans cette gamme de pression qui correspond à des débits normaux pour le transfert de masse dans les colonnes de chromatographie classiques.

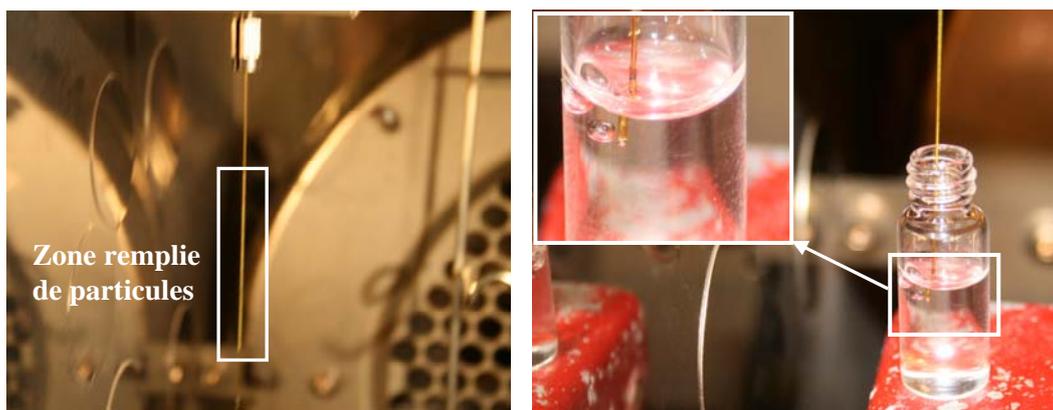


Figure VI.8 : (a) Colonne à particules connectée à l'injecteur, (b) Bullage dans l'acétone lors des tests de montée en pression

VI.3.3 Test de fonctionnement sur un binaire

Le tripropylène glycol diacrylate, dont la formule chimique est représentée sur la figure VI.9, est une molécule relativement polaire. Après passage sous une source UV, les particules de poly(TPGDA) seront donc polaires. En revanche, les particules sont non ou très peu poreuses lorsqu'elles sont complètement polymérisées.

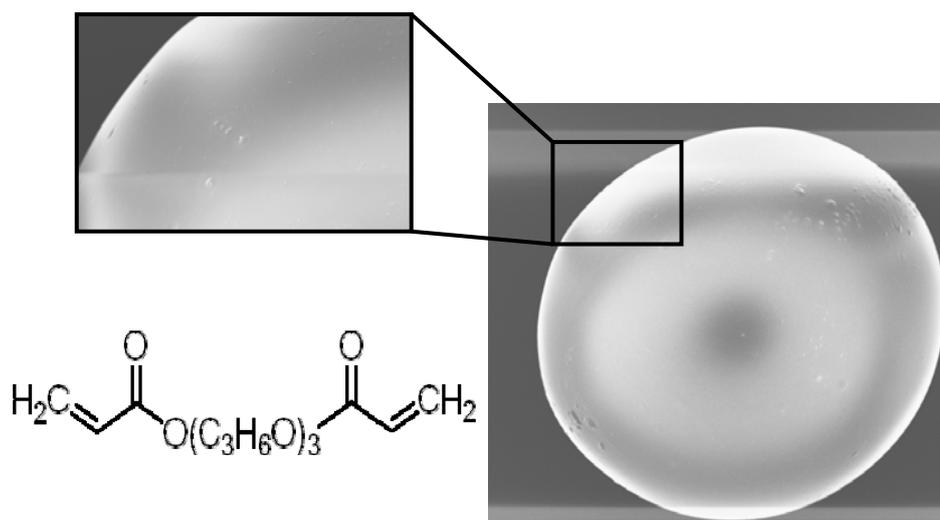


Figure VI.9 : Formule chimique du tripropylène glycol diacrylate et images MEB des particules de poly(TPGDA) respectivement zoom $\times 300$ et zoom $\times 1500$

La colonne fabriquée aura donc une tendance à retenir plus facilement les molécules polaires. Pour tester l'efficacité de la colonne, deux corps seront injectés : un polaire, l'acétone (température d'ébullition 58°C) et un apolaire, l'hexane (température d'ébullition $68,7^\circ\text{C}$). De manière à vérifier qu'il y a bien rétention dans la colonne fabriquée, un capillaire de 180 microns de diamètre interne sans particule et sur une longueur de 80 cm est d'abord relié à l'injecteur et au détecteur du chromatographe pour des essais à vide. Ce capillaire est ensuite divisé en deux et la colonne est connectée au milieu (figure VI.10). La température de l'injecteur est maintenue à 120°C , celle du four à 40°C et celle du détecteur à 220°C . Le gaz vecteur (hélium) parcourt la colonne à une pression de 25

kPa. Après quelques essais pour éviter la saturation des pics, la quantité de solvant introduite dans l'injecteur est fixée à 1 μL ; l'injection est automatisée.

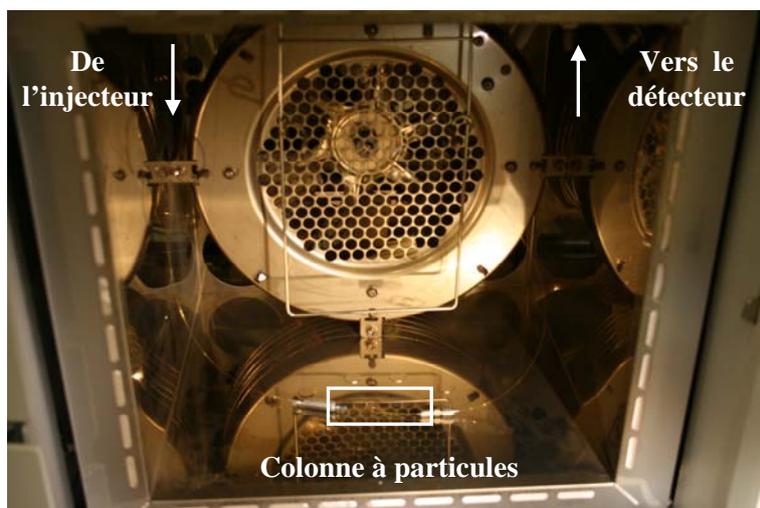


Figure VI.10 : Colonne à particules au sein du four connectée à deux capillaires la reliant à l'injecteur et au détecteur

La figure VI.11 rassemble les chromatogrammes obtenus lors des injections de l'acétone et de l'hexane dans le capillaire et dans la colonne à billes. Pour le capillaire sans particules, l'hexane (rouge) et l'acétone (bleu) ont le même temps de rétention dans la colonne. Il n'y a donc pas de rétention dans le capillaire sans les particules. Lorsque le capillaire est remplacé par la colonne à particules, le temps de rétention dans la colonne augmente sensiblement, signe que les particules ont un effet sur le parcours de l'une ou l'autre des espèces chimiques. L'hexane (rose) qui a moins d'affinité pour les particules a un temps de rétention 0,12 min alors que l'acétone (vert) possédant plus d'affinité a un temps de rétention plus élevé de 0,135 min. Malgré la faible quantité de particules, il existe donc déjà une séparation entre l'hexane et l'acétone. Les pics de chaque espèce en forme de gaussienne plus ou moins étirée sont le témoin d'un début de processus chromatographique.

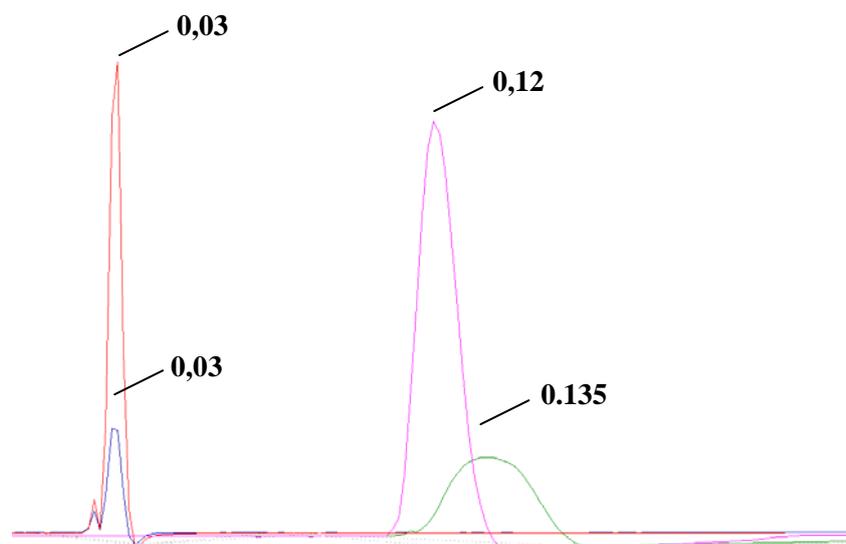


Figure VI.11 : Chromatogrammes de l'acétone (bleu-vert) et de l'hexane (rouge-rose) dans les capillaires respectivement sans et avec les particules.

Après avoir analysé le comportement des deux espèces chimiques toutes seules dans la colonne à particules, un mélange d'acétone et d'hexane en quantité égale est injecté (1 μL). Ces deux espèces chimiques sont parfaitement miscibles entre elles. Pour toutes les injections automatiques, il n'apparaît qu'un seul pic sur le chromatogramme (courbe rose figure VI.12). Le temps de rétention du pic correspond avec celui de l'hexane lorsque ce dernier était injecté seul dans la colonne. On constate néanmoins une petite dissymétrie en pied du pic traduisant la présence de l'acétone. Lorsque le mélange est injecté manuellement (courbe verte figure VI.12) et en plus grande quantité (2 μL), la dissymétrie est bien plus apparente et un début de séparation des deux phases du mélange apparaît : pic d'hexane à 0,115 min et pic d'acétone à 0,14 min.

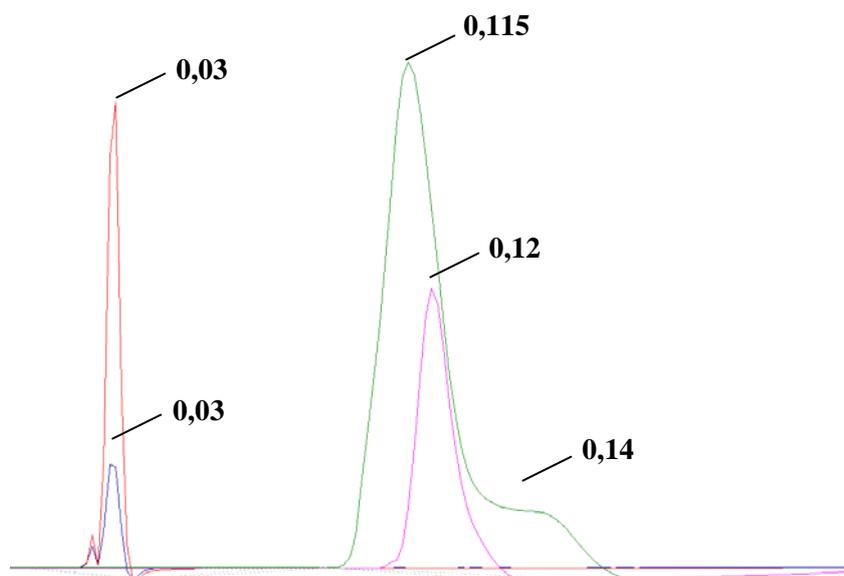


Figure VI.12 : Chromatogrammes de l'acétone (bleu) et de l'hexane (rouge-rose) dans le capillaire sans particules et d'un mélange acétone-hexane (50/50 vol/vol) injecté automatiquement (rose) et manuellement (vert)

Après de nombreuses injections d'hexane et d'acétone, la colonne est déconnectée du chromatographe. Les particules sont encore présentes dans la colonne, elle est à nouveau observée au microscope pour vérifier l'état des particules bloquées à l'intérieur (figure VI.13). Elles ne semblent pas avoir subi de dégradation bien qu'elles soient solubles dans l'acétone.

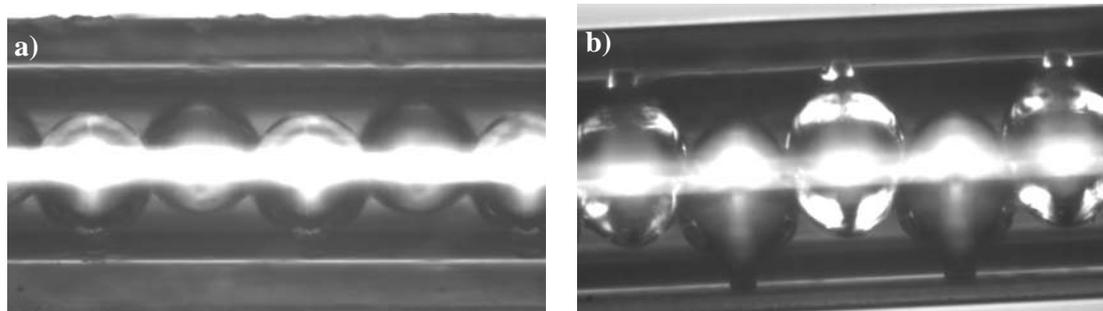


Figure VI.13 : Particules à l'intérieur de la colonne : (a) avant injections des diverses solutions, (b) après injection

La colonne remplie de particules fabriquée permet donc un début de séparation entre deux espèces de nature différente malgré la faible longueur de particules bloquées dans le capillaire (quelques centimètres) et le fait que les particules ne soient pas ou très peu poreuses. Les performances de ce type de colonne pour chromatographie en phase gazeuse seraient donc bien plus intéressantes pour une longueur de capillaire remplie de particules plus importantes et l'utilisation d'un monomère conduisant à des molécules poreuses. Ces colonnes peuvent notamment trouver une application dans la détermination d'isotherme de partage.

D'autre part, le fournisseur de matériel chromatographique Restek a récemment mis sur le marché des colonnes remplies de particules pour la séparation de composés très volatiles tels que les dérivés fluorés comme les fréons. Une colonne « Micropacked HayeSep», par exemple, possède un diamètre interne de 750 microns ou un millimètre et est remplie de billes de diamètre entre 125 et 150 microns sur une longueur d'un mètre. Les colonnes remplies fabriquées à partir des générateurs microfluidiques ont pour le même diamètre de particules un diamètre interne de 180 microns ce qui améliorerait la résolution. La taille des particules et le diamètre interne de colonne peuvent toujours être ultérieurement diminués et l'utilisation de bloc de particules différentes ou de l'alternance de particules représenterait un avantage supplémentaire.

CONCLUSION

La synthèse de particules de polymère est classiquement effectuée dans des cuves agitées en milieu dispersant. La phase dispersante peut être aqueuse mais un solvant alcoolique (méthanol, éthanol) est aussi très souvent utilisé ; la phase dispersée est composée d'un monomère et d'un agent stabilisateur. La formation des gouttelettes de monomère est fortement dépendante de l'agitation mécanique ainsi que de la quantité de tensioactifs ajoutée dans la phase dispersante. Dans ces conditions, les particules générées ont une distribution de taille assez large. Des particules à structure cœur-écorce sont également synthétisées de cette manière par ensemencement de particules cœur directement au sein du milieu dispersée mais la distribution de taille obtenue est toujours assez large.

Le passage à une synthèse de particules en continu au moyen d'outils microfluidiques présente de nombreux avantages. La distribution de taille des gouttelettes et donc des particules générées dans ces microsystèmes est en effet très étroite avec un coefficient de variation inférieur à 2 %. La phase dispersante utilisée est très souvent aqueuse avec des quantités de tensioactifs faibles et la présence de stabilisateurs au sein de la phase dispersée n'est pas requise. Ces microsystèmes offrent en outre l'opportunité de créer de nouvelles formes (disques, bâtonnets) et structures (particules Janus, structure ternaire) qu'il est difficile voire impossible à synthétiser dans des cuves agitées.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés à la synthèse de particules cœur-écorce hydrophobe-hydrophobe dans des microcanaux. A travers la synthèse de microcapsules, la faisabilité de la génération de particules cœur-écorce avec alternance hydrophile-hydrophobe a été démontrée mais il n'existe pas encore de travaux publiés sur les structures hydrophobe-hydrophobe. Il faut donc après synthèse des particules, intégrer des étapes de manipulation de l'écoulement pour parvenir à l'ajout d'une nouvelle couche autour du cœur. Parmi les objectifs, outre l'obtention de la structure bicouche, nous avons cherché à synthétiser des particules ayant le plus petit diamètre possible et sans l'aide de surfactant.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons donc premièrement fabriqué des microréacteurs dont le matériau favorise la génération de gouttes d'huile dans l'eau. Deux microsystèmes ont ainsi vu le jour :

- des puces en silicium-verre fabriquées par DRIE et soudure anodique au LAAS
- des systèmes à capillaires obtenus par gravure mécanique d'un support en plexiglas, insertion des capillaires et collages

Les puces en silicium-verre présente un fort degré de précision et une bonne reproductibilité mais la mise au point du procédé de fabrication est difficile et demande beaucoup de temps et d'ajustement. Les systèmes à capillaires sont moins précis mais le procédé de fabrication est reproductible et rapide. Des connexions ont également été mises au point pour interconnecter les différents systèmes développés.

Les deux microréacteurs mis au point sont ensuite caractérisés en termes de taille, vitesse et fréquence de gouttes générées. Pour les deux systèmes, la génération de gouttes d'huiles dans l'eau est obtenue

sans ajout de surfactant. Les résultats observés montrent la similitude de ces deux microréacteurs et un modèle de taille de gouttes est déterminé pour faire le lien entre les deux. Un modèle modifié montre, en outre, la possibilité de décrire avec un même jeu de paramètres des microsystèmes fabriqués en différents matériaux. La similitude entre puces en silicium-verre et système à capillaires nous a incités à poursuivre nos études sur les systèmes à capillaires.

Un couple monomère-photoamorceur test est alors étudié sur les microsystèmes axisymétriques utilisés au LIPHT. Ce couple se veut très réactif afin de ne pas être limité en termes de temps d'exposition aux ultraviolets. Il est ensuite adapté sur les systèmes à capillaires et mène à la synthèse des premières particules mais son émulsification dans l'eau est parfois instable ce qui nous a conduits à ajouter un tensioactif. La stabilité de l'écoulement étant primordiale pour les étapes successives de manipulation, cet ajout était nécessaire. Dans les systèmes à capillaires d'un diamètre interne de 180 microns, nous avons synthétisé des particules descendant jusqu'à un diamètre de 70 microns avec un coefficient de variation d'environ 1 %. En réduisant le diamètre des capillaires, il est possible d'obtenir des particules d'environ 15 microns mais la stabilité de l'écoulement est plus difficile à maintenir. Pour étudier la manipulation des écoulements à particules, nous avons donc travaillé sur des capillaires de 180 microns.

Pour parvenir à une particule bicouche, il fallait ajouter des étapes de modification de l'écoulement généré après le passage des billes sous la source ultraviolette. Le soutirage de phase continue, l'injection d'une nouvelle phase, le changement de solvant et la génération d'une goutte autour d'une particule ont ainsi été étudiés. Le soutirage de phase continue se présente comme une étape critique de la manipulation de l'écoulement. En effet, non seulement rapproche-t-il les gouttes ou les particules entre elles mais les éléments dispersés deviennent dangereusement voisins des parois du microsystème. Le moindre contact peut donc provoquer l'éclatement de la goutte ou le blocage de l'écoulement dans le cas de particules. Le comportement observé face à l'aspiration de la phase continue diffère d'ailleurs légèrement entre gouttes et particules ; ceci découle de la modification du volume et des propriétés physico-chimiques de chacune des dispersions. Des limitations en termes de géométrie du système, de débit d'aspiration, de rugosité de la paroi découlent donc de cette étape de soutirage. L'étude menée sur l'injection d'une nouvelle phase a montré que seul l'ajout d'une phase miscible à la phase porteuse des particules pouvait avoir un intérêt. Des limitations sur le débit d'injection sont également à prévoir pour ne pas perturber l'écoulement stratifié qui en découle. Le taux d'occupation des phases dans le canal varie en fonction du débit d'injection et de la viscosité de la phase ajoutée, ce qui peut rapprocher gouttes ou particules de la paroi. Le changement de solvant fait appel aux expériences de soutirage et d'ajout de phase et dépend de leurs limitations respectives. Le passage d'une phase continue hydrophile à une phase continue hydrophobe devrait être accessible par le biais d'un tiers solvant. Enfin, l'ajout d'un système d'aspiration (ou d'ajout de phase) va permettre de réguler la fréquence d'arrivée des billes au niveau de la régénération ce qui aura un impact direct sur la taille des gouttes entourant les particules ou le nombre d'inclusions.

Dans un dernier chapitre, l'analyse par bloc du microsystème met en exergue les étapes et les paramètres clé pour arriver à la synthèse de particules bicouche hydrophobe-hydrophobe. Les deux

approches pouvant mener à ces structures sont décrites ainsi que les derniers réglages à effectuer pour vérifier leur faisabilité. Enfin, l'utilisation des microsystèmes à capillaires en tant que colonne de chromatographie en phase gazeuse est présentée. Les premiers tests effectués sur des colonnes à billes de 3 cm de long montrent des résultats encourageant en termes de résolution et de séparation de phases de polarité opposée.

Une grande partie de ces travaux de thèse a été consacrée au développement technologique d'outils microfluidiques notamment des microsystèmes à capillaires. La mise au point du procédé de fabrication a pris beaucoup de temps, mais ces systèmes ont permis des avancées importantes sur le design de réacteurs simples et faciles à fabriquer. Ils sont donc parfaitement exploitables pour la génération de gouttes de phase organique dans l'eau ou comme nous l'avons vu dans le chapitre de manipulation de gouttes pour la génération de phase aqueuse dans une phase continue organique lorsque la formation des émulsions est effectuée directement dans le plexiglas. Par conséquent, ces microsystèmes pourraient être utilisés pour d'autres applications. Dans le cadre de ces travaux, il reste néanmoins à valider la liaison entre capillaires et puces en silicium-verre. Une telle association pourrait faire profiter des avantages sur génération de gouttelettes qu'apportent les microsystèmes à capillaires de section circulaire et l'état de surface bien plus net lié au procédé de gravure du silicium. En outre, ces systèmes offrent un aspect modulaire ; le simple changement du diamètre interne du capillaire inséré permet de créer un microsystème différent tout en gardant le même procédé de fabrication. Chacun de ces microsystèmes peut être considéré comme une opération unitaire à part entière : génération, réaction, changement de solvant ou encore régénération comme nous avons décrit dans l'analyse par bloc du système. Grâce à l'interconnectivité de ces blocs, ces modules, une fois mis bout à bout, décrivent un procédé complexe.

En termes d'application directe à la synthèse de particules multicouches, la faisabilité des deux approches développées reste à finaliser par quelques expériences de validation.

L'approche par changement de solvant doit pouvoir bénéficier de l'apport des puces en silicium-verre du point de vue de la netteté de l'état de surface et de l'affinité du matériau pour la génération de gouttes organiques autour des particules. Pour une utilisation avec un monomère comme nouvelle phase organique, il faut également déterminer un tiers solvant qui autorisera le passage de la phase aqueuse à ce monomère.

L'approche par fusion gouttes-particules doit pouvoir être validée dans des systèmes à capillaires présentés dans le chapitre VI mais nécessite sans doute l'apport d'une régulation pour la synchronisation de l'arrivée des gouttes et des particules au croisement des deux écoulements. Cette régulation s'appliquerait sur l'écoulement à gouttes ce qui permettrait de jouer sur la taille des gouttes et donc l'épaisseur de la couche entourant la particule cœur.

L'utilisation de l'une ou l'autre des deux approches peut entraîner des questions d'ordre fondamental sur les écoulements solide-liquide dans les microcanaux. En particulier pour pouvoir prédire la vitesse limite à conserver dans les canaux pour maintenir les billes centrées, ou pour pouvoir manipuler en même temps des billes et des gouttes (approche par fusion).

Les réponses à ces questions n'ont pu être abordées au cours de ces travaux et la prise en compte de ces phénomènes aiderait au dimensionnement d'un système adapté.

Enfin les particules synthétisées au cours de ces travaux ont été obtenues à partir de la polymérisation directe de gouttelettes de tripropylène glycol diacrylate. Ce monomère a été choisi pour sa réactivité de manière à ne pas être limité par l'exposition à l'ultraviolet. Si la réactivité d'un autre monomère est moindre que le tripropylène glycol diacrylate, il est possible d'intégrer une régulation de la vitesse de passage au dessous de la source ultraviolette. D'autre part, ces autres monomères pourraient ne pas avoir besoin de l'ajout de surfactant pour obtenir des écoulements liquide-liquide stables. Dans le cadre d'applications produits et pour montrer l'aspect « universel » de ces systèmes de génération de particules, la synthèse de particules issues d'autres monomères apparaît comme essentielle.

BIBLIOGRAPHIE

Abgrall P. and Gué A.-M, “Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem —a review”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17, R15-R49 (2007)

Abraham S., Jeong E.H., Arakawa T., Shoji S., Kim K.C., Kim I. and Go J.S., “Microfluidics assisted synthesis of well-defined spherical polymeric microcapsules and their utilization as potential encapsulants”, *Lab on Chip*, 6, 752-756 (2006)

Ajdari A., “Steady flows in networks of microfluidic channels: building on the analogy with electrical circuits”, *C.R. Physique*, 5, 539-546 (2004)

Anderson J.R., Chiu D.T., Jackman R.J., Cherniavskaya O., McDonald J.C., Wu H. Whitesides S.H. and Whitesides G.M., “ Fabrication of topologically complex three-dimensional microfluidic systems in PDMS by rapid prototyping”, *Analytical Chemistry*, 72, 3158-3164 (2000)

Anna S.L., Bontoux N. and Stone H.A., “Formation of dispersions using “flow focusing” in microchannels”, *Applied Physics Letters*, 82, 364-366 (2003)

Barbier V., Willaime H., Tabeling P. and Jousse F, “Producing droplets in parallel microfluidics systems”, *Physical Review E*, 74, 046306 (2006)

Barnes S.E., Cygan Z.T., Yates J.K., Beers K.L. and Amis E.J., “Raman spectroscopic monitoring of droplet polymerization in a microfluidic device”, *The Analyst*, 131, 1027-1033 (2006)

Baroud C.N., Robert de Saint Vincent M. and Delville J.-P., “An optical toolbox for total control of droplet microfluidics”, *Lab on Chip*, 7, 1029-1033 (2007)

Bessoth F.G., deMello A.J. and Manz A., “Microstructure for efficient continuous flow mixing”, *Analytical Communications*, 36, 213-215 (1999)

Bocanegra R., Sampedro J.L., Gañán-Calvo A.M. and Marquez M., “Monodisperse structured multi-vesicle microencapsulation using flow-focusing”, *Journal of Microencapsulation*, 22, 745-759 (2005)

Bouquey M., Serra C., Berton N., Prat L. and Hadziioannou G., “Microfluidic synthesis and assembly of reactive polymer beads to form new structured polymer materials”, *Chemical Engineering Journal*, 135, S93-S98 (2008)

Burns J.R. and Ramshaw C., "Development of a microreactor for chemical production", *Trans IChemE*, 77, part A, 206-211 (1999)

Chatzandroulis S., Goustouridis D., Normand P. and Tsoukalas D., "A solid-state pressure sensing microsystem for biomedical applications", *Sensors and Actuators A*, 62, 551-555 (1997)

Chen D.L., Li L., Reyes S., Adamson D.N. and Ismagilov R.F., "Using three-phase flow of immiscible liquids to prevent coalescence of droplets in microfluidic channels: criteria to identify the third liquid and validation with protein crystallization", *Langmuir*, 23, 2255-2260 (2006)

Chen C.-H., Shah R.K., Abate A.R. and Weitz D.A., "Janus Particles templated form double emulsion droplets generated using microfluidics", *Langmuir*, 25, 4320-4323 (2009)

Chesters A.K., "The modelling of coalescence process in fluid-liquid dispersions: a review of current understanding", *Transactions of the Institutions of the Chemical Engineers*, 69, 259-270 (1991)

Cho S.-H., Jun J.-B., Ryu J.-H. and Suh K.-D., "Preparation of monodisperse poly(divinylbenzene) macrobeads via a drop breaking and polymerization method", *Colloids and Surfaces A*, 254, 1-7 (2005)

Choi C. and Kiim M.H., "The fabrication of a single glass microchannel to study the hydrophobicity effect on two-phase flow boiling of water", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 18, 105016-105024 (2008)

Chokkalingam V., Herminghaus S. and Seeman R., "Self-synchronizing pairwise production of monodisperse droplets by microfluidic step emulsification", *Applied Physics Letters*, 93, 254101 (2008)

Christopher G.F., Bergstein J., End N.B., Poon M., Nguyen C. and Anna S.L., "Coalescence and splitting of confined droplets at microfluidic junctions", *Lab on Chip*, 9, 1102-1109 (2009)

Chu L.-Y., Utada A.S., Shah R.K., Kim J.-W. and Weitz D.A., "Controllable monodisperse multiple emulsions", *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 8970-8974 (2007)

Collins S.D., "Etch stop techniques for micromachining", *Journal of the Electrochemical society*, 144, 2242-2262 (1997)

Cordero M.L., Burnham D.R., Baroud C.N. and McGloin D., "Thermocapillary manipulation of droplets using holographic beam shaping: microfluidic pin ball", *Applied Physics Letters*, 93, 034107 (2008)

Cramer C., Fischer P. and Windhab E.J., "Drop formation in a co-flowing ambient fluid", *Chemical Engineering Science*, 59, 3045-3058 (2004)

Cubaud T. and Mason T.G., "Capillary threads and viscous droplets in square microchannels", *Physics of Fluids*, 20, 053302 (2008)

Cui T., Fang J., Zheng A., Jones F. and Reppond A., "Fabrication of microreactors for dehydrogenation of cyclohexane to benzene", *Sensors and Actuators B*, 71, 228-231 (2000)

Cygan Z.T., Cabral J.T., Beers K.L. and Amis E.J., "Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors", *Langmuir*, 21, 3629-3634, (2005)

DeHennis A.D. and Wise K.D., "A wireless microsystem for the remote sensing of pressure, temperature, and relative humidity", *Journal of Micromechanical systems*, 14, 12-22 (2005)

De Menech M., "Modeling of droplet breakup in a microfluidic T-shaped junction with a phase-field model", *Physical review E*, 031505 (2006)

De Menech M., Garstecki P., Jousse F. and Stone H.A., "Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction", *Journal of Fluid Mechanics*, 595, 141-161 (2008)

Dendukuri D., Tsoi K., Hatton T.A. and Doyle P.S., "Controlled synthesis of non spherical microparticles using microfluidics", *Langmuir*, 21, 2113-2116 (2005)

Dendukuri D., Pregibon D.C., Collins J. Hatton T.A. and Doyle P.S., "Continuous-flow lithography for high-throughput microparticle synthesis", *Nature Materials*, 5, 365-369 (2006)

Dessimoz A.-L., Cavin L., Renken A. and Kiwi-Minsker L., "Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors", *Chemical Engineering Science*, 63, 4035-4044 (2008)

Dietrich T.R., Ehrfeld W., Lacher M., Krämer M. and Speit B., "Fabrication technologies for Microsystems utilizing photoetchable glass", *Microelectronic Engineering*, 30, 497-504 (1996)

Dietrich T.R., Freitag A. and Scholz R., "Production and characteristics of microreactors made from glass", *Chemical Engineering Technology*, 28, 477-483 (2005)

Di Miceli Raimondi N., "Transfert de matière liquide-liquide en microcanaux : application à la réaction chimique", *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse* (2008)

Dreyfus R., Tabeling P. and Willaime H., "Ordered and disordered patterns in two phase flows in microchannels", *Physical Review Letters*, 90, 144505 (2003)

- Duffy D.C, McDonald J.C., Schueller O.J.A. and Whitesides G.M., “Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)”, *Analytical Chemistry*, 70, 4974-4984 (1998)
- Efimenko K., Wallace W.E. and Genzer J., “Surface modification of Sylgard-184 poly(dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 306-315 (2002)
- Engl W., Roche M., Colin A. and Panizza P., “Droplet traffic at a simple junction at low capillary numbers”, *Physical Review Letters*, 95, 208304 (2005)
- Esashi M., Takimani M., Wakabayashi Y. and Minami K., “High-rate directional deep dry etching for bulk silicon micromachining”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 5, 5-10 (1995)
- Fidalgo L.M., Abell C. and Huck W.T.S., “Surface-induced droplet fusion in microfluidic devices” *Lab on Chip*, 7, 984-986 (2007)
- Franssila S., Kiihamäki J. and Karttunen J., “Etching through silicon wafer in inductively coupled plasma”, *Microsystem Technologies*, 6, 141-144 (2000)
- Freitas A.A., Quina F.H. and Carroll F.A., “Estimation of water-organic interfacial tensions. A linear free energy relationship analysis of interfacial adhesion”, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 7488-7493 (1997)
- Fritz J.L. and Owen M.J., “Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane”, *Journal of Adhesion*, 54, 33-45 (1995)
- Galder C., Benoit J.-P., Joanicot M. and Ajdari A., “Microfluidic bypass for efficient passive regulation of droplet traffic at a junction”, *Applied Physics Letters*, 89, 031404 (2006)
- Gañán-Calvo A.M., “Generation of steady liquid microthreads and micron-sized monodisperse sprays in gas streams”, *Physical Review Letters*, 80, 285-288 (1998)
- Garstecki P., Fuerstman M.J., Stone H.A. and Whitesides G.M., “Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction—scaling and mechanism of break-up”, *Lab on Chip*, 6, 437-446 (2006)
- Gavriilidis A., Angeli P., Cao E., Yeong K.K. and Wan Y.S.S., “Technology and applications of microengineered reactors”, *Trans IChemE*, 80, part A, 3-29 (2002)
- Groß G.A., Hamann C., Günther M. and Köhler J.M., “Formation of polymer and nanoparticle doped polymer minirods by use of microsegmented flow principle”, *Chemical Engineering and Technology*, 30, 341-346 (2007)

- Guillot P. and Colin A., “Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction”, *Physical Review E*, 72, 066301 (2005)
- Guillot P., Panizza P., Salmon J.-B., Joanicot M., Colin A., Bruneau C.-H. and Colin T., “Viscosimeter on a microfluidic chip”, *Langmuir*, 22, 6438-6445 (2006)
- Guillot P., Colin A., Utada A.S. and Ajdari A., “Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low Reynolds number”, *Physical Review Letters*, 99, 104502 (2007)
- Harvie D.J.E., Davidson M.R., Cooper-White J.J. and Rudman M., “A parametric study of droplet deformation through a microfluidic contraction: low viscosity Newtonian droplets”, *Chemical Engineering Science*, 61, 5149-5158 (2006)
- Hisamoto H., Nakashima Y., Kitamura C., Funano S.-I., Yasuoka M., Morishima K., Kikutani Y., Kitamori T. and Terabe S., “Capillary-assembled microchip for universal integration of various chemical functions onto a single microfluidic devices”, *Analytical Chemistry*, 76, 3222-3228 (2005)
- Huang S.-H., Tan W.-H., Tseng F.-G. and Takeuchi S., “A monolithically three dimensional flow-focusing device for formation of single/double emulsions in closed/open microfluidic systems”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16, 2336-2344 (2006)
- Huber R., Conrad J., Schmitt L., Hecker K., Scheurer J. and Weber M., “Fabrication of multilevel silicon structures by anisotropic deep silicon etching”, *Microelectronic Engineering*, 67-68, 410-416 (2003)
- Hung L.-H., Choi K.M., Tseng W.-Y. Tan Y.-C., Shea K.J. and Lee A.P., “Alternating droplet generation and controlled dynamic droplet fusion in microfluidic device for CdS nanoparticle synthesis”, *Lab on Chip*, 6, 174-178 (2006)
- Husny J. and Cooper-White J.J., “The effect of elasticity on drop creation in T-shaped microchannels”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137, 121-136, (2006)
- Ismailova E., “Procédés lithographiques pour les technologies des semi-conducteurs inférieures à 90 nm : de la synthèse à l'étude des mécanismes physico-chimiques induisant la rugosité des motifs”, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, Strasbourg (2009)
- Jackman R.J., Floyd T.M., Ghodssi R., Schmidt M.A. and Jensen K.F., “Microfluidic systems with on-line UV detection fabricated in photodefinable epoxy”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11, 263-269 (2001)

Jeong W.J., Kim J.Y., Choo J., Lee E.K., Han C.S., Beebe D.J., Seong G.H. and Lee S.H., “Continuous fabrication of biocatalyst immobilized microparticles using photopolymerization and immiscible liquids in microfluidic systems”, *Langmuir*, 21, 3738-3741 (2005)

Jo B.-H., Van Lerberghe L.M., Motsegood K.M. and Beebe D.J., “Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer”, *Journal of Microelectromechanical systems*, 9, 76-81 (2000)

Kamholz A.E., Weigl B.H., Finlayson B.A. and Yager P., “Quantitative analysis of molecular interaction in a microfluidic channel: the T-sensor”, *Analytical Chemistry*, 71, 5340-5347 (1999)

Kawakatsu T., Trägårdh G., Trägårdh C., Nakajima M., Oda N. and Yonemoto T., “The effect of the hydrophobicity of microchannels and components in water and oil phases on droplet formation in a microchannel water-in-oil emulsification”, *Colloids and Surfaces A*, 179, 29-37 (2001)

Kenis P.J.A., Ismagilov R.F. and Whitesides G.M., “Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning”, *Science*, 285, 83-85 (1999)

Kenis J.A. and Stroock A.D., “Materials for micro- and nanofluidics”, *MRS Bulletin*, 31, 87-94 (2006)

Kim J.-W., Utada A.S., Fernández-Nieves A., Hu Z. and Weitz D.A., “Fabrication of monodisperse gel shells and functional microgels in microfluidic devices”, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1819-1822 (2007)

Kiwi-Minsker L. and Renken A., “Microstructured reactors for catalytic reactions”, *Catalysis Today*, 110, 2-14 (2005)

Klaassen E.H., Petersen K., Noworolski J.M., Logan J., Maluf N.I., Brown J., Storment C., McCulley W. and Kovacs G.T.A., “Silicon fusion bonding and deep reactive ion etching: a new technology for microstructures”, *Sensors and Actuators A*, 52, 132-139 (1996)

Knight J.B., Vishwanath A., Brody J.P. and Austin, R.H., “Hydrodynamic focusing on a silicon chip : mixing nanoliters in microseconds”, *Physical Review Letters*, 80, 3863-3866 (1998)

Knitter R., Göhring D., Risthaus P. and Hausseit J., “Microfabrication of ceramic microreactors”, *Microsystem Technologies*, 7, 85-90 (2001)

Köhler J.M., Henkel T., Grodrian A., Kirner T., Roth M., Martin K. and Metze J., “Digital reaction technology by microsegmented flow—components, concepts and applications”, *Chemical Engineering Journal*, 101, 201-216 (2004)

Köhler J.M. and Kirner T., “Nanoliter segment formation in micro fluid devices for chemical and biological micro serial flow processes on dependence on flow rate and viscosity”, *Sensors and Actuators A*, 119, 19-27, (2005)

Kubo A., Shimori H. and Takeuchi T., “Atrazine-imprinted microspheres prepared using a microfluidic”, *Chemistry Letters*, 35, 588-589 (2006)

Lärmer F. and Schilp A., “Method of anisotropically etching silicon”, Patents DE 4241045, US 5501893 and EP 625285 (1996)

Larsen M.U. and Shapley N.C., “Stream spreading in multilayer microfluidic flows of suspensions”, *Analytical Chemistry*, 79, 1947-1953 (2007)

Lee G.-B., Lin C.-H., Lee K.-H. and Lin Y.-F., “On the surface modification of microchannels for microcapillary electrophoresis chips”, *Electrophoresis*, 26, 4616-4624 (2005)

Lee W., Walker L.M. and Anna S.L., “Role of geometry and fluid properties in droplet and thread formation processes in planar flow focusing”, *Physics of Fluids* 21, 032103 (2009)

Lewis P.C., Graham R.R., Nie Z., Xu S., Seo M. and Kumacheva E., “Continuous synthesis of copolymer particles in microfluidic reactors”, *Macromolecules*, 38, 4536-4538 (2005)

Li K. and Stover H.D.H., “Highly cross-linked micron-range polymer microspheres by dispersion polymerization of divinylbenzene”, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 31, 2473-2479 (1993)

Li Y.X., Wolffenbuttel M.R., French P.J., Laros M., Sarro P.M. and Wolffenbuttel R.F., “Reactive ion etching (RIE) techniques for micromachining applications”, *Sensors and Actuators A*, 41, 317-323 (1994)

Li W., Nie Z., Zhang H., Paquet C., Seo M., Garstecki P. and Kumacheva E., “Screening of the effect of surface energy of microchannels on microfluidic emulsification”, *Langmuir*, 23, 8010-8014 (2007)

Link D.R., Anna S.L., Weitz D.A. and Stone H.A., “Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices”, *Physical Review Letters*, 92, 054503 (2004)

Link D.R., Grasland-Mongrain E., Duri A., Sarrazin F., Cheng Z., Cristobal G., Marquez M. and Weitz D.A., “Electric control of droplets in microfluidic devices”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 2556-2560 (2006)

Liu K., Ding H., Chen Y. and Zhao X.-Z., “Droplet-based synthetic method using microflow focusing and droplet fusion”, *Microfluidics and Nanofluidics*, 3, 239-243 (2007)

Liu Y. and Ismagilov R.F., “Dynamics of coalescence of plugs with a hydrophilic wetting layer induced by flow in a microfluidic chemistode”, *Langmuir*, 25, 2854-2859 (2009)

Loechel B., “Thick-layer resists for surface micromachining”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10, 108-115 (2000)

Lorenz H., Despont M., Fahrni N., Brugger J., Vettiger P. and Renaud P., “High-aspect-ratio, ultrathick, negative-tone near-UV photoresist and its application for MEMS”, *Sensors and Actuators A*, 64, 33-39 (1998)

Maenaka H., Yamada M., Yasuda M. and Seki M., “Continuous and size-dependent sorting of emulsion droplets using hydrodynamics in pinched microchannels”, *Langmuir*, 4405-4410, 24 (2008)

Makamba H., Kim J.H., Lim K., Park N. and Hahn J.H., “Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels”, *Electrophoresis*, 24, 3607-3619 (2003)

Martín-Banderas L., Rodríguez-Gil A., Cebolla A., Chávez S., Berdún-Álvarez T., Fernandez Garcia J.M., Flores-Mosquera M. and Gañán-Calvo A.M., “Towards high-throughput production of uniformly encoded microoparticles”, *Advanced Materials*, 18, 559-564 (2006)

McCreedy T., “Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analytical systems”, *Trends in Analytical Chemistry*, 19, 396-401, (2000)

McDonald J.C., Duffy D.C., Anderson J.R., Chiu D.T., Wu H., Schueller O.J.A. and Whitesides G.M., “Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)”, *Electrophoresis*, 21, 27-40 (2000)

Ménétrier-Deremble L. and Tabeling P., “Droplet breakup in microfluidic junctions of arbitrary angles”, *Physical Review E*, 74, 035303 (2006)

Ng Lee J., Park C. and Whitesides G.M., “Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices”, *Analytical Chemistry*, 75, 6544-6554 (2003)

Nie Z., Xu S., Seo M., Lewis P.C. and Kumacheva E., “Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors”, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 8058-8063 (2005)

Nie Z., Li W., Seo M., Xu S. and Kumacheva E., “Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: design, synthesis, and self-assembly”, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 9408-9412 (2006)

Nie Z., Seo M., Xu S., Lewis P.C., Mok M., Kumacheva E., Whitesides G.M., Garstecki P. and Stone H.A., "Emulsification in a microfluidic flow-focusing: effect of the viscosities of the fluids", *Microfluidics and Nanofluidics*, 5, 585-594 (2008)

Nisisako T., Torii T. and Higushi T., "Droplet formation in a microchannel network", *Lab on Chip*, 2, 24-26 (2002a)

Nisisako T., Torii T. and Higushi T., "Nano/picoliter-sized droplet generation at a junction of microfabricated channels", *Proceedings World Congress on Emulsion*, Lyon (2002b)

Nisisako T., Torii T. and Higushi T., "Rapid preparation of monodispersed droplets with confluent laminar flows", *Proceedings Micro Electro Mechanical Systems*, Tokyo (2003)

Nisisako T., Torii T. and Higushi T., "Novel microreactors for functional polymer beads", *Chemical Engineering Journal*, 101, 23-29 (2004)

Nisisako T., Okushima S. and Torii T., "Controlled formulation of monodisperse double emulsions in a multiple-phase microfluidic system", *Soft Matter*, 1, 23-27 (2005)

Nisisako T., Torii T., Takahashi T. and Takizawa Y., "Synthesis of monodisperse bicolored Janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system", *Advanced Materials*, 18, 1152-1156 (2006)

Nisisako T. and Torii T., "Microfluidic large-scale integration on a chip for mass production of monodisperse droplets and particles", *Lab on Chip*, 8, 287-293, (2008)

Oberhammer J., Niklaus F. and Stemme G., "Sealing of adhesive bonded devices on wafer level", *Sensors and Actuators A*, 110, 407-412 (2004)

O'Brien J., Hughes P.J., Brunet M., O'Neill B., Alderman J., Lane B., O'Riordan A. and O'Driscoll C., "Advanced photoresist technologies for microsystems", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11, 353-358 (2001)

Oh H.-J., Kim S.-H., Baek J.-Y., Seong G.-H. and Lee S.-H., "Hydrodynamic micro-encapsulation of aqueous fluids and cells via 'on the fly' photopolymerization", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16, 285-291 (2006)

Pannacci N., Bruus H., Bartolo D., Etchart I., Lockhart T., Hennequin Y., Willaime H. and Tabeling P., "Equilibrium and non equilibrium states in microfluidic double emulsions", *Physical Review Letters*, 101, 164502 (2008)

Papra A., Bernard A., Juncker D., Larsen N.B., Michel B. and Delamarche E., "Microfluidic networks made of poly(dimethylsiloxane), Si, and Au coated with polyethylene glycol for patterning proteins onto surfaces", *Langmuir*, 17, 4090-4095 (2001)

Pradere C., Toutain J., Batsale J.C., Di Miceli N., Loubière K., Prat L. and Gourdon C., "Calorimetric measurements of droplets moving in micro-channels: application to highly exothermic reaction", *Proceedings of the 2nd French-Chinese Microfluidic Conference*, Paris (2009)

Prat L., Sarrazin F., Tasseli J., Marty A., "Increasing and decreasing droplets velocity in microchannels", *Microfluidics and Nanofluidics*, 2, 271-274, (2006)

Pelzer R., Teomim D., Perlberg G. and Dragoi V., "Technology for Microdevices Packaging", *Advanced Packaging*, 13 (2004)

Quevedo E., Steinbacher J. and Mcquade D.T., "Interfacial polymerisation within a simplified microfluidic device: capturing capsules", *Journal of the American Chemical Society*, 127, 10498-10499 (2005)

Richter K., Orfert M., Howitz S. and Thierbach S., "Deep plasma etch for microfluidic applications", *Surface and Coatings Technology*, 116, 461-467 (1999)

Roth S., Dellman L., Racine G.-A. and De Rooij N.F., "High aspect ratio UV photolithography for electroplated structures", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9, 105-108 (1999)

Saeki Y. and Emura T., "Technical progresses for PVC production", *Progress in Polymer Science*, 27, 2055-2131 (2002)

Sang L., Hong Y. and Wang F., "Investigation of viscosity effect on droplet formation in T-shaped microchannels by numerical and analytical methods", *Microfluidics and Nanofluidics*, 6, 621-635, 2009

Sarrazin, F., "Microréacteurs diphasiques pour le développement rapide des procédés", *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (2006)

Sarrazin F., Prat L., Di Miceli N., Cristobal G., Link D.R. and Weitz D.A., "Mixing characterization inside microdroplets engineered on a microcoalescer", *Chemical Engineering Science*, 62, 1042-1048 (2007)

Seo M., Nie Z., Xu S., Mok M., Lewis P.C., Graham R. and Kumacheva E., "Continuous microfluidic reactors for polymer particles", *Langmuir*, 21, 11614-11622 (2005)

Seo M., Paquet C., Nie Z., Xu S. and Kumacheva E., “Microfluidic consecutive flow-focusing droplet generators”, *Soft Matter*, 3, 986-992 (2007)

Serra C., Berton N., Bouquey M., Prat L. and Hadziioannou G., “A predictive approach of the influence of the operating parameters on the size of polymer particles synthesized in a simplified microfluidic system”, *Langmuir*, 23, 7745-7750 (2007)

Serra C.A. and Chang Z., “Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles”, *Chemical Engineering and Technology*, 31, 1099-1115 (2008)

Shah R.K., Kim J.-W. and Weitz D.A., “Janus supraparticles by induced phase separation of nanoparticles in droplets”, *Advanced Materials*, 21, 1949-1953 (2009)

Shepherd R.F., Conrad J.C., Rhodes S.K., Link D.R., Marquez M., Weitz D.A. and Lewis J.A., “Microfluidic assembly of homogeneous and Janus colloid-filled hydrogel granules”, *Langmuir*, 22, 8618-8622 (2006)

Shikida M., Odagaki M., Todoroki N., Ando M., Ishihara Y., Ando T. and Kazuo S., “Non-lithographic pattern transfer for fabricating arrayed three-dimensional microstructures by chemical anisotropic etching”, *Sensors and Actuators A*, 116, 264-271 (2004)

Sia S.K. and Whitesides G.M., “Microfluidic devices fabricated in poly(dimethylsiloxane) for biological studies”, *Electrophoresis*, 24, 3563-3576 (2003)

Song H., Chen D.L. and Ismagilov R.F., “Reactions in droplets in microfluidic channels”, *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 7336-7356 (2006)

Steggmans M.L.J., Schroën K.G.P.H. and Boom R.M., “Characterization of emulsification at flat microchannel Y junctions”, *Langmuir*, 25, 3396-3401 (2009)

Steinbacher J.L. and McQuade D.T., “Polymer chemistry in flow: new polymers, beads, capsules, and fibers”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6505-6533 (2006)

Stjernström M. and Roeraade J., “Method for fabrication of microfluidic systems in glass”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 8, 33–38 (1998)

Sugawara M., “Plasma Etching”, Oxford, Oxford University Press (1998)

Sugiura S., Nakajima M., Ito H. and Seki M., “Synthesis of polymeric microspheres with narrow size distributions employing microchannel emulsification”, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 773-778 (2001)

Sugiura S., Nakajima M. and Seki M., "Effect of channel structure on microchannel emulsification", *Langmuir*, 18, 5708-5712 (2002a)

Sugiura S., Nakajima M. and Seki M., "Preparation of monodispersed emulsion with large droplets using microchannel emulsification", *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 79, 515-519 (2002b)

Surmeian M., Slyadnev M.N., Hisamoto H., Hibara A., Uchiyama K. and Kitamori T., "Three-Layer flow membrane system on a microchip for investigation of molecular transport", *Analytical Chemistry*, 74, 2014-2020 (2002)

Takeuchi S., Garstecki P., Weibel D.B. and Whitesides G.M., "An axisymmetric flow-focusing microfluidic device", *Advanced Materials*, 17, 1067-1072

Tan J., Xu J.H., Li S.W. and Luo G.S., "Drop dispenser in a cross junction microfluidic device: Scaling and mechanism of break-up", *Chemical Engineering Journal*, 136, 306-311 (2008)

Tan Y.-C., Fisher J.S., Lee A.I., Cristini V. and Lee A.P., "Design of microfluidic channel geometries for the control of droplet volume, chemical concentration, and sorting", *Lab on Chip*, 4, 292-298 (2004)

Tan Y.-C., Cristini V. and Lee A.P., "Monodispersed microfluidic droplet generation by shear focusing microfluidic device", *Sensors and Actuators B*, 114, 350-356 (2006)

Tan Y.-C., Ho Y.L. and Lee A.P., "Microfluidic sorting of droplets by size", *Microfluidics and Nanofluidics*, 4, 343-348 (2008)

Thorsen T., Roberts R.W., Arnold F.H. and Quake S.R., "Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device", *Physical Review Letters*, 86, 4163-4166 (2001)

Tice J.D., Song H., Lyon A.D. and Ismagilov R.F., "Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the Capillary numbers", *Langmuir*, 19, 9127-9133

Tong J., Nakajima N., Nabetani H., Kikuchi Y. and Maruta Y., "Production of oil-in-water microspheres using a stainless steel microchannel", *Journal of Colloid and Interface Science*, 237, 239-248 (2001)

Tong Q.-Y., Gösele U., "Semiconductor wafer bonding science and technology", Wiley (1999)

Tsaur J.-J., Du C.-H. and Lee C., "Investigation of TMAH for front-side bulk micromachining process from manufacturing aspect", *Sensors and Actuators A*, 92, 375-383 (2001)

Umbanhowar P.B., Prasad V. and Weitz D.A., “Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream”, *Langmuir*, 16, 347-351 (2000)

Van der Graaf S., Nisisako T., Schroën C.G.P.H., Van der Sman R.G.M. and Boom R.M., “Lattice Boltzmann simulations of droplet formation in a T-shaped microchannel”, *Langmuir*, 4144-4152 (2006)

Xu J.H., Li S.W., Tan J., Wang Y.J. and Luo G.S., “Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties”, *Lab on Chip*, 6, 131-136 (2006a)

Xu J.H., Li S.W., Tan J., Wang Y.J. and Luo G.S., “Controllable preparation of monodisperse O/W and W/O emulsions in the same microfluidic device”, *Langmuir*, 22, 7943-7946 (2006b)

Xu J.H., Li S.W., Tan J., Wang Y.J. and Luo G.S., “Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping”, *Microfluidics and Nanofluidics*, 5, 711-717 (2008)

Xu, Q. and Nakajima M., “The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device”, *Applied Physics Letters*, 85, 3726-3728 (2004)

Yang J., Wang T.-J., Hong H., Wei F. and Jin Y., “Particle size distribution and morphology of in situ suspension polymerized toner”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 5568-5575 (2003)

Yang C.-H., Huang K.-S. and Chang J.-Y., “Manufacturing monodisperse chitosan microparticles containing ampicillin using microchannel chip”, *Biomedical Microdevices*, 9, 253-259 (2007)

Yap Y.-F., Tan S.-H., Nguyen N.-T., Murshed S.M.S., Wong T.-N. and Yobas L., “Thermally mediated control of liquid microdroplets at a bifurcation”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 065503 (2009)

Yobas L., Martens S., Ong W.-L., Ranganathan N., “High-performance flow-focusing geometry for spontaneous generation of monodispersed droplets”, *Lab on Chip*, 6, 1073-1079 (2006)

Yoon T.-H., Park S.H., Min K.I., Zhang X., Haswell S.J. and Kim D.-P., “Novel inorganic polymer derived microreactors for organic microchemistry applications”, *Lab on Chip*, 8, 1454-1459 (2008)

Zerfa M. and Brooks B.W., “Drop coalescence process in suspension polymerization of vinyl chloride”, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2077-2086

Zhang H., Tumarkin E., Peerani R., Nie Z., Sullan R.M.A., Walker G.C. and Kumacheva E., "Microfluidic production of biopolymer microcapsules with controlled morphology", *Journal of the American Chemical Society*, 128, 12205-12210 (2006)

Zhang J., Tan K.L., Hong G.D., Yang L.J. and Gong H.Q., "Polymerisation optimization of SU-8 photoresist and its application in microfluidic systems and MEMS", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11, 20-26 (2001)

Zhang X., "Dynamics of drop formation in viscous flows", *Chemical Engineering Science*, 54, 1759-1774 (1999)

Zhang X.L. and Haswell S.J., "Materials matter in microfluidic devices", *MRS Bulletin*, 31, 95-99 (2006)

Zhao B., Moore J.S. and Beebe D.J., "Surface-directed liquid flow inside microchannels", *Science*, 291, 1023-1026 (2001)

Zhao Y., Chen G. and Yuan Q., "Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel", *AIChE Journal*, 52, 4052-4060 (2006)

Zheng B., Tice J.D. and Ismagilov R.F., "Formation of droplets of alternating composition in microfluidic channels and applications to indexing of concentrations in droplet-based assays", *Analytical Chemistry*, 76, 4977-4982 (2004)

Zourob M., Mohr S., Mayes A.G., Macaskill A., Pérez-Moral N., Fielden P.R. and Goddard N.J., "A micro-reactor for preparing uniform molecularly imprinted polymer beads", *Lab on Chip*, 6, 296-301 (2006)

ANNEXE

Cette annexe regroupe les différents appareils expérimentaux utilisés au cours des manipulations des gouttes et particules dans les microsystèmes :

- pousse-seringues
- systèmes optiques
- sources ultraviolettes

Pousse-seringues

Les pousse-seringues sont les organes d'injection ou de soutirage les fluides au sein des microcanaux.

Trois types de pousse seringues ont été utilisés :

- les Harvard PHD 2000
- les Harvard Picoplus
- le Nemesys de Cetoni

Harvard PHD 2000

Les pousse-seringues Harvard PHD 2000 ont les caractéristiques suivantes :

- Nombre de seringues : 2
- Type de seringues : plastique ou verre
- Fonctionnement : injection / aspiration
- Seringues : 0,5 μ L (min) / 140 mL (max)
- Débit minimum : 0,1 nL/h (seringue 0,5 μ L)
- Débit maximum : 220 mL/min (seringue 140 mL)
- Pression maximale supportée : 15 bars
- Pilotage : Manuel (Informatique possible)



Harvard Picoplus :

Les pousse-seringues Harvard PHD 2000 ont les caractéristiques suivantes :

- Nombre de seringues : 2
- Type de seringues : plastique ou verre
- Fonctionnement : Injection / Aspiration
- Seringues : 0,5 μ L (min) / 10 mL (max)
- Débit minimum : 0,08 nL/h (seringue 0,5 μ L)
- Débit maximum : 0,45 mL/min (seringue 10 mL)
- Pression maximale supportée : 7 bars
- Pilotage : Manuel (Informatique possible)



Nemesys

Le Nemesys de Cetoni comprend un bloc de commandes et plusieurs blocs munis de pousse-seringues. Par rapport aux pousse-seringues Harvard, il présente une fréquence de pulsation du moteur très faible et donc il n'y a pas d'à-coups avec l'avancée du piston. Les principales caractéristiques sont résumées ci-dessous :

- Nombre de seringues : jusqu'à 16
- Type de seringues : verre uniquement
- Fonctionnement : Injection / Aspiration
- Seringues : 0,5 μ L (min) / 25 mL (max)
- Débit minimum : 1,8 nL/h (seringue 0,5 μ L)
- Débit maximum : 150 mL/min (seringue 25 mL)
- Pression maximale supportée : 15 bars
- Pilotage : Informatique uniquement



Systèmes Optiques

Différents systèmes optiques composés de microscopes et de caméra ont été utilisés pour observer la génération des gouttes dans les microcanaux et mesurer les tailles, vitesses et fréquences de gouttes :

- Microscope Nikon SMZ-10 + Camera CMOS
- Microscope Olympus BXFM + Camera PIV
- Microscope Optishot + Camera CCD

Microscope Nikon SMZ-10 + Camera CMOS

Ce système optique regroupe le binoculaire SMZ-10 de chez Nikon et la camera CMOS HCC-1000 de chez VDS Vosskühler. Les principales caractéristiques sont décrites ci-dessous :

- Optique globale : réglable X6 à X40
- Lumière non intégrée
- Caméra Monochrome
- Logiciel d'acquisition : NV1000
- Vitesse d'acquisition : jusqu'à 1800 images/s
- Résolution :
 - 1024x1024 à 450 images/s
 - 1024x512 à 900 images/s
 - 1024x256 à 400 images/s



Microscope Olympus BXFM + Camera PIV

Ce système optique regroupe le microscope BXFM de chez Nikon et la camera PIV de chez LaVision. Les principales caractéristiques sont décrites ci-dessous :

- Optique globale : Fixe (X6 à X40)
- Lumière confocale
- Caméra couleur
- Logiciel d'acquisition : Davis
- Vitesse d'acquisition : quelques images par seconde
- Résolution : 1024x1024



Microscope Optishot + Camera CCD

Ce système optique regroupe le microscope Optishot de chez Nikon et la camera CCD AVT Pike F-032B de chez Stemmer Imaging. Les principales caractéristiques sont décrites ci-dessous :

- Optique globale : réglable X20 à X50
- Lumière confocale
- Caméra Monochrome
- Logiciel d'acquisition : Hiris
- Vitesse d'acquisition : jusqu'à 400images/s
- Résolution : 648x488 à 200 images/s
648x244 à 400 images/s



Sources Ultraviolettes

Différents sources ultraviolettes ont été utilisées pour initier les réactions de polymérisation :

- Hamamatsu Lightningcure LC8
- Spectroline TVC-312 A

Hamamatsu Lightningcure LC8

La source UV Lightningcure LC8 d'Hamamatsu a les caractéristiques techniques suivantes :

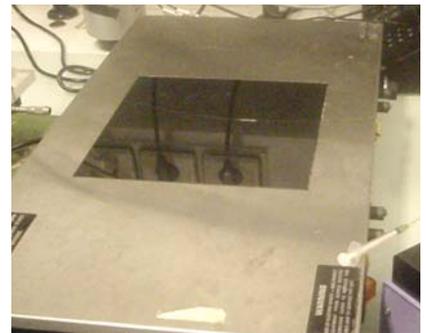
- Type de source : ponctuelle (2 spots)
- Longueur d'onde : 365 nm (réglable)
- Intensité maximale : 4500 mW/cm²
- Intensité réglable
- Possibilité de programmer des gradients de puissance et pilotable par informatique



Spectroline TVC-312A

La source UV TVC-312A de Spectroline a les caractéristiques techniques suivantes :

- Type de source : continue (plaque 20 cm x 20 cm)
- Longueur d'onde : 312 nm (fixe)
- Intensité maximale : 250 mW/cm²
- Intensité réglable
- Fonctionnement manuel



Génération de particules de polymères à structure contrôlée par la microfluidique

Ces travaux de recherche s'inscrivent d'une part dans une thématique d'intensification de procédés : la synthèse des particules de polymères est classiquement réalisée en batch en présence de solvants, tensioactifs et agents stabilisateurs. Dans ces conditions, les particules générées ont une distribution de taille assez large. Pour palier à cela, la synthèse des particules est envisagée en continu dans des microcanaux avec l'eau en phase dispersante, sans ajout de tensioactifs et sans traitement de surface des parois du microréacteur. L'utilisation de l'échelle micrométrique va ainsi procurer une très grande régularité aux dispersions générées et empêcher la coalescence des gouttelettes au sein du milieu qui provoque la polydispersité des particules dans les cuves agitées. Nous avons donc développé des outils microfluidiques et étudié l'hydrodynamique dans ces microréacteurs pour obtenir la génération de gouttelettes sphériques afin de synthétiser des billes d'un diamètre inférieur à la centaine de microns par polymérisation directe des gouttes. Ces travaux visent d'autre part, la production de nouveaux matériaux puisque l'objectif était non seulement de produire des particules simples mais d'envisager des structures plus complexes telles que des particules multicouches de type oignon pour lesquelles on pourrait choisir la nature et l'épaisseur de chaque couche. Nous avons donc travaillé sur la manipulation de l'écoulement après polymérisation pour envisager des méthodes d'enrobage des particules cœurs. Enfin nous avons trouvé une nouvelle application liée à la synthèse de particules en microcanaux : la création de colonnes chromatographiques remplies de particules

Mots Clés : design de microréacteurs, écoulement liquide-liquide à gouttes, billes de polymères, manipulation d'écoulement, colonne chromatographique remplie.

Generation of polymer particles whose structure is controlled by microfluidics

This work is full part of process intensification : polymer particles are usually synthesized in batch reactors with solvents, surfactants and stabilizers. In these conditions, particles are obtained with large size distribution. In order to reduce size distribution, particles synthesis is then studied in a continuous process in microchannels in water, without surfactants nor surface treatment of microreactors' walls. The micron-size scale provides indeed better control of monomer dispersion and prevents droplets coalescence which is the major reason of polydispersity in stirred tank reactors. That is why we have developed microfluidic tools and studied hydrodynamics and droplet generation into microreactors in order to synthesize polymer beads smaller than a hundred microns by direct polymerization of spherical droplets. This work also deals with new material creation : the objective was also to produce onion-like structures for whom we could choose each layer chemical nature and thickness. We have then analysed manipulation of particles flow to determine ways of encapsulating core particles. Finally, we also developed a new application related to polymer beads into microchannels : the creation of micropacked chromatography columns.

Keywords : microreactor design, liquid-liquid drop flow, polymer beads, flow manipulation, micropacked column.