

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

École doctorale de Sciences Chimiques

**par Pierre Guillot**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Physico Chimie de la Matière Condensée

## Écoulement de fluides immiscibles dans un canal submillimétrique : stabilité et application à la rhéologie

Soutenue le 14 décembre 2006

Après avis de :

Mr	Lydéric Boquet	Rapporteur
Mme	Annie Viallat	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mme	Françoise Brochard-Wyart	Président du Jury
Mr	Lydéric Bocquet	Rapporteur
Mme	Annie Viallat	Rapporteur
Mme	Annie Colin	Examineur
Mr	Mathieu Joanicot	Examineur
Mr	Philippe Richetti	Examineur

Membre invité :

Mr	José M. Gordillo
----	------------------



# Remerciements

A l'heure d'écrire ces quelques lignes qui tournent les pages de cette belle aventure, je réalise l'immense chance qui a été la mienne de bénéficier d'un entourage exceptionnel. Un entourage sans lequel je n'aurais pas pu effectuer l'ensemble de ce travail et vivre cette enrichissante expérience. Mes premiers remerciements vont naturellement à Annie Colin et Mathieu Joanicot pour m'avoir encadré et recadré tout au long de ces trois années avec une rare disponibilité et une grande qualité scientifique. J'ai évidemment beaucoup appris à vos côtés, mais j'ai surtout réellement apprécié de vous rencontrer et de bénéficier de votre confiance. Merci pour votre patience ainsi que pour votre soutien permanent et toujours délicat.

Je voudrais remercier Annie Viallat et Lydéric Bocquet d'avoir accepté de rapporter mes travaux malgré le peu de temps qui leur était imparti. Mes remerciements vont également aux membres du Jury ; Françoise Brochard-Wyart, présidente de mon Jury, Philippe Richetti, que je remercie également de m'avoir aiguillé vers cette thèse à la sortie de mon stage de DEA et José Manuel Gordillo pour avoir subi dans la bonne humeur un manuscrit et une soutenance dans une langue étrangère et étrange - gracias José !

Je pense aussi à toutes les personnes que j'ai croisées et qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre au cours de ces trois ans ; Armand Ajdari du LPCT pour sa disponibilité, nos nombreuses discussions des deux côtés de l'océan et son apport essentiel sur la compréhension du monde bien étrange des petites gouttes et des mini-jets, Damien Van Effenterre du CRPP pour m'avoir initié aux rudiments du microscope confocal et du voxel, Thierry Colin et Charles-Henri Bruneau du MAB pour m'avoir permis d'éviter une catastrophe numérique, Philippe Barois pour m'avoir chaleureusement hébergé au CRPP alors que le bâtiment du LOF n'était qu'une maquette et David Weitz pour m'avoir accueilli six mois au sein de son groupe où j'ai eu le plaisir de côtoyer Andy - you know what i am saying ! - Katie, Enric, Christian, Amy, Rhutesh, Alberto, Kosta, Louise, Cliff et tellement d'autres - Thank you guys !

Bien entendu, toute la communauté du LOF a grandement contribué à

ce que cette aventure se déroule dans de si bonnes conditions et dans un environnement tellement unique. Des sandwiches à l'endroit le plus bucolique qui soit (un muret adossé à un transformateur), en passant par les défaites espagnoles derrière une entrecôte du Palatium et en allant jusqu'au déballage de cartons remplis de rouleaux de scotch de quelques 50 cm de diamètre, je garderai toujours en mémoire ces moments passés en votre présence au cours de ces trois années. Tout ce qui fait que des collègues de bureau sont un petit peu plus que ça. Une pensée particulière aux "pionniers" ; à Céline la même pas vieille pour m'avoir pris comme tío et dont je recommande fortement le fondant beurre chocolat relevé d'une pointe de farine (encore merci pour les corrections!), à Galder le meilleur tireur de peno basque que le LOF ait connu (et ce, malgré son très très léger embonpoint) pour m'avoir apporté tellement de choses par sa curiosité et son originalité, à Roman qui, hormis l'aïoli, ne se fait toujours pas aux étrangetés du et des français pour sa bonne humeur permanente et, bien sûr, à Annie et Mathieu.

Evidemment, je pense à tous ceux qui sont montés à bord et avec qui j'ai pu vivre de très bon moments ; Arash l'irano-suisse (italiano quand ça l'arrange mais aussi franco-nocturne à l'occasion) maître incontesté de la fondue, Matthieu "2 t" the saxo guy spécialiste ès- Jurançon et rhum arrangé, Bernard le dompteur de robots capricieux, Bertrand the safety boss roi de la bonne humeur, Sébastien le grand technicien de la balle et des stats, J.-B.m et notre trip lost in times square, Thomas le dark vador aluminium des Bee Gees, Simon toujours présent dans les cols, Laurence la magicienne des gouttes de la première heure, Christophe le basque thermique, les alternances girls Mali et Aurélie, Jacques le sécheur de puces, Sophie, Mathilde, Pascal et la "japanese team" Kouske et Masatoshi. Merci beaucoup également aux thésards avec qui j'ai pu partager ces moments si particuliers au coin d'une paillasse, d'une puce bouchée ou au détour d'une ligne synchrotron. Il a toujours été vraiment simple et super agréable de bosser avec vous et de vous côtoyer. Bon courage à ceux qui sont encore embarqués dans l'aventure : Philippe, Chloé, Fanny, Julie et Cindy. Un clin d'oeil amical à Flavie et Wilfried qui savent ce que ça fait de finir ! Mention spéciale également à tous les stagiaires à qui ce travail doit tant : Stéphane, Thomas, Simon, Nasser et Pierrick. Merci aussi aux LOFers d'avoir notamment accompagné quelques soirées au labo et même, l'écriture de certaines pages de ce manuscrit. Enfin, je n'oublie pas l'équipe Dalkia : Christiane, Martine et Jérôme. Un grand merci à vous tous.

Je ne peux pas finir sans penser à ceux qui ont toujours été là et pour qui l'idée de faire "des gouttes dans des puces" relève plus d'un trouble psychologique que d'autre chose. Aux anciens vrais faux bordelais ; Samir le pote de tous les instants, Aurel le vrai galérien des temps modernes, Luc

le poisson et Fabien les grosses dents. Bien évidemment à l'exceptionnelle Choukette et à tous les gamins du TPS, Toto la classe incarnée, Dam's Gigo le boeuf du BCA, Danou ze responsable guy - c'est chaud là, Greg l'homme aux foyers, Réémi le boss du boif - gare aux grands bras - et Janto le fennec des clios aux chaussettes blanches. Merci à vous pour tout ce qui ne s'écrit pas en quelques lignes. Enfin, une pensée très émue et sincère va aux membres de ma Famille pour m'avoir toujours soutenu et entouré avec beaucoup de tendresse, de présence et de patience. Merci à mon Frère et à mes Parents auxquels je n'ai jamais assez dit combien ils ont été et sont essentiels pour moi ; ce travail vous est dédié.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>I La microfluidique</b>	<b>13</b>
<b>1 Une introduction à la microfluidique</b>	<b>15</b>
1.1 De la chromatographie à la microfluidique . . . . .	15
1.2 Propriétés des écoulements à petites échelles . . . . .	17
1.2.1 Hydrodynamique à faible nombre de Reynolds . . . . .	17
1.2.2 Les écoulements de fluides miscibles . . . . .	22
1.2.3 Les écoulements de fluides immiscibles . . . . .	28
1.3 Quelques applications dans le domaine de la physico-chimie . .	37
<b>II Techniques expérimentales</b>	<b>43</b>
<b>2 La microfabrication</b>	<b>44</b>
2.1 La photolithographie . . . . .	44
2.2 La lithographie "souple" . . . . .	46
2.3 La gravure chimique . . . . .	47
2.4 La fabrication d'électrodes . . . . .	48
2.5 Les méthodes d'assemblage . . . . .	49
2.5.1 Micropipettes en verre . . . . .	49
2.5.2 Assemblage de lamelles de verre . . . . .	51
<b>3 Dispositifs et systèmes expérimentaux</b>	<b>53</b>
3.1 Les dispositifs expérimentaux . . . . .	53
3.1.1 Le montage microfluidique . . . . .	53
3.1.2 La vélocimétrie par imagerie de particules . . . . .	55
3.1.3 La microscopie confocale . . . . .	56
3.2 Les systèmes utilisés . . . . .	57

3.2.1	Préparation . . . . .	58
3.2.2	Caractérisation . . . . .	59

### III Stabilité des écoulements de fluides immiscibles 61

<b>4</b>	<b>Gouttes et écoulement parallèle</b>	<b>63</b>
4.1	Instabilité de Rayleigh-Plateau . . . . .	63
4.2	Présentation de quelques diagrammes d'écoulement . . . . .	70
4.2.1	Cas d'une phase interne centrée . . . . .	70
4.2.2	Cas d'une phase interne non centrée . . . . .	71
4.2.3	Synthèse des différentes observations . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Etude expérimentale des transitions gouttes - écoulement pa-</b>	
	<b>rallèle</b>	<b>77</b>
5.1	Cas d'une phase interne centrée dans un capillaire cylindrique	77
5.1.1	Effet de la viscosité interne . . . . .	79
5.1.2	Effet de la tension de surface . . . . .	80
5.1.3	Effet de la taille . . . . .	82
5.1.4	Synthèse des observations en géométrie cylindrique . .	83
5.2	Cas d'une phase interne centrée dans un capillaire carré . . . .	84
5.3	Etude dans des canaux verre-PDMS : cas d'une phase interne	
	non centrée . . . . .	85
5.3.1	Forme de l'écoulement parallèle . . . . .	88
5.3.2	Effet du rapport de viscosité . . . . .	91
5.3.3	Effet de la tension de surface . . . . .	93
5.3.4	Effet de la géométrie . . . . .	94
5.3.5	Synthèse des observations dans les canaux verre-PDMS	96
5.4	Récapitulatif des observations . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Analyse de la stabilité de l'écoulement parallèle</b>	<b>99</b>
6.1	Analyse linéaire de la stabilité d'un jet laminaire confiné . . .	99
6.1.1	Modèle en géométrie cylindrique centrée . . . . .	100
6.1.2	Comparaison aux résultats . . . . .	110
6.1.3	Discussion sur les résultats en géométrie cylindrique . .	117
6.1.4	Extension aux géométries non cylindriques . . . . .	118
6.1.5	Comparaison aux résultats . . . . .	133
6.1.6	Discussion sur les résultats en géométrie non cylindrique	136
6.2	Analyse non linéaire de la stabilité d'un jet laminaire confiné .	137
6.2.1	Mécanisme de formation des gouttes . . . . .	137
6.2.2	Modèle . . . . .	138



6.2.3	Comparaison aux résultats . . . . .	140
6.3	Comparaison des deux approches . . . . .	142
6.4	Discussion et conclusions sur la partie III . . . . .	143
<b>IV</b>	<b>Mesures rhéologiques sur puce microfluidique</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Quelques notions de rhéologie</b>	<b>147</b>
7.1	La mesure de la courbe d'écoulement . . . . .	149
7.1.1	Les appareils à rotation . . . . .	149
7.1.2	Les rhéomètres capillaires . . . . .	152
7.2	Mesures des courbes d'écoulement dans des dispositifs micro- metricques . . . . .	156
7.2.1	Pourquoi miniaturiser? . . . . .	156
7.2.2	Etat de l'art . . . . .	157
<b>8</b>	<b>Mesures moyennées sur l'écoulement</b>	<b>163</b>
8.1	Description et calcul de l'écoulement parallèle de fluides new- toniens . . . . .	163
8.1.1	Description de l'écoulement . . . . .	163
8.1.2	Implémentation numérique . . . . .	165
8.2	Définition de la viscosité et du cisaillement . . . . .	167
8.2.1	Calcul de la viscosité . . . . .	167
8.2.2	Calcul du cisaillement . . . . .	168
8.2.3	Définition pour des fluides non newtoniens . . . . .	168
8.3	Précision des mesures . . . . .	169
8.3.1	Incertitude sur le cisaillement . . . . .	169
8.3.2	Incertitudes expérimentales . . . . .	170
8.3.3	Point de fonctionnement . . . . .	172
8.4	Partie expérimentale . . . . .	172
8.4.1	Systèmes étudiés . . . . .	172
8.4.2	Dispositif et protocole expérimental . . . . .	173
8.5	Résultats . . . . .	173
8.5.1	Fluides newtoniens . . . . .	174
8.5.2	Solutions semi-diluées de polymères . . . . .	175
8.5.3	Emulsions . . . . .	176
8.5.4	Solution de micelles géantes . . . . .	178
8.5.5	Conclusions . . . . .	180
8.6	Automatisation du système . . . . .	181

<b>9 Mesures locales</b>	<b>193</b>
9.1 Mesures en géométrie cylindrique centrée . . . . .	193
9.1.1 Principe de la mesure . . . . .	193
9.1.2 Précision de la mesure . . . . .	196
9.1.3 Montage . . . . .	198
9.1.4 Résultats . . . . .	198
9.1.5 Discussion . . . . .	202
9.2 Mesures en géométrie rectangulaire fortement aplatie . . . . .	203
9.2.1 Principe de la mesure . . . . .	203
9.2.2 Montages et protocoles expérimentaux . . . . .	204
9.2.3 Résultats par mesure optique . . . . .	206
9.2.4 Résultats par mesure électrique . . . . .	211
9.2.5 Discussion et conclusion sur la partie IV . . . . .	214
<b>Conclusions</b>	<b>217</b>
<b>A Protocole de fabrication des moules</b>	<b>221</b>
<b>B Protocole de fabrication des canaux en PDMS</b>	<b>225</b>
<b>C Protocole de fabrication des micropipettes</b>	<b>227</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>229</b>

# Introduction

"There is plenty of room at the bottom" [1]. Lors d'un discours datant de 1959, Richard Feynman, prix Nobel de physique en 1965, soulignait déjà tout l'intérêt scientifique que recèlerait le domaine microscopique. Ce célèbre extrait est souvent retenu comme la date augurant l'investigation du monde submillimétrique. Force est de constater que depuis quarante ans, de nombreux progrès technologiques visant à explorer et à créer des objets et des systèmes de plus en plus petits ont été accomplis. Cette tendance à la miniaturisation s'est particulièrement accélérée dans le dernier quart du vingtième siècle et l'un des exemples le plus frappant et représentatif est celui de la microélectronique. La rupture technologique apportée par la réduction drastique de la taille, du temps de calcul et de la consommation d'énergie de ses composants (notamment du transistor) a révolutionné l'électronique et les nombreux domaines y faisant appel. S'il était besoin d'apporter des preuves à cette rupture majeure, l'exemple des progrès réalisés par l'informatique en serait la meilleure démonstration.

Ces développements ne se sont évidemment pas restreints à l'électronique. L'idée d'associer au dispositif une fonction mécanique à l'aide de capteurs, d'actionneurs ou encore de réseaux fluidiques a émergé au cours des années 1980 où le concept de microsystèmes prend son origine. Ce domaine infiniment riche fait appel à de nombreuses disciplines et ce n'est qu'à partir du début des années 1990 que les premiers microdispositifs principalement fluidiques sont apparus avec les travaux pionniers de A. Manz et al. [2, 3, 4, 5]. Cette branche des microsystèmes est dénommée microfluidique. Depuis, un grand nombre de travaux ont été réalisés sur de tels dispositifs. La microfluidique s'est alors peu à peu émancipée pour devenir une discipline d'étude à part entière.

Lors de la dernière décennie, la microfluidique a connu un intense développement. Cet essor est notamment dû à l'émergence de techniques de fabrication à la fois simples et relativement peu coûteuses qui assurent une rentabilité aux industriels ainsi qu'une facilité d'utilisation et de mise en place dans un laboratoire de recherches. L'engouement est d'autant plus grand que

les opportunités ouvertes par la microfluidique laissent espérer une rupture semblable à celle que nous venons d'évoquer pour l'électronique. Le concept de "laboratoire sur puce" est d'ailleurs né de l'analogie avec la "puce" électronique. L'idée sous-jacente est de miniaturiser et de combiner sur une "puce" l'ensemble des étapes élémentaires effectuées dans un laboratoire : mélange, synthèse, dilution, contrôle de température, déplacement, analyse... La miniaturisation et la mise en parallèle des tests permettent de travailler plus rapidement sur des quantités infimes de produits ce qui présente un réel avantage pour les produits chers et dangereux. Il devient également envisageable de créer des dispositifs d'analyse et des tests portatifs ne nécessitant plus toute l'infrastructure d'un laboratoire. Les outils et méthodologies issus de cette technologie laissent donc entrevoir de nombreuses perspectives dans les domaines où la portabilité des tests est un atout ainsi que dans les approches à haut débit d'essai pour le criblage de nouveaux produits et le développement de protocoles de tests. Le champ des secteurs pouvant tirer un bénéfice du développement de telles technologies est vaste et varié : il s'étend de l'industrie chimique à la pharmaceutique en passant par le secteur du diagnostique médical. Un large faisceau de disciplines étant impliqué et associé dans l'étude et la compréhension des phénomènes mis en jeu en microfluidique, le concept de laboratoire sur puce a réuni sur une même thématique une large communauté de chercheurs provenant d'horizons éloignés (hydrodynamiciens, biologistes, microtechnologistes, chimistes, électroniciens, informaticiens, physico chimistes, analystes) conduisant à de nombreuses réalisations dans des domaines aussi divers que la biologie, la cinétique chimique ou encore la cristallisation de protéines.

Toutes ces applications couplent un circuit fluide à la conception réfléchie avec un outil d'analyse et de caractérisation adapté au phénomène observé. Il faut donc être capable de créer et de développer des outils de mesure adaptés aux tailles et volumes mis en jeu. L'approche la plus intuitive consiste à miniaturiser et transposer les instruments d'analyses classiques, ce qui n'est cependant pas souvent une chose aisée et ce particulièrement lorsque l'instrumentation mécanique est importante. Dès lors, un des challenges majeurs de la microfluidique est d'imaginer de nouveaux protocoles de mesure pour un large spectre d'applications. L'objectif principal de cette thèse s'inscrit dans cette optique puisque nous voulons développer une méthode de mesure des propriétés rhéologiques d'un fluide. La problématique liée à la transposition des appareils macroscopiques au monde microscopique surgit de façon évidente et il semble très difficile de miniaturiser un rhéomètre rotatif. Ceci nous a amenés à nous inspirer des rhéomètres capillaires. Le principe de base de cette méthode est de mesurer les caractéristiques de l'écoulement d'un fluide afin d'en déterminer ses propriétés rhéologiques.

Cette approche requiert de mesurer le gradient de pression ou le débit de l'écoulement, ce qui devient très difficile à de petites échelles. Afin d'effectuer cette mesure, nous avons repris une élégante méthode qui fut proposée en 1998 par P. Galambos et F. Forster [6] et qui utilise l'écoulement parallèle entre deux fluides miscibles. Nous avons étendu cette approche aux fluides immiscibles et l'avons complétée d'un protocole permettant de calculer la courbe d'écoulement d'un fluide. Notre application nécessite donc l'obtention d'un écoulement dans lequel deux fluides immiscibles coulent côte à côte. Ce n'est toutefois pas l'unique configuration d'écoulement qui est observée lorsque deux fluides immiscibles sont amenés à une jonction car il est également possible de générer des trains de gouttes donnant ainsi naissance à un écoulement discontinu.

La première contribution mettant en évidence le contrôle de la grande variété des écoulements entre deux fluides immiscibles dans un canal microfluidique est généralement attribuée à T. Thorsen et ses collaborateurs en 2001 [7]. Ce résultat a suscité un grand nombre de travaux tirant profit des propriétés de ces différents régimes d'écoulement. La formation puis le transport d'une goutte dans un écoulement est une stratégie largement utilisée pour créer un milieu réactionnel isolé et en mouvement avec moins d'un nanolitre de fluide. D'autres travaux utilisent l'écoulement parallèle pour étudier les cinétiques d'extraction liquide-liquide. Outre l'intérêt purement scientifique, on comprend dès lors aisément les enjeux associés à la prédiction de la nature et des caractéristiques de l'écoulement de fluides immiscibles.

Le phénomène de rupture d'un jet liquide est un problème classique, étudié depuis plus d'un siècle. J. Plateau [8] et Lord Rayleigh [9, 10] ont mis en évidence que cette rupture est pilotée par des effets capillaires : un cylindre de liquide au repos n'est pas stable. A l'échelle de la microfluidique, la rupture reste bien évidemment pilotée par cette instabilité, mais de nouveaux effets tels que le confinement ou encore les propriétés de surface sont à prendre en compte. L'établissement d'un mécanisme de formation couvrant l'ensemble des géométries rencontrées en microfluidique semble d'une remarquable difficulté au vu de la multitude de paramètres à considérer. Nous avons par conséquent choisi d'étudier ce problème sous un autre angle en nous concentrant sur l'établissement des conditions de stabilité d'un jet confiné à bas nombre de Reynolds. La question que nous avons cherché à résoudre devient alors : un jet stationnaire peut-il exister dans notre canal microfluidique ?

Ainsi, le travail de cette thèse s'articule autour de l'étude de l'écoulement de deux fluides immiscibles dans des canaux submillimétriques. Cette étude est plus particulièrement centrée sur l'écoulement parallèle, situation dans laquelle les deux fluides s'écoulent côte à côte de manière continue. Dans cette perspective, nous nous intéresserons à la stabilité de cet écoulement et nous

étudierons la transition entre le régime de production de gouttes et l'écoulement parallèle pour différentes géométries et conditions expérimentales. Nous utiliserons deux approches pour rendre compte des résultats observés puis nous montrerons ensuite comment cet écoulement peut être utilisé pour mesurer la courbe d'écoulement de fluides complexes, et ce dans différentes géométries.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

- Les deux premières parties sont consacrées à une brève présentation de la microfluidique et des techniques expérimentales que nous avons utilisées. Nous évoquerons des caractéristiques des écoulements aux petites échelles et nous verrons des applications utilisant l'écoulement de fluides immiscibles. Nous présenterons ensuite les techniques de micro-fabrication utilisées dans cette thèse.
- Une troisième partie est dédiée à l'étude de la stabilité de l'écoulement parallèle. Après avoir introduit les travaux significatifs sur les écoulements de fluides immiscibles, nous présenterons les différents diagrammes de régimes d'écoulement que nous avons obtenus dans diverses géométries et conditions expérimentales. Nous étudierons la stabilité spatiale d'un jet dans un environnement confiné au travers de deux approches. Au premier instant du développement de l'instabilité nous proposerons d'étudier, à l'aide d'une analyse linéaire, si celle-ci est convectée ou non par l'écoulement. Une fois l'instabilité développée dans le canal, c'est-à-dire hors du cadre d'une analyse linéaire, nous introduirons un modèle basé sur des arguments de conservation du débit pour prédire les transitions. Nous comparerons les résultats obtenus par les deux modèles.
- Enfin, dans une dernière partie, après un bref rappel des notions de rhéologie, nous montrerons comment l'écoulement parallèle entre deux fluides immiscibles peut être utilisé pour mesurer la courbe d'écoulement de fluides complexes. Nous présenterons nos travaux dans différentes géométries et discuterons de leurs avantages respectifs.

Première partie  
La microfluidique

Si il est difficile de donner une définition précise de la microfluidique, on peut définir cette discipline comme l'étude et le contrôle de l'écoulement de fluides dans des réseaux dont la taille caractéristique est submillimétrique. Après avoir présenté un bref historique des origines de la microfluidique, nous allons nous consacrer sur les écoulements et les phénomènes de transports à petite échelle. Nous n'aborderons pas les écoulements dont le contrôle est assuré par électro-osmose. Les principales propriétés de ce type d'écoulement sont disponibles dans les références [11, 12].

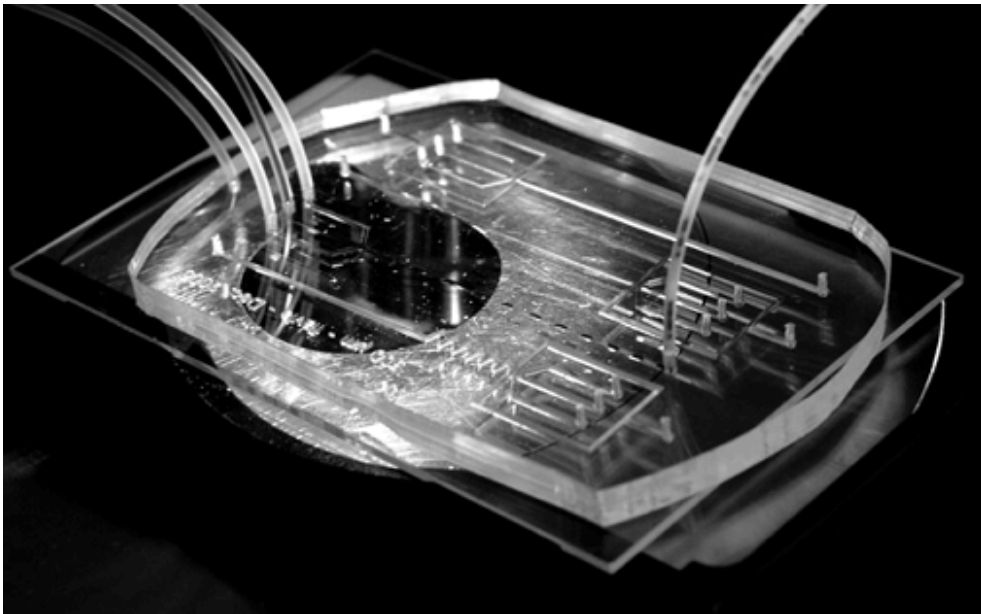


FIG. 1 – Dispositif microfluidique en verre et poly(dimethylsiloxane).

Notre présentation partira de l'écoulement d'un fluide simple dans un microcanal pour finir sur certaines propriétés des écoulements de fluides immiscibles. Enfin, nous verrons à travers des travaux significatifs qui utilisent des écoulements biphasiques que la microfluidique ne se restreint pas au déplacement des fluides dans des canaux mais qu'elle doit forcément y coupler une méthode de caractérisation du phénomène d'intérêt.



# Chapitre 1

## Une introduction à la microfluidique

### 1.1 De la chromatographie à la microfluidique

La chromatographie utilise depuis très longtemps l'écoulement dans des capillaires à haute surface spécifique pour séparer des espèces chimiques en fonction de leur taille et de leur affinité avec la surface. Il n'est donc pas étonnant que les premiers dispositifs microfluidiques de Manz et al. [2] aient été conçus pour réaliser des opérations de séparation. Cette première puce est en fait une miniaturisation d'un chromatographe liquide. Elle est réalisée sur un substrat de silicium qui intègre un détecteur de conductivité et un système de valves sur une pompe d'injection. A l'origine, le principal objectif de la réduction de taille était d'améliorer la sélectivité de la technique de mesure. En introduisant le concept de "micro total analysis system" ( $\mu$ TAS) la même année, Manz et al. [3] soulignaient déjà que l'amélioration des performances analytiques s'accompagnait d'une réduction de la quantité d'échantillon et de phase mobile utilisée pour effectuer une analyse. Les premiers efforts consistèrent à étoffer les dispositifs en y intégrant des valves, des pompes et des systèmes de détection. Un système modulaire fut proposé par A. Manz et al. pour contrôler les écoulements dans plusieurs circuits fluidiques sans l'adjonction de pièces mécaniques [4, 5]. Ce système est constitué d'un ingénieux empilement de plusieurs puces libres de tourner sur elles-mêmes afin de connecter ou d'isoler les différents circuits. L'utilisation de pompes électroosmotiques a permis de surmonter beaucoup de difficultés. Il en est possible de contrôler les écoulements dans un réseau de canaux sans utiliser aucune valve. Il suffit pour cela de permuter le champ électrique aux bornes des canaux [13, 14]. Ce système de pompage a été largement utilisé

dans les processus de séparation. Le champ électrique utilisé pour induire un écoulement par force électroosmotique ajoute également un phénomène d'électrophorèse qui permet de séparer les particules selon leur charge. L'électrophorèse sur une puce en silicium et verre fut intégrée avec succès en 1992 [15, 16]. La séparation sur puce connût alors un essor considérable. La science du vivant s'est particulièrement intéressée et investie dans cette technique. La séparation d'oligonucléotides [17], d'ADN [18] et d'amino acides [19] ainsi que la manipulation de cellules par un champ électrique [20] furent réalisées avec succès. Tous ces dispositifs à base de silicium utilisent des technologies de fabrication empruntées à la microélectronique.

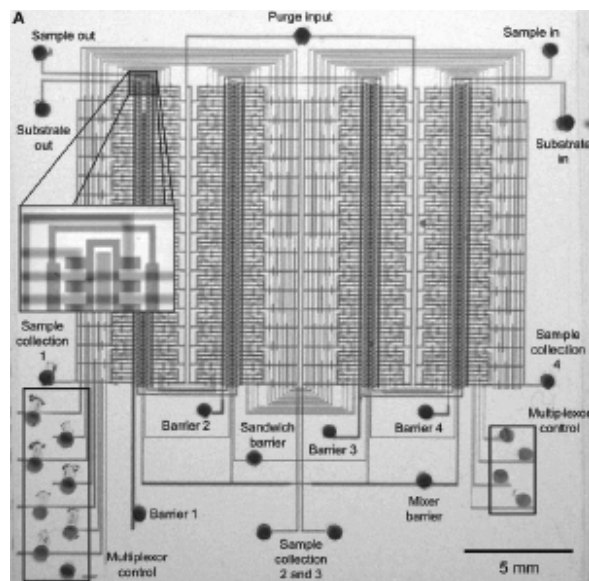


FIG. 1.1 – Exemple d'un circuit microfluidique combinant de multiples étapes à l'aide d'un réseau complexe de canaux et de valves. Cette réalisation tirée de la référence [21] contient 256 chambres de réaction. Le volume de chaque réservoir n'excède pas 750 pL et il est possible d'y faire réagir deux fluides. Le déplacement des fluides vers chacune de ces chambres est assuré par un système complexe de 2056 valves. Dans ce papier, les auteurs montrent comment ce dispositif peut être utilisé pour tester l'expression d'une enzyme.

Une nouvelle impulsion est donnée à la fin des années 1990 avec l'émergence de nouvelles méthodes de fabrication sur des matrices d'élastomères [22, 23, 24, 25, 26]. Une contribution essentielle a été apportée avec le développement de la lithographie souple au sein du groupe de G. M. Whitesides [27] à l'université d'Harvard. Ce procédé permet d'obtenir simplement des

canaux formés dans une matrice de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) qui est ensuite scellée avec une plaque de verre. On parle de lithographie souple car cette technologie passe par une étape de lithographie classique pour obtenir une matrice d'élastomère "souple" qui contient l'empreinte des canaux. Nous détaillerons plus loin ce procédé qui est largement utilisé dans la communauté microfluidique car il présente l'avantage d'être simple, rapide et relativement économique une fois le matériel investi. La souplesse, l'inertie chimique et la perméabilité du PDMS lui confèrent de nombreux avantages pour les systèmes biologiques [28, 29] ainsi que pour la fabrication de valves et de pompes intégrées dans le circuit [30].

En parallèle à ces développements dans le domaine de la fabrication d'autres travaux ont été conduits pour améliorer le contrôle des écoulements [11, 12], la manipulation de faibles quantités de fluide [11, 12] et le mélange [31]. Tous ces travaux sont essentiels car ils permettent de fournir et de diversifier les différentes "briques" à disposition lors de l'élaboration d'un circuit microfluidique. Un exemple d'une réalisation très aboutie est présenté sur la figure 1.1. Elle montre la diversité et la complexité des réseaux fluidiques qu'il est possible de créer sur une puce microfluidique.

Bien entendu, dans toutes les applications, il ne suffit pas de déplacer les fluides dans des canaux submillimétriques mais il faut également être capable d'aller analyser et caractériser les propriétés d'intérêt. A la vue des quantités de fluide et des tailles impliquées, les méthodes d'analyse classiques ne peuvent pas être directement utilisées. Il convient donc de les transposer ou d'en développer de nouvelles. De nombreux démonstrateurs ont été réalisés dans un grand nombre de domaines [12, 32, 33]. Nous en présenterons quelques uns à la fin de ce chapitre.

Si elle était initialement destinée à améliorer l'efficacité des séparations en chimie analytique, la microfluidique s'est depuis largement développée. Elle ne se limite plus au contrôle et à la manipulation des écoulements. La définition incorpore maintenant les méthodes de détection associées au circuit fluidique. Dans la suite, nous allons introduire les propriétés d'écoulement des fluides dans les canaux microfluidiques avant de voir quelques applications dans le domaine de la physico-chimie qui tirent partie de ces écoulements.

## 1.2 Propriétés des écoulements à petites échelles

### 1.2.1 Hydrodynamique à faible nombre de Reynolds

Dans la limite où un fluide est assimilable à un milieu continu, la description de son écoulement peut être faite à partir de son champ de vitesse,

fonction des variables d'espace et de temps. Cette approche est qualifiée d'eulérienne. Dans ce cadre, la définition du champ de vitesse est faite à partir des lois de conservation et des conditions aux limites. La conservation de la quantité de mouvement permet de relier l'accélération d'un élément de volume du fluide à l'ensemble des forces s'exerçant sur ce volume :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \sigma + \mathbf{f} \quad (1.1)$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $\mathbf{u}$  est le vecteur vitesse,  $P$  est la pression,  $\sigma$  est le tenseur des contraintes tangentielles et  $\mathbf{f}$  est l'ensemble des force volumiques s'exerçant sur l'élément de fluide considéré. La loi de conservation de la masse peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1.2)$$

Lorsque la vitesse de l'écoulement est inférieure à la vitesse de propagation des ondes de pression, le milieu peut être considéré comme incompressible et l'équation 1.2 se réduit à :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1.3)$$

Dans le cas d'un fluide newtonien incompressible, la contrainte tangentielle est reliée au gradient de vitesse par la viscosité  $\eta$  selon :

$$\sigma = \eta \nabla \mathbf{u} \quad (1.4)$$

L'équation du mouvement d'un fluide newtonien incompressible s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla P + \eta \Delta \mathbf{u} + \mathbf{f} \quad (1.5)$$

C'est l'équation de Navier-Stokes, maîtresse de tous les écoulements de fluides newtoniens incompressibles. En l'absence de force de volume,  $\mathbf{f}=\vec{0}$ , le transport de la quantité de mouvement peut être d'origine visqueuse ou convective. L'importance relative de ces deux effets est estimée par le nombre de Reynolds, rapport entre les forces inertielles et visqueuses :

$$Re = \frac{\rho |\mathbf{u}| d}{\eta} \quad (1.6)$$

où  $d$  est la taille caractéristique de l'écoulement. Il s'agit par exemple du diamètre du tube dans lequel le liquide s'écoule. Dans le cadre de la microfluidique, la taille caractéristique, comprise entre quelques microns et le

millimètre, est telle que l'hypothèse de continuité du fluide est bien valide et que la majorité des écoulements est obtenue pour des bas nombres de Reynolds. Ainsi, les termes d'inertie ( $\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}$ ) de l'équation de Navier-Stokes peuvent être négligés et pour un écoulement stationnaire soumis à aucune force de volume, l'équation 1.5 peut se réduire à l'équation de Stokes :

$$\eta \Delta \mathbf{u} = \nabla P \quad (1.7)$$

Sous cette forme, l'équation du mouvement ne contient que des termes aux dérivées partielles linéaires. La principale conséquence de cette linéarité est la laminarité des écoulements à bas nombre de Reynolds.

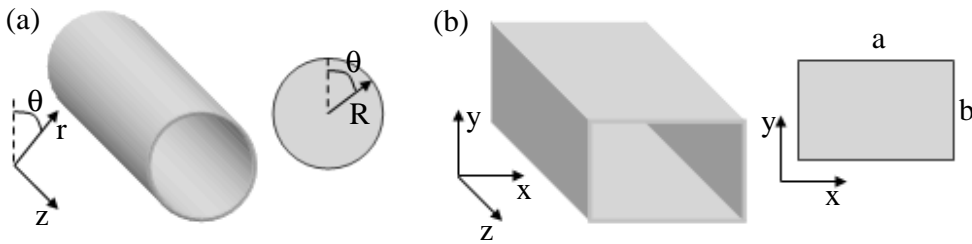


FIG. 1.2 – Capillaires à géométrie cylindrique et rectangulaire sur lesquels sont reportés les notations utilisées dans le texte.

En l'absence de glissement aux parois il est possible de résoudre cette équation dans de nombreuses géométries. Dans le cas d'un tube cylindrique et avec les notations de la figure 1.2-a), la résolution aboutit à l'expression 1.8 pour la vitesse et à l'équation 1.9 pour le débit.

$$\mathbf{u}(r) = \frac{R^2}{4\eta} \left( \frac{r^2}{R^2} - 1 \right) \partial_z P \mathbf{e}_z \quad (1.8)$$

$$Q = -\frac{\pi R^4}{8\eta} \partial_z P \quad (1.9)$$

Ce résultat est connu sous le nom de loi de Poiseuille [34, 35]. Le terme reliant le débit au gradient de pression,  $\frac{\pi R^4}{8\eta}$ , est souvent qualifié de résistance hydrodynamique par analogie avec l'électricité. Dans cette analogie le gradient de pression et le débit correspondent à la différence de potentiel et à l'intensité. Il est ainsi souvent possible de représenter un réseau de canaux de fluide par un circuit électrique équivalent [36]. L'équation 1.9 montre que le débit varie avec la puissance quatrième du rayon. Pour une même valeur de

débit, la réduction par deux de la taille du capillaire engendre donc un écoulement quatre fois plus rapide mais surtout un gradient de pression seize fois plus important dans le liquide. C'est pour cette raison que, même pour des débits faibles, les pressions mises en jeu en microfluidique sont importantes. L'écoulement dans une géométrie rectangulaire semblable à celle présentée sur la figure 1.2-b) peut également se calculer de manière analytique à partir d'un développement en série de Fourier. En utilisant les notations de la figure 1.2-b) la vitesse et le débit dans une telle géométrie s'écrivent :

$$\mathbf{u}(x, y) = -4 \sum_{j=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(1 - (-1)^j) (1 - (-1)^k)}{\pi \eta j k \left( \frac{j^2 \pi^2}{a^2} + \frac{k^2 \pi^2}{b^2} \right)} \sin \left( \frac{j \pi}{a} x \right) \sin \left( \frac{k \pi}{b} y \right) \partial_z P \mathbf{e}_z \quad (1.10)$$

$$Q = -4 \sum_{j=0}^{+\infty} \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{a^2 b^2 (1 - (-1)^j)^2 (1 - (-1)^k)^2}{\pi^3 \eta j^2 k^2 \left( \frac{j^2 \pi^2 b}{a} + \frac{k^2 \pi^2 a}{b} \right)} \partial_z P \quad (1.11)$$

Les profils de vitesse normalisés obtenus dans les deux géométries de la figure 1.2 sont tracés sur la figure 1.3.

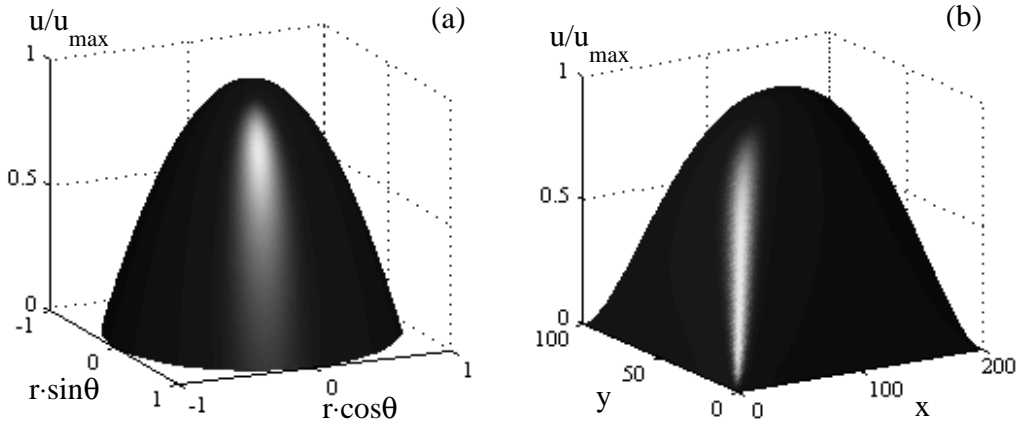


FIG. 1.3 – Profil de vitesse normalisé dans un capillaire circulaire (a) et dans un capillaire rectangulaire (b) dont la section transverse à un rapport d'aspect égal à 2.

Notons qu'il est également possible de résoudre les équations du mouvement dans des sections de forme elliptique et triangulaire. Ces résultats sont disponibles dans le papier de N. A. Mortensen et al. [37].

La forme parabolique du champ de vitesse a pour conséquence de disperser les particules ou molécules au sein de l'écoulement. Un ensemble de

molécules présentes dans une section transverse à un instant donné n'est plus dans un même plan l'instant d'après. Les molécules du centre ont en effet parcouru une distance plus grande que celles situées sur les bords. Les trajecteurs sont alors étalés selon une parabole similaire à celle présentée sur la figure 1.4-a).

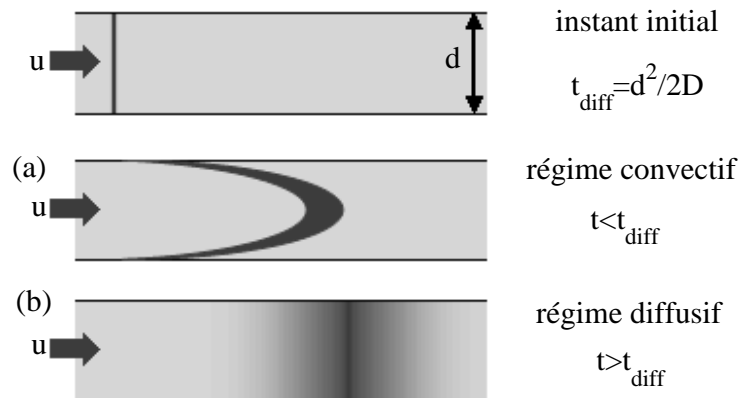


FIG. 1.4 – Dispersion de particules au sein d'un écoulement non homogène dans un capillaire de diamètre  $d$ . Les particules réparties dans un même plan à l'instant initial sont dans un premier temps dispersées par le profil parabolique du champ de vitesse (a). Pour des temps supérieurs les particules ont le temps de diffuser sur la largeur du canal ce qui permet d'homogénéiser la dispersion. La répartition des particules est alors un "bouchon" avançant à la vitesse moyenne de l'écoulement et s'étalant dans la direction axiale du canal (b).

Le champ de vitesse n'est cependant pas l'unique source du transport de matière. Les molécules et particules diffusent également du fait de l'agitation thermique. Ce transport diffusif permet d'homogénéiser la dispersion au sein de l'écoulement pour des temps supérieurs au temps de diffusion sur la largeur du canal,  $t_{diff}$ , défini par :

$$t_{diff} = \frac{d^2}{2D} \quad (1.12)$$

où  $d$  est le diamètre de la section transverse et  $D$  est le coefficient de diffusion exprimé en  $m^2 \cdot s^{-1}$ . En effet, à partir du moment où les particules ont eu assez de temps pour diffuser d'un bord à l'autre d'une section transverse du capillaire, elles ont toutes, en moyenne, pu explorer l'ensemble du champ de vitesse. Leur vitesse moyenne tend donc vers la même valeur alors qu'elles

continuent à diffuser dans le sens de l'écoulement. Ainsi pour  $t > t_{diff}$ , les molécules présentes dans le même plan à l'instant initial avancent à la vitesse moyenne de l'écoulement tout en s'étalant dans le sens du champ de vitesse. Ce régime est schématiquement représenté sur la figure 1.4-b).

Ce phénomène est connu sous le nom de dispersion de Taylor-Aris [38, 39, 40, 41]. La dispersion des particules dans un écoulement non homogène passe d'un régime dominé par la convection à un régime dominé par les effets diffusifs.

Le nombre de Péclet est le rapport entre les effets convectifs et diffusifs. Il est défini par :

$$Pe = \frac{uL}{D} \quad (1.13)$$

Il permet d'estimer le régime de transport dominant pour des particules diffusant avec le coefficient de diffusion  $D$  dans un écoulement de vitesse moyenne  $u$  et ce après une longueur  $L$  donnée.

Les phénomènes diffusifs ne se limitent pas au transport de molécules et particules au sein d'un fluide homogène, ils interviennent également lorsque des fluides miscibles sont utilisés. Dans le paragraphe suivant nous allons décrire quelques propriétés des écoulements de fluides miscibles. Ces écoulements soulèvent un point essentiel de la microfluidique : le mélange des fluides à faible nombre de Reynolds.

## 1.2.2 Les écoulements de fluides miscibles

Considérons le cas simple d'une jonction en T dans laquelle deux fluides miscibles sont introduits. Après la jonction, les deux fluides s'écoulent côte à côte tout en se mélangeant. Du fait de la laminarité de l'écoulement, les processus diffusifs sont les seuls à assurer un transport de matière dans le sens transverse à l'écoulement et donc à induire un mélange. De plus, l'écoulement étant incompressible, il ne s'agit plus d'un simple mécanisme de diffusion mais d'un processus d'interdiffusion d'un fluide dans l'autre. Lorsqu'une molécule diffuse d'un fluide dans l'autre il faut qu'elle soit "remplacée" par une molécule de l'autre fluide. Les constantes de diffusion sont donc interdépendantes. Etablir la cartographie du mélange des deux fluides n'est pas une chose aisée. Un couplage évident avec l'écoulement apparaît alors. De plus, lors de la prise en compte de l'écoulement, survient également le problème de la définition des propriétés du milieu. En effet, alors que les fluides se mélangent, leurs viscosités et densités évoluent continuellement dans une section transverse et il devient très difficile d'établir le champ de vitesse. Il est cependant possible de se placer dans des situations où il est envisageable de définir l'écoulement.



La situation la plus simple est celle où les termes convectifs dominent les effets diffusifs (et donc le mélange). Dans ce cas, les deux fluides s'écoulent de la même manière que deux fluides immiscibles. Ils suivent l'équation de Stokes avec les conditions de continuité de la vitesse et du tenseur des contraintes normales (sans les termes de tension de surface) et tangentielles à la limite des domaines définis par les deux fluides. Le positionnement des deux fluides dans une section transverse dépend alors de leur rapport de viscosité et de leur rapport de débit. La figure 1.5 représente un cliché pris dans une telle situation expérimentale. Les auteurs montrent que dans leurs conditions expérimentales, la connaissance du rapport des débits et du positionnement de l'interface permet de calculer le rapport de viscosité entre les deux fluides [6]. Notons toutefois que l'interface n'est pas forcément plane et que sa forme précise est difficile à déterminer expérimentalement. C'est notamment le cas lorsque les deux fluides miscibles n'ont pas les mêmes affinités avec les surfaces du canal.

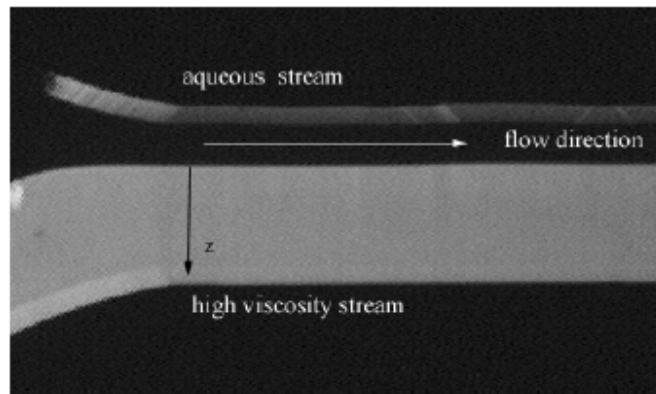


FIG. 1.5 – Écoulement dans un canal en T entre de l'eau (en noir sur l'image) et une solution de dextran dans laquelle de la fluorescéine (FITC) est ajoutée. Ce cliché est pris dans des conditions expérimentales où la diffusion est négligeable par rapport aux termes convectifs. Le positionnement des deux fluides newtoniens ne dépend que du rapport de viscosité et du rapport des débits des deux fluides injectés. Tiré de la référence [6].

Lorsque la diffusion n'est plus négligeable il est possible d'imager et d'étudier le mélange des fluides dans certaines situations expérimentales. Ceci est par exemple possible dans le cas où les deux fluides ont la même viscosité. Le mélange n'affecte alors plus le profil de vitesse de l'écoulement de Poiseuille. R. F. Ismagilov et ses collaborateurs [42] ont utilisé la microscopie confocale de fluorescence pour imager la zone d'interdiffusion dans un canal rectangu-

laire en forme de T représenté sur le figure 1.6-a). Un des fluides contient un sel qui forme un complexe fluorescent lorsqu'il rencontre le calcium présent dans l'autre fluide 1.6-b). La cinétique de formation du complexe fluorescent est très rapide, si bien que l'établissement de la cartographie de ce complexe permet d'imager la zone d'interdiffusion 1.6-c). Le couplage de la diffusion avec l'écoulement apparaît clairement dans ces clichés où la zone fluorescente est plus importante à proximité des murs, c'est-à-dire là où le temps de séjour des particules est le plus long.

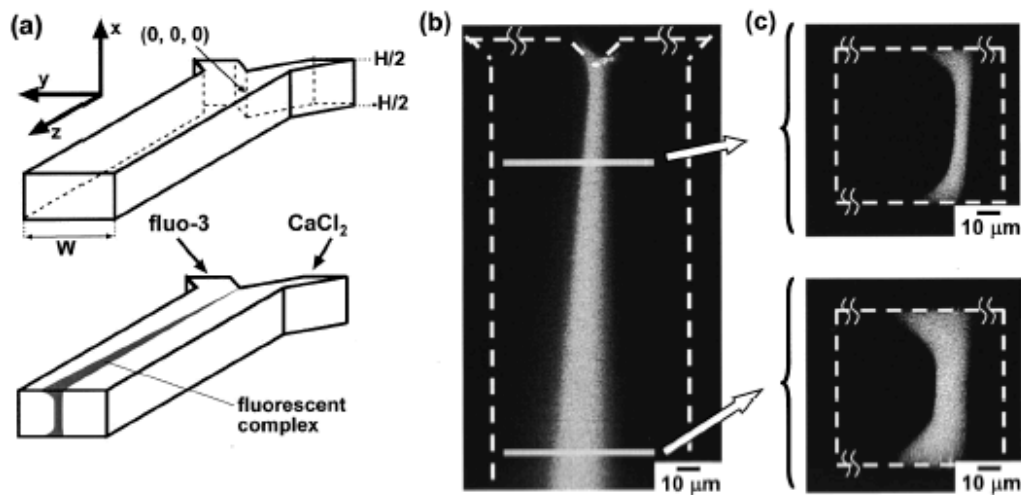


FIG. 1.6 – Phénomène d'interdiffusion imagé par microscopie confocale de fluorescence [42]. Deux fluides sont introduits dans les deux bras d'une jonction en T. La diffusion d'un sel qui forme un complexe fluorescent permet d'imager la zone de réaction et donc d'interdiffusion étant donné la cinétique élevée de la formation du complexe. La microscopie confocale permet de sonder la répartition de ce complexe fluorescent dans des sections transverses de l'écoulement à différentes distances de la zone d'introduction. Le couplage avec l'écoulement rend la largeur de la zone de diffusion plus importante à proximité des parois, régions dans lesquelles le temps de séjour du complexe est important.

Afin de réduire la complexité de l'écoulement en éliminant la dispersion due aux termes convectifs dans le sens de la diffusion, une solution consiste à utiliser une cellule de rapport d'aspect fortement aplati dans laquelle l'écoulement est quasiment identique à celui entre deux plans parallèles. Le profil de vitesse est essentiellement dans le sens de la plus petite des dimensions. En couplant ce type de géométrie à une détection par microscopie confocale

Raman, J.-B. Salmon et al. [43] ont extrait les coefficients d'interdiffusion de liquides purs.

Une analyse rapide de l'équation 1.2.2 permet de constater que la réduction d'échelle accélère le processus de diffusion. Le temps de mélange par diffusion est donc largement diminué dans un canal microfluidique. Bien entendu, ceci ne signifie pas que le temps global de mélange est amélioré car, à l'échelle macroscopique, le mélange est essentiellement assuré par des effets convectifs et turbulents. Dans l'optique de la préparation d'échantillon ou de la caractérisation de processus cinétique, l'optimisation et l'accélération du mélange dans un écoulement laminaire est un challenge essentiel de la microfluidique. Des solutions ont été apportées pour améliorer le temps de mélange et, dans chacune d'entre elles, le principe est d'augmenter l'interface entre les deux fluides.

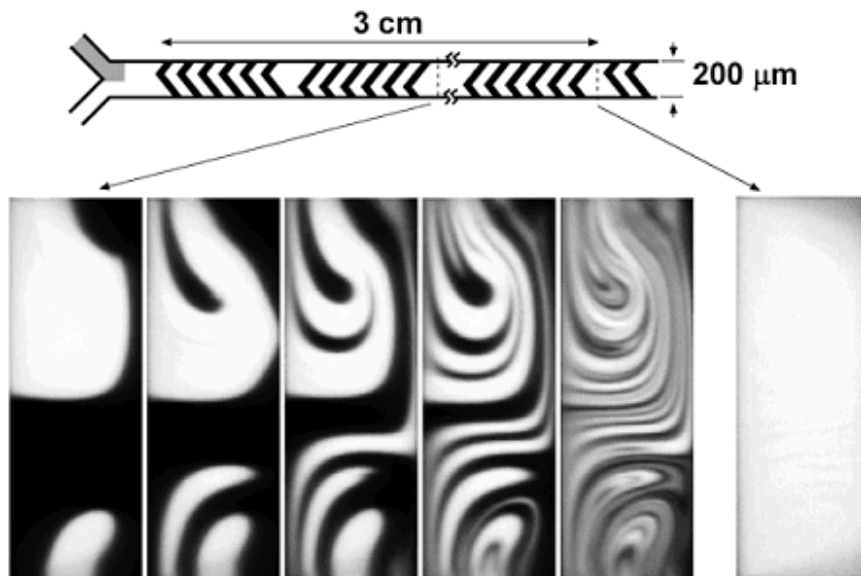


FIG. 1.7 – Mise en évidence du mélange induit par des chevrons gravés au fond du canal. En alternant ces motifs il est possible de brasser les fluides et d'augmenter considérablement leur surface de contact et ainsi, de diminuer de manière significative le temps de mélange. Tiré de la référence [44]

Une solution élégante proposée par Stroock et al. [44] consiste à utiliser des canaux dans lesquels un motif en relief ayant une forme en chevron est gravé. Ces motifs rajoutent une composante de la vitesse dans le sens oblique à l'écoulement. En alternant de manière judicieuse ces motifs, il est possible

de créer un écoulement s'enroulant plusieurs fois sur lui-même comme le montrent les clichés de la figure 1.7. Le brassage assuré par cette modification passive de l'écoulement améliore grandement le mélange.

Une autre méthode consiste à séparer chacun des fluides dans un sous-réseau de canaux puis de les recombinaer. Ce faisant on passe d'un écoulement à deux tranches de fluide à un écoulement composé d'une multitude de tranches, multipliant par là même la surface de mélange entre les fluides. Ce principe est notamment utilisé dans le mélangeur SIMM-V2 développé par l'Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) et testé par W. Ehrfeld et al. [45] afin d'en évaluer l'efficacité. C. Simonnet et A. Groisman [46] ont récemment proposé une géométrie qui permet également d'accélérer le temps de mélange en générant des écoulements tridimensionnels entre des canaux avec des rapports d'aspect opposés. La géométrie est présentée sur la figure 1.8.

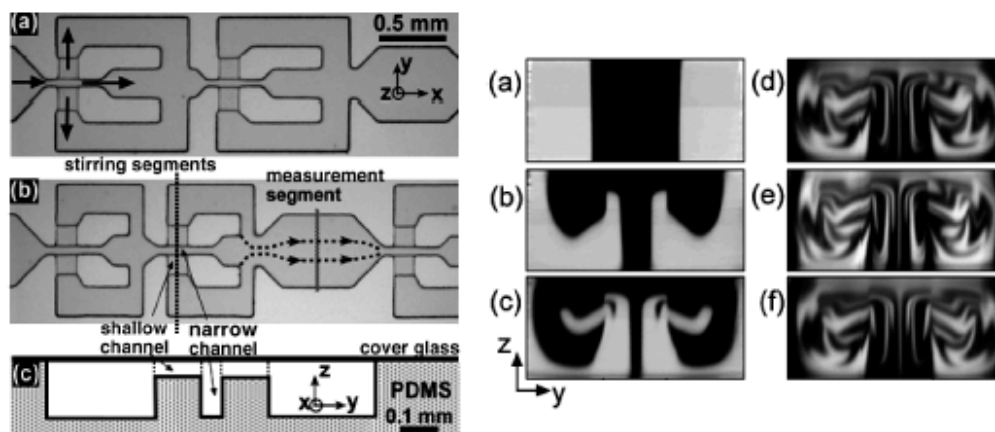


FIG. 1.8 – Géométrie tridimensionnelle proposée par C. Simonnet et A. Groisman pour induire un écoulement tridimensionnel augmentant la surface de contact entre deux fluides miscibles. Lorsque l'un des fluides est fluorescent des coupes en section transverse permettent d'imager l'évolution du mélange après plusieurs passages successifs dans la cellule de mélange. Tiré de la référence [46].

Des méthodes actives ont également été développées. Le but de ces méthodes est de perturber l'interface entre les deux fluides dans la direction transverse à l'écoulement et ce afin d'ajouter une composante de vitesse perpendiculaire à l'écoulement. Des réalisations expérimentales ont été proposées par M. H. Oddy et ses collaborateurs (voir figure 1.9) en utilisant une per-

turbation électrocinétique de l'interface [47] et par A. Dodge et al. [48] par une actuation pneumatique à l'aide de pompes péristaltiques intégrées [30].

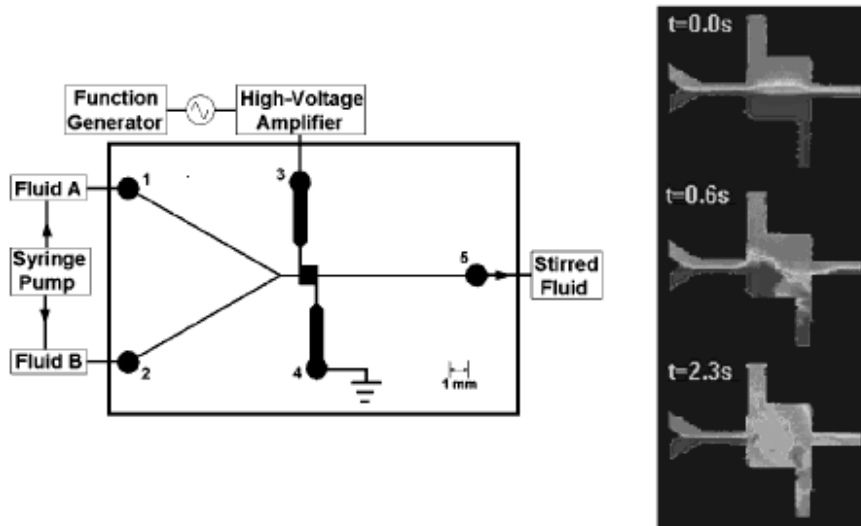


FIG. 1.9 – Mélange de deux fluides par une déstabilisation électrocinétique de l'interface. Tiré de la référence [47].

L'absence d'inertie semble donc conférer aux écoulements un caractère complètement déterministe. Des effets non linéaires peuvent néanmoins apparaître avec des solutions de polymères. La viscoélasticité de ces solutions permet en effet d'observer des écoulements ne vérifiant plus les propriétés de réversibilité de l'équation de Stokes. A. Groisman et ses collaborateurs ont montré qu'un écoulement d'une solution viscoélastique dans un canal constitué d'une série d'entonnoirs emboîtés les uns dans les autres ne présente pas les mêmes couples pression-débit suivant que la solution s'écoule dans un sens ou l'autre du canal [49, 50]. Cette instabilité à bas nombre de Reynolds a été utilisée par A. Groisman et V. Steinberg [51] pour mélanger des fluides. Deux fluides, dont un fortement viscoélastique, s'écoulent dans un canal sinueux. Une instabilité se développe dans le fluide non-newtonien et génère des écoulements tridimensionnels qui assurent une perturbation de l'interface et ainsi le mélange des fluides. La complexité de l'écoulement peut également être grandement augmentée lorsque des fluides immiscibles sont utilisés. Ces écoulements introduisent une interface fluide-fluide entre les liquides qui est sujette à tous les phénomènes liés à la capillarité. Les effets capillaires entrent alors en compétition avec les effets visqueux et de nouvelles configurations

d'écoulement doivent être prises en compte. Dans le chapitre suivant, nous proposons de nous intéresser à quelques propriétés de ces écoulements.

### 1.2.3 Les écoulements de fluides immiscibles

La création d'une interface libre entre les fluides introduit tous les phénomènes liés à la tension de surface. Souvent antagonistes des effets de capillarité, les effets de pesanteur peuvent être négligés dans les canaux submillimétriques. La longueur au-dessus de laquelle les forces de pesanteur dominent les forces capillaires peut être estimée par :

$$l_c = \sqrt{\frac{\Gamma}{\Delta\rho g}} \quad (1.14)$$

où  $g$  est l'accélération de pesanteur,  $\Delta\rho$  est la différence de masse volumique et  $\Gamma$  est la tension de surface. Cette longueur est qualifiée de longueur capillaire. Dans le cas de deux liquides, elle peut être estimée à quelques millimètres. Elle est par exemple de 3,2 mm sous des conditions normales de pesanteur, pour deux fluides dont  $\Delta\rho=300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et avec  $\Gamma=30 \text{ mN/m}$ . Ainsi la gravité n'a pas un rôle significatif sur la déformation des interfaces en microfluidique.

Lorsque deux fluides immiscibles sont introduits dans un canal microfluidique une grande variété d'écoulements peut être observée après la jonction de ces fluides. Suivant les conditions expérimentales il est possible de former des gouttes monodisperses ou polydisperses, des écoulements en collier de perles ou encore des écoulements parallèles, stables ou instables. Un panel de ces différents type d'écoulement est présenté sur la figure 1.10. Ces différents régimes sont accessibles pour un même système de fluide en jouant sur les propriétés des fluides et sur les conditions et paramètres d'injection. Une des premières réalisations dans un canal microfluidique a été rapportée dans un travail de T. Thorsen et al. [7]. Ils ont montré qu'il était possible d'obtenir différents types d'écoulement avec la géométrie en T de la figure 1.10-a). En utilisant une géométrie en croix dans laquelle les fluides susceptibles de se disperser sont introduits dans les canaux latéraux, R. Dreyfus et ses collaborateurs [52] reportent également les différents régimes d'écoulements observés par T. Thorsen. A. M. Gañán-Calvo et J. M. Gordillo ont introduit une géométrie dans laquelle ils forcent des fluides immiscibles à s'écouler au travers d'une constriction [53]. Ce type de géométrie est qualifiée de "flow focusing". En injectant un gaz au centre d'une colonne de liquide en écoulement, puis en focalisant cet écoulement au travers d'un orifice de quelques dizaines de microns, les auteurs montrent que ce dispositif permet également d'obtenir des gouttes ou des jets d'air (voir figure 1.10-e)). En transposant cette

géométrie dans un canal en verre-PDMS, S. L. Anna et ses collaborateurs [54] obtiennent le même comportement avec également une grande zoologie d'écoulements, comme on peut le constater sur la figure 1.10-b).

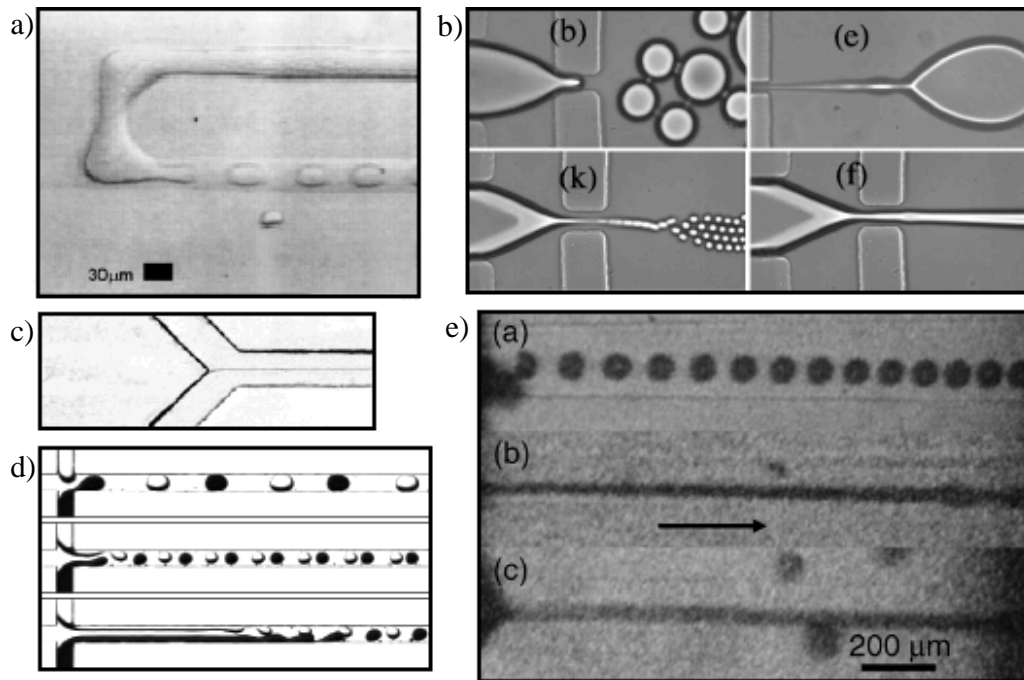


FIG. 1.10 – Sélection de clichés d'écoulements de fluides immiscibles dans des canaux microfluidiques. Pour un même système de fluides immiscibles il est possible d'obtenir des gouttes, des jets et des jets instables en fonction des paramètres d'injection des fluides. Ce comportement est observé dans une grande diversité de géométrie. a) est extrait de [7], b) de [54], c) de [55], d) de [56] et e) de [53].

Tous ces travaux mettent clairement en évidence que la présence d'une interface fluide-fluide libre introduit une remarquable complexité. La tension de surface est évidemment à l'origine de la grande variété des écoulements observés. Elle se manifeste dans de nombreux phénomènes. Elle diminue l'aire interfaciale entre les deux fluides et relie le saut de pression normale à l'interface par la loi de Laplace. C'est d'ailleurs ces deux mécanismes qui sont à l'origine de l'instabilité de Rayleigh-Plateau qui conduit à la déstabilisation et à la rupture d'un cylindre de liquide. Il est important de noter que, quel que soit le mécanisme de formation d'une goutte, la tension superficielle est toujours à l'origine de sa création.

Les différences de mouillage sur les parois ont également une importance capitale sur la forme de l'écoulement [57, 58] ou sur le sens de l'émulsion obtenue dans le canal microfluidique [59]. Mouillabilité relative et tension de surface sont des paramètres essentiels lors de la prise en compte des écoulements diphasiques. Malgré la grande diversité observée, on peut toutefois distinguer deux grandes catégories d'écoulement. Il y a d'une part les écoulements au sein desquels les deux fluides s'écoulent de manière continue, souvent parallèlement entre eux, et d'autre part les écoulements discontinus où l'un des fluides est émulsifié et transporté par la phase continue composée de l'autre fluide. Nous proposons donc de nous intéresser de manière distincte aux principales propriétés de l'écoulement parallèle puis à celles de l'écoulement sous forme de gouttes.

### L'écoulement parallèle

En situation d'écoulement parallèle les deux fluides vérifient l'équation de Stokes (équation 1.7).

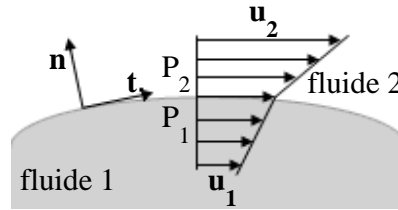


FIG. 1.11 – Illustration d'une interface liquide-liquide avec les notations utilisées dans le texte pour les relations de continuité.

A l'interface liquide-liquide, schématisée dans la figure 1.11, le tenseur des contraintes tangentielles ainsi que la vitesse sont continus [60, 61]. En utilisant les notations de la figure 1.11 ces relations se traduisent par :

$$\mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 \quad (1.15)$$

$$\eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial n} = \eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial n} + \eta_s \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \quad (1.16)$$

où  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire normal à la surface,  $\mathbf{t}$  est le vecteur unitaire tangent à la surface,  $\mathbf{u}_1$ , respectivement  $\mathbf{u}_2$ , est la vitesse du fluide 1, respectivement du fluide 2,  $\eta_1$ , respectivement  $\eta_2$ , est la viscosité du fluide 1, respectivement du fluide 2, et  $\eta_s$  est la viscosité de surface exprimée en Pa·s·m. Pour des interfaces courbes et du fait de la tension de surface, il convient



de prendre en compte un terme supplémentaire dans la continuité des forces normales au travers de l'interface en utilisant la loi de Laplace :

$$P_1 - P_2 = \Gamma \mathcal{C} \quad (1.17)$$

où  $\mathcal{C}$  est la courbure de l'interface exprimée en  $\text{m}^{-1}$  et  $\Gamma$  est la tension de surface dont l'unité est le  $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Une conséquence de la loi de Laplace est que dans le cas d'écoulement stationnaire de courbure constante dans le sens de l'écoulement, les gradients de pression dans les deux fluides sont égaux :

$$\partial_z P_1 = \partial_z P_2 \quad (1.18)$$

où  $z$  est la direction de l'écoulement.

Nous allons maintenant évoquer le cas d'un écoulement parallèle de deux fluides immiscibles centré dans un capillaire cylindrique comme dans la figure 1.12. Il s'agit là d'un des cas les plus simples des écoulements parallèles que nous avons étudiés au cours de cette thèse. Nous y reviendrons donc tout au long de ce manuscrit dans des situations et des géométries plus ou moins complexes.

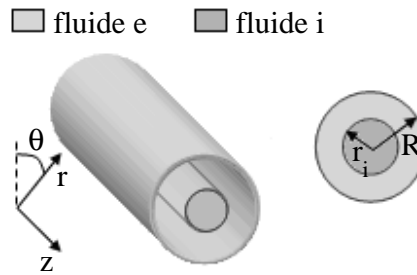


FIG. 1.12 – Exemple de géométrie d'écoulement biphasique centrée dans un capillaire cylindrique pour laquelle il est possible de fournir une solution analytique du champ de vitesse. Les notations introduites sur la figure sont celles utilisées dans le texte.

La résolution dans le cas d'un jet centré se fait facilement à partir de l'équation 1.7, des différentes relations à l'interface liquide-liquide (équations 1.15 et 1.16) et en assumant une condition de non glissement sur les parois. Dans le cas d'un jet stationnaire centré dans le capillaire de rayon interne  $r_i$ , la courbure est constante dans le sens de l'écoulement et les gradients de pression sont identiques et valent  $\partial_z P$  dans les deux fluides (équation 1.18).

Le profil de vitesse d'un écoulement stationnaire et incompressible d'un fluide newtonien s'écrit alors :

$$v(r) = \begin{cases} \frac{1}{4\eta_i}(r^2 - r_i^2)\partial_z P + \frac{1}{4\eta_e}(r_i^2 - R^2)\partial_z P & \text{pour } 0 \leq r \leq r_i \\ \frac{1}{4\eta_e}(r^2 - R^2)\partial_z P & \text{pour } r_i \leq r \leq R \end{cases} \quad (1.19)$$

où  $R$  est le rayon du capillaire et  $\eta_i$  et  $\eta_e$  sont les viscosités des fluides interne et externe. Les débits  $Q_e$  et  $Q_i$  des deux fluides sont calculés par l'intégration du champ de vitesse sur la section du canal.

$$Q_e = -\frac{\pi}{8\eta_e}(R^2 - r_i^2)^2\partial_z P \quad (1.20)$$

$$Q_i = -\frac{\pi r_i^2}{4} \left( \frac{r_i^2}{2\eta_i} + \frac{R^2 - r_i^2}{\eta_i} \right) \partial_z P \quad (1.21)$$

Le profil de vitesse peut également être calculé dans un canal de section rectangulaire lorsque l'interface entre les deux fluides est plane et perpendiculaire à un des murs [6]. Cette situation correspond au cas où les deux fluides ont des propriétés de mouillage exactement identiques sur la surface.

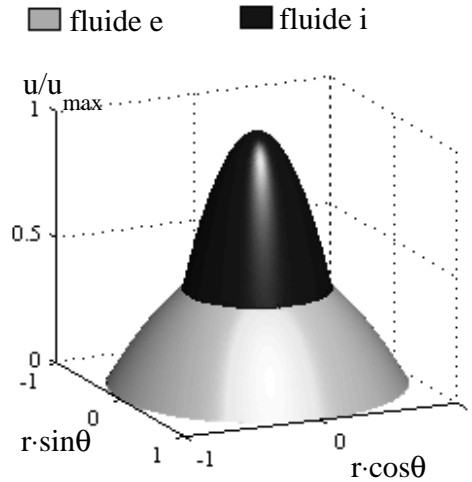


FIG. 1.13 – Profil de vitesse normalisé dans un co-écoulement centré dans un capillaire cylindrique. Le rapport de viscosité entre les deux fluides est de 0,5. Le fluide le moins visqueux est le fluide externe.

### L'écoulement sous forme de gouttes

La figure 1.10 montre bien la grande diversité de gouttes et de bulles qu'il est possible de générer dans un canal microfluidique. Lorsque les gouttes

sont plus petites que la dimension du canal, la configuration dans laquelle elles s'écoulent dépend de leur fraction volumique [7, 62]. Pour des fractions volumiques importantes les gouttes s'écoulent sous forme de structures plus ou moins ordonnées. Dans le cas de bulles d'air, il est possible de former des mousses en arrangement tridimensionnel [63] ou bidimensionnel [64].

Pour des fractions volumiques plus petites les gouttes se centrent dans l'écoulement et se déplacent à une vitesse supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Ceci est dû au fait que la vitesse au centre de l'écoulement est plus importante que sur les bords. Ainsi, une goutte plus petite intercepte une vitesse moyenne plus importante qu'une grosse goutte et les petites gouttes rattrapent les grandes [65]. Lorsque les gouttes sont plus grosses que la taille du capillaire on parle alors souvent de plug. Dans ce cas, il est relativement difficile d'estimer la vitesse de la goutte. Ceci est particulièrement vrai dans le cas d'une géométrie rectangulaire dans laquelle la phase continue peut s'écouler autour des gouttes dans les angles du canal.

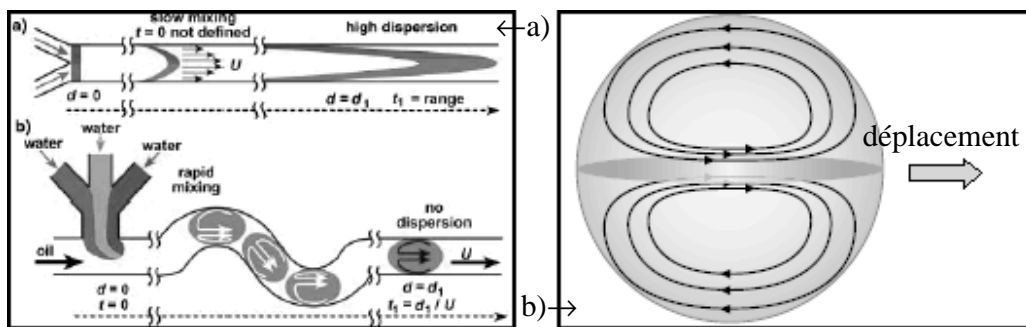


FIG. 1.14 – Comparaison entre le régime d'écoulement continu et celui sous forme de gouttes a) [66] et exemple de trajectoires au sein d'une goutte non déformée circulant dans un fluide externe b) [67].

Quoi qu'il en soit, lorsque des gouttes relativement monodisperses sont produites à la jonction des fluides immiscibles, elles s'écoulent dans le canal de sortie à une vitesse constante. Il y a donc une équivalence entre le temps de vie de la goutte et la distance qu'elle a parcourue depuis sa formation. De plus, l'écoulement étant discontinu et discrétisé en petit volume, il n'est pas soumis au phénomène de dispersion de Taylor-Aris que nous avons évoqué précédemment. Ainsi, le temps de séjour d'un fluide contenu dans une goutte se déplaçant dans un canal est défini d'une façon bien meilleure que celui d'un fluide s'écoulant continuellement dans un canal [66] comme illustré sur la figure 1.14-a).

L'écoulement au sein de la goutte est assez complexe. Les conditions de continuité à l'interface liquide que nous avons présenté précédemment sont bien évidemment toujours valides. Des recirculations au sein et à proximité de la goutte permettent d'assurer la continuité locale de la vitesse et du tenseur des contraintes de la goutte se déplaçant dans l'écoulement [68, 67]. L'étendue de ces recirculations dépend de nombreux paramètres dont le rapport de viscosité et la taille de la goutte [69]. Pour des gouttes touchant les murs les lignes de circulation s'apparentent à un écoulement en "chenilles de char" s'enroulant de la paroi au centre de la goutte. Près de la paroi la vitesse s'annule alors que près du centre la vitesse s'approche de deux fois la vitesse moyenne de la goutte. Ces trajectoires ont été mises en évidence expérimentalement et numériquement par F. Sarrazin et ses collaborateurs [70].

Ces recirculations, présentées sur la figure 1.14-b), assurent un brassage au sein de la goutte mais ce dernier n'est pas homogène et séparent la goutte en quatre sous-volumes. Il est cependant possible d'avoir un brassage homogène en faisant circuler la goutte dans une série de virages qui change et alterne l'orientation des recirculations (voir sur la figure 1.14-a)). Ces recirculations ont été largement utilisées pour mélanger deux composés émulsifiés au sein d'une même goutte [71, 12, 72]. Tice et ses collaborateurs [69] ont montré les effets du rapport de viscosité des fluides et de la longueur de la goutte sur la qualité du mélange.

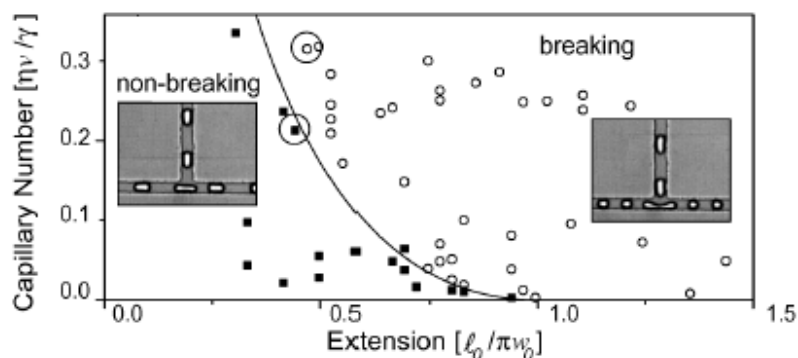


FIG. 1.15 – Régime de répartition et de rupture de goutte à une jonction symétrique. La transition entre les deux régimes peut être rationalisée en terme d'un nombre capillaire extensionnel. Tiré de la référence [62].

L'écoulement du train de gouttes dans des réseaux de canaux est lui aussi assez complexe. Lorsqu'une goutte arrive à une jonction plusieurs comporte-

ments peuvent être observés. Si la jonction est symétrique les gouttes peuvent soit se répartir dans chacune des branches, soit se briser en deux au niveau de la jonction [62]. La transition entre ces deux régimes peut être rationalisée en terme d'un nombre capillaire défini dans l'écoulement élongationnel présent au niveau de la jonction. Les transitions dépendent de la taille de la goutte, de sa vitesse incidente, de la viscosité de la phase externe et de la tension de surface entre les deux fluides. Lorsque les canaux de sortie n'ont pas la même longueur ou la même section on parle de jonction dissymétrique. La résistance hydrodynamique des deux branches de sortie est différente. Le diagramme dynamique du comportement du train de gouttes à la jonction est bien évidemment affecté par cette dissymétrie. Dans le régime de rupture de goutte, les tailles des gouttes filles ne sont plus identiques et sont fonction des longueurs relatives des deux branches [62].

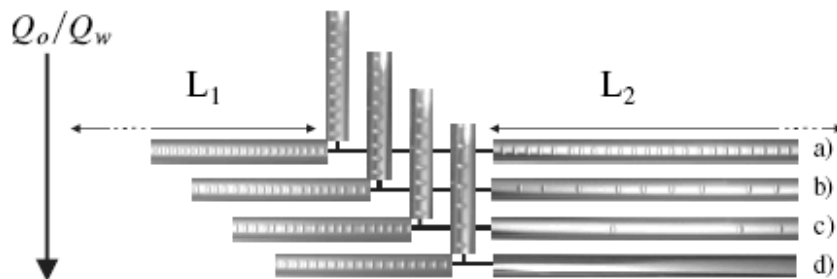


FIG. 1.16 – Répartition d'un train de gouttes à une jonction asymétrique. La modélisation de la perte de charge introduite par la goutte par un supplément de longueur permet de modéliser les comportements à la jonction. Tiré de la référence [73].

En l'absence de rupture, les gouttes ne sont pas équiparties et plus de gouttes vont, en moyenne, dans la branche à faible résistance hydrodynamique. Lorsque la différence de longueur devient trop importante on passe à un régime de filtration dans lequel toutes les gouttes passent dans la branche courte. Les régimes de répartition et de filtration sont représentés sur la figure 1.16. Les transitions entre ces régimes ont été modélisées par W. Engl et al. [73]. En considérant la perte de charge introduite par la présence d'une goutte comme un supplément de longueur, les auteurs arrivent à prédire les transitions observées expérimentalement. Ils considèrent que le régime sera filtrant quand la longueur équivalente de la petite branche chargée des gouttes est inférieure à celle du canal de grande longueur. Cette transition dépend donc de la longueur relative entre les deux branches et de la fraction volumique

de gouttes arrivant dans le canal en amont de la jonction. Ils proposent également un modèle permettant d'appréhender les dynamiques de répartition dans chacune des branches.

Le régime filtrant peut être problématique pour des applications dans lesquelles il est nécessaire de véhiculer des gouttes dans un réseau de canaux de différentes résistances hydrodynamiques. Des solutions ont été apportées afin de pouvoir contrôler l'aiguillage des gouttes au niveau des jonctions. G. Cristobal et al. [74] ont proposé d'ajouter une géométrie qualifiée de bypass au niveau de la jonction afin d'augmenter localement la résistance lorsqu'une goutte se situe en aval de la jonction. Cette géométrie est reportée sur la figure 1.17. Cette technique permet d'équilibrer efficacement les gouttes une fois que leur fraction volumique est ajustée afin de n'avoir qu'une goutte dans chaque bypass. Des méthodes actives ont également été développées notamment par Ahn et al. [75]. Les gouttes sont aiguillées par des électrodes enfouies dans la matrice de PDMS.

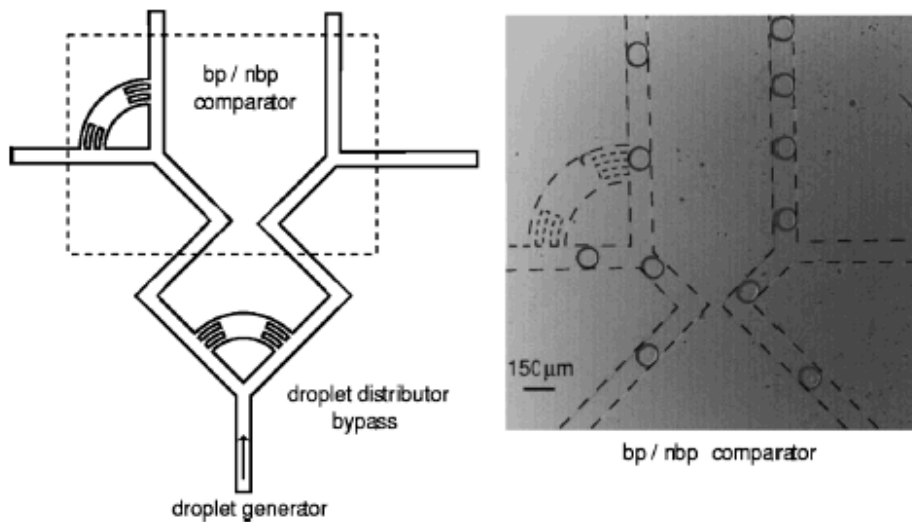


FIG. 1.17 – Amélioration de la répartition d'un train de gouttes à une jonction dissymétrique par l'introduction d'une géométrie qualifiée de bypass. La modification de la jonction permet d'ajouter une résistance locale. Tiré de la référence [74].

Les différentes études que nous venons de présenter sur la maîtrise et le contrôle des écoulements de fluides immiscibles permettent de donner un bon aperçu de l'ensemble des outils à disposition de l'utilisateur. Dans la prochaine partie nous allons évoquer quelques applications utilisant les diffé-

rentes propriétés et méthodes de contrôle des écoulement en microfluidique.

### 1.3 Quelques applications dans le domaine de la physico-chimie

Dans cette partie, nous allons évoquer quelques réalisations intéressantes réalisées en microfluidique. Chacune de ces applications tire profit de propriétés spécifiques à la réduction d'échelle et lui couple une méthode d'analyse adaptée. Nous nous concentrons principalement, mais pas exclusivement, sur les travaux utilisant deux fluides immiscibles dans le domaine de la physico-chimie.

La microfluidique a jusqu'à présent été essentiellement utilisée dans les sciences du vivant [32, 33]. Elle est tout de suite apparue comme une méthode élégante pour des tests de criblage des conditions de cristallisation des protéines. Elle permet en effet d'utiliser des quantités infimes de ces échantillons qui sont relativement chers. Une première approche a consisté à utiliser une matrice de chambres similaire à celle présentée sur la figure 1.1. Différentes préparations sont injectées dans ces chambres isolées de moins d'un nanolitre de volume [76]. Les auteurs montrent que cette technique permet d'établir les conditions de cristallisation. Si l'apparition des cristaux est visible sous microscope optique il faut cependant être capable d'aller analyser leurs structures. Pour ce faire, il est nécessaire d'enlever la matrice en PDMS de la plaque de verre et d'exposer les différents cristaux aux rayons X. Pour éviter cette phase délicate B. Zheng et al. [56] ont proposé de réaliser cette approche dans un écoulement diphasique. Les gouttes remplacent alors les petites chambres de réaction. Cela présente l'énorme avantage de pouvoir déplacer et manipuler le milieu réactionnel avec un grand contrôle. La caractérisation se fait toujours par diffraction des rayons X, mais cette fois les gouttes sont amenées sans difficulté dans un capillaire en quartz qui est ensuite placé sous la zone de rayonnement. Des clichés illustrant ces deux approches sont présentés sur la figure 1.18.

Notons qu'il ne s'agit pas d'une caractérisation *in situ* de la cristallisation ; le dispositif microfluidique est seulement utilisé pour générer des gouttes. Les matériaux du dispositif microfluidique ne le permettent pas pour des problèmes de diffusion et de résistance sous rayonnement. Ce problème a été résolu par J.-B. Salmon et al. [77] à l'aide de dispositifs en polyimide capables de résister au rayonnement d'une ligne synchrotron tout en émettant que très peu de signal parasite. Les auteurs ont mis en évidence la validité d'une telle approche en mesurant le changement de structure induit par le

cisaillement au sein d'un écoulement de micelles géantes.

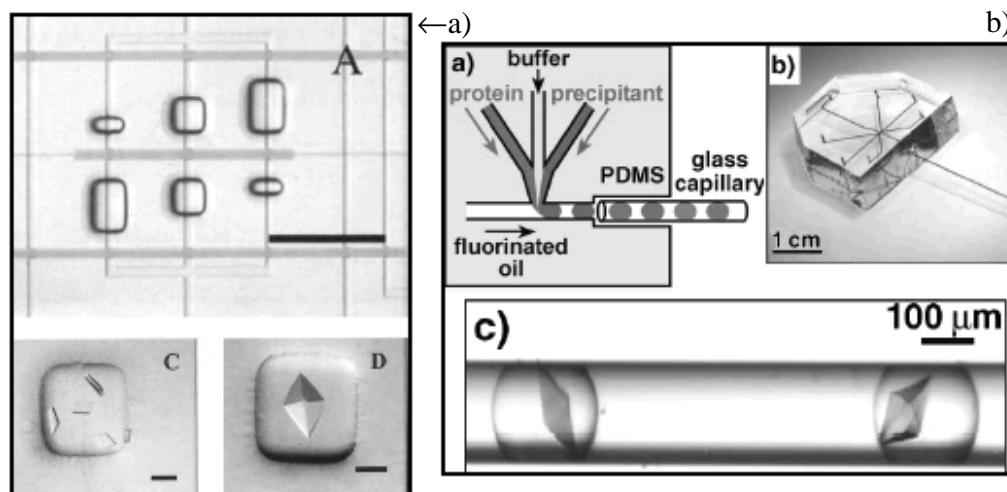


FIG. 1.18 – Cristallisation de protéines dans un réseau de chambres de 750 pL a) [76] et des des gouttes b) [56]. L'utilisation de gouttes permet de déplacer les échantillons vers le dispositif d'analyse ou de stockage.

La formation de gouttes dans un canal microfluidique n'est pas seulement un moyen de créer des petits containers de fluide isolés. Nous avons également vu que leurs propriétés d'écoulement présentent de nombreux avantages. Cela permet d'éviter les problèmes de dispersion, et ainsi de définir précisément les temps de séjour du liquide convoyé par la goutte et de mélanger très rapidement plusieurs réactifs à la formation tout en maintenant le milieu brassé tout au long du canal comme présenté sur la figure 1.19-a). La caractérisation *in situ* des propriétés qui évoluent dans la goutte permet donc de remonter à des informations sur les cinétiques des processus se déroulant au sein de la goutte [66, 71]. H. Song et R. F. Ismagilov ont utilisé ce type d'approche pour mesurer la cinétique chimique d'une réaction enzymatique dont le produit est fluorescent [78]. Ils mesurent la constante cinétique à partir de la fluorescence en utilisant seulement 200 nL d'échantillon (voir figure 1.19-b)). Ils montrent que cette méthode est viable pour mesurer des processus dont la cinétique est supérieure au temps de mélange (typiquement quelques millisecondes). Leur méthode de détection est cependant limitée aux réactions dans lesquelles la fluorescence évolue avec l'avancement de la réaction. Afin de pouvoir diversifier cette approche G. Cristobal et al. [79] ont proposé d'utiliser la microscopie confocale Raman. Cette technique permet d'accéder



à la signature chimique des molécules présentes dans le volume réactionnel et a déjà été employée avec succès par J.-B. Salmon et al. [43] pour des écoulements de fluides miscibles dans un canal microfluidique. La faiblesse du signal n'est pas un obstacle étant donné qu'il est possible de l'intégrer sur un grand nombre de gouttes et ainsi, de rester le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre bien résolu. Les auteurs caractérisent le temps et l'efficacité du mélange en cartographiant la composition chimique moyenne (en nombre) dans une goutte pour plusieurs positions dans le canal (voir figure 1.19-c)).

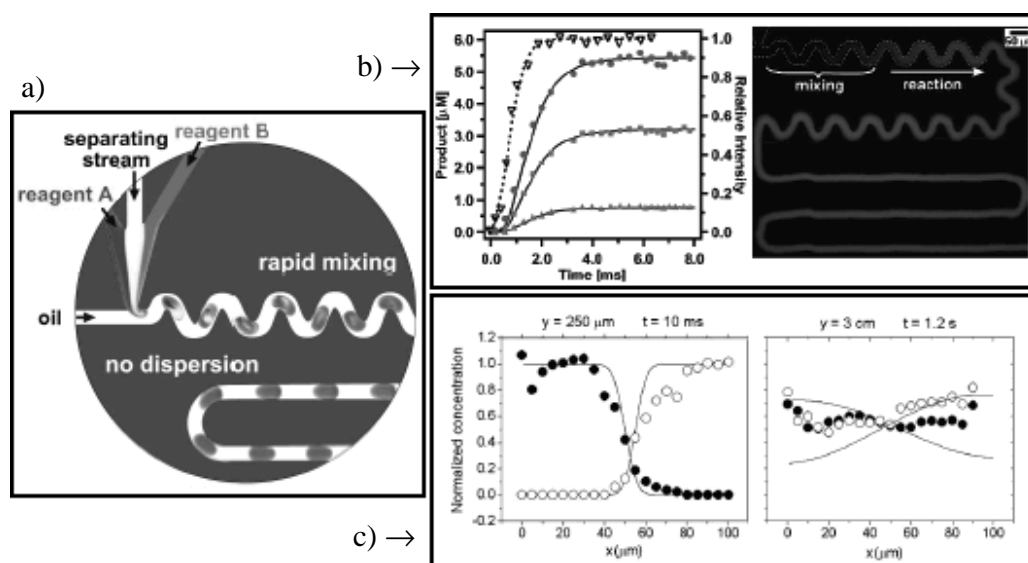


FIG. 1.19 – Utilisation avantageuse de l'écoulement sous forme de gouttes pour évaluer les processus cinétiques. Il est possible d'incorporer de manière précise des réactifs au sein du gouttes, puis de les mélanger rapidement et de les caractériser à plusieurs positions en aval sans qu'aucun phénomène de dispersion gêne la résolution temporelle. a) est tiré de la référence [66], b) de [78] et c) de [79].

Jusqu'à présent nous avons évoqué les effets de la réduction de taille uniquement sur les propriétés d'écoulement des fluides. D'autres caractéristiques de la microfluidique apparaissent naturellement en utilisant des lois d'échelles et des nombres sans dimensions [11, 12]. Elles tiennent essentiellement au fait que le rapport surface sur volume est considérablement augmenté par rapport au monde macroscopique. Les phénomènes de surface deviennent prépondérants devant ceux de volumes dans de nombreuses situations. La grande surface d'échange que présente un volume de fluide permet de favo-

riser les transferts thermiques avec les parois ou le fluide environnant. Le contrôle de la température est donc un atout. Ceci peut être particulièrement intéressant pour les réactions fortement exothermiques ou pour réaliser une trempe rapide d'un système. P. Laval et al. ont développé un système microfluidique qui permet d'étudier des cinétiques de phénomènes dépendant de la température. Des gouttes contenant un soluté dissous en température circulent dans un circuit microfluidique présentant une zone de trempe en aval. Après passage dans la zone refroidie du canal, des cristaux sont susceptibles de se former dans les gouttes. Le suivi de leur formation en fonction de la distance de parcours dans la zone froide permet d'évaluer la cinétique de nucléation des cristaux. C. Pradère et al. ont étudié le transfert de chaleur d'une réaction acide-base fortement exothermique par thermographie infrarouge. Cette technique permet d'imager la température du milieu réactionnel en fonction du temps. La forte élévation de température du milieu réactionnel est rapidement évacuée dans le substrat.

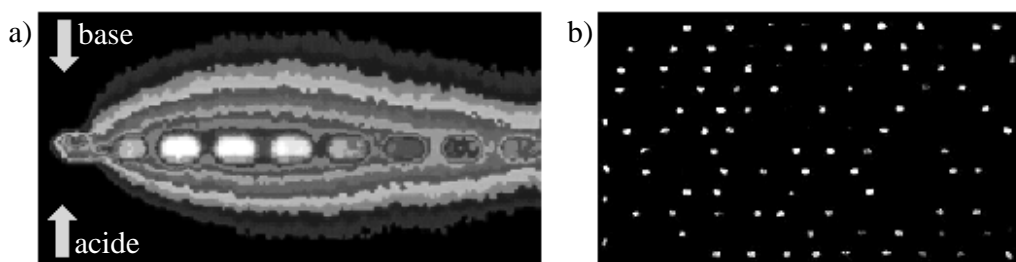


FIG. 1.20 – Visualisation du champ de température d'une réaction exothermique entre un acide et une base dans une goutte circulant dans un canal microfluidique a). Cliché de C. Pradère. Formation de cristaux au sein de gouttes soumises à une trempe thermique dans un microcanal. La visualisation est faite entre analyseur et polariseur croisés b). Cliché de P. Laval.

Le contrôle de la taille et de la forme des gouttes a été mis à profit pour mettre en forme des matériaux *in situ* [80, 81, 82, 83] ou pour réaliser des matériaux au sein de ces gouttes [84, 85, 86, 87]. Des méthodes ont également été utilisées pour fabriquer des coques solides à partir d'émulsions multiples et des polymersomes générés dans un canal microfluidique [88, 89]. Un panel de quelques matériaux anisotropes obtenus par des techniques microfluidiques est donné sur la figure 1.21.

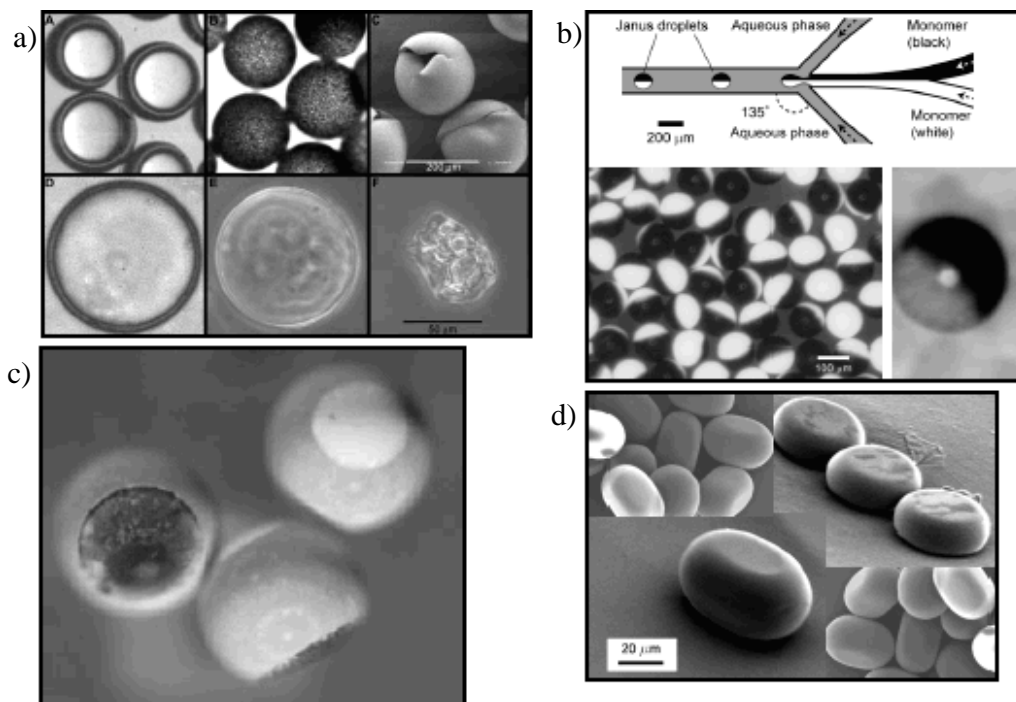


FIG. 1.21 – Exemple de divers matériaux anisotropes synthétisés à partir de dispositifs microfluidiques. a) est tiré de [88], b) de [82], c) de [83] et d) est extrait de [81].

Les écoulements parallèles de fluide immiscibles ont été pour l'instant moins utilisés que ceux sous forme de gouttes. T. Maruyama et al. [90] ont utilisé un écoulement parallèle, représenté sur la figure 1.22-a), pour calculer des cinétiques d'extraction liquide-liquide. Ils examinent les conditions d'extraction d'ions de zinc et d'yttrium entre une phase organique et de l'eau en fonction du pH, des concentrations et du temps de contact entre les deux fluides. Le temps de contact est contrôlé de manière fine en ajustant les débits des deux fluides immiscibles. Le même groupe de recherche avait déjà utilisé un écoulement parallèle entre deux fluides afin de suivre la cinétique d'une réaction de dégradation intervenant à l'interface entre un liquide organique et une phase aqueuse [91]. K. Ueno [55] et ses collaborateurs ont également suivi une réaction se déroulant à l'interface liquide-liquide de deux fluides immiscibles s'écoulant de manière parallèle dans un microcanal. Les images de la figure 1.22-b) présentent un extrait de ce travail dans lequel on voit que le rendement de la réaction augmente en fonction du temps de contact à l'interface. Dans des applications ayant plus trait avec l'élaboration de dispo-

sitifs, les écoulements parallèles ont été utilisés pour modifier sélectivement la surface sur une portion du canal [92] et pour faire de la gravure localisée d'électrode imprimée sur le fond d'un canal [93].

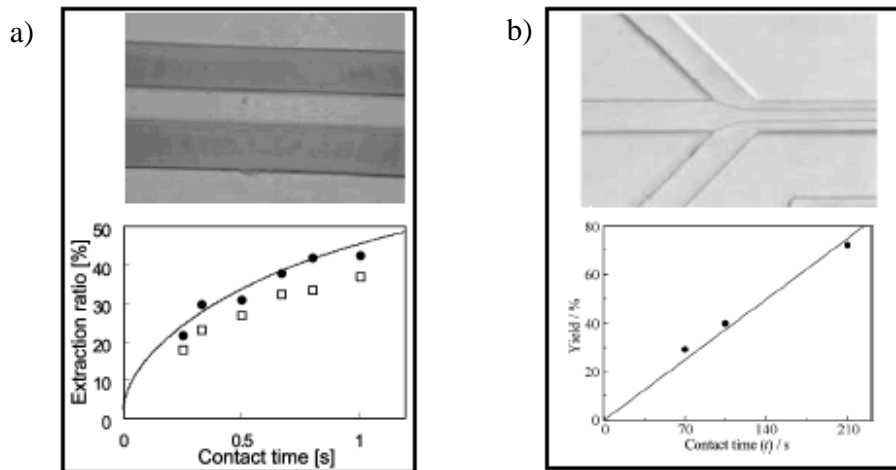


FIG. 1.22 – Utilisation de l'écoulement parallèle pour calculer des cinétiques d'extraction liquide a) [90] et extraire la cinétique d'une réaction se déroulant à une interface liquide-liquide [55].

Le but de cette thèse s'inscrit donc dans cette thématique de création d'outils microfluidiques destinés à la physico-chimie. Nous allons utiliser l'écoulement parallèle entre deux fluides immiscibles pour mesurer les propriétés d'écoulement de fluides simples et complexes. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à un point essentiel pour notre application, et pour toutes les réalisations que nous venons d'évoquer, qui est la stabilité des écoulements de fluides immiscibles. La partie suivante sera consacrée aux techniques expérimentales et le lecteur ne souhaitant pas s'y attarder pourra directement passer à la partie III.

Deuxième partie  
Techniques expérimentales

# Chapitre 2

## La microfabrication

Lors de la préparation d'une expérience de microfluidique la fabrication est une étape essentielle. Selon les propriétés désirées (géométrie, nature des surfaces, rigidité) et les fonctions requises pour l'application finale (capteurs, électrodes) plusieurs stratégies de fabrication peuvent être envisagées. Nous allons détailler les différents procédés que nous avons utilisés au cours de cette thèse.

### 2.1 La photolithographie

La photolithographie est une technique issue de la microélectronique qui est largement utilisée en microfluidique. Elle est souvent le point de départ de nombreux procédés de fabrication de microsystèmes. Nous l'avons utilisée pour fabriquer des moules et pour graver chimiquement des électrodes ou des canaux dans des lames de verre. Deux grands types de résines sont à disposition, le choix se faisant en fonction de l'utilisation finale du dépôt. La résine qualifiée de positive (Shipley, Microposit) est dégradée lorsqu'elle est soumise à un rayonnement alors que la réticulation de la résine négative (Microchem, SU8 2000 serie) est amorcée par irradiation ultraviolette (UV).

La figure 2.1 décrit les différentes étapes d'une photolithographie. Un substrat, généralement en silicium ou en verre, est deshydraté pour améliorer le mouillage de la résine, ce qui est essentiel lors de son enduction. La résine photosensible est étalée sur le substrat à l'aide d'une tournette et l'épaisseur du film est ajustée en contrôlant la vitesse de rotation. Une étape de chauffage permet d'éliminer les solvants de la résine. Un masque comportant le film négatif du réseau de canaux est alors apposé sur le wafer du silicium, puis l'ensemble est irradié sous une lampe UV.

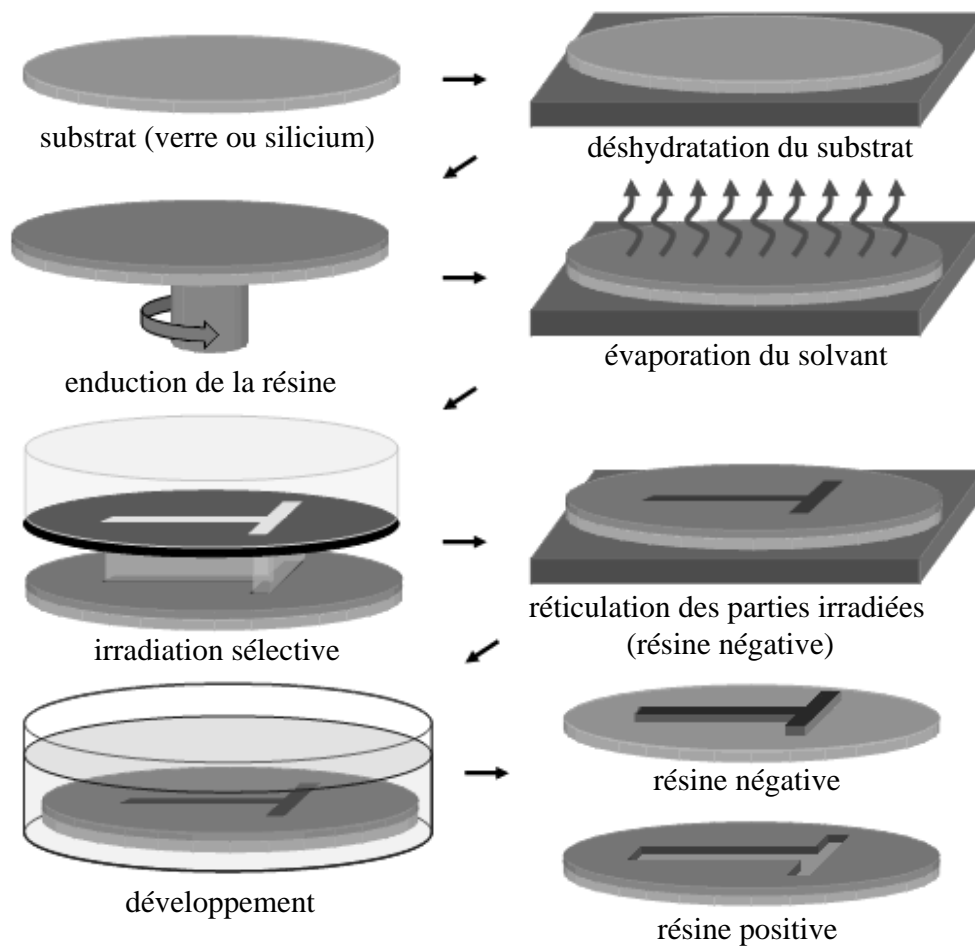


FIG. 2.1 – Procédé de photolithographie. Un substrat de silicium ou de verre est deshydraté puis enduit d’une résine à l’aide d’une tournette. La vitesse de rotation permet de contrôler l’épaisseur du film de résine. Après évaporation des solvants, la résine est irradiée sélectivement à l’aide d’un masque optique. Dans le cas de la résine négative, la réaction de réticulation est ensuite accélérée à l’aide d’une étape de chauffage sur une plaque chauffante. Les parties dégradées (résine positive) ou non réticulées (résine négative) sont ensuite retirées à l’aide d’un solvant adéquat. Ainsi, suivant la résine utilisée l’empreinte du masque est inscrite sous forme de creux ou de bosse.

Ceci permet d’initier de manière sélective la réticulation de la résine dans le cas de la résine négative, ou de dégrader la résine positive sous la zone

d'exposition. Afin d'accélérer le processus de réticulation de la résine, la température du substrat est une nouvelle fois élevée à l'aide d'une plaque chauffante horizontale. La résine non réticulée ou dégradée est alors retirée en la solubilisant dans un solvant adéquat. C'est l'étape de développement. Après séchage sous un flux d'azote, on obtient le motif du masque imprimé dans la résine. Dans le cas de la résine négative, le polymère est réticulé de manière définitive et les parties transparentes du masque apparaissent en bosse de section rectangulaire sur le substrat. Le motif imprimé dans la résine positive se présente sous forme de creux dans l'épaisseur étalée. Il est important de noter que la résine positive restante n'est pas réticulée et qu'elle peut donc être retirée par la suite. Un protocole complet de fabrication est fourni dans l'annexe A.

## 2.2 La lithographie "souple"

Ce procédé est l'un des plus utilisés dans la communauté microfluidique ; il a été développé par l'équipe de G. M. Whitesides à l'université d'Harvard [27] et se décompose en deux étapes. La première consiste à réaliser un moule par le procédé de photolithographie que nous venons de décrire dans la figure 2.1. Ce moule est ensuite utilisé dans une seconde étape, détaillée dans la figure 2.2. L'empreinte du masque est imprimée dans une matrice d'élastomère en Polydiméthylsiloxane (PDMS). Une fois l'empreinte définitivement inscrite dans la matrice, le tout est scellé par un substrat de verre ou de PDMS.

Détaillons un peu plus le protocole de fabrication. Un moule comportant les canaux en relief est obtenu par photolithographie. Un mélange de PDMS (Dow Corning, Sylgard 184) et de son réticulant en condition stoechiométrique est versé sur le moule puis réticulé par chauffage à 65 °C dans une étuve. La souplesse de l'élastomère obtenu permet de découper et de peler facilement la portion contenant l'empreinte des canaux. Un emporte-pièce est ensuite utilisé pour percer les trous d'accès au canal fluide. La matrice des canaux et un substrat de verre (ou de PDMS) sont ensuite oxydés dans un plasma ou dans un "UV cleaner". Cette étape permet de nettoyer et d'activer les surfaces en y créant des radicaux très réactifs. A la sortie de cette étape, les surfaces sont délicatement mises en contact afin d'obtenir un collage irréversible entre les deux substrats. Il est préférable de consolider le collage des deux surfaces en laissant le dispositif une nuit dans une étuve. Les canaux obtenus par ce procédé ont une section rectangulaire s'appuyant sur trois surfaces de PDMS et une surface de verre. Il est également possible d'utiliser une surface de PDMS à la place du verre afin d'obtenir des canaux entièrement en PDMS. Le protocole complet est donné dans l'annexe B.



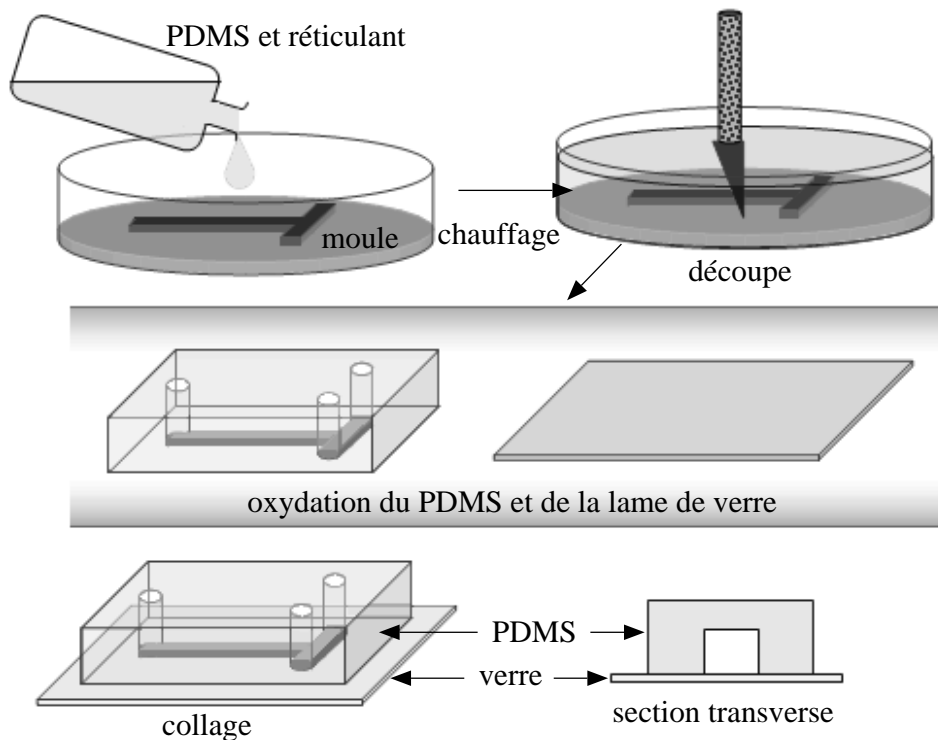


FIG. 2.2 – Obtention de canaux en verre PDMS par lithographie "souple". Un mélange liquide de PDMS et de son réticulant est versé sur un moule microfluidique obtenu par photolithographie. L'élastomère est réticulé par chauffage puis découpé et pelé du moule. Les trous d'accès sont percés à l'aide d'un emporte-pièce dans la matrice souple, puis l'ensemble est oxydé dans un plasma ou un "UV cleaner" avec une plaque de verre. A la sortie de cette étape d'oxydation et d'activation des surfaces, les deux substrats sont mis en contact afin d'obtenir un collage irréversible. Les canaux obtenus par ce procédé ont une section rectangulaire composée de trois parois en PDMS et d'une en verre.

## 2.3 La gravure chimique

La gravure chimique du verre permet d'obtenir des dispositifs rigides, transparents et dotés d'une grande inertie chimique. Ce procédé est décrit dans la figure 2.3. Une étape de photolithographie permet de protéger les parties que l'on ne désire pas graver par une couche de résine positive. La lame de verre est ensuite placée dans un bain contenant de l'acide fluorhydrique.

Pour une concentration d'acide donnée, la vitesse de gravure est constante et le temps d'immersion permet de contrôler la profondeur des canaux. La résine positive est ensuite retirée dans un solvant basique (Microposit Developer, Microchem). La gravure étant isotrope, les angles des canaux obtenus dans une section transverse sont des quarts de cercle dont le rayon est égal à la profondeur des canaux. Une autre plaque dans laquelle les trous d'injection sont percés est ensuite apposée sur la lame gravée, puis l'ensemble est chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse (typiquement au-dessus de 650 °C) afin de fusionner les deux substrats.

Notons que cette méthode de fabrication présente des risques liés à la manipulation d'acide fluorhydrique. De nombreuses précautions doivent être prises afin de limiter au maximum le risque d'exposition.

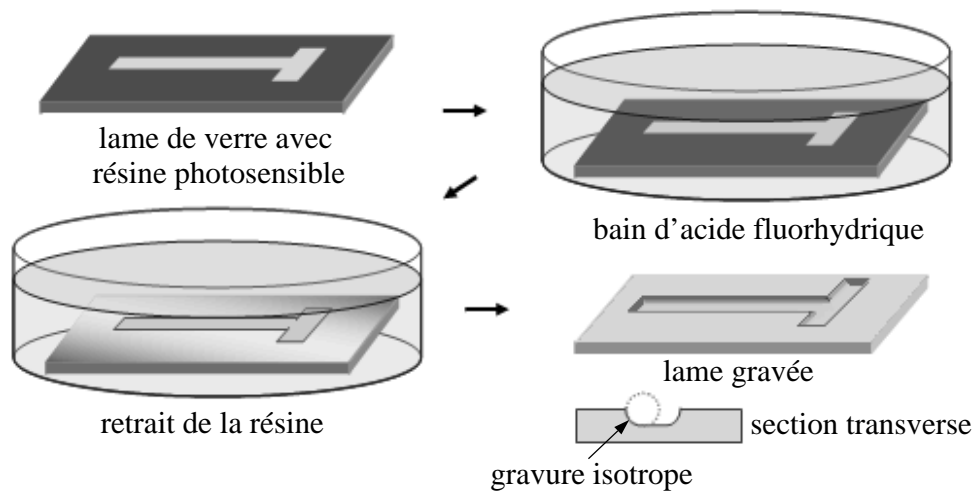


FIG. 2.3 – Obtention de canaux en verre par gravure chimique. Une lame de verre sélectivement recouverte d'une résine positive est plongée dans un bain contenant de l'acide fluorhydrique. Cette solution grave le verre sur les parties non protégées. La résine est ensuite retirée pour révéler le substrat de verre gravé. La gravure étant isotrope, il convient de noter que les canaux obtenus ont des angles en arc de cercle dans les angles de leur section transverse.

## 2.4 La fabrication d'électrodes

La fabrication d'électrodes (figure 2.4) utilise un procédé sensiblement identique à celui que nous venons de présenter pour la gravure chimique. Une lame de verre possédant une couche conductrice est sélectivement pro-

tégée par une couche de résine positive. La couche conductrice (en or ou en oxyde d'étain et d'indium(ITO)) est ensuite éliminée sur les parties non protégées à l'aide d'une solution appropriée. Cette solution est un mélange d'iode dans le cas d'un dépôt d'or et une solution d'acide sulfurique et chlorhydrique pour l'ITO. Le retrait de la résine positive permet d'obtenir une lame de verre avec le circuit d'électrode désiré. L'ITO présente l'avantage d'être transparent alors que l'or possède une grande inertie chimique. Il est également possible d'opérer avec un protocole différent consistant à protéger sélectivement une lame de verre puis à la recouvrir d'un dépôt conducteur. La résine est ensuite dissoute dans un solvant adéquat ôtant par la même occasion le dépôt conducteur se trouvant dessus.

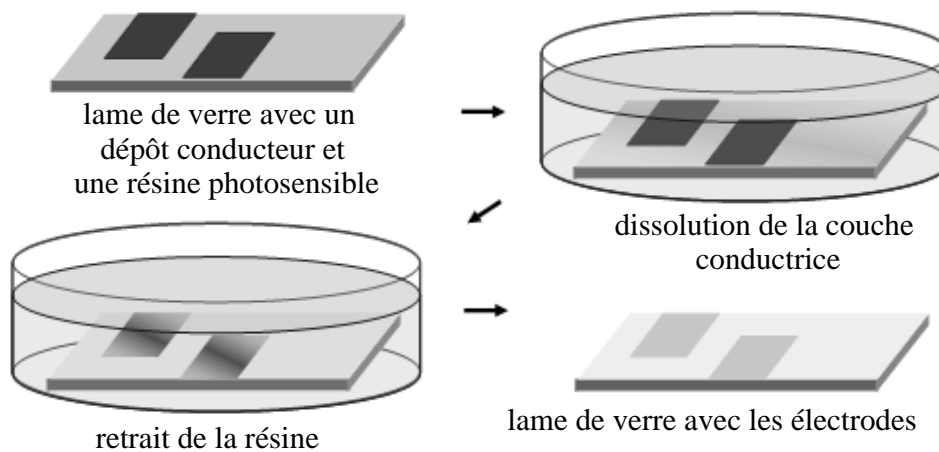


FIG. 2.4 – Fabrication d'électrodes sur un substrat de verre. Une lame de verre recouverte d'un matériau conducteur (or ou ITO dans notre cas) est partiellement recouverte par un dépôt de résine positive. Cette lame est plongée dans une solution attaquant la dépôt conducteur. Une fois le dépôt complètement éliminé sur la surface non protégée, la résine est dissoute dans un solvant approprié. Nous obtenons ainsi une lame de verre avec le circuit d'électrode désiré.

## 2.5 Les méthodes d'assemblage

### 2.5.1 Micropipettes en verre

Cette technique de fabrication consiste à emboîter des capillaires de verre carrés et cylindriques selon un procédé proposé par le groupe de D. A. Weitz

à l'université d'Harvard [88]. Les principales étapes de cette technique sont présentées sur le figure 2.5.

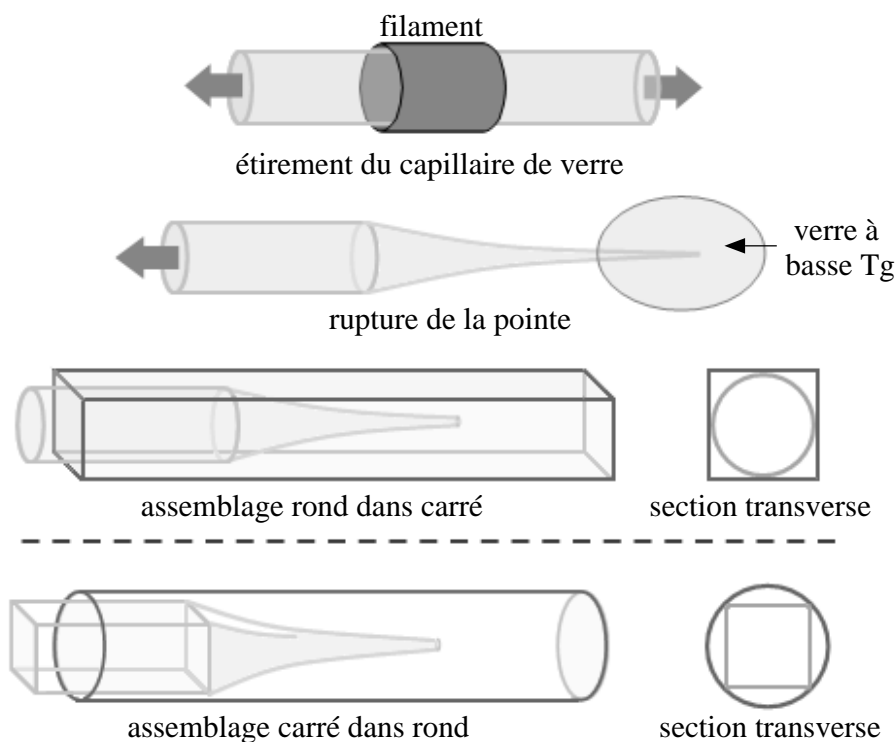


FIG. 2.5 – Obtention de dispositifs à partir de micropipette. Un capillaire de verre chauffé de manière locale est étiré jusqu'à sa rupture. Une buse est formée dans la pipette obtenue en la trempant dans un verre de basse  $T_g$  puis en tirant dessus une fois l'ensemble refroidi. La pipette est ensuite emboîtée et centrée dans un capillaire carré dont les dimensions internes correspondent exactement au diamètre externe de la pipette. La présence de coins permet d'introduire un fluide dans le capillaire externe. Il est également possible d'obtenir la configuration inverse, une pipette carrée dans une ronde. Les canaux obtenus par cette méthode ont une buse d'injection centrée au milieu de l'écoulement.

Un capillaire de verre est étiré jusqu'à sa rupture dans un "pipette puller". Cet appareil est composé d'un filament coaxial au capillaire de verre qui permet de chauffer localement le verre au-dessus de sa  $T_g$  et ainsi de le ramollir. Les deux extrémités du capillaire sont ensuite éloignées avec une vitesse et une accélération contrôlées afin d'obtenir deux pipettes étirées. La

vitesse et l'accélération permettent de contrôler la forme et l'allongement de la région étirée. La buse est ensuite obtenue à l'aide d'une microforge. La pointe à découper est trempée dans un verre porté au-dessus de sa  $T_g$  qui est inférieure à celle du verre dont est fait le capillaire. Le contrôle de l'immersion de la pointe est fait sous une binoculaire. Le tout est ensuite refroidi, piégeant la pipette à une hauteur donnée dans le verre de la microforge. Le capillaire est ensuite retiré avec précaution afin de le rompre. Ceci permet d'obtenir un capillaire avec une buse dont le diamètre peut varier de quelques microns à quelques centaines de microns selon l'application envisagée. Cette pipette est insérée dans un capillaire carré dont la hauteur correspond exactement au diamètre externe du capillaire de la pipette. Ceci permet de la centrer mais aussi de disposer d'un canal d'introduction pour un autre fluide. Bien entendu, il est possible de faire l'opération inverse en emboîtant un capillaire carré dans un capillaire rond. Ceci permet d'obtenir une buse centrée dans un capillaire cylindrique. Ces propriétés géométriques sont impossibles à obtenir avec les techniques de fabrication que nous venons de présenter. Afin d'obtenir des injections un peu plus complexes, il est possible d'emboîter plusieurs capillaires entre eux et de les disposer tête-bêche. Ce procédé a été utilisé par l'équipe de D. A. Weitz pour générer des émulsions doubles d'une grande reproductibilité [88]. Il n'est cependant pas possible d'obtenir des dispositifs avec des circuits fluidiques très complexes par cette méthode.

### 2.5.2 Assemblage de lamelles de verre

Nous avons vu que la gravure chimique, de part sa nature isotropique, ne permettait pas d'obtenir des sections rectangulaires. Afin de pouvoir obtenir de tels canaux, nous avons développé et utilisé une méthode simple d'assemblage de lames et de lamelles de verre (figure 2.6). Cette technique ne permet pas de fabriquer des réseaux complexes de grande précision mais permet d'obtenir rapidement des canaux rectangulaires intégralement en verre. Un réseau simpliste de canaux (un canal simple ou en T) est formé par des lamelles de verre sur une plaque de verre. Un espaceur permet de contrôler et d'ajuster la largeur des canaux formés par des lamelles de verre sur lesquelles un adhésif UV (NOA 61, Norland Products) est appliqué. Une fois la forme désirée obtenue le tout est scellé en l'irradiant sous un rayonnement UV. Une lame de verre dans laquelle sont percés les trous d'injection est ensuite utilisée pour fermer les canaux, toujours avec le même adhésif. L'épaisseur des canaux obtenus est donc celle de la lamelle de verre et la largeur est mesurée, *a posteriori*, sous un microscope optique.

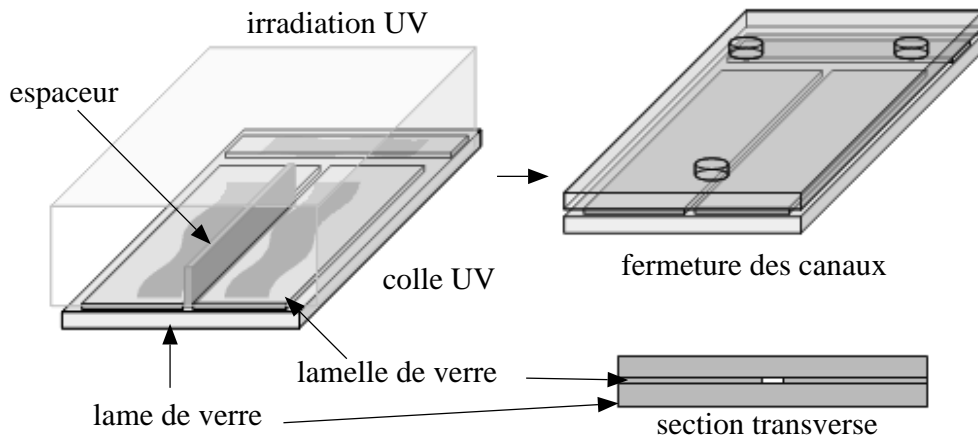


FIG. 2.6 – Obtention de dispositifs à partir de lames et lamelles de verre. Les lamelles de verre sont assemblées sur une lame de verre pour former des canaux dont la largeur est ajustée par un espaceur. La géométrie désirée est scellée à l'aide d'un adhésif optique et une lame de verre percée de trous d'injection est apposée pour sceller les canaux. Les canaux obtenus ont une section rectangulaire et sont entièrement en verre.

# Chapitre 3

## Dispositifs et systèmes expérimentaux

Dans cette partie nous allons décrire les différents montages et systèmes que nous avons utilisés dans la suite du manuscrit. Nous verrons également les techniques de caractérisation de nos systèmes.

### 3.1 Les dispositifs expérimentaux

#### 3.1.1 Le montage microfluidique

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé dans la plupart de nos expériences est schématisé sur la figure 3.2. Nous travaillons à débit imposé en utilisant des pousse-seringues (PHD 2000, Harvard Apparatus). Des seringues remplies des fluides sont connectées au microdispositif via un tube capillaire en plastique. Plusieurs types de connection peuvent être utilisés entre la puce et le tube (voir figure 3.1). Dans le cas de canaux en PDMS le tube est introduit dans un trou d'accès d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube. L'élasticité et la souplesse du PDMS assurent l'étanchéité de la connexion. Pour des dispositifs en verre nous utilisons une connectique Up-Church dans laquelle l'étanchéité est assurée en comprimant le tube à l'aide d'une ferrule. Enfin, lorsque des micropipettes sont utilisées la connectique est faite en insérant le tube dans une aiguille collée à l'entrée du capillaire. L'observation des écoulements à l'intérieur de la puce se fait à l'aide d'un microscope inversé dont les images sont enregistrées avec une caméra. Selon les besoins des expériences nous avons utilisé une caméra rapide (Phantom V5) permettant d'acquérir jusqu'à 2200 images par seconde pour une résolution de  $512 \times 512$  pixels et une caméra CCD (FK-7512-IQ Cohu, Pieper GmbH)

enregistrant les images à une cadence classique.

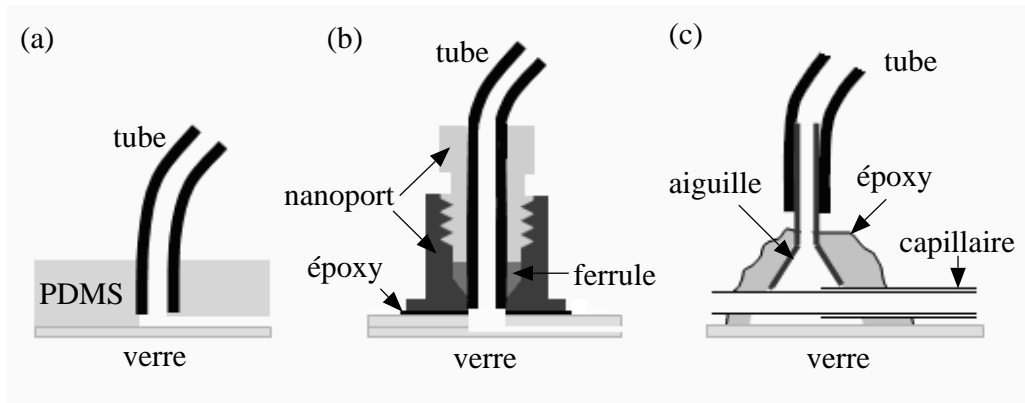


FIG. 3.1 – Connectique utilisée pour : des canaux verre PDMS (a), des canaux en verre (b) et des assemblages de micropipettes (c).

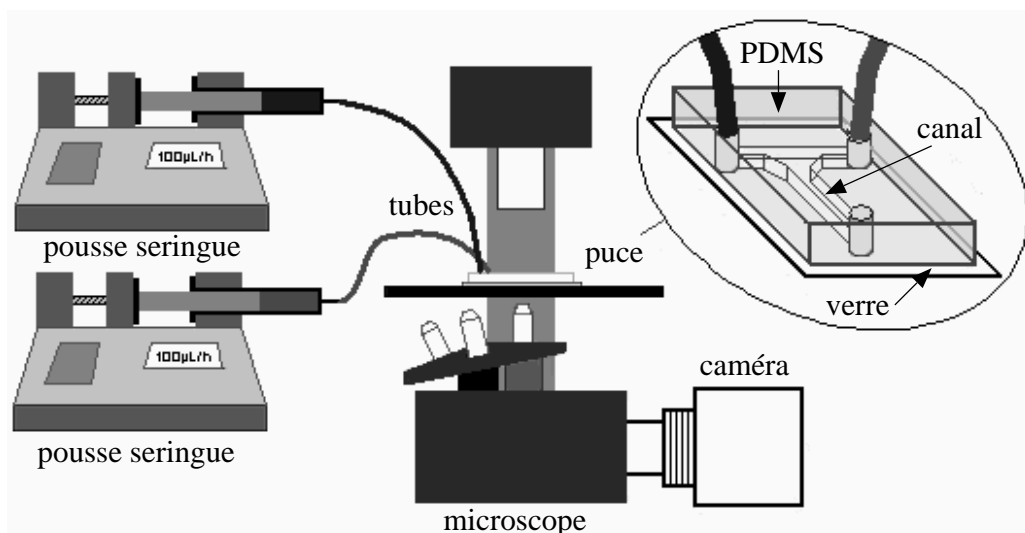


FIG. 3.2 – Montage microfluidique avec un dispositif verre PDMS. Les fluides sont introduits dans la puce microfluidique par des tubes reliés à des seringues remplies des fluides. Des pousse-seringues permettent de contrôler le débit d'injection des fluides. Les écoulements sont observés sous un microscope optique et une caméra permet de les enregistrer ou de les filmer.



### 3.1.2 La vélocimétrie par imagerie de particules

La vélocimétrie par imagerie de particules (PIV - Particle Image Velocimetry) est une technique qui permet de mesurer le champ de vitesse dans un fluide. Le principe est d'ensemencer un fluide de particules colloïdales, traceurs de l'écoulement, puis de suivre le déplacement de ces particules dans une tranche de l'écoulement. La visualisation dans une tranche peut être réalisée par une nappe laser ou par un microscope. Dans le cas de canaux microfluidiques, un microscope à fluorescence ou à transmission est utilisé.

Le champ de vitesse est déduit de deux images successives dont la corrélation permet d'estimer le déplacement des particules. Dans le cas d'un écoulement homogène sur la taille de l'image cette corrélation est réalisée sur l'ensemble de l'image alors qu'elle est effectuée sur des portions de l'image lorsque l'écoulement n'est pas homogène. Le laps de temps entre les deux images doit être adapté à la vitesse de l'écoulement et doit permettre d'avoir un déplacement des particules sur plusieurs pixels qui reste significatif et non entaché d'une erreur trop importante. Ce laps de temps doit également être suffisamment court pour que les particules ne sortent pas du champ d'observation et pour être sûr d'identifier la même particule sur deux images successives. Notons également qu'il convient d'ajuster proprement la concentration de traceurs qui ne doit être ni trop élevée, afin de pouvoir les distinguer clairement, ni trop faible pour accumuler un nombre suffisant de données assurant une bonne statistique pour des temps raisonnables. Le temps d'exposition doit également être adapté à la vitesse des particules pour éviter tous les phénomènes de traînées. Pour des phénomènes rapides exigeant des temps d'exposition très courts, la sensibilité de la caméra ainsi que la puissance de l'illumination deviennent des paramètres essentiels. Enfin, la profondeur de champ de l'illumination doit être la plus fine possible afin de ne pas prendre en compte les particules parasites situées hors du plan de focalisation. Les traces de particules dans les plans supérieurs et inférieurs sont généralement éliminées après une étape de seuillage sur l'image enregistrée.

Pour répondre à toutes ces exigences, nous avons utilisé un dispositif monté par J.-B. Salmon au sein du laboratoire et développé en partenariat avec la société R&D vision. Un microscope à fluorescence (Olympus IX71) est équipé d'une platine XY, d'un objectif dont la course est assurée par un piézo-électrique (PIFOC PI) et d'une caméra sensible (Hamamatsu C8484-05CP) couplée à un amplificateur de lumière (Hamamatsu Image Intensifier Unit). La fluorescence permet d'obtenir des images ne contenant que les traceurs fluorescents avec une bonne résolution en Z. Les images de fluorescence relativement peu lumineuses justifient le choix d'une caméra sensible pour détecter les particules. Ces caméras ne permettent cependant pas d'enregistrer

des images à haute fréquence. Pour contourner cette difficulté un dispositif utilisant un photoamplificateur permet de faire des couples d'images espacées de seulement quelques millisecondes. Les couples d'images sont enregistrés à la cadence classique de la caméra. Ainsi l'acquisition d'images n'est pas rapide au sens classique du terme mais permet de sonder des déplacements rapides à une fréquence classique.

Le piézo-électrique ainsi que la platine permettent d'effectuer des déplacements précis. Nous avons utilisé cette technique pour caractériser les champs de vitesse de fluides complexes dans des canaux microfluidiques de différentes natures chimiques. Des techniques similaires ont été utilisés par G. Degré et al. pour mesurer les propriétés d'écoulement de fluides complexes [94].

### 3.1.3 La microscopie confocale

La microscopie confocale est une technique qui permet d'améliorer la résolution optique d'un microscope classique. Elle repose sur deux principes énoncés en 1957 par M. Minsky [95] :

- Une source d'éclairage, nécessairement ponctuelle, est focalisée par une lentille au niveau de l'échantillon.
- La lumière émise par l'échantillon est à son tour focalisée sur la surface d'un détecteur.

Bien qu'applicable à tous les types de microscopie ce principe est essentiellement utilisé en fluorescence. Le principe de fonctionnement du confocal est illustré sur la figure 3.3. L'utilisation d'un laser permet d'obtenir une source de lumière ponctuelle qui est focalisée sur l'échantillon. Ainsi, contrairement à la microscopie classique où l'échantillon est illuminé sur son ensemble, un seul point de l'échantillon est illuminé. Il n'est cependant pas correct de parler de point de focalisation étant donné que tous les points situés dans un cône de lumière sont illuminés et aussi à cause de la diffraction de la lumière. On parle donc de volume confocal. Toutefois l'intensité lumineuse décroît de manière inversement proportionnelle à la distance au point de focalisation. Ainsi cette intensité est rapidement trop faible pour exciter les molécules fluorescentes situées en dehors de la tâche de diffraction et les signaux émis par les points situés hors du point de focalisation sont éliminés grâce à la présence d'un pinhole de sortie placé devant le détecteur. Ceci permet d'obtenir des volumes confocaux très résolus. Il est par exemple d'environ 200 nm de large sur 1  $\mu\text{m}$  de haut dans du verre (indice de réfraction à 1,51) avec un objectif 63X à immersion.

L'obtention d'une image d'un plan focal en XY est réalisée en balayant spatialement l'échantillon par un système de miroirs galvanométriques. Une

exploration spatiale selon l'axe optique du microscope est possible en déplaçant l'échantillon ou l'objectif à l'aide d'un système piézo-électrique.

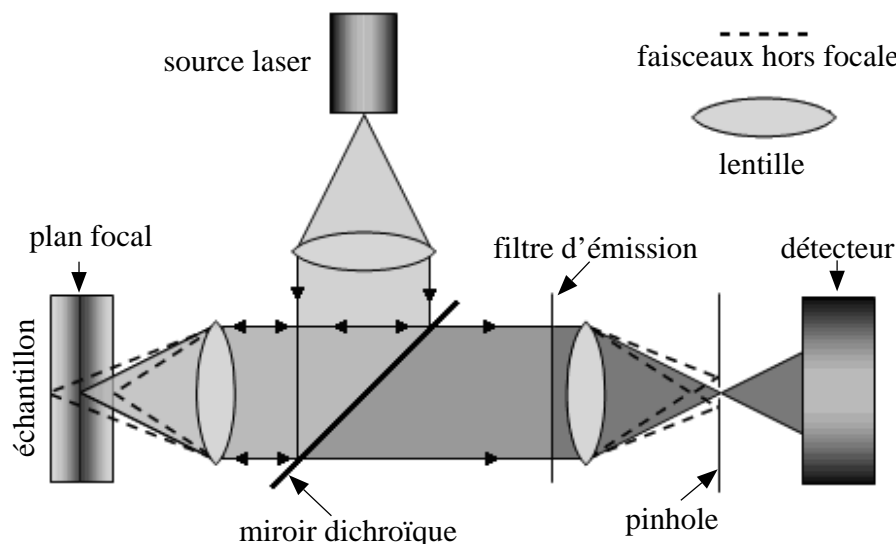


FIG. 3.3 – Schéma de principe d'un microscope confocal à fluorescence. La lumière d'excitation émise par le laser est envoyée sur un miroir dichroïque qui réfléchit sélectivement la lumière d'excitation et qui est transparent pour la lumière émise par fluorescence. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide de l'objectif. La lumière émise par fluorescence de l'échantillon fait le chemin inverse et passe à travers le miroir dichroïque et un filtre d'émission. Les rayons émis par le point situé sur le plan focal de l'objectif sont focalisés sur le capteur (photomultiplicateur, PMT) qui transforme le signal lumineux en signal électrique. Les rayons émis par des fluorochromes situés au-dessus et en dessous du plan focal (en pointillés sur la figure) sont filtrés à l'entrée du détecteur par la présence d'un "pinhole" de sortie.

Dans nos expériences nous avons utilisé les microscopes Leica du Centre de Recherche Paul Pascal, avec l'aide précieuse de Damien Van Effenterre. Dans la plupart de nos mesures nous avons utilisé un objectif 63X à immersion dans l'huile.

## 3.2 Les systèmes utilisés

Ce chapitre est consacré aux systèmes utilisés au cours des expériences. Les concentrations indiquées sont données en pourcentage massique ( $\%_m$ ).

Nous allons également décrire les techniques que nous avons utilisées pour les caractériser.

### 3.2.1 Préparation

#### Les fluides newtoniens

Les fluides newtoniens que nous avons utilisés sont des huiles de silicone (Rhodorsil ou Sigma-Aldrich) de différentes viscosités, des alcools (Sigma), des alcanes (Sigma) et des mélanges d'eau et de glycérol (Merck). Afin de faire varier les tensions de surfaces dans les solutions aqueuses nous avons utilisé du Sodium Dodécyl Sulfate (SDS) (Merck) au-dessus de sa concentration micellaire critique (cmc) dans l'eau (cmc=2,34 g/L). Du Span80 (Sigma) a été ajouté à de l'hexadécane (Merck) au-dessus de sa cmc dans le même but.

#### Les solutions de polymères

Plusieurs solutions semi diluées de polymère ont été préparées. Nous avons utilisé du :

- poly(oxyde d'éthylène) (POE - Sigma) de différents poids moléculaire  $M_n$  : 1.000.000 (1M), 2M et 4M. Des concentrations allant de 1‰ à 4‰ dans de l'eau ont été préparées.
- poly(acrylamide) (PAM - Sigma) à 18M dilué 0,1 ‰ dans de l'eau.
- poly(acrylamide\_co\_acide acrylique) (PAMAA - Sigma) de masse 5M à 4‰ dans l'eau.

Les préparations sont obtenues en dissolvant petit à petit le polymère dans une solution agitée d'eau déionisée. La solution est laissée sous agitation pendant 2 jours afin de s'assurer de la complète dissolution du polymère.

#### Les phases structurées de tensioactifs

Nous avons utilisé des tensioactifs afin d'obtenir essentiellement deux classes de fluides structurés : des micelles géantes et des phases lamellaires. Deux types de micelles géantes ont été préparés. La première l'a été à partir d'un mélange de cétylpyridinium chloride (CpCl - Sigma), de salicylate de sodium (NaSal - Merck) et de chlorure de sodium (NaCl - Merck). Un mélange de NaSal et de CpCl vérifiant  $[NaSal]=0,5 [CpCl]$  est dissous à 6% dans une solution de NaCl à 0,5 mol/L. A cette concentration ce système est connu pour former des micelles géantes [96, 97]. L'autre solution de micelles géantes est obtenue est solubilisant du CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB-Sigma) à 0,05 mol/L dans une solution aqueuse de NaSal à 0.02 mol/L [98].

Les solutions sont préparées sous agitation magnétique pendant 2 jours puis laissées au repos 2 jours afin d'évacuer les bulles.

La phase lamellaire que nous avons utilisé est obtenue en incorporant du Brij 30 à 30%<sub>m</sub> dans de l'eau [99].

### Les émulsions

Nous avons préparé une émulsion en dispersant une huile de silicone de grande viscosité (30 Pa.s) dans une solution aqueuse de Tétradécyl Ammonium Bromide (TTAB - Sigma) à 8 %<sub>m</sub>. La taille caractéristique de cette émulsion est 3 microns et sa fraction volumique en huile est de 60 % [100]. La seconde émulsion utilisée dans nos expériences est de la mayonnaise commerciale (Amora).

## 3.2.2 Caractérisation

### Mesure des propriétés rhéologiques

Afin de mesurer les viscosités et courbes d'écoulement de nos solutions nous avons utilisé un rhéomètre AR-G2 (TA instruments) équipé d'une cellule cône-plan. Les mesures ont été effectuées à cisaillement imposé en s'assurant d'atteindre l'état stationnaire pour chaque palier.

### Mesure de la tension de surface

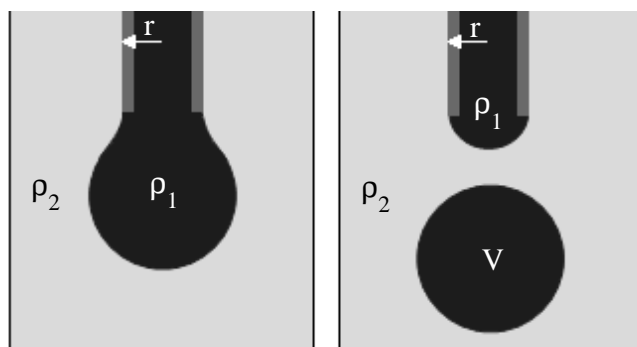


FIG. 3.4 – Mesure de la tension par une méthode de goutte tombante pesée. Les notations introduites sur la figure sont celles utilisées dans le texte.

Les tensions de surfaces entre nos différents fluides ont été mesurées par une technique de goutte pendante. Dans cette méthode nous mesurons le

poids d'une goutte se détachant d'un capillaire de rayon externe  $r$  immergé dans une liquide de masse volumique inférieure. Un débit faible remplit le volume de la goutte en appui sur le capillaire si bien que chaque instant peut être considéré à l'équilibre.

Lorsque la goutte se détache son poids compense exactement la force la maintenant par la tension de surface [101]. Ceci permet d'écrire :

$$(\rho_2 - \rho_1)Vg = 2\pi r\Gamma f\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right) \quad (3.1)$$

où  $\rho_1$ , respectivement  $\rho_2$ , est la masse volumique du fluide injecté, respectivement du fluide externe,  $V$  est le volume de la goutte,  $g$  est l'accélération de pesanteur et  $\Gamma$  est la tension de surface.  $f$  est un facteur correctif qui prend en compte le volume de la goutte restant attaché sur la pointe du capillaire lors de son détachement. Il est fonction de  $\frac{r}{\sqrt[3]{V}}$ . W. D. Harkins et F. E. Brown [102] ont tabulé sa valeur de manière empirique. Il peut également être calculé à partir de la fonction suivante :

$$f\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right) = 0,167 + 0,193\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right) - 0,0489\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)^2 - 0,0496\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)^3 \quad (3.2)$$

Pour déterminer précisément la poids de la goutte, un grand nombre de gouttes est pesé (typiquement en 30 et 60 gouttes) sous une balance dont la précision est de 0,1 mg. Les capillaires utilisés sont en verre ou en métal.

Le tableau 3.1 résume les différentes valeurs que nous avons obtenus par cette technique.

fluides	huile de silicone	hexadécane	hexadécane + Span 80
eau	33 mN·m <sup>-1</sup>	45 mN·m <sup>-1</sup>	7 mN·m <sup>-1</sup>
eau + SDS	14 mN·m <sup>-1</sup>	13 mN·m <sup>-1</sup>	<1 mN·m <sup>-1</sup>
eau-glycerol	24 mN·m <sup>-1</sup>	⊗	⊗
eau-glycerol + SDS	16 mN·m <sup>-1</sup>	⊗	⊗

TAB. 3.1 – Tension de surface mesurées par la technique de la goutte pendant pour les différents couples de fluides utilisés dans nos expériences.

## Troisième partie

# Stabilité des écoulements de fluides immiscibles

Lorsqu'un long cylindre liquide est formé, il se déstabilise puis se rompt pour former des gouttes. La rupture d'un jet liquide est un phénomène fascinant qui a été étudié depuis plus de deux siècles. J. Plateau et Lord Rayleigh ont montré que les forces capillaires sont à l'origine de cette instabilité que nous rencontrons au quotidien sous le jet de notre douche ou dans les impressions de document par une imprimante à jet d'encre. Cette instabilité a été étudiée dans de nombreuses situations expérimentales pour des écoulements visqueux ou inertiels et dans le cas de fluides compressibles ou non.

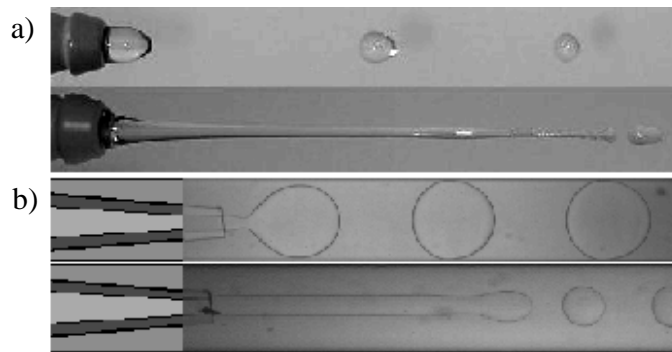


FIG. 3.5 – Transition entre des régimes de gouttes et de jet à la buse d'un robinet a) et dans un canal microfluidique de  $250 \mu\text{m}$  de rayon b).

La microfluidique propose un nouveau terrain expérimental d'investigation de ces phénomènes de rupture en introduisant et en combinant les effets liés au confinement, au mouillage et à la contrainte visqueuse. Appréhender le problème du mécanisme de formation de gouttes n'est pas une chose aisée tant la variété des géométries et des conditions expérimentales est grande. Une telle approche doit, dans la plupart des situations, être traitée au cas par cas suivant le dispositif utilisé. Ces problèmes peuvent être également abordés en étudiant la prédiction des différents régimes d'écoulement. C'est ce type d'approche que nous avons explorée. Dans cette partie nous proposons d'établir les conditions de stabilité d'un écoulement parallèle laminaire en milieu confiné. Après avoir évoqué différents travaux reportant des diagrammes de régimes d'écoulement nous présenterons les résultats que nous avons obtenus dans différentes géométries. Dans un autre chapitre nous proposerons deux analyses afin de rendre compte des transitions observées.



# Chapitre 4

## Gouttes et écoulement parallèle

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique sommaire des travaux expérimentaux et théoriques ayant trait à la stabilité d'un jet laminaire dans un environnement confiné.

### 4.1 Instabilité de Rayleigh-Plateau

Il est très difficile de répertorier et de synthétiser tous les travaux portant sur l'étude de la déstabilisation de l'interface libre d'un jet liquide. Nous allons tenter d'en présenter un léger aperçu tout en l'orientant vers nos situations expérimentales. Nous nous intéresserons principalement au problème de stabilité d'un cylindre fluide sans nous attarder à ce qui se passe au moment de la rupture de ce dernier. Cette synthèse est largement inspirée d'une revue de J. Eggers [103].

De nombreuses situations expérimentales mettent en évidence qu'un cylindre de liquide n'est pas stable. En 1833 F. Savart observa avec beaucoup de minutie la déstabilisation d'un jet d'eau jaillissant d'un orifice [104]. Ses observations lui permirent de mettre en évidence que des ondulations se développent sur le jet à partir de la sortie de l'orifice, puis grossissent dans la direction aval jusqu'à provoquer la rupture du jet en gouttes lorsque les amplitudes d'oscillation deviennent trop importantes. Une autre constatation importante est que le mécanisme reste le même quelle que soit la direction de la gravité. F. Savart n'identifia toutefois pas les forces à l'origine de cette instabilité. Les explications de l'origine et de la dynamique de cette déstabilisation furent proposées par J. Plateau et Lord Rayleigh à partir de l'étude du cas modèle d'un long cylindre de fluide au repos.

J. Plateau montra que l'origine de la déstabilisation est énergétique et est due à la tension de surface [8, 105]. Le système tend en effet à minimiser

son énergie interfaciale en réduisant son aire à volume constant. Le cylindre n'est évidemment pas le cas le plus favorable et, idéalement, le système tend à collecter tout le liquide sous une même sphère minimisant ainsi le rapport surface sur volume. Ce n'est cependant pas cette énorme goutte qui est obtenue dans les expériences mais une multitude de gouttes de tailles semblables. En suivant les observations expérimentales de F. Savart, J. Plateau calcula alors la variation d'aire induite par une perturbation sinusoïdale sur un cylindre liquide. Cette situation est schématisée sur la figure 4.1.

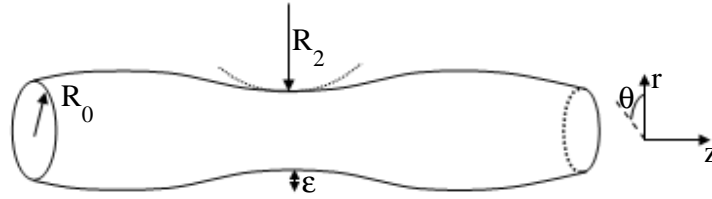


FIG. 4.1 – Cylindre liquide avec une perturbation sinusoïdale.

En coordonnées cylindriques, le rayon d'un jet,  $r(z, \theta)$ , avec de telles perturbations peut s'écrire :

$$r(z, \theta) = R_0 (1 + \epsilon \cos(2\pi z k) \cos(n\theta)) + \frac{\epsilon^2}{2} R_2 \quad (4.1)$$

où  $R_0$  est le rayon radial,  $R_2$  est l'autre rayon de courbure,  $k^{-1}$  est le vecteur d'onde et  $\epsilon$  est l'amplitude de la perturbation multipliée par la courbure. Le volume par unité de longueur d'onde sous la surface que nous venons de définir peut être approximé par :

$$V = \frac{\pi R_0^2}{k} + \frac{\epsilon^2 \pi R_0}{k} \left( R_2 + \frac{R_0}{4} \right) + O(\epsilon^3) \quad (4.2)$$

La conservation du volume sous une perturbation impose que  $R_2 = -R_0/4$ . L'aire peut alors être calculée par :

$$A = \frac{2\pi R_0}{k} + \frac{\epsilon^2 \pi R_0}{4k} ((n^2 - 1) + (2\pi R_0 k)^2) + O(\epsilon^3) \quad (4.3)$$

Pour qu'une perturbation persiste il est nécessaire que l'aire ne soit pas accrue. En effet, cela ne permet pas d'accéder à des états énergétiques plus faibles. L'équation 4.3 permet de constater que ceci est seulement possible pour des perturbations axisymétriques ( $n=0$ ) avec des longueurs d'onde supérieures au périmètre ( $k^{-1} > 2\pi R_0$ ). La tension de surface est donc bien à

l'origine de la déstabilisation observée. Cette analyse n'est toutefois pas suffisante pour prédire la taille des gouttes et il convient de compléter ces considérations énergétiques par une analyse dynamique du système. Les observations expérimentales montrent en effet clairement qu'une taille de goutte est dominante. La longueur d'onde observée résulte en fait d'un compromis entre la réduction de l'aire et le déplacement du liquide sur de longues distances. C'est en introduisant les effets inertiels, s'opposant au mouvement du fluide, que Lord Rayleigh établit en 1879 un modèle dynamique permettant de déterminer le mode le plus instable [9, 10]. Son analyse est conduite pour un fluide de faible viscosité et il retrouve les résultats expérimentaux établis par F. Savart en 1833 avec une précision de 3%. Il établit que le mode le plus instable a une longueur d'onde 9,01 fois plus importante que celle du rayon. Il étendit en 1892 son analyse au cas d'un fluide visqueux en utilisant l'équation de Stokes [106]. La solution générale de ce problème à partir de l'équation de Navier-Stokes fut proposée par S. Chandrasekhar en 1961 [107]. Toutes les études que nous venons d'évoquer ont été faites pour un cylindre de fluide placé dans de l'air dont la viscosité est négligeable par rapport à celle du fluide. L'influence de la viscosité du fluide externe a été étudiée par S. Tomotika en 1935 [108, 109]. Il s'intéressa au cas d'un cylindre de liquide très visqueux entouré d'un liquide moins visqueux. Il mit en évidence que la longueur d'onde du mode le plus instable varie avec le rapport de viscosité entre les deux fluides.

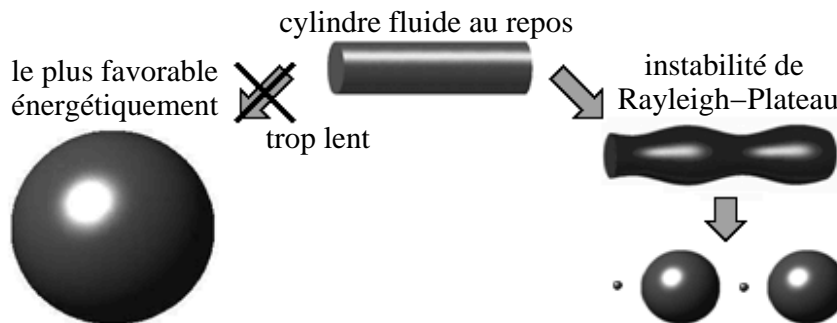


FIG. 4.2 – Représentation schématique de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. Un cylindre de fluide n'est pas stable et se rompt en gouttes. La taille des gouttes obtenues résulte d'un compromis entre la réduction de l'interface et la mise en mouvement du liquide.

Les analyses que nous venons de présenter étudient la déstabilisation *temporelle* d'un cylindre liquide. Il n'est cependant pas aisé d'obtenir un

cylindre liquide stationnaire et ce particulièrement dans de l'air. Dans la plupart des situations expérimentales la colonne de liquide est obtenue à partir d'un fluide injecté au travers d'une buse. Cette colonne de liquide est en mouvement et il y a également un développement *spatial* de l'instabilité. A titre d'exemple, les observations de F. Savart ont été effectuées sur des jets s'écoulant à des vitesses suffisamment importantes pour convecter les instabilités et ainsi pouvoir évaluer leur développement temporel. On parle alors d'instabilités convectées que l'on oppose aux instabilités absolues dans lesquelles les perturbations peuvent s'amplifier dans un point fixe de l'espace ou remonter dans le sens opposé à l'écoulement [110]. En d'autres termes ceci signifie que le jet ou une portion du jet émanant de la buse ne peut exister car les perturbations finiront par le casser.

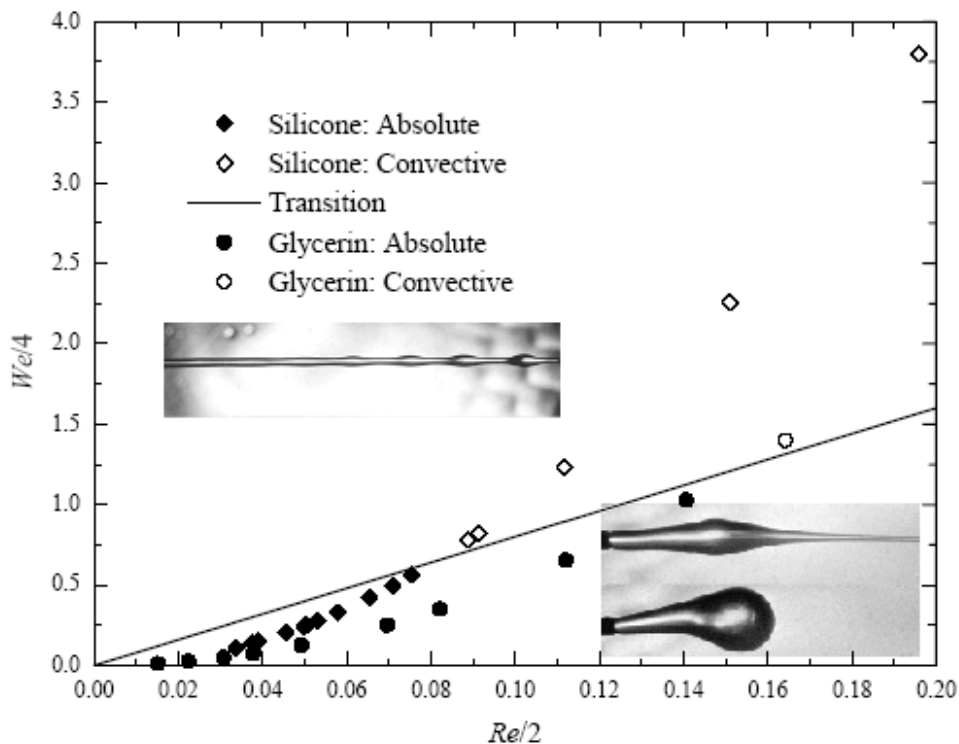


FIG. 4.3 – Observation en microgravité des instabilités sur un jet liquide en écoulement. A faible nombre de Weber le développement spatial de l'instabilité est absolu alors qu'il devient convectif lorsque la vitesse de l'écoulement est augmentée. Des clichés illustrent les deux comportements. Tiré de la référence [111].

S. J. Leib et M. E. Goldstein [112] ont théoriquement mis en évidence que de telles instabilités pouvaient exister sur des jets s'écoulant à faible nombre de Weber, rapport entre les effets inertiels et capillaires. La mise en évidence expérimentale de tels développements spatiaux n'est pas facile car les vitesses sont tellement faibles qu'il n'est plus possible de négliger la gravité qui interfère inéluctablement avec l'écoulement. A basse vitesse l'accélération du jet d'alimentation par la gravité doit être prise en compte. Lorsque le jet est placé dans la direction de la gravité, le nombre de Weber à la transition diminue avec le nombre de Bond, rapport entre les effets gravitationnels et les effets capillaires [113, 114]. La zone d'instabilité convectée est alors augmentée au profit de celle d'instabilité absolue. Trouver expérimentalement la zone d'instabilité absolue devient alors très difficile. Ce n'est qu'une dizaine d'années après leurs travaux pionniers que S. J. Leib et M. E. Goldstein ont eu une confirmation expérimentale de leur prévision lorsque S. P. Lin et al. [111] ont conduit une expérience en microgravité. Les résultats sont présentés sur la figure 4.3. A haut nombre de Weber, le jet est convectivement instable et le mode le plus instable est conforme à celui prédit par Rayleigh. Lorsque le Weber est abaissé en dessous d'une valeur critique le jet devient absolument instable et des gouttes sont formées à l'entrée du capillaire. Les clichés de la figure 4.3 illustrent ces deux comportements. Leurs observations montrent une transition qui va dans le sens de la théorie développée par S. J. Leib et M. E. Goldstein puis par W. Van Saarloos [115, 116], P. A. Monkewitz [117] et S. P. Lin et Z. W. Lian [118]. Des revues sur le sujet sont disponibles dans [119, 120, 121]. Des expériences similaires effectuées par Edwards et al. [122] en gravité réduite ont abouti à des conclusions similaires. Ainsi, en l'absence de gravité, la zone d'instabilité absolue est fortement augmentée et il est essentiel de considérer le développement spatial de l'instabilité. La microfluidique propose un nouveau terrain d'investigation expérimentale étant donné que l'influence de la gravité peut être négligée dans la plupart des écoulements. Il est également aisé d'obtenir des nombres de Weber faibles. En utilisant une géométrie de flow focusing similaire à celle présentée sur la figure 4.5, J. M. Gordillo et al. [123] rapportent plusieurs types d'écoulements d'un jet d'air injecté dans une colonne de fluide en écoulement. Ces écoulements sont présentés sur la figure 4.4.

Dans un autre article, A. M. Gañán-Calvo et J. M. Gordillo [53] ont montré que la taille des gouttes ainsi que leur régime de production peuvent être rationalisés en étudiant le développement spatial de l'instabilité : convecté ou absolu (voir figure 4.5). Notons cependant que dans leur configuration le fluide externe s'écoule dans de l'air. Dans un tel co-écoulement, le profil de vitesse du fluide externe est plat. L'écoulement ne ressent donc pas les effets des parois et s'apparente à celui d'un écoulement de gaz dans un cylindre

liquide en écoulement d'extension infinie.

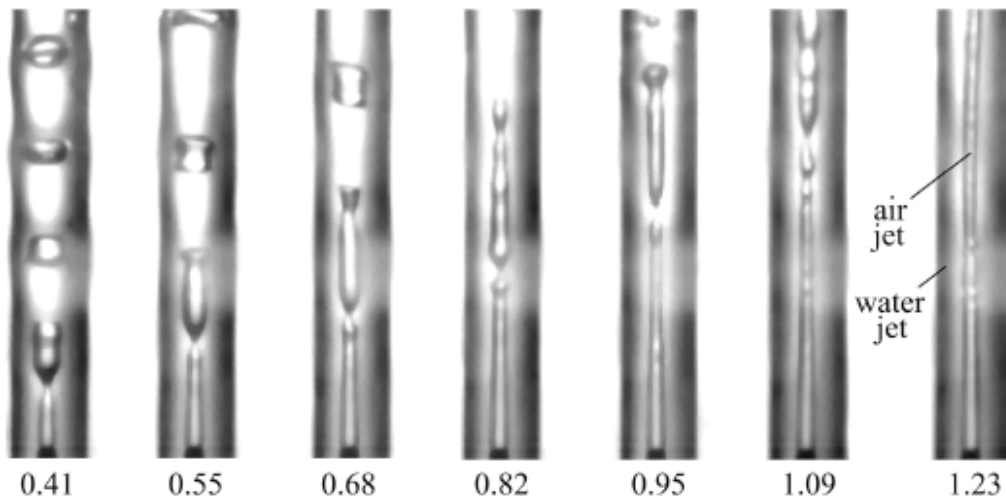


FIG. 4.4 – Transition entre un régime de goutte et un régime de jet. Le fluide interne est un jet d'air et l'externe est de l'eau. Les différents clichés sont obtenus pour un débit total fixé. Plus la proportion en gaz est importante plus les gouttes sont grosses. Des jets d'air sont observés pour des débits d'air importants. Tiré de la référence [123]

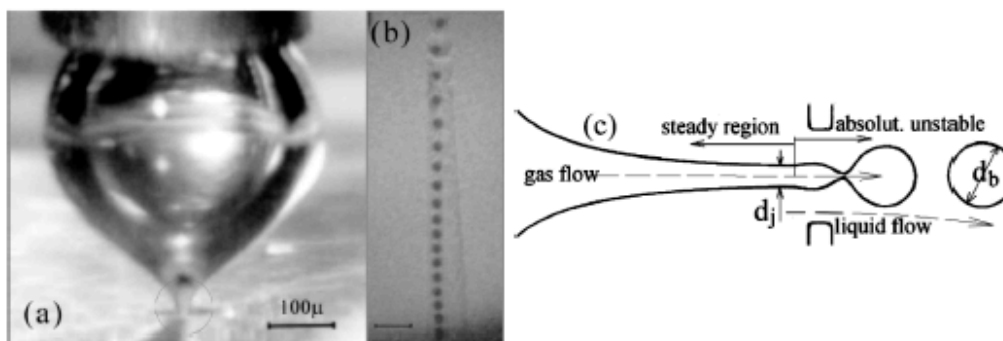


FIG. 4.5 – Déstabilisation d'un jet en co-écoulement avec un liquide à travers un orifice de quelques dizaines de microns. Les auteurs montrent que la formation de gouttes juste après l'orifice est due à une instabilité absolue. Tiré de la référence [53].

Dans nos géométries et nos écoulements d'autres paramètres importants

tels que le confinement et le cisaillement sont à prendre en compte. A. Frischknecht [124] a montré que le cisaillement peut amortir ou anéantir le développement d'instabilités. L'effet du confinement sur la stabilisation d'un cylindre de liquide au repos a été mis en évidence par des expériences et des simulations [125, 126]. La présence de murs à proximité du cylindre ralentit la déstabilisation de ce dernier. Dans le cas où le jet est fortement aplati entre deux murs on obtient quasiment un ruban liquide. Un jet bidimensionnel (un ruban) est stable vis à vis de l'instabilité de Rayleigh-Plateau. En effet, une perturbation de l'interface implique une augmentation d'aire qui est défavorable d'un point de vue énergétique. Les fluctuations naissantes sur un ruban ne peuvent donc croître. Ce genre de stabilisation par une transition d'un écoulement tridimensionnel à un bidimensionnel a été expérimentalement mis en évidence dans des canaux microfluidiques par K. Humphry et al. [127]. Bien qu'en microfluidique les phénomènes de rupture de jet ont toujours pour origine l'instabilité de Rayleigh-Plateau, de nombreuses études montrent que le confinement joue un rôle capital. Le mécanisme de formation des gouttes semblent être contrôlé par le confinement à bas nombre capillaire [128]. De nombreuses géométries utilisent cette propriété pour produire des gouttes de taille contrôlée en forçant les fluides à s'écouler à travers une constriction [129, 128, 130, 79]. Le passage dans la constriction permet d'augmenter le confinement de l'écoulement biphasique et d'obtenir des gouttes dont la taille est pilotée par la dimension caractéristique de la jonction. Cette géométrie est qualifiée de "flow focusing". Lorsque la vitesse de l'écoulement est augmentée, le nombre de Weber peut devenir supérieur à un. L'écoulement reste laminaire, mais le mécanisme de formation de goutte semble alors être dominé par l'inertie [128].

Par la suite nous allons nous focaliser sur l'étude des différents régimes d'écoulement d'un système de fluides immiscibles dans des géométries confinées à faible nombre de Reynolds. L'étude des régimes d'écoulement est souvent synthétisée sur des graphiques que l'on qualifie de diagramme d'écoulement. Ces diagrammes répertorient et classifient les différentes observations, la plupart du temps en fonction des valeurs des paramètres d'injections des deux phases. Nous allons présenter quelques diagrammes présents dans la littérature pour des conditions expérimentales proches des nôtres.

## 4.2 Présentation de quelques diagrammes d'écoulement

### 4.2.1 Cas d'une phase interne centrée

Pour obtenir un fluide interne centré on utilise des géométries semblables à celle utilisée par J. M. Gordillo et al. [123] (voir sur la figure 4.5). De nombreux travaux étudient la taille des gouttes formées à partir d'un jet de liquide ou de gaz. Il n'y a pas beaucoup d'études expérimentales des conditions influant sur la transition entre le régime de goutte et celui de jet dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres. Les travaux les plus proches utilisant deux fluides immiscibles dans une géométrie fermée ont été rapportés par C. Cramer et al. [131].

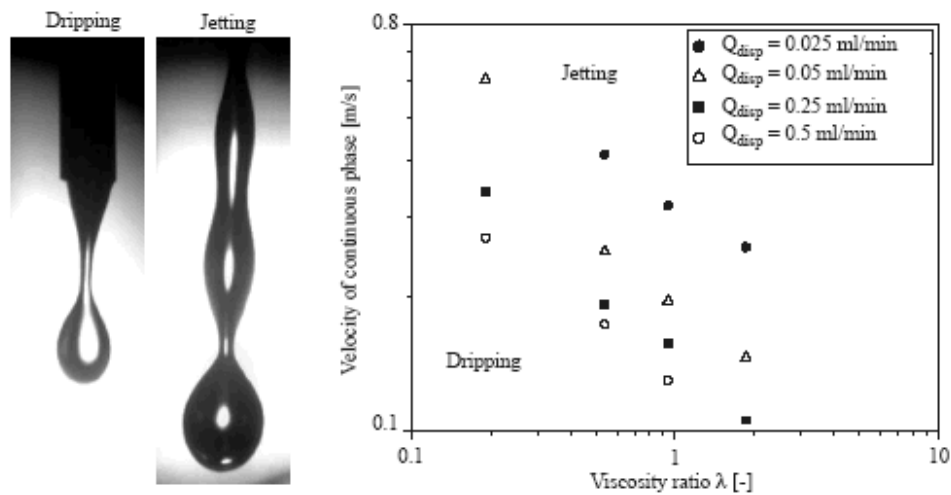


FIG. 4.6 – Effet du rapport de viscosité sur la vitesse de la phase disperse à la transition dripping -jetting pour différents débits de la phase externe. Une augmentation du rapport de viscosité et du débit de la phase à disperser favorise le régime de jetting. Tiré de la référence [131].

Dans leurs expériences, ils injectent un fluide au centre d'un autre fluide en écoulement. Leur dispositif est composé d'une aiguille de  $100 \mu\text{m}$  centrée dans un capillaire rectangulaire dont la plus petite dimension vaut  $2,5 \text{ mm}$ . Il ne s'agit donc pas, à proprement parler, de microfluidique mais dans ce type de dimension l'écoulement est laminaire et principalement visqueux. Ils observent la transition entre le régime de formation de goutte (dripping) et



celui d'obtention de jet (jetting) en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux. La figure 4.6 présente l'évolution de la vitesse de la phase continue à la transition en fonction du rapport de viscosité entre le fluide interne et le fluide externe, et ce pour plusieurs débits de la phase interne. Il apparaît dans cette figure que la génération d'une portion de jet est favorisée par une augmentation du rapport de viscosité et du débit de la phase à disperser. Ils mettent également en évidence qu'une augmentation de la vitesse de la phase continue ou qu'une diminution de la tension de surface permettent d'atteindre plus facilement le régime de jetting.

#### 4.2.2 Cas d'une phase interne non centrée

Dans le cas d'une jonction en T dans un canal verre PDMS la phase susceptible de se disperser est injectée en contact avec les murs du canal. Plusieurs études rapportent des diagrammes d'écoulement dans cette configuration. Nous allons décrire les tendances se dégageant de ces diagrammes.

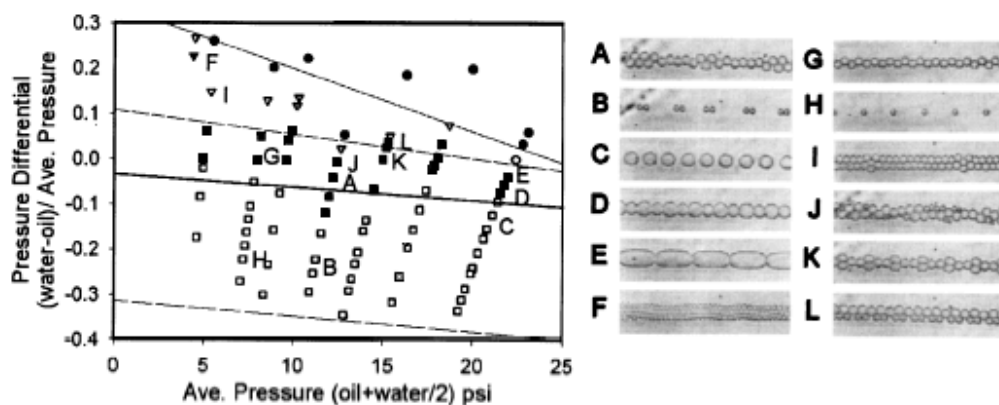


FIG. 4.7 – Diagramme d'écoulement extrait de la référence [7] obtenu avec la géométrie en T présentée sur la figure 1.10-a). La phase dispersée est l'eau. Les cercles pleins (●) en haut à droite du diagramme correspondent à un écoulement parallèle entre les deux fluides et ils sont obtenus pour des pressions d'introduction d'eau élevées par rapport à celles de l'huile. Des gouttes sont formées à la jonction lorsque la pression d'eau est diminuée. Les petites gouttes (□ et ■) sont obtenues dans la partie basse du diagramme.

La figure 4.7 présente un diagramme obtenu par T. Thorsen et al. [7] avec la jonction en T que nous avons déjà présenté sur la figure 1.10-a). Ce diagramme d'écoulement distingue plusieurs régimes de gouttes (○, ▽, ▼,

□ et ■) classés suivant leur taille et leur fraction volumique, et l'écoulement parallèle (●). Les écoulements parallèles sont obtenus pour des fortes pressions d'introduction du fluide susceptible de se disperser (en haut du diagramme). Lorsque cette pression diminue de longues gouttes (○, ▽ et ▼) puis des gouttes plus petites (□ et ■) sont formées à la jonction.

Récemment, J. H. Xu et ses collaborateurs ont utilisé une géométrie identique dans un canal en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [132]. Bien que l'huile et la phase aqueuse soient injectées dans la même configuration que dans le travail de T. Thorsen, les propriétés de mouillage sur la surface de PMMA inverse le sens de l'émulsion (voir figure 4.8). Ainsi, ce sont des gouttes d'huiles dans l'eau qui sont obtenues. Le diagramme d'écoulement qu'ils obtiennent présente les mêmes tendances que celui de Thorsen et al. On constate en effet sur la figure 4.8 que des gouttes sont obtenues lorsque, pour un débit d'huile fixé, le débit de la phase continue est important. Des écoulements parallèles sont obtenus pour des débits plus faibles de la phase aqueuse. L'inversion du sens d'introduction de la phase dispersée n'affecte donc pas le comportement général du diagramme d'écoulement.

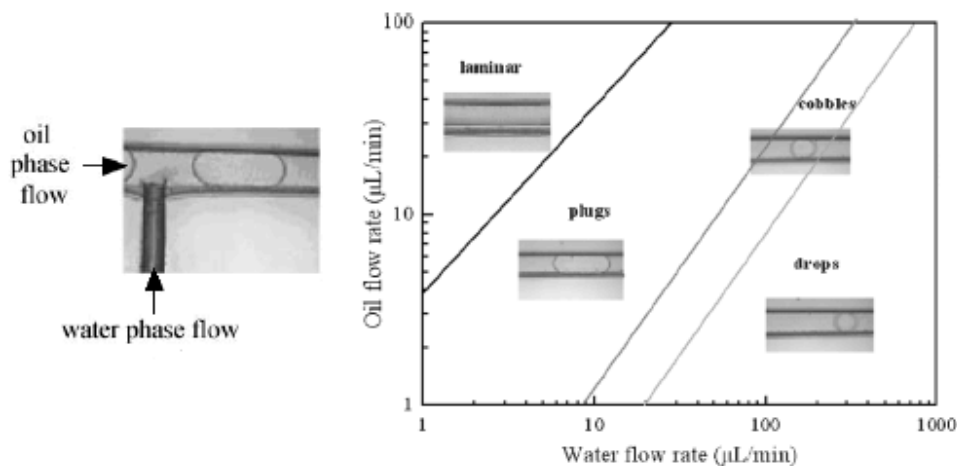


FIG. 4.8 – Diagramme d'écoulement obtenu avec la géométrie en T présentée sur la gauche de la figure. La phase dispersée est l'huile. Pour des débits de phase dispersée suffisamment importants, les écoulements parallèles sont obtenus lorsque le débit de la phase continue est faible. L'augmentation progressive du débit d'eau modifie l'écoulement. On passe alors par un régime de plug suivi d'un régime de petites gouttes. Extrait de la référence [132].

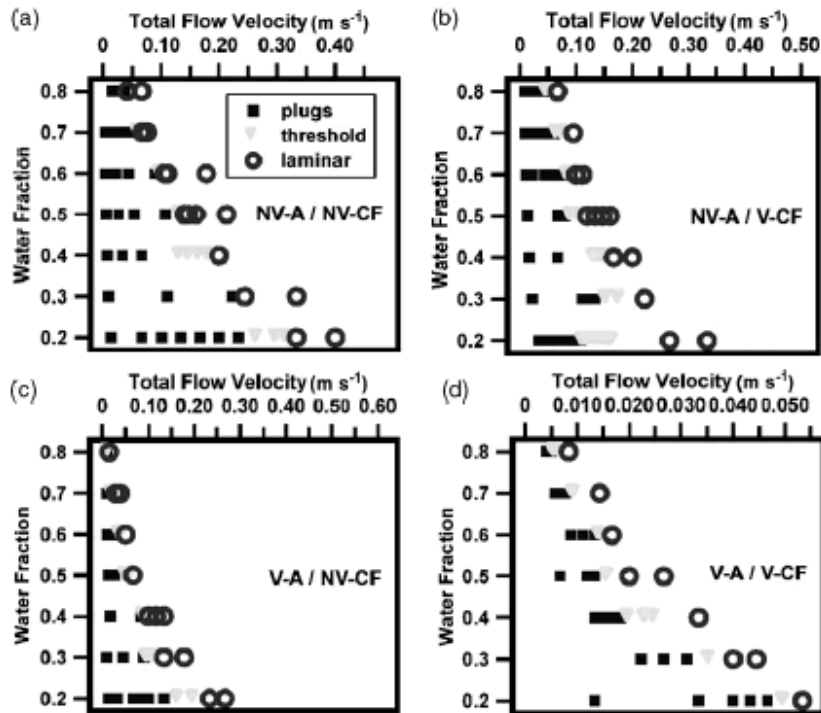


FIG. 4.9 – Effet du rapport de viscosité sur les diagrammes d’écoulement entre des huiles fluorées et des mélanges d’eau et de glycérol. (a) est un diagramme obtenu entre de l’huile fluorée à 2 mPa·s (NV-CF) et une phase aqueuse à 2 mPa·s (NV-A), (b) entre de l’huile fluorée à 18 mPa·s (V-CF) et NV-A, (c) entre NC-F et un phase aqueuse à 2 mPa·s (V-A) et (d) est obtenu lorsque les deux fluides visqueux sont utilisés. Lorsque la viscosité de la phase continue (CF) ou de le phase interne (A) est augmentée les transitions sont déplacées vers des débits plus faibles. Tiré de la référence [69].

Les effets du rapport de viscosité des deux fluides sur ce type de diagramme ont été étudié par J. D. Tice et al [69]. Ils utilisent une jonction en T dans laquelle le fluide à disperser est introduit dans le canal latéral. Ils reportent des diagrammes d’écoulement entre des huiles fluorées ayant des viscosités de 2 mPa·s (NV-CF) et de 18 mPa·s (V-CF) et des mélanges d’eau et de glycérol ajustés pour obtenir les mêmes viscosités. Le mélange à 2 mPa·s est noté NV-A et celui à 18 mPa·s V-A. La figure 4.9 regroupe les différents résultats. Lorsqu’on augmente seulement la viscosité de l’huile fluorée (entre les diagrammes (a) et (b) et entre (c) et (d)), les transitions sont déplacées à des débits plus faibles. Des conclusions identiques peuvent être tirées en

augmentant la viscosité de la phase aqueuse (entre le diagramme (a) et (c) et entre (b) et (d)). Un accroissement de la viscosité semble donc diminuer le régime de production de gouttes au profit de celui d'écoulement parallèle.

D'autres études ont été menées dans des géométries quelques peu différentes. En utilisant une jonction en croix R. Dreyfus et ses collaborateurs [52] introduisent la phase susceptible de se disperser dans les deux canaux perpendiculaires au canal de sortie. Cette disposition correspond donc à deux T placés en tête-bêche. On peut constater sur la figure 4.10 que cela ne change guère le comportement général du diagramme d'écoulement. Les écoulements parallèles sont obtenus pour des débits importants de la phase non mouillante alors que les gouttes sont produites pour des débits plus faibles. D'autres écoulements sont reportés comme des colliers de perle ou des écoulements sous formes de "poire" du fluide introduit au centre. En utilisant des canaux identiques avec un autre système de fluide, R. F. Ismagilov et ses collaborateurs observent le même type de comportement [56].

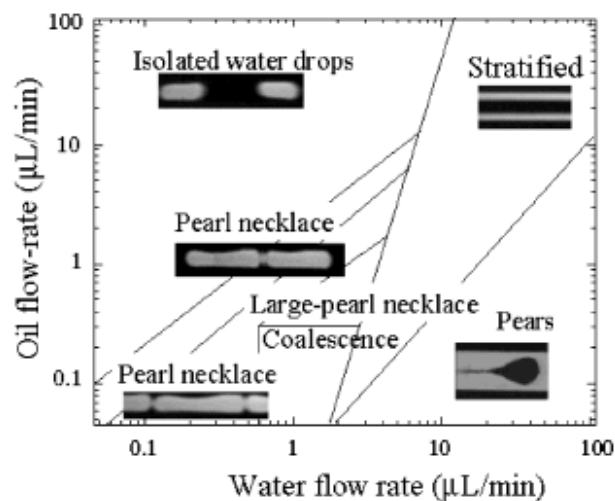


FIG. 4.10 – Diagramme d'écoulement obtenu dans une géométrie en croix dans laquelle la phase continue est injectée au milieu et la phase aqueuse (fluorescente) est introduite dans les deux canaux latéraux. Cette géométrie correspond à deux T se faisant face. Des écoulements parallèles sont obtenus dans la région située en haut à droite du canal, c'est-à-dire pour des débits d'eau importants. Des gouttes sont générées lorsque ce débit est diminué. Extrait de [52].

### 4.2.3 Synthèse des différentes observations

Le tableau 4.1 rassemble les différentes observations des études que nous venons d'évoquer.

variation	$\eta_e \nearrow$	$\eta_i \nearrow$	$\Gamma \nearrow$	$Q_{interne} \nearrow$
formation de jet	+	+	-	+

TAB. 4.1 – Effet des différents paramètres sur l'obtention d'un jet.  $\eta_e$  est la viscosité de la phase externe,  $\eta_i$  est celle de la phase interne,  $\Gamma$  est la tension de surface et  $Q_{interne}$  est le débit de la phase interne. Les + indiquent que la région de formation de jet est augmentée et les - qu'elle est diminuée.



# Chapitre 5

## Etude expérimentale des transitions gouttes - écoulement parallèle

Nous venons de voir que l'étude des régimes d'écoulement d'un système de fluides immiscibles peut être synthétisée sur des diagrammes d'écoulement. Dans ce chapitre nous allons présenter nos observations dans différentes géométries pour différents systèmes de fluides. Nous rapporterons nos observations en fonction des débits d'injection des deux fluides. Nous présenterons d'abord les résultats obtenus dans un dispositif où l'injection du fluide est centrée. Nous nous intéresserons ensuite aux diagrammes d'écoulement dans des canaux rectangulaires dans lesquels le fluide susceptible de se disperser est injecté dans un canal latéral. Le jet obtenu dans ce dernier cas est décentré dans le canal.

### 5.1 Cas d'une phase interne centrée dans un capillaire cylindrique

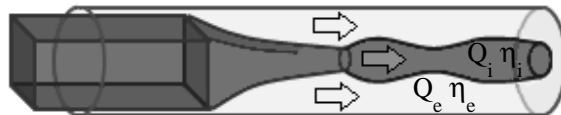


FIG. 5.1 – Schéma du dispositif microfluidique utilisé. Un fluide interne de viscosité  $\eta_i$  est injecté avec le débit  $Q_i$  au centre d'un fluide externe de viscosité  $\eta_e$  s'écoulant dans un capillaire cylindrique avec un débit  $Q_e$ .

Dans cette partie nous allons étudier les diagrammes d'écoulement obtenus lorsqu'un fluide est injecté au centre d'un second fluide qui s'écoule dans un capillaire (voir figure 5.1). Nous contrôlons les débits des deux fluides et nous observons les écoulements sous un microscope optique. Les images sont enregistrées avec une caméra rapide.

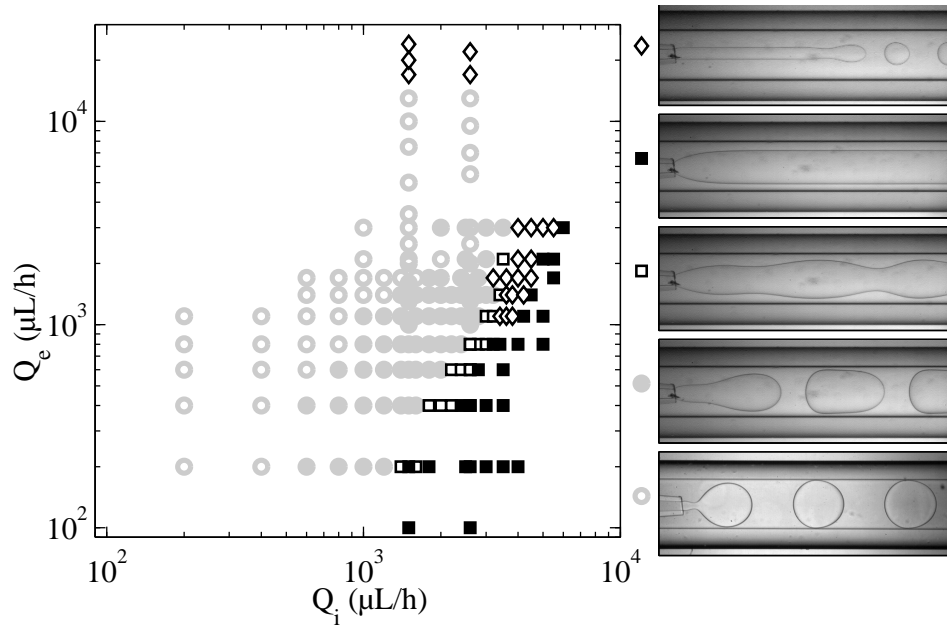


FIG. 5.2 – Diagramme d'écoulement dans le plan  $Q_i, Q_e$ . Les symboles gris correspondent au régime de gouttes. Nous distinguons les gouttes qui ne sont pas déformées par les murs ( $\circ$ ) des plugs qui sont des gouttes plus grandes que le rayon du capillaire ( $\bullet$ ). Les symboles en noir sont utilisés pour les régimes de jet. Les ( $\square$ ) correspondent à des jets oscillants, les ( $\blacksquare$ ) à des jets stables sur la longueur du capillaire (5 cm) et les ( $\diamond$ ) à des jets relativement fins qui se déstabilisent après une distance finie. Nous qualifierons ces derniers de jetting. Le rayon du capillaire est de  $275 \mu\text{m}$ , la phase interne est un mélange d'eau et de glycérol à  $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et le fluide externe est de l'huile de silicone à  $235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . La tension de surface est de  $24 \text{ mN/m}$ .

La figure 5.2 présente un diagramme typique d'écoulement dans ce type de géométrie. Le fluide externe est de l'huile de silicone à  $235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  injectée avec le débit  $Q_e$  et le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol à  $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  dont le débit est noté  $Q_i$ . Le capillaire est cylindrique avec un rayon de  $275 \mu\text{m}$  et la tension de surface vaut  $24 \text{ mN/m}$ . Nous avons répertorié les différents



types d'écoulement que nous observons en fonction de  $Q_i$  et de  $Q_e$ . Dans la gamme de débit que nous avons étudiée nous distinguons deux grandes catégories d'écoulement qui sont elles-mêmes divisées en sous-ensembles. Les symboles noirs correspondent aux écoulements dans lesquels la phase interne s'écoule sous la forme d'un jet. Ces jets peuvent être de plusieurs natures. Les (□) correspondent à des jets oscillants, les (■) à des jets stables sur la longueur du capillaire (5 cm) et les (◇) à des jets relativement fins qui se destabilisent après une distance finie. Nous qualifierons ces derniers de jetting. Les symboles gris sont utilisés lorsque l'écoulement se présente sous forme de gouttes. Nous distinguons les gouttes qui ne sont pas déformées par les murs (○) des plugs qui sont des gouttes plus grandes que le rayon du capillaire (●).

Le régime de goutte est observé pour des faibles valeurs du débit de la phase interne. Lorsque ce débit est augmenté pour des  $Q_e$  faibles, la taille des gouttes s'accroît pour former des plugs puis des jets oscillants sur une grande partie du canal. Ces jets sont susceptibles de se casser, souvent très loin de la jonction des deux fluides. Notons également qu'à l'approche de la transition entre les plugs et les jets oscillants le régime de production de gouttes devient souvent polydisperse. En continuant d'accroître le débit de la phase interne nous obtenons des jets droits et stable sur toute la longueur du capillaire de sortie. Lorsque nous explorons la partie supérieure du diagramme, c'est à dire pour des débits de fluide externe importants, nous obtenons des jettings. Intéressons-nous maintenant aux transitions observées lorsque nous fixons le débit de la phase interne et que nous varions celui de la phase externe. Nous remarquons qu'il est possible d'obtenir des transitions de jet à goutte puis de goutte à jet. C'est par exemple le cas pour un débit du fluide interne fixé à 2500  $\mu\text{L}/\text{h}$ . En partant d'un régime de jet large et stable (■ à  $Q_e=100 \mu\text{L}/\text{h}$ ) et en augmentant seulement  $Q_e$  nous passons par un régime de gouttes pour  $Q_e=900 \mu\text{L}/\text{h}$  puis obtenons à nouveau un régime de jet pour  $Q_e=18000 \mu\text{L}/\text{h}$ . Il y a donc existence de deux jets distincts pour une même valeur de  $Q_i$ . La courbe délimitant le régime de jets à celui de gouttes possède donc une réentrance.

Dans la suite nous allons discuter des effets des différents paramètres sur ce diagramme d'écoulement. Dans la mesure du possible nous partirons du système que nous venons d'utiliser, puis nous verrons les variations induites lorsque l'un des paramètres est modifié.

### 5.1.1 Effet de la viscosité interne

La figure 5.3 montre les modifications du diagramme d'écoulement lorsque la viscosité du fluide interne passe de 55 mPa·s à 650 mPa·s. Les autres

paramètres sont  $\eta_e=235$  mPa·s,  $R_c=275$   $\mu$ m et  $\Gamma=24$  mN/m. Il apparaît sur la figure qu’une augmentation de la viscosité interne favorise le régime de jet. C’est le cas du jettings ( $\diamond$ ) à haut débit du fluide externe et du jet ( $\blacksquare$ ) à fort débit du fluide interne.

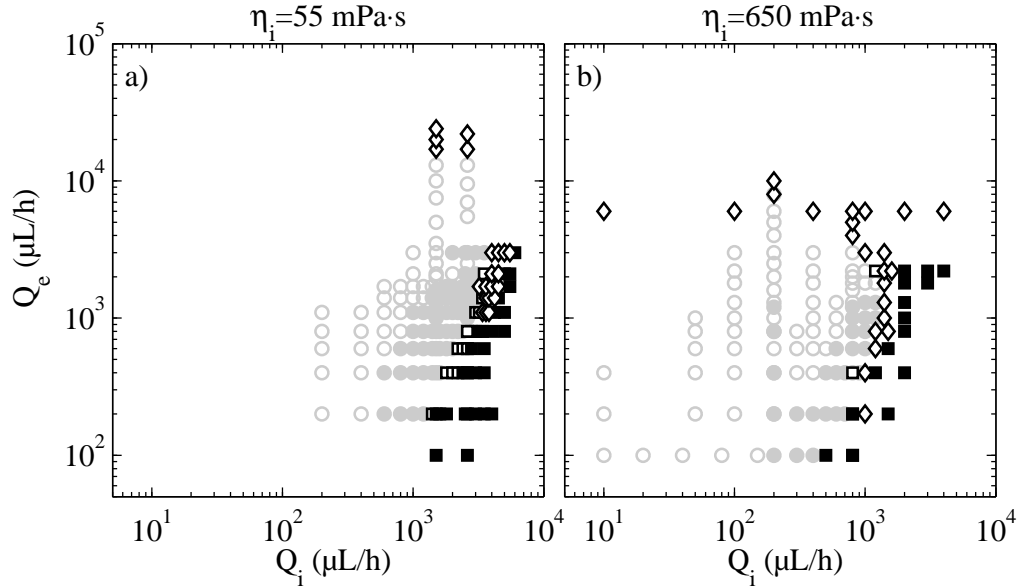


FIG. 5.3 – Effet de la viscosité interne sur le diagramme d’écoulement dans le plan  $Q_i, Q_e$ . Les ( $\circ$ ) correspondent à des gouttes, les ( $\bullet$ ) à des plugs, les ( $\square$ ) à des jets oscillants, les ( $\blacksquare$ ) à des jets confinés et les ( $\diamond$ ) à des jettings. Le rayon du capillaire est de  $275$   $\mu$ m, le fluide externe est de l’huile de silicone à  $235$  mPa·s et la tension de surface vaut  $24$  mN/m. La phase interne est un mélange d’eau et de glycérol à  $55$  mPa·s (a) et  $650$  mPa·s. Une augmentation de la viscosité interne augmente la zone de stabilité de jet.

### 5.1.2 Effet de la tension de surface

Dans la figure 5.4 nous avons ajouté du SDS au mélange d’eau et de glycérol afin d’abaisser la tension de surface. Ce faisant la tension de surface passe de  $24$  mN/m à  $16$  mN/m. La variation n’est donc pas énorme mais nous observons quand même un effet sur le diagramme d’écoulement. Les jets sont stabilisés par un abaissement de la tension de surface. L’effet est plus facilement visible sur les jettings ( $\diamond$ ) observés à fort débit du fluide externe. En observant attentivement les autres jets ( $\blacksquare$  et  $\square$ ) nous constatons également que la région de jet est favorisée au profit de celle de goutte. Cette différence

n'est toutefois pas très nette. Pour avoir un avis plus tranché nous avons utilisé un autre système dans lequel la différence de tension de surface est plus importante.

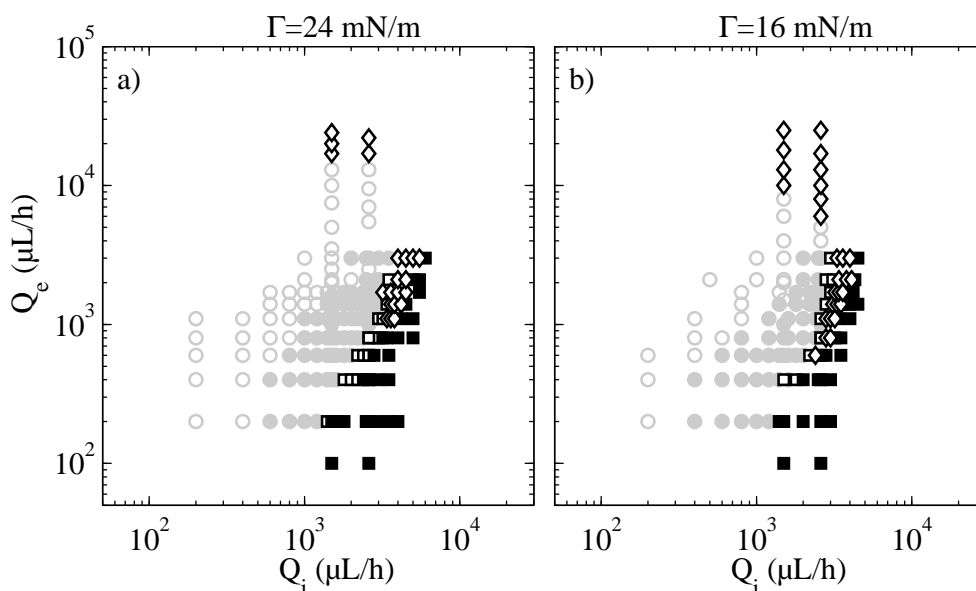


FIG. 5.4 – Effet de la tension de surface sur le diagramme d'écoulement dans le plan  $Q_i, Q_e$ . Les ( $\circ$ ) correspondent à des gouttes, les ( $\bullet$ ) à des plugs, les ( $\square$ ) à des jets oscillants, les ( $\blacksquare$ ) à des jets confinés et les ( $\diamond$ ) à des jettings. Le rayon du capillaire est de  $275 \mu\text{m}$ , le fluide externe est de l'huile de silicone à  $235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et la phase interne est un mélange d'eau et de glycérol à  $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  sans ( $\Gamma=24 \text{ mN/m}$  (a)) et avec ( $\Gamma=16 \text{ mN/m}$  (b)) du SDS. Une augmentation de la tension de surface étend la zone de production de goutte.

Nous avons comparé les diagrammes d'écoulement obtenus dans un capillaire de  $275 \mu\text{m}$  entre de l'eau ( $\eta_i=1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) avec du SDS et de l'hexadécane ( $\eta_e=3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) avec ou sans Span 80. L'ajout du Span 80 permet de passer d'une tension de surface valant  $12 \text{ mN/m}$  à une inférieure à  $1 \text{ mN/m}$  (il n'est pas possible d'obtenir sa valeur avec la technique de mesure que nous avons utilisé). Les diagrammes d'écoulement obtenus dans les deux situations sont présentés sur la figure 5.5. Il apparaît clairement qu'une forte tension de surface favorise le régime de production de gouttes. Ceci semble assez normal étant donné que sans tension de surface il n'y a pas d'instabilité. Lorsque nous avons utilisé de l'hexadécane sans Span 80 nous avons été incapables d'obtenir des jettings alors que nous les avons observés facilement pour de

l'hexadécane avec du Span 80. A la vue de ces différentes figures il semble clair que l'abaissement de la tension de surface permet d'obtenir plus facilement des écoulements de type jet.

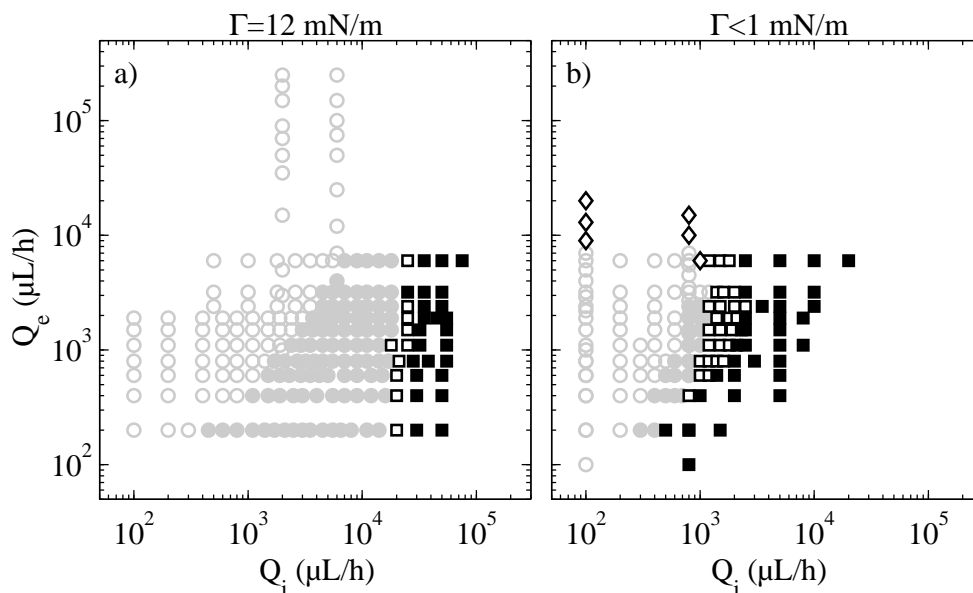


FIG. 5.5 – Effet de la tension de surface sur le diagramme d'écoulement dans le plan  $Q_i, Q_e$ . Les ( $\circ$ ) correspondent à des gouttes, les ( $\bullet$ ) à des plugs, les ( $\square$ ) à des jets oscillants, les ( $\blacksquare$ ) à des jets confinés et les ( $\diamond$ ) à des jettings. Le rayon du capillaire est de  $275 \mu\text{m}$ , le fluide interne est de l'eau avec du SDS à  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et la phase externe est de l'hexadécane à  $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  sans ( $\Gamma=12 \text{ mN/m}$  (a)) et avec ( $\Gamma<1 \text{ mN/m}$  (b)) du Span 80. Une augmentation de la tension de surface étend la zone de production de goutte.

### 5.1.3 Effet de la taille

Dans la figure 5.6 nous avons regardé l'effet du rayon du jet sur le diagramme d'écoulement. Lorsque le rayon du jet passe de  $275 \mu\text{m}$  à  $430 \mu\text{m}$ , la zone de production de gouttes est largement augmentée. L'effet apparaît clairement pour tous les types de jet observés lors de nos expériences.

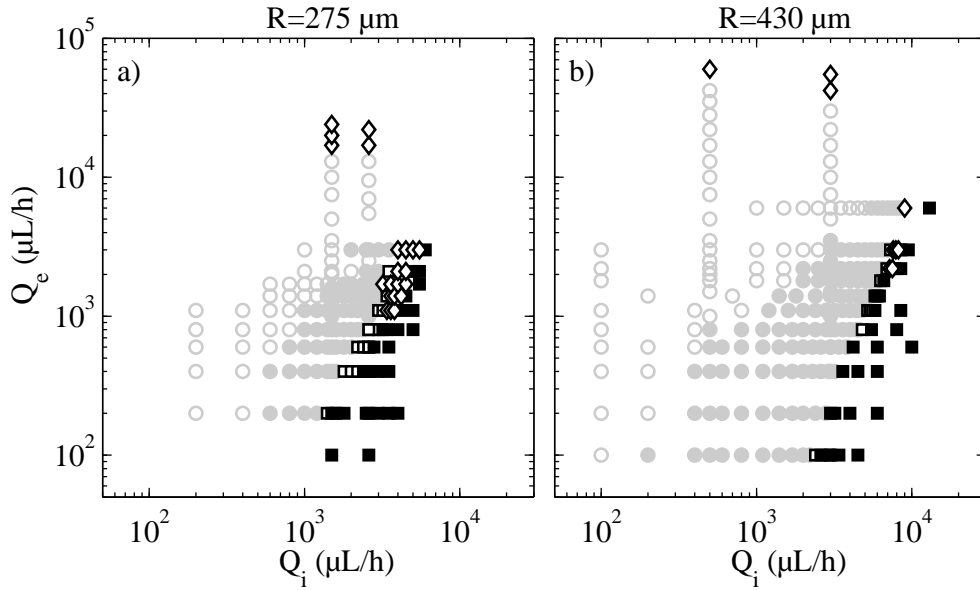


FIG. 5.6 – Effet de la taille du capillaire sur le diagramme d’écoulement dans le plan  $Q_i$ ,  $Q_e$ . Les ( $\circ$ ) correspondent à des gouttes, les ( $\bullet$ ) à des plugs, les ( $\square$ ) à des jets oscillants, les ( $\blacksquare$ ) à des jets confinés et les ( $\diamond$ ) à des jettings. Le fluide externe est de l’huile de silicone à 235 mPa·s, la phase interne est un mélange d’eau et de glycérol à 55 mPa·s et la tension de surface est de 24 mN/m. Le rayon du capillaire est de 275  $\mu\text{m}$  pour le diagramme (a) et de 430  $\mu\text{m}$  pour (b). Une augmentation de la taille du capillaire étend la zone de production de gouttes.

#### 5.1.4 Synthèse des observations en géométrie cylindrique

variation des paramètres	$\eta_i \nearrow$	$\Gamma \nearrow$	$Q_{interne} \nearrow$	$Q_{externe} \nearrow$	$R_c \nearrow$
effet sur le régime de jet	+	-	+	+	-

TAB. 5.1 – Effet des différents paramètres sur l’obtention d’un jet.  $\eta_i$  est la viscosité du fluide interne,  $\Gamma$  est la tension de surface,  $Q_{interne}$  est le débit de la phase interne,  $Q_{externe}$  est celui du fluide externe et  $R_c$  est le rayon du capillaire. Les + indiquent que la variation du paramètre permet d’atteindre ou de favoriser l’obtention d’un jet. Des - sont utilisés dans le cas contraire.

Le tableau 5.1 synthétise les résultats obtenus dans une géométrie cylindrique. Nous avons rassemblé les effets des différents paramètres sur la

stabilité des jets au sens large du terme. Nous avons utilisé un + lorsque la variation d'un des paramètres augmente ou permet d'atteindre la région de jet sur le diagramme d'écoulement. Un - est utilisé dans le cas contraire.

## 5.2 Cas d'une phase interne centrée dans un capillaire carré

Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme d'écoulement obtenu dans une géométrie très similaire à celle que nous venons d'utiliser. Seul la géométrie du capillaire de sortie change. Il s'agit d'un carré dans lequel une pipette de section circulaire est centrée. Le fluide interne est introduit au centre de ce capillaire carré dans lequel s'écoule un fluide externe immiscible.

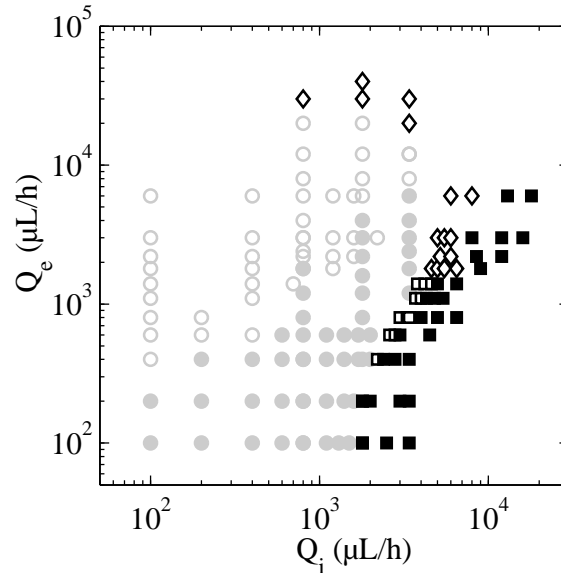


FIG. 5.7 – Diagramme d'écoulement dans un capillaire carré de  $620 \mu\text{m}$  de côté. Le fluide interne est injecté à travers une buse centrée dans le capillaire. Les différents régimes d'écoulement sont rapportés dans le plan  $Q_i, Q_e$ . Les ( $\circ$ ) correspondent à des gouttes, les ( $\bullet$ ) à des plugs, les ( $\square$ ) à des jets oscillants, les ( $\blacksquare$ ) à des jets confinés et les ( $\diamond$ ) à des jettings. Le fluide externe est de l'huile de silicone à  $235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , la phase interne est un mélange d'eau et de glycérol à  $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et la tension de surface est de  $24 \text{ mN/m}$ .

Le diagramme d'écoulement obtenu dans une telle géométrie est présenté

sur la figure 5.7. Le côté du capillaire de sortie mesure  $620 \mu\text{m}$  et nous avons utilisé notre système de référence :  $\eta_i=55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $\eta_e=235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et  $\Gamma=24 \text{ mN/m}$ . Les écoulements observés et l'allure générale du diagramme sont très similaires à ceux observés dans un capillaire cylindrique. Nous avons toutefois noté une différence dans le cas des jets oscillants. Dans la géométrie cylindrique nous avons toujours observé la présence d'un film de liquide externe entre le jet oscillant et les parois du capillaire. Ce n'est pas toujours le cas dans les capillaires carrés dans lesquels le jet oscillant semble parfois mouiller les parois du capillaire.

S'il semble difficile de comparer la géométrie cylindrique à la géométrie carrée, nous pouvons voir que les débits à la transition sont sensiblement identiques pour des tailles de capillaires à peu près équivalentes (voir la figure 5.2 dans laquelle  $R_c=275 \mu\text{m}$ ).

### 5.3 Etude dans des canaux verre-PDMS : cas d'une phase interne non centrée

Nous allons maintenant nous attarder aux diagrammes d'écoulement dans un dispositif en verre-PDMS schématisé sur la figure 5.8.

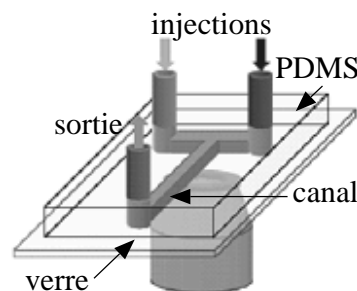


FIG. 5.8 – Schéma du dispositif microfluidique utilisé. Les deux fluides immiscibles sont amenés avec des débits contrôlés dans les deux bras d'une jonction en T. Les écoulements sont observés dans le canal de sortie. Les canaux utilisés sont en verre-PDMS de section rectangulaire.

Les deux fluides immiscibles sont introduits dans les deux bras d'une jonction en T comportant un entonnoir. Contrairement à la géométrie précédente, on ne contrôle pas, *a priori*, le fluide qui sera dispersé. Ce sont les conditions de mouillage qui déterminent le sens de l'émulsion observée. Par analogie avec nos précédentes notations, nous qualifierons de fluide externe

celui qui compose la phase continue et de fluide interne celui formant la phase dispersée. Les diagrammes d'écoulement observés dans ces géométries sont similaires à celui présenté sur la figure 5.9.

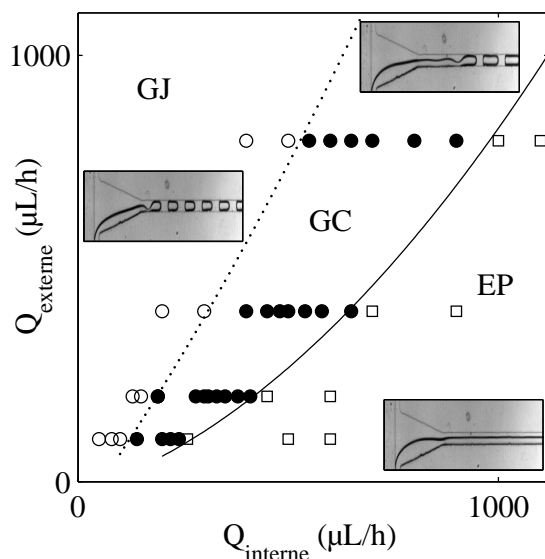


FIG. 5.9 – Diagramme d'écoulement obtenu entre de l'hexadécane (phase externe) et un mélange d'eau et de glycérol (phase interne) contenant du SDS. Les  $\circ$  correspondent à des gouttes formées à la jonction (GJ), les  $\bullet$  à des gouttes formées dans le canal (GC) et les  $\square$  à des écoulements parallèles (EP) entre les deux fluides. La viscosité de l'hexadécane est de 3 mPa·s et celle du mélange aqueux est de 7 mPa·s. La taille du canal en verre-PDMS est de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ .

Trois types d'écoulements sont observés : des gouttes formées à la jonction (GJ), des gouttes formées dans le canal de sortie après un court écoulement parallèle (GC) puis un écoulement parallèle (EP). Des comportements similaires ont été rapportés par R. F. Ismagilov avec une jonction en T sans entonnoir [69]. Intéressons-nous de plus près à la transition entre le régime de GC et celui d'EP. Lorsque des gouttes sont formées dans le canal, elles le sont après un écoulement parallèle qui se déstabilise après une certaine distance. Cette distance croît avec le débit de la phase interne. Cette variation n'est toutefois pas linéaire et un brusque saut est observé à la transition GC-EP. Suite à cette transition le jet occupe toute la longueur du canal et ce indépendamment de sa longueur. Pour se convaincre de cela, nous avons conduit



une expérience dans un canal en T en forme de spirale d'une longueur de 1,5 m. Pour un débit d'huile fixe de  $350 \mu\text{L/h}$  la transition GC-EP s'effectue pour un débit de la solution aqueuse passant de  $1500 \mu\text{L/h}$  à  $1600 \mu\text{L/h}$ . Les écoulements observés pour ces deux débits sont reportés sur la figure 5.10.

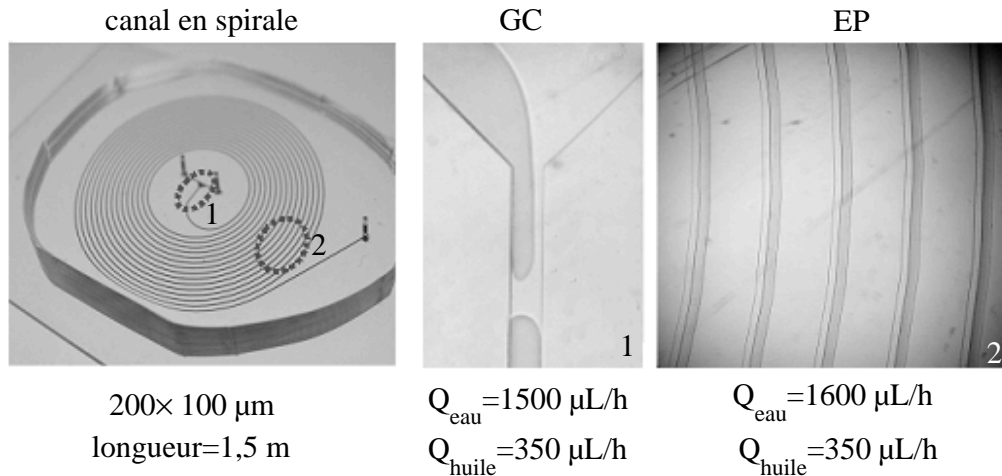


FIG. 5.10 – Transition dans GC-EP dans un canal en spirale long de 1,5 mètre pour un système d'huile de silicone à  $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (fluide externe) et d'eau et de glycérol (fluide interne) à  $11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Lorsque le débit de la phase externe est fixé à  $350 \mu\text{L/h}$ , un régime de GC est observé proche de la jonction (zone 1) pour un débit interne de  $1500 \mu\text{L/h}$ . La portion d'écoulement parallèle présente avant la rupture s'étend sur quelques centaines de microns. On obtient un EP en augmentant légèrement le débit à  $1600 \mu\text{L/h}$ . La transition GC EP semble donc être discontinue.

Ainsi dans le cas d'un jet mouillant et décentré, la transition correspond à un véritable changement de régime qui ne dépend pas de la longueur du canal. Nous pensons que la distance que nous observons avant la rupture du jet est principalement due à la mise en place de l'écoulement. Nous reviendrons sur cela dans la partie consacrée à la forme de l'écoulement parallèle.

Avant d'étudier de plus près les effets des différents paramètres sur les diagrammes d'écoulement, nous nous sommes intéressés à la forme de l'écoulement parallèle dans des canaux en verre-PDMS.

### 5.3.1 Forme de l'écoulement parallèle

L'essentiel de nos observations d'écoulement a été effectué en utilisant la microscopie optique qui est suffisante pour discerner les différents régimes. Néanmoins, il est essentiel de connaître qu'elle est la forme de l'écoulement parallèle dans une section transverse du canal et ce particulièrement pour des géométries dans lesquelles les deux fluides sont susceptibles d'être en contact avec les surfaces des canaux. La microscopie classique ne permet d'observer qu'une projection bidimensionnelle d'un écoulement tridimensionnel. Afin de caractériser la forme de l'écoulement parallèle nous avons utilisé, en collaboration avec Damien Van Effenterre du Centre de Recherche Paul Pascal, la microscopie confocale de fluorescence. Cette technique permet de mesurer le signal de fluorescence d'un échantillon dans des volumes dont la résolution spatiale est de quelques microns grâce à la focalisation d'un laser dans un échantillon (plus de détails sont donnés dans le chapitre 3.1.2). En ajoutant un marqueur fluorescent dans un des fluides et en balayant le canal à diverses hauteurs, il est donc possible d'identifier son positionnement dans la section transverse du canal. Il faut cependant veiller à avoir des fluides dont les indices de réfraction sont les plus proches possible afin d'éviter les aberrations optiques. Le système que nous avons utilisé est de l'hexadécane et un mélange de glycérol et d'eau dans lequel de la rhodamine est ajoutée. L'objectif utilisé lors de ces expériences est un 63X à immersion. Les deux fluides sont injectés dans les deux bras d'une jonction en T d'un canal en verre-PDMS. La jonction comporte un "entonnoir" afin d'orienter doucement le champ de vitesse dans la direction du canal de sortie. La figure 5.11 montre la mise en place de l'écoulement dans un tel canal.

Initialement, l'écoulement peut être grossièrement décrit par deux tranches verticales de fluide. La grande différence de mouillage entre l'hexadécane et la phase aqueuse sur les surfaces de PDMS entraîne le démoillage de la phase aqueuse sur ces surfaces. Dès le début du canal, l'hexadécane (H sur la figure 5.11) vient s'étaler sur la surface supérieure de PDMS et l'on peut d'ailleurs remarquer que dès la section  $S_2$ , la courbure de l'interface n'est pas constante, ce qui est une preuve de la présence d'écoulement dans cette section transverse. En faisant des coupes dans des sections situées en aval on observe que la forme de l'interface liquide-liquide évolue jusqu'à atteindre une forme à courbure unique. Cette unicité de la courbure est une signature d'un écoulement unidirectionnel comme nous l'avons évoqué plus tôt. A partir du moment où cette forme est établie, les deux fluides ont une pression constante dans leur section transverse. Ils s'écoulent donc sous un même gradient de pression. Ces clichés mettent bien en évidence qu'il y a un temps et une longueur de mise en place de l'écoulement. Nous pensons qu'il s'agit de

la distance que nous voyons avant la rupture du jet lorsque des gouttes sont formées dans le canal (régime GC). Nous n'avons toutefois pas mené d'étude approfondie sur cette longueur avant rupture et nous ne pouvons conclure de façon tranchée sur l'hypothèse que nous avançons. Remarquons également que, comme dans le cas du capillaire cylindrique centré, le fluide ayant la forme convexe est celui qui se disperse. Nous le qualifierons de fluide interne.

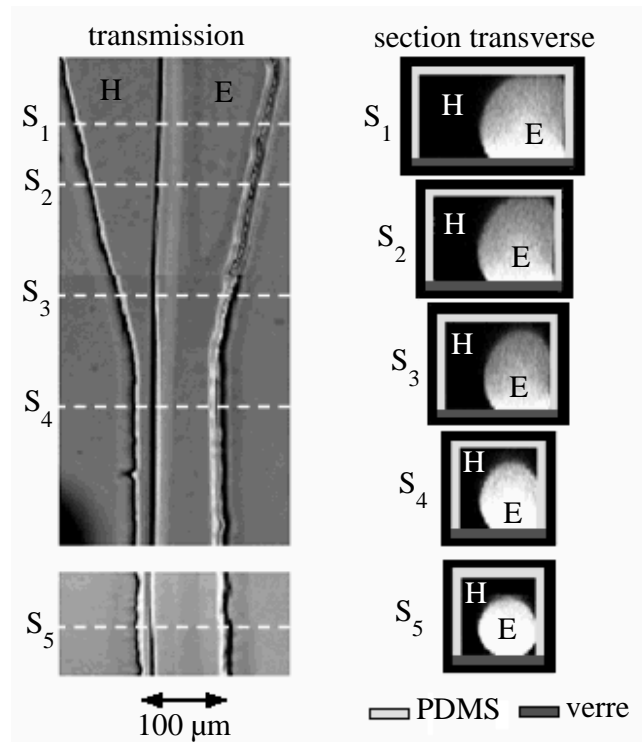


FIG. 5.11 – Etude par microscopie confocale de fluorescence de la mise en place de l'écoulement dans un canal en verre-PDMS. Le fluide fluorescent un mélange d'eau et de glycérol (E) auquel est ajouté de la rhodamine. Le fluide immiscible utilisé est de l'hexadécane (H). A la jonction en T ( $S_1$ ) chacun des fluides est en contact avec un mur vertical et les surfaces horizontales en verre et en PDMS. En se déplaçant en aval, la phase aqueuse commence à démouiller sur la surface de PDMS pour s'en séparer complètement en  $S_3$ . La forme de l'interface évolue alors jusqu'à atteindre une courbure constante sur toute l'interface. La position de  $S_5$ , c'est-à-dire la distance sur laquelle l'écoulement se met en place, dépend du débit des deux fluides.

La forme de l'écoulement parallèle stationnaire dans un canal de  $200 \times 100$

$\mu\text{m}$  est régie par les mêmes principes. La forme rapportée sur la figure 5.12 est légèrement différente de celle que nous venons de présenter dans un canal de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Dans ce cas-là les conditions d'écoulement imposent une taille importante de la section transverse de la phase aqueuse. Elle doit alors toucher la surface supérieure du PDMS, et les angles de mouillage sur les surfaces en PDMS et en verre ne sont pas identiques. Nous n'avons pas vérifié si ces angles de contact étaient identiques à ceux obtenus dans une situation statique mais la présence de l'écoulement peut néanmoins nous faire penser que ces valeurs diffèrent légèrement. De plus, il n'est pas exclu qu'un film d'huile soit adsorbé sur la surface de PDMS.

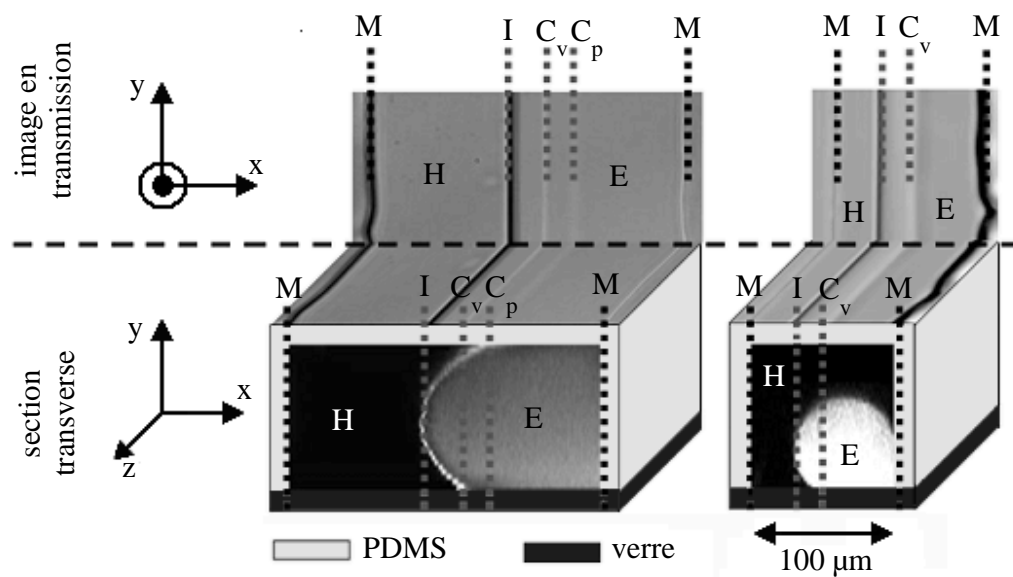


FIG. 5.12 – Images en transmission et forme dans la section transverse d'un écoulement parallèle entre deux fluides. La phase aqueuse est marquée par de la rhodamine afin de pouvoir conduire des expériences en microscopie confocale de fluorescence. En examinant de plus près les images de transmission, on s'aperçoit de la présence de lignes caractéristiques de la géométrie de l'écoulement. Les lignes notées M correspondent aux murs de PDMS, celles notées I à la position de l'interface et C correspond aux lignes de contact. On distingue les contacts sur la surface en PDMS  $C_p$  et sur le verre  $C_v$ .

En étudiant les images de transmission de plus près, on s'aperçoit de la présence de lignes de contraste différent sur l'image du fluide interne. Ces lignes correspondent aux lignes de contact sur la surface de verre  $C_v$  et la

surface de PDMS  $C_p$ . L'image de transmission permet également de connaître la position des murs (M) et de l'extension maximale du fluide interne dans la direction x (I) (voir figure 5.12). En utilisant le fait que l'interface est à courbure constante, la connaissance de ces différentes lignes permet de déterminer le rayon et la position du centre de l'interface. Il est ainsi possible de reconstruire la forme de l'écoulement à partir d'une simple image de transmission. Ce point est très important car il nous permet d'utiliser un microscope classique pour déterminer la forme d'un écoulement parallèle stationnaire.

Nous allons maintenant nous concentrer sur l'influence des propriétés des fluides utilisés (viscosité, tension de surface) et de la géométrie du canal sur les diagrammes d'écoulement.

### 5.3.2 Effet du rapport de viscosité

Les figures 5.13 et 5.14 représentent l'effet d'une augmentation de la viscosité du fluide externe.

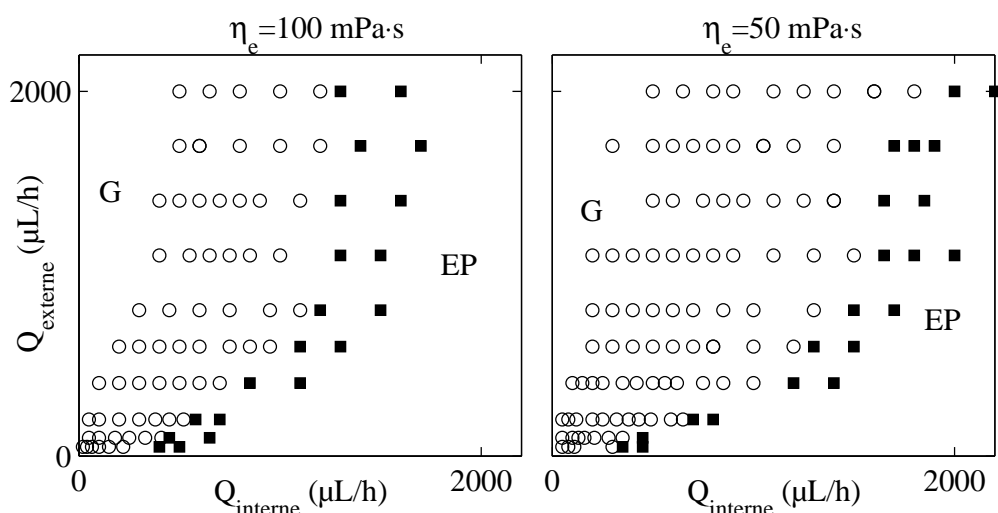


FIG. 5.13 – Effet de l'augmentation de la viscosité externe sur le diagramme d'écoulement. Les (○) correspondent à des gouttes obtenues à la jonction (GJ) ou dans le canal (GC) et les (■) sont utilisés pour des écoulements parallèles (EP). Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 11 mPa·s, le fluide externe est de l'huile de silicone à 100 mPa·s (a) et 50 mPa·s (b). La tension de surface vaut 30 mN/m et le canal en verre-PDMS mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . L'augmentation de la viscosité externe étend la zone de stabilité de l'écoulement parallèle.

Dans la figure 5.13 le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 11 mPa·s et le fluide externe est de l'huile de silicone à 100 mPa·s (figure 5.13-a)) et à 50 mPa·s (figure 5.13-b)). La tension de surface est de 30 mN/m et la taille du canal est de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Les ( $\circ$ ) correspondent à des gouttes obtenues soit à la jonction soit dans le canal et les ( $\blacksquare$ ) sont utilisés pour des écoulements parallèles. Cette figure met en évidence qu'une augmentation de la viscosité du fluide externe tend à augmenter la zone d'écoulement parallèle.

Sur la figure 5.14 nous avons seulement représenté les débits à la transitions pour trois viscosités externes différentes alors que la viscosité du fluide interne est constante et vaut 7 mPa·s. Les ( $\square$ ) sont les transitions avec de l'hexadécane à 3 mPa·s, les ( $\bullet$ ) sont celles avec de l'huile de silicone à 20 mPa·s et les ( $\circ$ ) avec une huile de silicone à 100 mPa·s. Le canal utilisé est en verre-PDMS et mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Ici encore une augmentation de la viscosité de la phase externe augmente la zone d'écoulement parallèle au détriment du régime de production de gouttes.

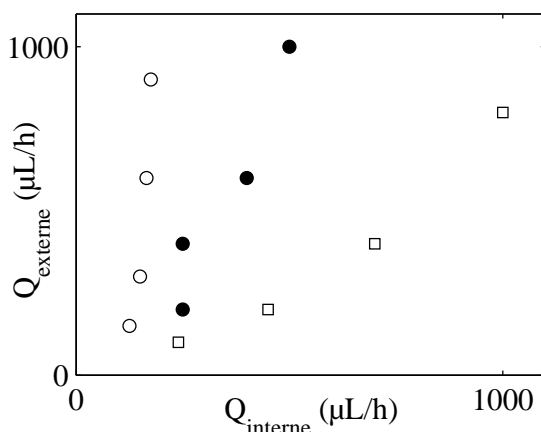


FIG. 5.14 – Effet de l'augmentation de la viscosité externe sur le diagramme d'écoulement. Les symboles correspondent aux débits à la transition entre le régime de production de gouttes et les écoulements parallèle. Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 7 mPa·s. Les ( $\square$ ) sont les transitions avec de l'hexadécane à 3 mPa·s, les ( $\bullet$ ) sont celles avec de l'huile de silicone à 20 mPa·s et les ( $\circ$ ) avec une huile de silicone à 100 mPa·s. Le canal est en verre-PDMS et mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . L'augmentation de la viscosité externe étend la zone de stabilité de l'écoulement parallèle.

### 5.3.3 Effet de la tension de surface

L'effet de la tension de surface sur les diagrammes d'écoulement est illustré sur les figures 5.15 et 5.16. Dans la figure 5.15 le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec une viscosité de 11 mPa·s sans (a) et avec (b) du SDS. L'autre fluide est de l'huile de silicone à 100 mPa·s et le canal en verre-PDMS mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Les (o) représentent les régimes de gouttes (G) tandis que les (■) sont utilisés pour les écoulements parallèles (EP). On constate qu'un abaissement de la tension de surface conduit à une augmentation de la zone d'écoulement parallèle.

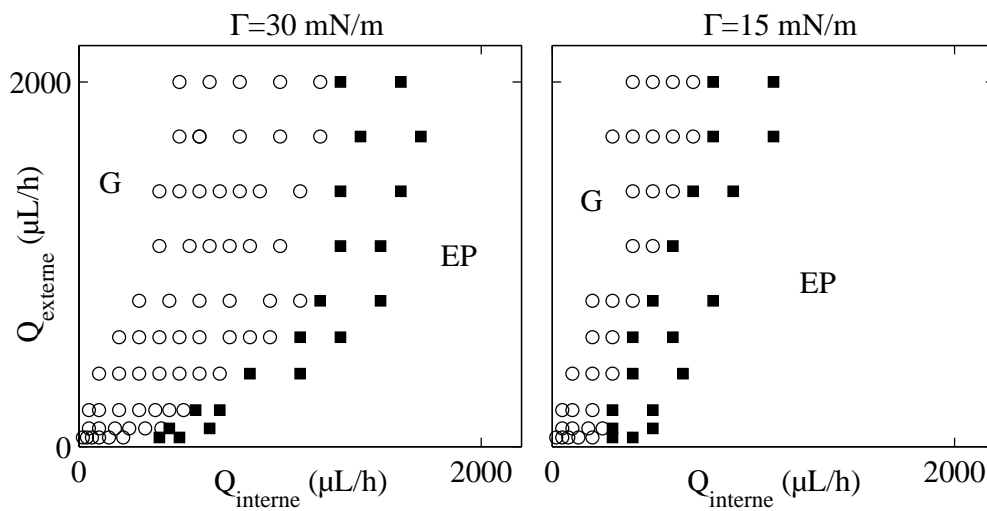


FIG. 5.15 – Effet de la tension de surface sur les régimes d'écoulement. Les (o) correspondent à des gouttes obtenues à la jonction (GJ) ou dans le canal (GC) et les (■) sont utilisés pour des écoulements parallèles (EP). Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol à 11 mPa·s sans (a) et avec (b) du SDS. Le fluide externe est de l'huile de silicone à 100 mPa·s. Le canal en verre-PDMS mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . L'augmentation de la tension de surface étend la zone de production de gouttes.

Nous avons également conduit des expériences dans lesquelles la tension de surface est très faible. Nous avons pour cela comparé un système composé d'eau avec du SDS et d'hexadécane à un système auquel du Span 80 est ajouté à l'hexadécane. La tension de surface devient alors inférieure à 1 mN/m. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur la figure 5.16. Lorsque la tension de surface est très faible (figure 5.16-b)) nous n'obtenons pas de gouttes. Deux effets contribuent à cette observation. Le premier est

que la faible valeur de la tension de surface diminue fortement la rapidité du développement de l'instabilité de Rayleigh-Plateau et le deuxième est lié au mouillage de l'eau sur la surface de verre. Nous observons en effet que, dans ces conditions de tension de surface, le jet d'eau est fortement accroché sur la surface de verre, et ce même pour des débits d'eau très faibles. Ce mouillage très important doit très certainement rendre difficile le développement d'instabilité sur le jet. Nous n'avons en tout cas pas vu de gouttes dans la gamme de débits que nous avons balayée. Ici encore on constate bien qu'il y a clairement une augmentation de la zone d'écoulement parallèle lorsque la tension de surface est abaissée. Notons que la modification du mouillage sur les surfaces doit très certainement jouer un rôle.

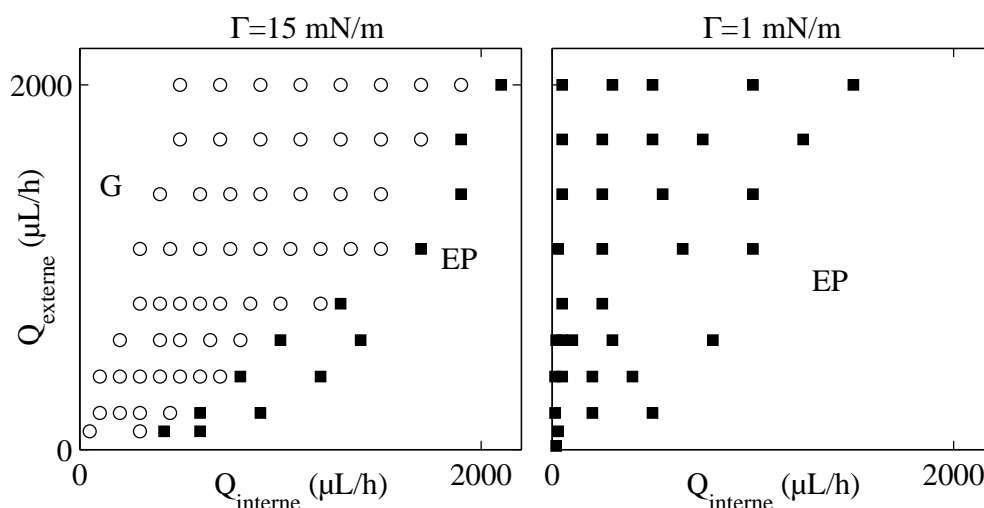


FIG. 5.16 – Effet de la tension de surface sur les régimes d'écoulement. Les (○) correspondent à des gouttes obtenues à la jonction (GJ) ou dans le canal (GC) et les (■) sont utilisés pour des écoulements parallèles (EP). Le fluide interne est de l'eau avec du SDS à  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , le fluide externe est de l'hexadécane à  $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  sans (a) et avec (b) Span 80. Le canal en verre-PDMS mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Lorsque la tension de surface est fortement abaissée la zone de gouttes disparaît complètement dans la gamme de débits observée.

### 5.3.4 Effet de la géométrie

Nous nous sommes enfin intéressés aux effets du rapport d'aspect et de la nature du canal sur le diagramme d'écoulement. Nous avons modifié le rapport d'aspect et la nature d'un des murs comme cela est indiqué sur la



figure 5.17.

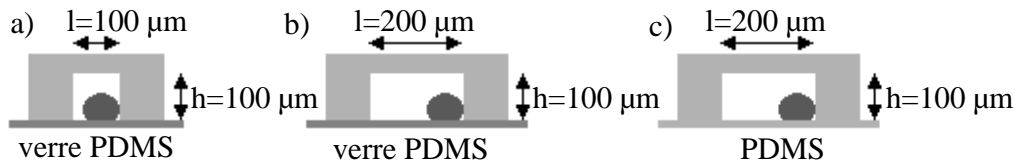


FIG. 5.17 – Modifications de la géométrie (figures a) et b)) et de la nature du canal (figures b) et c)) effectuées dans cette partie.  $l$  est la largeur du canal et  $h$  sa hauteur. Nous avons regardé l'effet d'une largeur double ainsi que celui de la nature des surfaces. Les résultats sont présentés sur la figure 5.18.

La figure 5.18 présente les résultats obtenus dans les différentes géométries en utilisant de l'hexadécane à 3 mPa·s et un mélange de glycérol et d'eau avec du SDS à 7 mPa·s.

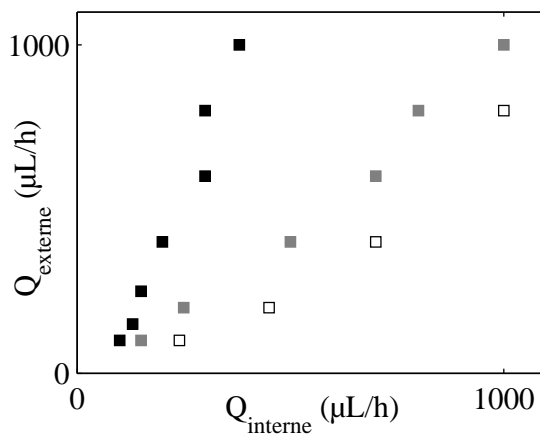


FIG. 5.18 – Effet de la géométrie. Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 7 mPa·s et le fluide externe est de l'hexadécane à 3 mPa·s. Les (□) sont les débits à la transition dans un canal en verre-PDMS mesurant  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , les (■) sont ceux dans un canal en PDMS de  $200 \times 100 \mu\text{m}$  et les (■) sont les transitions dans un canal de  $200 \times 100 \mu\text{m}$  en verre-PDMS. L'augmentation du rapport largeur sur hauteur stabilise l'écoulement parallèle. Il apparaît également que la zone d'écoulement parallèle est plus importante dans un canal en verre-PDMS que dans un canal en PDMS .

Les (□) sont les débits à la transition dans un canal en verre-PDMS mesurant  $100 \times 100 \mu\text{m}$  (figure 5.17-a)), les (■) sont les transitions dans un

canal de  $200 \times 100 \mu\text{m}$  en verre-PDMS (figure 5.17-b)) et les (■) sont ceux dans un canal en PDMS de  $200 \times 100 \mu\text{m}$  (figure 5.17-c)). Cette figure met en évidence que l'augmentation de la largeur du canal stabilise l'écoulement parallèle (on passe des (□) aux (■)). La substitution de la surface de verre par une surface de PDMS tend quant à elle à diminuer la zone d'obtention des jets. Ceci est sûrement dû au fait que le mouillage du fluide interne sur la surface est diminué.

### 5.3.5 Synthèse des observations dans les canaux verre-PDMS

Le tableau 5.2 récapitule les observations que nous avons effectuées dans des canaux en verre-PDMS. Le décentrage de la phase susceptible de se disperser rajoute une complexité au problème en introduisant les effets du mouillage. Le mouillage dépend des tensions de surfaces et des surfaces des canaux utilisés. Il semble que plus le fluide mouille sur la surface plus la zone d'écoulement parallèle est favorisée.

variation des paramètres	$\eta_e \nearrow$	$\Gamma \nearrow$	$Q_{interne} \nearrow$	rapport d'aspect $l/h \nearrow$
effet sur le régime de jet	+	-	+	+

TAB. 5.2 – Effet des différents paramètres sur l'obtention d'un jet.  $\eta_e$  est la viscosité du fluide externe,  $\Gamma$  est la tension de surface,  $Q_{interne}$  est le débit de la phase interne et  $l/h$  est le rapport d'aspect défini avec les notations de la figure 5.17. Les + indiquent que la variation du paramètre permet d'atteindre ou de favoriser l'obtention d'un jet. Des - sont utilisés dans le cas contraire.

## 5.4 Récapitulatif des observations

Le tableau 5.3 synthétise les différentes observations dans les géométries que nous avons étudiées.

géométrie	$\eta_i \nearrow$	$\eta_e \nearrow$	$\Gamma \nearrow$	$Q_{int} \nearrow$	$Q_{ext} \nearrow$	$l/h \nearrow$	$R_c \nearrow$
cylindrique	+		-	+	+		-
verre-PDMS		+	-	+		+	

TAB. 5.3 – Effet des différents paramètres sur l’obtention d’un jet.  $\eta_i$  est la viscosité du fluide interne,  $\Gamma$  est la tension de surface,  $Q_{ext}$  est le débit de la phase externe,  $Q_{int}$  est le débit de la phase interne,  $l/h$  est le rapport d’aspect défini avec les notations de la figure 5.17 et  $R_c$  est le rayon du capillaire. Les + indiquent que la variation du paramètre permet d’atteindre ou de favoriser l’obtention d’un jet. Des - sont utilisés dans le cas contraire.



# Chapitre 6

## Analyse de la stabilité de l'écoulement parallèle

Dans ce chapitre, nous proposons d'établir les conditions de stabilité d'un écoulement parallèle par deux approches. Nous étudierons la stabilité spatiale d'un jet dans un environnement confiné. Au premier instant du développement de l'instabilité nous regarderons à l'aide d'une analyse linéaire si celle-ci est convectée ou non par l'écoulement. Une fois l'instabilité développée dans le canal, c'est-à-dire hors du cadre d'une analyse linéaire, nous introduirons un modèle basé sur des arguments de conservation du débit pour prédire les transitions. Nous comparerons les résultats obtenus par ces deux approches aux données expérimentales. Ce modèle a été développé en collaboration avec Armand Ajdari du laboratoire de Physico-Chimie Théorique.

### 6.1 Analyse linéaire de la stabilité d'un jet laminaire confiné

Afin de pouvoir mener une analyse linéaire de la stabilité d'un jet dans un milieu confiné, nous proposons de nous intéresser aux conditions de propagation d'une instabilité sur un jet en écoulement dans les premiers instants de son développement. Nous regardons donc le développement spatio-temporel de l'instabilité. Nous ne considérerons que les écoulements à bas nombre de Reynolds et appliquerons l'approximation de lubrification. La sélection des modes dominants se fera à partir des critères établis par la théorie des instabilités convectées et absolues.

### 6.1.1 Modèle en géométrie cylindrique centrée

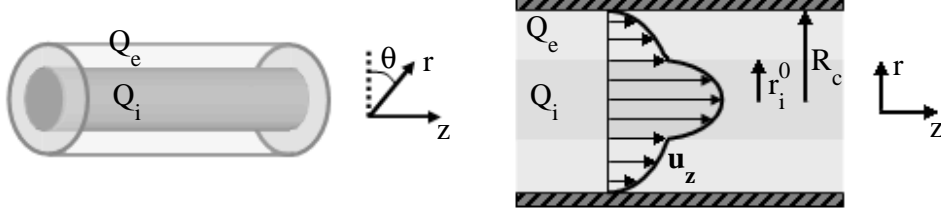


FIG. 6.1 – Schéma de l'écoulement considéré dans cette partie. Il s'agit d'un écoulement biphasique centré dans un capillaire cylindrique de rayon  $R_c$ . Un jet interne de rayon  $r_i^0$  est injecté avec un débit  $Q_i$  dans un fluide externe s'écoulant à un débit  $Q_e$ .

Nous considérons un écoulement parallèle de géométrie symétrique représenté sur la figure 6.1. Un fluide interne de viscosité  $\eta_i$  est injecté à un débit  $Q_i$  au centre d'un fluide externe s'écoulant avec un débit  $Q_e$  et dont la viscosité vaut  $\eta_e$ . Pour un écoulement stationnaire sur lequel aucune perturbation ne se développe, le diamètre du jet interne,  $r_i^0$ , est constant et l'écoulement est unidirectionnel. Les conditions aux limites ainsi que celles à l'interface liquide-liquide permettent de calculer le champ de vitesse à partir de l'équation de Stokes. Ce champ de vitesse est utilisé pour calculer les débits des deux fluides selon :

$$Q_e^o = \frac{r_i^{o4}}{4\eta_e} \left( 1 - \frac{R_c^2}{r_i^{o2}} - 2 \ln \left( \frac{r_i^o}{R_c} \right) \right) (\partial_z P_i^o - \partial_z P_e^o) - \frac{\pi(R_c^2 - r_i^{o2})^2}{8\eta_e} \partial_z P_e^o \quad (6.1)$$

$$Q_i^o = \frac{\pi r_i^{o4}}{2\eta_e} \ln \left( \frac{r_i^o}{R_c} \right) (\partial_z P_i^o - \partial_z P_e^o) - \frac{\pi r_i^{o4}}{8\eta_i} \partial_z P_i^o + \frac{\pi r_i^{o2} (r_i^{o2} - R_c^2)^2}{4\eta_e} \partial_z P_e^o \quad (6.2)$$

La loi de Laplace relie les pressions dans les deux fluides par :

$$P_i^o - P_e^o = \frac{2\Gamma}{r_i^o} \quad (6.3)$$

où  $\Gamma$  est la tension de surface. Notons que dans le cas non perturbé, les deux gradients de pression sont identiques. On retrouve bien alors les formules 1.20 et 1.21 établies dans le premier chapitre.

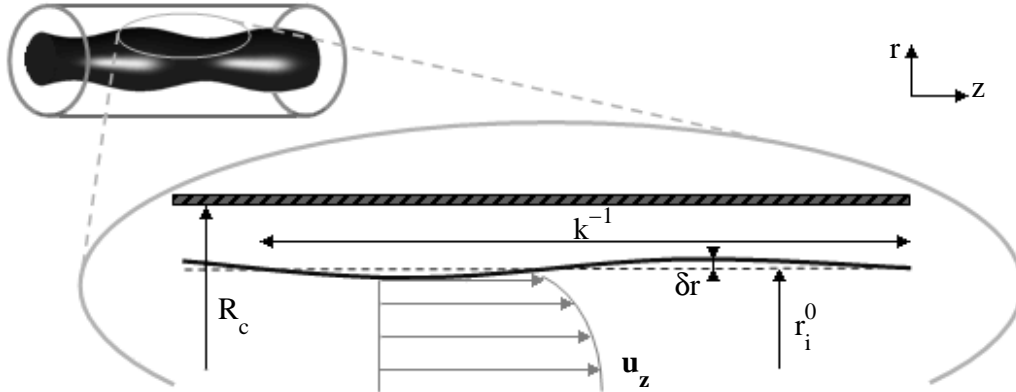


FIG. 6.2 – Perturbations introduites sur l'écoulement biphasique considéré. La faible amplitude des oscillations,  $\delta r$ , ainsi que leur longueur d'onde  $k^{-1}$  supérieure au rayon du capillaire  $R_c$  permettent de faire l'approximation de lubrification sur l'écoulement. Le champ de vitesse sera donc considéré comme unidirectionnel, la composante en  $r$  étant négligeable par rapport à celle en  $z$ .

Afin de conduire une analyse de stabilité linéaire nous étudions la réponse spatio-temporelle du système à des perturbations axisymétriques de faibles amplitudes qui sont schématisées sur la figure 6.2. Ces perturbations induisent des variations sur le débit ( $\delta Q_e$  et  $\delta Q_i$ ), sur les gradients de pression ( $\partial_z \delta P_e$  et  $\partial_z \delta P_i$ ) et sur le rayon interne ( $\delta r_i$ ). Outre leur faible amplitude, les perturbations introduites ont également des longueurs d'onde supérieures à la taille du capillaire  $R_c$ , si bien que l'approximation de lubrification peut être utilisée. Nous négligerons ainsi les composantes de la vitesse dans la direction radiale par rapport aux composantes axiales. Ceci revient à considérer l'écoulement unidirectionnel. Dans le cadre de cette approximation, les équations 6.1 et 6.2 sont toujours valables et les variations des débits s'écrivent :

$$\delta Q_e = \frac{\partial Q_e^o}{\partial(\partial_z P_e^o)} \partial_z \delta P_e + \frac{\partial Q_e^o}{\partial(\partial_z P_i^o)} \partial_z \delta P_i + \frac{\partial Q_e^o}{\partial r_i^o} \partial_z \delta r_i \quad (6.4)$$

$$\delta Q_i = \frac{\partial Q_i^o}{\partial(\partial_z P_e^o)} \partial_z \delta P_e + \frac{\partial Q_i^o}{\partial(\partial_z P_i^o)} \partial_z \delta P_i + \frac{\partial Q_i^o}{\partial r_i^o} \partial_z \delta r_i \quad (6.5)$$

Les dérivées partielles sont calculées à partir des équations 6.1 et 6.2. Du fait de la variation du rayon dans la direction axiale, il est important de souligner que les deux gradients de pression ne sont plus identiques. La dérivation de

la loi de Laplace selon  $z$  permet de les relier par :

$$\partial_z(\delta P_i - \delta P_e) = -\Gamma \left( \partial_z \left( \frac{\delta r_i}{R_c^2} + \partial_z^2 \delta r_i \right) \right) \quad (6.6)$$

Le terme  $\frac{\delta r_i}{R_c^2}$  est proportionnel à la courbure dans la section transverse du capillaire et  $\partial_z^2 \delta r_i$  est celui relatif à la courbure dans le sens de l'écoulement. Le système d'équation est clos en utilisant les relations de conservation de la masse du système incompressible :

$$\delta Q_e + \delta Q_i = 0 \quad (6.7)$$

$$\partial_t (\pi (r_i^o + \delta r_i)^2) = \partial_z \delta Q_e \quad (6.8)$$

Nous utilisons des perturbations proportionnelles à une somme d'exponentielle :  $\sum e^{(ikz + \omega t)}$ . La suite des calculs est faite avec des variables sans dimension obtenues par le jeu d'adimensionnement suivant :

$$\begin{aligned} x &= \frac{r_i^o}{R_c} & \widetilde{\delta Q}_i &= \frac{8\eta_e}{\pi R_c^4 \partial_z P_i^o} \delta Q_i \\ \lambda &= \frac{\eta_i}{\eta_e} & \widetilde{\delta Q}_e &= \frac{8\eta_e}{\pi R_c^4 \partial_z P_e^o} \delta Q_e \\ \tilde{k} &= r_i^o k & \partial_z \widetilde{\delta P}_i &= \frac{\partial_z \delta P_i}{\partial_z P_i^o} \\ \tilde{\omega} &= \frac{\omega 16\eta_e R_c}{\Gamma} & \partial_z \widetilde{\delta P}_e &= \frac{\partial_z \delta P_e}{\partial_z P_e^o} \end{aligned}$$

En appliquant ces adimensionnements, les équations 6.4 et 6.5 deviennent les équations 6.9 et 6.10.

$$\delta \widetilde{Q}_e = a(x) \partial_z \widetilde{\delta P}_e + b(x) \delta x + c(x) (\partial_z \widetilde{\delta P}_i - \partial_z \widetilde{\delta P}_e) \quad (6.9)$$

$$\delta \widetilde{Q}_i = d(x) \partial_z \widetilde{\delta P}_e + e(x) \delta x + f(x) (\partial_z \widetilde{\delta P}_i - \partial_z \widetilde{\delta P}_e) \quad (6.10)$$

où

$$\begin{aligned} a(x) &= -(1 - x^2)^2 & d(x) &= 2x^2(x^2 - 1) - \lambda^{-1}x^4 \\ b(x) &= 4x(1 - x^2) & e(x) &= 8x^3 - 4\lambda^{-1}x^3 - 4x \\ c(x) &= 2x^4 - 2x^2 - 4x^4 \ln(x) & f(x) &= 4x^4 \ln(x) - \lambda^{-1}x^4 \end{aligned}$$

L'équation de dispersion du système est alors obtenue à partir des équations 6.6, 6.7 et 6.8 :

$$\tilde{\omega} = -i \cdot K a \frac{E(x)}{x^2} \tilde{k} + \frac{F(x)}{x^5} (\tilde{k}^2 - \tilde{k}^4) \quad (6.11)$$



où les fonctions  $E(x)$  et  $F(x)$  sont définies par :

$$E(x) = \frac{d(x) \cdot b(x) - a(x) \cdot e(x)}{a(x) + d(x)}$$

$$F(x) = \frac{c(x) \cdot d(x) - f(x) \cdot a(x)}{a(x) + d(x)}$$

Dans l'équation 6.11, nous avons également introduit  $Ka$ , un nombre sans dimension définie de la manière suivante :

$$Ka = \frac{-\partial_z P^o R_c^2}{\Gamma}$$

Dans sa formulation,  $Ka$  fait apparaître un rapport entre les forces visqueuses  $\eta_e V_e R_c \sim -\partial_z P^o R_c^3$  et les forces capillaires  $\Gamma R_c$ .  $Ka$  est donc homogène à un nombre capillaire qu'il convient toutefois de différencier de la définition classique de  $Ca$ .  $Ka$  est en effet construit sur le rayon du capillaire et non pas sur le rayon du jet comme c'est le cas pour  $Ca$ . L'avantage de cette définition est qu'elle est sans aucune ambiguïté quant à la sélection de la vitesse au niveau de l'interface. Cette difficulté peut surgir dans la définition de  $Ca$ , et ce particulièrement dans des situations d'écoulement pour lesquelles la vitesse du liquide environnant n'est pas constante.

Nous considérons  $k$  et  $\omega$  complexes, avec des parties réelles notées  $k_r$ ,  $\omega_r$  et des parties imaginaires notées  $k_i$ ,  $\omega_i$ . Cette situation correspond à une perturbation dont l'enveloppe se déplace à la vitesse  $v_{env} = \frac{\omega_r}{k_i}$ .

Il convient maintenant d'identifier le mode dominant de l'instabilité. Pour cela nous utilisons des éléments de la théorie des instabilités absolues et convectées. Cette théorie initialement développée dans la physique des plasmas a été transférée à l'étude de la propagation d'instabilité au sein des fluides par S. J. Leib et M. E. Goldstein [112] puis par W. Van Saarloos à la fin des années 1980 [115, 116]. Dans ces derniers papiers, l'auteur considère que lors du développement des perturbations, le système sélectionne le vecteur d'onde  $k^*$  qui permet de conserver l'apparence du front naissant le plus longtemps possible. Afin de satisfaire cette exigence, les perturbations doivent remplir les conditions suivantes [115, 116, 133] :

$$v^* = \frac{\omega_r^*}{k_i^*} \quad \frac{\partial \omega_r^*}{\partial k_r} = 0 \quad v^* = \frac{\partial \omega_r^*}{\partial k_i} \quad (6.12)$$

La stabilité temporelle du système est donnée par le signe de  $\omega_r$ . Le système est stable si tous les  $\omega_r$  sont négatifs. Dans notre cas le système est instable. En effet, en prenant la partie réelle de  $\tilde{\omega}$  dans l'expression 6.11 on s'aperçoit que le signe de  $\omega_r$  ne dépend que de  $\tilde{k}^2 - \tilde{k}^4$  étant donné que  $F(x)$

est toujours positive. Il suffit alors de prendre une perturbation réelle avec une valeur de  $\tilde{k}_r$  comprise entre 0 et 1 pour s'apercevoir que le système est instable. Intéressons-nous maintenant à  $v^*$  qui décrit la stabilité spatiale du système. Selon le signe de  $v^*$ , plusieurs situations sont à distinguer. S'il existe des  $v^*$  négatives les perturbations remontent à contre sens de l'écoulement et l'on parle d'un écoulement absolument instable. Dans cette situation un jet ou un bout de jet ne peut être obtenu et des gouttes seront produites à la sortie de la buse d'injection du liquide interne. Dans le cas contraire, si toutes les solutions de  $v^*$  sont positives, l'instabilité est transportée dans le sens de l'écoulement. Le système est alors qualifié de convectivement instable et un jet peut exister sur une distance non négligeable largement supérieure à la taille des gouttes émises. La figure 6.3 donne une représentation schématique de ces deux situations.

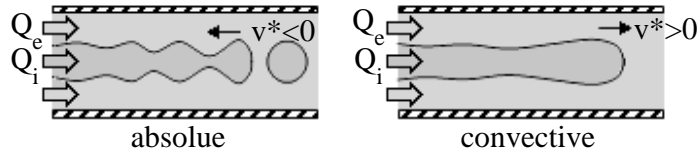


FIG. 6.3 – Représentation schématique d'une instabilité absolue ( $v^* < 0$ ) qui remonte à contre sens de l'écoulement et d'une instabilité convectée ( $v^* > 0$ ) par l'écoulement.

La résolution de l'équation de dispersion du système (équation 6.11) avec les règles de sélection du front établies dans les équations 6.12 permet de trouver quatre vecteurs d'onde :

$$\begin{aligned}\tilde{k}_1^* &= +\sqrt{\frac{9+3\sqrt{7}}{24}} + i\sqrt{\frac{-1+\sqrt{7}}{24}} \\ \tilde{k}_2^* &= -\sqrt{\frac{9+3\sqrt{7}}{24}} + i\sqrt{\frac{-1+\sqrt{7}}{24}} \\ \tilde{k}_3^* &= +\sqrt{\frac{9+3\sqrt{7}}{24}} - i\sqrt{\frac{-1+\sqrt{7}}{24}} \\ \tilde{k}_4^* &= -\sqrt{\frac{9+3\sqrt{7}}{24}} - i\sqrt{\frac{-1+\sqrt{7}}{24}}\end{aligned}$$

Dans les premiers instants de l'instabilité, le taux de croissance et la vitesse de propagation adimensionnée,  $\tilde{v}^* = \frac{v^* r_o^i}{\omega_o}$ , sont alors donnés par :

$$\omega_r^* = Ka \frac{E(x)}{x^2} \tilde{k}_i^* + \frac{F(x)}{x^5} \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \quad (6.13)$$

$$\widetilde{v}^* = Ka \frac{E(x)}{x^2} + \frac{F(x)}{x^5 \widetilde{k}_i^*} \frac{5 + \sqrt{7}}{18} \quad (6.14)$$

Notons que, dans la géométrie considérée, les fonctions  $E(x)$  et  $F(x)$  sont toujours positives. Les parties imaginaires des vecteurs d'onde  $k_1^*$  et  $k_2^*$  étant elles aussi positives les vitesses  $v^*$  correspondant à ces modes sont toujours positives. Ces modes se propagent et s'amplifient dans le sens de l'écoulement. La transition entre un régime convectif et absolu est donc obtenue par l'étude de  $k_3^*$  and  $k_4^*$ . Ces deux vecteurs correspondent à des perturbations ne différant que d'un facteur de phase. Pour des  $Ka$  suffisamment faibles, les  $v^*$  correspondant sont négatives, alors que dans la limite opposée, pour des larges gradients de pression et donc des  $Ka$  importants, les  $v^*$  deviennent positives.

A la transition entre ces deux régimes,  $v^*(k_{3,4}^*) = 0$ , il n'y a malheureusement pas de solution analytique disponible. Les limites peuvent néanmoins être évaluées pour des situations de fort et de faible confinement. Pour des faibles valeurs du paramètre de confinement  $x$ ,  $x = r_i^0/R_c$ , la transition suit la relation :

$$Ka = -\frac{4\lambda(\ln(x) + 1) - 1}{4\lambda\zeta} \quad (6.15)$$

$$\zeta = \frac{3\sqrt{6(-1 + \sqrt{7})}}{2(5 + \sqrt{7})}$$

Cette limite affiche clairement une dépendance avec la rapport de viscosité  $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e}$  et plus  $\lambda$  est faible et plus la transition s'obtient pour des valeurs élevées de  $Ka$ .

La limite pour une situation où le confinement devient important est donnée par :

$$Ka = \frac{\xi(x-1)^2}{2} \quad (6.16)$$

$$\xi = \sqrt{6} \frac{5 + \sqrt{7}}{9\sqrt{\sqrt{7} - 1}}$$

On note dans ce cas l'indépendance de la transition vis à vis de  $\lambda$ . Dans ce cas la stabilisation est plus liée à la géométrie de l'écoulement qu'aux propriétés du système de fluide utilisé.

Les transitions sur le reste du domaine des  $x$  peuvent être évaluées numériquement en déterminant la valeur de  $x$ , si elle existe, qui annule  $v^*$  pour un  $\lambda$  et un gradient de pression donné. Dans la pratique, on choisit un système de fluide, on fixe une valeur du gradient de pression et on calcule la valeur de  $v^*$  pour différents  $x$ . On explore ainsi la gamme des  $x$  pour un  $Ka$  fixe.

Lorsque  $v^*$  s'annule on obtient le couple  $(x, Ka)$  à la transition. Afin d'établir l'ensemble de la courbe, on répète cette opération pour différents gradients de pression.

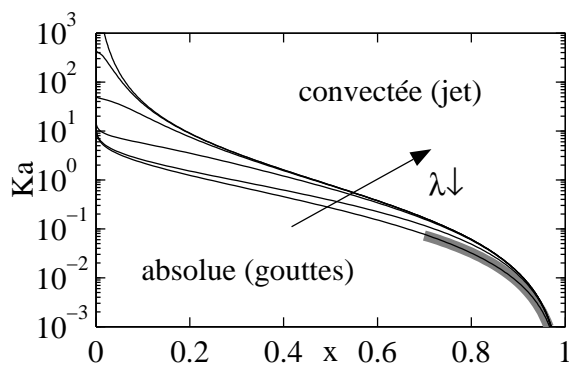


FIG. 6.4 – Diagramme de la nature de l'instabilité dans le plan  $(x, Ka)$ . Les lignes représentent les transitions entre le régime absolument instable et celui convectivement instable pour différents rapport de viscosité  $\lambda$ . En partant du bas vers le haut  $\lambda$  vaut 10, 1, 0,1, 0,01, 0,001 et 0,0001. Le jet est convectivement stable dans la partie supérieure du graphique. Les régions situées en dessous des lignes correspondent aux zones dans lesquelles des gouttes sont obtenues au niveau de la buse d'injection. La ligne grisée est la limite quand  $x=1$  tracée à partir de l'équation 6.16.

La figure 6.4 réunit les résultats obtenus pour différentes valeurs de  $\lambda$  dans le plan  $(x, Ka)$ . Ce réseau de courbes maîtresses peut être perçu comme un diagramme dynamique séparant les régimes de production de gouttes au niveau de la jonction et les régimes dans lesquels un jet peut être formé. Il est important de souligner que dans ce dernier cas, des gouttes peuvent être observées. Elles ne le sont qu'après un jet persistant entre la sortie de la buse et la zone de production.

Attardons-nous un peu sur la figure 6.4. Pour un rapport de viscosité fixé, lorsque l'on se trouve dans un régime de production de gouttes, une augmentation du nombre capillaire  $Ka$  ou du confinement  $x$  permettent toujours de franchir la transition vers le régime de jet. Lorsque  $Ka$  est augmenté, la vitesse de l'écoulement croît et la transition s'effectue lorsque la vitesse au niveau de l'interface est suffisante pour transporter les perturbations en aval de l'écoulement. Quand le confinement est augmenté pour une valeur fixe de  $Ka$  la proximité des parois se fait de plus en plus ressentir ralentissant ainsi le développement des instabilités. On retrouve d'ailleurs que, pour les

$x$  proches de un, la transition ne dépend plus de  $\lambda$  ce qui confirme sa nature géométrique. L'effet du rapport de viscosité se fait cependant ressentir à faible confinement. Une diminution de la valeur de  $\lambda = \eta_i/\eta_e$  se traduit par un accroissement de la zone de production de gouttes au profit de celle de jet.

Ces paramètres adimensionnés, et notamment  $Ka$ , ne sont pas communément utilisés dans l'étude des écoulements. Il est cependant aisé, pour un système donné, de les retranscrire en variables de contrôle classiquement utilisées en microfluidique à savoir les débits des deux fluides immiscibles. Les relations entre les jeux de paramètres sont données par :

$$Q_e = \frac{\pi\Gamma R_c^2}{8\eta_e}(1-x^2)^2 Ka \quad (6.17)$$

$$Q_i = Q_e \left( \frac{\eta_e}{\eta_i} \frac{x^4}{(1-x^2)^2} + 2 \frac{x^2}{1-x^2} \right) \quad (6.18)$$

La figure 6.5 montre un exemple de transposition depuis l'espace confinement capillaire vers celui des paramètres de contrôle. Prenons deux trajectoires dans ce dernier et suivons le déplacement induit dans le plan  $(x, Ka)$ . Partons d'abord d'un régime de gouttes ( $\bullet$ ) en fixant le débit externe puis augmentons petit à petit le débit du fluide interne jusqu'à franchir la ligne de transition entre le régime de gouttes et le régime de jet. En procédant ainsi on augmente progressivement la taille du jet interne qui se rapproche des murs. Ceci se voit bien dans le plan  $(x, Ka)$  où la trajectoire s'oriente vers les zones de fort confinement jusqu'à traverser la limite. On a donc une stabilisation par confinement. On peut également partir d'un jet stabilisé ( $\bullet$ ) puis augmenter le débit de la phase externe en maintenant constant celui du fluide interne. On passe alors d'un régime de jet à un régime de gouttes puis, en continuant à augmenter le débit de la phase externe, on retrouve un régime de jet. La transposition dans le diagramme  $(x, Ka)$  de cette trajectoire met bien en évidence que l'on passe d'abord par une étape de déconfinement du jet qui permet de traverser la transition dans le sens du jet vers les gouttes. En continuant d'augmenter le débit de la phase externe, on accélère la vitesse au niveau de l'interface jusqu'à franchir la ligne de transition une nouvelle fois. Dans ce cas ci le jet est stabilisé par la vitesse. Notons que le comportement théorique de la courbe est similaire à celui observé expérimentalement. On retrouve notamment l'effet de réentrance des courbes.

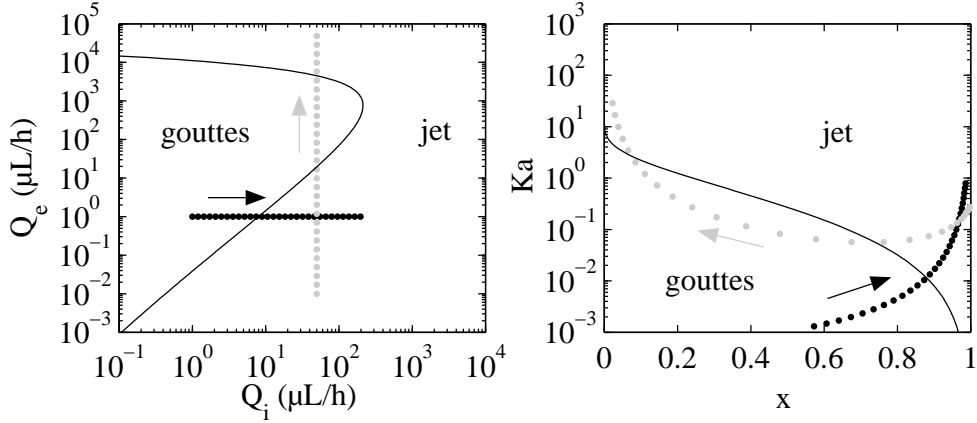


FIG. 6.5 – Exemple de diagramme dans le plan  $(Q_i, Q_e)$  obtenu à partir des valeurs  $(x, Ka)$  et des équations 6.17 et 6.18. Les données sont obtenues pour  $\eta_i=10$  Pa·s,  $\eta_e=1$  Pa·s,  $R_c=200$   $\mu\text{m}$  et  $\Gamma=30\text{mN/m}$ . Deux trajectoires dans le plan  $(Q_i, Q_e)$  sont reportées dans le plan  $(x, Ka)$ . En partant d'un régime de gouttes puis en augmentant le débit de la phase interne en fixant celui du fluide externe ( $\bullet$ ) on obtient un régime de jet. La même trajectoire sur le plan  $(x, Ka)$  montre que ce dernier est stabilisé par le confinement. En partant d'un jet confiné et en augmentant que le débit de la phase externe ( $\circ$ ), on passe par un régime de gouttes puis on retrouve un régime de jet. La transposition dans le diagramme  $(x, Ka)$  suggère que le premier jet est stabilisé par le confinement alors que le deuxième l'est par la vitesse.

L'utilisation de ces variables permet également de visualiser d'une manière un peu plus concrète les effets des différents paramètres physiques sur les diagrammes d'écoulement. Pour cela nous sommes partis d'un système de référence en choisissant comme constante  $\eta_e = 0,1$  Pa·s,  $\eta_i = 0,01$  Pa·s,  $\Gamma = 20$  mN/m et  $R_c = 50$   $\mu\text{m}$ , puis nous avons fait varier l'un des paramètres en conservant les autres constants. La figure 6.6 montre l'influence de ces différentes variations dans le plan  $(Q_i, Q_e)$ . Comme nous avons développé notre analyse dans le cadre d'écoulement où les effets inertiels sont négligeables, nous avons grisé les parties du diagramme dans lesquelles le nombre de Reynolds devient supérieur à un. Pour calculer le nombre de Reynolds de cet écoulement biphasique nous l'avons moyenné sur les deux fluides par la formule suivante :

$$Re = \frac{\rho(Q_e^2/\eta_e + Q_i^2/\eta_i)}{\pi R_c(Q_e + Q_i)} \quad (6.19)$$

où  $\rho=1000$   $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  est la masse volumique des deux fluides.

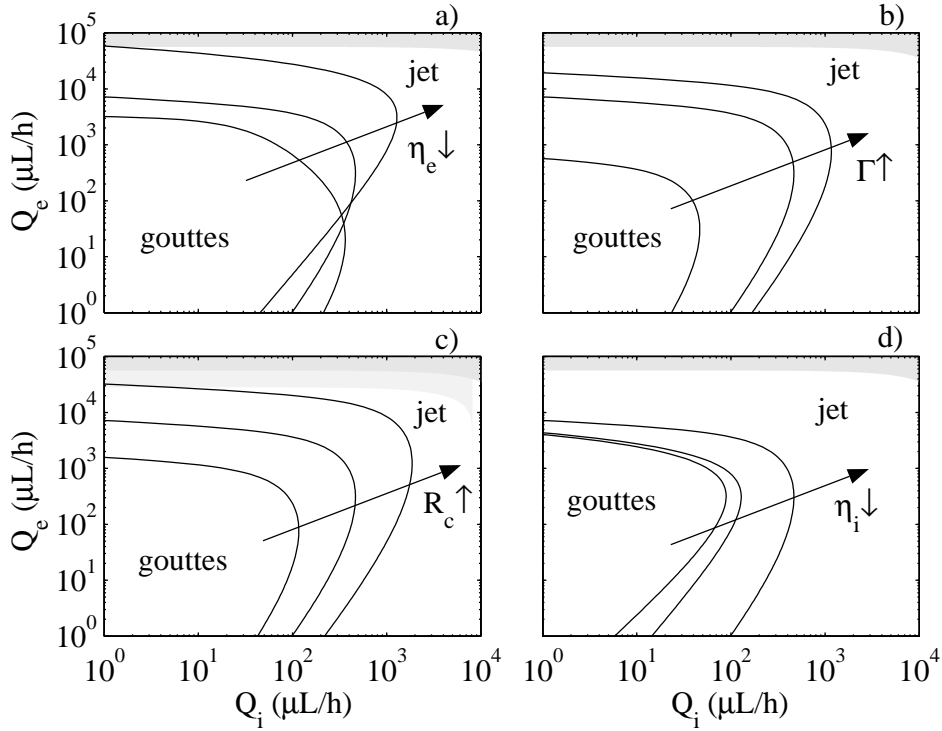


FIG. 6.6 – Diagramme de l’instabilité dans le plan  $(Q_i, Q_e)$ . Les zones grisées correspondent aux régions dans lesquelles le nombre de Reynolds est supérieur à un. Nous partons d’un système de référence défini par  $\Gamma = 20$  mN/m,  $R_c = 50\mu\text{m}$ ,  $\eta_e = 0,1$  Pa·s et  $\eta_i = 0,01$  Pa·s et nous faisons varier chacune des variables afin d’en évaluer l’influence sur le diagramme. Dans (a) les lignes correspondent à différents  $\eta_e$  égaux à 0,01, 0,1 et 1 Pa·s en partant du haut vers le bas de la figure. En (b) les lignes représentent divers  $\Gamma$  variant de 50, 20 à 2 mN/m du haut vers le bas de la figure. (c) regroupe les résultats théoriques pour des  $R_c$  valant 100, 50 and 25  $\mu\text{m}$  en partant du haut vers le bas de la figure. Enfin, dans (d) les lignes correspondent à des  $\eta_i$  égaux à 0,01, 0,1 et 1 Pa·s du haut vers le bas de la figure.

La figure 6.6-b) montre clairement que la formation de gouttes est favorisée lorsque la tension de surface augmente. Les débits à la transition évoluent linéairement avec la tension de surface. On constate également sur la figure 6.6-c) qu’une augmentation du rayon du capillaire favorise la zone de production de goutte. Dans ce cas là, les débits à la transition évoluent avec le carré du rayon du capillaire. L’effet des viscosités n’est pas aussi simple. Les effets de la viscosité interne sont introduits sur la figure 6.6-

d). Il apparaît clairement qu'une diminution de la viscosité interne influence grandement la transition dans la partie inférieure des graphiques, c'est-à-dire dans des situations où le jet est confiné, et d'une manière moins significative dans la partie supérieure. Une explication assez simple peut être donnée. Dans la partie inférieure des courbes, il faut confiner le jet en augmentant sa taille pour s'approcher de la transition. Cela nécessite d'augmenter le débit du fluide interne et ce d'autant plus que le liquide est fluide. Cette partie dépend donc fortement de la viscosité du fluide interne. Dans la partie supérieure de la courbe, la transition est assurée en atteignant une vitesse à l'interface suffisante pour convecter l'instabilité. La vitesse est alors principalement imposée par le débit externe étant donnée la faible taille du jet interne. Cette remarque est d'ailleurs assez générale et c'est pour cela que les transitions ont une forme "aplatie" dans la partie supérieure de toutes les courbes. L'influence de la viscosité externe n'est pas la même dans toutes les régions de diagramme. Nous voyons en effet sur la figure 6.6-a) qu'aucune tendance générale ne peut être dégagée, les courbes s'entrecroisant dans le plan  $(Q_i, Q_e)$ .

### 6.1.2 Comparaison aux résultats

Dans cette partie nous allons comparer les résultats expérimentaux avec les transitions prédites par notre analyse linéaire. Les valeurs des viscosités et des tensions de surface utilisées dans notre modèle sont mesurées par les techniques présentées dans la partie 3.2.2.

#### Dans le plan $(Q_i, Q_e)$

Dans la figure 6.7 nous confrontons notre modèle (trait plein) aux données expérimentales que nous avons obtenues en faisant varier la viscosité du fluide interne. Notre modèle donne une bonne prédiction de la transition entre le régime de gouttes ( $\circ$  et  $\bullet$ ) et celui de jet ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) sans aucun paramètre ajustable. On note que l'accord est meilleur dans le cas de la figure 6.7-a). Lorsque l'on augmente la viscosité du fluide interne notre modèle prédit correctement l'évolution de la transition dans la partie située en bas à droite du diagramme. Une différence est notée dans la partie supérieure du diagramme où les jettings ( $\diamond$ ) apparaissent clairement à des débits plus faibles que ceux que nous prédisons.



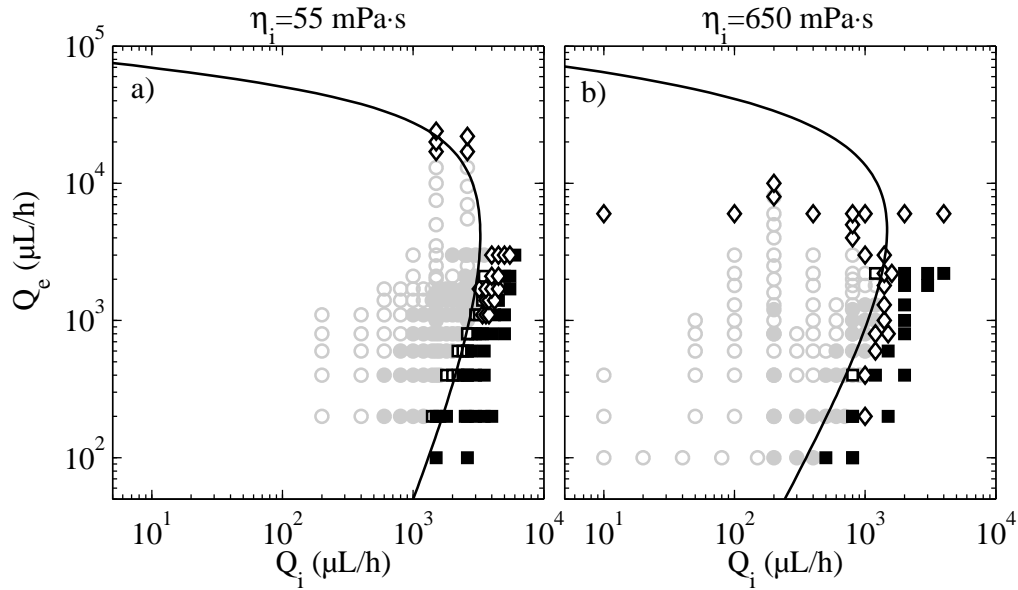


FIG. 6.7 – Comparaison avec les résultats relatifs à l’effet de la viscosité interne sur le diagramme d’écoulement. Les symboles grisés ( $\circ$  et  $\bullet$ ) correspondent à des régimes de gouttes tandis que les symboles noirs ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) sont utilisés pour des jets. Le trait noir est la transition théorique prévue sans paramètre ajustable. Le rayon du capillaire est de  $275\ \mu\text{m}$ , le fluide externe est de l’huile de silicone à  $235\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  et la phase interne est un mélange d’eau et de glycérol à  $55\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  (a) et à  $650\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  (b). La tension de surface est de  $24\ \text{mN/m}$ .

Lorsque nous abaissons la tension de surface entre les deux fluides la région de stabilité des jets est fortement augmentée. Les figures 6.8 et 6.9 montrent que nos prédictions sont en très bon accord avec les données expérimentales. Dans la figure 6.8 les deux fluides immiscibles utilisés sont de l’huile de silicone à  $235\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  et un mélange d’eau et de glycérol à  $55\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  dans lequel du SDS est ajouté afin de faire passer la tension de surface de  $24\ \text{mN/m}$  (diagramme 6.8-a)) à  $16\ \text{mN/m}$  (diagramme 6.8-b)). Le trait plein correspond à la prédiction de notre modèle pour les deux cas. Encore une fois aucun paramètre ajustable n’est utilisé. Nous prédisons clairement de manière quantitative l’évolution de la transition. Nous notons cependant que la variation de tension de surface n’est pas très importante. Afin d’obtenir une grande variation de la tension de surface, nous avons également utilisé un autre couple de fluides immiscibles. Il s’agit d’eau avec du SDS et d’hexadécane sans et avec du Span 80. La tension de surface chute alors grandement

et les transitions sont déplacées de deux décades. Lorsque nous comparons ces données expérimentales avec nos prédictions nous obtenons encore un très bon accord. Ces résultats sont présentés sur la figure 6.9. Notons que les fluides utilisés ont des viscosités très différentes des fluides que nous avons étudiés précédemment. Ceci semble confirmer la généralité de notre approche.

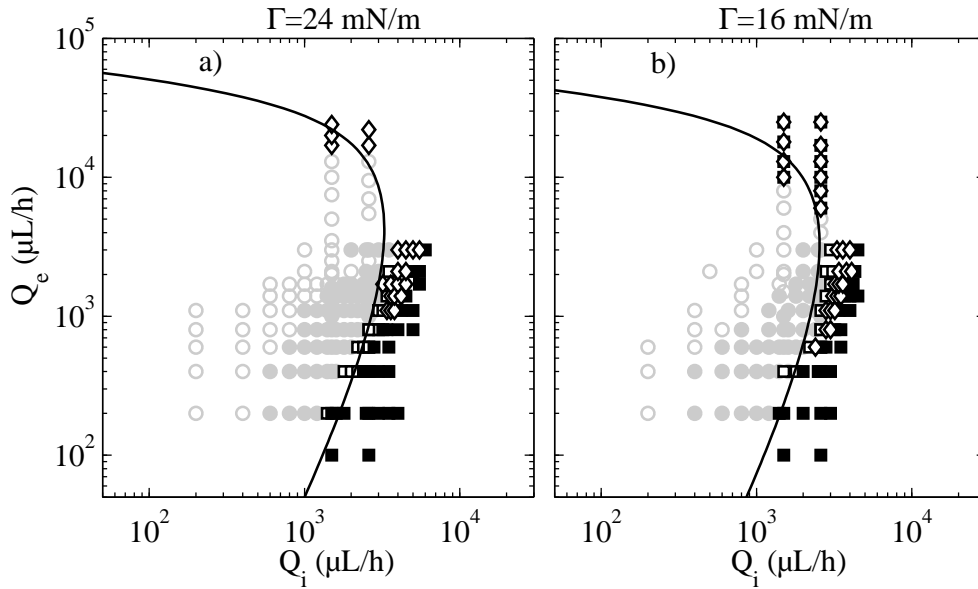


FIG. 6.8 – Comparaison de notre modèle avec les résultats relatifs à l’effet de la tension de surface sur le diagramme d’écoulement. Les symboles grisés ( $\circ$  et  $\bullet$ ) correspondent à des régimes de gouttes tandis que les symboles noirs ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) sont utilisés pour des jets. Le trait noir est la transition théorique prévue sans paramètre ajustable. Le rayon du capillaire est de  $275 \mu\text{m}$ , le fluide externe est de l’huile de silicone à  $235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et la phase interne est un mélange d’eau et de glycérol à  $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  sans (a) et avec (b) du SDS.

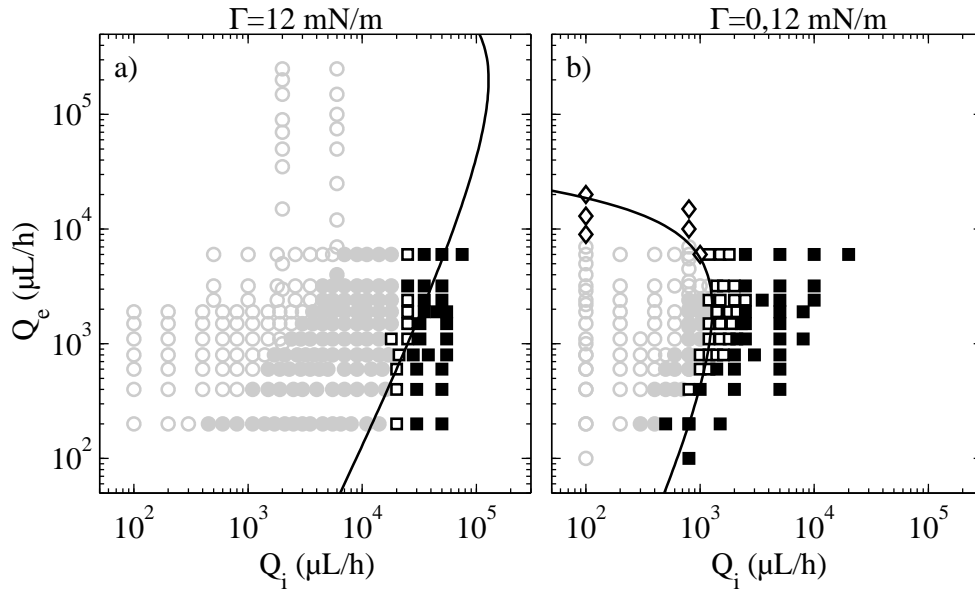


FIG. 6.9 – Comparaison de notre modèle avec les résultats relatifs à l’effet de la tension de surface sur le diagramme d’écoulement. Les symboles grisés ( $\circ$  et  $\bullet$ ) correspondent à des régimes de gouttes tandis que les symboles noirs ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\blacklozenge$ ) sont utilisés pour des jets. Le trait noir est la transition théorique prévue sans paramètre ajustable. Le rayon du capillaire est de  $275\ \mu\text{m}$ , la phase interne est de l’eau avec à  $1\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  et le fluide externe est de l’hexadécane à  $3\ \text{mPa}\cdot\text{s}$  sans (a) et avec (b) du SPAN 80.

Enfin, nous avons vu dans la partie expérimentale qu’une augmentation du rayon entraîne un accroissement de la région de gouttes. Nous constatons sur la figure 6.10 que, là encore, notre modèle prédit de manière quantitative l’évolution de la transition entre les régimes.

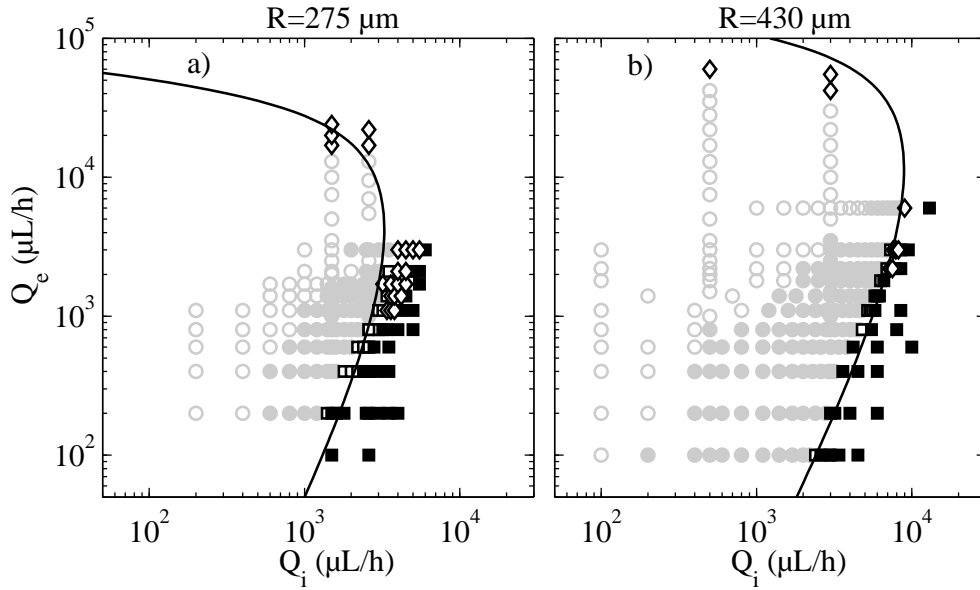


FIG. 6.10 – Comparaison de notre modèle avec les résultats relatifs à l’effet de la taille du capillaire sur le diagramme d’écoulement. Les symboles grisés ( $\circ$  et  $\bullet$ ) correspondent à des régimes de gouttes tandis que les symboles noirs ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) sont utilisés pour des jets. Le trait noir est la transition théorique prévue sans paramètre ajustable. Le fluide externe est de l’huile de silicone à 235 mPa·s, la phase interne est un mélange d’eau et de glycérol à 55 mPa·s et la tension de surface est de 24 mN/m. Le rayon du capillaire est de 275  $\mu\text{m}$  (a) et de 430  $\mu\text{m}$  (b).

### Dans le plan $(x, Ka)$

Nous avons vu dans la partie théorique qu’il était possible de rationaliser la stabilité du système avec seulement trois variables que sont le confinement  $x$ , le nombre capillaire  $Ka$  et le rapport de viscosité  $\lambda$ . Afin de vérifier la validité d’une telle approche nous avons rassemblé toutes nos données obtenues pour un même  $\lambda$  dans des diagrammes  $(x, Ka)$ . La figure 6.11 regroupe les données obtenues à  $\lambda=0,23$  pour deux rayons de capillaire et deux tensions de surface. Le trait correspond à la transition prédite entre les régimes de jet ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) et les régimes de gouttes ( $\circ$  et  $\bullet$ ). Les résultats sont en bon accord. Nous pouvons également noter que les symboles ont tendance à se répartir dans quatre quadrants du diagramme. En bas à gauche, pour des faibles confinement du jet et des faibles vitesses ce sont des gouttes ( $\circ$ ) qui sont obtenues. Lorsque l’on augmente le nombre capillaire  $Ka$  pour arriver

dans la partie située en haut à gauche du diagramme nous obtenons principalement le régime de jettings ( $\diamond$ ). Dans la région de confinement, c'est à dire pour  $x > 0,5$ , ce sont des plugs ( $\bullet$ ) qui sont obtenus à faible  $Ka$  et des jets larges ( $\blacksquare$ ) et oscillants ( $\square$ ) lorsque  $Ka$  est suffisamment augmenté pour traverser la transition.

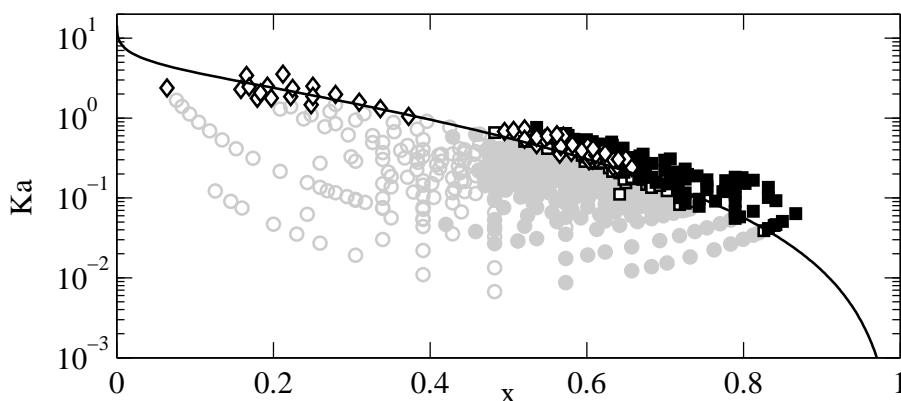


FIG. 6.11 – Données obtenues dans le plan  $(x, Ka)$  pour le même rapport de viscosité ( $\lambda=0,23$ ), avec deux rayons et deux tensions de surface. Le trait noir est la transition prédite. Les résultats sont en bon accord. Les données ont tendance à se rassembler en quatre régions. On retrouve en effet en bas à droite les plugs ( $\bullet$ ), en bas à gauche les gouttes ( $\circ$ ) en haut à gauche ( $\diamond$ ) les jettings et en haut à droite les jets larges ( $\square$  et  $\blacksquare$ ).

Le même type de conclusion peut être tiré de la figure 6.12. Cette figure a été obtenue pour un  $\lambda$  valant 0,33 pour deux tensions de surface. Là encore la transition prédite entre le régime de gouttes ( $\circ$  et  $\bullet$ ) et le régime de jets ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous constatons également que les symboles ont encore tendance à se répartir dans quatre régions du diagramme  $(x, Ka)$ . En bas à droite nous trouvons principalement des plugs ( $\bullet$ ), en haut à droite des jets et des jets oscillants ( $\blacksquare$  et  $\square$ ), en haut à gauche des jettings ( $\diamond$ ) et en bas à gauche des gouttes ( $\circ$ ).

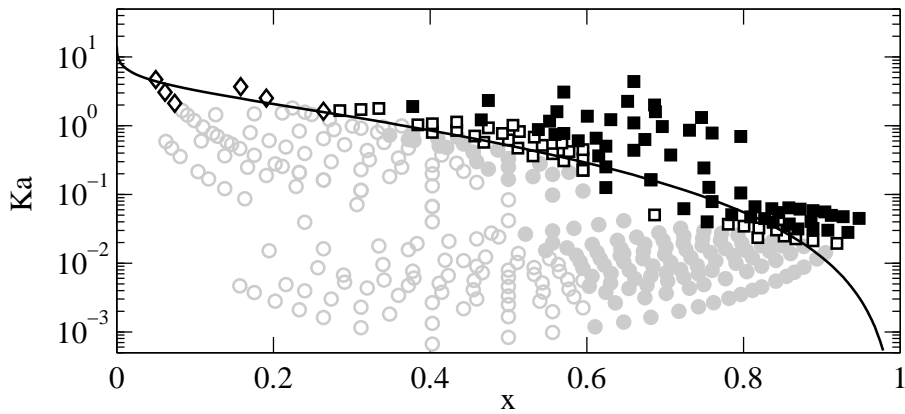


FIG. 6.12 – Données obtenues dans le plan  $(x, Ka)$  pour le même rapport de viscosité ( $\lambda=0,33$ ), avec deux tensions de surface. Le trait noir est la transition prédite. Les résultats sont en bon accord. Les données ont tendance à se rassembler en quatre régions. On retrouve en effet en bas à droite les plugs ( $\bullet$ ), en bas à gauche les gouttes ( $\circ$ ) en haut à gauche ( $\diamond$ ) les jettings et en haut à droite les jets larges ( $\square$  et  $\blacksquare$ ).

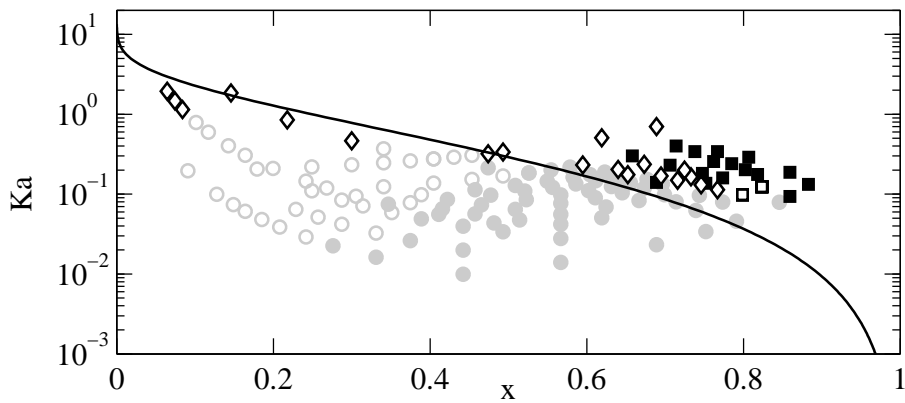


FIG. 6.13 – Données obtenues dans le plan  $(x, Ka)$  pour  $\lambda=4,28$ . Le trait noir est la transition prédite. Les résultats sont en assez bon accord. Les données ont tendance à se rassembler en quatre régions. On retrouve en effet en bas à droite les plugs ( $\bullet$ ), en bas à gauche les gouttes ( $\circ$ ) en haut à gauche ( $\diamond$ ) les jettings et en haut à droite les jets larges ( $\square$  et  $\blacksquare$ ).

Lorsque  $\lambda=4,28$  les résultats ne sont pas en aussi bon accord que précédemment. On voit clairement dans la partie droite de la figure 6.13 que des gouttes sont obtenues au dessus de la transition prédite alors que dans la partie gauche du diagramme des jettings sont observés au-dessous de la transition prédite. Des déviations identiques sont observées sur la figure 6.14. Les données de cette figure sont obtenues avec un  $\lambda=2,77$ . Les résultats restent néanmoins corrects et il suffit de s'éloigner un petit peu de la courbe de transition prédite pour s'assurer d'obtenir l'écoulement souhaité.

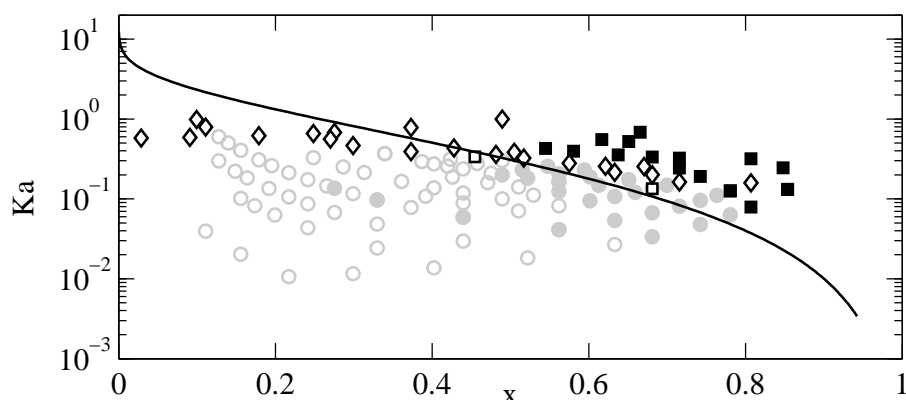


FIG. 6.14 – Données obtenues dans le plan  $(x, Ka)$  pour  $\lambda=2,77$ . Le trait noir est la transition prédite. L'accord est correct mais moins bon que précédemment. Les données ont tendance à se rassembler en quatre régions. On retrouve en effet en bas à droite les plugs ( $\bullet$ ), en bas à gauche les gouttes ( $\circ$ ) en haut à gauche ( $\diamond$ ) les jettings et en haut à droite les jets larges ( $\square$  et  $\blacksquare$ ).

### 6.1.3 Discussion sur les résultats en géométrie cylindrique

Le bon accord avec les résultats expérimentaux suggère que les premiers instants du développement spatial de l'instabilité sont essentiels. L'analyse linéaire semble donc bien adaptée pour appréhender ce genre de problème. Nous avons en effet constaté que notre modèle permet de fournir une bonne prédiction de la stabilité de l'écoulement sans aucun paramètre ajustable. L'analyse du système peut être réduite à trois nombres sans dimensions que sont le confinement, le nombre capillaire  $Ka$  et le rapport de viscosité. Lorsque les données expérimentales sont rassemblées en fonction de ces trois paramètres, nous avons vu qu'elles ont tendance à se répartir dans quatre

régions du diagramme. Ainsi ce type d'approche peut également fournir une petite idée du type d'écoulement qui sera obtenu pour un système et un dispositif donnés.

Dans la suite nous proposons d'évaluer ce type d'approche dans d'autres types de géométries.

### 6.1.4 Extension aux géométries non cylindriques

La plupart des géométries rencontrées en microfluidique sont à section rectangulaire. Nous avons tenté d'appliquer nos considérations à de telles géométries. Le passage d'une géométrie cylindrique centrée à une géométrie carrée dans laquelle l'écoulement est décentré introduit de nouvelles approximations. Dans cette partie théorique nous proposons d'augmenter petit à petit le niveau d'approximation afin d'arriver à celui que nous avons dans le cas de nos géométries en verre-PDMS.

Commençons par le cas d'un jet non mouillant sur les parois dans une géométrie rectangulaire similaire à celle représentée sur la figure 6.15.

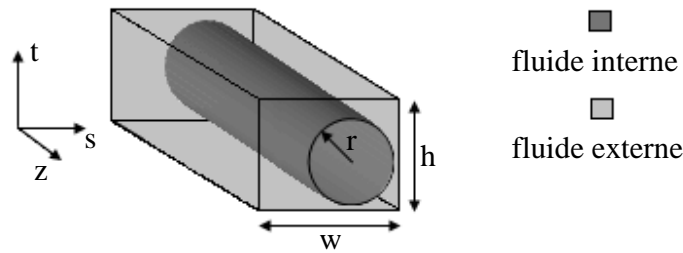


FIG. 6.15 – Schéma de l'écoulement considéré. Les notations introduites sur la figure sont celles utilisées dans le texte.

Il n'existe généralement pas de solution analytique du champ de vitesse de l'écoulement de deux fluides immiscibles pour la géométrie présentée sur la figure 6.15. Pour analyser la stabilité spatio-temporelle d'un tel jet à des perturbations axisymétriques il est donc nécessaire de recourir à des simulations numériques. Comme dans le cas cylindrique nous considérons seulement les perturbations symétriques par rapport à l'axe du jet,  $r(z) \sim e^{(ikz+\omega t)}$ , et indépendantes de l'angle polaire. La base utilisée pour construire les perturbations n'est certainement pas exacte de part la géométrie du canal et ce surtout lorsque le jet est décentré.

Les équations 6.6, 6.7, 6.8, 6.9 et 6.10 sont toujours valides mais nous n'avons pas de solutions analytiques pour les coefficients  $a(x)$ ,  $b(x)$ ,  $c(x)$ ,



$d(x)$ ,  $e(x)$  et  $f(x)$  dans la géométrie de la figure 6.15. Ce sont ces coefficients que nous calculons numériquement en faisant de petites variations du rayon et des gradients de pression dans les deux fluides autour de la géométrie étudiée. Nous utilisons ensuite ces coefficients pour calculer les fonctions  $E(x)$  et  $F(x)$  afin de pouvoir reconstruire des diagrammes  $(x, Ka)$  similaires à ceux que nous avons introduits dans l'étude en géométrie cylindrique. Nous allons tout d'abord rappeler les principales propriétés de l'écoulement parallèle avant de préciser la méthode numérique employée pour calculer l'écoulement puis les coefficients. Enfin, nous verrons les résultats théoriques obtenus dans différentes géométries.

A faible nombre de Reynolds et en l'absence de perturbations l'écoulement considéré sur la figure 6.15 est unidirectionnel. La conservation de la quantité de mouvement, la loi de Laplace et l'incompressibilité des fluides impliquent que les gradients de pression dans les deux fluides  $\partial_z P_e$ ,  $\partial_z P_i$  sont constants. La vitesse  $u(s, t)$  satisfait donc l'équation de Stokes dans chacun des domaines définis par les fluides (interne et externe  $\alpha = i, e$ ) :

$$\eta_\alpha \Delta u_\alpha = \partial_z P_\alpha \quad (6.20)$$

Ce système d'équations est clos en utilisant les conditions aux limites. On suppose que le fluide ne glisse pas aux parois,  $u_e = 0$ , et que la vitesse ainsi que le tenseur des contraintes tangentielles sont continus à l'interface liquide-liquide [60, 61] :

$$u_i = u_e \quad \text{et} \quad \eta_i \frac{\partial u_i}{\partial n} = \eta_e \frac{\partial u_e}{\partial n}, \quad (6.21)$$

La résolution de ces équations nous permet de calculer le champ de vitesse pour un rapport de viscosité, un gradient de pression et une position d'interface donnés. Les deux débits,  $Q_e$  et  $Q_i$ , sont simplement calculés par l'intégration du champ de vitesse.

Le code numérique que nous avons utilisé a été développé en collaboration avec Charles-Henri Bruneau et Thierry Colin du laboratoire de Mathématiques Appliquées de Bordeaux. La méthode numérique résoud l'équation suivante :

$$\nabla \cdot (\eta \nabla u) = \partial_z P \quad (6.22)$$

où  $\eta$ ,  $u$  et  $\partial_z P$  sont des fonctions prenant les valeurs  $\eta_i$ ,  $u_i$  et  $\partial_z P_i$  sur le domaine défini par le fluide interne et  $\eta_e$ ,  $u_e$  et  $\partial_z P_e$  sur le domaine du fluide externe. Cette équation est discrétisée sur un maillage cartésien régulier grâce à une méthode de volume fini assurant la continuité des flux à l'interface [134]. Les calculs sont effectués avec le logiciel scientifique Scilab développé par l'INRIA. Ils nous permettent d'obtenir les débits  $Q_\alpha(\partial_z P_i, \partial_z P_e, x)$ , en

fonction des deux gradients de pression et de  $x$  paramètre de confinement du jet défini par  $x = 2r/(\min(h, w))$  où  $r$  est le rayon du jet.

Rappelons que les coefficients  $a(x)$ ,  $b(x)$ ,  $c(x)$ ,  $d(x)$ ,  $e(x)$  et  $f(x)$  sont définis par les variations des débits de la façon suivante :

$$\delta\widetilde{Q}_e = a(x)\partial_z\delta\widetilde{P}_e + b(x)\delta x + c(x)(\partial_z\delta\widetilde{P}_i - \partial_z\delta\widetilde{P}_e) \quad (6.23)$$

$$\delta\widetilde{Q}_i = d(x)\partial_z\delta\widetilde{P}_e + e(x)\delta x + f(x)(\partial_z\delta\widetilde{P}_i - \partial_z\delta\widetilde{P}_e) \quad (6.24)$$

Il faut donc calculer les dérivées des débits par rapport aux différentes variables. Pour cela nous effectuons les variations schématisées sur la figure 6.16.

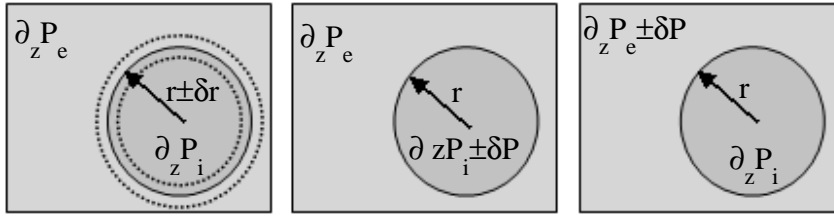


FIG. 6.16 – Représentation schématique des différentes variations effectuées autour d'une position d'équilibre ( $\partial_z P_e$ ,  $\partial_z P_i$  et  $r$ ) pour calculer les différents coefficients des équations 6.23 et 6.24.

Les valeurs des débits dans les différentes configurations de la figure 6.16 nous permettent de calculer les coefficients.  $c(x)$  est par exemple la dérivée partielle du débit externe,  $Q_e$ , par rapport au gradient de pression du fluide interne  $\partial_z P_i$ . Pour déterminer ce coefficient nous fixons le rayon du jet et calculons les deux débits pour un gradient de pression commun au fluide interne et au fluide externe,  $\partial_z P = 1$ . Nous augmentons (ou diminuons) légèrement le gradient de pression de la phase interne de  $\delta P$  (ou  $-\delta P$ ) en maintenant constant le gradient de pression dans le fluide externe et calculons les débits dans ces deux situations.  $c(x)$  est simplement obtenu par :

$$c(x) = \frac{Q_e(\partial_z P_i = 1 + \delta P) - Q_e(\partial_z P_i = 1 - \delta P)}{2\delta P} \quad (6.25)$$

Des procédures identiques ou équivalentes sont utilisées pour calculer les coefficients  $a(x)$ ,  $d(x)$  et  $f(x)$ .  $e(x)$  et  $b(x)$  sont les dérivées partielles par rapport à la taille relative du jet  $x$ . Nous calculons les débits pour des gradients de pression égaux dans les deux fluides et pour des tailles de jets qui varient légèrement autour de la position de  $x$ ,  $x+\delta x$  et  $x-\delta x$ . Les deux valeurs de

$b(x)$  et de  $e(x)$  sont alors simplement données par :

$$b(x) = \frac{Q_e(x + \delta x) - Q_e(x - \delta x)}{2\delta x} \quad e(x) = \frac{Q_i(x + \delta x) - Q_i(x - \delta x)}{2\delta x} \quad (6.26)$$

Nous allons maintenant appliquer cette procédure dans différentes géométries en nous éloignant progressivement de la géométrie cylindrique pour aller vers des géométries de plus en plus complexes.

### Cas d'un jet centré dans un capillaire carré

Nous commençons avec le cas d'un jet centré dans un capillaire carré de hauteur  $h$ . Le paramètre de confinement,  $x = 2r/h$ , évolue de 0 à 1 lorsque le jet est dans la position représentée par des pointillés sur la figure 6.18. Lorsque le jet est en contact avec les murs, c'est-à-dire pour  $x > 1$ , nous considérons qu'il est stabilisé par contact avec les parois. Nous qualifierons cet écoulement parallèle de jet 2D.

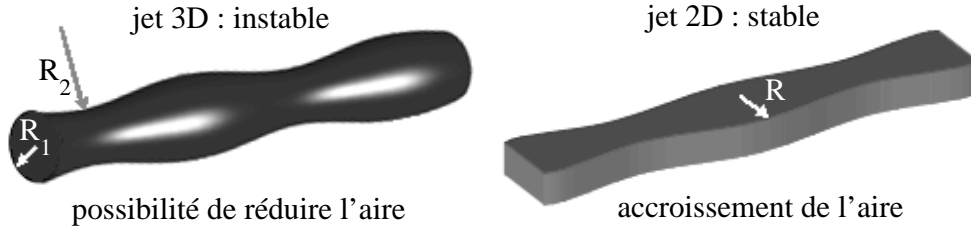


FIG. 6.17 – Schéma d'un jet tridimensionnel (3D) et bidimensionnel (2D). Le jet 2D est stable vis à vis de l'instabilité de Rayleigh-Plateau car aucune perturbation ne peut diminuer l'énergie interfaciale.

Ceci se comprend facilement sans calcul en revenant à l'équation 6.6 obtenu après différentiation de la loi de Laplace. Dans le cas d'un jet 2D un seul rayon de courbure intervient et l'équation 6.6 se réduit à :

$$\partial_z(\delta P_i - \delta P_e) = -\Gamma (\partial_z(\partial_z^2 \delta r_i)) \quad (6.27)$$

Ceci entraîne une modification de l'équation de dispersion :

$$\tilde{\omega} = -i \cdot K a \frac{E(x)}{x^2} \tilde{k} - \frac{F(x)}{x^5} \tilde{k}^4 \quad (6.28)$$

Comme la fonction  $F(x)$  est toujours positive  $\omega_r < 0$  pour toutes les perturbations réelles  $\tilde{k}_r$ . Le système est donc stable.

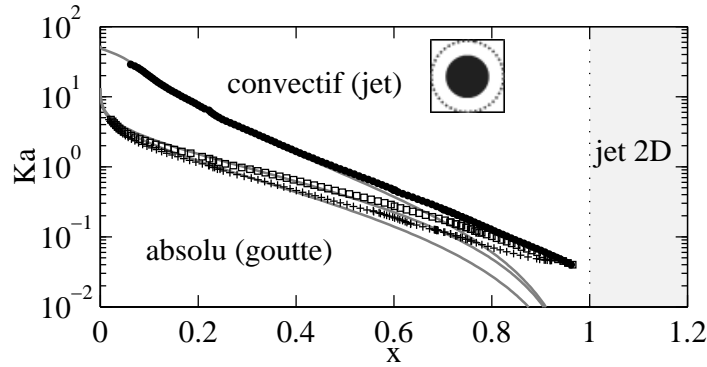


FIG. 6.18 – Diagramme de la nature de l’instabilité en géométrie carrée dans le diagramme  $(x, Ka)$ . Les symboles correspondent à plusieurs rapports de viscosité  $\lambda$ . Les  $(+)$  correspondent à  $\lambda = 100$ , les  $(\square)$  à  $\lambda = 1$  et les  $(\bullet)$  à  $\lambda = 0,01$ . Au-dessus des symboles le jet est convectivement instable alors qu’en dessous il est absolument instable. Les traits pleins représentent les transitions dans un capillaire cylindrique pour les mêmes rapports de viscosité.

Les résultats obtenus sont représentés par des symboles dans le plan  $(x, Ka)$  de la figure 6.18. Le nombre capillaire  $Ka$  que nous avons introduit précédemment est défini par  $Ka = \frac{-\partial_z P^o (h/2)^2}{\Gamma}$ . Précisons encore une fois qu’il ne s’agit pas du nombre capillaire classique  $Ca$  mais d’un nombre sans dimension construit sur la taille du canal. Par la taille finie du maillage cartésien utilisé il est impossible de calculer avec une précision correcte, et dans des temps raisonnables, les valeurs de confinement proches de 0 et de 1. C’est pourquoi les données sont représentées pour une plage de  $x$  s’étendant de 0,04 à 0,98. Les symboles correspondent à différents rapports de viscosité. Les  $(+)$  représentent les valeurs obtenues à  $\lambda = 100$ , les  $(\square)$  celles à  $\lambda = 1$  et les  $(\bullet)$  sont celles obtenues à  $\lambda = 0,01$ . Les traits pleins grisés sont les courbes obtenues dans une géométrie cylindrique pour les mêmes valeurs de  $\lambda$ .

En comparant les transitions dans les deux géométries nous nous apercevons que les résultats et les tendances sont sensiblement identiques à bas confinement. Ceci semble assez naturel car c’est dans cette configuration que le jet ressent le moins les effets liés aux parois et donc à la géométrie du canal. Lorsque nous augmentons le confinement pour aller vers  $x = 1$  les transitions dans la géométrie carrée s’écartent de celles obtenues dans un capillaire cylindrique au profit de la zone d’instabilité absolue. Pour  $x = 1$  les courbes semblent tendre vers  $Ka = 5 \cdot 10^{-2}$  et ce indépendamment de  $\lambda$

(dans la limite des  $x$  accessibles par le calcul).

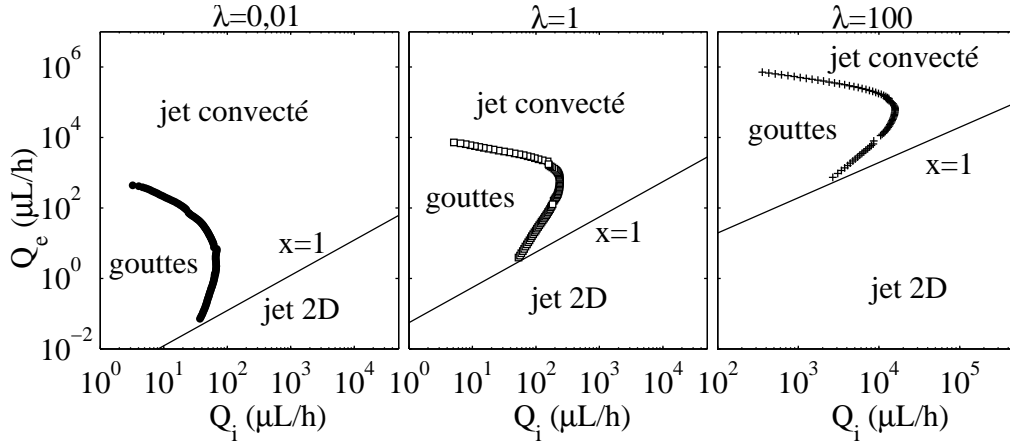


FIG. 6.19 – Débits à la transition entre le régime d’instabilité absolue (gouttes) et celui d’instabilité convectée (jet convecté) dans un canal carré de  $100 \mu\text{m}$  de coté. Les symboles correspondent aux transitions obtenues pour des rapports de viscosité  $\lambda$  valant 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). La viscosité du fluide interne est fixée à  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et la tension de surface vaut  $30 \text{ mN/m}$ . Les gouttes sont obtenues dans les parties convexes définies par les courbes. En dessous de la droite  $x=1$  le jet est en contact avec les murs du canal (jet 2D) ce qui a pour conséquence de le stabiliser.

La stabilisation par confinement semble bien moins importante que dans le cas cylindrique. En admettant que toutes nos hypothèses sont encore valides près des parois (nous pensons notamment à la forme axysymétrique des perturbations), il semble que la perte de confinement due à la présence d’angles soit à l’origine de cette déstabilisation. Il en effet plus facile de drainer le liquide externe dans ces angles de fuite que dans le cas d’un cylindre où le fluide externe s’écoule dans des films de faibles épaisseurs. Bien que nous nous approchons des limites de nos approximations nous pensons que les tendances que nous observons à travers notre modèle sont correctes.

La figure 6.19 représente les transitions tracées dans le plan des paramètres de contrôle que sont les débits des deux fluides,  $Q_e$  et  $Q_i$ . La taille du canal est de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , la tension de surface est de  $30 \text{ mN/m}$  et la viscosité du fluide interne est de  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Les débits à la transition sont tracés pour trois valeurs de  $\lambda$  : 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). Nous avons rajouté sur les courbes la limite lorsque  $x=1$ . En dessous de cette droite le jet est en contact avec les parois du canal (jet 2D). Dans la partie supérieure l’instabilité est

absolue dans la partie convexe de la courbe (gouttes) et elle devient convectée dans le reste du graphique (jet convecté). Le même type de comportement est observé pour les trois  $\lambda$ .

### Cas d'un jet centré dans un capillaire rectangulaire

Nous considérons maintenant le cas d'un écoulement dans un capillaire dont la section transverse est rectangulaire. Nous avons effectué nos calculs dans une géométrie dont le rapport d'aspect est de deux. Nous notons  $h$  la hauteur que nous prendrons deux fois plus petite que la largeur  $w$  du canal. Le fluide interne est un jet centré dans cette géométrie.

En conduisant notre analyse, nous aboutissons aux résultats présentés sur la figure 6.20. Le confinement est défini par  $x = 2r/h$  et  $Ka$  est un nombre capillaire construit sur la hauteur du capillaire selon  $Ka = \frac{-\partial_z P^o (h/2)^2}{\Gamma}$ . Pour les mêmes raisons qu'auparavant, notre gamme de confinement accessible s'étend entre 0,04 et 0,98. Les tendances observées sont assez similaires à celles obtenues dans un capillaire carré.

A petit  $x$  nous remarquons que les transitions dans la géométrie rectangulaire sont obtenues pour des valeurs de  $Ka$  plus faibles que dans un capillaire cylindrique. C'était déjà le cas avec le carré centré même si l'échelle utilisée rendait l'observation moins évidente. Ceci est dû au fait que dans cette partie du diagramme, la transition entre le régime d'instabilité convectée et absolue est principalement due à la vitesse du jet. En regardant la vitesse au centre d'un fluide ( $\lambda = 1$ ) dans les différentes géométries pour un même gradient de pression et une même dimension caractéristique (la hauteur  $h$  dans nos notations), nous nous apercevons que les vitesses se rangent dans un sens croissant selon la géométrie circulaire, carrée et rectangulaire. Ainsi, pour atteindre la même vitesse il faut des gradients de pression, et donc des  $Ka$ , plus élevés dans des géométries cylindriques que dans des rectangulaires. Ceci permet d'expliquer les observations à bas confinement et rejoint les comportements mis en évidence par A. M. Gañán-Calvo et al. [135].

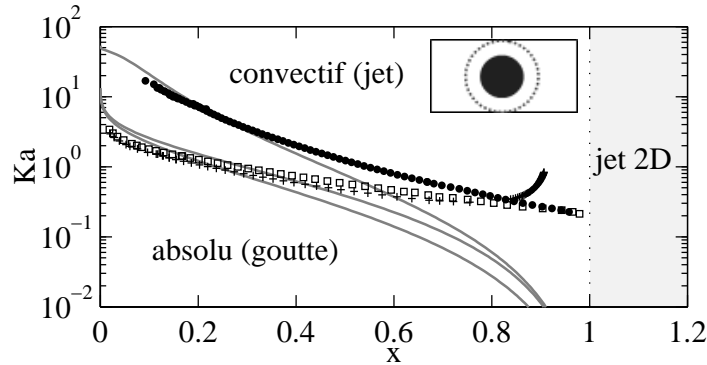


FIG. 6.20 – Diagramme de la nature de l'instabilité dans le plan  $(x, Ka)$ . La géométrie rectangulaire considérée est représentée en insert dans le graphique. Les symboles correspondent à plusieurs rapports de viscosité  $\lambda$ . Les (+) correspondent à  $\lambda = 100$ , les (□) à  $\lambda = 1$  et les (●) à  $\lambda = 0,01$ . Au-dessus des symboles le jet est convectivement instable alors qu'en dessous il est absolument instable. Les traits pleins représentent les transitions dans un capillaire cylindrique pour les mêmes rapports de viscosité. Notons une remontée à  $x=0,92$  lorsque  $\lambda = 100$ .

A haut confinement et lorsque  $\lambda \leq 1$  (□ et ●) les courbes tendent vers une valeur de  $Ka$  quatre fois supérieure à celle trouvée dans le cas du carré. On a donc tendance à obtenir plus de gouttes que dans le cas du carré centré. En reprenant nos arguments précédents, cette tendance est attendue du fait que le confinement des parois se fait encore moins ressentir dans cette géométrie. L'absence de confinement dans le sens de la largeur permet aux perturbations de se développer plus facilement. Une différence notable apparaît pour  $\lambda = 100$  (+). La courbe tend vers une asymptote infinie pour  $x=0,92$ . Il est donc impossible d'obtenir des jets stables pour des valeurs de  $x \in [0,92 \ 1]$ . Pour  $\lambda > 1$ , le temps de croissance de l'instabilité diminue du fait du confinement mais l'écoulement du fluide est fortement ralenti par la paroi. Ceci empêche la mise en place de l'instabilité convectée.

Notons que ce comportement n'a pas de conséquence sur les diagrammes  $(Q_e, Q_i)$ . Nous avons en effet retranscrit sur la figure 6.21 nos résultats dans le plan des paramètres de contrôle  $Q_e$  et  $Q_i$  pour les trois rapports de viscosité. La taille du canal est de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ , la tension de surface est de  $30 \text{ mN/m}$  et la viscosité du fluide interne est de  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Le fluide interne est centré dans la géométrie. Les débits à la transition sont tracés pour trois valeurs de  $\lambda$  :  $100$  (+),  $1$  (□) et  $0,1$  (●). Nous avons rajouté sur les courbes la limite lorsque  $x=1$ . En dessous de cette droite le jet est en contact avec les parois

du canal (jet 2D).

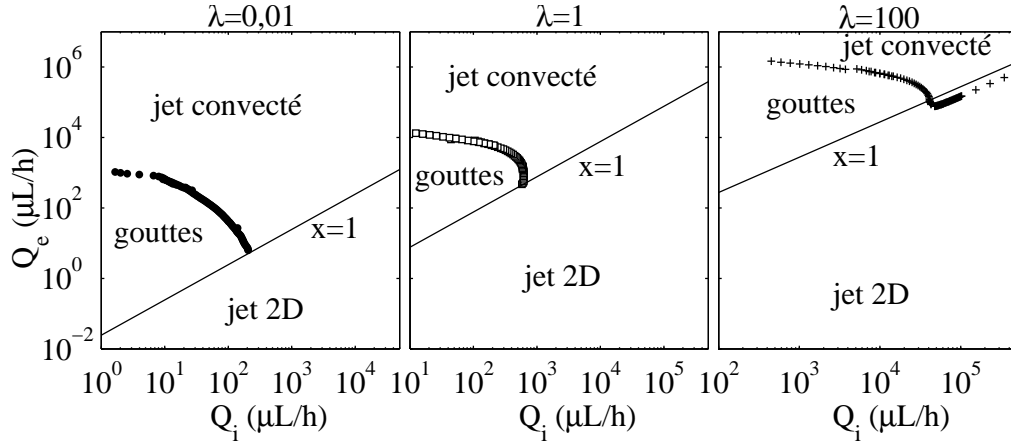


FIG. 6.21 – Débits à la transition entre le régime d’instabilité absolue (gouttes) et celui d’instabilité convectée (jet convecté) dans un canal rectangulaire de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ . Le fluide interne est centré au milieu de l’écoulement. Les symboles correspondent aux transitions obtenues pour des rapports de viscosité  $\lambda$  valant 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). La viscosité du fluide interne est fixée à  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et la tension de surface vaut  $30 \text{ mN/m}$ . Les gouttes sont obtenues dans les parties convexes définies par les courbes. En dessous de la droite  $x=1$  le jet est en contact avec les murs du canal (jet 2D) ce qui a pour conséquence de le stabiliser.

Au-dessous de la droite définie par  $x=1$  l’instabilité est absolue dans la partie convexe de la courbe (gouttes) et elle devient convectée dans le reste du graphique (jet convecté). Pour  $\lambda \leq 1$  les courbes ont un comportement similaires à celles obtenues dans un capillaire cylindrique et carré. On remarque toutefois que la réentrance change de nature. Les transitions passent d’un jet 2D à des gouttes puis à un deuxième régime de jet (très probablement du jetting). Lorsque  $\lambda=100$  (+) nous observons un comportement différent. Du fait de la divergence de  $Ka$  à  $x=0,92$  la courbe ne s’arrête pas en un point fini de l’espace. Le régime d’instabilité absolue est présent dans toutes la partie inférieure de la courbe. En considérant la stabilisation du jet lorsqu’il rentre en contact avec les murs les courbes se referment. Nous pouvons noter que la courbe  $x=1$  coupe celle de la transition prédite par notre analyse. La brusque remontée observée sur le diagramme 6.20 n’altère donc pas le comportement des diagrammes 6.21. Ceci est dû à l’évolution de  $\frac{Q_i}{Q_e}$  avec  $x$  sur laquelle nous allons nous attarder un peu.



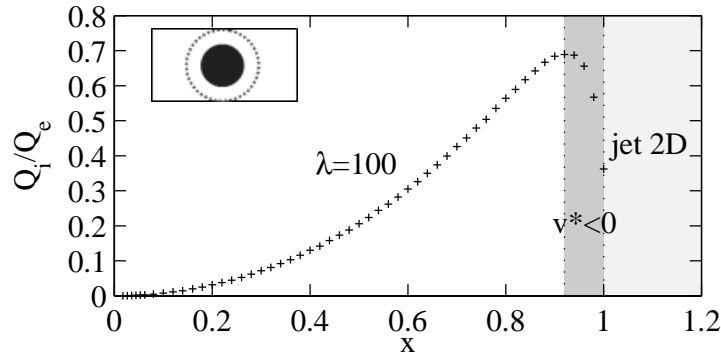


FIG. 6.22 – Evolution de  $\frac{Q_i}{Q_e}$  en fonction de  $x$  dans une géométrie rectangulaire centrée pour un rapport de viscosité  $\lambda=100$ . Le canal a un rapport d’aspect de deux entre sa largeur et sa hauteur. La courbe est croissante jusqu’à  $x=0,92$  et devient décroissante ensuite ( pour  $x>1$  elle croît à nouveau). La forme de la courbe montre que pour une large de gamme de rapport de débit il existe deux tailles de jet. L’un de ces jets se trouve dans la zone d’instabilité absolue ( $v^*<0$ ) alors que l’autre est convecté. Il n’existe donc pas de jet stable entre  $x=0,92$  et  $x=1$ . Cela suggère une discontinuité dans la taille du jet lorsqu’on augmente progressivement  $\frac{Q_i}{Q_e}$ .

Nous avons tracé sur la figure 6.22 l’évolution de  $\frac{Q_i}{Q_e}$  en fonction de  $x$  pour  $\lambda=100$ . On s’aperçoit que cette courbe croît jusqu’à  $x=0,92$  puis décroît jusqu’à  $x=1$ . Pour les  $\lambda \leq 1$  ce type de courbe est croissante sur toute la plage de  $x$ . L’allure de la courbe suggère qu’il existe deux positions de jet possibles pour une large gamme de rapport de débit. L’une se situe sur la partie descendante de la courbe et l’autre sur la partie montante. Regardons d’un peu plus près ces deux jets. La valeur du confinement au maximum de la courbe,  $x=0,92$ , ne nous est pas étrangère. C’est en effet à cette valeur de confinement que la courbe  $Ka$  en fonction de  $x$  diverge. Nous avons reporté sur le graphe 6.22 la zone dans laquelle il est impossible de former un jet car l’instabilité est absolue ( $v^*<0$ ). Il apparaît que pour un rapport de débit aboutissant à deux tailles de jet l’un est stable alors que l’autre ne l’est pas. Ceci suggère un comportement discontinu dans la taille des jets stables lorsqu’on augmente progressivement  $\frac{Q_i}{Q_e}$ . On passe alors de la valeur  $x=0,92$  à  $x>1$  pour obtenir un jet en contact avec les parois du canal. C’est d’ailleurs cette discontinuité de taille de jet qui permet d’obtenir des diagrammes d’écoulement très similaires avec ceux observés dans d’autres géométries.

## Cas d'un jet décentré dans un capillaire rectangulaire

Nous considérons maintenant le cas d'un jet décentré dans un canal rectangulaire. Le centre du jet est positionné à une demi-hauteur des murs horizontaux et d'un des deux murs verticaux. La géométrie de cet écoulement est présentée dans un insert de la figure 6.23.

Dans une telle configuration l'écoulement est encore moins symétrique qu'auparavant. Cette dyssymétrie est particulièrement marquée dans le champ de vitesse autour du jet. La paramètre de confinement  $x$  et le nombre capillaire  $Ka$  sont toujours définis de la même manière.

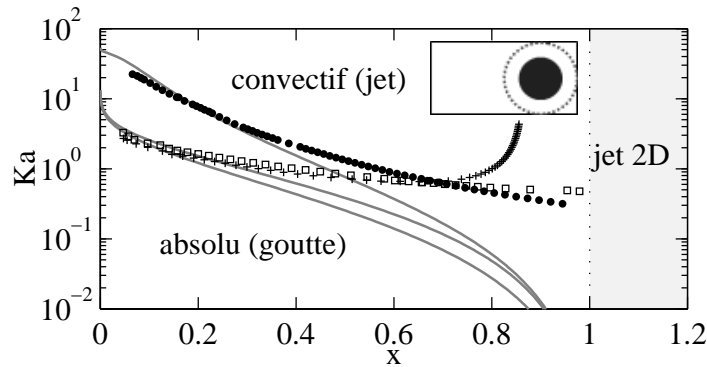


FIG. 6.23 – Diagramme de la nature de l'instabilité dans le plan  $(x, Ka)$ . La géométrie rectangulaire considérée est représentée en insert dans le graphique. Les symboles correspondent à plusieurs rapports de viscosité  $\lambda$ . Les (+) correspondent à  $\lambda = 100$ , les (□) à  $\lambda = 1$  et les (●) à  $\lambda = 0,01$ . Au-dessus des symboles le jet est convectivement instable alors qu'en dessous il est absolument instable. Les traits pleins représentent les transitions dans un capillaire cylindrique pour les mêmes rapports de viscosité. Notons une remontée pour  $\lambda = 100$  à  $x=0,86$ .

La figure 6.23 présente les résultats obtenus pour une gamme de confinement allant de 0,04 à 0,98 et pour différents rapports de viscosité. La tendance générale par rapport au cas cylindrique est encore la même que précédemment. A bas confinement les courbes sont proches du cas cylindrique car l'influence de la géométrie ne se fait pas ressentir. Comme dans le cas du rectangle centré les valeurs sont légèrement inférieures. Ceci est dû au fait que pour un même gradient de pression, la vitesse est plus importante au centre de notre jet dans la géométrie rectangulaire qu'au centre de la géométrie cylindrique. Dans la zone de haut confinement et pour des  $\lambda \leq 1$  (□ et ●) les courbes tendent vers une valeur de  $Ka$  supérieure à celle trouvée dans le cas

du rectangle centré. Cette géométrie semble donc la plus adaptée pour faire des gouttes. Ceci peut sembler un peu surprenant étant donné que dans cette configuration il y a trois murs à proximité du jet alors qu'il n'y en avait que deux dans le cas précédent. Il est toutefois difficile de comparer les géométries centrées et non centrées. Le profil de vitesse et le champ de cisaillement sont complètement différents dans les deux cas, si bien qu'il est difficile d'avancer des arguments simples pour expliquer les différences observées.

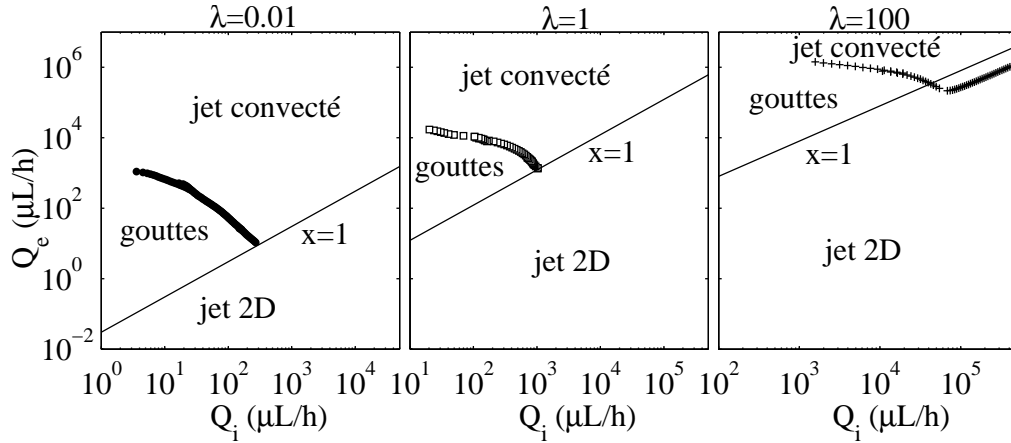


FIG. 6.24 – Débits à la transition entre le régime d’instabilité absolue (gouttes) et celui d’instabilité convectée (jet convecté) dans un canal rectangulaire de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ . Le fluide interne est décentré dans la géométrie de la façon indiquée sur l’insert. Les symboles correspondent aux transitions obtenues pour des rapports de viscosité  $\lambda$  valant 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). La viscosité du fluide interne est fixée à 0,1 Pa·s et la tension de surface vaut 30 mN/m. Les gouttes sont obtenues dans les parties convexes définies par les courbes. En dessous de la droite  $x=1$  le jet est en contact avec les murs du canal (jet 2D) ce qui a pour conséquence de le stabiliser.

Lorsque  $\lambda=100$  la valeur de  $Ka$  diverge vers l’infini pour un confinement égal à 0,86. Encore une fois, cette divergence n’affecte pas le comportement général des diagrammes d’écoulement. Nous les avons représentés sur la figure 6.24 pour différentes valeur de  $\lambda$  dans ce type de géométrie. Le comportement est très proche de celui observé dans la cas d’une géométrie rectangulaire dans laquelle le fluide interne est centré. Les courbes sont tracées pour un canal de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ , une tension de surface de 30 mN/m et une viscosité du fluide interne de 0,1 Pa·s. Les débits à la transition sont tracés pour trois valeurs de  $\lambda$  : 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). Les courbes à  $x=1$  permettent de fermer

la zone de gouttes. On distingue trois types de régions dans le diagramme. L'instabilité peut être convectée (jet convecté), absolue (gouttes) ou éliminée par contact avec les murs (jet 2D). Encore une fois la réentrance change de nature. Lorsqu'on augmente le débit de la phase externe on passe en effet d'un jet 2D à un régime de gouttes puis on retrouve un régime de jet convecté. On retrouve que pour  $\lambda=100$  que la droite  $x=1$  coupe les transitions prédites par notre modèle permettant ainsi de fermer la courbe sans être influencé par la divergence de  $Ka$  en fonction de  $x$ .

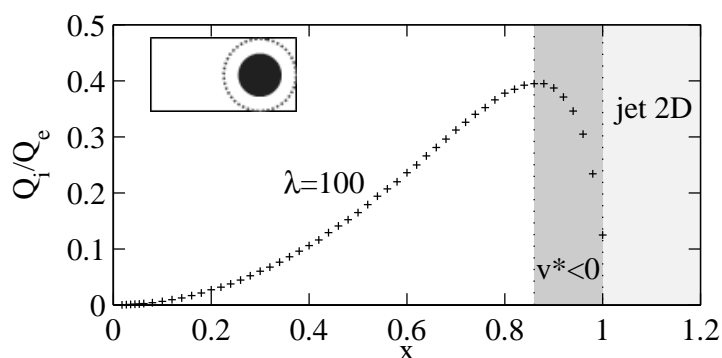


FIG. 6.25 – Evolution de  $\frac{Q_i}{Q_e}$  en fonction de  $x$  dans une géométrie rectangulaire décentrée pour un rapport de viscosité  $\lambda=100$ . Le canal a un rapport d'aspect de deux entre sa largeur et sa hauteur. La courbe est croissante jusqu'à  $x=0,86$  et devient décroissante ensuite (pour  $x>1$  elle croît à nouveau). La forme de la courbe montre que pour une large de gamme de rapport de débit il existe deux tailles de jet. Un de ces jets se trouvent dans la zone d'instabilité absolue ( $v^*<0$ ) alors que l'autre est convecté. Il n'existe donc pas de jet stable entre  $x=0,86$  et  $x=1$ . Cela suggère une discontinuité dans la taille du jet lorsqu'on augmente progressivement  $\frac{Q_i}{Q_e}$ .

Lorsque nous traçons la courbe de  $\frac{Q_i}{Q_e}$  en fonction de  $x$  nous retrouvons que le maximum est atteint pour la valeur de  $x=0,86$  asymptote de la courbe  $(x, Ka)$ . Cette courbe est présentée sur la figure 6.25. Là encore il existe deux tailles de jet possibles pour un même rapport de débit. En rapportant la zone d'instabilité convectée et celle d'instabilité absolue, on s'aperçoit que le jet situé sur la partie croissante de la courbe est stable alors que l'autre est instable. Ce comportement suggère donc une discontinuité dans la taille du jet lorsque nous faisons croître  $\frac{Q_i}{Q_e}$  pour un rapport de viscosité supérieur à un.

## Cas d'un jet décentré et mouillant dans un capillaire carré

Nous venons maintenant au cas d'un fluide interne mouillant sur une des parois. L'introduction du mouillage nous oblige à faire de nouvelles hypothèses. Nous considérerons que l'angle de contact avec la phase interne reste constant quelle que soit la position du jet. Nous supposerons également que les perturbations sont axisymétriques. Ceci peut sembler de plus en plus incorrect de par la grande dissymétrie du champ de vitesse autour du jet.

Nous allons néanmoins tenter d'appliquer notre analyse linéaire dans cette configuration. Les équations adimensionnées que nous avons établies dans les parties précédentes sont toujours valides. Nous calculons nos coefficients par une procédure numérique identique à celle utilisée précédemment. Nous avons modifié la façon dont le jet grossit. Dans nos précédentes géométries le centre du jet restait inchangé et seul son rayon variait. Dans cette partie le jet est localisé dans un des angles et nous bougeons son centre vers le centre du canal au fur et à mesure que son rayon grandit. Ce mouvement permet de garder un angle de contact constant sur la surface. Nous avons choisi un angle dont le cosinus vaut 0,5.

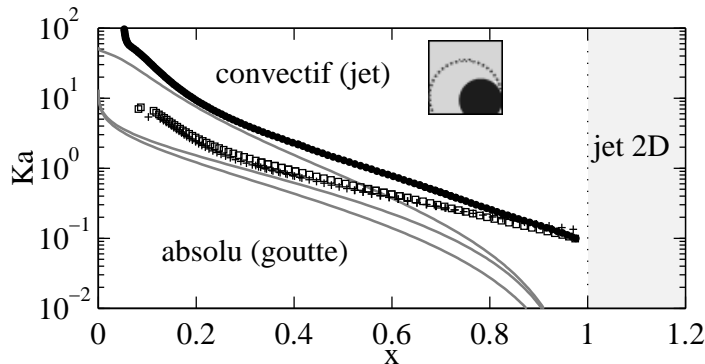


FIG. 6.26 – Diagramme de la nature de l'instabilité en géométrie carrée dans le diagramme  $(x, Ka)$ . Le fluide interne mouille une des surfaces avec un angle constant. Les symboles correspondent à plusieurs rapports de viscosité  $\lambda$ . Les (+) correspondent à  $\lambda = 100$ , les (□) à  $\lambda = 1$  et les (●) à  $\lambda = 0,01$ . Au dessus des symboles le jet est convectivement instable alors qu'en dessous il est absolument instable. Les traits pleins représentent les transitions dans un capillaire cylindrique pour les mêmes rapports de viscosité.

Les résultats obtenus dans le plan  $(x, Ka)$  sont présentés sur la figure 6.26.  $x$  est défini par  $h/2$ , la demi hauteur du canal, et  $Ka = \frac{-\partial_z P^o (h/2)^2}{\Gamma}$ .

On s'aperçoit immédiatement sur la figure 6.26 que les transitions pour des faibles valeurs de  $x$  s'éloignent de manière significative de celles obtenues en géométrie cylindrique. De plus, les valeurs sont supérieures alors qu'elles étaient inférieures dans les autres géométries. Encore une fois cet écart à bas confinement s'explique par des arguments de vitesse du jet. Dans le cas de la figure 6.26, le centre du jet est proche d'un coin du canal, zone dans laquelle la vitesse est faible par rapport au centre. Ainsi, pour convecter l'instabilité il est nécessaire d'appliquer des gradients de pression bien supérieurs à ceux de la géométrie cylindrique. Cela permet d'expliquer les valeurs de  $Ka$  relativement élevées pour  $x$  proche de 0. On retrouve dans la partie confinée des valeurs similaires mais légèrement supérieures à celles obtenues dans le cas d'une phase interne centrée (voir figure 6.18).

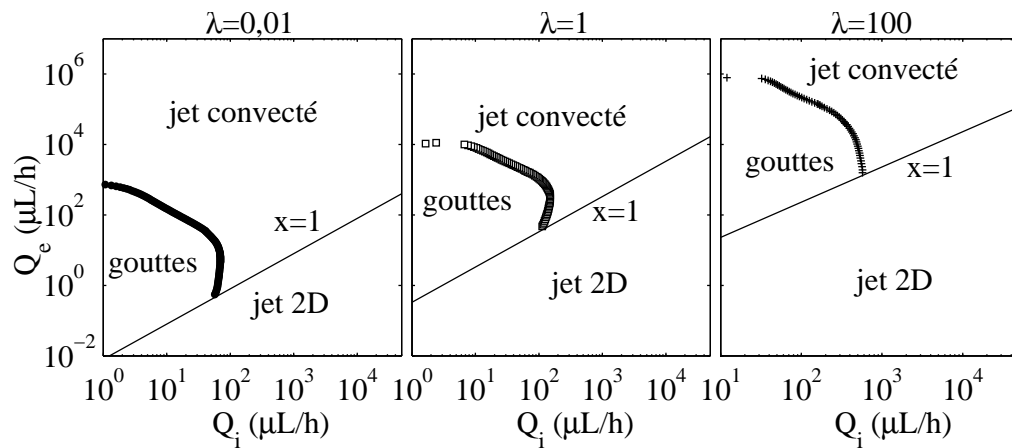


FIG. 6.27 – Débits à la transition entre le régime d'instabilité absolue (gouttes) et celui d'instabilité convectée (jet convecté) dans un canal carré de  $100 \mu\text{m}$  de côté. Les symboles correspondent aux transitions obtenues pour des rapports de viscosité  $\lambda$  valant 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). La viscosité du fluide interne est fixée à  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  et la tension de surface vaut  $30 \text{ mN/m}$ . Les gouttes sont obtenues dans les parties convexes définies par les courbes. En dessous de la droite  $x=1$  le jet est en contact avec les murs du canal (jet 2D) ce qui a pour conséquence de le stabiliser.

Nous avons également représenté les données dans le plan  $(Q_i, Q_e)$ . La taille du canal est de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , la tension de surface est de  $30 \text{ mN/m}$  et la viscosité du fluide interne est de  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Les débits à la transition sont tracés pour trois valeurs de  $\lambda$  : 100 (+), 1 ( $\square$ ) et 0,01 ( $\bullet$ ). Nous avons rajouté sur les courbes la limite lorsque  $x=1$ . En dessous de cette droite le

jet est en contact avec les parois du canal (jet 2D). Dans la partie supérieure l'instabilité est absolue dans la partie convexe de la courbe (gouttes) et elle devient convectée dans le reste du graphique (jet convecté). Le même type de comportement est observé pour les trois  $\lambda$ . Nous pouvons également noter que le phénomène de réentrance est encore observable sur ces courbes.

## 6.1.5 Comparaison aux résultats

### Jet centré dans un capillaire carré

Nous avons appliqué notre méthode de calcul numérique des coefficients dans une géométrie carrée au centre de laquelle le fluide interne est injecté. Les résultats sont présentés sur la figure 6.28.

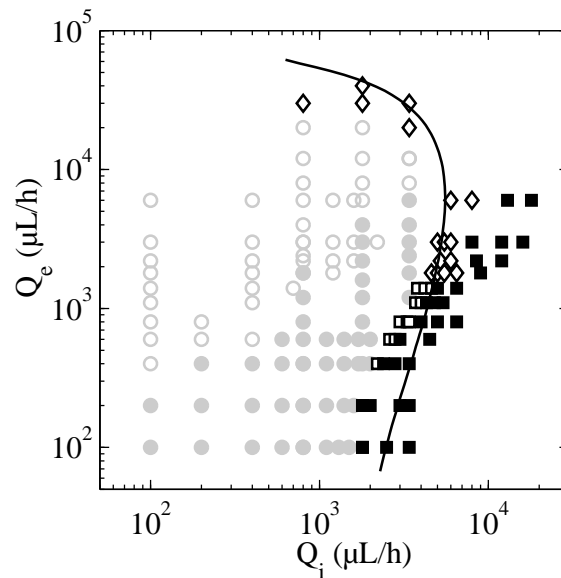


FIG. 6.28 – Comparaison entre notre modèle (trait plein) et les résultats expérimentaux dans un canal carré au sein duquel la phase interne est injectée au centre. Les symboles grisés ( $\circ$  et  $\bullet$ ) correspondent à des régimes de gouttes tandis que les symboles noirs ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ) sont utilisés pour des jets. Le trait noir est la transition théorique prédite. Le côté du capillaire mesure  $620 \mu\text{m}$ , le fluide externe est de l'huile de silicone à  $235 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et la phase interne est un mélange d'eau et de glycérol à  $55 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . La tension de surface est de  $24 \text{ mN/m}$ . Notre modèle prédit de manière correcte les transitions.

Le capillaire carré mesure  $620 \mu\text{m}$  de côté, les fluides utilisés sont de l'huile

de silicone à 235 mPa·s (fluide externe) et un mélange d'eau et de glycérol à 55 mPa·s (fluide interne). La tension de surface vaut 24 mN/m. Notre modèle donne une bonne prédiction de la transition entre le régime de gouttes ( $\circ$  et  $\bullet$ ) et celui de jet ( $\square$ ,  $\blacksquare$  et  $\diamond$ ). On observe cependant une déviation pour les faibles débits où le domaine de stabilité du jet semble plus important que nos prévisions. Des problèmes de mouillage pourraient être à l'origine de l'écart observé. Nous avons en effet constaté que les jets assez larges avaient tendance à mouiller la surface du capillaire. Ceci est illustré sur la figure 6.28 dans laquelle nous comparons un jet oscillant dans un canal carré et dans un canal circulaire. L'absence d'angle de fuite dans le capillaire cylindrique permet de maintenir un film de liquide entre la paroi du capillaire et le jet. Ce film disparaît dans le capillaire carré et nous pensons que le mouillage sur les parois stabilise les jets.

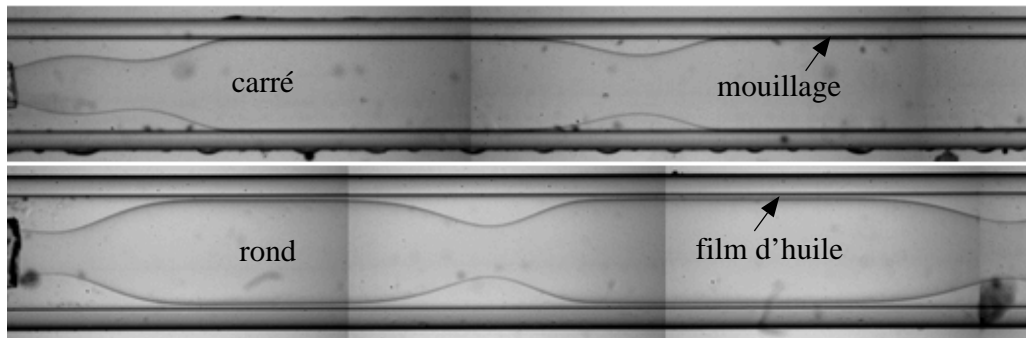


FIG. 6.29 – Illustration du problème de mouillage des jets larges dans les capillaires carrés.

### Jet mouillant dans un canal verre-PDMS

Les résultats obtenus dans un canal en verre-PDMS sont présentés dans les figures 6.30 et 6.31. L'angle de contact utilisé dans les simulations numériques a été calculé à partir des images de transmission, grâce à la détection des lignes de contact sur les surfaces du canal.

La figure 6.30 présente les résultats obtenus entre de l'huile de silicone à 50 mPa·s ( $\circ$ ) et 100 mPa·s ( $\bullet$ ) et de l'eau avec ou sans SDS. Les résultats sont en accord correct avec les valeurs expérimentales. L'accord est nettement moins bon à bas débit, c'est-à-dire pour des tailles de jet importantes. Notre modèle prédit néanmoins les variations des transitions avec un accord satisfaisant.



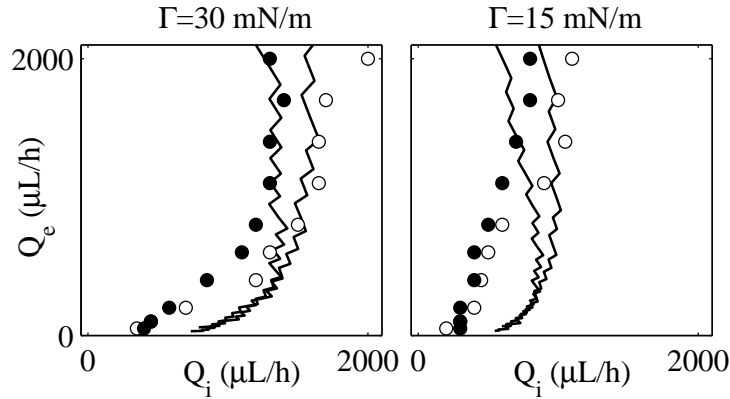


FIG. 6.30 – Comparaison entre les prédictions de notre modèle et les résultats expérimentaux dans un canal en verre PDMS. La taille du canal est de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , de l'huile de silicone à  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $\circ$ ) et  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $\bullet$ ) est utilisée en phase externe. Le fluide interne est de l'eau sans ( $\Gamma=30 \text{ mN/m}$ ) et avec ( $\Gamma=15 \text{ mN/m}$ ) du SDS. Les symboles correspondent aux débits expérimentaux à la transition et les lignes sont nos prévisions. Notre modèle fonctionne à haut débit mais l'accord est moins bon à bas débit.

Les résultats obtenus dans la figure 6.31 sont également en accord correct pour des hauts débits de fluide. Ils deviennent nettement moins bons lorsque le débit des fluides est diminué. Dans la figure de gauche un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à  $11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  est utilisé comme fluide interne alors que de l'hexadécane sans ( $\blacklozenge$ ) et avec ( $\blacklozenge$ ) du Span 80 est utilisé comme fluide externe. L'accord entre nos prédictions et les résultats expérimentaux est correct. Dans la figure de droite le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à  $7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Le fluide externe est de l'hexadécane ( $\blacklozenge$ ), de l'huile de silicone à  $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $\blacktriangledown$ ) et à  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $\bullet$ ). Encore une fois, malgré le nombre élevé d'approximations, notre modèle prédit correctement les variations des paramètres dans tous les cas.

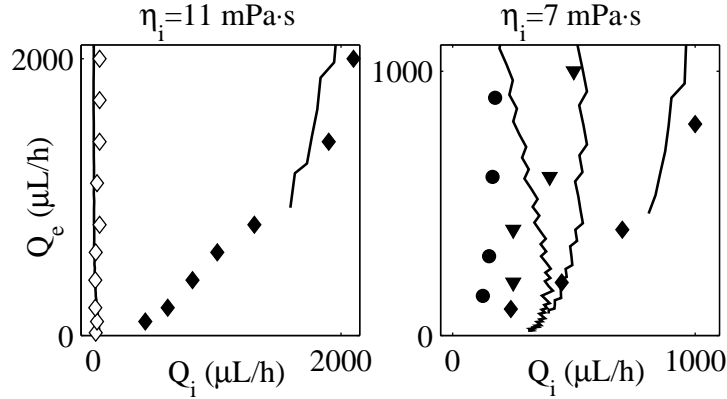


FIG. 6.31 – Comparaison entre les prédictions de notre modèle et les résultats expérimentaux dans un canal en verre-PDMS. La taille du canal est de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Les symboles correspondent aux transitions expérimentales et les traits sont nos prévisions. Dans la figure de gauche un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 11 mPa·s est utilisé comme fluide interne alors que de l'hexadécane sans ( $\blacklozenge$ ) et avec ( $\diamond$ ) du SPAN 80 est utilisé comme fluide externe. L'accord entre nos prédictions et les résultats expérimentaux est correct. Dans la figure de droite le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 7 mPa·s. Le fluide externe est de l'hexadécane ( $\blacklozenge$ ), de l'huile de silicone à 20 mPa·s ( $\blacktriangledown$ ) et à 100 mPa·s ( $\bullet$ ). Notre modèle fonctionne à haut débit mais l'accord est moins bon à bas débit.

### 6.1.6 Discussion sur les résultats en géométrie non cylindrique

Les résultats obtenus avec notre modèle sont en accord correct avec les valeurs expérimentales trouvées. Notre modèle capture les effets des différents facteurs de l'écoulement biphasique sans aucun paramètre ajustable. L'accord est cependant moins bon et ce particulièrement à bas débit, dans la zone de fort confinement et à faible débit. On peut légitimement penser que dans ces conditions d'écoulement nos approximations sont un peu limitées. Il est important également de rappeler que notre analyse linéaire n'est valide que dans les premiers instants du développement de l'instabilité et que nous nous intéressons qu'au développement spatial de cette dernière. Que se passe-t-il quand l'instabilité grossit dans le canal? Dans la suite nous proposons d'explorer les conditions de stabilité d'un écoulement une fois que l'instabilité se développe dans le canal. Après avoir analysé le mécanisme de formation de gouttes dans un canal en verre-PDMS, nous proposerons une

analyse non linéaire de la stabilité de l'écoulement basée sur des arguments de conservation du débit.

## 6.2 Analyse non linéaire de la stabilité d'un jet laminaire confiné

Dans cette partie nous proposons de nous intéresser à l'écoulement entre deux fluides immiscibles dans un canal rectangulaire une fois que l'instabilité s'est développée. Nos critères de sélection des écoulements instables reposeront sur de simples arguments de conservation du débit.

### 6.2.1 Mécanisme de formation des gouttes

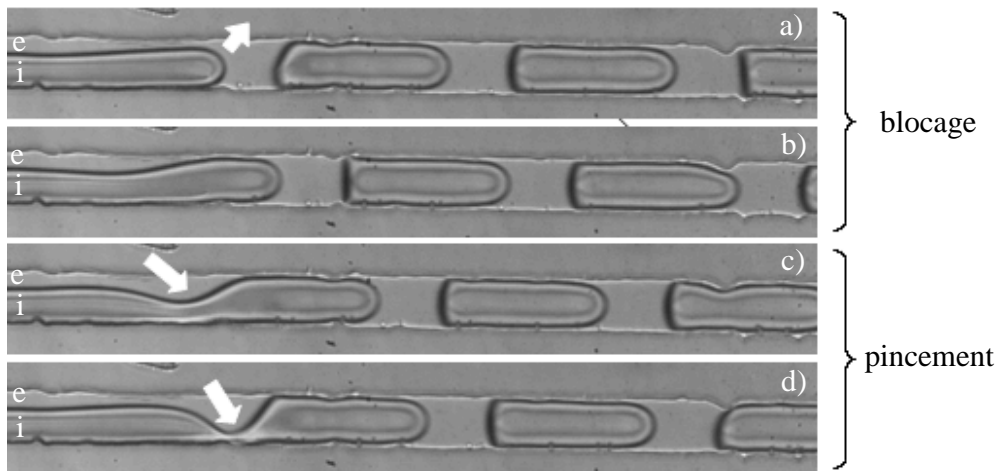


FIG. 6.32 – Mécanisme de formation de gouttes dans un microcanal. Les clichés ont été obtenus avec hexadécane s'écoulant  $900 \mu\text{L}/\text{h}$  et de l'eau contenant du SDS à  $1200 \mu\text{L}/\text{h}$  dans un canal de  $100 \times 100 \mu\text{m}$  channel. Dans a) et b) la pointe du jet s'étend dans le canal et se forme un bouchon. C'est la phase de blocage. L'huile est alors piégée derrière le bouchon d'eau, elle s'accumule et vient rompre le jet d'eau. C'est la phase de pincement représentée en c) et d). La période est de 3,1 ms.

Nous avons constaté expérimentalement dans la section 5.3 que la transition vers un écoulement parallèle stable dans un canal en verre-PDMS s'obtenait après un régime de production de gouttes dans le canal. Ce mécanisme

de formation de gouttes est intéressant à étudier car il intervient après le développement de l'instabilité dans le canal. Pour étudier ce mécanisme nous avons filmé la production de gouttes à l'aide d'une caméra rapide dans un canal en verre-PDMS. Les différentes étapes de ce mécanisme sont présentées sur la figure 6.32. Il peut être décomposé en deux étapes :

- une étape de blocage (figures 6.32-a) et 6.32-b)). Juste après la rupture le bout du jet se développe dans le canal jusqu'à toucher les murs. Le fluide interne forme alors un bouchon limitant le passage du fluide externe.
- une étape de pincement (figures 6.32-c) et 6.32-d)). Malgré le déplacement du bouchon du fluide externe est accumulé derrière ce dernier et vient pincer le jet provoquant ainsi l'émission d'une goutte.

Ce mécanisme est assez général et a été reporté dans d'autres géométries. La majorité de ces travaux a pour vocation d'étudier la taille des gouttes formées par ce mécanisme [129, 128, 130, 79]. Dans la partie suivante nous proposons de l'utiliser pour établir les conditions de stabilité d'un écoulement parallèle.

## 6.2.2 Modèle

Nous allons donc nous appuyer sur le mécanisme de formation de gouttes que nous venons de présenter pour proposer une analyse non linéaire de la stabilité du jet. Nous proposons d'étudier l'écoulement dans la zone de production de production de gouttes une fois que l'instabilité est développée, c'est-à-dire après la phase de blocage. Cette configuration est représentée sur la figure 6.33.

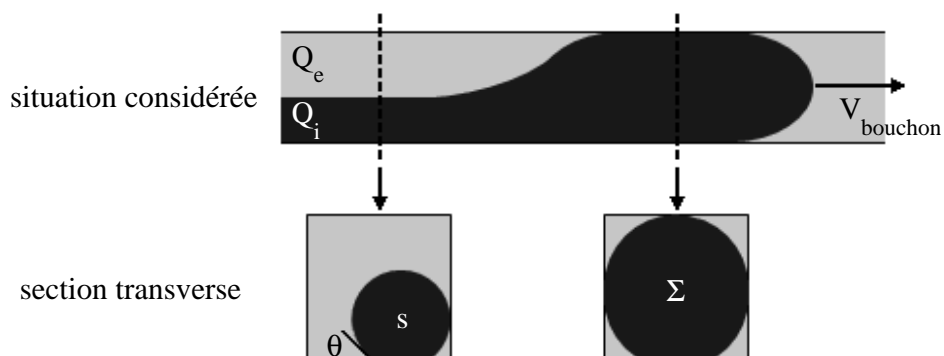


FIG. 6.33 – Schématisation de l'écoulement après la phase de blocage.

Nous nous plaçons alors dans le référentiel du bouchon et calculons les

volumes entrant,  $\Omega^+$ , et sortant,  $\Omega^-$ , de la zone de production de gouttes. Nous considérons que le jet sera pincé lorsque de l'huile est accumulée dans la zone de production. Ceci se traduit simplement par :

$$\Omega^+ > \Omega^- \quad (6.29)$$

Il suffit donc de déterminer ces deux volumes. En amont de la zone de blocage la forme de l'écoulement est imposée par les débits, les propriétés de mouillage et les viscosités des deux fluides. Le volume entrant  $\Omega^+$  dans la zone de production pendant une période  $T$  est donné par :

$$\Omega^+ = T \left( \frac{Q_e}{S_c - s} - V_{\text{bouchon}} \right) (S_c - s) \quad (6.30)$$

où  $Q_e$  est le débit du fluide externe,  $s$  est la section du fluide interne avant le bouchon et  $S_c$  est la section transverse du canal.  $V_{\text{bouchon}}$  est la vitesse du bouchon définie par :

$$V_{\text{bouchon}} = \frac{Q_i^b}{\Sigma} \quad (6.31)$$

$Q_i^b$  est le débit du fluide interne dans le bouchon et  $\Sigma$  est la section transverse du bouchon.  $\Sigma$  est la taille maximale que peut occuper la phase interne en respectant les conditions de mouillage sur les surfaces et en gardant une interface dont le rayon de courbure est unique. Par ailleurs, nous supposons que l'angle de mouillage partiel sur la surface de verre reste constant avec la taille du jet. Le volume sortant  $\Omega^-$  peut alors être calculé par :

$$\Omega^- = T \left( \frac{Q_e^b}{S_c - \Sigma} - V_{\text{bouchon}} \right) (S_c - \Sigma) \quad (6.32)$$

où  $Q_e^b$  est le débit de la phase externe autour du bouchon. Pour calculer les débits dans la zone du bouchon, nous faisons l'approximation que l'écoulement est celui d'un jet infini dont la taille est  $\Sigma$ . Nous négligeons ainsi toutes les recirculations au sein du bouchon. Notons que ces recirculations, très visibles à l'oeil nu lorsque des traceurs sont rajoutés dans les gouttes, n'affectent en fait que très peu la forme du profil de vitesse dans le référentiel du canal. F. Sarrazin a pu le mettre en évidence au cours de sa thèse à l'aide d'expérience de PIV. Nous pouvons donc une nouvelle fois utiliser une approximation de lubrification. Pour déterminer les débits nous les calculons numériquement, en utilisant l'équation de Stokes. Nous déduisons ainsi l'évolution du rapport des débits avec la taille de la section transverse du fluide interne, pour un rapport de viscosité et un angle de contact  $\theta$  donnés. Une loi de puissance est utilisée pour intercepter les données obtenues selon :

$$\frac{s}{S_c - s} = A \left( \frac{Q_i}{Q_e} \right)^\alpha, \quad (6.33)$$

où  $A$  et  $\alpha$  sont des constantes fixées par le rapport de viscosité, la géométrie du canal et les conditions de mouillage. En appliquant cette relation pour  $s=\Sigma$  on trouve le rapport de débit dans le bouchon. Le système étant incompressible le débit total est conservé et  $Q_e+Q_i=Q_e^b+Q_i^b$ . Cette dernière égalité nous permet de calculer les valeurs des débits dans le bouchon, qui ne sont pas forcément égaux à ceux imposés à l'injection. Dans la zone du bouchon c'est la forme qui impose l'écoulement.

A la transition  $\Omega^+=\Omega^-$ , et en utilisant les relations précédentes on peut écrire :

$$\frac{x}{x+1} = \frac{1}{B(S_c - \Sigma) + \Sigma} \left( (B-1)(S_c - \Sigma) - \frac{S_c x^\alpha}{x^\alpha + A} \right) \quad (6.34)$$

avec  $B = A^{1/\alpha} \left( \frac{\Sigma}{S_c - \Sigma} \right)^{1-1/\alpha}$  et  $x = \frac{Q_e}{Q_i}$

La résolution de l'équation 6.35 permet donc de trouver  $x$ , le rapport de débit entre le fluide externe et interne à la transition.

### 6.2.3 Comparaison aux résultats

Nous avons utilisé notre modèle basé sur le blocage pincement dans plusieurs types de canaux en verre-PDMS ou en PDMS. Les résultats sont regroupés sur la figure 6.34. Dans cette figure les symboles représentent les débits à la transition entre les régimes de gouttes et l'écoulement parallèle. Les traits sont les résultats prédits avec notre modèle. Lorsque la viscosité du fluide externe est augmentée les écoulements parallèles sont favorisés (voir sur la figure de droite, par ordre croissant de viscosité les  $(\square)$ , les  $(\bullet)$  et les  $(\circ)$ ). Notre modèle prédit les transitions avec un accord pratiquement quantitatif. Nous pouvons remarquer que l'accord est meilleur pour les faibles valeurs de débit. Notre modèle permet également de prédire correctement l'évolution des transitions lorsque la géométrie du canal change (voir les  $(\square)$  et les  $(\blacksquare)$  dans la figure de gauche) ou lorsque la nature du dispositif passe d'un canal en PDMS  $(\blacksquare)$  à un canal en verre-PDMS  $(\blacksquare)$ .

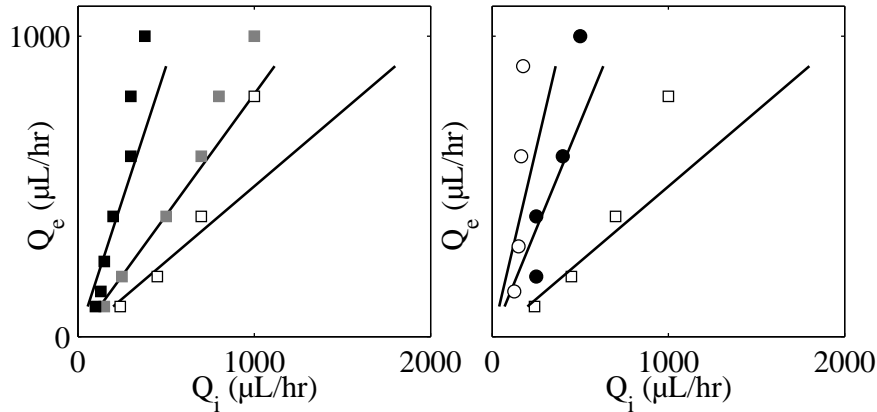


FIG. 6.34 – Résultats de l'analyse par blocage pincement. Les symboles correspondent aux débits à la transition entre le régime de production de gouttes et les écoulements parallèles. Les lignes sont les transitions obtenues par notre modèle. Deux types d'effet sont évalués. Dans le diagramme de gauche c'est la géométrie et la nature du canal qui sont changées. Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 7 mPa·s et le fluide externe est de l'hexadécane à 3 mPa·s. Les ( $\square$ ) sont obtenus dans un dispositif en verre-PDMS mesurant  $100 \times 100 \mu\text{m}$ , les ( $\blacksquare$ ) le sont dans un canal en PDMS de  $200 \times 100 \mu\text{m}$  et les ( $\blacksquare$ ) sont les transitions dans un canal de  $200 \times 100 \mu\text{m}$  en verre-PDMS. Dans le diagramme de droite la viscosité du fluide externe est variée. Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à 7 mPa·s. Les ( $\square$ ) sont obtenus avec de l'hexadécane à 3 mPa·s, les ( $\bullet$ ) le sont avec de l'huile de silicone à 20 mPa·s et les ( $\circ$ ) avec une huile à 100 mPa·s. Le canal est en verre-PDMS et mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Il y a un bon accord et ce particulièrement à basses vitesses.

Dans tous les cas que nous avons présentés, notre analyse permet de fournir des résultats corrects. Nous n'avons toutefois pas pu prédire correctement les transitions lorsque la tension de surface est très faible. C'est par exemple le cas avec de l'eau contenant du SDS et de l'hexadécane avec du Span 80. Ceci est dû au fait que notre modèle ne contient pas la tension de surface, véritable moteur de l'instabilité. Elle est cachée dans notre modèle car nous supposons comme acquis que le jet se déstabilisera et viendra boucher le canal. Notre modèle n'est donc efficace que lorsque la tension de surface est suffisamment importante pour autoriser le développement du "bouchon" dans le canal. La figure 6.34 montre également que nos résultats sont meilleurs à basse vitesse. Les déviations observées doivent venir du fait que la forme du blocage est

fortement modifiée par l'écoulement. La taille supposée du bouchon est donc susceptible d'évoluer avec le débit et nous le prenons pas en compte. Avant de conclure cette partie nous allons comparer nos deux approches pour les données du diagramme d'écoulement de droite de la précédente figure.

### 6.3 Comparaison des deux approches

La figure 6.35 compare les deux modèles que nous avons présentés dans ce chapitre. Les traits pleins sont les résultats obtenus avec l'analyse linéaire présentée dans la première partie de ce chapitre et les pointillés sont les prédictions du modèle basé sur le blocage pincement que nous venons de présenter.

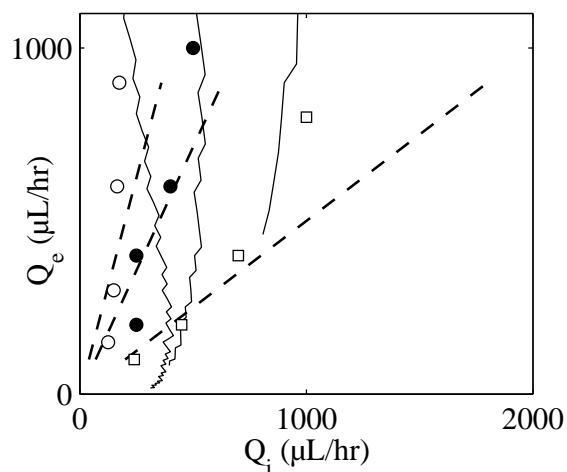


FIG. 6.35 – Comparaison de l'analyse linéaire (traits pleins) et de l'analyse non linéaire (traits en pointillés) pour des transitions obtenues dans un canal en verre-PDMS de  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Le fluide interne est un mélange d'eau et de glycérol avec du SDS à  $7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Les ( $\square$ ) sont obtenus avec de l'hexadécane à  $3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , les ( $\bullet$ ) le sont avec de l'huile de silicone à  $20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  et les ( $\circ$ ) avec de l'huile à  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Il semble avoir une transition entre les deux modèles. Le blocage pincement est plus performant aux basses vitesses alors que l'analyse linéaire donne des meilleurs résultats pour des débits plus importants.

La figure 6.35 montre qu'il semble avoir une transition entre les deux modèles pour les données rapportées dans cette figure. Le canal utilisé mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$  et il est fabriqué en verre-PDMS. A bas débits, c'est-à-dire dans



les zones où la taille du jet est importante, le mécanisme de blocage pincement semble être dominant. Nous n'avons pas d'explication rigoureuse à ce comportement. Nous pouvons toutefois penser que lorsque le jet mouillant sur l'une des surfaces est proche des bords, les perturbations se développant à sa surface ne sont pas rigoureusement axisymétriques. De plus la proximité des bords implique que le moindre développement de l'instabilité conduit à la formation d'un bouchon de l'écoulement. Lorsque la vitesse est augmentée il semble s'opérer un basculement du mode de déstabilisation du jet. Tout semble alors se décider dans les premiers instants du développement de l'instabilité. La stabilisation des jets par la convection semble redevenir dominante. Il serait d'ailleurs très intéressant d'explorer la partie supérieure du diagramme afin de vérifier si il est possible de former des jettings. La compréhension de l'imbrication de ces deux mécanismes nécessitent encore beaucoup de travail. Il faudrait notamment s'intéresser à ce qu'il se passe entre le développement de l'instabilité et le blocage du canal. Cependant, il ne paraît pas aisé d'obtenir des modèles simples et analytiques car on sort alors du cadre de l'approximation de lubrification. Cela nécessitera donc très certainement de passer par des simulations numériques assez lourdes à mettre en oeuvre, mais qui ont déjà montré leur bien fondé pour des écoulement de fluides immiscibles non confinés [133, 136]. S. Tancogne est d'ailleurs actuellement en thèse au MAB sur ces thématiques.

## 6.4 Discussion et conclusions sur la partie III

Dans cette partie nous avons étudié les régimes d'écoulement de deux fluides immiscibles s'écoulant dans un canal submillimétrique. Nous nous sommes intéressés aux transitions entre les régimes de jet et les régimes de gouttes dans diverses géométries. Nous avons expérimentalement mis en évidence que les jets sont favorisés et obtenus lorsque :

- la tension de surface est abaissée.
- la viscosité du fluide interne est augmentée.
- la taille du capillaire et le rapport d'aspect sont accrus.
- le débit externe ou le débit interne sont importants.

En nous restreignant aux écoulements laminaires, nous avons montré qu'une analyse linéaire du développement spatial de l'instabilité permet de prédire quantitativement les transitions en milieu confiné en n'utilisant aucun paramètre ajustable. Nous avons montré que la prédiction pouvait se réduire à trois grandeurs caractéristiques que sont le nombre capillaire  $Ka$ , le confinement  $x$  et le rapport de viscosité  $\lambda$ . Bien que nous perdons de l'acuité en nous éloignant de la géométrie cylindrique, nous avons montré qu'il était

possible d'appliquer nos considérations dans des géométries rectangulaires. Nous observons toutefois un écart pour des situations dans lesquelles la symétrie est très fortement brisée (cas du jet décentré mouillant une surface). Dans ce cas-là, nous avons vu qu'un modèle simplement basé sur des arguments de conservation de débit permettrait de compléter notre modèle. Nous avons donc en notre possession de précieux outils prédictifs de l'écoulement de fluides immiscibles. Nous allons voir dans la partie suivante comment nous pouvons mettre à profit ces écoulements pour mesurer les propriétés rhéologiques de fluides simples et complexes.

Il reste toutefois de nombreux points à explorer. Nous n'avons pas d'explication robuste sur le fait que l'analyse linéaire fonctionne mieux que à haut débit alors qu'à faibles débits c'est l'analyse non linéaire qui semble mieux décrire le système. Nos résultats théoriques dans les géométries rectangulaires ont également suggéré des comportements intéressants pour des rapports de viscosité supérieurs à 1. Il semble qu'il existe une gamme de taille pour laquelle les jets ne peuvent pas exister. Il s'agit là que de suppositions apportées par notre modèle qu'il conviendra, bien évidemment, de confirmer par l'expérience. Enfin, un dernier aspect nous semble important à étudier. Il s'agit de l'influence des comportements non newtoniens sur les diagrammes d'écoulement. Un fluide rhéofluidifiant est-il plus stable qu'un fluide newtonien ? Est ce que la viscosité élongationnelle stabilise le jet ou retarde-t-elle seulement sa rupture ? Toutes ces questions restent bien évidemment ouvertes.

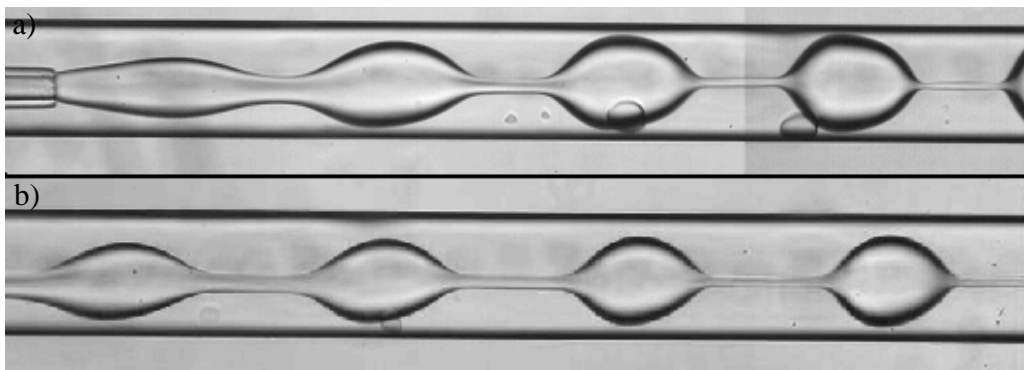


FIG. 6.36 – Injection d'une solution viscoélastique au centre d'un écoulement de fluide newtonien. Le caractère non newtonien du fluide apparaît de façon évidente dans ces clichés où un filament de fluide persiste entre les gouttes.

## Quatrième partie

# Mesures rhéologiques sur puce microfluidique

L'art de l'ingénieur formulateur réside dans la mise au point d'une formule active, lavante par exemple dans le cas d'un shampoing, mais aussi stable dans le temps, manipulable et possédant une texture agréable pour le consommateur. Pour réaliser cette tâche, il est nécessaire de maîtriser les propriétés mécaniques de ces formulations et d'être capable de les ajuster. Pour ajuster la viscosité d'une formulation, des épaississants (solutions de polymères, sels) ou des agents gélifiants (polymères, protéines) sont ajoutés à la composition et afin de fixer précisément leur valeur, différents mélanges de compositions variables sont habituellement préparés. Leurs propriétés mécaniques sont ensuite mesurées en utilisant un rhéomètre. Les formules permettant d'obtenir les gammes de viscosité qui correspondent au cahier des charges sont ensuite sélectionnées et testées sur d'autres critères tels leur stabilité dans le temps.

Le concept de "lab on a chip" pourrait apporter une solution à haut débit d'essai à ce problème issu de l'industrie physico-chimiste. En effet, la préparation puis la caractérisation en continue des formulations sur une puce microfluidique pourrait apporter un gain précieux de temps. Pour cela il est nécessaire de développer des instruments et des méthodes de mesure que l'on puisse implanter sur une puce microfluidique. Le cahier des charges impose la mise au point d'un dispositif simple, ne comportant que très peu d'appareils externes et capable de mesurer les mêmes propriétés qu'un rhéomètre classique. Ce dernier point est important car il faut pouvoir proposer à l'ingénieur formulateur un outil qui mesure les propriétés qu'il a l'habitude de manipuler et sur lesquelles il a des repères. Le travail présenté dans cette partie s'inscrit dans cette démarche. Nous présenterons une méthode de mesure des propriétés rhéologiques d'un fluide sur un dispositif microfluidique. Après une introduction de la notion de rhéologie, nous nous attarderons sur les travaux accomplis dans le domaine de la miniaturisation des appareils de mesures des propriétés rhéologiques. Nous verrons ensuite, comment utiliser l'écoulement parallèle entre deux fluides pour mesurer la courbe d'écoulement de fluides complexes. Cette approche sera envisagée dans différentes géométries. Nous verrons les avantages et les inconvénients de chaque cellule de mesure, et nous discuterons des effets de glissement et de précisaillement sur l'acuité de résultats.

# Chapitre 7

## Quelques notions de rhéologie

La rhéologie étudie les relations entre les déformations et les contraintes dans les matériaux. Une expérience de base est schématisée sur la figure 7.1. Elle consiste à mettre un liquide entre deux plans parallèles puis à tirer une plaque dans la direction parallèle. Pour des fluides simples comme de l'eau ou de l'huile de silicone, la vitesse à laquelle on déplace la plaque, déformant ainsi le fluide, est linéairement reliée à la contrainte qu'exerce le fluide sur la plaque par son coefficient de viscosité. Ce coefficient est unique et ne dépend pas de la vitesse de déformation, ou taux de cisaillement, ressenti par le fluide. On définit le taux de cisaillement par la variation de la vitesse avec les coordonnées spatiales. Dans le cas de cette expérience simple le cisaillement est simplement donné par la vitesse de la plaque divisée par l'épaisseur séparant les deux plaques. La contrainte de cisaillement est la force par unité de surface s'exerçant de manière tangentielle sur la plaque. Le rapport de la contrainte sur le cisaillement donne le coefficient de viscosité de cisaillement.

Tous les fluides ne se comportent pas ainsi. Lorsque leurs propriétés d'écoulements ou leurs réponses à une sollicitation diffèrent des fluides simples ils sont qualifiés de complexes. La peinture est un exemple parmi tant d'autres permettant d'illustrer cet écart à un comportement newtonien. Une fois sur le pinceau elle ne coule - idéalement - pas mais s'étale facilement sur la surface lorsqu'on l'applique à l'aide du pinceau. Ainsi, ses propriétés mécaniques évoluent en fonction des contraintes auxquelles elle est soumise. Les mousses, les émulsions, les phases de tensioactifs concentrées sont d'autres exemples de fluides complexes que nous utilisons quotidiennement dans des produits tels que la mousse à raser, la mayonnaise ou encore les shampooings. Les fluides complexes se caractérisent par l'existence d'une structure interne de taille mésoscopique comprise entre la taille d'une molécule et la taille de l'échantillon qui modifie grandement leurs propriétés mécaniques [137]. Cette taille

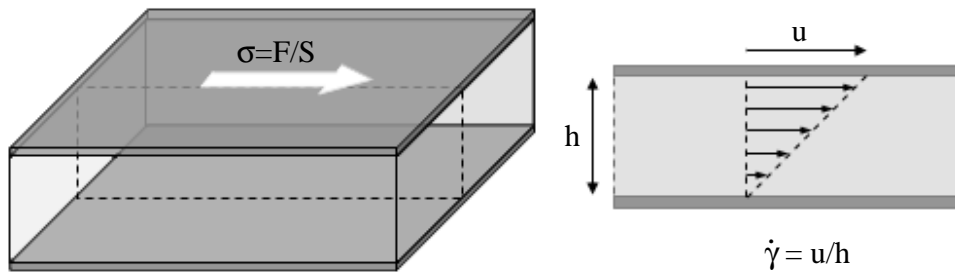


FIG. 7.1 – Expérience de base de rhéologie. Un fluide est logé entre deux plaques parallèles et l’une des plaques est déplacée. La force nécessaire à déplacer la plaque à vitesse constante est directement reliée au coefficient de viscosité du fluide.

caractéristique est, par exemple, la taille d’une goutte dans une émulsion, la taille d’une pelote de polymère dans une solution diluée de polymères ou encore la taille d’une bulle dans une mousse. En présence d’un écoulement l’arrangement, la taille ou la forme de ces structures est susceptible de se modifier entraînant ainsi un changement des propriétés mécaniques du fluide. Il y a donc un fort couplage entre la structure du fluide et son écoulement. C’est ce couplage qui est l’origine d’effets non linéaires et qui provoque les comportements qualifiés de non newtoniens.

Illustrons ceci à l’aide de quelques exemples classiques. Lorsque la contrainte de cisaillement est augmentée dans une solution de polymères, les pelotes de polymères se déforment et s’allongent dans le sens de l’écoulement. Cet alignement facilite l’écoulement de la solution et la viscosité diminue en fonction de la contrainte. On parle alors de solutions rhéofluidifiantes. À l’inverse, l’écoulement peut provoquer l’agglomération de certaines suspensions et induire une augmentation de la viscosité lorsque la contrainte croît. Ces suspensions sont rhéoépaississantes. Le dentifrice ou encore le ketchup présentent d’autres types de propriétés. Ils ne s’écoulent pas sous l’effet de leur propre poids comme un fluide newtonien et pour mettre en écoulement ces fluides il faut leur appliquer une contrainte supérieure à une valeur seuil. En deçà de ce seuil, ces fluides ont un comportement solide et leurs structures stockent la déformation de manière élastique. Ces fluides sont qualifiés de fluides à seuil.

Il apparaît clairement sur la figure 7.2 que la réponse rhéologique d’un fluide complexe n’est pas un coefficient unique de viscosité. Cette courbe de réponse est appelée courbe d’écoulement. Elle présente l’évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement. La pente locale de la courbe

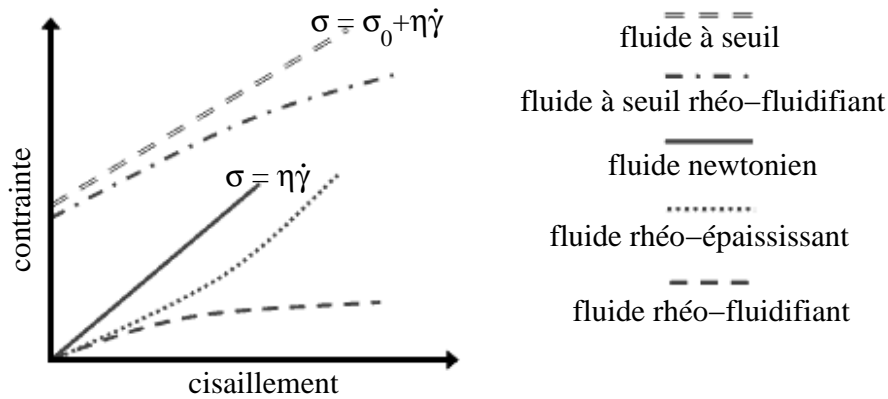


FIG. 7.2 – Evolutions de la contrainte avec le taux de cisaillement pour les principaux comportements non newtoniens [60, 61, 137].

est la viscosité au cisaillement considéré. La courbe d’écoulement d’un fluide est mesurée dans un rhéomètre. Dans la prochaine partie nous présentons les principales techniques de mesures de cette courbe.

Une autre part importante de la rhéologie est consacrée à l’étude de la viscoélasticité des fluides. L’échantillon est sollicité par des mouvements oscillants autour de sa position d’équilibre. L’amplitude de ces mouvements est faible de sorte que le matériau ne s’écoule pas et on parle alors de rhéologie linéaire. La réponse du matériau est alors étudiée sur une large gamme de fréquence afin d’évaluer sa composante élastique notée  $G'$  et sa composante visqueuse  $G''$ . Ce pan de la rhéologie est volontairement occulté dans la suite de ce manuscrit étant donné que notre objectif est de mesurer la courbe d’écoulement des fluides complexes. Néanmoins il serait également très intéressant de mesurer les propriétés viscolélastiques de fluide sur les puces microfluidiques par des techniques de microrhéologie [138]. D’autres travaux évaluent le principe d’une telle mesure avec des microstructures vibrantes [139, 140].

## 7.1 La mesure de la courbe d’écoulement

### 7.1.1 Les appareils à rotation

Dans beaucoup de rhéomètres, l’écoulement de cisaillement est engendré par un mouvement de rotation. C’est le cas notamment des rhéomètres à

cellule de Couette, cône-plan ou plan-plan. Dans toutes ces géométries une des parties, le rotor, est fixé sur un axe de rotation tandis que l'autre partie, le stator, est fixe. Un moteur permet d'imposer sur l'axe un couple ou une vitesse de rotation. On peut distinguer deux modes opératoires :

- La vitesse de rotation est imposée sur l'axe, définissant ainsi un cisaillement constant dans l'échantillon, puis le couple appliqué sur l'axe est mesuré afin de déterminer la contrainte de cisaillement.
- L'autre méthode consiste à appliquer un couple constant sur l'axe, et ainsi à imposer une contrainte fixe, puis à mesurer la vitesse de rotation pour calculer le cisaillement.

A cause de leur différence de géométrie, les calculs pour parvenir au cisaillement ainsi qu'à la contrainte au sein de l'échantillon, diffèrent d'une cellule à l'autre. Nous allons détailler ces calculs dans les géométries de Couette et cône-plan qui sont représentées sur la figure 7.3.

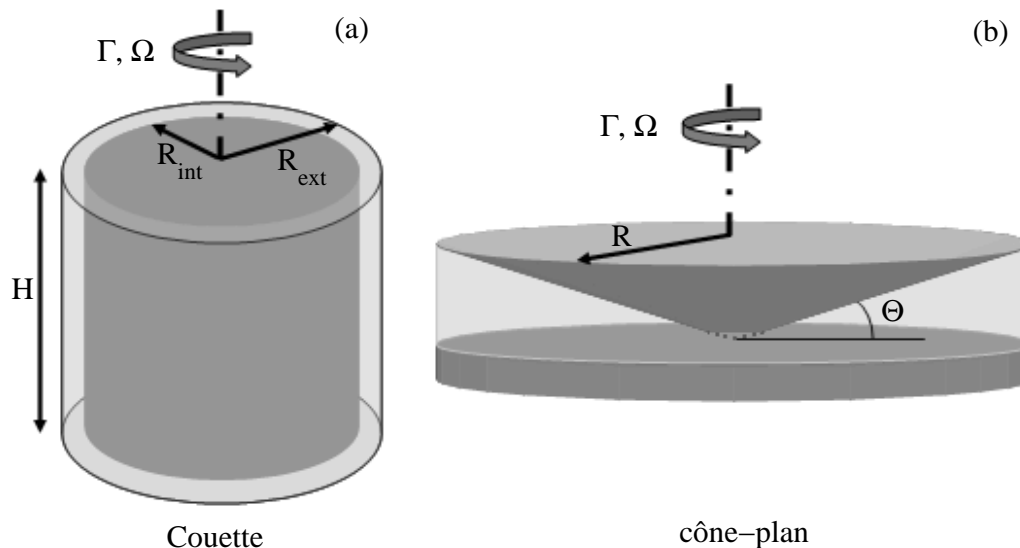


FIG. 7.3 – Géométrie de Couette (a) et cellule cône-plan (b). La connaissance du couple  $\Gamma$  et de la vitesse de rotation  $\Omega$  appliqués sur l'axe permet de calculer les propriétés rhéologiques d'un fluide logé dans la cellule.

Le protocole de calcul dans une cellule de Couette est intéressant car, comme dans nos écoulements, la contrainte n'est pas homogène au sein de la cellule. Nous verrons par la suite que nous nous sommes inspirés des approximations utilisées dans ce calcul pour définir le cisaillement dans nos écoulements. Enfin, comme la plupart des mesures réalisées dans ce manus-



crit l'ont été avec un rhéomètre AR-G2 équipé d'une cellule cône-plan, nous allons détailler les calculs permettant de déterminer la contrainte et le cisaillement dans cette géométrie.

### La géométrie de Couette

La géométrie de Couette est constituée de deux cylindres coaxiaux. Le cylindre interne, de rayon  $R_{int}$ , est mobile et fixé à un axe de rotation tandis que le cylindre externe, de rayon  $R_{ext}$ , est immobile. L'espace entre les deux cylindres est qualifié d'entrefer. Il est caractérisé par sa taille  $e=R_{ext}-R_{int}$ . L'échantillon à caractériser est logé dans l'entrefer et la connaissance ou la mesure du couple  $\Gamma$  permet de calculer la contrainte sur le rotor selon :

$$\sigma_{int} = \frac{\Gamma}{2\pi R_{int}^2 H} \quad (7.1)$$

Le champ de contrainte peut être calculé dans l'échantillon à partir de l'équation 1.1

$$\sigma_{r\theta} = \sigma_{int} \frac{R_{int}^2}{r^2} \quad (7.2)$$

La contrainte n'est donc pas homogène dans la cellule de Couette.

Intéressons-nous maintenant à l'écoulement d'un fluide newtonien dans une telle géométrie. La contrainte tangentielle est proportionnelle à la vitesse de déformation :

$$\sigma_{r\theta} = \eta r \left| \partial_r \left( \frac{u}{r} \right) \right| \quad (7.3)$$

L'intégration de cette équation avec les conditions aux limites que nous avons définies,  $u(R_{int})=\Omega R_{int}$  et  $u(R_{ext})=0$ , permet d'accéder au champ de vitesse :

$$u = \frac{\Omega R_{int}^2 R_{ext}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} \frac{1}{r} - \frac{\Omega R_{int}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} r \quad (7.4)$$

Notons que cette expression est valable tant que les termes d'inertie dus à la force centripète sont négligeables. Lorsqu'ils deviennent trop élevés une instabilité dite de Taylor-Couette se développe dans l'écoulement [60, 141]. En dérivant cette équation par rapport à  $r$  on ne trouve pas une constante et ainsi, le taux de cisaillement varie dans la cellule. Le taux de cisaillement et la contrainte sont moyennés par la demi somme de leur valeur au rotor et au stator :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{R_{int}^2 + R_{ext}^2}{2\pi R_{int}^2 R_{ext}^2 H} \Gamma \quad (7.5)$$

$$\langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{R_{int}^2 + R_{ext}^2}{R_{ext}^2 - R_{int}^2} \Omega \quad (7.6)$$

La viscosité dynamique du fluide est définie comme le rapport entre  $\langle \sigma \rangle$  et  $\langle \dot{\gamma} \rangle$ . Cette définition correspond exactement à la viscosité du fluide pour un fluide newtonien. Pour un fluide complexe c'est la viscosité qu'aurait un fluide newtonien dans les mêmes conditions expérimentales (même  $\Omega$  et même  $\Gamma$ ). On parle alors de viscosité équivalente.

### La géométrie cône-plan

La géométrie cône-plan est constituée d'un disque plat et d'un cône tronqué dont le sommet fictif se trouve sur le disque. Un schéma est donné sur la figure 7.3. Le cône est fixé sur un axe mobile perpendiculaire au plan du disque qui lui est fixe.

L'échantillon à mesurer remplit l'espace entre le disque et le cône. Sur la surface du cône, la vitesse d'un point situé à la distance  $r$  de l'axe vaut  $\Omega r$ . Pour un écoulement homogène et stationnaire sans glissement à la surface la vitesse varie linéairement entre le disque et le cône et le cisaillement vaut :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan\Theta} \quad (7.7)$$

Cette approximation est valable pour un angle  $\Theta$  inférieur à quelques degrés et dans la limite où les termes d'inertie sont négligeables [142]. Ainsi, le cisaillement dans la cellule est constant. La contrainte tangentielle est également constante au sein de l'échantillon. La relation entre le couple total appliqué sur l'axe et cette contrainte est donnée par :

$$\sigma = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \quad (7.8)$$

La viscosité est donnée par le rapport entre la contrainte et le cisaillement.

## 7.1.2 Les rhéomètres capillaires

Un rhéomètre capillaire permet également de mesurer la courbe d'écoulement de fluides complexes. Dans ce type de rhéomètre le principe est d'établir la relation entre le débit et la pression d'un fluide s'écoulant dans un capillaire dont la section transverse est constante. La connaissance des deux valeurs macroscopiques que sont le débit et la chute de pression permet de calculer les valeurs locales à la paroi de la contrainte et du cisaillement sans aucune supposition sur le modèle rhéologique du fluide. De manière analogue avec les rhéomètres à rotation, il y a deux façons de procéder :

- La première consiste à imposer le débit dans un capillaire et déterminer la chute de pression associée à l'écoulement au sein du canal.

- On peut également appliquer une surpression à l'entrée du capillaire et mesurer le débit dans le capillaire.

Notons que contrairement aux rhéomètres à rotation, le temps de séjour dans la cellule est fini. De plus, la pression mesurée entre l'entrée et la sortie du capillaire englobe tous les temps de séjour dans l'appareil, ce qui peut être gênant pour le cas de fluides ayant des temps d'équilibrage longs. Dans la suite nous allons détailler les calculs permettant de calculer la contrainte et le cisaillement à partir de la connaissance du couple débit-chute de pression dans les deux géométries de la figure 7.4.

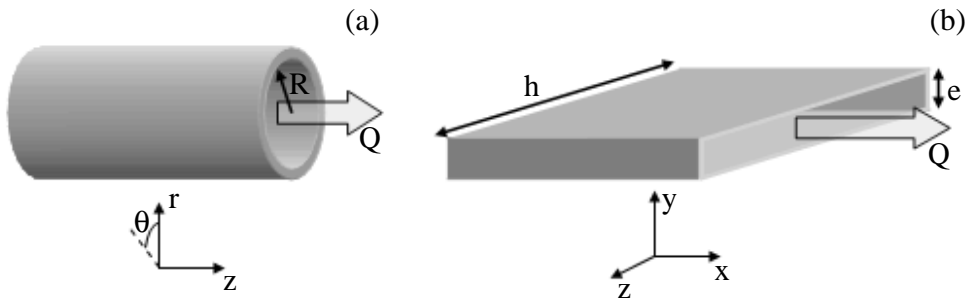


FIG. 7.4 – Rhéomètre capillaire avec une section circulaire (a) et une en forme de fente (b).

### Capillaire cylindrique

Pour un écoulement stationnaire et unidirectionnel  $\mathbf{v} = u(r)\mathbf{e}_z$  et en l'absence d'inertie, l'équation de conservation du mouvement relie les contraintes tangentielles au gradient de pression de l'écoulement suivant :

$$\frac{1}{r}\partial_r(r\sigma_{rz}) = \partial_z P \quad (7.9)$$

Ce qui donne après intégration

$$\sigma_{rz} = \frac{\partial_z P}{2} r \quad (7.10)$$

Ce qui permet de déterminer la contrainte à la paroi  $\sigma_R$  pour  $r=R$  :

$$\sigma_R = \frac{\partial_z P}{2} R \quad (7.11)$$

Le débit est défini par l'intégrale de la vitesse sur l'ensemble de la section transverse du capillaire. En supposant que le fluide ne glisse pas à la paroi, le débit,  $Q$ , peut être calculé par :

$$Q = 2\pi \int_0^{R_c} u(r)r dr = [\pi r^2 u(r)]_0^{R_c} - \pi \int_0^{R_c} \dot{\gamma}(r)r^2 dr \quad (7.12)$$

$$= -\pi \int_0^{R_c} \dot{\gamma}(r)r^2 dr \quad (7.13)$$

En introduisant le changement de variable  $r = \frac{R}{\sigma_R} \sigma_{rz}$ , l'équation 7.13 devient :

$$Q = -\frac{\pi R^3}{\sigma_R^3} \int_0^{\sigma_R} \dot{\gamma}(r)\sigma_{rz}^2 d\sigma_{rz} \quad (7.14)$$

La valeur du cisaillement à la paroi  $\dot{\gamma}_R$ , est obtenue en dérivant la dernière expression par rapport à  $\sigma_R$ .

$$\dot{\gamma}_R = -\frac{Q}{\pi R^3} \left( 3 + \frac{d \ln(\frac{4Q}{\pi R^3})}{d \ln(\sigma_R)} \right) = -\frac{Q}{\pi R^3} (3 + \beta_{cylindre}) \quad (7.15)$$

Le facteur  $\beta_{cylindre}$  est obtenu expérimentalement en mesurant localement la pente de la courbe de  $\ln(\frac{4Q}{\pi R^3})$  en fonction de  $\ln(\sigma_R)$ . Cela permet de reconstruire de manière empirique le modèle rhéologique du fluide. Cette méthode pour calculer le véritable cisaillement est connue sous le nom de correction de Rabinowitsch [143]. Afin de quantifier l'importance de cette correction sur les mesures, on peut définir le cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_a$ , comme celui qu'aurait un fluide newtonien ( $\beta_{cylindre}=1$ ) dans les mêmes conditions d'écoulement. L'écart entre les deux valeurs est donné par :

$$\frac{\dot{\gamma}_R - \dot{\gamma}_a}{\dot{\gamma}_a} = \frac{\beta_{cylindre} - 1}{4} \quad (7.16)$$

Pour un fluide dont la contrainte évolue selon une loi de puissance avec le cisaillement,  $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}^n$ ,  $\beta_{cylindre}$  est une constante et vaut  $\frac{1}{n}$ . Ainsi, pour  $n=0,5$  l'erreur est de 25%, elle passe à 50% pour un exposant valant 0,33.

La viscosité de cisaillement est simplement obtenue par les valeurs locales du cisaillement et de la contrainte à la paroi selon  $\eta = \frac{\sigma_R}{\dot{\gamma}_R}$ .

## Capillaire en forme de fente

La philosophie du calcul utilisé dans cette géométrie est la même que celle qu'on nous venons de présenter pour une géométrie cylindrique. L'écoulement

est supposé laminaire, stationnaire et unidirectionnel. Avec les notations de la figure 7.4 ceci permet d'écrire :

$$\mathbf{v} = u(y, z)\mathbf{e}_x \quad (7.17)$$

Pour des rapport d'aspect  $\frac{h}{e}$  de la section transverse du capillaire supérieur à dix, la contrainte de cisaillement peut être considérée identique à celle d'un écoulement entre deux plans parallèles infinis. Pour un rapport d'aspect de dix l'erreur induite par cette approximation est inférieure à 6%. Ainsi :

$$\sigma_{xy} = y \cdot \partial_x P \quad (7.18)$$

Ce qui permet de calculer le contrainte à la paroi en fonction du gradient de pression :

$$\sigma_{e/2} = \nabla P \frac{e}{2} \quad (7.19)$$

L'intégration du champ de vitesse sur la section transverse du canal permet de calculer le débit. En conduisant le raisonnement qui permet de passer de l'équation 7.13 à l'expression 7.15, on peut déduire le cisaillement à la paroi dans une géométrie en fente :

$$\dot{\gamma}_{e/2} = -2 \frac{Q}{e^2 L} \left( 2 + \frac{d \ln(2 \frac{Q}{e^2 L})}{d \ln(\sigma_{e/2})} \right) = -2 \frac{Q}{e^2 L} (2 + \beta_{fente}) \quad (7.20)$$

Le modèle rhéologique du fluide est caché dans  $\beta_{fente}$ . Ce coefficient est déterminé expérimentalement en calculant localement la pente de la courbe obtenue en traçant  $\ln(2 \frac{Q_s}{e^2 L_s})$  en fonction de  $\ln(\sigma_{e/2})$ . Pour un fluide newtonien ce terme vaut 1.

Encore une fois, la viscosité de cisaillement est simplement obtenue par les valeurs locales du cisaillement et de la contrainte à la paroi selon  $\eta = \frac{\sigma_R}{\dot{\gamma}_R}$ .

### Facteurs correctifs en rhéométrie capillaire

Généralement, les expériences dans des rhéomètres capillaires sont conduites en mesurant ou en imposant le gradient de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire. Cette mesure ne permet pas de connaître directement la perte de charge de l'écoulement stationnaire, car des effets d'entrées ajoutent une contribution à cette valeur. Ces effets sont principalement dus à la mise en place de l'écoulement et sont très importants pour des fluides possédant des valeurs de forces normales élevées. Pour soustraire ces effets, des expériences dans plusieurs tubes de même section mais de longueurs différentes sont menées. Les différentes mesures de pression sont alors tracées en fonction de la longueur du capillaire, et l'extrapolation à longueur nulle permet

de déterminer le contribution des effets d'entrée. Cette méthode est connue sous le nom de correction de Bagley [144]. Le glissement sur les parois peut également grandement affecter les mesures, car c'est la principale hypothèse de ces calculs. Pour corriger ces effets, M. Mooney [145] a proposé d'effectuer les mesures dans des capillaires de sections différentes et ce, à contrainte constante (ce qui impose de faire la correction de Bagley au préalable). Ceci permet de calculer la vitesse de glissement en fonction de la contrainte et d'obtenir la véritable courbe d'écoulement.

## 7.2 Mesures des courbes d'écoulement dans des dispositifs micrométriques

### 7.2.1 Pourquoi miniaturiser ?

L'intérêt de pouvoir caractériser des échantillons rares, chers ou toxiques, à partir d'une très petite quantité de matériel apparaît évident. La miniaturisation permet également d'envisager la création d'appareils portatifs. La connaissance des propriétés d'écoulement rentre dans ce cadre pour de nombreux secteurs. C'est par exemple le cas dans le domaine du diagnostic médical où la viscosité de liquides biologiques tels que la salive ou encore le sang donnent des informations essentielles [146, 147, 148]. Ils ne sont cependant pas disponibles en quantités infinies et il pourrait être très utile de pouvoir être capable d'effectuer des mesures sur les lieux d'un accident ou au domicile d'une personne. L'industrie pharmaceutique utilise des produits actifs à la fois rares et chers qui sont généralement dispersés dans des formulations dont les propriétés d'étalement sont ajustées afin de libérer de manière optimale ces derniers. Cela requiert donc la mise en place de séries de tests qui peuvent s'avérer coûteuses lorsque la quantité de fluides à caractériser doit être en quantité importante.

En recherche et développement les synthèses de nouveaux produits ou les préparations de nouvelles formulations sont effectuées à l'échelle du laboratoire sur des petites quantités de fluide dont il faut bien évidemment évaluer les propriétés. Ceci est d'autant plus nécessaire que l'émergence de nouveaux outils tels que la robotique et ou les imprimantes à jet d'encre permettent de synthétiser et de préparer de larges bibliothèques d'échantillons. La microfluidique apparaît également comme une alternative élégante dans le domaine du criblage. De nombreux travaux ont en effet montré qu'il était possible de mélanger et de déplacer des liquides dans des canaux microfluidiques [12]. Enfin, d'un point de vue plus fondamental, la réduction de la taille de l'échantillon peut permettre d'étudier ses réponses sur des distances proches de la taille

caractéristique du fluide complexe. Par exemple, l'étude de la déformation d'une émulsion sur des distances proches de celles d'une goutte la composant pourrait donner des renseignements complémentaires par rapport à une approche macroscopique et fournir des informations probablement précieuses sur la compréhension des structurations sous écoulement.

### 7.2.2 Etat de l'art

De nombreux travaux ont été accomplis pour mesurer les propriétés mécaniques sur de faibles quantités de fluide. S. Granick et ses collaborateurs [149, 150, 151] ont miniaturisé un rhéomètre plan-plan. Ce système est assez proche dans sa conception de l'appareil de force utilisé en tribologie [152]. L'échantillon est logé entre deux plaques parallèles séparées de quelques dizaines de micromètres. Un système piézoélectrique permet de contrôler le déplacement d'une des plaques tandis que l'autre est immobile. Les amplitudes du mouvement sont suffisantes pour engendrer un écoulement de l'échantillon et étudier sa rhéologie non linéaire. Les auteurs sont capables de mesurer la courbe d'écoulement à partir de seulement  $10 \mu\text{L}$  de fluide. L'alignement des plaques est une étape cruciale. Une approche similaire a également été utilisée par C. Clasen et G. H. Mc Kinley [153]. L'appareil développé par cette équipe permet d'imposer des mouvements dont l'amplitude est de plusieurs millimètres. Un cliché de cet appareil est présenté sur la figure 7.5. Dans ces travaux les auteurs étudient la dépendance de leur mesure avec la distance de séparation des deux plaques parallèles pour un fluide newtonien et un fluide complexe contenant des particules de  $50 \mu\text{m}$ . En comparant leurs mesures avec celles effectuées sur un rhéomètre classique, les auteurs montrent que la solution newtonienne affiche une déviation avec les mesures classiques pour des espacements inférieurs à  $5 \mu\text{m}$  et des cisaillements inférieurs à  $100 \text{s}^{-1}$ . Cet écart est dû à la présence de poussières dans leur liquide. La solution non newtonienne affiche clairement une dépendance avec la taille du gap du fait de la taille caractéristique des particules présentes dans le fluide.

Bien que très performants, ces dispositifs, ne semblent cependant pas être faciles à mettre en place sur un circuit microfluidique et ce particulièrement dans des processus de caractérisation en continu. Le principe du rhéomètre capillaire est plus facilement transposable à la microfluidique. Nous avons en effet vu que la microfluidique permet de contrôler les écoulements dans des échelles micrométriques. Il semble naturel que la détermination des propriétés de l'écoulement d'un fluide permette d'accéder à des informations sur ses caractéristiques rhéologiques. Comme dans un rhéomètre capillaire, il s'agit dès lors d'établir la relation entre le débit (ou le champ de vitesse) et le gradient de pression au sein de l'écoulement. Plusieurs approches s'appuyant

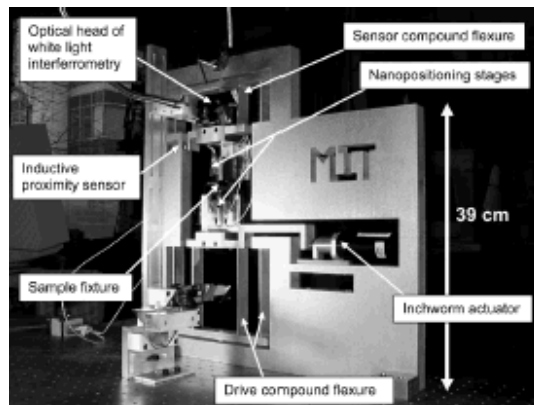


FIG. 7.5 – Cliché du microrhéomètre développé par G. M. McKinley au Massachusetts Institute of Technology. Extrait de la référence [153].

sur ce principe ont été développées.

G. Degré et collaborateurs [94] ont combiné sur une puce microfluidique rectangulaire avec un fort rapport d'aspect la mesure du gradient de pression à celle du profil de vitesse. La connaissance du profil de vitesse permet de calculer le cisaillement à différentes altitudes dans le canal tandis que la valeur locale de la contrainte est déterminée à partir de la connaissance du gradient de pression (à l'aide d'une formule similaire à l'équation 7.18). En appliquant cette méthode, ils mesurent la courbe d'écoulement de plusieurs fluides non newtoniens.

Un ingénieux système développé par l'équipe de M. A. Burns mesure la vitesse d'invasion d'un liquide dans un microcanal [154, 155]. Une goutte d'un liquide mouillant les parois du capillaire est placée à l'entrée du canal et y est propulsée par capillarité. La mesure de la vitesse de déplacement du front de liquide permet de déduire le débit du fluide en fonction du temps. La connaissance de ce débit n'est cependant pas suffisante et il faut déterminer le gradient de pression ayant engendré l'écoulement. Les auteurs proposent d'effectuer cette mesure grâce à un canal de mêmes nature et dimensions mais bouché. Ainsi, au fur et à mesure que le fluide avance il comprime le gaz présent dans le canal et l'écoulement se ralentit peu à peu. A l'équilibre la pression dans le gaz est égale à la pression atmosphérique plus la surpression rajoutée par la courbure de l'interface liquide. La mesure du volume de gaz comprimé permet de déterminer la pression à l'aide de l'équation des gaz parfaits. Ils mesurent la viscosité à partir de seulement une goutte de produit, soit moins d'un microlitre d'échantillon. Dans une première publication [154] ils restreignent cette approche à des fluides newtoniens de faible viscosité



(inférieure à 10 mPa·s).

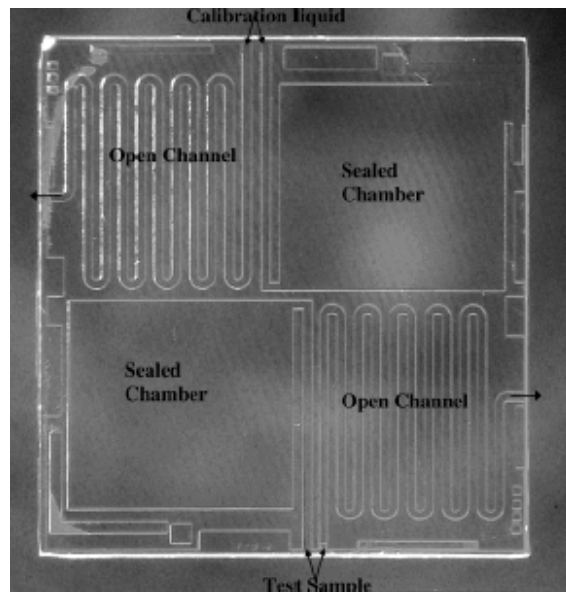


FIG. 7.6 – Dispositif microfluidique par l'équipe de M.A. Burns pour mesurer la viscosité d'un fluide sans aucun dispositif d'injection de fluide. Le mouvement du fluide est assuré par un effet de capillarité qui est directement calibré sur un canal adjacent de la puce. Extrait de la référence [154].

Dans un papier récent cette approche a néanmoins été étendue à des fluides non newtoniens en tirant partie de la décroissance temporelle du débit lorsque le fluide envahit le canal [155]. En effet, au fur et à mesure que le fluide avance dans le canal, le gradient de pression étant inversement proportionnel à la distance parcourue, il diminue et le débit décroît. Cette décroissance du débit s'accompagne évidemment d'une diminution du cisaillement à la paroi et de la contrainte. Ainsi, la mesure du débit en fonction du temps permet d'accéder à l'évolution de la contrainte en fonction du cisaillement. Ceci est fait dans l'hypothèse que l'état stationnaire est atteint pour chaque valeur du débit. Ils mesurent alors de façon très élégante la courbe d'écoulement de solutions de polymères diluées. Cette méthode a l'avantage de ne nécessiter aucun appareil d'injection des fluides, ce qui en fait un système relativement portatif. Cependant ceci est également un inconvénient car il est impossible de contrôler véritablement l'écoulement et donc la sollicitation du fluide. Cette approche demande également d'avoir des fluides mouillants sur les surfaces et relativement peu visqueux pour ne pas avoir des vitesses trop lentes.

Avec seulement  $60 \mu\text{L}$  d'échantillon, Z. H. Silber-Li et al. [156] ont mesuré la viscosité de l'eau et de l'éthanol en fonction de la température en utilisant une approche similaire à celle utilisée par M. A. Burns pour mesurer le débit. Dans cette étude, ils imposent un gradient de pression au travers d'un capillaire thermostaté de  $20 \mu\text{m}$  de diamètre et mesurent l'avancée d'un ménisque dans un tube adjacent de diamètre supérieur. Bien qu'ils se limitent à des liquides newtoniens peu visqueux, cette approche pourrait être étendue à des fluides non newtonien.

Une extension au fluide non newtonien a été réalisée par Kang et al [157]. Ces travaux proposent la transposition d'un rhéomètre capillaire dans un microcanal carré de  $150 \mu\text{m}$  de côté. Dans ce papier les auteurs mesurent la courbe d'écoulement d'une solution semi diluée de polymères en imposant le débit et en mesurant la pression aux bornes du canal. Ils détaillent notamment avec une grande minutie toutes les corrections qu'il est nécessaire d'appliquer pour calculer le véritable gradient de pression au sein de l'écoulement. Comme nous l'avons vu lorsque nous avons évoqué les corrections d'un rhéomètre capillaire, cela nécessite l'utilisation de plusieurs canaux de longueurs différentes. Les résultats obtenus après l'application de tous les facteurs correctifs sont en très bon accord avec les résultats classiques.

Pour éviter tous ces types de correction P. Galambos et F. Forster [6] ont proposé de tirer profit des propriétés des écoulements parallèles afin de mesurer le rapport de viscosité entre deux fluides miscibles. Ils proposent d'injecter deux fluides miscibles, dont un contenant un marqueur fluorescent, dans une jonction en T. Bien que les fluides se mélangent progressivement dans le canal par interdiffusion, il est possible de se placer dans des conditions pour lesquelles l'interface reste mince et détectable juste après la jonction comme nous l'avons vu dans le chapitre 1.2.2. Il faut pour cela imposer un débit suffisamment élevé pour que les termes convectifs dominent les termes diffusifs sur la longueur désirée. Dans ce cas de figure le positionnement de l'interface entre les deux fluides ne dépend que du rapport des débits et des viscosités des deux fluides. P. Galambos et F. Forster montrent que la détermination de la position de l'interface et la connaissance des deux débits et d'une des viscosités permet de calculer l'autre viscosité. Le principe sous-jacent de cette méthode est d'utiliser un des fluides, dont on connaît la viscosité et le débit, pour mesurer le gradient de pression de l'écoulement, puis d'utiliser ce gradient de pression et le débit de l'autre fluide pour déterminer sa viscosité. En ce sens, cette méthode permet de faire une mesure du gradient de pression directement sur l'écoulement et ne nécessite donc pas d'effectuer des corrections dues aux effets d'entrée. Notons que cette méthode élégante ne demande l'implémentation d'aucun capteur sur la puce ou sur le réseau fluidique.

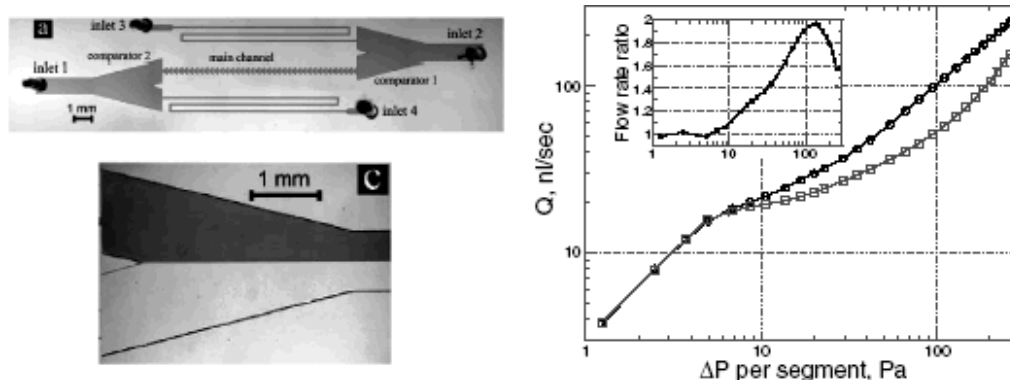


FIG. 7.7 – Mesure des relations entre le gradient de pression et le débit dans un canal microfluidique à l’aide d’un écoulement parallèle entre deux fluides miscibles. Extrait de la référence [49].

Récemment, A. Groisman et ses collaborateurs ont utilisé ce principe dans deux publications [49, 50]. Dans ces travaux, ils utilisent l’écoulement parallèle entre deux fluides miscibles comme un comparateur de débit et de pression. Le principe est d’ajuster la position de l’interface entre deux fluides en contrôlant la pression d’un fluide de référence. Pour une même position de l’interface, la valeur de la pression d’injection du fluide de référence permet de remonter à celle du fluide étudié. En utilisant cette méthode les auteurs mettent en évidence une anisotropie de la résistance hydrodynamique à bas nombre de Reynolds lorsqu’une solution viscoélastique s’écoule dans un canal comportant une série de constriction. Cette non linéarité est due à des effets élastiques de la solution non newtonienne.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous proposons de revisiter cette approche en l’étendant à des écoulement de fluides immiscibles et complexes. L’utilisation de fluides immiscibles permet de ne pas se restreindre à des conditions expérimentales pour lesquelles la diffusion est dominée par la convection. Cela permet donc l’utilisation de débits faibles. La principale amélioration concerne la définition d’un protocole permettant d’établir la viscosité en fonction du taux de cisaillement. En fonction de la géométrie du dispositif, nous distinguerons deux façons de définir le taux de cisaillement :

- En moyennant sa valeur sur l’ensemble de l’écoulement dans un micro-canal de section carrée ou rectangulaire
- En le calculant localement dans des dispositifs cylindriques et en forme de fente à fort rapport d’aspect.



# Chapitre 8

## Mesures moyennées sur l'écoulement

Les microcanaux utilisés dans cette partie sont en forme de T avec un design en forme d'entonnoir rajouté au niveau de la jonction afin de réduire le régime de gouttes à cette jonction. Les sections transverses sont soit carrées soit rectangulaires avec un rapport d'aspect de deux entre la largeur et la hauteur. L'étude des diagrammes de régime d'écoulement a mis en évidence qu'il est possible d'obtenir des écoulements parallèles de fluides immiscibles pour une grande gamme de débit.

### 8.1 Description et calcul de l'écoulement parallèle de fluides newtoniens

#### 8.1.1 Description de l'écoulement

Dans le chapitre 5.3.1 nous avons montré par microscopie confocale de fluorescence que la forme de l'écoulement dans une section transverse est caractérisée par un rayon de courbure et que le positionnement des deux fluides est déterminé par les conditions de mouillage sur les surfaces ainsi que par la géométrie d'introduction des deux fluides. Dans un canal en verre-PDMS de section transverse rectangulaire l'écoulement est de la forme présentée sur la figure 8.1.

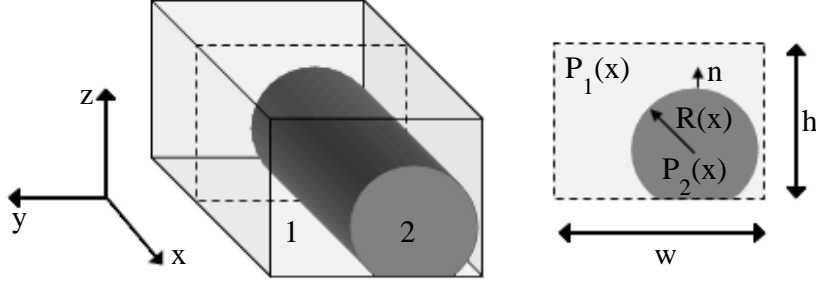


FIG. 8.1 – Schéma de l'écoulement parallèle dans un canal de section rectangulaire avec les notations utilisées dans le texte.

Pour un écoulement stationnaire, c'est-à-dire une fois que l'interface a une courbure constante, la vitesse  $\mathbf{v}$  est unidirectionnelle. Avec les notations de la figure 8.1 ceci se traduit par :

$$\mathbf{v}_i = u_i(y, z)\mathbf{e}_x \quad (8.1)$$

l'indice  $i$  prend la valeur 1 pour le fluide situé du côté concave de l'interface et la valeur 2 pour l'autre fluide. Les fluides sont considérés incompressibles et newtoniens et l'écoulement est supposé stationnaire et laminaire. Les deux fluides vérifient donc l'équation de Stokes :

$$\eta_i \Delta \mathbf{v}_i = \nabla P_i \quad (8.2)$$

La loi de Laplace relie les deux pressions à l'interface :

$$P_2(x) - P_1(x) = \frac{\Gamma}{R(x)} \quad (8.3)$$

Comme le rayon est constant les gradients de pression sont identiques dans les deux fluides.

$$\partial_x P_1 = \partial_x P_2 \quad (8.4)$$

Le principe de base de la méthode que nous allons utiliser est caché dans cette égalité. La connaissance des propriétés d'écoulement du fluide de référence nous permet d'accéder au gradient de pression au sein du canal. Ainsi, le fluide newtonien est utilisé comme un capteur de pression placé sur l'écoulement. Les conditions aux limites permettent de boucler le système d'équations. Au niveau de l'interface libre fluide-fluide la continuité de la vitesse du tenseur des contraintes tangentielles permet d'écrire [60, 61] :

$$u_1 = u_2 \quad \text{et} \quad \eta_1 \frac{\partial u_1}{\partial n} = \eta_2 \frac{\partial u_2}{\partial n} + \eta_s \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} \quad (8.5)$$

où  $\mathbf{n}$ , respectivement  $\mathbf{t}$ , est le vecteur unitaire normal, respectivement tangent, à l'interface fluide-fluide. Enfin, on suppose que les fluides ne glissent pas au niveau de la paroi. La résolution de ce système permet de calculer le champ de vitesse et donc le débit des deux fluides par intégration de ce dernier sur la section de chaque fluide.

$$Q_i = \int_0^w \int_0^h u_i(y, z) dy dz \quad (8.6)$$

Une étude de cet ensemble d'équations met en évidence que pour des fluides newtoniens l'interface ne bouge pas quand le rapport des débits est gardé constant. Ceci est illustré dans la figure 8.2.

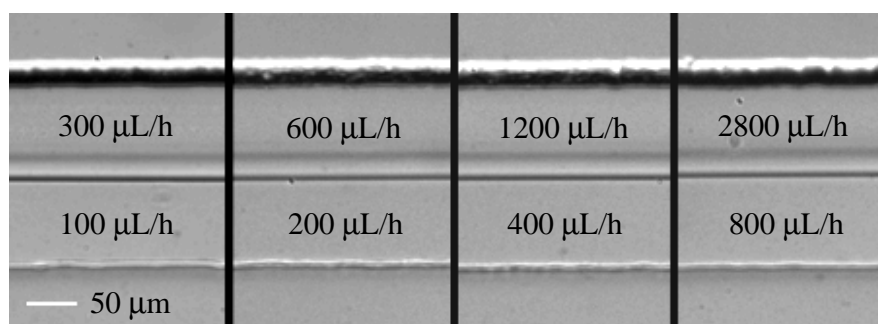


FIG. 8.2 – Clichés d'écoulement parallèle entre de l'hexadécane, situé en bas de l'image, et de l'eau avec du SDS à la cmc sur la partie supérieure des images. Les images sont prises pour différents débits dont le rapport est constant. Les fluides étant newtoniens, la position de l'interface ne bouge pas pour les différents débits. La taille du canal est de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ .

La forme de l'écoulement dans une section transverse étant assez complexe, il n'est pas possible d'obtenir une solution analytique pour le champ de vitesse. Des simulations numériques permettent de le calculer.

### 8.1.2 Implémentation numérique

Le développement du code numérique que nous avons utilisé pour le calcul du champ de vitesse a été initié par le stage de Stéphane Quiniou puis peaufiné par Charles-Henri Bruneau et Thierry Colin du laboratoire de Mathématiques Appliquées de Bordeaux. Il permet de calculer le champ de vitesse pour un gradient de pression et un couple de viscosité donnés. La section transverse est séparée en deux domaines distincts,  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ , de forme quelconque et correspondant à la section transverse d'un fluide. La vitesse  $u$  et la

viscosité  $\eta$  sont alors définis comme des fonctions prenant respectivement les valeurs  $u_1$  et  $\eta_1$  sur  $\Sigma_1$  et les valeurs  $u_2$  et  $\eta_2$  sur  $\Sigma_2$ . Ces fonctions vérifient sur l'ensemble du domaine  $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$  :

$$\eta \Delta u = \nabla P \quad (8.7)$$

Avec ces notations, la forme de l'interface n'est présente que dans les fonctions  $u$  et  $\eta$ . Cette formulation présente l'avantage de pouvoir calculer l'écoulement pour n'importe quel type d'interface et, plus particulièrement, dans le cas où elles sont courbes. Les équations sont discrétisées sur un maillage cartésien par une méthode de volume fini assurant la continuité des flux à l'interface.

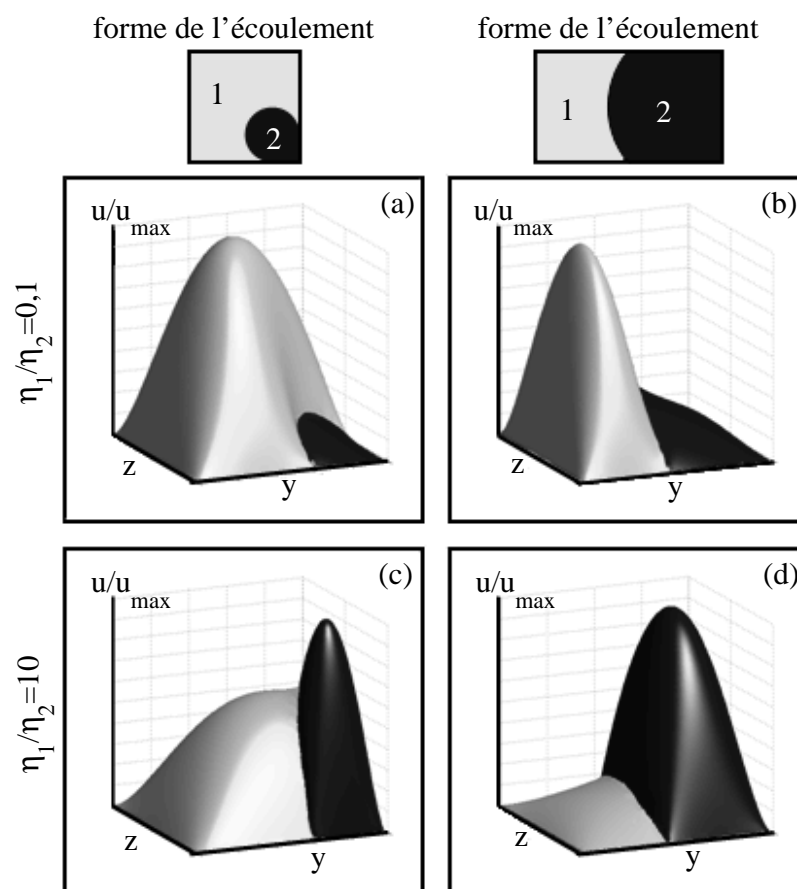


FIG. 8.3 – Profils de vitesse normalisés dans des canaux carrés et rectangulaires pour des écoulements décentrés et mouillants sur les surfaces pour deux rapports de viscosité. La forme du profil de vitesse d'un fluide est fortement affectée par son contraste de viscosité avec l'autre fluide.



Des exemples de profils de vitesse sont donnés dans la figure 8.3. La forme de l'écoulement dans chacun des fluides dépend du rapport de viscosité entre les deux fluides.

## 8.2 Définition de la viscosité et du cisaillement

### 8.2.1 Calcul de la viscosité

Les calculs introduits précédemment permettent de déterminer les débits de deux fluides pour un gradient de pression et un couple de viscosité connus. Cependant, dans nos expériences, les variables que nous avons à notre disposition sont différentes. En effet, nous imposons les deux débits, nous connaissons la viscosité du fluide de référence et nous déterminons le positionnement des fluides dans le microcanal. Pour résoudre le problème inverse, nous utilisons le fait que pour des fluides newtoniens ayant une position d'interface et un rapport de débit donnés, il n'existe qu'un unique rapport de viscosité permettant de résoudre l'équation de Stokes. L'unicité de la solution assure que la fonction  $Q_1/Q_2=f(\eta_1/\eta_2)$  est monotone pour une position fixe de l'interface. La figure 8.4 illustre ce fait et montre clairement que la connaissance des débits permet de remonter au rapport de viscosité entre les deux fluides.

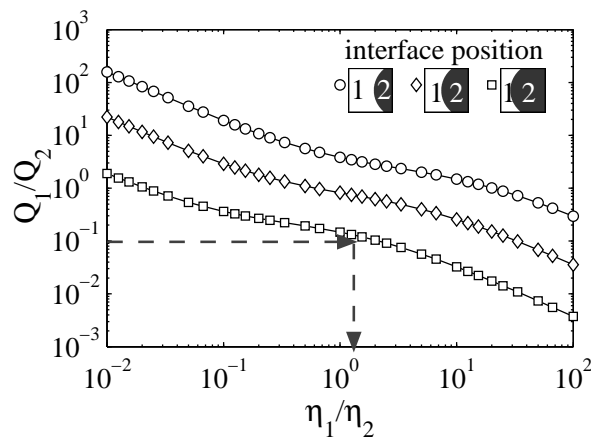


FIG. 8.4 – Rapport de débit  $Q_1/Q_2$  en fonction du rapport de viscosité  $\eta_1/\eta_2$  pour trois positions d'interface. Les dimensions du canal sont de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ . Pour une géométrie d'écoulement fixée, la connaissance du rapport des débits entre les deux fluides permet de remonter à leur rapport de viscosité.

Pour déterminer numériquement ce rapport de viscosité, nous commen-

çons par en fixer un de manière arbitraire et nous calculons le rapport de débit correspondant  $(Q_1/Q_2)_a$ . La convergence vers le bon rapport de viscosité est assurée par une dichotomie dans laquelle nous cherchons à annuler  $\Delta Q$  défini par :

$$\Delta Q = \frac{(Q_1/Q_2)_a - (Q_1/Q_2)_{exp}}{(Q_1/Q_2)_{exp}} \quad (8.8)$$

où  $(Q_1/Q_2)_{exp}$  est le rapport de débit expérimental. Nous stoppons cette procédure dès que  $\Delta Q$  est inférieur à  $10^{-3}$ . Une fois le rapport des deux viscosités connu et connaissant la viscosité du fluide de référence nous pouvons déduire celle du fluide inconnu.

### 8.2.2 Calcul du cisaillement

Lorsque un fluide visqueux newtonien s'écoule dans un capillaire carré, son taux de cisaillement n'est pas homogène. Le cisaillement est maximum à la paroi et va en diminuant jusqu'à s'annuler lorsqu'on s'approche du centre de capillaire. Les profils de vitesse de la figure 8.3 permettent de constater que cette hétérogénéité est également présente dans un écoulement parallèle de deux fluides. Il convient donc de définir un cisaillement moyen  $\dot{\gamma}_i$  ressenti par chacun des fluides :

$$\langle \dot{\gamma}_i \rangle = \frac{1}{S} \int_0^w \int_0^h \sqrt{(\partial_y u_i)^2 + (\partial_z u_i)^2} dydz \quad (8.9)$$

L'écart type autour de cette valeur moyenne,  $\Delta \dot{\gamma}_i$ , est donné par :

$$\Delta \dot{\gamma}_i = \frac{1}{S} \int_0^w \int_0^h \sqrt{(\partial_y u_i)^2 + (\partial_z u_i)^2 - \langle \dot{\gamma}_i \rangle^2} dydz \quad (8.10)$$

où l'indice  $i$  prend la valeur 1 pour le fluide externe et la valeur 2 pour le fluide interne. Il est important de noter que ces valeurs sont calculées à partir du profil de vitesse d'un écoulement de deux fluides newtoniens. La section suivante précise le protocole utilisé pour définir la viscosité et le cisaillement d'un écoulement impliquant un fluide complexe.

### 8.2.3 Définition pour des fluides non newtoniens

Lorsque l'un des fluides immiscibles est non newtonien, les calculs présentés précédemment ne sont plus exacts. Pour définir le cisaillement et la viscosité, nous avons adopté une démarche similaire à celle utilisée dans les rhéomètres classiques que nous avons présentée pour une cellule de Couette (voir chapitre 7.1.1). Nous associons au fluide non newtonien les valeurs qu'aurait

un fluide newtonien dans les mêmes conditions d'écoulement. On définit alors une viscosité et un cisaillement équivalent. Cette approximation est d'autant plus fautive que la contrainte au sein de l'écoulement est inhomogène. Ainsi, pour limiter l'erreur, il est important de se placer dans des écoulements au sein desquels la contrainte est la plus homogène possible (de la même manière qu'on utilise un entrefer étroit dans une cellule de Couette). Dans la suite nous allons discuter de la précision de notre méthode en fonction des différentes situations d'écoulement.

## 8.3 Précision des mesures

L'objet de cette partie est d'examiner les incertitudes expérimentales inhérentes à notre méthode. Cette discussion est essentielle car elle nous permet de déterminer les conditions requises pour que notre dispositif soit le plus précis possible. Il y a essentiellement deux causes d'incertitudes dans notre méthode. Nous venons de voir que le cisaillement au sein de l'écoulement était hétérogène et que cela permettait donc d'uniquement définir une valeur moyenne entachée d'un écart type. Nous allons quantifier cet écart type et voir comment il est affecté par différentes conditions opératoires. La seconde source majeure d'imprécisions vient de la détection optique des paramètres géométriques de l'écoulement. Les erreurs commises lors de la détection des différentes lignes caractéristiques engendrent une imprécision dans le calcul de la viscosité du fluide inconnu que nous allons estimer. Nous ne discuterons pas de l'incertitude sur les débits due au dispositif d'injection des fluides. Les pousse-seringues revendiquent une précision inférieure à 0,35 % [158], ce qui est largement négligeable par rapport aux deux sources d'erreurs que nous allons analyser.

### 8.3.1 Incertitude sur le cisaillement

Pour évaluer l'hétérogénéité du cisaillement, nous avons calculé la valeur de l'écart type pour différentes positions d'interface et pour différents rapports de viscosité. Les résultats sont présentés pour le fluide situé du côté convexe de l'interface que nous désignerons par fluide 2 comme dans nos précédentes notations. Les résultats sont regroupés dans la figure 8.5. Cette figure présente l'évolution de l'erreur relative, définie par l'écart type sur la valeur moyenne du cisaillement, en fonction du produit des rapports de débit et de viscosité  $(\eta_1/\eta_2) \cdot (Q_1/Q_2)$ . Le canal est de forme rectangulaire avec une section transverse mesurant  $200 \times 100 \mu\text{m}$ . L'interface possède une courbure centrée dans la hauteur du canal et dont le rayon vaut deux fois la hauteur

du canal. Il apparaît clairement sur cette figure une zone où le cisaillement

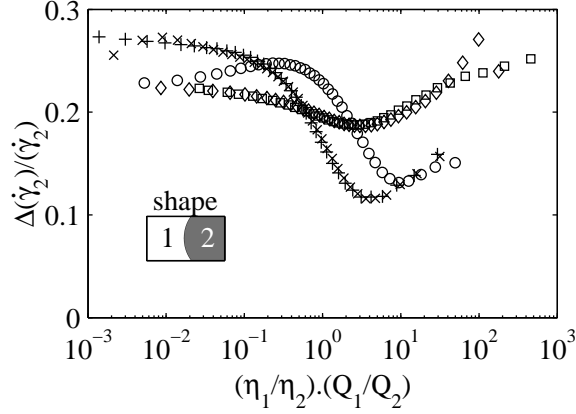


FIG. 8.5 – Erreur relative sur la valeur moyenne du cisaillement du fluide 2 en fonction de  $(Q_1/Q_2) \cdot (\eta_1/\eta_2)$ . Les dimensions du canal sont de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ . L'écart est calculé pour différents rapports de viscosité  $\eta_1/\eta_2$ . (+) correspond à un rapport de 0,01, (×) à un rapport de 0,1, (○) à un rapport de 1, (□) à un rapport de 10 et (◇) à un rapport de 100.

est défini avec une précision inférieure à 15 %. Pour atteindre cette acuité sur le cisaillement il faut que le fluide 1 soit dix (×) ou cent (+) fois moins visqueux que le fluide 2. Dans ces conditions, la contrainte la plus homogène dans l'écoulement est obtenue quand  $(Q_1/Q_2) \approx 3(\eta_2/\eta_1)$ . Ce résultat se visualise facilement sur la figure 8.3, où l'écoulement du fluide 1 ressemble à un écoulement de cisaillement simple alors que dans le cas d'un fluide externe plus visqueux, le profil de vitesse se rapproche plus d'un écoulement de Poiseuille dans lequel la contrainte est très hétérogène. Le rapport d'aspect n'affecte pas qualitativement ces résultats et les mêmes conclusions peuvent être tirées dans un canal dont la section transversale mesure  $100 \times 100 \mu\text{m}$ . Ainsi, les conditions requises pour obtenir l'écoulement le plus homogène possible sont d'injecter un fluide de référence moins visqueux que le fluide étudié et ce à un débit plus important.

### 8.3.2 Incertitudes expérimentales

Lorsque les images sont analysées pour déterminer les lignes caractéristiques de l'écoulement, une incertitude liée au manque de précision dans la détection apparaît. Cette limitation ne vient pas d'un problème de résolution de l'image, qui est amplement suffisante, mais de la taille des différentes

lignes. La rugosité des murs et l'épaisseur des lignes ne permettent que de détecter une position moyenne pour chacune des lignes.

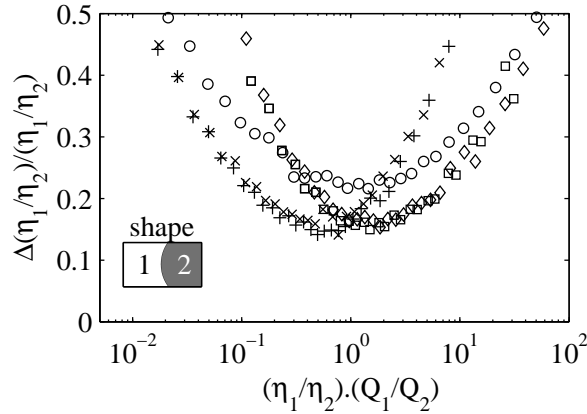


FIG. 8.6 – Erreur relative sur le rapport de viscosité due à une imprécision globale de  $\pm 5 \mu\text{m}$  dans la localisation des différents lignes caractéristiques. Les dimensions du canal sont de  $200 \times 100 \mu\text{m}$ . Cette erreur est calculée pour différents rapports de débits  $Q_1/Q_2$  et est représentée en fonction de  $(Q_1/Q_2) \cdot (\eta_1/\eta_2)$ . (+) correspond à un rapport de 0,01, (×) à un rapport de 0,1, (○) à un rapport de 1, (□) à un rapport de 10 et (◇) à un rapport de 100.

Dans nos calculs, une variation de la géométrie de l'écoulement, pour un même rapport de débit, se traduit par une variation du rapport de viscosité. C'est donc la détermination de la viscosité qui est affectée par ces erreurs de détection. Nous avons estimé cette imprécision à  $\pm 5 \%$  de la largeur du canal après la détection de toutes les lignes. Pour traduire l'influence de cette incertitude sur la précision de nos mesures, nous fixons un rapport de débit et une position d'interface et calculons le rapport de viscosité  $\eta_1/\eta_2$  correspondant. Nous faisons ensuite exactement la même chose pour une interface située à  $+5 \mu\text{m}$  et  $-5 \mu\text{m}$  de cette position. La différence entre les deux rapports de viscosité obtenus à  $\pm 5 \mu\text{m}$ ,  $\Delta(\eta_1/\eta_2)$ , permet de calculer l'erreur relative sur la détermination de la viscosité. Les résultats obtenus dans un canal mesurant  $200 \times 100 \mu\text{m}$  sont regroupés dans la figure 8.6 en fonction de  $(Q_1/Q_2) \cdot (\eta_1/\eta_2)$ . Pour limiter l'erreur sur le rapport de viscosité il est nécessaire d'utiliser deux fluides dont le rapport de viscosité est différent de un.

### 8.3.3 Point de fonctionnement

La figure 8.7 regroupe les précédents résultats. Les zones dans lesquelles le cisaillement est défini avec une précision de moins de 15 % apparaissent par un rectangle grisé, et celles dans lesquelles la précision sur le rapport de viscosité est inférieure à 20 % sont encadrées par un rectangle. Il apparaît clairement une zone adéquate pour mesurer les courbes d'écoulement.

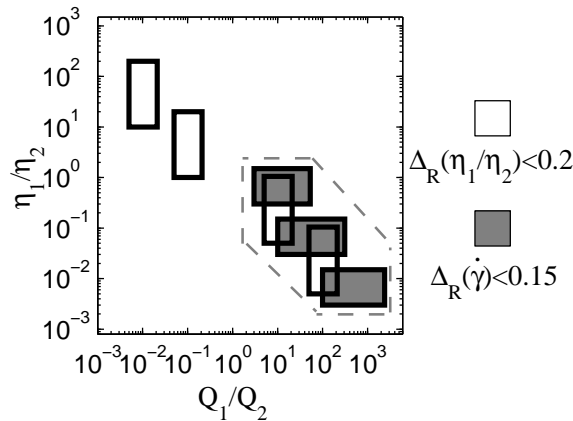


FIG. 8.7 – Point de fonctionnement de notre méthode. Les zones dans lesquelles les couples  $(Q_1/Q_2, \eta_1/\eta_2)$  satisfont  $\Delta(\eta_1/\eta_2)/(\eta_1/\eta_2) \leq 0,2$  sont repérées par des rectangles et celles dans lesquelles ils vérifient  $\Delta(\dot{\gamma})/(\dot{\gamma}) \leq 0,15$  sont grisées. Il apparaît clairement une zone dans laquelle il est possible d'effectuer des mesures rhéologiques.

## 8.4 Partie expérimentale

### 8.4.1 Systèmes étudiés

Différents types de fluides ont été utilisés dans cette étude. Les fluides newtoniens sont des solutions d'huile de silicone de différentes viscosités, d'hexadécane, de 1-octanol, de dodécanol, de glycérol et des mélanges de glycérol et d'eau avec du SDS au-dessus de la cmc. Plusieurs types de fluides non newtoniens ont été préparés. Des solutions semi-diluées de polymères ont été obtenues à partir de POE 4M dilué à 1 ‰ et 2 ‰ dans de l'eau et de PAM à 18M dilué dans de l'eau à 0,1 ‰. Une émulsion a été préparée à partir d'huile de silicone et de TTAB [100]. Cette émulsion a une taille caractéristique de 3  $\mu\text{m}$  et une fraction volumique d'huile de 60 %.

De la mayonnaise a également été utilisée. Enfin, une solution de micelles géantes est obtenue en dissolvant un mélange de CpCl-NaSal à 6 %<sub>m</sub> dans une solution aqueuse de NaCl à 0,5 mol/L.

### 8.4.2 Dispositif et protocole expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui présenté dans la figure 3.2. Deux types de dispositifs avec une jonction en T ont été utilisés dans cette partie. Les mesures ont été essentiellement effectuées dans des canaux en verre et PDMS et d'autres l'ont été dans des canaux de section rectangulaire en verre obtenus par assemblage de lames de verre. L'injection des fluides a été effectuée à l'aide de seringues en verre et d'un tube en polyéthylène afin d'obtenir une grande rigidité du circuit fluidique. Les débits d'infusion des fluides sont contrôlés par des pousse-seringues PHD 2000 de chez Harvard Apparatus. L'écoulement est observé à l'aide d'un microscope optique dans le canal de sortie quelques centimètres après la jonction ce qui permet d'avoir des écoulements stationnaires (pour des fluides à faible thixotropie). Le protocole suivi pour réaliser une expérience est le suivant :

- Les premières mesures sont effectuées à bas débit. Après s'être placé dans une gamme de débit permettant d'obtenir un écoulement parallèle, un délai de 30 minutes est respecté pour permettre au système de s'équilibrer.
- Le débit du fluide à caractériser est maintenu constant alors que le débit du fluide de référence est augmenté progressivement.
- Lorsque le fluide à caractériser est fortement confiné son débit est augmenté et l'étape précédente est répétée.
- Ce protocole est répété pour balayer une gamme de débit allant de quelques  $\mu\text{L}/\text{h}$  à quelques  $\text{mL}/\text{h}$ .

## 8.5 Résultats

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus pour des fluides simples et complexes. Les résultats sont présentés en tenant compte des barres d'erreurs que nous venons d'introduire et sont comparés avec les valeurs obtenues dans un rhéomètre AR-G2 équipé d'une cellule cône-plan. Le cône utilisé a un diamètre de 4 cm et un angle 2°.

### 8.5.1 Fluides newtoniens

La figure 8.8 montre les résultats obtenus à 22°C en utilisant un écoulement parallèle entre de l'hexadécane et de l'eau avec du SDS à la cmc. La contrainte évolue linéairement avec le cisaillement et la pente permet de calculer la viscosité. Nous trouvons une viscosité de 2,6 mPa·s ce qui est en bon accord avec les données trouvées dans la littérature [159]. Le tableau 8.1 rassemble différents résultats obtenus pour des fluides newtoniens. Les résultats sont également en très bon accord avec les valeurs disponibles dans le Handbook [159].

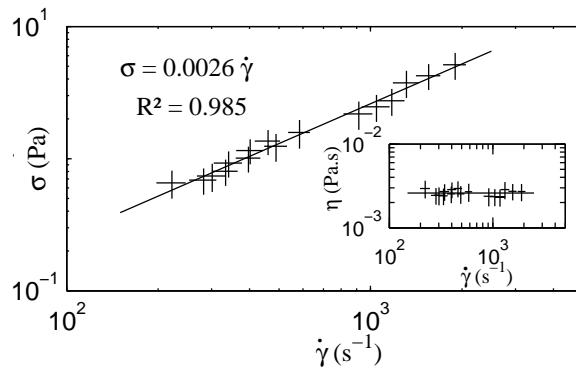


FIG. 8.8 – Courbe d'écoulement de l'hexadécane. La contrainte varie linéairement avec le cisaillement. Un insert montre l'évolution de la viscosité avec le cisaillement. Ces courbes confirment le caractère newtonien du fluide et nous permettent de trouver une viscosité de 2.6 mPa·s pour l'hexadécane. Le canal utilisé est en verre-PDMS et mesure 100×100 μm. De l'eau avec du SDS à la cmc (1 mPa·s) est utilisé comme fluide de référence.

fluide de référence	eau	huile de silicone	huile de silicone	eau
$\eta$	1 mPa·s	500 mPa·s	20 mPa·s	1 mPa·s
fluide inconnu	1-octanol	glycérol	dodécane	hexadécane
$\eta$ mesurée	9.3 mPa·s	860 mPa·s	1.2 mPa·s	2.6 mPa·s
$\eta$ [159]	8.5 mPa·s	890 mPa·s	1.3 mPa·s	3 mPa·s

TAB. 8.1 – Résultats obtenus pour différents fluides newtoniens. Les valeurs obtenues avec moins de 20 % d'erreur sont clairement en bon accord avec les valeurs de référence trouvées dans le Handbook [159]. La précision des valeurs données par le Handbook varie de 1 % à 10 % [159].



## 8.5.2 Solutions semi-diluées de polymères

La figure 8.9 présente les résultats obtenus à 22°C pour les différentes solutions diluées de POE. Les croix sont les résultats obtenus dans notre dispositif et les ronds sont ceux obtenus dans le rhéomètre cône-plan. Les résultats sont en très bon accord. Les mesures des courbes d'écoulement ont été effectuées avec moins de 250 $\mu$ L de fluide.

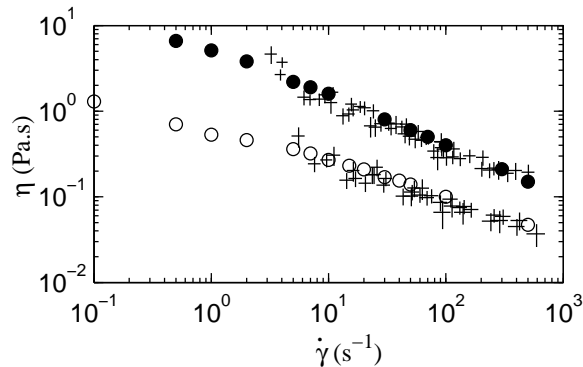


FIG. 8.9 – Viscosité en fonction du cisaillement pour des solutions de POE 4M dans l'eau à 22°C. Les  $\circ$  et les  $\bullet$  sont les valeurs obtenues pour des solutions à 1 ‰ et 2 ‰ sous un rhéomètre cône-plan. Les  $+$  sont les résultats et les barres d'erreurs obtenus sur les mêmes solutions dans notre dispositif microfluidique. Le canal utilisé est en verre PDMS et mesure 100 $\times$ 200  $\mu$ m. De l'huile de silicone à 0.1 Pa.s est utilisée comme fluide de référence.

Les résultats sont un peu moins précis pour la solution de PAM. Les déviations observées pourraient notamment être dues à un problème de thermostatisation de la puce. Notons au passage que le contrôle de la température sur la puce est un paramètre très important à maîtriser pour la viabilité de notre dispositif. Il serait de plus très intéressant de pouvoir suivre l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction de la température dans une optique de criblage haut débit en continue de formulations. A l'heure actuelle nous n'avons pas de contrôle précis mais nous pourrions bénéficier facilement de nombreux travaux réalisés au laboratoire dans ce sens par P. Laval et C. Pradère.

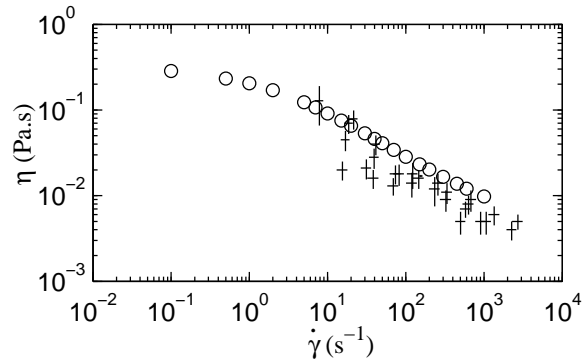


FIG. 8.10 – Viscosité en fonction du cisaillement pour la solution aqueuse de PAM 18M diluée à 1 %<sub>m</sub> à 22°C. Les ○ sont les valeurs obtenues sous un rhéomètre cône-plan. Les + sont les résultats et les barres d'erreurs obtenus sur les mêmes solutions dans notre dispositif microfluidique. Le canal utilisé est en verre-PDMS et mesure 100×200 μm. De l'huile de silicone à 20 mPa.s est utilisée comme fluide de référence.

### 8.5.3 Emulsions

Les résultats obtenus avec l'émulsion de TTAB (+ sur la figure 8.11) et la mayonnaise (+ sur la figure 8.12) ne sont pas en bon accord avec les valeurs du rhéomètre cône-plan (● sur les figures 8.11 et 8.12). Les valeurs trouvées dans nos dispositifs sont systématiquement inférieures à celles du rhéomètre cône-plan pour toute la gamme de cisaillement explorée. L'écart observé provient du protocole utilisé lors de la préparation de l'expérience. Une fois la seringue chargée avec l'émulsion, le tube de connexion est rempli à la main. Lors de ce remplissage le fluide est fortement cisailé dans le capillaire; ainsi, le fluide qui est introduit dans la puce a déjà été sollicité. Pour évaluer l'effet de ce précisaillement dans un rhéomètre cône-plan nous avons cisailé nos émulsions à 1500 s<sup>-1</sup> pendant une minute puis nous avons mesuré à nouveau la courbe d'écoulement. Les nouvelles valeurs (○) sont en accord avec les résultats obtenus par nos dispositifs.

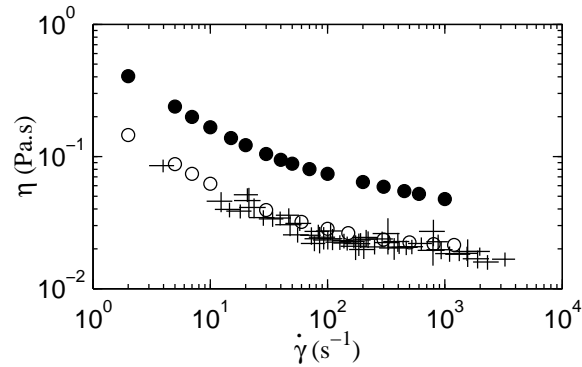


FIG. 8.11 – Viscosité en fonction du cisaillement pour l'émulsion de TTAB à 22°C. Les • sont les valeurs obtenues sous un rhéomètre cône-plan et les + sont celles obtenues par notre méthode avec les barres d'erreurs associées. Les résultats ne sont pas en accord. Ils le deviennent lorsque l'émulsion est cisailée une première fois avant la mesure de sa courbe d'écoulement ○. Le canal utilisé est en verre-PDMS et mesure 100×100 μm. Le fluide de référence est une huile de silicone à 20 mPa.s.

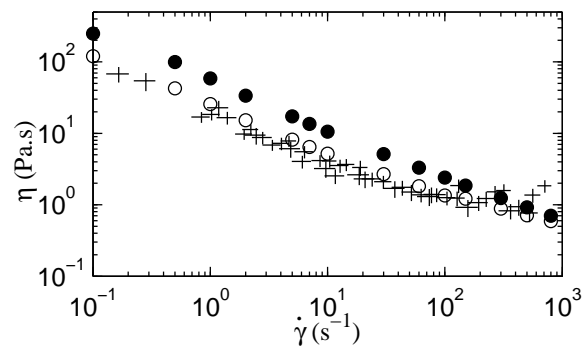


FIG. 8.12 – Viscosité en fonction du cisaillement pour la mayonnaise à 22°C. Les • sont les valeurs obtenues sous un rhéomètre cône-plan et les + sont celles obtenues par notre méthode avec les barres d'erreurs associées. Les résultats ne sont pas en accord. Ils le deviennent lorsque la mayonnaise est cisailée une première fois avant de mesurer sa courbe d'écoulement ○. Le canal utilisé est en verre PDMS et mesure 100×200 μm. Le fluide de référence est une huile de silicone à 0,5 Pa.s.

Les quantités de fluides injectées pour mesurer une courbe d'écoulement

sont inférieures à  $250 \mu\text{L}$  pour les deux émulsions étudiées. Dans le cas de la mayonnaise nous mesurons des viscosités allant jusqu'à  $70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Le cisaillement dans le capillaire d'injection semble donc bien être à l'origine de l'écart observé. Une solution permettant de limiter ces problèmes de précisaillement pourrait consister à ajouter des réservoirs de liquide à l'entrée du canal. Le déplacement du fluide serait alors assuré en connectant ce réservoir à un tube d'injection contenant un fluide neutre poussant le fluide du réservoir au canal d'injection. Cette approche semble d'autant plus que réaliste qu'une réalisation similaire a déjà été utilisée par B. Zheng et ses collaborateurs [160].

### 8.5.4 Solution de micelles géantes

La figure 8.13 présente les résultats obtenus avec la solution de micelles géantes. A bas taux de cisaillement, les résultats obtenus avec dans un canal verre-PDMS ( $\diamond$ ) ne sont pas en accord avec les valeurs du rhéomètre cône-plan ( $\bullet$ ). Le fait que cet écart ne soit pas observé sur toute la gamme de cisaillement suggère que le phénomène à l'origine de cette déviation est différent de celui observé avec les émulsions.

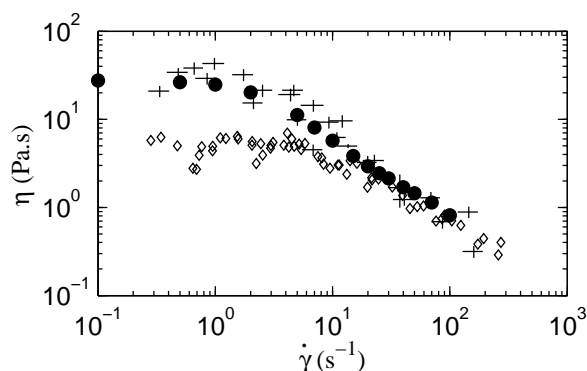


FIG. 8.13 – Viscosité en fonction du cisaillement pour des micelles géantes de  $\text{CpCl-NaSal}$  à  $22^\circ\text{C}$ . Les  $\bullet$  sont les valeurs obtenues sous un rhéomètre cône-plan et les  $\diamond$  sont celles obtenues par notre méthode dans un canal en verre PDMS mesurant  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Les résultats ne sont pas en accord. Des effets de glissement de la solution de micelle sur la surface de PDMS sont à l'origine de ces déviations (voir figure 8.14). En répétant l'expérience dans un canal en verre de  $300 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  dans lequel le glissement n'est pas significatif, les résultats (+) obtenus sont en bien meilleur accord.

Le fait que l'erreur soit particulièrement importante à bas cisaillement,

et donc à basse vitesse, pourrait être la signature d'un problème de glissement sur les parois du canal [161, 162]. Pour confirmer cette hypothèse une expérience de PIV a été menée afin de déterminer grossièrement le profil de vitesse dans la solution de micelles géantes. Des traceurs fluorescents ont ainsi été rajoutés dans la solution et la vitesse a été mesurée en suivant leur déplacement à différentes hauteurs dans le canal. Le profil de vitesse entre la surface de verre et celle de PDMS présenté sur la figure 8.14 montre clairement que les micelles glissent largement sur le PDMS alors que ce glissement est limité sur la surface de verre. Suite à cette constatation, nous avons utilisé un dispositif dont les quatre surfaces sont en verre pour mesurer la courbe d'écoulement des micelles géantes. Les résultats obtenus (+ sur la figure 8.13) dans ce dispositif sont en bien meilleur accord que ceux obtenus dans un canal verre-PDMS ( $\diamond$  sur la figure 8.13). La quantité de fluide requise pour la mesure de cette courbe d'écoulement est d'environ  $250 \mu\text{L}$ . Le profil de vitesse déterminé par PIV permet de confirmer que l'utilisation d'une cellule en verre réduit considérablement le glissement [161, 162, 163]. Ce profil est présenté sur la figure 8.14.

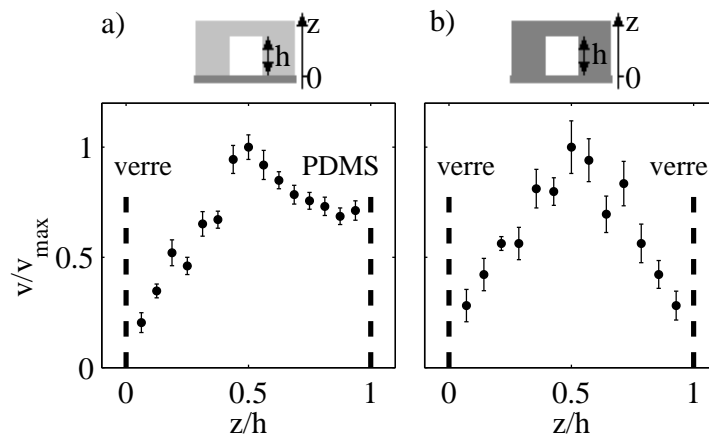


FIG. 8.14 – Profils de vitesse dans une tranche verticale d'un co-écoulement de CpCl-NaSal et d'huile de silicone. Le profil obtenu dans un canal en verre et PDMS (a) est dissymétrique du fait d'un glissement important sur la surface de PDMS. L'utilisation d'un canal en verre permet de limiter le glissement de la solution de CpCl-NaSal.

### 8.5.5 Conclusions

Les résultats obtenus pour de nombreux fluides mettent en évidence la validité de notre approche pour mesurer la courbe d'écoulement de fluide sur un dispositif microfluidique. L'extension des travaux de P. Galambos et F. Forster aux fluides immiscibles ainsi que la définition d'un protocole de calcul du cisaillement nous permettent d'accéder à une gamme de cisaillement s'étalant de  $0,2 \text{ s}^{-1}$  à  $2000 \text{ s}^{-1}$ . Les viscosités mesurées vont quant à elles de  $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $70 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Nous sommes capables d'identifier le comportement rhéologique des solutions en bon accord avec les mesures effectuées sous un rhéomètre cône-plan en utilisant moins de  $300 \mu\text{L}$  de fluide. Nos résultats ont également permis de soulever les problèmes de précisaillement dans les tubes d'injection et de souligner l'importance des phénomènes de glissement sur la précision des mesures. Les problèmes de précisaillement pourraient être résolus en incorporant des réservoirs d'injection à l'entrée de nos canaux. Le déplacement du fluide serait alors assuré par un fluide neutre connecté au réservoir. Le glissement sur les surfaces peut grandement limiter la précision des mesures quand il est significatif. Les mesures sont particulièrement affectées à basses vitesses, lorsque la vitesse de glissement n'est pas négligeable par rapport à la vitesse de l'écoulement. Il est possible de limiter ce glissement en changeant la surface du canal pour une surface ayant une meilleure affinité avec le fluide complexe utilisé. Nous avons utilisé cette solution dans le cas de notre système de micelles géantes et nous avons vu que cela permettait d'obtenir des données en meilleur accord.

Les résultats obtenus semblent confirmer que l'écoulement était stationnaire et complètement développé avec les fluides que nous avons utilisés. Ceci semble raisonnable étant donné que nos fluides ne présentent quasiment aucune thixotropie. Cependant une telle hypothèse ne devrait plus être vraie pour des fluides ayant des temps d'équilibre plus importants que le temps de séjour dans le canal. Il serait intéressant d'étudier alors l'évolution de l'interface avec la position dans le canal, ce qui est équivalent à un temps moyen de sollicitation, et ce afin de voir s'il est possible d'extraire des informations sur le temps de relaxation de ces solutions. De plus, par nature, notre méthode nous permet de visualiser l'écoulement et il semble donc envisageable de coupler notre mesure avec une analyse de la structure du fluide sous écoulement telle que la biréfringence ou la diffusion de la lumière.

En utilisant un mélangeur en amont de notre canal de mesure puis en mesurant les propriétés rhéologiques de ces différentes préparations, il devient envisageable d'effectuer des formulations et des tests en continu avec de très faibles quantités de fluide. Dans la partie suivante, nous allons présenter les travaux que nous avons accomplis dans cette optique.

## 8.6 Automatisation du système

L'objet de cette partie est de développer un système automatisé de mesure de viscosité, basé sur la détection optique de la position de l'interface. La finalité est de formuler puis de déterminer en continu les propriétés rhéologiques d'un fluide d'une manière la plus automatisée possible. Nous avons inclu notre méthode dans un système de mesure automatisé qui requiert d'exécuter puis de piloter les tâches suivantes :

- Modifier les débits.
- Prendre une image de l'écoulement.
- Analyser l'image afin d'en détecter les lignes caractéristiques.
- Calculer la viscosité et le taux de cisaillement moyen.

Il convient donc d'automatiser ces différentes actions et de les enchaîner dans un ordre cohérent à l'aide d'un programme de pilotage. Ce travail a été réalisé par Thomas Moulin au cours d'un stage au sein du laboratoire. Le pilotage des pousse-seringues est effectué avec le logiciel Matlab par l'utilisation de la liaison série RS-232. Le code développé permet de contrôler jusqu'à 99 pousse-seringues. L'acquisition des images à une fréquence donnée est réalisée avec le logiciel LabView. Le dialogue avec Matlab se fait via le système d'exploitation. Matlab attendra simplement l'apparition d'une nouvelle image dans un répertoire prédéterminé avant de modifier les débits et de traiter cette image. La fréquence d'acquisition d'image détermine le délai d'attente entre deux points consécutifs. Les résultats sont actuellement soumis à publication dans l'article présenté ci après.

# Towards a continuous microfluidic rheometer

Pierre Guillot\*, Thomas Moulin, Matthieu Guirardel, Arash Dodge, Mathieu Joanicot, and Annie Colin  
*Rhodia Laboratoire du Futur, Unité mixte Rhodia-CNRS, Université Bordeaux I,  
178 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac, FRANCE*

Charles-Henri Bruneau and Thierry Colin  
*MAB Université Bordeaux1, CNRS UMR 5466, INRIA Futurs projet MC2,  
351 cours de la libération, 33405 Talence, FRANCE*

(Dated: September 11, 2006)

In a previous paper we presented a way to measure the rheological properties of complex fluids on a microfluidic chip [1]. The principle of our method is to use the parallel flow between two immiscible fluids as a pressure sensor. In fact, in a such flow both fluids flow side by side and the size occupied by each fluid stream depends only on both flow rates and on both viscosities. We use this property to measure the viscosity of one fluid knowing the viscosity of the other fluid, both flow rates and the relative size of both streams in a cross section. We shown that using a less viscous fluid as a reference fluid allows to define a mean shear rate with a low standart deviation in the other fluid. This method allow us to measure the flow curve of a fluid with less than 250  $\mu\text{L}$  of fluid. In this paper we implement this principec in a fully automated set up which control the flow rate, analyze the picture and calculate the mean shear rate and viscosity of the studied fluid. We present results obtained for Newtonian fluids and complex fluids using this set up and we compared our data with cone and plate rheometer measurements. By adding a mixing unit in the fluidic network we showed how this set up can be used to characterize in a continuous way the evolution of the rheological properties in fonction of the formulation composition. We illustrate this by measuring the rheological curve of four formulations of polyethylene oxide solution with only 1.3 mL of concentrated polyethylene oxide solution. This method could be very useful in screening processes where the viscosity range and the behavior of the fluid to an applied stress must be evaluated.

Keywords: Microfluidic, Rheology, Complex Fluids

## INTRODUCTION

Combinatorial chemistry has opened new paths for synthesizing large libraries of novel materials and formulations. High throughput characterization techniques become essential in order to benefit from these new synthesis methods. In fact, a systematic investigation of the relevant properties is required to select the convenient formulation or material. In this paper, we present a set up which allows to perform continuous rheological measurements on a microfluidic chip. Rheology is the study of the deformation and flow of a material in response to an applied stress. For simple liquids the shear stress is linearly related to the shear rate via the viscosity coefficient. This is not always the case. In complex fluids, the existence of a mesoscopic length scale ranging between the molecular size and the whole sample [2] may induce coupling between the structure of the fluid and the flow leading to a non-Newtonian behavior. Characterizing the response of a sample under flow therefore requires the establishment of a rheological curve giving the evolution of the viscosity as a function of the applied shear rate. Rheological characteristics of fluids are essential properties in many fields. For example in paint

industries, the viscosity of the paint must be low enough under high shear rates in order to coat the surface well, but must be high enough under low shear conditions to stay on the brush. High viscosity in formulations is often used to stabilize an emulsion or a suspension in the food and personal care industries. Adjusting viscosity of a formulation to the required range involves a long series of trials and tests. Microfluidics, which deals with methods and materials to control and handle liquid flows on length scales ranging from tens to hundreds of micrometers, offers numerous prospects along these lines to formulate and characterize products [3]. This is the lab on a chip concept. In fact, adding a mixing step before characterization at the submillimetric length scale allows us to use very small volumes of fluids to screen different formulations in a continuously way. The easiest type of rheometer to miniaturize, allowing for a continuous approach, are capillary rheometers. In such a rheometer, the principle is to establish the relationship between the pressure drop and the flow rate of a fluid flowing through a capillary that has a constant cross-section.

On-line capillary rheometers have been used for over 30 years in polymer and food engineering [4–9]. Devices with features on the sub-millimeter length scale appeared in the last 10 years. Using pressure-driven flows, Weng et al. have developed a viscosimeter with a thermostat [10]. They measured the pressure drop and the flow rate of a liquid passing through a microtube of 20 microns of

---

\*Corresponding author: pierre.guillot-exterieur@eu.rhodia.com



diameter. Using 60 microliters of sample, they achieved accurate viscosity measurements with a precision of less than 5% at different temperatures. However, in their approach they only measured low viscosity (less than  $10^{-2}$  Pa.s) of Newtonian fluids without calculating the shear rate. Kang and coworkers [11] measured the total pressure drop along a microchannel for an imposed flow rate using a pressure sensor. They measured the rheological properties of polymer solutions at high shear rates. The main drawback of their technique is that their system relies on the use of an external pressure transducer, which measures the sum of the true microchannel pressure drop and those due to entrance and exit effects. To take these effects into account, both complex calibrations and corrections, which required to perform experiments in channels of various lengths and cross-sections, have to be applied. Moreover, the use of an external transducer may result in a delay time quite long for the response of the rheometer when the flow rate is low [12].

To avoid these corrections and delay times, Galambos and coworkers [13] have proposed to use the features of specific microfluidics flows. After a T junction, two miscible fluids flowing side by side in the outlet channel are mixed by interdiffusion. Right after the T junction, the interface between the two fluids is still sharp since, in their experimental conditions, diffusion is slower than convection. In the channel, the position of the interface is fixed by the ratio of the flow rates of the two fluids and by the ratio of their viscosities. These authors show that by measuring the position of this interface using fluorescence microscopy, they manage to compute the viscosity of one sample by knowing the flow rates and the viscosity of the other fluid. This elegant method, which does not require the implementation of a sensor on or outside the microdevice, allows to measure the pressure drop of the flow.

Using two immiscible fluids, we used this approach to measure the pressure drop of the flow and extend it to complex fluid. The mean shear rate and the viscosity of the studied fluid are then defined applying classical rheological procedures. The flow curve of the sample is calculated by performing measurements at different flow rates [1]. This method seems well suited to characterize the flow properties of a sample with a few quantity of sample. This could be very helpful in the screening processes where various formulations are prepared and need to be evaluated. In this paper we implement our method in a set up engineered to perform continuously measurement in an automated fashion. In the first part we recall the principle of the method use to determine the fluid flow curve. We then present the routine developed to analyze the image and explain the main structure of our program. We finally show the results that we obtained with measurements on a single sample and continuous measurements of various samples prepared on-chip.

## PRINCIPLE OF THE MICRORHEOMETER

Following the works of Galambos [13] and Groisman [14, 15], we measure the pressure drop in a microchannel using microscopy. In this section we describe our method to measure pressure drop in a parallel flow. More detail can be found elsewhere [1]. Our microdevices are T channel (see Fig. 1) made in glass polydimethylsiloxane (PDMS) by using soft lithography technology [16]. When two immiscible fluids are injected, various flows such as droplets, pearl necklaces, disordered patterns or parallel flows can be obtained after the junction [3, 17–19]. However, in a wide range of flow rates, the two immiscible fluids flow side by side, forming a laminar parallel flow. The range of flow rates can be greatly increased by using a rectangular channel instead of a square one [19]. Therefore, all of our experiments are performed in  $200\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  microchannels. In the following we recall the mean properties of the parallel flow.

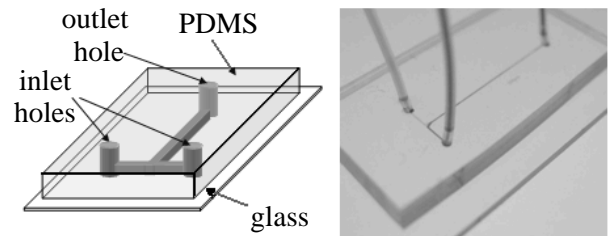


FIG. 1: Sketch and picture of our microfluidic devices.

### Properties of the parallel flow

The shape of the parallel flow in a glass PDMS channel is ruled by wetting and injection conditions. The mean feature of this shape can be studied using confocal fluorescence microscopy [20, 21]. To do so, a small amount of rhodamine 6G is added in the aqueous phase which is a mixture of water and glycerine adjusted to match the refractive index with the one of the hexadecane. A typical cross sectional image is presented in the Fig. 2. The walls of the  $200\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  microchannel have been drawn to the picture. The contact angle on the PDMS and on the glass are different due to the differences in affinity between the oil and the two solid plates (PDMS or glass). The free fluid-fluid interface has a curvature with a constant radius. This shape implies that the pressure jump across the interface is constant. This point is important because to obtain an unidirectional flow the pressure in a cross section has to be constant in both fluid, *i.e.* the pressure jump at the interface must be the same all along the interface. The one radius shape is thus a signature of an unidirectional flow. Knowing

that, it is possible to determine this shape from transmission picture. In fact, by adjusting the contrast of the picture, mismatched lines appear; this reveals the characteristic lines and fully describes the shape as shown in Fig. 2. The mismatched lines correspond to the PDMS walls (W), to the interface position (I) and to the contact lines on the glass slide ( $C_g$ ) or on the PDMS surface ( $C_p$ ). Assuming that the interface is circular, the knowledge of the position of these lines allows us to calculate the radius of the interface and the position of its center. Hereafter, we design the fluid with a convex shape the inner fluid whereas the other fluid is called the outer fluid.

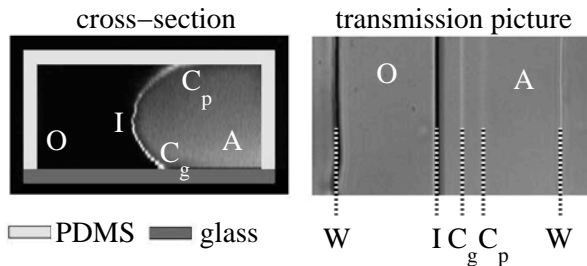


FIG. 2: Cross-section and transmission images of a parallel flow between hexadecane (O) and aqueous phase with rhodamine (A) in a  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  microchannel. The interface between the two fluids is circular. Mismatched lines on transmission picture correspond to the characteristic lines of the shape.

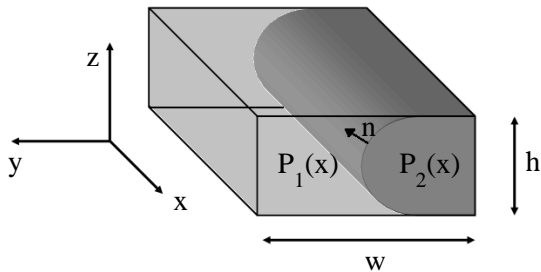


FIG. 3: Notations used.

In a steady state, the flow field for incompressible Newtonian fluids is obtained by solving the Stokes equation for both fluids :

$$\eta_i \Delta \vec{v}_i = \text{grad} P_i \quad (1)$$

where  $\vec{v}_i$ ,  $\eta_i$  and  $P_i$  are the velocity vector, the viscosity and the pressure inside the fluid  $i$ . In our notations,  $i$  equals 1 for the outer fluid and  $i$  equals 2 for the inner one. In a parallel flow the flow is unidirectional. With the notations of the Fig. 3, the velocity vector has only

one component in the  $x$  direction. This implies that the pressure in each fluid is only a function of  $x$  and is constant in a cross section. The pressures in both fluid are linked by the Laplace law through:

$$P_2(x) - P_1(x) = \frac{\gamma}{R(x)} \quad (2)$$

where  $\gamma$  is the surface tension and  $R(x)$  is the radius of the interface. As  $R(x)$  is constant all along the channel the pressure gradient in both fluids are equal:

$$\frac{\partial P_1}{\partial x} = \frac{\partial P_2}{\partial x} \quad (3)$$

This set of equations is closed by defining the boundary conditions, namely: the velocity and the tangential components of the stress tensor are continuous at the interface and there is no slip at the walls for both fluids [22, 23]. The viscosity surface term is neglected in the shear stress tensor [1].

The resolution of the equation 1 for given flow conditions (channel dimension, interface shape, pressure gradient and viscosities) allows to calculate the flow field. The flow rate  $Q_1$  and  $Q_2$  of both fluids are then calculated by integrating the flow field according to:

$$Q_i = \int_0^w \int_0^h u_i(y, z) dy dz \quad (4)$$

where  $w$  is the width of the channel and  $h$  is the height. The mean shear rate in each fluid  $\dot{\gamma}_i$  and its standard deviation can be estimated by :

$$\dot{\gamma}_i = \frac{1}{\Sigma_i} \int_0^w \int_0^h \sqrt{\left(\frac{\partial u_i}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)^2} dy dz \quad (5)$$

$$\Delta \dot{\gamma}_i = \frac{1}{\Sigma_i} \int_0^w \int_0^h \sqrt{\left(\frac{\partial u_i}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial z}\right)^2} - \dot{\gamma}_i^2 dy dz \quad (6)$$

where  $\Sigma_i$  is the cross sectional surface filled with the sample  $i$ .

A dimensional analysis of this set of equations points out that the relative space occupied by each fluids in a cross section of the channel is directly related to their viscosity and flow rate ratios. This is well illustrated by Fig. 4 and Fig. 5. Increasing the aqueous flow rate by keeping the oil flow rate constant leads to the enlargement of the aqueous stream width (see Fig. 4). As shown in Fig. 5, the position of the interface between two Newtonian fluids (*i.e.* with constant viscosity ratio) does not move when the flow rates are changed while the ratio between them is kept constant.

Therefore, measuring the geometrical features of the flow, knowing both flow rates and one of the two viscosities allows us to obtain the other viscosity. The pressure drop in the channel can then be deduced from the absolute value of the flow rate. However the shape of the flow does not permit to obtain analytical solutions. Numerical procedure are thus require to perform the calculation.

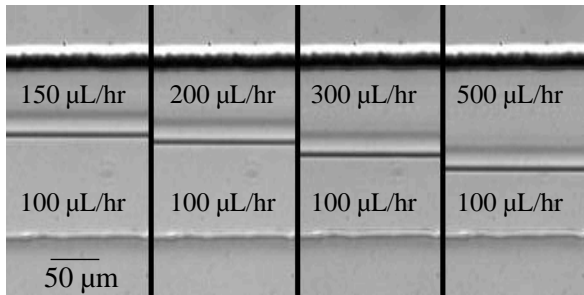


FIG. 4: Optical pictures of the parallel flow taken for various flow rate ratios in a  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  microchannel. The oil phase is hexadecane. The aqueous phase is a solution of Sodium dodecyl sulfate (SDS) in water at the critical micellar concentration (cmc) and is located in the upper part of the figure. The flow rates of water and hexadecane are specified on the figures. Note that the interface between the two fluids moves toward the downer part when the water flow rate is increased.

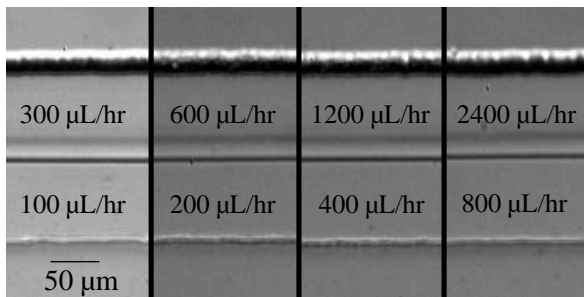


FIG. 5: Optical pictures of the parallel flow taken for a fixed ratio between the flow rates in a  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  microchannel. The oil phase is hexadecane. The aqueous phase is a solution of water with SDS at the cmc and is located in the upper part of the figure. The flow rates of water and hexadecane are specified on the figures. The interface between the two fluids does not move for the different flow rates.

#### Definition of the viscosity and shear rate for complex fluids

The detail of the procedure use in the numerical simulations is described in [1]. We are able to compute the flow rate of both fluids assuming them to be Newtonian. However, in our experiments, we impose the two flow rates, we measure the position and the shape of the interface, and we only know the viscosity of one of the two fluids. We need to solve the inverse problem to find the viscosity ratio leading to the measured interface shape for the imposed flow rate ratio. To do so we calculate the flow rate ratio  $Q_1/Q_2$  obtained for an arbitrary viscosity ratio  $\eta_1/\eta_2$  and compare it to the experimental one. We converge towards the experimental flow rate ratio by ad-

justing the viscosity ratio using numerical methods. We use the fact that, for a given position of the interface and a given flow rate ratio, there exists only one viscosity ratio that solves the Stokes equation (see Fig. 6). The mean shear rate  $\dot{\gamma}$  sustained by the fluid is then calculated by differentiating the velocity field using equation 5.

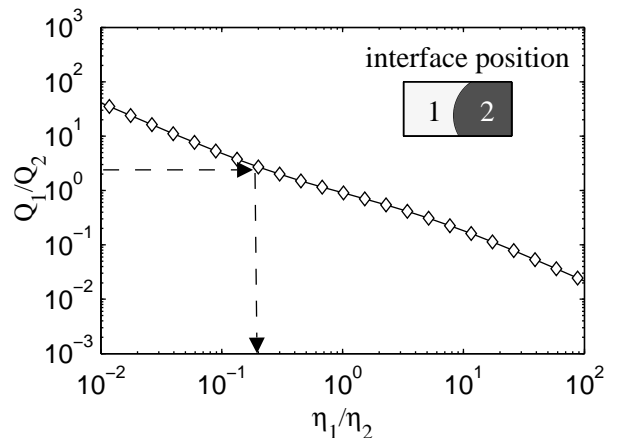


FIG. 6: Flow rate ratio  $Q_1/Q_2$  as a function of the viscosity ratio  $\eta_1/\eta_2$  for a given position of the interface. The channel dimensions are  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . The knowledge of the flow rate ratio allows to determine the viscosity ratio.

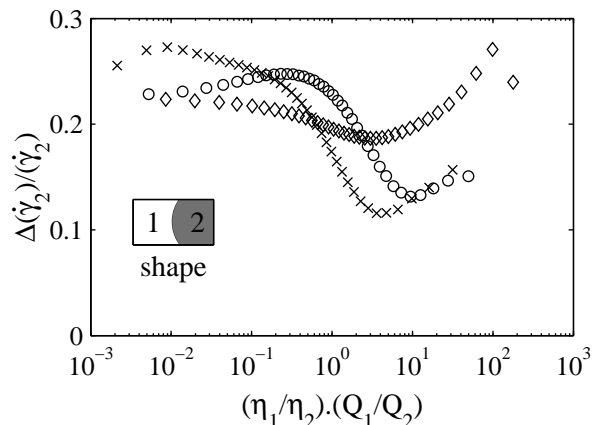


FIG. 7: Standard deviation of the mean shear rate of fluid 2 divided by the mean shear rate as a function of  $(Q_1/Q_2)(\eta_1/\eta_2)$ . Microchannel dimension is  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . This deviation is calculated for different viscosity ratios  $\eta_1/\eta_2$ . ( $\times$ ) corresponds to a ratio of 0.1, ( $\circ$ ) to a ratio of 1 and ( $\square$ ) to a ratio of 10.

These definitions are only true for Newtonian fluids. To define the viscosity and the shear rate of a complex fluid we use classical rheological procedure. We associate to the non-Newtonian fluid the viscosity and the mean shear rate that a Newtonian fluid would have under the

same experimental conditions (same flow rates, same viscosity of the standard fluid). This approximation can be used when the shear stress in the sample is the most homogeneous possible. The Fig. 7 represents the homogeneity of the fluid 2 shear rate for three viscosity ratios. It appears that the shear rate of the fluid 2 is defined with less than 15% of error when the fluid 1 is ten times less viscous and for a flow rate ratio  $Q_1/Q_2$  between 10 and 100. In this case the flow profile of the unknown fluid looks like a shear flow as depicted in Fig. 8. In our experience we will thus use a reference fluid less viscous. To calculate the error bars we take into account the standard deviation of the shear rate value and we calculate the error made on the viscosity ratio assuming an error of  $\pm 5 \mu\text{m}$  on the detection of the position lines (see details in [1]).

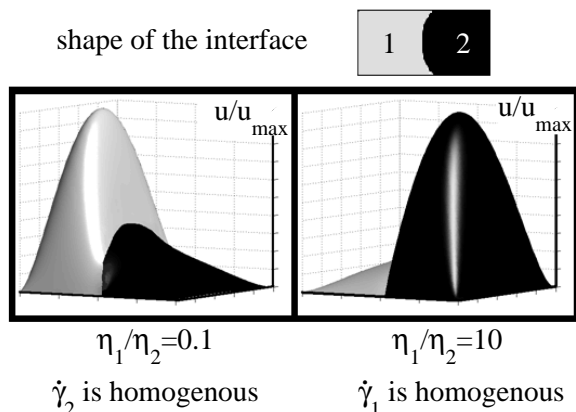


FIG. 8: Flow profile in a  $200 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  channel as a function of the viscosity ratio  $\eta_1/\eta_2$ . The mean shear rate  $\dot{\gamma}$  is well defined when the reference fluid used to form a parallel flow is less viscous.

## AUTOMATION AND ANALYSIS

The purpose of this paper is to implement our method and our analysis in an automated set up. Therefore, each operation accomplished by an operator during an experiment must be automated. When an experiment is performed we need to execute the following tasks : changing the flow rates, analyzing the picture, extracting the correct lines and calculating the viscosity and the shear rate. The syringe pumps control is straight forward and can be easily done via the RS232 by using the code given by the supplier [24] and the Matlab software. The numerical calculation of the viscosity and shear rate are also done with Matlab and has already been developed. For each flow rate it is necessary to take a picture of the flow and analyze it. To take the picture at a given frame rate we use a CCD camera connected to an acquisition card and controlled by the LabView software. The main difficulty

remains in finding a way to robustly analyze the picture in order to extract the characteristic lines introduced in the Fig. 2. In the following we described the way that we use to perform this analysis.

The first issue is that, to identify all the lines on a picture, it is necessary to finely adjust the focus and the contrast of the microscope. When manual experiments are performed these settings are often readjusted to obtain pictures which contain all the lines ( $C_p$ ,  $C_g$  and I). Without operator, it is not possible to change the setting during the experiment. Since sometimes all the lines do not appear on the same picture, it is necessary to define a rule which can be applied on every pictures. The most difficult lines to distinguish are  $C_p$  or  $C_g$  because they are quite close and less contrasted than the other lines. However, due to the fact that they are close it is tempting to do the approximation that they are confounded. Doing this we limit our detection to four characteristic lines. It is important to quantify the error made doing this approximation on the shape determination. To estimate the maximum error we calculate the viscosity ratio  $(\eta_1/\eta_2)_{C_p}$  when the detected line is  $C_p$  and  $(\eta_1/\eta_2)_{C_g}$  when  $C_g$  is detected. The difference between the viscosity ratio found with the approximate shape and the one found with the true shape allows to estimate the mean error made with this approximation through :

$$\Delta_R(\eta_1/\eta_2) = \frac{\eta_1/\eta_2 - (\eta_1/\eta_2)_{C_p}}{2\eta_1/\eta_2} + \frac{\eta_1/\eta_2 - (\eta_1/\eta_2)_{C_g}}{2\eta_1/\eta_2} \quad (7)$$

This leads to a small error in determining the viscosity ratio as shown in Fig. 9 where  $\Delta_R(\eta_1/\eta_2)$  is plotted as a function of  $Q_1/Q_2$ . The shape considered is put in insert. This a  $200 \mu\text{m}$  radius circle centered at  $y=-100 \mu\text{m}$  and at  $z=30 \mu\text{m}$  with the notation of Fig. 3 and taking an origin in the right bottom corner. This flow geometry is realistic and corresponds to a case with high asymmetry of the wetting angle on the PDMS and on the glass.

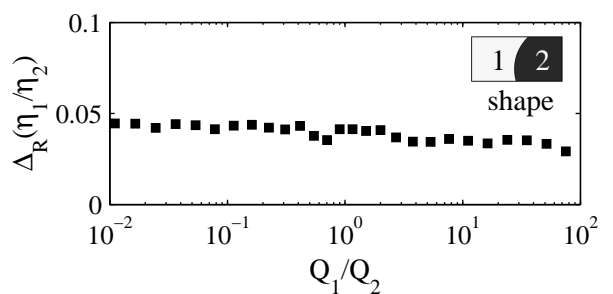


FIG. 9: Error on the viscosity ratio due to the approximation of the shape.  $\Delta_R(\eta_1/\eta_2)$  is the relative error between the viscosity ratio find with the real shape and the one with the approximate shape.

The identification of the lines on the images are processed using a Matlab routine. The lines are detected

using Hough Transform (HT), a method first proposed by P. Hough in 1962 [25, 26]. The HT can only be applied on white and black pictures. Thus, the use of the HT requires that we transform our initial picture into a black and white picture where the lines clearly appears. Using an edge detection step allows us to identify and keep the strong intensity gradient regions which naturally include the lines. The picture obtained after this step is not yet black and white and it is necessary to threshold it before applying the HT. By trying various filters, it appears that the critical step of this method is the edge detection. It is very important to obtain a low noise picture keeping mainly the lines. The Sobel filter gives the best and more robust edge detection results, but only detects the gradient in the vertical and horizontal direction. This constrains us to rotate the initial picture in order to obtain horizontal or vertical walls. We arbitrarily chose the horizontal orientation. The analysis of the picture can be thus decompose in two stages, a rotation step and then a detection step.

To rotate the picture in order to orient the walls along the horizontal direction we follow the procedure shown in Fig. 10. The initial image (see Fig. 10-a)) is filtered using the Canny filter and is transformed into a black and white image (see Fig. 10-b)) to apply a first HT. Canny filter has the advantage that it does not prefer any direction in space and is a good compromise between edge detection and noise. The HT is then applied to this picture. In this step we do not search all of the characteristic lines but we look at the longest lines to find the orientation of the walls with respect to the horizontal line. Detected lines are added to the initial picture (see Fig. 10-c)). The image is rotated by the measured angle value so that it appears horizontal. To identify fluids by their position (upper or lower side), we perform a function check by asking at the beginning of the routine to the operator if the upper phase in the figure corresponds to the inner fluid. With this information, we obtain a horizontal picture where the inner phase is on the upper side of the picture (see Fig. 10-d)).

The rotated picture is then used to perform the complete analysis of the lines as depicted in Fig. 11. The image is filtered with a Sobel filter (see Fig. 11-b)). This allows a very good precision in the edge detection but generates a poorly contrasted image. The contrast is enhanced by increasing the value of each pixel in the picture by a power of 3 (see Fig. 11-c)). After the contrast improvement, the image is thresholded to obtain a black and white image (see Fig. 11-d)). The HT is then applied to this black and white image. We only focus on the horizontal lines since we know that all of the lines of interest are horizontal.

The HT gives the mean length of all horizontal lines as a function of the vertical position. This histogram allows us to choose different lines (see Fig. 12). In this figure we can clearly identify groups of lines. Line positions are

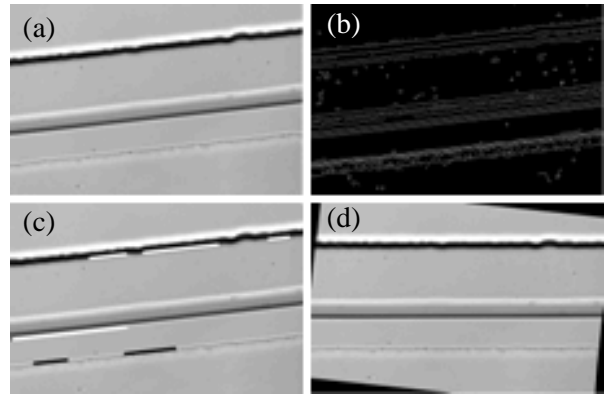


FIG. 10: Rotation process of the picture. a) Initial picture b) Black and white picture obtained after thresholding the Canny filtered image c) The longest detected line through the Hough transform are added to the picture d) Rotated picture.

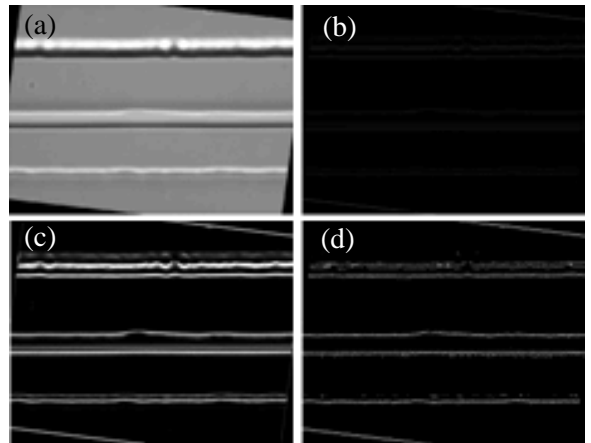


FIG. 11: Detection of the lines. a) rotated picture b) Sobel filtered picture c) amplification of the contrast d) black and white picture in which the Hough transform is applied.

chosen at an average position for each group of lines. In order to not detect the same line two times, the minimum distance between each line is fixed. These minimum distances have been chosen through our own experience. We do not take into account flows where one of the fluids occupies most of the channel volume. We also avoid having a contact lines that are too close to the interface because we never saw straight interfaces for parallel flows in our geometry. Thus, C and I must be separated of 5 % of the channel width ( $10 \mu\text{m}$ ) and should not be place closer than 13 % of the channel width ( $15 \mu\text{m}$ ) from the walls.

The lines detected through this procedure are added to the rotated picture (see Fig. 13) and the picture is saved with the detected lines on it. This can be useful to check for outlier points at the end of an experiment.

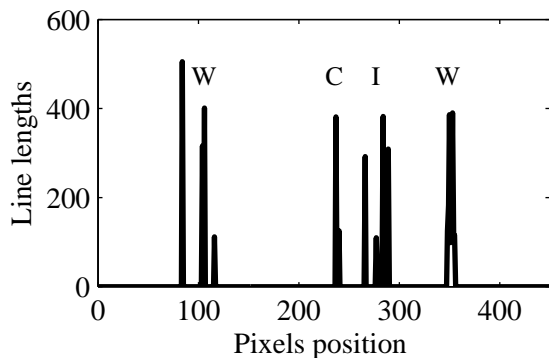


FIG. 12: Line Lengths in fonction of the vertical position. This histogram gives the position of the contact line, the interface and the walls.

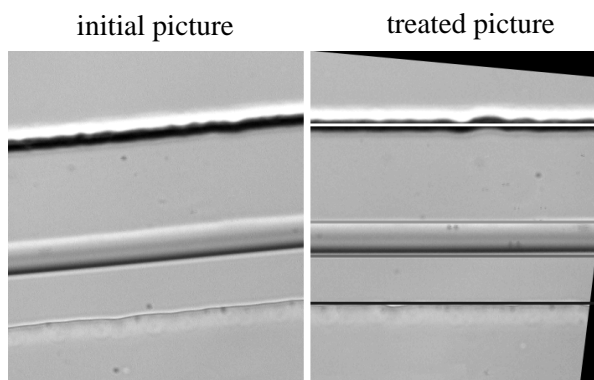


FIG. 13: Picture taken from an experiment and picture after performing the image analysis. Detected lines are added to the final picture.

## METHODS AND SET UP

### Set up

Our microfluidic devices are fabricated using soft lithography [16]. A mold is obtained by patterning photoresist (Su-8 series, Microchem) on a silicon wafer by standard photolithography. PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) is cast on the mold and cured at 65°C for one hour. The channels are sealed to a glass plate after an oxidation step in a UV cleaner (Jelight). The microchannels thus have three walls made from PDMS and one that is glass. Channel dimensions are measured with a profilometer (Dektak 6M, Veeco). The microdevices used in our experiments have two inlet arms which meet at a T junction with a funnel design. The use of a funnel allows us to reduce the droplet formation domain.

The inlet channels are connected via tubing to syringes loaded with the fluids. Syringe pumps (PHD 2000, Har-

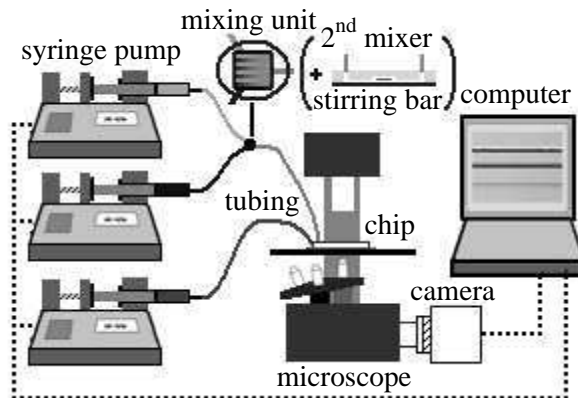


FIG. 14: set up used for our experiments. This set up allows continuous measurements in the chip. Syringe pumps are controlled by the computer. Two syringe pumps inject the two fluids which are mixed before the microfluidic chip. A third pump injects the reference fluid to form a parallel flow in the channel. Observations are done with an optical microscope. Pictures are recorded with a CCD camera at a given frame rate.

vard apparatus) allow us to control the flow rates of the liquids between 1  $\mu\text{L/hr}$  to 60 mL/hr (see Fig. 14). The syringe pumps are controlled with a Matlab routine via the RS232 interface [24]. Images are taken with a CCD camera (FK-7512-IQ CoHU, Pieper GmbH) that is connected to an acquisition card (PCI 1407, National Instruments). A home made image acquisition program allows us to take pictures at a given frame rate. When three fluids are used, a mixing device (SIMM-V2, IMM) is added before the chip to increase the efficiency of the mixing [27]. This device divides the two fluid streams into multiple streams and recombines them in order to increase the contact surface between the two fluids. As mixing in a microchannel is only a diffusive process, the mixing time is greatly reduced by increasing the interface between the two fluids. This device is placed as close as possible to the microfluidic chip in order to reduce dead volume. Between samples, we flush the previous sample by increasing the flow rates during two equilibrium times. This ensures that the fluid passes through the dead volume. We added a mixing chamber between the IMM mixer and the microfluidic chip similar to the one proposed by Wu and coworkers [28]. This chamber consists in a 1.5 mm high cylinder with a radius of 4 mm in which a stirring bar is included before sealing. Input and outlet channels are lower than the height of the stirring bar. The device is made from PDMS and glass. Note that the dead volume is increased in comparison with the previous mixing network. More liquid is therefore able to flush the system between two different compositions.

To compare our measurements with classical ones, we performed rheological measurements on our solutions in

a cone and plate rheometer (AR-G2, TA instruments) with a 4 cm diameter and  $2^\circ$  angle cone cell.

### Procedure

To carry out an experiment, we first fill our fluidic network to obtain a steady flow on the microfluidic chip. The image acquisition software records picture at a given frame rate in an acquisition folder. The Matlab routine controls syringe pumps and analyzes the picture. At the beginning of the experiment a checkby function ask where is the reference fluid and the value of its viscosity. A file with all the flow rate is then loaded by the program and the experiment starts. As soon as a picture is recorded the flow rate are changed, the program analyze the picture and calculate the viscosity and the shear rate. It does it until it reaches the end of the flow rate file. At the end of the experiment we obtained a file which contains the viscosity, the shear rate and the other experimental parameters.

### Materials

In this work various simple and complex fluids have been used. The Newtonian fluids are silicone oils of different viscosities, glycerine and dilute solutions of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) above the critical micellar concentration (cmc) in water (cmc = 0.24 wt %). Various non-Newtonian solutions have been studied; these are dilute solutions of polymers and surfactants in water. Dilute solutions of polymers are PolyEthyleneOxide (PEO) with a molecular weight of 4,000,000 (4M) at 2 wt % and 4 wt % in water. The first surfactant solution is a mixture made of CetylTrimethylAmmonium Bromide (CTAB) diluted at 0.05 mol/L in a solution of sodium salicylate (NaSal) at 0.02 mol/L in water. The second one is as a mixture made of CetylPyridinium Chloride (CpCl) and NaSal diluted at 6 wt % in a solution of NaCl at 0.5 mol/L in water. This system is known to form wormlike micelles [29, 30].

### RESULTS

In this section we present our results obtained on Newtonian and non-Newtonian fluids with our automated microfluidic set up. Error bars on viscosity and on shear rate are calculated as previously discussed and are plotted with a cross which relative size depends on the calculated error for the two values. Results are compared with classical measurements.

### Simple measurement

Figure 15 presents the viscosity measurements obtained on different silicone oils of 20, 100, 300 and 1000 mPa.s. The measurements are performed at  $22^\circ\text{C}$ . The viscosities found for the different oils are in quite good agreement with the values given by the supplier.

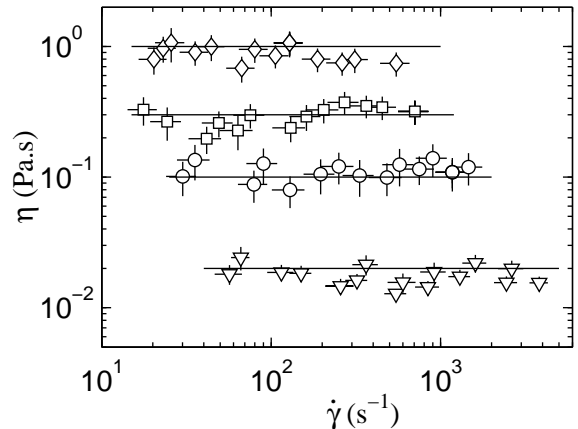


FIG. 15: Viscosity as a function of shear rate for four different silicone oils. Viscosity is constant with the shear rate.  $\nabla$ ,  $\circ$ ,  $\square$  and  $\diamond$  are results obtained with our microrheometer for the 20 mPa.s, 100 mPa.s, 300 mPa.s and 1000 mPa.s oils, lines are the data given by the supplier.

Figure 16 presents the rheological curve obtained on PEO at 2 wt % in water. Results obtained with our set up are in good agreement with results obtained on a classical rheometer. During this experiment we used less than  $350 \mu\text{L}$  of PEO solution in the microfluidic chip.

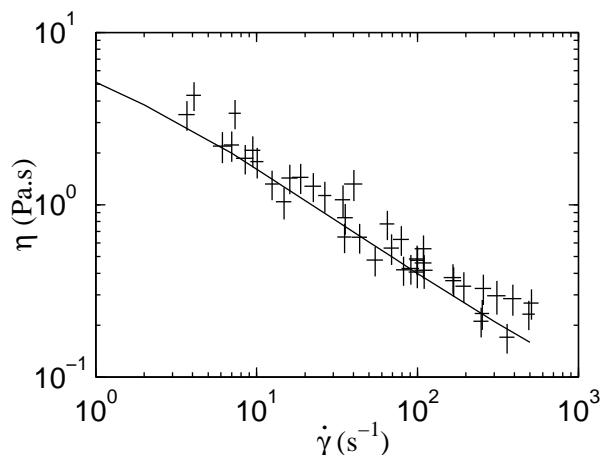


FIG. 16: Viscosity as a function of shear rate for a solution of PEO at 2 wt % in water. + are results obtained with our microrheometer and lines are the one obtained with a cone and plate rheometer.

Figure 17 presents the flow curve obtained for the CTAB solution. The measurements are performed at 22°C. The values found with the microrheometer (see +) are in good agreement with the measurements performed on a classical cone plate rheometer (see line). There is a little deviation at high shear rates, where the CTAB solution exhibits a shear thickening behavior. This thickening does not appear in our data. This may be due to the fact that the flow in our microchannel flow is not a pure shear flow as in a rheometer. During this experiment less than 300  $\mu\text{L}$  of fluids were injected into the system.

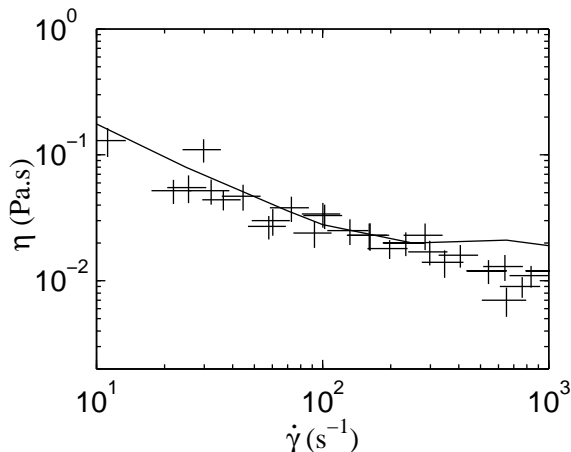


FIG. 17: Viscosity in function of shear rate for the CTAB solution. + are results obtained with our microrheometer and lines are the one obtained with a cone plate rheometer.

This data points out that we are able to identify the rheological nature of the fluid as well as its viscosity range at different shear rates with less than 350  $\mu\text{L}$  of sample in an automated fashion.

### Continuous formulation measurements

To benefit from the microfluidic approach and the low quantity of sample required to measure a flow curve, the formulations are prepared directly within the fluidic network. Figure 18 shows the results obtained for four mixtures of hexadecane and silicone oil at 100 mPa.s. The four mixtures are Newtonian and the viscosity clearly increases when the fraction of silicone oil increases. The viscosities of the same mixtures, prepared in vials, are measured on a cone and plate rheometer (see line on Fig. 18). Results are in quite good agreement. During this experiment the volumes used are 1 mL of silicone oil and 1.2 mL of hexadecane.

Figure 19 presents the measurements performed for four formulations prepared in our set up by mixing a solution of PEO at 4 wt % with water prior injection into our microrheometer. The lines on Fig. 19 were rheologi-

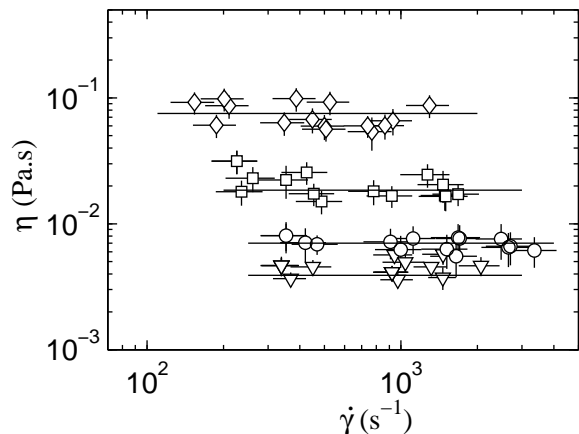


FIG. 18: Viscosity in function of shear rate for four mixtures of hexadecane and silicone oil at 100 mPa.s.  $\nabla$  is a mixture obtained with a flow rate ratio between hexadecane and silicone oil ( $Q_{hd}/Q_{si}$ ) of 10,  $\circ$  with  $Q_{hd}/Q_{si}=4$ ,  $\square$  with  $Q_{hd}/Q_{si}=1$  and  $\diamond$  with  $Q_{hd}/Q_{si}=0.1$ . Line are results obtained with a cone plate rheometer.

cal measurements made on the same solutions prepared in a vial. The four flow curves obtained with the microrheometer were done with 1.3 mL of PEO at 4 wt %. They are in good agreement with the measurements of the cone and plate rheometer.

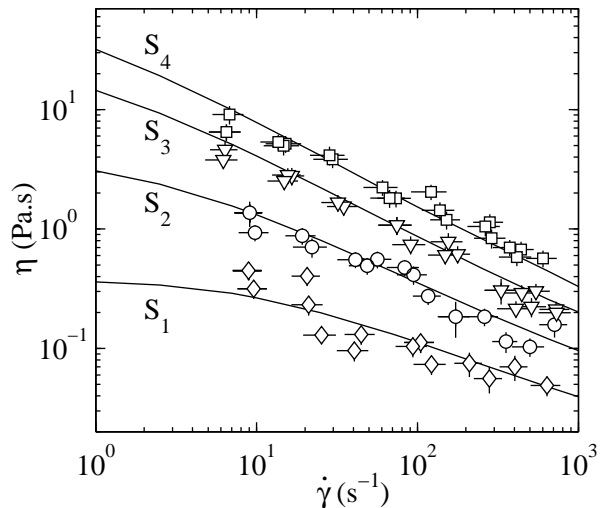


FIG. 19: Viscosity as a function of shear rate for four formulations of PEO at 4 wt % and water. Lines are results obtained with a cone plate rheometer, symbols are results of the microrheometer.  $\diamond$  correspond to a solution  $S_1$  at wt % of PEO,  $\circ$  to a solution  $S_2$  at 2 wt % of PEO,  $\nabla$  to a solution  $S_3$  at 3 wt % of PEO and  $\square$  to a solution  $S_4$  at 4 wt % of PEO. During this experiment 1,3 mL of PEO at 4 wt % is injected.



Wormlike micelle solutions are not so easy to prepare in fluidic networks. The only use of the IMM mixer is not enough efficient to prepare homogenous wormlike micelle solution. This makes it difficult to take proper measurements while using the IMM mixer. To enhance mixing, we add a mixing chamber between the IMM mixer and the microfluidic chip as discussed previously. Results obtained after these two mixing steps are presented in Fig. 20. The lines are results obtained with a cone and plate rheometer and the symbols are our results. The results we obtained are in quite good agreement with cone and plate measurements and allows to see the increase of the viscosity with the increase of the surfactant concentration.

The three flow curves obtained with the microrheometer were done with 1.1 mL of CpCl-NaSal at 6 wt % in brine water. We used a larger amount of liquid when pre-formulating the mixture than when we took measurements with a single mixer. This is due to an increase of the dead volume between mixing and measurement. Note that the cone and plate rheometer data are not plotted after  $200 \text{ s}^{-1}$ ; this is because a large amount of solution is ejected from the rheometer cell.

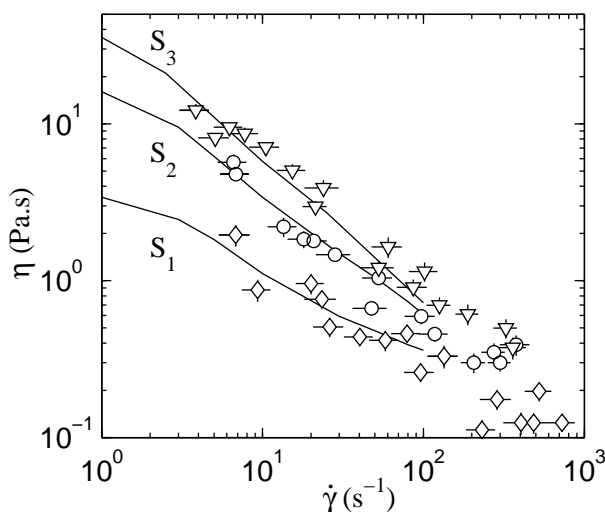


FIG. 20: Viscosity as a function of shear rate for three formulations of CpCl-NaSal at 6 wt % in brine water and water with 0.5 mol/L of NaCl. Lines are results obtained with a cone plate rheometer, symbols are results of the microrheometer.  $\diamond$  correspond to a solution  $S_1$  at 2 wt % of CpCl-NaSal,  $\circ$  to a solution  $S_2$  at 4 wt % of CpCl-NaSal and  $\nabla$  to a solution  $S_3$  at 6 wt % of CpCl-NaSal. During this experiment 1,1 mL of CpCl-NaSal at 6 wt % in brine water is injected.

## Conclusions

In this work we described a method to perform automated rheological measurements on a microfluidic chip. We have shown how to measure the rheological properties of one complex fluid optically, without the use of a transducer. By coupling this microrheometer with a mixer we obtain a chip that screen various formulations; this is a first step toward obtaining a complete phase diagrams. Mixing is key step for the screening of various formulation. This can limit our set up when a preparation require very long time of equilibrium before being homogenous. But, in this case, no continuous measurement techniques are able to solve this problem. However, our microrheometer gives results that agree quite well with classical macroscopic measurements and could be useful in screening process where the goal is to evaluate liquids for their range of viscosity at different shear rates.

The authors gratefully acknowledge support from the Aquitaine Région. They wish to thank A. Ajdari and A. S. Utada for valuable discussions and D. Van Effenterre for his help during confocal microscopy experiments.

- 
- [1] P. Guillot, P. Panizza, J.-B. Salmon, M. Joanicot, A. Colin, C.-H. Bruneau, and T. Colin, *Langmuir* **22**, 6438 (2006).
  - [2] R. G. Larson, *The Structure and the Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
  - [3] T. M. Squires, and S. R. Quake, *Review of Modern Physics* **77**, 977 (2005).
  - [4] J. R. Van Wazer, J. W. Lyons, K. Y. Kim, and R. E. Colwell, *Viscosity and flow measurement* (John Wiley, New York, 1963).
  - [5] J. S. Smith, N. M. N. H. Irving, and R. B. Simpson, *The Analyst* **95**, 743 (1970).
  - [6] R. B. Simpson, J. S. Smith, and N. M. N. H. Irving, *The Analyst* **96**, 550 (1971).
  - [7] P. W. Springer, R. S. Brodkey, and R. E. Lynn, *Polym. Eng. Sci.* **15**, 583 (1975).
  - [8] D. J. Huskins, *Qualify Measuring Instruments in On-Line Process Analysis* (John Wiley, New York, 1982).
  - [9] J. M. Dealy, *Chem. Eng.* **91**, 62 (1984).
  - [10] Z. H. Silber-Li, Y. P. Tan, and P. F. Weng, *Experiments in Fluids* **36**, 586 (2004).
  - [11] K. Kang, L. J. Lee, and K. W. Koelling, *Experiments in Fluids* **38**, 222 (2005).
  - [12] J. M. Dealy, and A. Rey, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **62**, 225 (1996).
  - [13] P. Galambos, and F. Forster, *Intl. Mech. Eng. Cong. Exp.*, Anaheim, CA (1998).
  - [14] A. Groisman, M. Enzelberg, and S. R. Quake, *Science* **300** **9**, 955 (2003).
  - [15] A. Groisman, and S. R. Quake, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 094501 (2004).
  - [16] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller and

- G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **70**, 4974 (1998).
- [17] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold and S. R. Quake, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4163 (2001).
- [18] J. D. Tice, A. D. Lyon, and R. Ismagilov, *Anal. Chim. Acta.* **507**, 73 (2004).
- [19] P. Guillot, and A. Colin, *Phys. Rev. E* **72**, 066301 (2005).
- [20] R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, G. Whitesides, and H. A. Stone, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2376 (2000).
- [21] D. Huh, Y.-C. Tung, H.-H. Wei, J. B. Grotberg, S. J. Skerlos, K. Kurabayashi, and S. Takayama, *Biomedical Microdevices* **4**, 141 (2002).
- [22] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, and C. D. Matescu, *Physical Hydrodynamics* (Oxford University Press, 2001).
- [23] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* (Wiley, 2002).
- [24] *PHD 22/2000 Syringe Pump Series User's Manual* (Harvard Apparatus).
- [25] V. C. Hough, *Method and Means for Recognizing Complex Patterns* U.S. Patent No. 3,069,654 (1962).
- [26] P. E. Hart, and R. O. Duda, *Comm. ACM* **15**, 199 (1972).
- [27] W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, and T. Richter, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1075 (1999).
- [28] T. Wu, Y. Mei, J. T. Cabral, C. Xu, and K. L. Beers, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9880 (2004).
- [29] J.-F. Berret, D. C. Roux, and G. Porte, *J. Phys. II* **4**, 1261 (1994).
- [30] J.-F. Berret, G. Porte, and J.-P. Decruppe, *Phys. Rev. E* **55**, 1668 (1997).

# Chapitre 9

## Mesures locales

Dans cette partie nous utilisons le même principe que précédemment mais dans des capillaires ronds ou de formes très aplaties, dont le degré de symétrie est supérieur. Ceci permet notamment de calculer des valeurs locales de la contrainte et du cisaillement en ne faisant aucune hypothèse sur le modèle rhéologique du fluide. Nos méthodes s'inspirent de celles utilisées dans les rhéomètres capillaires.

### 9.1 Mesures en géométrie cylindrique centrée

#### 9.1.1 Principe de la mesure

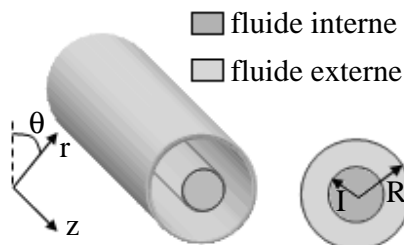


FIG. 9.1 – Schéma d'un jet centré dans une géométrie cylindrique avec les notations utilisées dans le texte.

La géométrie de l'écoulement considéré est schématisée sur la figure 9.1. Un jet centré dans le capillaire s'écoule dans un autre fluide newtonien. L'écoulement est unidirectionnel et le champ de vitesse s'écrit donc :

$$\mathbf{v} = u(r)\mathbf{e}_z \quad (9.1)$$

Lorsque l'écoulement a atteint son état stationnaire le rayon du jet interne ne varie pas et les deux gradients de pression sont égaux :

$$\partial_z P_i = \partial_z P_e = \partial_z P \quad (9.2)$$

où  $\partial_z P_i$  est le gradient de pression dans le fluide interne et  $\partial_z P_e$  est celui dans le fluide externe. Les fluides étant incompressibles, le tenseur des contraintes tangentielles respecte la relation suivante :

$$\frac{1}{r} \partial_r (r \sigma_r) = \partial_z P \quad (9.3)$$

La contrainte de cisaillement dans le capillaire est calculée après intégration de l'équation 9.3 et élimination de la constante en utilisant le fait que  $\sigma_0 = 0$ . Son expression est donnée par :

$$\sigma_r = \frac{\partial_z P}{2} r \quad (9.4)$$

Plus particulièrement pour  $r=I$  cette expression permet de calculer  $\sigma_I$ , la contrainte au niveau de l'interface :

$$\sigma_I = \frac{\partial_z P}{2} I \quad (9.5)$$

Le fluide externe étant newtonien de viscosité  $\eta_e$ , il est possible de calculer son champ de vitesse à partir de l'équation 9.3. La valeur de son débit vaut alors :

$$Q_e = \int_I^R 2\pi r u_e(r) dr = -\frac{\pi \partial_z P}{8\eta_e} (R^2 - I^2)^2 \quad (9.6)$$

où  $I$  est la taille du jet interne et  $R$  est le rayon du capillaire. La connaissance de  $I$  et de  $\eta_e$  permet donc de calculer le gradient de pression au sein de l'écoulement ainsi que la contrainte à l'interface fluide-fluide. Quel que soit le modèle rhéologique du fluide interne, il est possible de calculer son débit en intégrant son champ de vitesse sur la taille du jet :

$$Q_i = \int_0^I 2\pi r u_i(r) dr \quad (9.7)$$

$$= \pi I^2 u_I - \int_0^I \pi r^2 \dot{\gamma}_i(r) dr = Q_i^{nc} - \int_0^I \pi r^2 \dot{\gamma}_i(r) dr \quad (9.8)$$

Dans cette expression le débit interne est décomposé en deux parties, une non cisailée, notée  $Q_i^{nc}$ , et une autre cisailée  $Q_i^c$  dont le profil de vitesse est similaire à celui qu'aurait le fluide dans un capillaire cylindrique en l'absence de glissement aux parois. Une illustration de cette décomposition est proposée sur la figure 9.2.

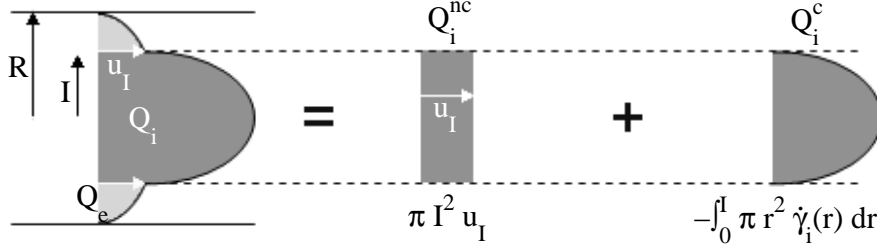


FIG. 9.2 – Schématisation de la décomposition du débit interne  $Q_i$  en une partie cisailée  $Q_i^c$  et une partie non cisailée  $Q_i^{nc}$ . Une telle décomposition apparaît naturellement en introduisant une intégration par partie lors du calcul du débit interne.

Le calcul de  $Q_i^{nc}$  s'effectue grâce à la mesure du rayon du jet interne et à la connaissance de la vitesse à l'interface  $u_I$ . Celle-ci ne dépend que du débit du fluide extérieur, de la taille du jet et du rayon du capillaire selon :

$$u_I = \frac{2Q_e}{\pi(R^2 - I^2)} \quad (9.9)$$

L'introduction du changement de variable  $r = \frac{I}{\sigma_I} \sigma_{rz}$  dans l'expression de  $Q_i^c$  aboutit à :

$$Q_i^c = -\frac{\pi I^3}{\sigma_I^3} \int_0^{\sigma_I} \dot{\gamma}_i(r) \sigma_{rz}^2 d\sigma_{rz} \quad (9.10)$$

En dérivant cette dernière expression par rapport à la contrainte à l'interface,  $\sigma_I$ , on obtient la valeur du cisaillement dans le fluide interne au niveau de l'interface fluide-fluide :

$$\dot{\gamma}_I = -\frac{Q_i^c}{\pi I^3} \left( 3 + \frac{d \ln \left( \frac{4Q_i^c}{\pi I^3} \right)}{d \ln(\sigma_I)} \right) = -\frac{Q_i^c}{\pi I^3} (3 + \beta_{jet}) \quad (9.11)$$

Comme dans le cas d'un rhéomètre capillaire,  $\beta_{jet}$  est le coefficient dans lequel le modèle rhéologique du fluide est caché. Il est calculé en calculant la pente locale de la courbe de  $\ln \left( \frac{4Q_i^c}{\pi I^3} \right)$  en fonction de  $\ln(\sigma_I)$ . Cette constante vaut un pour un fluide newtonien.

La courbe d'écoulement est obtenue en portant les valeurs locales  $\sigma_I$  (équation 9.5) en fonction de  $\dot{\gamma}_I$  (équation 9.11) sur un graphique. Notons que par rapport à notre précédente approche dans laquelle nous moyennions notre mesure (chapitre 8), nous obtenons ici la courbe locale à l'interface entre les deux fluides sans faire aucune supposition sur le modèle rhéologique du fluide.

Par rapport à un rhéomètre capillaire classique, on peut distinguer deux principaux avantages à cette méthode. Le premier est que la mesure du gradient de pression est effectuée directement sur l'écoulement éliminant ainsi la contribution des effets d'entrées. Le second est que le liquide à caractériser n'est pas en contact avec une paroi solide mais avec un fluide limitant ainsi tous les problèmes de glissement. Nous allons maintenant discuter de la précision d'une telle approche dans nos conditions expérimentales.

### 9.1.2 Précision de la mesure

Le calcul du cisaillement et de la viscosité ne fait appel à aucune supposition sur le modèle rhéologique du fluide. La seule incertitude expérimentale provient de la détection de l'interface entre les deux fluides. Cette imprécision entraîne une incertitude dans la détermination du débit cisailé,  $Q_i^c$ , dont la valeur est à la base de tous nos calculs. Afin d'estimer cette erreur nous avons fixé un rapport de viscosité et calculé  $Q_i^c$  pour différentes positions de l'interface. Nous calculons ensuite les valeurs obtenues pour une interface située à  $\pm 2\%$  de la largeur du capillaire. L'erreur relative  $\Delta Q$  est alors déterminée par :

$$\Delta Q = \frac{Q_i^c(I + 0,02R) - Q_i^c(I - 0,02R)}{Q_i^c(I)} \quad (9.12)$$

Les résultats obtenus pour différents rapport de viscosité,  $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e}$ , sont rapportés sur la figure 9.3 en fonction de la position relative du jet dans le capillaire définie par  $x = \frac{I}{R}$ .

Sur ce graphe il apparaît clairement que les plus faibles erreurs sont obtenues lorsque le fluide externe est plus visqueux que le fluide interne (○ et ● sur la figure 9.3). Ceci se comprend aisément en regardant les différences dans les profils de vitesse présentés sur la figure 9.4 lorsque le fluide interne est moins visqueux (figure 9.4-a)) et plus visqueux (figure 9.4-b)) que le fluide de référence. En regardant la part du profil de vitesse du fluide interne qui est cisailée, on se rend facilement compte que cette dernière est largement plus importante lorsque le fluide interne est moins visqueux. Dans cette situation la valeur de  $Q_i^c$  n'est guère affectée par une petite variation de la position de l'interface, comme on peut le constater sur la figure 9.3.

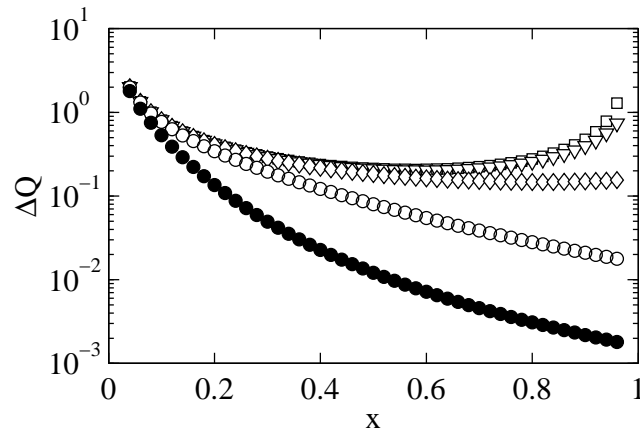


FIG. 9.3 – Erreur relative sur le calcul du débit interne non cisailé en fonction de la position relative du jet  $x = \frac{l}{R}$ . Les différentes courbes sont obtenues pour différents  $\lambda = \frac{\eta_i}{\eta_e}$ , rapport de viscosité entre la phase interne et externe. Les  $\square$  sont obtenus pour  $\lambda = 100$ , les  $\nabla$  pour  $\lambda = 10$ , les  $\diamond$  pour  $\lambda = 1$ , les  $\circ$  pour  $\lambda = 0,1$  et les  $\bullet$  pour  $\lambda = 0,01$ .

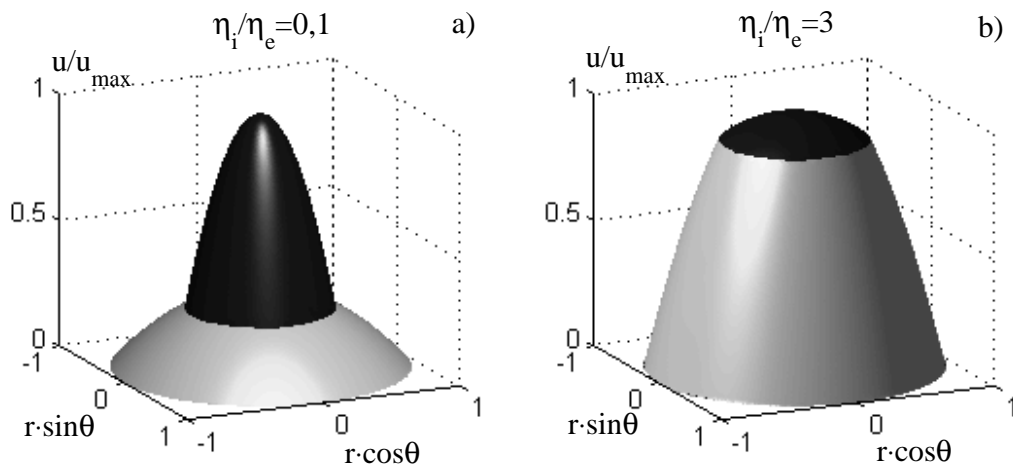


FIG. 9.4 – Profils de vitesse normalisés pour deux rapports de viscosité. Le profil de gauche (a) est obtenu lorsque le fluide interne est 10 fois moins visqueux que le fluide externe et celui de droite (b) l'est quand le fluide interne est 3 fois plus visqueux que le fluide externe. La part relative du débit interne non cisailée dépend fortement du rapport de viscosité entre les deux fluides.

### 9.1.3 Montage

Le montage est similaire à celui que nous avons utilisé pour l'étude de la stabilité des écoulements parallèles. Les dispositifs utilisés sont obtenus à partir d'un assemblage de micropipettes permettant d'obtenir une buse centrée dans un capillaire circulaire. Le capillaire de sortie a un diamètre égal à  $200\ \mu\text{m}$  ou  $550\ \mu\text{m}$ . Les fluides newtoniens utilisés sont de l'huile de silicone à différentes viscosités et des mélanges d'eau et de glycérol avec du SDS. Les solutions de fluides non newtoniens sont des solutions semi-diluées de polymères, du PEO 4M à  $1\ \text{\%}_m$  et  $2\ \text{\%}_m$  et une solution de PAMAA à 5M diluée à  $1\ \text{\%}_m$  dans de l'eau (voir détails dans 3.2.1). Une solution de micelles géantes obtenue à partir de CpCl-NaSal a également été mesurée.

### 9.1.4 Résultats

#### Les fluides newtoniens

Dans la figure 9.5 nous avons tracé la contrainte en fonction du cisaillement. Les  $\diamond$  sont les résultats obtenus dans un capillaire de  $550\ \mu\text{m}$  de diamètre. La pente de la courbe permet d'extraire la viscosité. Le trait représente le résultat obtenu sous un rhéomètre cône-plan. La valeur trouvée par notre méthode est en bon accord.

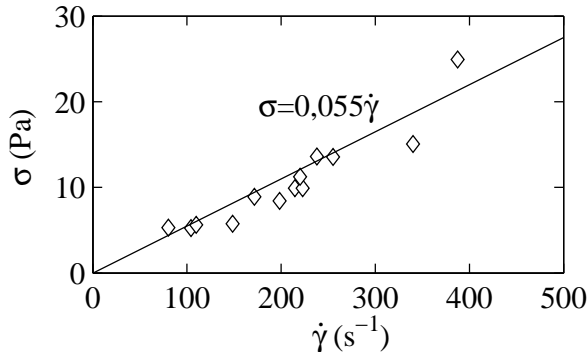


FIG. 9.5 – Courbe d'écoulement d'un mélange d'eau et de glycérol. Les  $\diamond$  sont les résultats obtenus dans un capillaire de  $550\ \mu\text{m}$  de diamètre et le trait plein et le résultat obtenu dans un rhéomètre cône-plan.

#### Les solutions de polymères

La figure 9.6 montre un exemple de calcul du coefficient  $\beta_{jet}$  à partir de nos données expérimentales. Cette valeur, extraite de la pente de la courbe,



permet de calculer la valeur du cisaillement au niveau de l'interface à partir de l'équation 9.11 et ainsi de tracer les courbes d'écoulement de nos fluides.

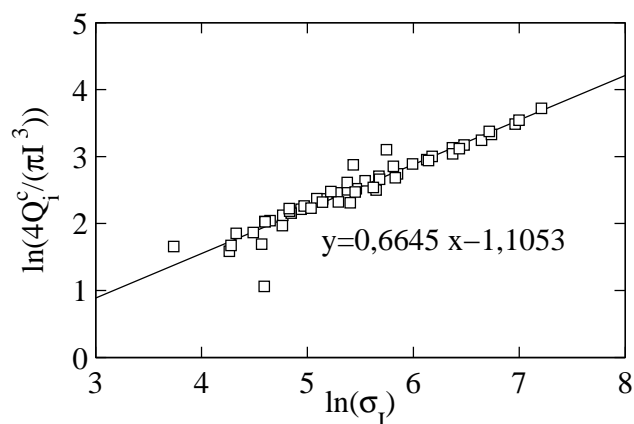


FIG. 9.6 – Exemple de détermination du facteur  $\beta_{jet}$  pour une solution aqueuse de POE 2M à 1%<sub>m</sub>. La pente de la courbe  $\ln(\frac{4Q_i^c}{\pi l^3})$  en fonction de  $\ln(\sigma_I)$  donne la valeur de  $\beta_{jet}$ . Dans le cas présenté ci-dessus la valeur est constante. La taille du capillaire est de 550  $\mu\text{m}$  et le fluide externe utilisé est de l'huile de silicone à 235 mPa.s.

Les courbes obtenues pour des solutions de PEO dans un capillaire de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre sont présentées sur la figure 9.7. Les valeurs obtenues pour deux concentrations le sont à des taux de cisaillement très importants. Afin de diminuer ce cisaillement il faudrait diminuer le débit d'injection des fluides mais cela n'est pas possible étant donné que nous atteignons les limites des pousse-seringues pour des seringues aux volumes raisonnables. Une autre solution consiste à utiliser des capillaires de plus grand diamètre ; une analyse rapide permet de s'en convaincre. Pour une vitesse donnée le cisaillement varie avec l'inverse de la distance, quant à la vitesse elle varie avec le carré de l'inverse de la distance pour un débit donné.

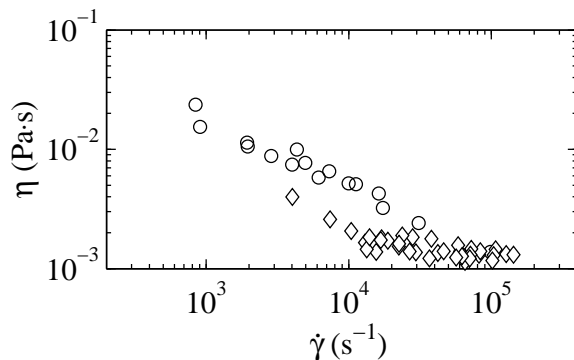


FIG. 9.7 – Viscosité en fonction du cisaillement pour des solutions de POE 2M à 22°C. Les  $\diamond$  sont les résultats avec une solution à 1 ‰ et les  $\circ$  sont ceux d’une solution à 2 ‰. Le capillaire utilisé à un diamètre de 200  $\mu\text{m}$  et les cisaillements accessibles dans nos gamme de débits sont très importants.

En effectuant des mesures dans des capillaires de dimensions supérieures les résultats deviennent en bon accord avec les mesures effectuées sur un rhéomètre classique. C’est le cas pour une solution de POE 2M à 2 ‰ (figure 9.8) et pour une solution de PAMAA 5M à 1 ‰ (figure 9.9)

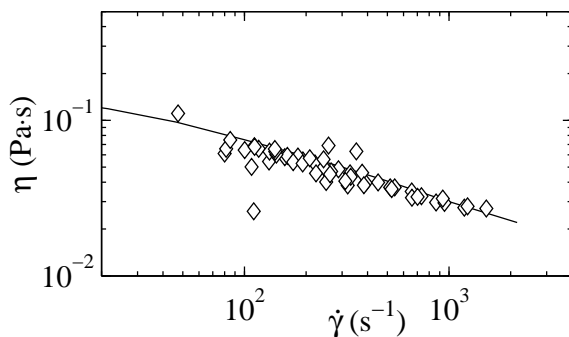


FIG. 9.8 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de POE 2M diluée à 2 ‰ et à 22°C. Les  $\diamond$  sont les résultats obtenus avec notre méthode de mesure et la ligne sont les valeurs issues du rhéomètre cône-plan. La taille du capillaire est de 550  $\mu\text{m}$  et le fluide externe utilisé est de l’huile de silicone à 235 mPa·s.

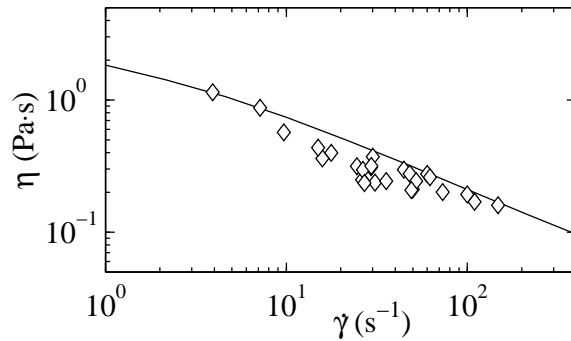


FIG. 9.9 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de PAMAA 5M diluée à 2 %<sub>m</sub> et à 22°C. Les ◇ sont les résultats obtenus avec notre méthode de mesure et la ligne sont les valeurs issues du rhéomètre cône-plan. La taille du capillaire est de 550 μm et le fluide externe utilisé est de l’huile de silicone à 235 mPa·s.

Notons cependant que cette augmentation conséquente de la taille du capillaire s’accompagne d’une consommation importante d’échantillon pour effectuer une mesure.

### Les micelles géantes

Comme on peut le constater sur la figure 9.10, les résultats que nous avons obtenus avec une solution de CpCl-NaSal à 6 %<sub>m</sub> de NaCl à 0,5mol/L ne sont pas en bon accord avec les mesures du rhéomètre cône-plan et sont dispersés sur toute la figure. Ces données ont été générées en utilisant un fluide externe à 50 mPa·s ce qui n’est pas assez visqueux pour obtenir des mesures précises de la partie du débit cisailé. Pour améliorer les mesures il faudrait conduire la même expérience avec un fluide externe bien plus visqueux.

Une autre solution pourrait consister à inverser les fluides externe et interne. Mais dans ce cas le fluide étudié serait en contact avec la paroi du capillaire et tous les problèmes de glissement pourraient réapparaître. Cette piste serait cependant à explorer en faisant attention à la sélection de la nature du capillaire afin de limiter le glissement comme nous l’avons vu dans le chapitre 8.5.4.

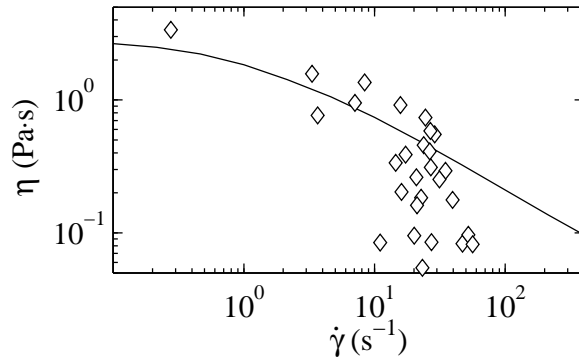


FIG. 9.10 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de CpCl-NaSal diluée à 6 %<sub>m</sub> dans une solution de NaCl à 0,5 mol/L et à 22°C. Les ◇ sont les résultats obtenus avec notre méthode de mesure et la ligne sont les valeurs issues du rhéomètre cône plan. Les résultats ne sont pas en bon accord, le fluide de référence utilisé, de l’huile de silicone à 50 mPa·s, n’étant pas assez visqueux. La taille du capillaire est de 550 μm.

### 9.1.5 Discussion

Bien que la solution en géométrie cylindrique ne pose aucune hypothèse et permet de calculer les valeurs locales à l’interface tout en évitant les phénomènes de glissement, des difficultés expérimentales évidentes surgissent. Le régime de production de gouttes occupe une part importante du diagramme, obligeant à se placer dans une gamme de débit de la phase interne relativement importante. Ceci est d’autant plus gênant que l’utilisation d’un fluide de référence plus visqueux ne permet d’obtenir que des cisaillements très importants au sein d’une cellule dont le diamètre est de 200 μm. Nous avons montré que ce problème peut être résolu en utilisant des capillaires de diamètre supérieur. La gamme de cisaillement accessible est alors comprise entre 1 et 1000 s<sup>-1</sup>. Cette augmentation de taille s’accompagne cependant d’une importante consommation de produit lors de sa caractérisation, de l’ordre de quelques millilitres.

Le problème du centrage des pipettes reste un point que nous avons pas encore soulevé lors de la présentation des résultats. Ce centrage se fait grâce à l’emboîtement d’un capillaire dont le rayon externe correspond au rayon interne d’un autre capillaire. Ces dimensions ne sont toutefois pas parfaitement exactes et il n’est pas rare d’obtenir des jets non centrés dans l’écoulement. Notre mesure locale est alors fortement affectée par ce décentrage.

Dans la suite, nous allons présenter le même type d’approche dans une

géométrie rectangulaire de fort rapport d'aspect.

## 9.2 Mesures en géométrie rectangulaire fortement aplatie

### 9.2.1 Principe de la mesure

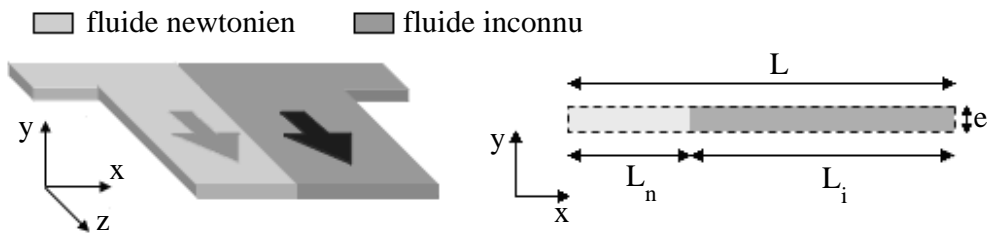


FIG. 9.11 – Schéma d'un écoulement parallèle dans une fente avec les notations utilisées dans le texte.

L'écoulement considéré est celui de deux fluides s'écoulant dans un capillaire en forme de fente. Cette configuration est représentée sur la figure 9.11. La géométrie du canal et de l'écoulement permettent de considérer que chaque fluide s'écoule dans une fente dont l'un des murs est constitué par l'autre fluide. Il est alors possible de négliger la modification du profil de vitesse près de l'interface et des murs par rapport à celui situé au milieu des fentes constituées par chacun des fluides. Le principe utilisé repose sur les mêmes bases que celles que nous avons utilisées dans toutes les précédentes méthodes de mesure de courbe d'écoulement. L'écoulement d'un fluide newtonien est utilisé pour mesurer la pression au sein de l'écoulement du fluide à caractériser. Dans cette géométrie et avec les notations de la figure 9.11, le fluide newtonien permet de calculer le gradient de pression à l'aide de l'expression suivante :

$$\partial_z P = 12 \frac{\eta_n Q_n}{L_n e^3} \quad (9.13)$$

où  $\eta_n$  est la viscosité du fluide newtonien,  $Q_n$  est son débit,  $L_n$  sa largeur et  $e$  est l'épaisseur de la fente. On utilise ensuite les relations que nous avons développées dans le chapitre 7.1.2 consacré aux rhéomètres capillaires dans une fente dont la taille est  $L_i \times e$ ,  $L_i$  étant la largeur du fluide inconnu. Ceci

permet de définir la contrainte et le cisaillement à la paroi :

$$\sigma_{e/2} = \frac{e}{2} \partial_z P \quad (9.14)$$

$$\dot{\gamma}_{e/2} = -2 \frac{Q_i}{e^2 L_i} \left( 2 + \frac{d \ln(2 \frac{Q_i}{e^2 L_i})}{d \ln(\sigma_{e/2})} \right) = -2 \frac{Q_i}{e^2 L_i} (2 + \beta_{fen}) \quad (9.15)$$

Ce calcul est valable pour des écoulements ne glissant pas aux parois et ne présuppose aucun modèle rhéologique du fluide. Le facteur  $\beta_{fen}$  permet d'obtenir empiriquement le modèle rhéologique du fluide. Il est calculé en traçant la courbe de  $\ln(2 \frac{Q_i}{e^2 L_i})$  en fonction de  $\ln(\sigma_{e/2})$ .

La viscosité est simplement déduite par le rapport entre les valeurs locales de la contrainte et du cisaillement au niveau de la paroi. Il s'agit donc d'une mesure qui devrait, en principe, permettre de remonter à la rhéologie locale du fluide. Rappelons que dans le chapitre précédent cette valeur était moyennée comme c'est le cas sous un rhéomètre rotatif classique. Notons également que nous avons considéré une interface plane, alors que dans des conditions expérimentales, elle a de grandes chances d'être courbe comme nous l'avons vu lors de l'étude de la forme de l'écoulement du chapitre 5.3.1. Néanmoins, le principe de base de ce calcul est de négliger ce qui se passe près des murs ou de l'interface liquide-liquide et nous assumerons donc une interface droite dans nos expériences. Ceci introduit une incertitude sur la détection de la largeur de l'interface qui reste toutefois inférieure à l'épaisseur de la cellule et qui peut donc être englobée dans l'approximation faite sur l'écoulement dans l'équation 9.13.

## 9.2.2 Montages et protocoles expérimentaux

### Dispositifs et montages utilisés

Plusieurs types de dispositifs ont été utilisés pour appliquer la méthode que nous venons de présenter. Un examen rapide des formules 9.13 et 9.15 montre que la hauteur de la fente intervient dans les calculs avec des exposants valant 3 et 2. Il est donc primordial d'avoir une hauteur constante sur toute la cellule. Cette exigence exclue tous les dispositifs souples tels que les canaux en verre-PDMS et c'est pourquoi nous avons travaillé avec des dispositifs en verre. L'essentiel des mesures a été effectué sur un canal en T obtenu par un assemblage de plusieurs lames et lamelles de verre. La section typique est de  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$ . Un dispositif en verre de dimensions inférieures ( $30 \mu\text{m} \times 1 \text{ mm}$ ) obtenu par gravure chimique dans l'acide fluorhydrique a également été utilisé. La méthode de mesure du positionnement de l'interface est

faite grâce à un microscope optique avec un montage classique (voir figure 3.2).

La mesure se réduisant à la détermination de la largeur de chaque écoulement, il est possible d'imaginer d'autres méthodes de détection de la position de l'interface. De plus, les couples de fluides utilisés présentent la propriété de comporter un fluide conducteur électrique et un fluide isolant. Partant de cette constatation nous avons développé des méthodes de caractérisation basées sur ces propriétés conductrices. La première solution que nous avons envisagée consiste à mesurer la conductivité d'un écoulement parallèle entre deux électrodes coplanaires comme illustré sur la figure 9.12. La conductivité maximale est mesurée en remplissant la cellule du liquide conducteur. Le rapport entre cette valeur et celle en situation d'écoulement est alors utilisé pour déterminer la quantité de fluide conducteur sous les électrodes. Ceci n'est vrai que dans le cas où la conductivité évolue linéairement avec le volume de fluide conducteur présent sous l'électrode. Il faut donc éviter tous les phénomènes de polarisation aux électrodes. Les mesures ont été effectuées avec un conductimètre à 150 kHz. Néanmoins des problèmes peuvent encore survenir pour des solutions dont la force ionique est importante.

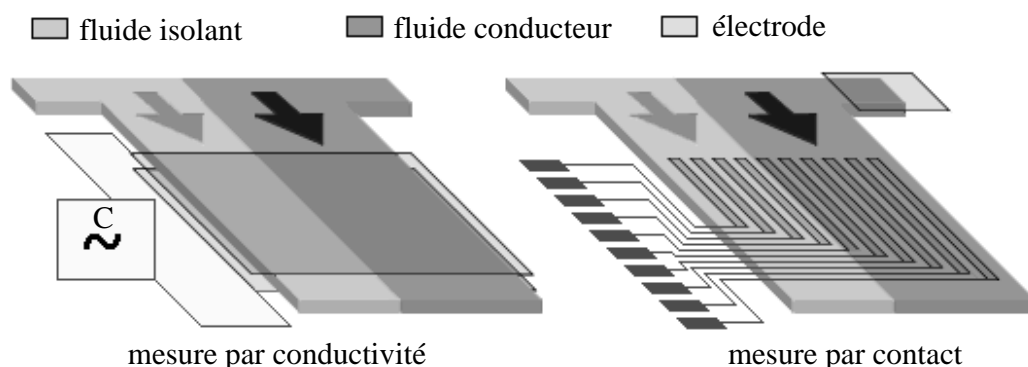


FIG. 9.12 – Principe de mesure par conductivité (méthode quantitative) et par contact électrique (méthode qualitative) de la position de l'interface d'un écoulement entre un fluide conducteur et un fluide isolant dans un canal rectangulaire de fort rapport d'aspect.

Pour éviter ces problèmes nous avons également développé une mesure qualitative. Le principe est de mettre un contact électrique sous la branche d'injection du fluide conducteur et de disposer un ensemble de pistes électriques sur le fond du canal (voir le schéma de droite sur la figure 9.12). Ces pistes sont gravées dans le sens parallèle à l'écoulement et lorsqu'un écou-

lement parallèle est présent dans le canal, certaines sont en contact avec le fluide conducteur alors que les autres ne le sont pas. La détection de la présence d'un courant sur ces différentes pistes permet de déterminer lesquelles sont en contact avec le fluide conducteur. Nous évaluons ainsi la position de l'interface entre les deux fluides avec une précision allant avec l'inverse du nombre d'électrodes disposées au fond du canal. Le fluide conducteur sert alors "d'interrupteur" entre les différentes pistes et le contact placé sous le plot d'injection.

### **Systèmes étudiés**

Les fluides newtoniens utilisés sont de l'huile de silicone à différentes viscosités et des mélanges d'eau et de glycérol avec du SDS. Les solutions de fluides non newtoniens sont :

- des solutions semi-diluées de polymères, du POE 4M à 1 ‰<sub>m</sub>, 2 ‰<sub>m</sub> et 4 ‰<sub>m</sub> et du POE 2M à 2 ‰<sub>m</sub>,
- des solutions de micelles géantes obtenues à partir de CpCl-NaSal et de CTAB,
- des phases lamellaire de Brij 30,
- des fluides à seuil, une pâte dentifrice et une émulsion d'huile de silicone dans du TTAB.

Le lecteur pourra trouver plus de détails sur la préparation de ces fluides dans le chapitre 3.2.1.

## **9.2.3 Résultats par mesure optique**

### **Solutions de polymères**

Les figures 9.13 et 9.14 présentent les résultats obtenus dans un canal mesurant  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$  avec des solutions de POE 4M à 2 ‰<sub>m</sub> et à 4 ‰<sub>m</sub>. Les  $\diamond$  sont les résultats obtenus dans nos cellules de mesures et les traits sont ceux obtenus avec un rhéomètre cône-plan pour les mêmes solutions. Les résultats obtenus avec les deux méthodes de mesure sont en bon accord.



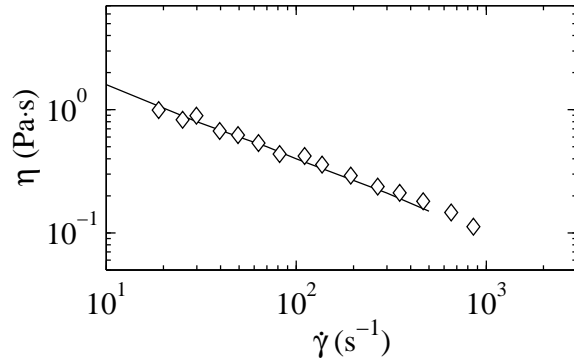


FIG. 9.13 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de POE 4M à 2 %<sub>m</sub>. Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$ .

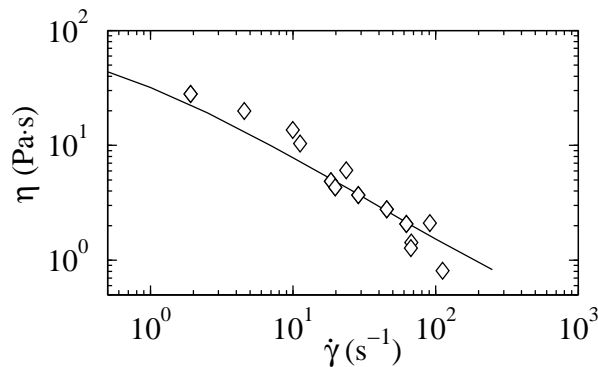


FIG. 9.14 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de POE 4M à 4 %<sub>m</sub>. Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$ .

Lorsqu'un canal de taille inférieure est utilisé, les résultats obtenus par notre méthode reste en accord avec les mesures effectuées sous un rhéomètre cône-plan. La figure 9.15 compare les valeurs obtenues par notre méthode de mesure sur une solution de POE 4M à 2 %<sub>m</sub> dans un canal mesurant  $30 \mu\text{m} \times 1 \text{ mm}$  à celles d'un rhéomètre cône-plan. La quantité de fluide utilisée dans cette expérience est de l'ordre de  $300 \mu\text{L}$ . Elle est grandement diminuée par rapport à celle requise dans une cellule de  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$ .

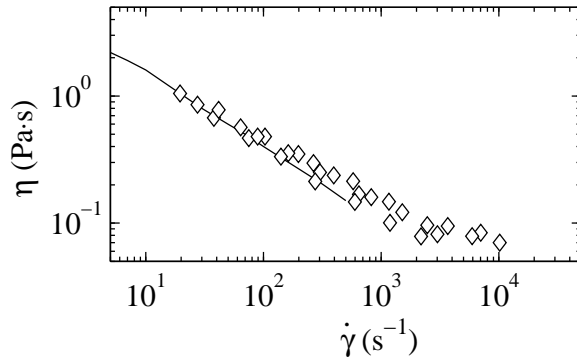


FIG. 9.15 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de POE 4M à 2 %<sub>m</sub>. Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure  $30 \mu\text{m} \times 1 \text{mm}$ .

### Fluides à seuil

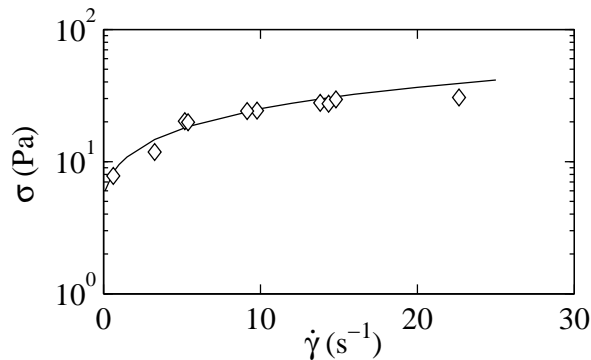


FIG. 9.16 – Courbe d'écoulement d'une émulsion d'huile de silicone dans du TTAB. Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Notre méthode permet d'identifier le seuil d'écoulement du fluide. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{mm}$ .

Nous avons également mesuré les courbes d'écoulement d'une émulsion de silicone dans du TTAB et d'une pâte dentifrice. Ces fluides présentent la particularité d'avoir un seuil d'écoulement. En deçà d'une certaine contrainte, ils ne s'écoulent pas mais stockent la déformation de manière élastique au

sein de leur structure. Afin de pouvoir identifier ce seuil nous avons tracé nos résultats en représentant la contrainte en fonction du cisaillement. L'extraction à cisaillement nul permet de déterminer la valeur du seuil. Les résultats obtenus avec l'émulsion (figure 9.16) et avec la pâte dentifrice (figure 9.17) sont en bon accord avec ceux obtenus sous le rhéomètre cône-plan. La taille des canaux utilisés dans ces deux expériences est de  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$ .

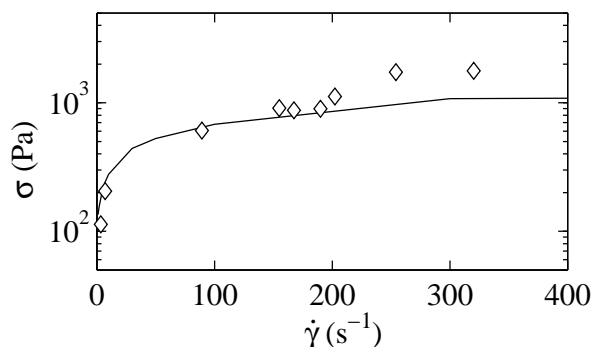


FIG. 9.17 – Courbe d'écoulement d'une pâte dentifrice. Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Notre méthode permet d'identifier le seuil d'écoulement du fluide. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{ mm}$ .

### Phases lamellaires

Les mesures de courbes d'écoulement effectuées sur des phases lamellaires de Brij 30 dans de l'eau sont présentées sur la figure 9.18. Lors de nos expériences nous avons constaté que les courbes d'écoulement des solutions évoluaient en fonction du laps de temps écoulé depuis la préparation des échantillons. Les  $\blacklozenge$  sont les mesures effectuées juste après la préparation du mélange et les  $\diamond$  sont ceux obtenus après avoir laissé les solutions un jour au repos. Les résultats obtenus par notre méthode de mesure ne sont pas en très bon accord à bas taux de cisaillement dans le cas de la phase lamellaire mesurée juste après sa préparation ( $\blacklozenge$ ). Notons également que ces solutions sont très longues à s'équilibrer sous le rhéomètre et ce plus particulièrement à bas taux de cisaillement. Dans notre dispositif le temps de séjour est limité par la distance finie du canal et il est fort probable que nos mesures ne soient pas effectuées à l'état stationnaire. Il serait d'ailleurs intéressant d'étudier l'évolution de l'interface en fonction de la distance de la jonction afin d'obtenir des informations sur la partie transitoire liée à la mise en place

de l'écoulement et à la structuration du fluide en y couplant des analyses telles que la biréfringence.

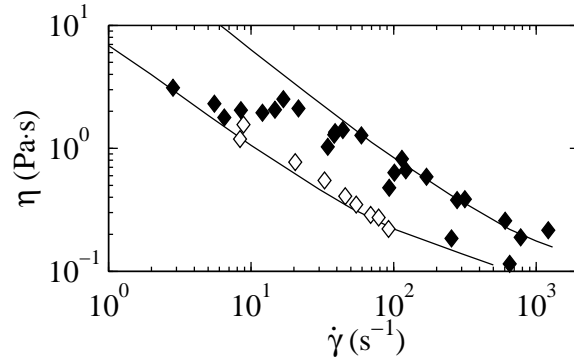


FIG. 9.18 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une phase lamellaire de Brij 30 à 30 %<sub>m</sub> dans l'eau. Les ◆ sont les valeurs obtenues dans notre dispositif juste après la préparation de l'échantillon et les ◇ sont celles obtenues pour une phase lamellaire âgée de 2 jours. Les lignes représentent les résultats du rhéomètre pour des solutions identiques. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure 200 μm × 9 mm.

### Solutions de micelles géantes

Les symboles des figures 9.19 et 9.20 représentent les courbes écoulements mesurées par notre méthode pour des solutions de micelles géantes de CpCl-NaSal et de CTAB. Les courbes en trait plein correspondent aux mesures effectuées sous un rhéomètre cône plan pour les mêmes solutions. Ici encore l'accord entre les résultats est satisfaisant.

Ces résultats semblent montrer que nos mesures concordent avec les résultats du rhéomètre qui sont moyennés sur l'écoulement. Nous aurions toutefois pu nous attendre à être capable de mesurer la rhéologie locale de la solution de micelles et donc à avoir une discontinuité sur la courbe. En effet, le système de micelles géantes obtenu à partir de la solution de CpCl a été extensivement étudié et il est établi que la courbe d'écoulement présente deux branches séparées par un plateau [96, 97, 164]. Nous devrions, en principe, être capable de mesurer précisément ces deux branches mais nous n'avons pas assez de données dans la zone du plateau pour pouvoir en effectuer une analyse poussée. Il serait très intéressant de s'attarder dans cette zone afin de vérifier le caractère local de notre méthode de mesure.

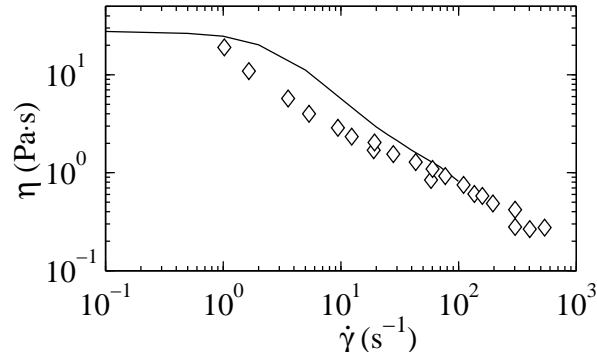


FIG. 9.19 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de micelles géantes de CpCl-NaSal à 6 % $_m$ . Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure 200  $\mu\text{m} \times 9$  mm.

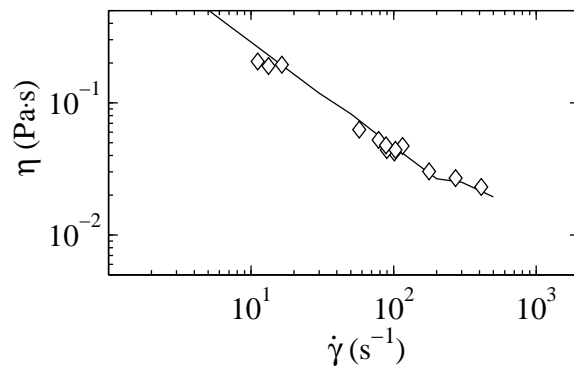


FIG. 9.20 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de micelles géante de CTAB. Les  $\diamond$  sont les valeurs obtenues dans notre dispositif et la ligne représente les résultats du rhéomètre. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure 200  $\mu\text{m} \times 9$  mm.

## 9.2.4 Résultats par mesure électrique

Les résultats présentés ci-après sont très préliminaires et nécessitent d'être complétés et vérifiés. L'objet de cette partie est d'explorer l'utilisation de nouvelles techniques de détection de la position de l'interface entre les deux liquides. Les quelques résultats que nous avons obtenus en fin de thèse permettent de tirer des premières conclusions et d'avoir un aperçu quant aux

avantages respectifs de ces nouvelles techniques de mesure. Nous présentons tout d'abord les mesures effectuées par conductivité avant de présenter celles obtenue par une méthode de que l'on qualifiera de contact électrique.

### Mesure par conductivité

La courbe d'écoulement d'une solution de POE 2M à 1 %<sub>m</sub> obtenue par mesure de la conductivité d'un écoulement parallèle est présentée sur la figure 9.21. Les résultats obtenus par cette mesure ( $\diamond$ ) sont en bon accord avec ceux du rhéomètre (trait plein sur la figure 9.21). Pour les obtenir, nous avons tout d'abord rempli le canal microfluidique de la solution conductrice, mesuré la valeur de la conductivité prise entre les deux électrodes puis nous répétons la mesure dans une situation d'écoulement parallèle. Le rapport des conductivités entre les deux situations est ensuite utilisé pour déduire l'espace relatif occupé par les deux fluides au sein du canal.

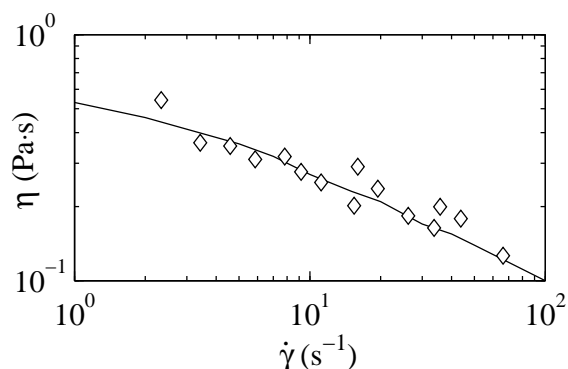


FIG. 9.21 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de POE 2M à 1 %<sub>m</sub> mesurée par conductivité entre deux électrodes coplanaires. La conductivité maximale est déterminée en remplissant la cellule du fluide conducteur puis, dans une situation d'écoulement parallèle, la largeur de l'écoulement conducteur est déduite à partir de la valeur de la conductivité relative. Les  $\diamond$  sont les résultats obtenus avec une telle approche. La ligne représente les résultats du rhéomètre. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure  $200 \mu\text{m} \times 9 \text{mm}$ .

Cette méthode semble donc bien appropriée pour déterminer la courbe d'écoulement de solutions semi-diluées de polymères. On constate néanmoins sur la figure 9.22 que ce n'est plus du tout le cas avec une solution de micelles géantes. Les résultats sont la plupart du temps supérieurs à ceux du

rhéomètre classique. Tout se passe donc comme si nous surestimions la place prise par la phase de micelles géantes dans l'écoulement. Ceci est bien évidemment dû au fait que la conductivité de la solution n'évolue pas linéairement avec son volume sous l'électrode. Des phénomènes de polarisation peuvent notamment apparaître pour ces solutions à forte force ionique. Ce problème pourrait être résolu en travaillant sur le matériel d'électrode ainsi que sur la fréquence de mesure de conductivité. Ces corrections, qui demandent un effort technologique important, ne vont pas vraiment dans le sens de nos objectifs qui sont d'élaborer une méthode de mesure assez universelle et simple d'utilisation. Nous avons envisagé de contourner ce problème de polarisation en développant une méthode de mesure non quantitative. C'est l'objet de la mesure par contact que nous allons voir dans la prochaine section.

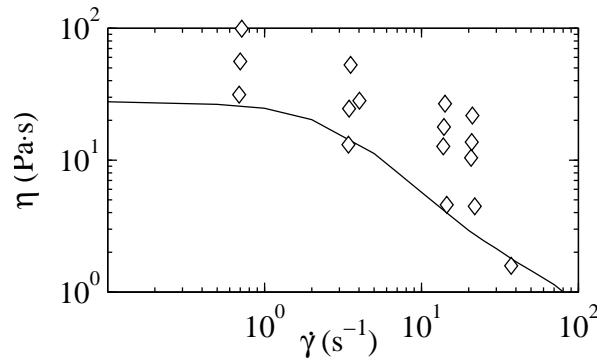


FIG. 9.22 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de CpCl-NaSal à 6 %<sub>m</sub> dans une solution à 0,5 mol/L de NaCl. La mesure a été effectuée par conductivité entre deux électrodes coplanaires. La conductivité maximale est déterminée en remplissant la cellule du fluide conducteur, puis la largeur de l'écoulement conducteur est déduite de la valeur de la conductivité relative. Les ◇ sont les résultats obtenus avec une telle approche. Ils ne sont pas en bon accord avec ceux du rhéomètre qui sont représentés par le trait continu. Un problème de polarisation est à l'origine de l'écart observé. Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure 200 μm × 9 mm.

### Mesure pas contact électrique

Le principe de la mesure est assez simple. Des électrodes sont disposées sur le fond du canal afin de sonder la position d'un fluide conducteur s'écoulant dans le canal. L'intérêt principal de cette méthode est d'être qualitative et de ne pas nécessiter une prise de précautions trop importante avant d'être

utilisée. En utilisant la mesure par contact on s'aperçoit que les mesures sur le CpCl-NaSal redeviennent en meilleur accord (voir figure 9.23). Il semble donc que la mesure qualitative permet bien de s'affranchir de tous les problèmes de polarisation. On s'aperçoit également qu'il n'y a que très peu de points et qu'il s'agit bien là que d'une validation très préliminaire.

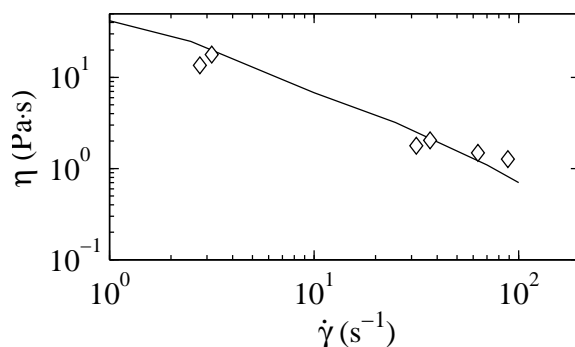


FIG. 9.23 – Viscosité en fonction du cisaillement pour une solution de CpCl-NaSal à 6 %<sub>m</sub> dans une solution à 0,5 mol/L de NaCl. La mesure a été effectuée par détection des contacts sur un ensemble de pistes électriques disposées au fond d'un canal microfluidique. La mesure est qualitative. Les  $\diamond$  sont les résultats obtenus avec cette approche. Ils sont en bon accord avec ceux du rhéomètre (trait continu). Le canal utilisé est une cellule en verre dont la section mesure 200  $\mu\text{m} \times 9$  mm.

Cette méthode présente le désavantage d'être sensible aux problèmes de mouillage et de lignes de contact fluctuantes. Si dans la mesure par conductivité la grande surface sondée permettait de s'assurer que la largeur moyenne déduite était correcte, ici, un petit écart à la valeur moyenne ne peut pas être distingué et peut engendrer une erreur dans la détection de l'interface. Une solution consisterait à disposer plusieurs séries d'électrodes tout au long du canal puis d'en faire la moyenne. Ceci nécessite cependant un important adressage électronique et donc un conséquent travail de microfabrication.

### 9.2.5 Discussion et conclusion sur la partie IV

Dans cette partie nous avons montré comment l'écoulement parallèle entre deux fluides immiscibles pouvaient être utilisés pour mesurer la courbe d'écoulement d'un fluide simple et complexes. Nous avons également évalué notre approche dans plusieurs géométries et nous avons mesuré les courbes



d'écoulement de nombreux fluides. Les avantages respectifs de chacune des géométries sont repertoriés dans le tableau 9.1.

critères de sélection	canal rectangulaire	géométrie cylindrique	géométrie fente
<b>stabilité de l'écoulement</b>	o	-	+
glissement	-	+	-
mesure locale	-	+	+
supposition du modèle	-	+	+
mesure non optique	-	-	+
quantité de fluide	+	-	o

TAB. 9.1 – Comparaison des différentes géométries pour la mesure de la courbe d'écoulement à partir de l'écoulement parallèle de fluide immiscibles. Les + dénotent que la cellule permet de répondre correctement au critère, les o signifient que la réponse est moyenne et les - que la cellule peut ne pas répondre aux attentes. La géométrie en fente apparaît être la plus appropriée et la plus robuste vis-à-vis des critères de sélection pour effectuer les mesures.

Le critère de sélection le plus important concerne évidemment la stabilité de l'écoulement parallèle étant donné qu'il n'y a pas de mesures possibles sans cet écoulement et qu'il est alors inutile de s'intéresser aux autres critères. La géométrie la plus robuste semble donc être la géométrie en forme de fente à fort rapport d'aspect. On remarque qu'elle ne présente pas uniquement cet avantage. La principale limitation pourrait en fait venir de problèmes de glissement au niveau des parois. Nous avons en effet supposé une condition de non-glissement sur les surfaces et nous calculons nos valeurs locales sur ces dernières. Néanmoins, nous avons également vu dans le chapitre consacré aux mesures dans les cellules en verre-PDMS qu'il était possible de réduire le glissement en jouant sur la nature des surfaces. Plus précisément il est préférable de choisir une surface ayant une affinité avec le fluide complexe.

Le développement d'un prototype de mesure fait actuellement l'objet d'un projet ANR entre Rhodia, St Gobain, le MAB et le LPCT. Il s'agit d'élaborer et d'évaluer une cellule équipée d'une détection électrique dans des dimensions plus proches de celles de la microfluidique. Nous envisageons de développer un canal sur lequel plusieurs profondeurs de canaux seraient gravées. Ceci permettrait de faire varier fortement les cisaillements d'une épaisseur à l'autre et ainsi, de pouvoir lire sur une même puce, pour un débit de fluide donné, l'évolution de la viscosité sur une large gamme de cisaillement. On aurait alors une "lecture" rapide et simple de la courbe d'écoulement.

Il nous reste à vérifier avec plus d'exactitude le caractère local de notre méthode de mesure, et il serait également très intéressant de pouvoir suivre l'évolution de la viscosité lors de la mise en place de l'écoulement. Des mesures de PIV réalisées au laboratoire par J. Goyon et C. Masselon confirment que le régime de mise en place de l'écoulement de fluides complexes est susceptible de s'étendre sur de grandes distances.

# Conclusions

Au cours de cette thèse nous avons évalué comment un écoulement parallèle de deux fluides immiscibles pouvait être utilisé pour caractériser les propriétés rhéologiques d'un fluide.

Dans une première partie nous avons étudié la stabilité des écoulements immiscibles dont deux grandes catégories de régimes se dégagent : d'une part les écoulements sous forme de gouttes et d'autre part ceux sur lesquels au moins une portion de jet est observée. Nous avons expérimentalement quantifié comment les transitions entre ces écoulements variaient en fonction des fluides et des géométries utilisées et plusieurs tendances ont pu être mises en évidence. Les jets sont observés lorsque la tension de surface ou le rayon du capillaire sont faibles alors qu'une diminution de la viscosité du fluide interne conduit à la déstabilisation de l'écoulement et favorise l'obtention de gouttes. Nous avons vu que les jets sont obtenus pour des forts débits de la phase interne dans toutes les géométries considérées. La géométrie cylindrique a révélé un comportement de réentrance qui se traduit par la possibilité d'obtenir deux régimes de jets séparés par une zone de gouttes pour une même valeur du débit du fluide interne. Un des jets est stabilisé par le confinement alors que l'autre est stabilisé par la vitesse.

Pour rendre compte de ces différentes observations, nous nous sommes intéressés à la stabilité spatiale d'un jet en milieu confiné à travers deux modèles complémentaires. En se limitant aux écoulements laminaires et en considérant les premiers instants du développement spatial de l'instabilité de Rayleigh-Plateau nous avons montré qu'il était possible de conduire une analyse linéaire de la stabilité spatio-temporelle du jet en milieu confiné. En géométrie cylindrique le jet est toujours instable mais il convient toutefois de distinguer deux situations lorsque l'on considère le développement spatial des perturbations. Les instabilités peuvent en effet être convectées dans la direction de l'écoulement ou sont susceptibles de remonter à contre sens de l'écoulement. Dans ce dernier cas on parle d'une instabilité absolue. Nous avons alors proposé d'associer les instabilités absolues au régime de gouttes et les instabilités convectées à celui de jet. Les résultats prédits par

cette approche sont en bon accord avec les expériences sans aucun paramètre ajustable. Nous avons vu que cette étude de stabilité pouvait se rationaliser en trois grandeurs caractéristiques que sont le confinement, un nombre capillaire construit sur le rayon du capillaire et le rapport de viscosité entre les deux fluides.

Cette approche a été ensuite étendue à l'aide de simulations numériques dans des géométries rectangulaires dans lesquelles le jet est susceptible de mouiller sur une des parois. Là encore, les résultats sont en relativement bon accord avec les observations expérimentales et notre modèle prédit de manière correcte les effets des différents paramètres sur les transitions. Nous observons toutefois un écart pour des situations dans lesquelles la symétrie est très fortement brisée (cas du jet décentré mouillant une surface). Une deuxième approche a alors été proposée. Nous avons étudié l'écoulement au sein d'un canal une fois que l'instabilité y est développée. Nous avons vu qu'un modèle reposant sur des arguments de conservation de débit permettait alors de compléter notre modèle d'analyse linéaire. Il semble que l'analyse non linéaire décrit mieux les données expérimentales à bas débit que l'analyse linéaire et que ce soit l'inverse pour des débits importants. La compréhension de cela nécessite des simulations numériques. En conclusion, cette première partie nous a permis d'établir de précieux outils prédictifs des régimes d'écoulements de fluides immiscibles. Ils sont simples à mettre en oeuvre et ne nécessitent pas de longs calculs numériques. L'étude sur la stabilité des écoulements a également suggéré des comportements intéressants dans des géométries rectangulaires que nous n'avons toutefois pas vérifiées expérimentalement. Pour des fluides interne plus visqueux que les fluides externe, il semble y avoir des tailles de jets impossibles dans ces géométries. Il conviendra également d'étudier l'influence des propriétés non newtoniennes sur la stabilité d'un jet en milieu confiné. Quels effets ont la viscosité élongationnelle et la rhéofluidification sur la stabilité d'un jet en milieu confiné ?

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons développé une puce microfluidique destinée à l'évaluation des propriétés rhéologiques d'un fluide complexe. La méthode de mesure est empruntée à celle utilisée dans les rhéomètres capillaires et nous établissons simplement les relations entre les gradients de pression et les débits d'un écoulement. Il n'est cependant pas aisé de mesurer la chute de pression associée à un écoulement dans un canal microfluidique. Les débits impliqués sont souvent très faibles et l'équilibrage d'un capteur de pression aux bornes du canal nécessite des temps d'attente élevés. De plus, il est nécessaire d'appliquer des corrections afin de soustraire les effets liés à la mise en place de l'écoulement. Dans notre approche cette mesure est effectuée grâce à l'écoulement parallèle avec un fluide de référence. Nous avons montré qu'il était possible de calculer le gradient de pression directe-

ment au sein de l'écoulement grâce à la mesure du positionnement des fluides et à la connaissance du débit et de la viscosité d'un fluide de référence. Une fois cette chute de pression déterminée, nous calculons la viscosité de l'autre fluide grâce à la connaissance du débit et du positionnement des fluides. Cette approche peut être envisagée dans plusieurs géométries et suivant le degré de symétrie de l'écoulement, il est possible d'effectuer des mesures moyennées sur l'écoulement ou de déterminer des valeurs locales de la contrainte et du cisaillement sans aucune présupposition du modèle rhéologique du fluide étudié.

Les mesures moyennées sont effectuées dans une géométrie rectangulaire dans un canal en verre-PDMS. Les résultats sont en bon accord avec valeurs obtenues par un rhéomètre classique et seulement 250  $\mu\text{L}$  de fluide sont nécessaires pour mesurer la courbe d'écoulement. Nous avons discuté de l'effet du glissement sur les mesures et nous avons vu qu'il était possible de le limiter en changeant la nature des surfaces du canal. Nous avons ensuite utilisé notre méthode de mesure dans un dispositif formulant et mesurant en continu diverses préparations. Là encore, les résultats sont en bon accord et, sous réserve de possibilités de formulation en continu dans le réseau fluidique, nous sommes capables d'identifier les variations des propriétés rhéologiques des fluides en fonction de leurs compositions. Il s'agit là d'une première étape dans les processus de sélection de formulation.

Nous avons ensuite transposé notre approche dans des géométries dans lesquelles l'écoulement présente une symétrie plus importante. Cette dernière nous permet de proposer des méthodes de mesures locales de la courbe d'écoulement sans effectuer aucune présupposition sur le modèle rhéologique du fluide. En utilisant un capillaire cylindrique nous avons montré que la mesure était réalisable mais que de nombreux facteurs expérimentaux limitaient cette approche. Dans cette géométrie le régime de goutte occupe une grande place du diagramme d'écoulement et les écoulements parallèles ne sont obtenus que pour des débits importants. La géométrie rectangulaire à fort rapport d'aspect apparaît beaucoup plus robuste car l'écoulement des deux fluides se présente quasiment toujours sous la forme d'un écoulement parallèle stable. Les premières mesures ont confirmé la validité d'une telle approche. Cette géométrie permet d'envisager l'utilisation de méthodes de détection non optique idéales pour le développement d'un appareil relativement portable. Bien entendu, de nombreuses validations restent à effectuer mais le challenge technologique semble intéressant et viable.

Nous avons donc répondu au principal objectif de cette thèse qui consistait à créer un dispositif de mesure des propriétés rhéologiques de fluides complexes. La méthode développée est simple et ne demande pas une instrumentation importante de la puce. La géométrie en forme de fente semble

être la plus adaptée et il reste à démontrer de manière rigoureuse le caractère local de la mesure. Cette approche a été brevetée et elle est en cours de valorisation dans un projet ANR dont l'objectif est de mettre au point une puce commerciale ne consommant très peu d'échantillon tout en étant relativement portable et économique.

## Annexe A

# Protocole de fabrication des moules

Nous allons détaillé le protocole de fabrication d'un moule à partir d'une résine photosensible, la SU-82000 de la société Microchem. Cette résine contient un agent réticulant photoactif et une molécule d'époxy, la SU8, dont la formule est représentée sur le figure A.1.

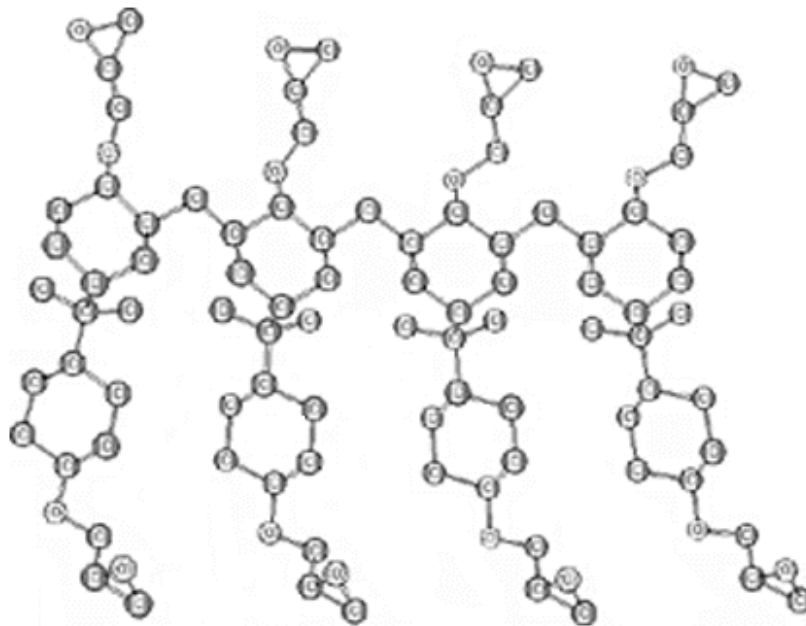
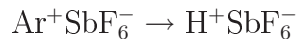


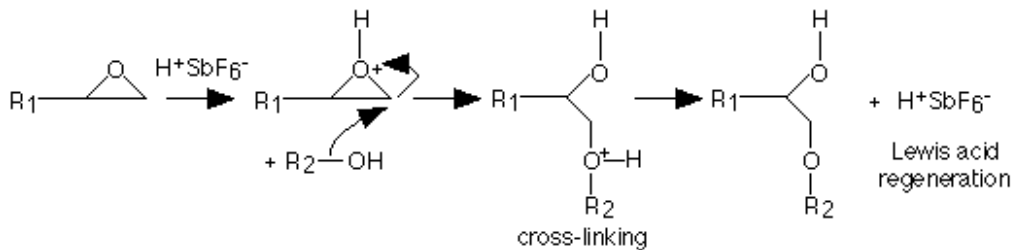
FIG. A.1 – Molécule de SU8. Cette molécule contient 8 groupements époxy qui sont polymérisé par une photopolymérisation cationique.

La fabrication du moule se fait généralement sur un substrat de silicium et se décompose selon les étapes suivantes :

- Une **déshydratation** du substrat à 200°C pendant 20 minutes sur une plaque chauffante horizontale.
- Une **silanisation** du substrat par dépôt en phase gazeuse d'hexaméthylsilazane. Le silane se dépose naturellement sur le substrat de silicium qui est ensuite porté à 120°C pendant 2 minutes afin de former des liaisons chimiques. Le silane améliore le mouillage de la résine sur le substrat et permet de faciliter l'étalement de cette dernière lors de la phase d'enduction.
- Une phase d'**enduction** de la résine à l'aide d'une tournette. La hauteur du dépôt dépend de la vitesse de rotation et de la viscosité de la résine. Des abaques fournis par le fournisseur permettent de choisir cette hauteur.
- La résine passe ensuite par une première étape de chauffage, le **soft-bake**, dans laquelle la résine est chauffée à 65°C puis 95°C afin d'éliminer le solvant pour durcir la résine.
- L'**insolation** de la résine dans le proche UV (365 nm) à travers un masque afin d'amorcer sélectivement la réaction en formant un acide de Lewis par la réaction suivante :



- Un second chauffage, le **post exposure bake**, permet d'accélérer la réticulation de la résine par une réaction de polymérisation cationique. Le schéma réactionnel est présenté ci après :



- Enfin, l'étape de **développement** permet d'éliminer la résine non réticulée. Le substrat est plongé dans un bain de propylène glycol monométhyle éther acétate à température ambiante pendant une durée qui dépend de l'épaisseur de résine déposée. Le substrat est ensuite rincé à l'isopropanol, un mauvais solvant de la résine afin de vérifier si il y en reste ou pas. Dans le cas où il en reste des traces blanches apparaissent et la résine est replongée dans le bain. Quand toute la résine est éliminée, le moule est séché sous un flux d'azote.



Une photo d'un moule obtenu par le protocole précédent est donnée dans la figure suivante.

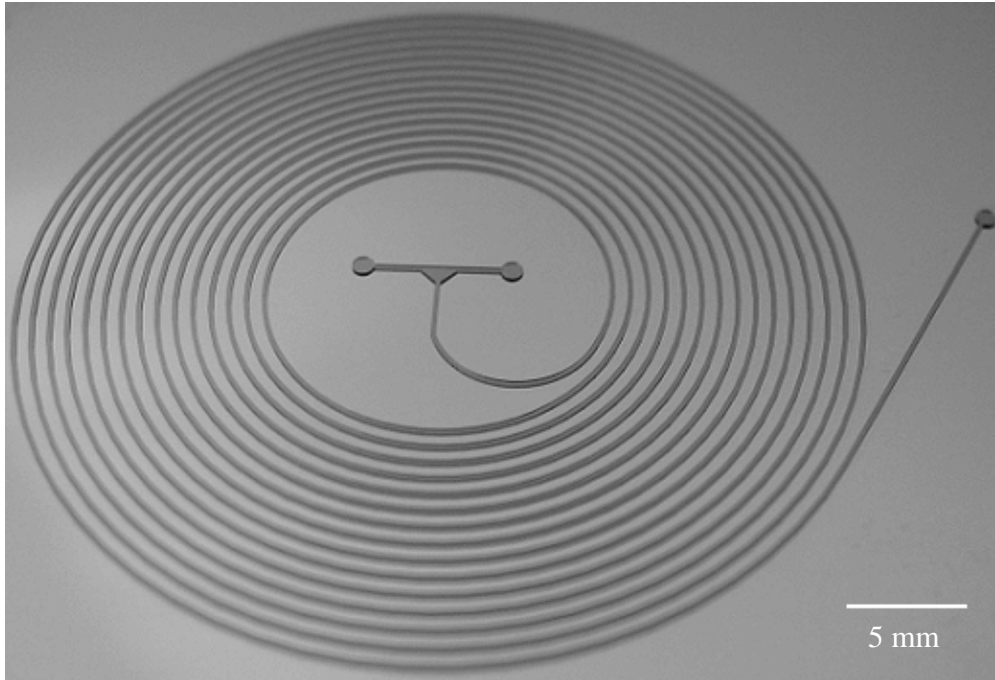


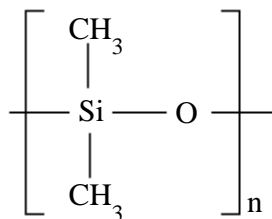
FIG. A.2 – Moule obtenu par une photolithographie de SU8-2000 sur un substrat de silicium. L'épaisseur des canaux est de  $100\ \mu\text{m}$ .



## Annexe B

# Protocole de fabrication des canaux en PDMS

Nous allons détaillé le protocole de fabrication d'un canal en PDMS à partir d'un moule obtenu par photolithographie. Le PDMS est un polymère dont le motif de base est le suivant :



La fabrication d'un canal en verre-PDMS, présenté sur la figure B.1 se fait selon le protocole décrit ci-après :

- Du PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) et son agent réticulant sont mélangés intimement dans les proportions 10:1 à l'aide d'une spatule jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.
- La préparation est versée sur le moule, puis l'ensemble est placé dans une cloche à vide afin d'ôter les bulles présentes.
- La réticulation de l'élastomère est faite à 65°C pendant une heure.
- La matrice de silicone est découpée puis pelée du moule. Les trous d'alimentation sont ensuite percés à l'aide d'un emporte-pièce sous une hotte à flux laminaire.
- Une plaque de verre et la matrice de PDMS sont placées dans un "UV-Cleaner" (Jelight) afin d'oxyder et d'activer les surfaces. Le PDMS est exposé pendant 20 minutes alors que le verre n'y est laissé que 2 minutes.

- Les surfaces sont délicatement portées au contact directement après la sortie de l'UV-Cleaner.
- L'ensemble est placé dans une étuve à 65°C pendant une nuit afin de finir la réticulation et de consolider le collage entre les surfaces.

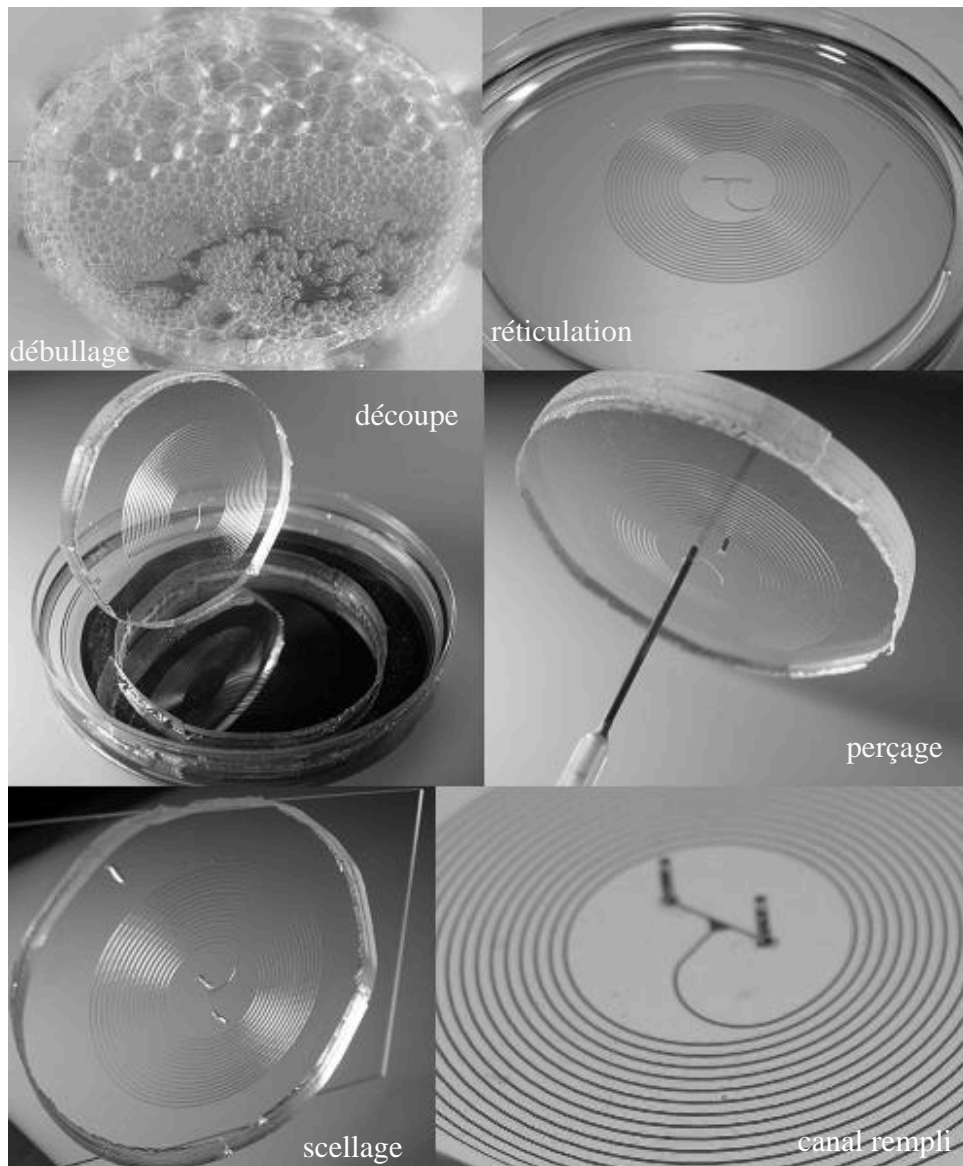


FIG. B.1 – Clichés des différentes étapes de la fabrication d'un canal en verre-PDMS à partir d'un moule obtenu par photolithographie.

## Annexe C

# Protocole de fabrication des micropipettes

Le protocole que nous avons suivi pour fabriquer le système de micropipettes est le suivant.

- Un capillaire à section cylindrique ou carrée (Vitrocom Inc.) est placé dans un "pipette puller" (Sutter Instrument Co.). Cet appareil sert à chauffer localement le verre au-dessus de sa  $T_g$  (590°C) grâce à un filament puis à tirer sur les deux extrémités du capillaires afin de l'étirer.
- La pointe de verre obtenue est ensuite sectionner au diamètre désiré grâce à une microforge (micro forge MF-830, Narishige). Le principe de cet appareil est de tremper le capillaire dans une boule de verre fondu dont la  $T_g$  est inférieur à celle du verre de la pipette. Ceci est fait sous une binoculaire avec une graduation afin de choisir précisément le diamètre de rupture. Une fois la pipette positionnée à la hauteur désirée, le tout est refroidi bloquant ainsi le capillaire dans le verre à basse  $T_g$ . Il faut ensuite tirer délicatement sur le capillaire de verre afin de le rompre.
- Le micropipette obtenue et un capillaire à section complémentaire, c'est-à-dire carrée ou cylindrique et dont le diamètre interne correspond à l'externe de la micropipette, sont ensuite nettoyés dans un bain de tétrahydrofurane placé dans une cuve à ultrasons. L'action mécanique combinée à l'action chimique permettent d'enlever toutes les poussières et les éclats éventuels.
- Les surfaces de verre sont souvent modifiées par silanisation en fonction du futur usage du microdispositif.
- La micropipette est insérée dans le capillaire complémentaire et le centrage est fait sous un microscope. Une époxy à prise rapide (5 minutes) est utilisée pour fixer définitivement l'alignement des capillaires sur une

- plaque de verre.
- Les connectiques d'accès sont alors placées aux différentes entrées du dispositif. Il s'agit de simples aiguilles retournées qui sont collées sur la plaque de verre avec l'époxy à prise rapide.

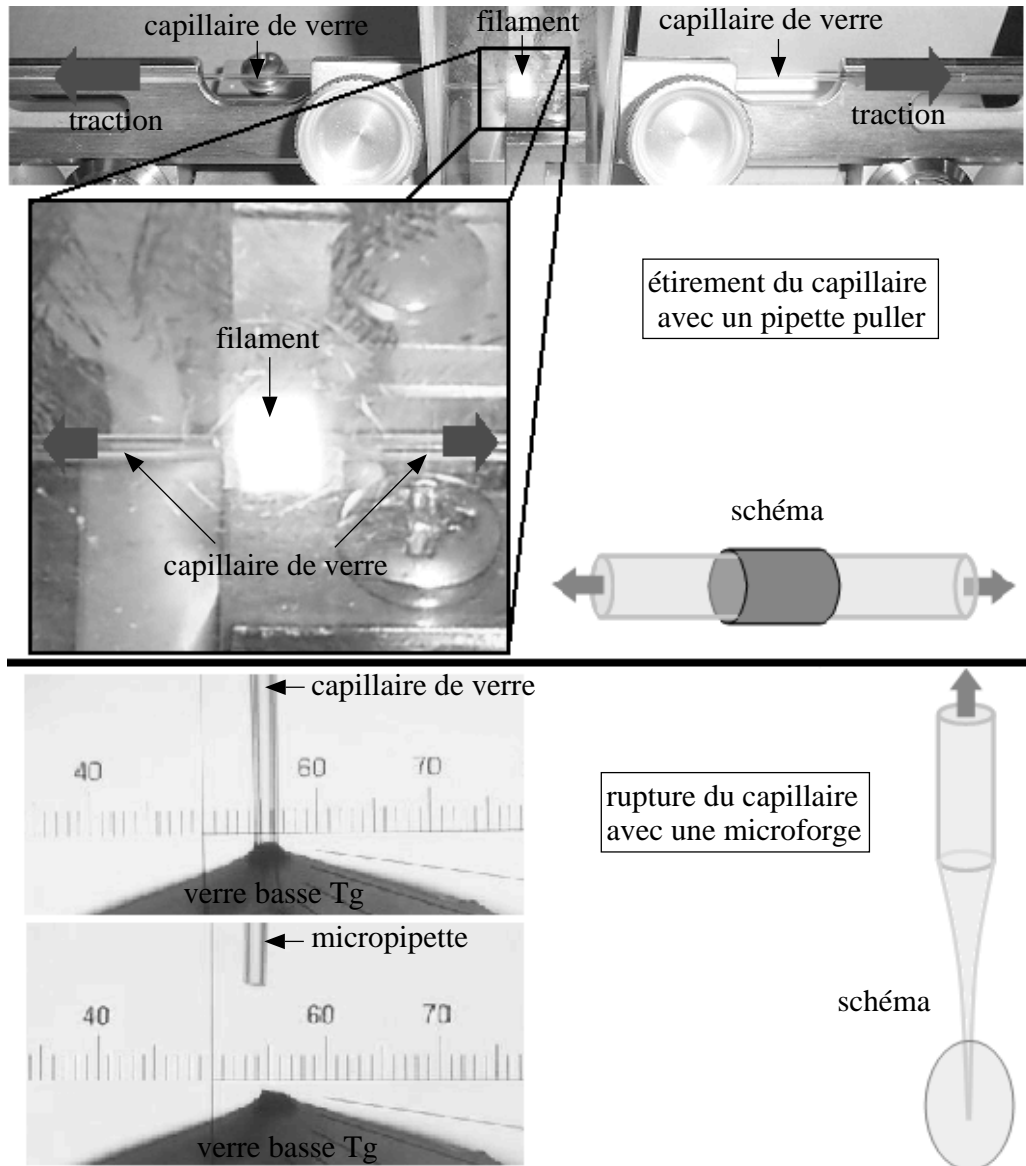


FIG. C.1 – Clichés de la mise en forme des capillaire de verre. Le capillaire est tout d'abord étiré dans un "pipette puller" puis une buse de diamètre désiré est formée à l'aide d'une microforge.

# Bibliographie

- [1] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *J. Microelectromech. Syst.*, 1 :60–66, 1992.
- [2] A. Manz, Y. Miyahara, J. Miura, Y. Watanabe, H. Miyagi, and K. Sato. Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology. *Sens. Actuators*, B1 :249–255, 1990.
- [3] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer. Miniaturized total chemical analysis systems : a novel concept for chemical sensing. *Sens. Actuators*, B1 :244–248, 1990.
- [4] A. Manz, J. C. Fettinger, E. Verpoorte, S. Haemmerli, and H. M. Widmer. *Micro Sys. Technol.*, pages 49–54, 1991.
- [5] A. Manz, D.J. Harrison, E. Verpoorte, and H. M. Widmer. Planar chips technology for miniaturization of separation systems : a developing perspective in chemical monitoring. *Adv. Chromatogr.*, 33 :1–66, 1993.
- [6] P. Galambos and F. Forster. An optical micro-fluidic viscometer. *1998 ASME Intl. Mech. Eng. Cong. Exp., Anaheim, CA*, 66 :187–191, 1998.
- [7] T. Thorsen, R. W. Roberts, F. H. Arnold, and S. R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :4163, 2001.
- [8] J. Plateau. Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur. *Acad. Sci. Bruxelles Mém.*, 23 :5, 1849.
- [9] Lord Rayleigh. On the instability of jets. *Proc. London Math. Soc.*, 10 :4, 1879.
- [10] Lord Rayleigh. On the capillary phenomena of jets. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 29 :71–97, 1879.
- [11] H.A. Stone, A.D. Stroock, and A. Ajdari. Engineering flows in small devices : Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 36 :381–411, 2004.

- [12] T. M. Squires and S. R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Rev. Mod. Phys.*, 77 :977, 2005.
- [13] D. J. Harrison, A. Manz, and P. G. Glavina. Electroosmotic pumping within a chemical sensor system integrated on silicon. *Micro Sys. Technol.*, 91 :792–795, 1991.
- [14] A. Manz, D. J. Harrison, J. C. Fettinger, E. Verpoorte, H. Ludi, and H. M. Widmer. *Transducers '91*, pages 939–941, 1991.
- [15] A. Paulus, H. Ludi, and H. M. Widmer. *J. Chromatogr.*, 593 :253–258, 1992.
- [16] D. J. Harrison, A. Manz, Z. H. Fan, H. Luedi, and H. M. Widmer. Capillary electrophoresis and sample injection systems integrated on a planar glass chip. *Anal. Chem.*, 64 :1926–1932, 1992.
- [17] C. S. Effenhauser, A. Paulus, A. Manz, and H. M. Widmer. High-speed separation of antisense oligonucleotides on a micromachined capillary electrophoresis device. *Anal. Chem.*, 66 :2949–2953, 1994.
- [18] A. T. Woolley and R. A. Mathies. Ultra-high-speed dna fragment separations using microfabricated capillary array electrophoresis chips. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 91 :11348–11352, 1994.
- [19] Z. H. Fan and D. J. Harrison. Micromachining of capillary electrophoresis injectors and separators on glass chips and evaluation of flow at capillary intersections. *Anal. Chem.*, 66 :177–184, 1994.
- [20] G. Fuhr and B. Wagner. *In Proceedings of Micro Total Analysis Systems*, pages 209–214, 1994.
- [21] T. Thorsen, S. J. Maerkl, and S. R. Quake. Microfluidic large-scale integration. *Science*, 298 :580–584, 2002.
- [22] J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, and G. M. Whitesides. Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers. *Adv. Mater.*, 6 :600–604, 1994.
- [23] E. Kim, Y. N. Xia, and G. M. Whitesides. Polymer microstructures formed by moulding in capillaries. *Nature*, 376 :581, 1995.
- [24] C. S. Effenhauser, G. J. M. Bruin, A. Paulus, and M. Ehrat. Integrated capillary electrophoresis on flexible silicone microdevices : Analysis of dna restriction fragments and detection of single dna molecules on microchips. *Anal. Chem.*, 69 :3451, 1997.
- [25] E. Delamarche, A. Bernard, H. Schmid, B. Michel, and H. Biebuyck. Patterned delivery of immunoglobulins to surfaces using microfluidic networks. *Science*, 276 :779, 1997.



- [26] D. R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux, and A. Manz. Micro total analysis systems. 1. introduction, theory, and technology. *Anal. Chem.*, 74 :2623–2636, 2002.
- [27] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Anal. Chem.*, 70 :4974–4984, 1998.
- [28] G. M. Walker, M. S. Ozers, and D. J. Beebe. Insect cell culture in microfluidic channels. *Biomed. Microdevices*, 4 :161–166, 2002.
- [29] E. Leclerc, Y. Sakai, and T. Fujii. Cell culture in a three-dimensional network of pdms microchannel. *Biomed. Microdevices*, 5 :109, 2003.
- [30] M. A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, and S. R. Quake. Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. *Science*, 288 :113–116, 2000.
- [31] J. M. Ottino and S. Wiggins. A theme issue on transport and mixing at the microscale. *Phil. Trans. R. Soc. London A*, 362 :923, 2004.
- [32] P.-A. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes, and A. Manz. Micro total analysis systems. 2. analytical standard operations and applications. *Anal. Chem.*, 74 :2637–2652, 2002.
- [33] G. M. Whitesides. The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442 :368–373, 2006.
- [34] J. L. M. Poiseuille. Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres. *Mém. Savants Étrangers*, 9 :433–543, 1840.
- [35] J. L. M. Poiseuille. Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très petits diamètres. *CR Acad. Sci. Paris.*, 11 :961–967, 1846.
- [36] A. Ajdari. Steady flows in networks of microfluidic channels : building on the analogy with electrical circuits. *Comptes rendus Physique*, 5 :539–546, 2004.
- [37] N. A. Mortensen, F. Okkels, and H. Bruus. Reexamination of hagen-poiseuille flow : Shape dependence of the hydraulic resistance in microchannels. *Phys. Rev. E*, 71 :057301–057304, 2002.
- [38] G. Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 219 :186–203, 1953.
- [39] G. Taylor. Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 225 :473–477, 1954.

- [40] R. Aris. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 235 :67–77, 1956.
- [41] R. Aris. On the dispersion of a solute by diffusion, convection and exchange between phases. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 252 :538–550, 1959.
- [42] R. F. Ismagilov, A. D. Stroock, P. J. A. Kenis, G. M. Whitesides, and H. A. Stone. Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 76 :2376–2378, 2000.
- [43] J.-B. Salmon A. Ajdari, P. Tabeling, L. Servant, D. Talaga, and M. Joanicot. In situ raman imaging of interdiffusion in a microchannel. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :094106, 2005.
- [44] A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295 :647–651, 2002.
- [45] W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, and T. Richter. Characterization of mixing in micromixers by a test reaction : Single mixing units and mixer arrays. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 :1075–1082, 1999.
- [46] C. Simonnet and A. Groisman. Chaotic mixing in a steady flow in a microchannel. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :134501, 2005.
- [47] M. H. Oddy, J. G. Santiago, and J. C. Mikkelsen. Electrokinetic instability micromixing. *Anal. Chem.*, 73 :5822–5832, 2001.
- [48] A. Dodge, A. Hountondji, M. C. Jullien, and P. Tabeling. Spatiotemporal resonances in a microfluidic system. *Phys. Rev. E*, 72 :056312, 2005.
- [49] A. Groisman, M. Enzelberger, and S. R. Quake. Microfluidic memory and control devices. *Science*, 300 :5621, 2003.
- [50] A. Groisman and S. R. Quake. A microfluidic rectifier : Anisotropic flow resistance at low reynolds numbers. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :094501, 2004.
- [51] A. Groisman and V. Steinberg. Efficient mixing at low reynolds numbers using polymer additives. *Nature*, 419 :905, 2001.
- [52] R. Dreyfus, P. Tabeling, and H. Willaime. Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :144505, 2003.
- [53] A. M. Gañán-Calvo and J. M. Gordillo. Perfectly monodisperse microbubbling by capillary flow focusing. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :274501, 2001.

- [54] S. L. Anna, N. Bontoux, and H. A. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :364–366, 2003.
- [55] K. Ueno, F. Kitagawa, and N. Kitamura. Photocyanation of pyrene across an oil/water interface in a polymer microchannel chip. *Lab On a Chip*, 2 :231–234, 2002.
- [56] B. Zheng, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov. Formation of droplets of alternating composition in microfluidic channels and applications to indexing of concentrations in droplet-based assays. *Anal. Chem.*, 76 :4977–4982, 2004.
- [57] D. Huh, Y.-C. Tung, H.-H. Wei, J. B. Grotberg, S. J. Skerlos, K. Kurabayashi, and S. Takayama. Use of air-liquid two-phase flow in hydrophobic microfluidic channels for disposable flow cytometers. *Biomed. Microdevices*, 4 :141–149, 2002.
- [58] B. Zhao, J. S. Moore, and D. J. Beebe. Surface-directed liquid flow inside microchannels. *Science*, 291 :1023–1026, 2001.
- [59] V. Barbier, M. Tatoulian, H. Li, F. Arefi-Khonsari, A. Ajdari, and P. Tabeling. Stable modification of pdms surface properties by plasma polymerization : Application to the formation of double emulsions in microfluidic systems. *Langmuir*, 22 :5230–5232, 2006.
- [60] E. Guyon, J.-P. Hulin, Luc Petit, and C. D. Mitescu. *Physical Hydrodynamics*. 2001.
- [61] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena, 2nd Edition*. 2002.
- [62] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, and H. A. Stone. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :054503, 2004.
- [63] E. Lorenceau, Y. Yip, C. Sang, R. Hohler, and S. Cohen-Addad. A high rate flow-focusing foam generator. *Physics of Fluids*, 18 :097103, 2006.
- [64] J.-P. Raven, P. Marmottant, and F. Graner. Dry microfoams : formation and flow in a confined channel. *The European Physical Journal B*, 51 :137–143, 2006.
- [65] K. Ahn, J. Agresti, H. Chong, M. Marquez, and D. A. Weitz. Electro-coalescence of drops synchronized by size-dependent flow in microfluidic channels. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :264105, 2006.
- [66] H. Song, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov. A microfluidic system for controlling reaction networks in time. *Angew. Chem. Int.*, 42 :768–772, 2003.

- [67] E. Grasland-Mongrain, D. R. Link, and D. A. Weitz. Droplet coalescence in microfluidic devices. *Rapport de stage*, 2003.
- [68] Z. B. Stone and H. A. Stone. Imaging and quantifying mixing in a model droplet micromixer. *Physics of Fluids*, 17 :063103, 2005.
- [69] J. D. Tice, A. D. Lyon, and R. F. Ismagilov. Effects of viscosity on droplet formation and mixing in microfluidic channels. *Analytica Chimica Acta*, 507 :73–77, 2004.
- [70] F. Sarrazin, T. Bonometti, K. Loubière, L. Prat, C. Gourdon, and J. Magnaudet. Droplet hydrodynamics in rectangular microchannels : experimental and numerical study. *Angew. Chem. Int.*, accepté pour publication, 2006.
- [71] M. R. Bringer, C. J. Gerds, H. Song, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov. Microfluidic systems for chemical kinetics that rely on chaotic mixing in droplets. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 :1087–1104, 2004.
- [72] F. Sarrazin, L. Prat, N. Di Miceli, D. R. Link, G. Cristobal, and D. A. Weitz. Mixing characterization inside micro-droplets engineered on microfluidics. *Chemical Engineering Science*, accepté pour publication, 2006.
- [73] W. Engl, M. Roche, A. Colin, P. Panizza, and A. Ajdari. Droplet traffic at a simple junction at low capillary numbers. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :208304, 2004.
- [74] G. Cristobal, J.-P. Benoit, M. Joanicot, and A. Ajdari. Microfluidic bypass for efficient passive regulation of droplet traffic at a junction. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :034104, 2006.
- [75] K. Ahn, C. Kerbage, T. P. Hunt, R. M. Westervelt, D. R. Link, and D. A. Weitz. Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic sorting devices. *Appl. Phys. Lett.*, 88 :024104, 2006.
- [76] C. L. Hansen, E. Skordalakes, J. M. Berger, and S. R. Quake. A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 99 :16531–16536, 2002.
- [77] R. Barrett, M. Faucon, J. Lopez, G. Cristobal, F. Destremaut, A. Dodge, P. Guillot, P. Laval, C. Masselon, and J.-B. Salmon. X-ray microfocussing combined with microfluidics for on-chip x-ray scattering measurements. *Lab On a Chip*, 6 :494–499, 2006.
- [78] H. Song and R. F. Ismagilov. Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :14613, 2003.

- [79] G. Cristobal, L. Arbouet, F. Sarrazin, D. Talaga, J.-L. Bruneel, M. Joanicot, and L. Servant. On-line laser raman spectroscopic probing of droplets engineered in microfluidic devices. *Lab On a Chip*, 6 :1140–1146, 2006.
- [80] A. Fernández-Nieves, G. Cristobal, V. Garcés-Chávez, G. C. Spalding, K. Dholakia, and D. A. Weitz. Optically anisotropic colloids of controllable shape. *Adv. Mater.*, 17 :680–684, 2005.
- [81] T. A. Hatton D. Dendukuri, K. Tsoi and P. S. Doyle. Controlled synthesis of nonspherical microparticles using microfluidics. *Langmuir*, 21 :2113–2116, 2005.
- [82] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, and Y. Takizawa. Synthesis of monodisperse bicolored janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system. *Adv. Mater.*, 18 :1152–1156, 2006.
- [83] J. R. Millman, K. H. Bhatt, B. G. Prevo, and O. D. Velev. Anisotropic particle synthesis in dielectrophoretically controlled microdroplet reactors. *Nature materials*, 4 :98–102, 2005.
- [84] J. B. Edel, R. Fortt, J. C. deMello, and A. J. deMello. Microfluidic routes to the controlled production of nanoparticles. *Chem. Commun.*, 10 :1136–1137, 2002.
- [85] E. M. Chan, R. A. Mathies, and A. P. Alivisatos. Size-controlled growth of cdse nanocrystals in microfluidic reactors. *Nano Letters*, 3 :199–201, 2003.
- [86] I. Shestopalov, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov. Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system. *Lab On a Chip*, 4 :316–321, 2004.
- [87] L.-H. Hung, K. M. Choi, W.-Y. Tseng, Y.-C. Tan, K. J. Shea, and A. P. Lee. Alternating droplet generation and controlled dynamic droplet fusion in microfluidic device for cds nanoparticle synthesis. *Lab On a Chip*, 6 :174–178, 2006.
- [88] A. S. Utada, E. Lenceau, D. R. Link, P. D. Kaplan, H. A. Stone, and D. A. Weitz. Monodisperse double emulsions generated from a microcapillary device. *Science*, 308 :537–541, 2005.
- [89] H.-J. Oh, S.-H. Kim, J.-Y. Baek, G.-H. Seong, and S.-H. Lee. Microfluidic routes to the controlled production of nanoparticles. *J. Micromech. Microeng.*, 16 :285–291, 2006.
- [90] T. Maruyama, H. Matsushita, J.-I. Uchida, F. Kubota, N. Kamiya, and M. Goto. Liquid membrane operations in a microfluidic device for selective separation of metal ions. *Anal. Chem.*, 76 :4495–4500, 2004.

- [91] T. Maruyama, J. Uchida, T. Ohkawa, T. Futami, K. Katayama, K. Nishizawa, K. Sotowa, F. Kubota, N. Kamiyaa, and M. Goto. Enzymatic degradation of p-chlorophenol in a two-phase flow microchannel system. *Lab On a Chip*, 3 :308–312, 2003.
- [92] A. Hibara, M. Nonaka, H. Hisamoto, K. Uchiyama, Y. Kikutani, M. Tokeshi, and T. Kitamori. Stabilization of liquid interface and control of two-phase confluence and separation in glass microchips by utilizing octadecylsilane modification of microchannels. *Anal. Chem.*, 74 :1724–1728, 2002.
- [93] P. J. A. Kenis, R. F. Ismagilov, and G. M. Whitesides. Microfabrication inside capillaries using multiphase laminar flow patterning. *Science*, 285 :83–858, 1999.
- [94] G. Degré, P. Joseph, P. Tabeling, S. Lerouge, M. Cloitre, and A. Ajdari. Rheology of complex fluids by particle image velocimetry in microchannels. *Appl. Phys. Lett.*, 89 :024104, 2006.
- [95] M. Minsky. Microscopy apparatus. *U.S. Patent*, page 03013467, 1957.
- [96] J.-F. Berret, D. C. Roux, and G. Porte. Isotropic-to-nematic transition in wormlike micelles under shear. *J. Phys. II*, 4 :1261–1279, 1994.
- [97] J.-F. Berret, G. Porte, and J.-P. Decruppe. Inhomogeneous shear flows of wormlike micelles : A master dynamic phase diagram. *Phys. Rev. E*, 55 :1668–1676, 1997.
- [98] J. Lampe, R. DiLalla, J. Grimaldi, and J. P. Rothstein. Impact dynamics of drops on thin films of viscoelastic wormlike micelle solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 125 :11–23, 2005.
- [99] A. Forgiarini, J. Esquena, C. González, and C. Solans. Formation of nano-emulsions by low-energy emulsification methods at constant temperature. *Langmuir*, 17 :2076–2083, 2001.
- [100] J.-B. Salmon, L. Bécu, S. Manneville, and A. Colin. Towards local rheology of emulsions under couette flow using dynamic light scattering. *Eur. Phys. J. E*, 10 :209–221, 2003.
- [101] T. Tate. On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstance. *Phil. Mag.*, 27 :176–180, 1864.
- [102] W. D. Harkins and F. E. Brown. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops : the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *J. Am. Chem. Soc.*, 41 :499–525, 1919.
- [103] J. Eggers. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Rev. Mod. Phys.*, 69 :865, 1997.

- [104] F. Savart. Mémoire sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi. *Annal. Chim.*, 53 :337, 1833.
- [105] J. Plateau. *Statique Expérimentale et Théorique des Liquides Soumis aux Seules Forces Moléculaires*. Gauthier Villars, Paris, 1873.
- [106] Lord Rayleigh. On the stability of cylindrical fluid surfaces. *Philos. Mag.*, 34 :145, 1892.
- [107] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Oxford University, New York/London, 1961.
- [108] S. Tomotika. On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 150 :322, 1935.
- [109] S. Tomotika. Breaking up of a drop of viscous liquid immersed in another viscous fluid which is extending at a uniform rate. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 153 :302, 1936.
- [110] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Pergamon, Oxford, 1984.
- [111] I. Vihinen, A. M. Honohan, and S. P. Lin. Image of absolute instability in a liquid jet. *Phys. Fluids*, 9 :3117, 1997.
- [112] S. J. Leib and M. E. Goldstein. Convective and absolute instability of a viscous liquid jet. *J. Fluid Mech.*, 168 :479, 1986.
- [113] C. Clanet and J. C. Lasheras. Transition from dripping to jetting. *J. Fluid Mech.*, 383 :307, 1999.
- [114] S. Le Dizès. Global modes in falling capillary jets. *Eur. J. Mech. B/Fluids*, 16 :761, 1997.
- [115] W. Van Saarloos. Front propagation into unstable states : Marginal stability as a dynamical mechanism for velocity selection. *Phys. Rev. A*, 37 :211–229, 1988.
- [116] W. Van Saarloos. Front propagation into unstable states. ii. linear versus nonlinear marginal stability and rate of convergence. *Phys. Rev. A*, 39 :6367–6390, 1989.
- [117] P. A. Monkewitz. The role of absolute and convective instability in predicting the behavior of fluid systems. *Eur. J. Mech. B/Fluids*, 9 :395, 1990.
- [118] S. P. Lin and Z. W. Lian. Absolute and convective instability of a viscous liquid jet surrounded by a viscous gas in a vertical pipe. *Phys. Fluids A*, 5 :771, 1993.

- [119] P. Huerre and P. A. Monkewitz. Local and global instabilities in spatially developing flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 22 :43, 1993.
- [120] S. P. Lin and R. D. Reitz. Drop and spray formation from a liquid jet. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 30 :85, 1998.
- [121] W. Van Saarloos. Front propagation into unstable states. *Physics Reports*, 386 :29–222, 2003.
- [122] A. P. R. Edwards and B. P. Osborne. Instabilities and drop formation in cylindrical liquid jets in reduced gravity. *Physics of Fluids*, 14 :3432–3438, 2002.
- [123] J. M. Gordillo, M. Pérez-Saborid, and A. M. Gañán-Calvo. Linear stability of co-flowing liquid-gas jets. *J. Fluid Mech.*, 448 :23–51, 2001.
- [124] A. Frischknecht. Stability of cylindrical domains in phase-separating binary fluids in shear flow. *Phys. Rev. E*, 58 :3495–3514, 1998.
- [125] K. B. Migler. String formation in sheared polymer blends : Coalescence, breakup, and finite size effects. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :1023, 2001.
- [126] Y. Son, N. S. Martys, J. G. Hagedorn, and K. B. Migler. Suppression of capillary instability of a polymeric thread via parallel plate confinement. *Macromolecules*, 36 :5825–5833, 2003.
- [127] K. Humphry, A. Ajdari, H. A. Stone, A. Fernandez-Nieves, and D. A. Weitz. Geometrically controlled jet-like instabilities in microfluidic two-phase flows. *APS March Meeting, March 13-17, 2006*.
- [128] P. Garstecki, A. M. Gañán-Calvo, and G. M. Whitesides. Formation of bubbles and droplets in microfluidic systems. *Bull. Pol. Ac. : Tech.*, 53 :361–372, 2005.
- [129] P. Garstecki, I. Gitlin, W. DiLuzio, G. M. Whitesides, E. Kumacheva, and H. A. Stone. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Appl. Phys. Lett.*, 85 :2649–2651, 2004.
- [130] P. Garstecki, H. A. Stone, and G. M. Whitesides. Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries : A route to monodisperse emulsions. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :164501, 2005.
- [131] C. Cramer, P. Fischer, and E. J. Windhab. Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chemical Engineering Science*, 59 :3045 – 3058, 2004.
- [132] J. H. Xu, G. S. Luo, S. W. Li, and G. G. Chen. Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties. *Lab On a Chip*, 86 :4163, 2001.
- [133] T. R. Powers and R. E. Goldstein. Pearling and pinching : propagating rayleigh instabilities. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :2555, 1997.



- [134] R. Eymard, T. Gallouët, and R. Herbin. *Finite Volume Methods Handbook of Numerical Analysis*, volume VII. 2000.
- [135] A. M. Gañán-Calvo, M. A. Herrada, and P. Garstecki. Bubbling in unbounded coflowing liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :124504, 2006.
- [136] T. R. Powers, D. Zhang, R. E. Goldstein, and H. A. Stone. Propagation of a topological transition : the rayleigh instability. *Physics of Fluids*, 10 :1052, 1998.
- [137] R. G. Larson. *The structure and rheology of complex fluids*. Oxford University Press, 1999.
- [138] V. Breedveld and D. J. Pine. Microrheology as a tool for high-throughput screening. *Journal of Materials Science*, 38 :4461–4470, 2003.
- [139] N. Belmiloud, F. Lochon, I. Dufour, P. Guillot, M. Guirardel, A. Colin, and L. Nicu. Determination of fluid viscoelastic properties using resonant microcantilever. *International Workshop on Nanomechanical Sensors*, Copenhagen, Denmark :112–113, 2006.
- [140] N. Belmiloud, I. Dufour, L. Nicu, A. Colin, and J. Pistre. Vibrating microcantilever used as viscosimeter and microrheometer. *IEEE Sensors*, Daegu, Korea, 2006.
- [141] G. I. Taylor. Stability of a viscous liquid contained between two rotating cylinders. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 223 :289–343, 1923.
- [142] D. Bernardin. Introduction à la rhéologie des fluides - approche macroscopique (notes de cours révisées). *École de Printemps. GDR Matériaux Vitreux*, page 65, 2003.
- [143] B. Rabinowitsch. Über die viskosität und elastizität von solen. *Z. Phys. Chem.*, A145 :1–26, 1929.
- [144] E. B. Bagley. End corrections in the capillary flow of polyethylene. *J. Appl. Phys.*, 28 :624–627, 1957.
- [145] M. Mooney. Explicit formulae for slip and fluidity. *J. Rheol.*, 2 :210, 1931.
- [146] H. C. Kwaan and A. Bongu. The hyperviscosity syndromes. *Semin. Thromb. Hemostasis*, 25 :199–208, 1999.
- [147] R. S. Rosenson, S. Shott, and C. C. Tangney. Hypertriglyceridemia is associated with an elevated blood viscosity rosenson : triglycerides and blood viscosity. *Atherosclerosis*, 161 :433–439, 2002.
- [148] B. Turczynski, K. Michalska-Malecka, L. Slowinska, S. Szczesny, and W Romaniuk. Non-proliferative diabetic retinopathy and red blood cell aggregation. *Clin. Hemorheol. Microcirc.*, 29 :129–137, 2003.

- [149] H.-W. Hu and S. Granick. Nanorheology of confined polymer melts. 1. linear shear response at strongly adsorbing surfaces. *Langmuir*, 10 :3857, 1994.
- [150] S. Granick, H.-W. Hu, and G. A. Carson. Nanorheology of confined polymer melts. 2. nonlinear shear response at strongly adsorbing surfaces. *Langmuir*, 10 :3867–3873, 1994.
- [151] I. Soga, A. Dhinojwala, and S. Granick. Optorheological studies of sheared confined fluids with mesoscopic thickness. *Langmuir*, 14 :1156–1161, 1998.
- [152] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces, 2nd Edition*. Academic press, 1992.
- [153] C. Clasen and G. H. McKinley. Gap-dependent microrheometry of complex liquids. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 124 :1–10, 2004.
- [154] N. Srivastava, R. D. Davenport, and M. A. Burns. Nanoliter viscometer for analyzing blood plasma and other liquid samples. *Anal. Chem.*, 77 :383–392, 2005.
- [155] N. Srivastava and M. A. Burns. Analysis of non-newtonian liquids using a microfluidic capillary viscometer. *Anal. Chem.*, 78 :1690–1696, 2006.
- [156] Z. H. Silber-Li, Y. P. Tan, and P. F. Weng. A microtube viscometer with a thermostat. *Experiments in Fluids*, 77 :586, 2004.
- [157] K. Kang, L. J. Lee, and K. W. Koelling. High shear microfluidics and its application in rheological measurement. *Experiments in Fluids*, 77 :586, 2005.
- [158] PHD 22/2000 syringe pump series user’s manual, 2005.
- [159] D. R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*, volume 85th edition. CRC press, 2004-2005.
- [160] B. Zheng L. S. Roach and R. F. Ismagilov. Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size dr. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :11170–11171, 2003.
- [161] H. A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : Its cause, character, and cure. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56 :221–251, 1995.
- [162] E. Lauga, M. P. Brenner, and H. A. Stone. *Microfluidics : The No-Slip Boundary Condition*, volume To appear as Ch. 15 in Handbook of chemistry and physics. 2005-2006.
- [163] D. C. Tretheway and C. D. Meinhart. Apparent fluid slip at hydrophobic microchannel walls. *Physics of Fluids*, 14 :L9–L12, 2002.

- [164] J.-B. Salmon, A. Colin, S. Manneville, and F. Molino. Velocity profiles in shear-banding wormlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :228303, 2003.