



Écoulements de fluides complexes en présence d'interfaces dans des systèmes microfluidiques

Aurélien Duboin

► To cite this version:

Aurélien Duboin. Écoulements de fluides complexes en présence d'interfaces dans des systèmes microfluidiques. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT: . pastel-00831518

HAL Id: pastel-00831518

<https://pastel.hal.science/pastel-00831518>

Submitted on 7 Jun 2013

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

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



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Génie des Procédés et Technologies Avancées
(ED 390)

présentée par

Aurélien DUBOIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Écoulements de fluides complexes en présence d'interfaces dans des systèmes microfluidiques

Soutenue le 24 mai 2013 devant le jury composé de :

M ^{me} Martine BEN AMAR	examinatrice
M. Stéphane JOUENNE	invité
M ^{me} Dominique LANGEVIN	rapportrice
M ^{me} Anke LINDNER	examinatrice
M. Marc PRAT	rapporteur
M. Patrick TABELING	directeur de thèse
M. Michaël TATOULIAN	invité

Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données

Esc G, 2ème étage

15, rue de l'école de médecine

75270 PARIS CEDEX 06

Tél secrétariat : 01 44 27 28 10

Fax : 01 44 27 23 95

Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 44 27 28 07

Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 44 27 28 05

Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 44 27 28 02

Mél : scolarite.doctorat@upmc.fr

Laboratoire d'accueil

Laboratoire de Microfluidique, MEMS
et Nanostructures
UMR Gulliver CRNS-ESPCI 7083
10, rue Vauquelin
75231 Paris CEDEX 05

École Doctorale

ED 390 : Génie des Procédés et Technologies Avancées
Campus Curie - ChimieParisTech -LGGPTS
11, rue Pierre et Marie Curie
75231 Paris CEDEX 05

Résumé

Résumé

En lien avec des procédés de récupération assistée du pétrole, la mise en œuvre d'écoulements biphasiques immiscibles dans des géométries microfluidiques permet d'étudier comment des solutions aqueuses semi-diluées de polymères peuvent modifier la dynamique d'interface entre une phase aqueuse et une phase organique.

Nous travaillons dans une géométrie commune en microfluidique (*flow focusing*), induisant des écoulements élongationnels, avec une phase externe aqueuse polymérique et une phase interne organique newtonienne. Nous observons des formes d'interfaces particulières liées au comportement non newtonien de la phase externe. Les propriétés élongationnelles du polymère favorisent la formation de pointes et de jets de taille micrométrique et les contraintes normales développées par le polymère stabilisent le jet sur de très grandes distances rendant possible la synthèse de microfibres, à partir de ces jets, dans le système.

Par ailleurs, nous utilisons des géométries modélisant les configurations rencontrées dans les réservoirs dans l'industrie pétrolière, pour étudier de façon systématique les effets des polymères (viscosité/élasticité) sur le déplacement d'huile, à l'échelle du pore et du réseau. Nous caractérisons l'influence du rapport de viscosité entre les phases, du nombre capillaire et des conditions de mouillage, sur la forme du front polymères/huile et le taux de récupération d'huile.

Enfin, nous employons une méthode de traitement de surface en phase sèche permettant d'améliorer l'hydrophilie d'un matériau compatible avec l'utilisation de pétrole pour fabriquer des systèmes aux propriétés de mouillage contrôlées et texturables, jusqu'à l'échelle micrométrique.

Mots-clés

fluides complexes, interfaces, microfluidique, polymères, traitement de surface, récupération assistée du pétrole

Complex fluid flows and interface dynamics in microfluidic systems

Abstract

To better understand enhanced oil recovery processes, we performed immiscible biphasic flows in microfluidic geometries, involving oil phases and aqueous phases. We study the effect of the addition of polymers in the aqueous phase on the water/oil interface dynamics.

We work first in a common microfluidic flow-focusing geometry, implying elongational flows, with a semi dilute polymer solution as the outer phase and a Newtonian oil as the inner phase. We observe new interface regimes linked to the non-Newtonian behavior of the outer phase. The elongational properties of the polymer solution favour the formation of cusps and micrometric jets, and the normal stresses that arise in the polymer solution, contribute to stabilize the jet over large distances which allow us to produce microfibers in the system.

Besides, we use geometries simulating the typical configuration of a reservoir in oil industry, so as to study, in a systematic way, the effects of polymer solutions (viscosity/elasticity) on the oil phase driving, at pore and network scales. We characterize the influence of the viscosity ratio, the capillary number and wetting conditions, on the global pattern in the network and on the oil recovery rate.

Lastly, we implement a dry-phase surface treatment method to improve the hydrophilicity of a material compatible with crude oil flows, and succeed in making microsystems with controlled and patterned wettability, down to the micrometric scale.

Keywords

complex fluids, interface dynamics, microfluidics, polymers, surface treatment, enhanced oil recovery

Remerciements

La thèse constitue une formidable aventure humaine, non seulement individuelle, dans la relation étroite et parfois intimiste que l'on développe vis-à-vis de son objet, mais également sociale dans la mesure où l'on est immergé pendant plusieurs années au sein d'une unité de recherche, d'un laboratoire, d'une équipe : d'une communauté humaine au sens large donc... C'est pourquoi, je saisis l'occasion qui m'est donnée ici de remercier les personnes ayant contribué à faire de cette aventure une belle expérience humaine et une réussite professionnelle.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les membres de mon jury, qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse, avec une mention spéciale pour mes rapporteurs Dominique Langevin et Marc Prat, pour le temps consacré à la lecture du manuscrit et leurs remarques constructives et positives.

Bien sûr, je souhaite remercier encore Maurice Bourrel, qui m'a donné l'opportunité d'effectuer cette thèse CIFRE en lien avec des thématiques industrielles fortes développées chez Total. Je remercie également Patrick Tabeling de m'avoir proposé ce sujet de thèse et de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Microfluidique, où j'ai disposé d'un environnement d'excellente qualité pour conduire mes travaux. Je tiens aussi à remercier Stéphane Jouenne, mon responsable industriel, pour son suivi tout au long de ces trois ans et son éclairage souvent lumineux sur le HPAM. Je n'oublie pas, enfin, l'ensemble des personnes du Pôle d'Études et de Recherche de Lacq ainsi que du Centre Scientifique et Technique Jean Féger, à Pau, que j'ai pu rencontrées au cours de différents points sur les avancées de la thèse. J'ai pris beaucoup de plaisir à discuter avec elles de mes résultats expérimentaux, leur donnant une perspective parfois assez différente de celle qui était la mienne au départ.

Je désire ne pas oublier non plus Michaël Tatoulian et Sylvain Massey, du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surface à Chimie ParisTech, avec qui nous avons collaboré au cours de la thèse et qui m'ont initié à l'univers si particulier des traitements de surface.

En outre, je souhaite adresser mes remerciements à Élie Raphaël, directeur de l'UMR Gulliver, pour le climat d'échange et de convivialité qu'il a su développer au sein de l'UMR. J'en profite pour saluer l'ensemble des membres de Gulliver avec qui j'ai pu partager quelques moments de convivialités nécessaires et appréciables, au détour d'un couloir, ou bien autour d'un bon repas. Je tiens aussi à remercier les personnes qui contribuent ou ont contribué à la bonne marche de l'UMR : Gabriele, Khadija, Abdoul et Audrey.

De plus, c'est avec grand plaisir que je me tourne maintenant vers les membres des laboratoires MMN et EC2M. Un immense et chaleureux merci à tous, pour ces nombreuses discussions scientifiques toujours profitables, mais aussi pour ces moments de détente partagés à l'heure du déjeuner, en salle blanche ou encore autour d'un verre à La Montagne. Je voudrais remercier spécialement Fabrice, sans qui nos succès expérimentaux ne seraient pas ce qu'ils sont. Mes remerciements vont également à celles qui nous déchargent de nom-

breux tracasseries administratives : Delphine et Perrine ! J'ai encore une pensée particulière pour ceux et celles qui ont partagé mon bureau : Benjamin, Magalie, Alice, Choongyeop, Zhenzhen, Anne-Laure, Marie ; ainsi que celles qui m'écrivaient des petits messages sur le hublot séparant nos bureaux : Avin, Naïs et Bing Qing... Sans oublier, Zhuo fidèle habituée du labo le samedi, Anne la reine des poissons à la carboglace, Antoine mon partenaire de tennis, Mathilde croisée un jour sur un catamaran... Un grand merci aussi à mes stagiaires : Philippe, Mengxue, Nicolas, Roxanne et Florian, que j'ai pris plaisir à former et suivre pendant quelques mois ! Un dernier merci à Maxime et Ziane, pour toutes nos discussions scientifiques et technologiques autour de la microfluidique, la NOA et cie...

Par ailleurs, je réserve une reconnaissance toute particulière à Caro, pour tout ce temps consacré à la relecture de ma prose scientifique, sans quoi ce manuscrit n'aurait certainement pas la forme qu'il a aujourd'hui.

Et évidemment, comme le veut la tradition gardons le meilleur pour la fin... un merci plus que spécial à Clémence, ma co-thésarde si je puis m'exprimer ainsi, qui a commencé sa thèse quelques semaines avant moi et avec qui j'ai pu fêter en simultané nos soutenances : merci donc pour tous ces bons moments, soirées de détente ou nettoyages de salle blanche, mais aussi nos craquages et autres fanfaronnades !!!

Enfin, je souhaite témoigner toute ma gratitude à mes parents, mon frère et ma petite belle-soeur, ainsi que mes amis qui m'ont soutenus au cours de ces années de thèse et particulièrement pendant ces douze derniers mois, ainsi qu'à ceux et celles qui sont venus m'entourer lors de la soutenance : vos encouragements constants ont grandement contribué à ma persévérance pendant ces trois belles années.

Table des matières

Notations	10
Introduction	13
1 Milieux poreux, polymères et mouillage	19
1.1 Écoulements en milieux poreux	19
1.1.1 Écoulement en milieu poreux et loi de Darcy	19
1.1.2 Phénoménologie newtonienne dans les micromodèles	24
1.1.3 Écoulements biphasiques en poreux en présence de polymères	32
1.2 Généralités sur les polymères	34
1.2.1 Rhéologie non newtonienne et viscoélasticité	34
1.2.2 Viscoélasticité linéaire	37
1.2.3 Viscoélasticité non linéaire	38
1.2.4 Description microscopique des solutions de polymères	47
1.2.5 Polymères et récupération améliorée du pétrole	51
1.3 Mouillage et mouillabilité	52
1.3.1 Énergie de surface et forces capillaires	52
1.3.2 Mesure de la tension de surface	52
1.3.3 Mouillage	54
2 Pointes et jets dans une géométrie de <i>flow focusing</i>	61
2.1 Écoulement de fluides immiscibles et microfluidique	61
2.1.1 Fluides immiscibles et instabilité de Rayleigh-Plateau	61
2.1.2 Formation de gouttes en microfluidique	62
2.2 Effet d'un polymère en phase externe	68
2.2.1 Dispositif expérimental	69
2.2.2 Des formes d'interface singulières	69
2.2.3 Application à la synthèse de microfibres en NOA	75
3 Traitements de surface des microsystèmes	89
3.1 Matériaux utilisés en microfluidique et traitements hydrophiles	89
3.1.1 Traitements de surfaces possibles : phase sèche ou phase humide	89
3.1.2 PolyDiMéthylSiloxane	90
3.1.3 NOA : une colle photopolymérisable pour la microfabrication	94
3.2 PECVD : traitement hydrophile en phase sèche pour le PDMS	100
3.2.1 PECVD un traitement en phase sèche	100
3.2.2 Caractérisation du traitement	104
3.2.3 Possibilité de texturer le mouillage ?	108
3.2.4 Limites de la technique	110

3.3	UV-Ozone : traitement hydrophile en phase sèche pour la NOA	111
3.3.1	UV-Ozone et hydrophilie	111
3.3.2	Applicabilité à la NOA	111
3.3.3	UV-ozone : un traitement permettant des progrès technologiques . .	113
4	Écoulements biphasiques polymères/huile	129
4.1	Récupération à l'échelle du pore	129
4.1.1	Contexte et objectifs	130
4.1.2	Piégeage d'huile et pore sans issue	132
4.1.3	Essais de dépiégeage et tensio-actifs	139
4.1.4	Essais de dépiégeage et polymères	143
4.2	Récupération en poreux : polymères et mouillage	149
4.2.1	Écoulements biphasiques en poreux	149
4.2.2	Drainage	151
4.2.3	Imbibition en mouillage eau	160
4.2.4	Imbibition en mouillage mixte	169
4.3	Conclusions	172
4.4	Perspectives : vers les petites échelles	173
	Conclusion	177
	A Diffusion du O₂ dans un microsysteme	181
	B Mesure d'angle de contact <i>in situ</i> en canal droit	183
	C Traitement d'images et taux de récupération d'huile	185
C.1	Récupération dans le cas Drainage	185
C.2	Récupération dans le cas Imprégnation	187
	Bibliographie	191

Notations

Table des notations

PDMS	PolyDiMéthylSiloxane
NOA	<i>Norland Optical Adhesive</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> Récupération améliorée du Pétrole
HPAM	<i>Hydrolysed PolyAcrylaMid</i> Polyacrylamide hydrolysé
PNM	<i>Pore-scale Network Modeling</i>
DLA	<i>Diffusion-Limited Agregation</i> Agrégation limitée par la diffusion
FENE	<i>Finite Extensible Non-linear Extensibility</i> Modèle d'élongation non linéaire à extensibilité finie
MO	<i>Mineral Oil</i> Huile Minérale
POE	PolyOxyÉthylène
FC	<i>FluoroCarbon</i> Huile Fluorée
UV	Ultra-Violet
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt Chimique en phase gazeuse
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X
PAA	Acide polyacrylique
PMMA	<i>PolyMethylMethAcrylate</i> Polyméthacrylate de méthyle
COC	<i>Cyclic Olefin Copolymer</i> Copolymère d'Oléfine Cyclique
PECVD	<i>Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition</i> Dépôt Chimique en phase gazeuse Assisté par Plasma
LGPPTS	Laboratoire de Génie des Procédés, Plasmas et Traitements de Surfaces
MMN	Microfluidique, MEMS et Nanostructures
ED	Eau Distillée
GLY	Glycérol
SDS	<i>Sodium Dodecyl Sulfate</i> DodécylSulfate de Sodium
VP	Volume de Pore
UCMM	<i>Upper-Convected Maxwell Model</i> Modèle de Maxwell convecté supérieur

Tables des nombres sans dimension

Longueur capillaire $\ell_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$

Nombre capillaire $Ca = \frac{\text{forces visqueuses}}{\text{forces capillaires}} = \frac{\mu U}{\gamma}$

Nombre de Reynolds $Re = \frac{\text{forces inertielles}}{\text{forces visqueuses}} = \frac{\rho U L}{\mu}$

Nombre de Weissenberg $Wi = \frac{\text{temps caractéristique fluide}}{\text{temps caractéristique sollicitation}} = \lambda \dot{\gamma} \text{ ou } \lambda \dot{\epsilon}$

Nombre de Deborah $De = \frac{\text{temps caractéristique fluide}}{\text{temps application contrainte}} = \frac{\lambda}{t_{\text{résidence}}} \text{ ou } \frac{\lambda}{t_{\text{observation}}}$

Nombre élastique $El = \frac{\text{forces élastiques}}{\text{forces inertielles}} = \frac{Wi}{Re}$

Introduction

De nombreux phénomènes naturels mettent en jeu des écoulements de fluides aux comportements variés, à différentes échelles : sève, fleuve, béton. La rhéologie, science qui s'intéresse à la déformation et à l'écoulement de la matière, est née des travaux de Bingham dans les années 1930 [1]. On identifie d'une part, les fluides newtoniens, comme l'eau, dont l'écoulement peut être décrit par la seule connaissance de leur viscosité et de leur densité : ces fluides présentent une relation linéaire entre contrainte et déformation. Les fluides pour lesquels cette relation n'est pas linéaire sont appelés fluides non newtoniens, ou fluides complexes : en leur sein l'interaction des microstructures avec les déformations générées par l'écoulement donne lieu à une grande diversité de comportements mécaniques. On trouve des exemples de ces fluides dans la nature, mais également dans la vie courante et dans l'industrie : sang, dentifrice, solutions d'injection utilisées dans les procédés de récupération améliorée du pétrole, par exemple. Les comportements non linéaires des fluides non newtoniens peuvent donner lieu à des instabilités d'origine inertielle mais également d'origine purement élastique, notamment dans des écoulements courbés [2] ou en présence d'interface avec un deuxième fluide non miscible, qu'il soit newtonien ou non [3].

Un des contextes privilégiés où l'on trouve des fluides complexes en présence d'interfaces est l'industrie pétrolière, qui a développé des procédés, dits de récupération améliorée du pétrole, où des solutions aqueuses de polymères sont utilisées pour déplacer le pétrole (phase organique immiscible) dans les réservoirs. On peut également mentionner d'autres contextes qui impliquent des écoulements multiphasiques dans des milieux poreux naturels ou artificiels : dépollution des sols [4], filtrage [5] ou fabrication de matériaux composites [6, 7] pour l'industrie chimique, écoulements sanguins [8], ou encore écoulements liquide-gaz dans des cellules énergétiques [9, 10]. Par ailleurs, ces écoulements sont observés dans des milieux poreux, dont la structure microscopique est extrêmement variable. Il est donc très important de comprendre ces écoulements multiphasiques en milieu poreux, à différentes échelles d'espace et de temps. Ainsi, il convient d'identifier et d'analyser les processus interfaciaux se produisant à l'échelle microscopique, afin de pouvoir décrire leur manifestation à l'échelle macroscopique.

La motivation industrielle de cette thèse s'intègre dans la thématique plus globale des procédés de récupération améliorée du pétrole, et en particulier de l'utilisation de solutions aqueuses de polymères pour pousser une phase organique immiscible : le pétrole encore dénommé huile ou brut. Lors de l'exploitation d'un gisement pétrolier, on distingue plusieurs phases de récupération :

- la récupération primaire, qui correspond au début de l'exploitation du puits, lorsqu'il est en surpression et permet de récupérer environ 5% de l'huile initialement présente dans le réservoir.
- la récupération secondaire, qui correspond à l'injection d'une solution aqueuse ou de gaz, dans le puits et permet de récupérer la part d'huile mobilisable. On atteint ainsi un taux de récupération d'environ 30%. Après cette phase, il reste encore de

l'huile dite résiduelle, piégée dans le réservoir par les forces capillaires, notamment dans les plus petits pores auxquels l'eau n'a pas eu accès.

- la récupération tertiaire, qui correspond à des procédés thermiques, ou chimiques comme l'injection de solutions aqueuses complexes (alcali, tensio-actifs, polymères), permettant de mobiliser une partie de l'huile résiduelle. L'objectif est ainsi d'améliorer la façon dont l'huile est poussée pour augmenter le taux de récupération.

Les étapes de récupération primaire et secondaire correspondent à des méthodes de récupération conventionnelles, tandis que la récupération tertiaire comprend l'ensemble des procédés dits de récupération améliorée ou *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Les taux de récupération moyens obtenus dans chaque étape sont fortement dépendant des caractéristiques du réservoir et du pétrole qu'on cherche à récupérer. On différencie ainsi les huiles conventionnelles dont la viscosité est inférieure à 100 mPa s, les huiles lourdes dont la viscosité est comprise entre 100 mPa s et 10 000 mPa s, et les huiles extra-lourdes dont la viscosité est supérieure à 10 000 mPa s. D'une manière générale, plus l'huile est visqueuse, plus le taux de récupération obtenu avec les techniques conventionnelles est faible. Par ailleurs, les procédés de récupération améliorée permettent d'obtenir une récupération additionnelle de 5 à 20%. Cependant, les solutions employées en récupération tertiaire impliquant des coûts élevés, la mise en œuvre des procédés de récupération améliorée est fonction des caractéristiques du réservoir et de l'équilibre technico-économique du gisement en production.

Le piégeage d'huile résiduelle résulte de la compétition entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Cette compétition est décrite par le nombre capillaire (1), qui est le rapport des forces visqueuses sur les forces capillaires :

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma} \quad (1)$$

où μ et U sont respectivement la viscosité et la vitesse moyenne du fluide injecté, et γ la tension de surface entre le fluide injecté et l'huile. Pour les méthodes conventionnelles, la solution la plus simple pour surmonter les forces capillaires serait d'augmenter la vitesse d'injection. Cependant, la viscosité de l'eau étant plus faible que celle de l'huile (parfois de 2 ou 3 ordres de grandeur), quand les effets de viscosité deviennent importants, des instabilités de Saffman-Taylor se développent et l'interface eau/huile adopte la forme de doigts afin de minimiser la dissipation visqueuse [11]. Cet effet réduit donc considérablement la zone de balayage. Les écoulements mis en œuvre lors de l'exploitation d'un gisement impliquent donc des vitesses d'injection faible et des nombres capillaires de l'ordre de 10^{-6} , favorisant le piégeage d'huile.

On peut expliquer l'effet additionnel observé avec les procédés de récupération améliorée de deux façons :

- par une amélioration de la zone balayée par la solution injectée, à l'échelle du réservoir (efficacité macroscopique)
- par une amélioration du déplacement du pétrole par la solution injectée, à l'échelle du pore (efficacité microscopique)

Il est communément admis que l'injection de solutions de polymères permet d'améliorer la récupération à l'échelle macroscopique, en augmentant le rapport de mobilité entre l'huile et la solution d'injection [12, 13]. De plus, en considérant que le polymère ne modifie pas la tension de surface entre la solution d'injection et l'huile, les conditions de piégeage ne sont que faiblement modifiées par le polymère et la récupération à l'échelle microscopique n'est théoriquement pas modifiée.

Le seul moyen d'améliorer la récupération à l'échelle du pore est d'augmenter le nombre capillaire d'au moins 3 ordres de grandeur [14]. Les solutions de polymères utilisées en ré-

cupération améliorée permettent d'augmenter la viscosité d'un à deux ordres de grandeur, c'est à dire de multiplier le nombre capillaire au maximum par 100, ce qui est insuffisant. Un autre procédé de récupération améliorée utilise des solutions de tensio-actifs, qui permettent de diminuer la tension de surface entre le fluide injecté et l'huile d'au moins 3 ordres de grandeur. Ainsi, le nombre capillaire est augmenté d'au moins 3 ordres de grandeur : l'ajout de tensio-actifs dans la solution d'injection permet de diminuer les forces capillaires qui induisent le piégeage de l'huile à l'échelle du pore. La récupération est améliorée à l'échelle microscopique. En se basant sur cette approche, on peut conclure que lors d'injection de solutions aqueuses de polymères, la zone balayée dans le réservoir par la solution d'injection étant plus large, la quantité d'huile récupérée est plus grande, mais sans que la saturation résiduelle en huile soit modifiée.

Toutefois, des études conduites dans des carottes et en plein champ, notamment par les équipes de Wang [15] sur le gisement pétrolier de Daqing en Chine, ont montré que l'injection tertiaire de solutions aqueuses de polymères permet d'augmenter le rendement d'extraction d'environ 10 %, par rapport à des injections d'eau seule. Ces essais à grande échelle ont montré que les solutions de polymères injectés permettent de mobiliser différents type d'huile résiduelle [15, 16]. Selon les conclusions de ces études, la viscoélasticité des solutions de polymères utilisées permet, à l'échelle microscopique dans les pores, de surmonter les forces capillaires pour mobiliser l'huile piégée dans le réservoir.

Les solutions de polymères couramment utilisées dans les procédés de récupération améliorée sont des solutions aqueuses de polyacrylamide hydrolysé (HPAM) de masse molaire élevée ($M_w > 18$ MDa), dont la concentration varie entre 0,2 et 6 g/L. Ce polymère est un fluide au comportement non linéaire relié à l'anisotropie de sa microstructure et à la façon dont il retrouve sa structure originelle après sollicitation en cisaillement comme en élongation. Il en résulte pour les solutions de HPAM des propriétés de rhéofluidification et la possibilité de développer des contraintes normales. De ce fait, la connaissance seule de la viscosité à cisaillement nul de ces solutions de polymère ne suffit pas à décrire leur comportement. L'approche développée plus haut sur les modifications du nombre capillaire, basée sur la viscosité à cisaillement nul des solutions de polymères injectées, est donc incomplète, puisqu'au sein du réservoir, la viscosité intrinsèque de la solution injectée peut être très différente de sa viscosité à cisaillement nul.

Pour évaluer les effets élastiques d'un polymère, on compare le temps caractéristique lié à la déformation du polymère, au temps que le polymère met pour retrouver sa configuration initiale (temps de relaxation), à travers deux nombres sans dimension, le nombre de Weissenberg Wi et le nombre de Deborah De , définis respectivement par les équations (2) et (3) :

$$Wi = \lambda \dot{\gamma} \text{ ou } \dot{\epsilon} \quad \text{soit} \quad Wi = \lambda \frac{U}{\ell} \quad (2)$$

où λ est le temps de relaxation du polymère, $\dot{\gamma}$ et $\dot{\epsilon}$ sont respectivement le taux de cisaillement et le taux d'élongation, temps caractéristiques de la déformation, estimés en divisant la vitesse moyenne de l'écoulement U par une longueur caractéristique ℓ qui fixe la déformation.

$$De = \frac{\lambda}{t_{\text{résidence}}} \quad (3)$$

où $t_{\text{résidence}}$ représente le temps pendant lequel est appliquée la déformation.

Lorsque $Wi < 1$, le polymère relaxe les contraintes avant d'avoir pu être déformé complètement, tandis que lorsque $Wi > 1$ ou est proche de 1, le polymère n'a pas le temps de relaxer et il est déformé de façon significative : les effets élastiques seront donc visibles

pour des nombres de Weissenberg proches ou supérieurs à 1. Le nombre de Deborah indique que la réponse d'un matériau à une sollicitation dépend de l'échelle de temps à laquelle on l'observe.

D'après l'équation (2), plus la vitesse U de l'écoulement augmente, plus Wi et De augmentent, ce qui laisse penser que les effets élastiques seront favorisés à forte vitesse. Cependant, l'augmentation de U s'accompagne également de l'augmentation du nombre de Reynolds Re (4), favorisant l'augmentation des effets inertiels : il sera donc difficile, à haute vitesse, de séparer les instabilités d'origine inertielle de celles d'origine élastique. Pour comparer effets inertiels et élastiques, on introduit le nombre d'élasticité El (5) [17, 18].

$$Re = \frac{\rho U}{\mu} \ell \quad (4)$$

$$El = \frac{Wi}{Re} \quad \text{soit} \quad El = \frac{\lambda \mu}{\rho \ell^2} \quad (5)$$

où ℓ est la plus petite dimension fixant le taux de cisaillement.

Ainsi, le nombre d'élasticité ne dépend que des propriétés géométriques du système et des propriétés du fluide : il est indépendant de la vitesse de l'écoulement. Afin de favoriser l'observation d'effets d'origine élastique, il convient de travailler dans des systèmes permettant d'atteindre des valeurs élevées de El . Dans la plupart des études macroscopiques mises en œuvres jusqu'à présent, à nombre élastique fixé, pour augmenter les effets d'élasticité il était nécessaire de travailler à grand nombre de Reynolds, ce qui est défavorable si on veut observer seulement des effets liés à l'élasticité.

Le nombre El est inversement proportionnel au carré de la longueur : les petites échelles inhérentes à la microfluidique, font des microsystèmes un environnement propice au développement de valeurs élevées du nombre élastique, et par conséquent à l'observation d'effets élastiques [17]. De plus, la microfluidique offre de nombreux avantages, parmi lesquels la possibilité de changer les géométries étudiées de façon rapide, pour un coût de fabrication faible, ainsi que l'utilisation de faibles volumes d'échantillon. Néanmoins, il convient de garder à l'esprit que les petites échelles rencontrées en microfluidique, inférieures à la longueur capillaire, impliquent que les phénomènes capillaires demeurent importants et peuvent entrer en compétition avec les phénomènes d'origine élastique.

Bien que les effets bénéfiques de l'injection de solutions de polymères aient été observés ces dernières années, les mécanismes d'action de ces polymères utilisés dans les procédés de récupération améliorée sont encore peu connus. Le but de cette thèse est de comprendre comment l'ajout de polymères dans des solutions aqueuses modifie la mise en mouvement, par ces solutions aqueuses, de phases organiques modélisant les huiles conventionnelles (viscosité inférieure à 100 mPa s). Nous nous attacherons en particulier à déterminer si les polymères permettent d'améliorer le déplacement de l'huile, en raison de leurs propriétés de viscosité, leurs propriétés élastiques liées à leur comportement non newtonien, ou une combinaison des deux. Nous nous placerons en contexte microfluidique, afin de favoriser les effets d'élasticité. Enfin, nous nous intéresserons au caractère macro ou microscopique de l'effet de ces polymères.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre introduit le contexte de mes travaux de thèse et les notions importantes pour la compréhension des écoulements biphasiques, impliquant une phase non newtonienne, dans des microsystèmes. Puis, nous nous intéresserons dans un premier temps (chapitre 2) à une géométrie simple et un phénomène d'interface bien connu lorsque les deux phases sont newtoniennes : la formation de gouttes dans une géométrie de *flow focusing*. Nous mettrons en lumière l'effet de

la présence des polymères dans la phase continue sur la dynamique d'interface et les régimes d'écoulement obtenus. Ensuite, nous décrirons, dans le chapitre 3, deux traitements de surface permettant de modifier les propriétés de mouillage de deux matériaux utilisés dans la suite de l'étude. L'un de ces traitements a rendu possible le contrôle, jusqu'à l'échelle micrométrique, des propriétés de mouillage d'un matériau utilisé pour fabriquer des micromodèles compatibles avec l'utilisation de pétrole (brut). Enfin, dans le chapitre 4, nous nous intéresserons à des géométries se rapprochant du contexte réservoir, afin de déterminer les effets de l'injection de solutions de polymères sur la récupération d'huile, à l'échelle du pore comme à l'échelle du milieu poreux, modélisé par un réseau de pores interconnectés à deux dimensions.

Chapitre 1

Milieux poreux, polymères et mouillage : aspects généraux

1.1 Écoulements en milieux poreux

1.1.1 Écoulement en milieu poreux et loi de Darcy

Définition et paramètres caractéristiques d'un matériau poreux

Un milieu poreux est un matériau contenant des espaces vides (pores) délimités par une matrice, en général solide, ce matériau étant perméable à un écoulement de fluide (voir figure 1.1) ; les pores peuvent être interconnectés ou non. Le sable, ou les sols, mais également certains matériaux vivants ou artificiels entrent dans cette catégorie.

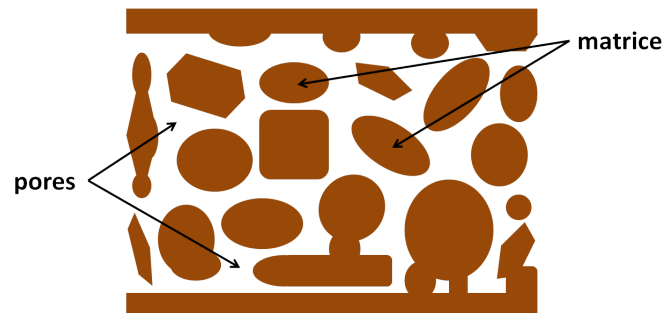


FIGURE 1.1 – Schéma de la structure d'un matériau poreux : la matrice délimite des cavités appelées pores plus ou moins interconnectés entre eux par des canaux.

Un milieu poreux est ainsi caractérisé par : sa porosité ϕ , sa perméabilité, son aire spécifique, la forme de ses pores et sa connectivité, c'est-à-dire le nombre moyen de liens ou canaux entre les pores. La porosité ϕ représente la proportion relative volumique des pores dans le matériau et est définie par la relation suivante (1.1) :

$$\phi = \frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{pores}} + V_{\text{matrice}}} \quad (1.1)$$

Loi de Darcy pour un écoulement monophasique

Lors d'une expérience fondatrice sur les écoulements en milieux poreux, Henri Darcy a mis en évidence en 1856 une loi linéaire entre le débit Q d'écoulement d'un fluide dans le matériau poreux et le gradient de pression appliqué entre l'entrée et la sortie de ce matériau [19] (équation (1.2)) :

$$Q = \frac{KA}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (1.2)$$

où A et L sont respectivement l'aire spécifique et la longueur du milieu poreux et μ la viscosité du fluide. K est la perméabilité du matériau poreux, paramètre qui décrit la capacité du matériau poreux à être traversé par un fluide, sans altération de sa structure interne. K est donc une caractéristique intrinsèque du matériau, indépendante de la nature du fluide traversant, et qui ne dépend que de la géométrie du milieu poreux : on l'appelle en générale perméabilité absolue. Le lien entre porosité et perméabilité n'est pas trivial : les modèles développés montrent que la taille des pores est le paramètre le plus important [20]. Cette loi macroscopique est communément appelée loi de Darcy et s'applique à un milieu poreux homogène et isotrope, entièrement rempli de fluide et pour des écoulements à faibles nombres de Reynolds.

D'une manière générale, on peut écrire la loi de Darcy sous forme vectorielle pour l'écoulement monophasique d'un fluide newtonien incompressible de viscosité μ , et en négligeant les effets gravitaires (cas en microfluidique) (1.3), en supposant que les déformations du poreux sont négligeables et que l'écoulement dans les pores vérifie l'équation de Stokes.

$$\vec{u} = -\frac{K}{\mu} \vec{\nabla} P \quad (1.3)$$

où $\vec{u} = \frac{\vec{Q}}{A}$ est la vitesse moyenne de l'écoulement dans le milieu poreux, aussi appelée vitesse de filtre.

Cellule de Hele-Shaw et écoulement biphasique en milieu poreux

Par analogie avec la loi de Darcy, il est possible d'étudier les écoulements en milieux poreux dans une géométrie simplifiée : la cellule de Hele-Shaw [21]. Cette cellule est constituée d'un canal linéaire formé par exemple par deux plaques de verre séparées par un intervalle dont l'épaisseur b est faible devant sa largeur W . Dans un tel système la vitesse moyenne $\vec{u}$ d'écoulement d'un fluide de viscosité μ est donnée par l'équation suivante :

$$\vec{u} = -\frac{b^2}{12\mu} \vec{\nabla} P \quad (1.4)$$

Cette équation s'apparente à une loi de Darcy de perméabilité $b^2/12$: ce système permet donc de modéliser un écoulement en milieu poreux. Saffman et Taylor ont étudié dans cette cellule le cas où un fluide moins visqueux déplace un fluide plus visqueux [11]. Ils ont mis en évidence que l'interface se déstabilise pour former un motif appelé doigt de Saffman-Taylor. Pour un couple de fluides et une géométrie fixés, la largeur des doigts est fonction de leur vitesse. Cette largeur résulte de la compétition, à l'interface entre les deux fluides, entre les forces visqueuses qui tendent à amincir le doigt et les forces capillaires qui ont un effet contraire : ainsi, lorsque la vitesse augmente, c'est-à-dire lorsque les forces

visqueuses dominent les forces capillaires, la largeur du doigt diminue. À haute vitesse, la largeur des doigts tend vers une valeur telle que le doigt occupe la moitié de la cellule.

Depuis les travaux de Saffman et Taylor, cette instabilité a également été étudiée pour des fluides complexes donnant lieu à une grande richesse pour les motifs d'instabilité observés [22, 23]. Le cas où un fluide newtonien pousse un fluide non newtonien a été décrit avec des fluides présentant des comportements différents : rhéofluidication ou développement de contraintes normales. Ces différents comportements ont des conséquences différentes sur la largeur des doigts : un fluide rhéofluidifiant a tendance à diminuer la largeur des doigts par rapport au cas purement newtonien, tandis qu'un fluide élastique a tendance à augmenter cette largeur [24, 25]. Récemment, Avendano *et al.* [26, 27] ont étudié le cas où la phase non newtonienne pousse une phase newtonienne. Là encore, des fluides complexes choisis pour isoler les contributions de la viscosité, la rhéofluidification et l'élasticité, ont été utilisés. Le profil de l'interface s'éloigne de celui adopté dans la configuration purement newtonienne. Lorsque les effets visqueux gouvernent l'écoulement, le déplacement de la phase newtonienne est favorisé si le fluide pousseur est viscoélastique, en raison de l'apparition de contraintes normales dans le fluide pousseur.

Autres approches pour la description des écoulements en milieu poreux

À ce jour, aucune solution analytique n'a encore été développée, à partir des équations de la mécanique des fluides, permettant de décrire entièrement les écoulements dans des milieux poreux [28]. Quatre types d'approches sont utilisés pour étudier ces écoulements :

- une approche continuum dans laquelle le milieu poreux est caractérisé par des paramètres macroscopiques comme la perméabilité qui sont fortement liés à sa structure microscopique sous-jacente, et reflètent ses propriétés moyennes. C'est par exemple le cas de la loi de Darcy.
- une approche en assemblage de capillaire (*capillary bundle model*) pour laquelle le volume accessible à l'écoulement du milieu poreux est assimilé à un ensemble de capillaires, la forme la plus simple étant un ensemble de capillaires parallèles orientés dans une même direction. Il est alors possible en appliquant la loi de Darcy et en supposant un écoulement de Poiseuille dans ces capillaires de déterminer la perméabilité du milieu poreux.
- une approche reposant sur des méthodes numériques, comme les éléments finis, pour décrire en détails le milieu poreux à l'échelle du pore en tenant compte des phénomènes physiques se produisant à cette échelle, et résoudre l'écoulement [29, 30].
- une approche par modélisation du réseau à l'échelle du pore (*Pore-scale Network Modeling*, PNM) [31, 32] : le volume poreux est décrit par un réseau de pores et de canaux dont la géométrie est idéale et les lois d'écoulement du fluide dans ces canaux sont choisies. Il suffit alors de résoudre un système d'équations couplées pour l'ensemble des canaux du réseau pour décrire l'écoulement. Cette approche résulte d'un compromis entre l'approche continuum et l'approche numérique : en combinant les phénomènes physiques appropriés à l'échelle du pore et une description simple du volume poreux, cette approche a permis de développer des modèles capables de prédire l'écoulement moyen à l'échelle macroscopique [33, 34]. On modélise d'abord l'écoulement dans un capillaire unique, puis en considérant un réseau de nœuds auxquels sont connectés un ou plusieurs canaux, on établit un système d'équations modélisant l'écoulement dans l'ensemble des canaux. Complété par une équation de conservation de la masse, ce système d'équations couplées est résolu pour déterminer le champ de pression dans le réseau [35].

L'approche PNM est la plus prometteuse pour décrire les écoulements de fluides non newtoniens dans les milieux poreux, puisqu'on peut choisir *a priori* le modèle rhéologique (équation constitutive) à implémenter pour chaque canal [28]. Cependant, deux points d'amélioration sont envisageables pour pouvoir rendre compte de tous les aspects non linéaires liés à la circulation de ces fluides non newtoniens : la description du volume poreux et la prise en compte de l'interaction des polymères avec les parois (phénomènes d'adsorption et de glissement). Par ailleurs, les méthodes numériques permettent également de modéliser des écoulements dans des géométries élémentaires afin d'étudier l'effet des fluides viscoélastiques sur le déplacement d'huile à l'échelle du pore [36]. Les deux premières approches ont également permis d'étudier les écoulements de fluides complexes, après certaines modifications permettant de rendre compte du caractère non newtonien de ces fluides [37, 38, 39, 40, 41, 42]. En effet, la connaissance de la rhéologie en *bulk* (mesurée dans un rhéomètre) d'un fluide complexe viscoélastique n'est pas suffisante pour décrire l'écoulement de ce fluide à l'échelle microscopique, dans un capillaire ou un réseau de capillaires.

La géométrie des milieux poreux induit un écoulement complexe où cisaillement et élongation co-existent sans que l'on puisse précisément déterminer leurs répartitions respectives. L'écoulement d'un fluide non newtonien dans une telle géométrie est compliqué à décrire car il dépend de cette répartition locale des contraintes de cisaillement et d'élongation, mais également de l'intégration temporelle de ces contraintes par le fluide (effet mémoire) au cours de la traversée du milieu poreux [43, 44].

Les études s'accordent pour dire que l'écoulement monophasique d'un fluide viscoélastique dans un milieu poreux, est caractérisé par une augmentation du gradient de pression mesuré entre l'entrée et la sortie du milieu poreux, en comparaison de ce qu'on pourrait attendre pour un fluide au comportement newtonien de même viscosité [45, 46, 47]. Cette augmentation de pression a été attribuée à la nature élongationnelle de l'écoulement dans les pores, due à la succession d'expansion-contraction rencontrées par le fluide lors de la traversée du milieu poreux [46, 48, 49]. Toutefois, il convient de noter que d'autres phénomènes non élastiques, dus notamment aux interactions du fluide avec la paroi du système (phénomènes d'adsorption, rétention mécanique et blocage partiel des pores), peuvent contribuer à l'augmentation du gradient de pression mesuré dans le milieu poreux [28].

Pour rendre compte du décalage entre la rhéologie en *bulk* et la rhéologie *in situ* d'un fluide non newtonien dans un milieu poreux, on définit une viscosité intrinsèque ou apparente [50], à partir de la loi de Darcy, selon la relation suivante :

$$\mu_{\text{app}} = \frac{KA \Delta P}{Q L} \quad (1.5)$$

Cette viscosité intrinsèque rend compte des contraintes élongationnelles et de cisaillement rencontrées par le fluide dans le milieu poreux, pouvant modifier sa rhéologie à l'échelle microscopique [29, 50]. Pour des solutions de polymères, on a montré que la viscosité apparente est une fonction du débit dans le milieu poreux [51]. Par ailleurs, on définit un taux de cisaillement intrinsèque au milieu poreux à l'aide de l'équation (1.6), qu'on peut mesurer expérimentalement ou calculer en utilisant une approche PNM. Il est alors possible de déterminer la relation entre le comportement local du fluide et la viscosité apparente moyennée sur l'ensemble du milieu poreux.

$$\dot{\gamma}_{\text{mp}} = \frac{\alpha u}{\sqrt{K\phi}} \quad (1.6)$$

où α est un facteur de forme dépendant du milieu poreux.

Loi de Darcy pour un écoulement biphasique

Comme nous l'avons vu plus haut, la loi de Darcy qui résulte d'une approche continuu, permet d'obtenir la vitesse moyenne d'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux à partir de grandeurs moyennes macroscopiques comme la perméabilité. Dans le cas où un seul fluide est présent, la relation est linéaire et simple. Lorsqu'on considère un écoulement biphasique en milieu poreux, dans le cas où un fluide en place (par exemple de l'huile) est déplacé par un autre fluide injecté non miscible (solution aqueuse), il convient de prendre en compte le comportement de l'interface à l'échelle du pore (échelle microscopique). Il faut alors considérer les forces visqueuses dans le fluide injecté et dans le fluide déplacé, ainsi que les forces capillaires qui s'exercent à l'interface entre les deux fluides.

Par conséquent, pour pouvoir décrire les écoulements biphasiques en milieu poreux, il est nécessaire de tenir compte des fluctuations locales de pression importantes engendrées par les interactions à l'interface entre les deux fluides. En outre, la capacité du fluide injecté (ici de l'eau) à s'écouler dans le milieu poreux est affectée par la présence du fluide déjà en place (huile). On peut alors écrire une équation de Darcy pour chaque phase en introduisant des perméabilités relatives et des champs de pression différents pour les deux fluides (équations (1.6) et (1.7)).

$$\vec{u}_{\text{eau}} = -\frac{Kk_{\text{r}_{\text{eau}}}}{\mu_{\text{eau}}} \vec{\nabla} P_{\text{eau}} \quad (1.7)$$

$$\vec{u}_{\text{huile}} = -\frac{Kk_{\text{r}_{\text{huile}}}}{\mu_{\text{huile}}} \vec{\nabla} P_{\text{huile}} \quad (1.8)$$

Les perméabilités relatives de l'eau et de l'huile traduisent le fait que l'écoulement d'un fluide dépend de la configuration locale de l'autre fluide. La totalité du volume poreux n'est pas accessible aux deux fluides en présence. La description adoptée ici revient à considérer l'ensemble (fluide en place + matrice du matériau poreux) comme un seul milieu poreux dans lequel le fluide injecté pénètre avec une perméabilité plus faible que la perméabilité absolue K . Les perméabilités relatives dépendent des fractions volumiques occupées par chacun des deux fluides dans le milieu poreux, également appelées saturations en eau et en huile. D'une manière générale, les perméabilités relatives sont déduites à partir des données expérimentales. On peut développer des modèles d'évolution de la perméabilité relative en fonction de la saturation en eau : modèle de Corey qui décrit la perméabilité comme une loi de puissance de la saturation en eau, à partir des saturations irréductibles en eau et en huile [52] ; modèle de Buckley-Leverett, qui cherche à déterminer les perméabilités relatives à partir de données expérimentales [53].

On décrit la capacité de l'eau ou de l'huile à se déplacer dans un réservoir, ou milieu poreux, par le paramètre de mobilité défini par la relation (1.9) :

$$Mob_{\text{eau}} = \frac{k_{\text{r}_{\text{eau}}}}{\mu_{\text{eau}}} \quad (1.9)$$

Le rapport de mobilité, défini comme la mobilité du fluide en place divisée par celle du fluide injecté dans le réservoir, est un paramètre utilisé dans l'industrie pétrolière pour évaluer la capacité de la solution d'injection à pousser l'huile en place dans le réservoir : plus ce rapport est élevé, plus la situation est favorable.

La plupart des études d'écoulements biphasiques dans le milieu pétrolier sont réalisées dans des carottes et conduisent à la mesure de volumes récupérés et de perméabilités relatives. Toutefois, ce sont des grandeurs macroscopiques, qui ne permettent pas de rendre compte des phénomènes ayant lieu à l'échelle du pore. De plus, ces systèmes expérimentaux fermés ne permettent pas de voir le comportement de l'interface *in situ* dans le réseau.

Depuis les années 1980, des systèmes microfluidiques constitués de réseaux de canaux, mimant des milieux poreux, ont été utilisés pour étudier les écoulements multiphasiques en milieux poreux [32, 54]. Ces systèmes appelés également micromodèles sont réalisés dans des matériaux transparents comme le verre ou des polymères optiquement transparents comme le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS), matériau phare en microfluidique. Ils permettent ainsi d'observer facilement le comportement des différentes phases injectées dans le système [55], à l'échelle du réseau comme à l'échelle du pore.

1.1.2 Phénoménologie newtonienne dans les micromodèles

Grâce à ces outils, Roland Lenormand s'est intéressé à des écoulements biphasiques dans des réseaux mettant en présence une phase organique et une phase aqueuse newtoniennes [56]. Après remplissage du système par l'une des phases, l'expérience consiste à injecter la deuxième phase non miscible dans le système, à débit constant, ou à gradient de pression entre l'entrée et la sortie constant. En observant le déplacement des phases au cours de l'essai, il a décrit en détails le comportement de l'interface eau/huile à l'échelle du pore afin de le relier aux formes de front obtenues à l'échelle du réseau [57]. En outre, il a également pu montrer l'influence de certains paramètres comme la vitesse d'injection des fluides, ou les viscosités des deux fluides, sur le comportement des deux phases [58]. Enfin, deux situations de déplacements des deux fluides immiscibles ont été analysées :

- Drainage, c'est-à-dire l'injection d'un fluide non mouillant pour pousser un fluide mouillant en place dans le système [58]
- Imprégnation, c'est-à-dire l'injection d'un fluide mouillant pour déplacer un fluide non mouillant en place dans le système [59]

Le microsystème utilisé est un réseau à deux dimensions de pores interconnectés par des canaux de 6 classes de largeurs différentes, distribuées de façon aléatoire. La distance entre deux pores étant constante, les pores ont également des tailles aléatoires. Le système a une hauteur uniforme de 1 mm et le réseau est caractérisé par son aire transversale Σ . On identifie deux paramètres définis par les relations (1.10) et (1.11) permettant d'établir des diagrammes de phase pour chacune des situations : le nombre capillaire Ca , calculé pour le fluide injecté, et le rapport de viscosité M .

$$Ca = \frac{\mu_{\text{injecté}} Q}{\gamma \Sigma} \quad (1.10)$$

où Q est le débit du fluide injecté et γ la tension de surface entre le fluide injecté et le fluide déplacé.

$$M = \frac{\mu_{\text{injecté}}}{\mu_{\text{déplacé}}} \quad (1.11)$$

$\mu_{\text{injecté}}$ et $\mu_{\text{déplacé}}$ sont ici les viscosités à cisaillement nul de chacun des deux fluides.

Déplacement du ménisque à l'échelle du pore

Les travaux de Lenormand *et al.* [57] montrent que lors du déplacement d'un fluide par un autre dans un réseau de capillaires, les deux fluides sont présents, simultanément, dans les canaux. Le fluide non mouillant est présent dans le *bulk* du canal, tandis que le

fluide mouillant est cantonné dans les coins du canal (figure 1.2a). Les types de déplacements accessibles pour le ménisque dépendent de la configuration d'injection : drainage ou imprégnation.

Dans le cas drainage, dans un canal droit simple de largeur x et de hauteur y , le ménisque ne peut se déplacer qu'en mode piston, illustré figure 1.2a (à gauche) : pour pénétrer dans un canal rempli de fluide mouillant, la pression dans le fluide non mouillant doit être supérieure à un seuil de pression P_P défini par la relation suivante :

$$P_P = 2\gamma \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{y} \right) \quad (1.12)$$

Puis, lorsque le fluide non mouillant rencontre un pore, c'est-à-dire l'intersection d'au moins 3 canaux (par exemple ici quatre canaux perpendiculaires), il le remplit immédiatement et envahit les canaux adjacents si la condition précédente est vérifiée.

Dans le cas imprégnation, le ménisque peut également se déplacer en mode piston dans les canaux droits, et lorsque le fluide mouillant rencontre une intersection, deux autres mode de déplacement sont observés en fonction du fluide présent dans les canaux adjacents. On distingue le mode I_1 du mode I_2 (I pour imprégnation) illustré respectivement sur les figures 1.2d et 1.2e.

Dans le mode I_1 , le fluide mouillant arrive à l'intersection par 3 canaux adjacents, et tend à progresser pour remplir le dernier canal : les positions et les formes successives adoptées par le ménisque dans le pore sont indiquées par les chiffres sur la figure 1.2d. Lorsque la position 2 est atteinte, le ménisque ne touche plus les parois et une instabilité se produit ; puis, le rayon de courbure du ménisque augmente et la différence de pression de part et d'autre de l'interface augmente, ce qui induit l'écoulement du fluide mouillant et la progression du ménisque à travers l'intersection. La position 2 est atteinte pour une pression dans le fluide mouillant supérieure à un seuil de pression P_{I_1} (cas où les 4 canaux ont la même largeur x) :

$$P_{I_1} = \gamma \left(\frac{\sqrt{2}}{x} + \frac{2}{y} \right) \quad (1.13)$$

Dans le mode I_2 , le fluide mouillant arrive à l'intersection par 2 canaux adjacents et tend à progresser pour remplir les deux autres canaux. Ceci se produit lorsque le ménisque atteint le point A (voir figure 1.2e), lorsque la pression dans le fluide non mouillant est supérieure à un seuil de pression P_{I_2} (cas où les 4 canaux ont la même largeur x) :

$$P_{I_2} = 2\gamma \left(\frac{0,15}{x} + \frac{1}{y} \right) \quad (1.14)$$

Enfin, le ménisque peut également progresser dans le mode *snap-off* : dans la configuration présentée figure 1.2c, le ménisque n'a pas encore pénétré dans le canal, mais la présence du fluide mouillant dans les coins implique que l'interface circule le long des parois du canal. La différence de pression entre les deux fluides est alors fonction du rayon de courbure dans le coin. Cette situation est stable tant que la pression dans le fluide mouillant est telle que le rayon de courbure dans le coin est inférieur à $L/2$, où L est la plus petite dimension entre la largeur x et la hauteur y du canal. Alors, le fluide non mouillant n'est plus en contact avec les parois : la situation devient instable et le fluide mouillant remplit le canal quand la pression est supérieure à un seuil de pression P_S défini comme suit :

$$P_S = 2\frac{\gamma}{L} \quad (1.15)$$

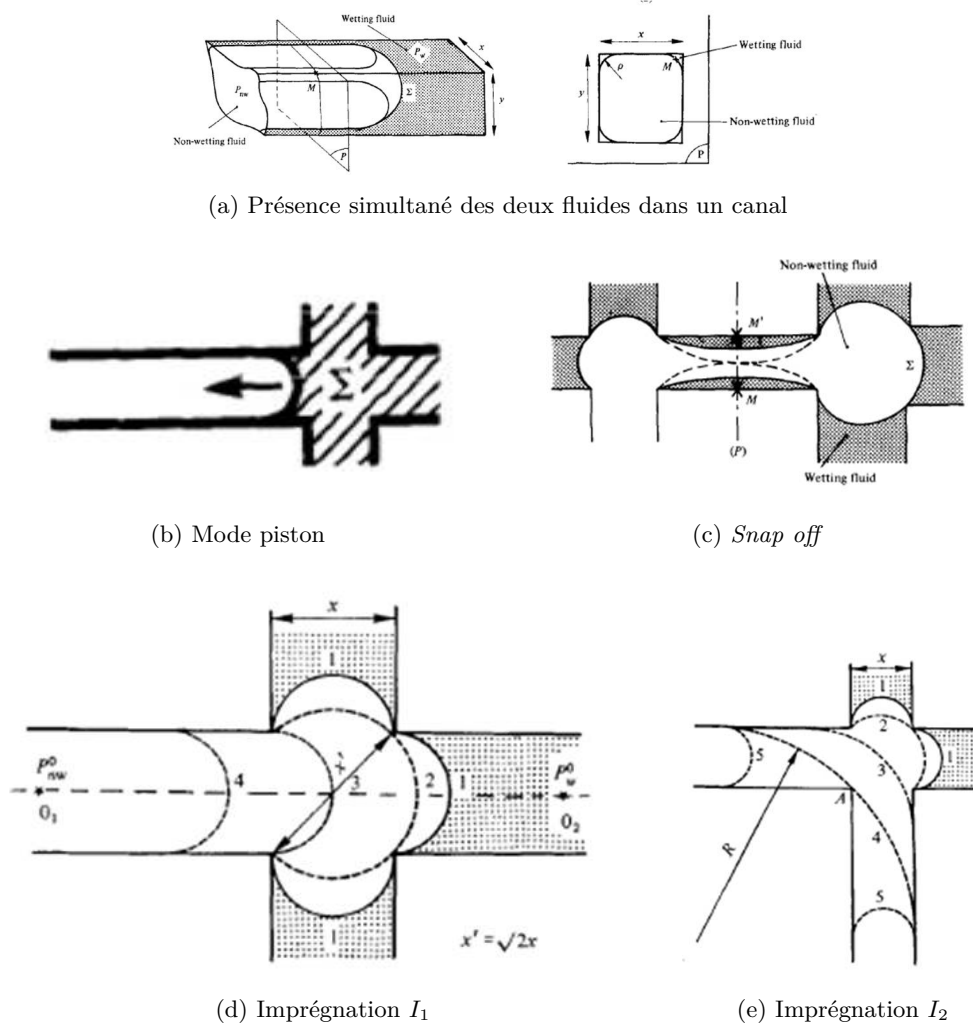
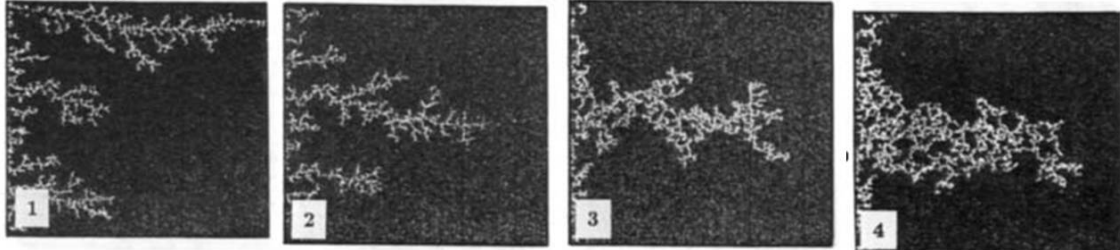


FIGURE 1.2 – Circulation des fluides dans le système et déplacement du ménisque à l'échelle du pore [57]. (a) Disposition des fluides dans un canal, vue en trois dimensions (à gauche) et en coupe dans un plan transverse à la direction de l'écoulement (à droite) : le fluide non mouillant circule dans le centre du canal tandis que le fluide mouillant est coincé dans les coins. (b)-(e) Mécanismes de déplacement à l'échelle du pore. Un mode commun au cas drainage et imprégnation : mode piston. Les autres modes sont spécifiques au cas imprégnation : *snap off* (c), I_1 (d), I_2 (e). Chaque mécanisme est associé à un seuil de pression à dépasser pour qu'il se produise, qui ne dépend que de la géométrie des pores et des canaux.

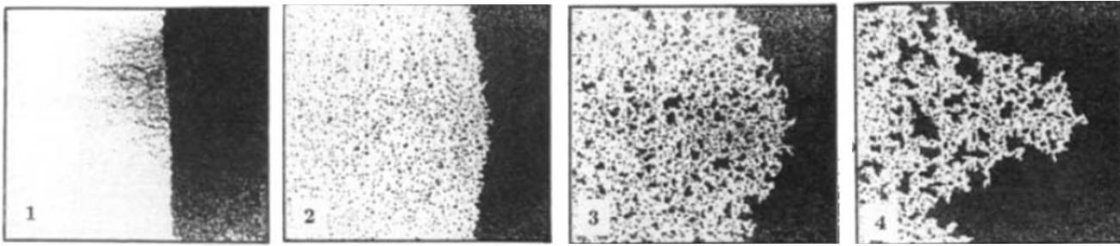
Les expressions des différents seuils de pression associés à chaque mode de déplacement sont définies ici pour une condition de mouillage total, caractérisée par un angle de contact nul. Par ailleurs, ces seuils de pression ne dépendent que de la tension de surface entre les deux fluides et de la géométrie des canaux [57]. Dans les systèmes utilisés dans le cadre de cette thèse, les fluides injectés seront plutôt en mouillage partiel, ce qui peut compliquer le comportement du ménisque. Il conviendra alors de considérer des seuils de pression corrigés pour prendre en compte l'angle de contact associé à la condition de mouillage partiel [59].

Diagramme de phase dans le cas drainage

Dans le cas drainage, le fluide injecté étant non mouillant, il ne peut circuler que dans le *bulk* des canaux. De plus, le ménisque se déplace dans les canaux en mode piston. Les forces capillaires empêchent le fluide injecté d'entrer spontanément dans le réseau : celui-ci ne peut alors pénétrer dans un canal que si la différence de pression entre le fluide injecté et le fluide déplacé est supérieure au seuil de pression P_P de ce canal.



(a) Visqueux instable → digitations capillaires



(b) Visqueux stable → digitations capillaires

FIGURE 1.3 – Images présentant les formes de front observées dans le cas drainage, tirées de [58]. (a) Air déplaçant une huile très visqueuse ($\log M = -4,7$), à nombres capillaires décroissants de gauche à droite ($\log Ca$ varie de $-6,3$ à $-9,1$). (b) Solution de glucose déplaçant une huile ($\log M = 2,0$), à nombres capillaires décroissants de gauche à droite ($\log Ca$ varie de $-1,0$ à $-5,2$).

En faisant varier le débit d'injection du fluide non mouillant et le rapport de viscosité entre les deux fluides, trois régimes caractérisés par la forme du front à l'échelle du réseau ont été identifiés [58], conduisant à l'élaboration du diagramme de phase présenté sur la figure 1.4 :

- Front plat ou *stable viscous displacement* : la frontière entre les fluides est plate et la quantité de fluide piégée derrière le front est faible (figure 1.3b). Ce régime est observé pour des nombres capillaires et des rapports de viscosité élevés ($M > 1$) : l'écoulement est ainsi dominé par les forces visqueuses et le gradient de pression dans le fluide déplacé est négligeable, ce qui conduit à un déplacement stable.
- Digitation visqueuse ou *viscous fingering* : le front est caractérisé par la présence de plusieurs doigts qui progressent dans le réseau. Puis l'un des doigts croît plus vite que les autres et inhibe leur développement. Ces doigts sont tous orientés vers la sortie du réseau, sans former de boucle (voir figure 1.3a). On observe ce régime pour des nombres capillaires élevés et des rapports de viscosité faibles ($M < 1$) : l'écoulement est donc toujours dominé par les forces visqueuses mais le gradient de pression est négligeable dans le fluide injecté, ce qui conduit à un déplacement instable (type Saffman-Taylor)

- Digitation capillaire ou *capillary fingering* : le front est ici caractérisé par le développement d'un ou plusieurs doigts, pouvant présenter des boucles et être orientés dans la direction transverse à l'écoulement (voir figure 1.3 (a) et (b) à droite). Cette situation est observée à faible nombre capillaire : les forces visqueuses sont alors négligeables dans les deux fluides. La forme de front obtenue résulte de la distribution aléatoire de la taille des canaux, le fluide se déplaçant de pore en pore en suivant le chemin de plus faible résistance.

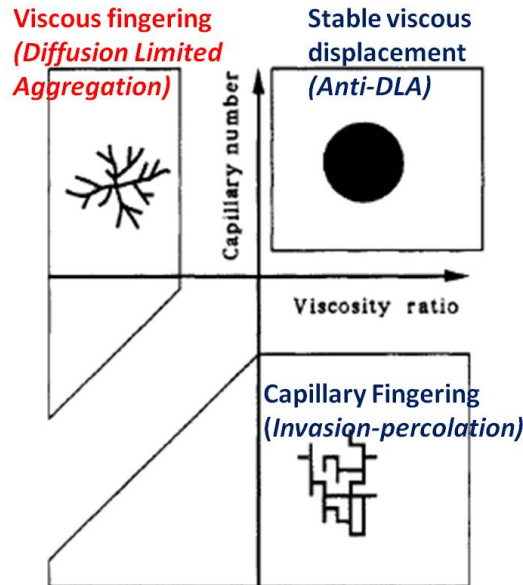


FIGURE 1.4 – Diagramme de phase pour le cas drainage [56]. On identifie trois domaines dans le plan (M, Ca) correspondant aux différentes formes de front obtenues à l'échelle du réseau. Ces formes de front sont également associées à des modèles statistiques permettant de les représenter. À grand nombre capillaire les forces visqueuses dominent les forces capillaires et gouvernent l'écoulement : le front est instable pour $M < 1$ et représenté par un modèle de *Diffusion-Limited Aggregation* (DLA), et stable pour $M > 1$, représenté par un modèle anti-DLA. Lorsqu'on diminue le nombre capillaire, les forces visqueuses deviennent négligeables et on identifie un régime de digitations capillaires, correspondant bien au modèle d'Invasion-Percolation.

Le fluide non mouillant ne pouvant se déplacer que dans le *bulk* des canaux, il ne peut s'écouler que s'il présente un chemin de pores connectés jusqu'à la sortie du réseau. Après percolation, à la sortie du réseau, le fluide injecté définit ainsi un chemin préférentiel, et ne peut explorer d'autres zones du réseau ; il piège également des clusters de fluide mouillant après rupture du passage continu jusqu'à la sortie dans ce fluide.

En outre, on peut représenter ces trois régimes par des modèles statistiques indiqués sur le diagramme de phase, qui permettent d'obtenir, par simulations numériques, des fronts similaires à ceux observés expérimentalement [58, 60].

Le régime de *capillary fingering* correspond au modèle d'Invasion-Percolation [61, 62]. Pour une pression donnée dans le fluide non mouillant, la pénétration de ce fluide n'est possible que dans les canaux dits actifs, dont la taille est supérieure à une taille critique r_0 . La distribution de taille des pores permet alors de déterminer la proportion de canaux actifs, et pour une pression donnée, le fluide envahit tous les canaux actifs connectés à

l'entrée. En pratique dans les simulations on attribue une probabilité fixe à chaque canal en fonction de sa taille : à chaque étape, on remplit le canal dont la probabilité est la plus élevée, jusqu'à atteindre la sortie du réseau. Le modèle d'Invasion-Percolation est donc un modèle local de proche en proche.

Dans le cas des déplacements dominés par la viscosité (stable ou instable), c'est le gradient de pression entre l'entrée et la sortie du système qui pilote l'écoulement. De ce fait, un modèle local basé sur le déplacement du ménisque à l'échelle microscopique ne peut être réaliste. On utilise ainsi des modèles s'appuyant sur une approche continuum pour calculer le champ de pression, couplée à un déplacement discret du ménisque permettant de rendre compte de la structure granulaire du milieu poreux. Deux cas extrêmes permettent de remplacer ces modèles par des modèles plus simples : modèle DLA [63, 64] (Agrégation limitée par la diffusion) pour le cas $M \rightarrow 0$, décrivant le régime visqueux instable et modèle anti-DLA [65, 66] pour le cas $M \rightarrow \infty$, décrivant le régime visqueux stable.

Le modèle de DLA peut être illustré par le principe suivant : on dispose une particule ou une ligne dans un réseau, puis depuis un point éloigné du réseau, on lance une autre particule qui se déplace via une marche aléatoire et s'arrête lorsqu'elle rencontre la première particule ou la ligne. On lance ainsi un certain nombre de particules : les processus de diffusions qui gouvernent la trajectoire suivie par les particules produisent des clusters ramifiés. Le modèle anti-DLA peut lui être illustré de la manière suivante : on lâche une particule (représentant le fluide injecté) non loin d'un agrégat compact (représentant le fluide déplacé). Cette particule effectue une marche aléatoire jusqu'à atteindre un site occupé de l'agrégat. On retire alors la particule et le site, puis on lance une nouvelle particule.

Diagramme de phase dans le cas imprégnation

Dans le cas de l'imprégnation, le fluide injecté est un fluide mouillant qui peut se déplacer selon trois modes : dans le *bulk* des canaux, le long des parois à travers les films de coins, ou encore pour des nombres capillaires très faibles ($Ca \leq 10^{-7}$), le long de la rugosité de surface du système. De plus, le ménisque dispose des quatre modes présentés plus haut pour se déplacer : la sélection d'un mode dépend de la géométrie du réseau, en particulier du rapport d'aspect entre la taille des pores et celle des canaux, mais également de la possibilité pour le fluide mouillant de développer des films le long des parois [59, 67].

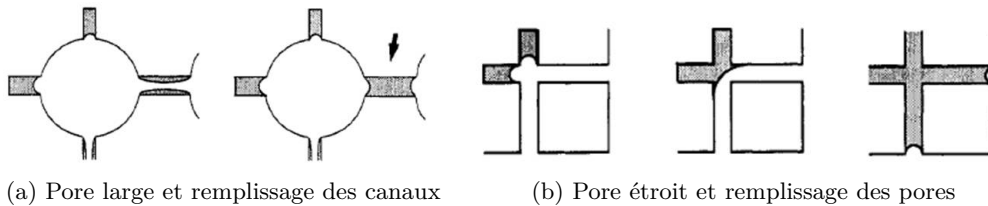


FIGURE 1.5 – Identification de deux classes de pores : (a) pores larges favorisant le remplissage des canaux et le piégeage de fluide non mouillant dans les pores ; (b) pores étroits favorisant le remplissage des pores et par conséquent des canaux adjacents [56].

Le milieu poreux est modélisé par un réseau de canaux ayant un certain nombre de classes de tailles, distribuées aléatoirement. Pour chaque classe de taille, on peut déterminer les seuils de pression associés aux quatre modes de déplacement du ménisque : P_P , P_{I_1} , P_{I_2} , P_S [57, 59]. Au cours de l'imprégnation du réseau par le fluide mouillant, la différence de pression entre fluide mouillant et non mouillant diminue, le mécanisme dominant dans

un canal est celui dont le seuil de pression est le plus élevé. Cependant, en raison de la distribution de taille des canaux, les quatre modes de développement peuvent co-exister dans le réseau. Les formes de front obtenues à l'échelle du réseau pendant l'imprégnation dépendent de l'ordre dans lequel ces modes de déplacement se produisent.

On distingue deux cas extrêmes pour le rapport d'aspect taille des canaux/taille des pores :

- $P_S > P_{I_1}, P_{I_2}$ pour chaque classe de canaux : c'est la configuration pores larges (*large pores*) présentée figure 1.5a. L'envahissement du réseau a lieu par remplissage des canaux et piégeage d'huile dans les pores.
- $P_{I_1}, P_{I_2} > P_S$ pour chaque classe de canaux : c'est la configuration pores étroits (*small pores*) présentée figure 1.5b. L'envahissement du réseau a lieu par remplissage des pores.

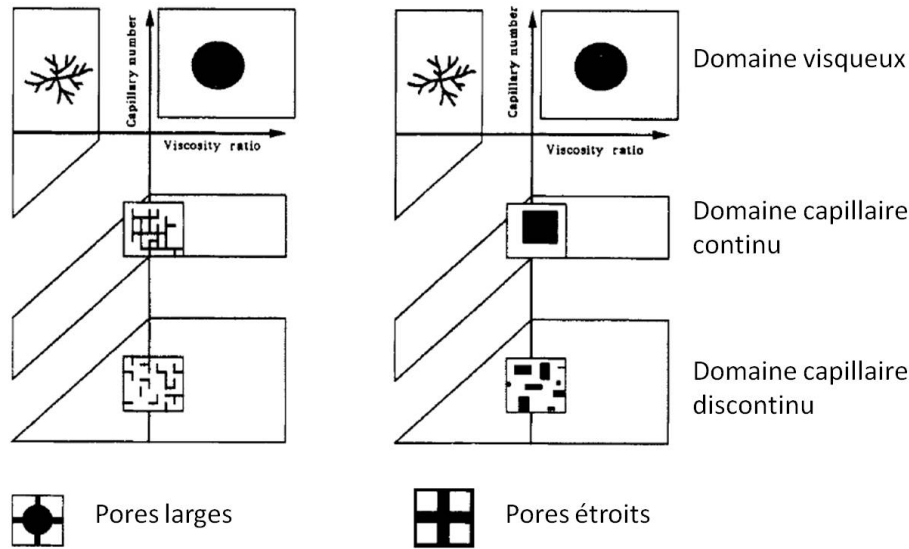
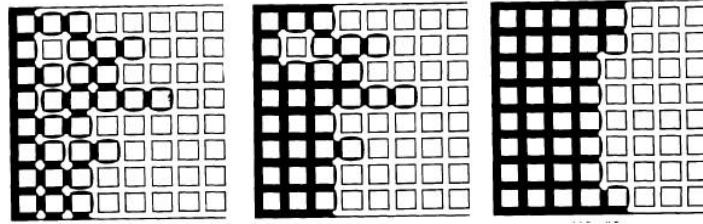


FIGURE 1.6 – Diagrammes de phase obtenus en imprégnation [56]. Les régimes identifiés sont propres à chaque géométrie de pore, mais la structure du diagramme est voisine dans les deux cas. Il est divisé en trois domaines correspondant à trois plages de nombre capillaire associées aux zones de circulation du fluide mouillant dans le système : *bulk* des canaux (domaines visqueux identiques à la configuration drainage), films de coin (domaine capillaire continu), rugosité de surface (domaine capillaire discontinu).

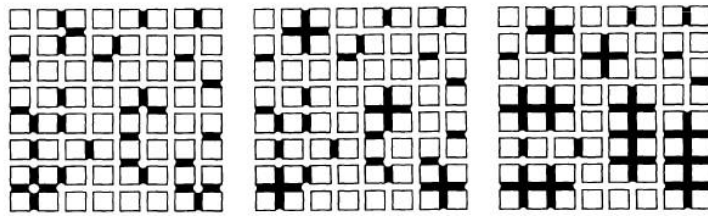
Pour ces deux cas extrêmes, on élabore deux diagrammes de phase dont la structure est voisine (figure 1.6), mais pour lesquels les régimes identifiés diffèrent [56, 59]. Dans les deux cas, le diagramme comporte trois domaines associés à la façon dont circule le fluide mouillant dans les canaux :

- un domaine à nombre capillaire élevé ($Ca > 10^{-4}$), c'est-à-dire lorsque l'écoulement est piloté par les forces visqueuses : le fluide circule alors dans le *bulk* des canaux, et on retrouve les domaines stable et instable observés dans le cas du drainage.
- un domaine capillaire continu, à nombre capillaire modéré ($10^{-6} \leq Ca \leq 10^{-4}$), associé à l'écoulement du fluide mouillant par les films de coin
- un domaine capillaire discontinu, à très faible nombre capillaire ($Ca \leq 10^{-7}$), associé à l'écoulement du fluide mouillant le long de la rugosité des parois. Ce domaine est dit discontinu car les formes de front observées dans le réseau sont similaires à celles observées pour le domaine précédent, mais de façon discontinue.

Lorsque le fluide mouillant s'écoule par les films de coin dans la configuration pores larges, la pression diminue au niveau des pores et des canaux à mesure que les coins se remplissent, jusqu'à atteindre P_S qui marque le remplissage du plus petit des canaux connecté à l'entrée du réseau, ce qui réaugmente la pression jusqu'au prochain remplissage. Le fluide progresse donc dans le réseau par sauts en remplissant les canaux les plus petits en premier, et en piégeant le fluide non mouillant dans les pores (figure 1.7a à gauche). Dans la configuration pores étroits, le ménisque se déplace de façon dominante en mode I_1 et I_2 , remplissant en premier les pores puis les canaux adjacents. Le réseau est rempli ligne par ligne sous la forme d'un front uniforme (figure 1.7a à droite).



(a) Écoulement par films de coin (de gauche à droite : pores larges, intermédiaire, étroits)



(b) Écoulement le long de la rugosité de surface (de gauche à droite : pores larges, intermédiaires, étroits)

ROUGHNESS	LARGE PORES	MEDIUM SIZE PORES	SMALL PORES
	bond percolation	bond percolation + correlations	nucleation cluster growth
CORNERS	Invasion percolation dual network	Invasion percolation + correlations	frontal drive
BULK OF THE DUCTS	frontal drive	frontal drive	frontal drive

(c) Description par modèles statistiques

FIGURE 1.7 – Description des motifs obtenus par des modèles statistiques [59], pour différentes géométries de pores : larges, intermédiaires, étroits. (a) Résultat de simulations pour un fluide mouillant (en noir) circulant par les films de coin. (b) Résultat de simulations pour un fluide mouillant (en noir) circulant le long de la rugosité de surface. (c) Tableau récapitulatif décrivant les formes obtenues à l'échelle du réseau, pour les trois zones de circulation du fluide mouillant et les trois géométries de pores identifiées.

Lorsque le fluide mouillant s'écoule le long de la rugosité de surface, le mode de remplissage est identique au cas précédent, mais il peut être initié dans des canaux qui ne sont

pas connectés avec l'entrée du réseau. Pour le cas pores larges, le premier canal rempli peut être n'importe lequel du réseau, et le nombre de canaux remplis augmente avec le temps. On coupe ainsi des liens dans le réseau initialement rempli de fluide non mouillant, jusqu'à ce que celui-ci apparaisse discontinu (figure 1.7b à gauche). Pour le cas pores étroits, le remplissage est initié par *snap-off*, mais dès que deux canaux adjacents sont remplis, le déplacement I_2 se produit pour remplir les deux autres canaux adjacents, et le cluster ainsi formé croît dans le réseau. Le remplissage initial pouvant avoir lieu à plusieurs endroits dans le réseau, on observe la formation de clusters déconnectés (figure 1.7b à droite).

1.1.3 Écoulements biphasiques en poreux en présence de polymères

Polymères et récupération d'huile : effet visqueux ou élastique ?

Des solutions aqueuses de polymères sont utilisées dans les procédés de récupération améliorée du pétrole depuis les années 1960 [68, 69]. L'étude de ces procédés en laboratoire et à l'échelle du gisement [70, 71], a permis d'identifier des critères pour sélectionner les réservoirs où la mise en œuvre de ces procédés est possible [72, 73, 74]. On privilégie ainsi les réservoirs ayant une forte saturation en huile de mobilité élevée et présentant une hétérogénéité modérée.

Il est communément accepté que l'effet du polymère est seulement d'améliorer le rapport de mobilité entre l'huile et l'eau, via une diminution de l'écart de viscosité entre les deux phases [12, 13]. Cet effet permet en particulier de stabiliser les formes de front d'avancement [75], en réduisant les digitations visqueuses observables lorsqu'un fluide moins visqueux pousse un fluide plus visqueux. Ainsi, la solution de polymères permet de balayer une zone plus importante du réservoir, sans réduire la saturation résiduelle en huile. En effet, à l'échelle du pore, les forces capillaires qui sont prépondérantes, empêchent l'huile de s'écouler : l'augmentation du gradient de pression local après viscosification par le polymère est insuffisante pour surmonter les forces capillaires qui piègent l'huile [14].

Pourtant, ces dernières années, un certain nombre d'essais expérimentaux, sur des carottes ou en plein champ, ont mis en évidence une amélioration de la récupération lors de l'utilisation de solutions de polymères [76]. En particulier, l'utilisation de polymères en récupération tertiaire à grande échelle sur le gisement de Daqing depuis 1996 a conduit l'équipe de Wang à étudier l'impact de solutions de HPAM sur la récupération à différentes échelles. Ils ont tout d'abord montré dans des carottes, que l'injection de solution de HPAM permet d'obtenir une récupération additionnelle de 5 à 8 % par rapport à l'injection d'une solution aqueuse [15]. De plus des essais récents en plein champ ont permis d'atteindre des récupérations additionnelles de l'ordre de 20% [77]. Ces observations expérimentales indiquent que le polymère induit une diminution de la saturation résiduelle en huile ce qui suggère une amélioration de la mobilisation de l'huile à l'échelle microscopique, attribuée aux propriétés viscoélastiques des polymères injectés.

Des études systématiques ont confirmé ces premiers résultats expérimentaux, notamment dans des carottes en condition de mouillage mixte [78, 79]. L'injection de solutions de HPAM de concentration croissante, permet d'atteindre des saturations résiduelles en huile de plus en plus faibles. Par ailleurs, des essais semblables réalisés avec des solutions de glycérol de concentrations voisines de celles des solutions de HPAM, sont caractérisés par des saturations résiduelles en huile jusqu'à 50% plus élevées. C'est donc bien l'augmentation d'élasticité qui permet d'améliorer la récupération. Enfin, d'autres observations expérimentales montrent qu'un fluide rhéofluidifiant comme le Xanthan ne permet pas d'atteindre de tel niveau de récupération : l'élasticité du HPAM est caractérisée alors par la première différence de contraintes normales [80].

On observe différents types d'huile résiduelle dans les réservoirs après injection d'eau en récupération secondaire, en fonction de la géométrie des pores et des conditions de mouillage [76] :

- huile piégée dans les liens entre les pores, en particulier dans les réservoirs fortement mouillables à l'eau
- huile inaccessible à cause des anfractuosités de la roche, ou coincée dans des pores sans issue (*dead end pore*), pour des réservoirs en mouillage huile ou hétérogène
- film d'huile recouvrant les parois dans les réservoirs fortement mouillables à l'huile
- gouttes d'huiles immobilisées dans le réservoir

Les expériences réalisées par les équipes de Daqing, en micromodèles ont mis en évidence un effet des polymères injectés sur la mobilisation de ces différents type d'huile résiduelle [15, 80]. Deux mécanismes principaux d'action ont été décrits pour expliquer l'efficacité microscopique du polymère : le développement de forces visqueuses parallèles à l'interface eau/huile [81], et la stabilisation de colonnes d'huile (*oil thread*) [82]. De telles colonnes d'huile peuvent se développer quand on injecte de l'eau dans un réservoir, en particulier dans des réservoirs mouillables à l'eau. L'huile, fluide non mouillant, circule au centre des canaux à travers une série de pores connectés, sous la forme d'un cylindre entouré par un anneau d'eau. Quand la saturation en eau du réservoir augmente, le diamètre de cette colonne d'huile diminue et elle se brise en gouttes immobilisées dans les canaux. Huh et Pope [76] ont analysé la stabilité linéaire de telles colonnes entourées de solutions aqueuses de polymères et montré que l'élasticité des polymères permet de retarder la brisure de la colonne, réduisant ainsi la saturation résiduelle en huile dans les réservoirs.

Concernant la mobilisation de l'huile dans des pores sans issue, Yin *et al.* [83] ont proposé une simulation numérique d'un écoulement viscoélastique en utilisant un modèle de Maxwell convecté supérieur, modifié pour rendre compte de l'élasticité et du caractère rhéofluidifiant des solutions de HPAM. L'effet majoritaire dû à la présence du fluide viscoélastique est d'élargir les lignes de courant dans le pore sans issue et par conséquent d'augmenter la zone du pore atteinte par l'écoulement, ce qui favorise la mobilisation de l'huile piégée dans ce pore.

Enfin un concept de forces locales (*micro-forces*) a été développé pour préciser les mécanismes d'action des polymères à l'échelle microscopique [16, 84] et rendre compte des observations expérimentales sur la mobilisation de l'huile résiduelle en micromodèles. Les propriétés élastiques du polymère modifient la structure locale de l'écoulement par rapport au cas newtonien (injection d'eau) : dans les pores, le profil de vitesse pour une solution de polymères est de type bouchon, alors qu'il est parabolique pour un fluide newtonien. De plus, l'huile résiduelle fixée sur les parois du réservoir sous forme de *blob* est déformée par le cisaillement. Cette déformation affecte localement l'écoulement du fluide injecté, dans lequel se développent des forces locales non isotropes pour un fluide capable de développer des contraintes normales comme le HPAM. Ces forces locales induisent le détachement de l'huile sous la forme de gouttes ensuite entraînées dans l'écoulement.

Tous ces travaux suggèrent que les propriétés viscoélastiques des solutions de HPAM contribuent à améliorer la mobilisation de l'huile à l'échelle microscopique. Cependant, ils n'établissent pas de distinction claire entre les effets visqueux, élongationnels et élastiques qui peuvent avoir une influence sur le déplacement de l'huile.

Par ailleurs, des outils de simulation numérique permettent d'étudier les écoulements biphasiques mettant en jeu une phase non newtonienne dans des géométries élémentaires, afin de préciser les effets microscopiques mis en évidence par les travaux expérimentaux présentés ci-dessus. Afsharpoor *et al.* [36] ont ainsi étudié l'écoulement autour d'une goutte

d'huile immobile, coincée en amont d'une constriction : lorsque le fluide externe est viscoélastique ils ont observé une augmentation du gradient de pression de part et d'autre de la goutte, ainsi qu'une augmentation des forces totales qui s'appliquent sur la goutte, en raison des contraintes normales développées dans le fluide. Ce phénomène pourrait contribuer à mettre en mouvement la goutte et expliquer la réduction de la saturation résiduelle en huile observée expérimentalement.

Hormis ces travaux liés à l'exploitation du gisement de Daqing, on ne trouve que peu d'études systématiques en micromodèles mettant en jeu des fluides modèles ou réels, permettant de distinguer les contributions des effets visqueux et élastiques sur l'amélioration de la récupération par les solutions de polymères. Les études se sont d'abord concentrées sur l'évaluation de l'impact de la mouillabilité : d'une part, sur l'efficacité des polymères utilisés en récupération assistée en terme de récupération [85, 86] et d'autre part, sur l'adsorption de ces polymères [87, 88, 89]. Le polymère est ainsi plus efficace dans des réservoirs mouillant à l'eau. En outre, dans des micromodèles en verre dont ils peuvent contrôler la mouillabilité, Meybodi *et al.* [90] ont procédé à des injections de polymères sur des huiles conventionnelles. Ils ont observé une grande richesse de configurations pour les deux phases à l'échelle du pore, et décrit plusieurs mécanismes microscopiques en présence de polymères. Les paramètres dominants dans la sélection des mécanismes et des formes d'interfaces sont la mouillabilité et la morphologie du milieu poreux (nombre de coordination et forme des pores). Enfin, d'autres travaux s'intéressent à l'applicabilité de l'injection de polymères pour la récupération améliorée des huiles lourdes ou extra-lourdes [91, 92].

1.2 Généralités sur les polymères

Nous avons montré au paragraphe précédent que l'effet des solutions de polymères sur la récupération d'huile suggère que les comportements observés sont dus aux propriétés viscoélastiques de ces polymères. En effet, les solutions utilisées ici sont un exemple de fluide complexe au comportement non newtonien. Nous allons expliciter ces comportements dans cette section, en les comparant au fluide référence dit newtonien. Nous présenterons également succinctement le lien qu'on peut faire entre ces comportements non linéaires et la structure microscopique des solutions de polymères. Enfin, nous aborderons une propriété non élastique des polymères qui pourrait intervenir dans leur efficacité : l'adsorption.

1.2.1 Rhéologie non newtonienne et viscoélasticité

La rhéologie a pour objet l'étude des écoulements et des déformations de la matière. Dans ce cadre, on considère que la matière peut se trouver sous deux grands états : l'état solide et l'état fluide. On distingue deux cas extrêmes de comportement rhéologique : le solide élastique régi par la loi de Hooke, et le fluide visqueux régi par la loi de Newton [1].

Approche qualitative de la viscoélasticité

Considérons la situation suivante : un échantillon solide est maintenu entre deux plaques parallèles et soumis à une déformation de cisaillement pur d'amplitude γ . En réponse à cette déformation, l'échantillon développe une force par unité de surface ou contrainte σ . Dans l'hypothèse du solide parfait aux faibles déformations, la contrainte est proportionnelle à la déformation : on parle de réponse élastique de module G (loi de Hooke, équation (1.16))

$$\sigma = G\gamma = G\dot{\gamma}t \quad (1.16)$$

Si on remplace le solide par un fluide newtonien, la contrainte est proportionnelle au taux de déformation, ou taux de cisaillement $\dot{\gamma}$: la réponse est dite visqueuse de viscosité μ (loi de Newton, équation (1.17))

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad (1.17)$$

Pour un fluide viscoélastique, ces deux comportements sont observables suivant l'échelle de temps à laquelle on regarde le système. Ceci a été mis en évidence par Maxwell en 1867 [93] : il a observé des comportements différents pour une goutte d'eau et une boule de pâte à modeler en silicone appelé Silly Putty, lâchées sur une surface. La goutte d'eau s'étale pourvu que la surface soit mouillante, alors que la boule de pâte à modeler rebondit plusieurs fois avant de s'étaler au bout de quelques jours. À temps court, la pâte qui rebondit se comporte comme un solide élastique, tandis qu'à temps plus long elle coule comme un fluide visqueux. Ainsi, un fluide viscoélastique est caractérisé par un comportement élastique à temps court et visqueux à temps long. L'évolution de la contrainte en fonction du temps pour un tel matériau soumis à un cisaillement brusque $\dot{\gamma}$ est représentée sur la figure 1.8 : la contrainte croît linéairement avec le temps jusqu'à un temps λ , puis sature aux temps longs vers une valeur telle que $\sigma = \mu \dot{\gamma}$. La transition entre les deux régimes dépend de la capacité de la structure microscopique du fluide à se réarranger au cours du temps : le temps λ correspond au temps au bout duquel le fluide a oublié sa structure initiale. On appelle λ le temps de relaxation viscoélastique, et on peut l'évaluer par la relation suivante : $\lambda \sim \frac{\mu}{G}$

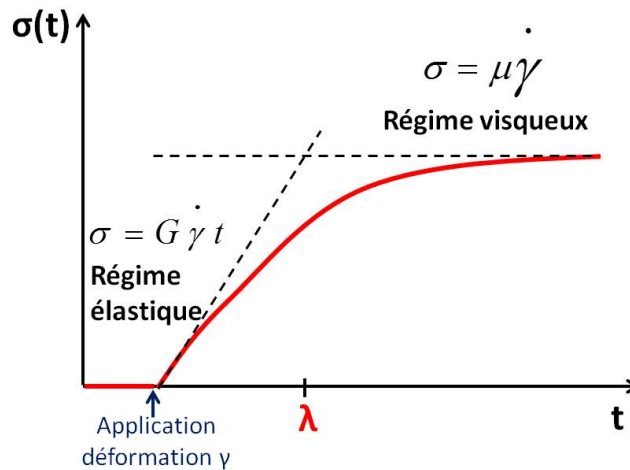


FIGURE 1.8 – Évolution temporelle de la contrainte développée par un fluide viscoélastique après une déformation brusque d'amplitude γ . La réponse est celle d'un solide élastique à temps court, et celle d'un fluide visqueux à temps long. Le temps au bout duquel a lieu la transition entre les deux régimes est appelé temps de relaxation viscoélastique du fluide et noté λ .

La principale différence entre un fluide newtonien et un fluide complexe réside donc dans cette différence de réponse à une déformation, qu'on peut également caractériser par le temps de relaxation λ .

Pour prédire le comportement d'un fluide viscoélastique dans une situation d'écoulement, il convient de comparer le temps caractéristique de la déformation au temps caractéristique de relaxation. On dispose pour cela de deux nombres sans dimension, le nombre de Weissenberg Wi et le nombre de Deborah De , qui sont utilisés plus ou moins couramment selon le contexte et parfois indifféremment.

Équation constitutive

On dit qu'un matériau est déformé si sa structure microscopique est modifiée sous l'action d'une force : lorsque cette déformation engendre un mouvement relatif des éléments adjacents constituant le matériau on parle d'écoulement. On distingue deux types d'écoulements : les écoulements de cisaillement, et les écoulements d'élongation. En se plaçant à une échelle grande devant celle de la microstructure mais suffisamment petite devant celle de l'échantillon, on peut décrire le comportement du matériau à partir des équations de la mécanique des fluides et calculer un écoulement moyen. Cela suppose également de connaître la loi de comportement du matériau, c'est-à-dire la relation qui existe entre contrainte et déformation [1]. Pour des écoulements et des fluides arbitraires, c'est une relation tensorielle dont la forme générale est donnée par l'équation (1.18) (par convention les grandeurs tensorielles sont identifiées en gras) :

$$\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \quad (1.18)$$

On décompose le tenseur des contraintes $\boldsymbol{\sigma}$ en un terme qui contient les contraintes normales de pression qui n'engendrent pas de déformation, et correspond au tenseur des contraintes pour un fluide au repos ($\mathbf{I}$ est le tenseur identité), et un terme $\boldsymbol{\tau}$ qui rassemble les contraintes contribuant à la déformation, appelé déviateur de contrainte (*extra stress tensor*) [94]. On obtient ce tenseur à partir de la partie symétrique du tenseur des gradients de vitesse, dénommé tenseur des taux de déformation $\mathbf{D}$, qui représente les efforts associés au cisaillement, dont les composantes sont telles que :

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.19)$$

La relation entre $\boldsymbol{\tau}$ et $\mathbf{D}$ est appelée équation constitutive ; pour un fluide newtonien incompressible l'équation constitutive est $\boldsymbol{\tau} = 2\mu\mathbf{D}$.

Enfin, l'équation du mouvement pour des fluides quelconques, est donnée par (1.20) [95] :

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \mathbf{f} - \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (1.20)$$

Les écoulements en contexte microfluidique s'effectuant à nombre de Reynolds très petit devant 1, on peut négliger les termes inertiels : en absence d'action des forces extérieures, cette équation devient :

$$-\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} = 0 \quad (1.21)$$

Ainsi, si l'on connaît l'équation constitutive, le problème d'écoulement est bien défini et entièrement décrit par l'équation précédente.

Pour un fluide newtonien, la réponse à une déformation reste linéaire quel que soit le niveau de déformation. Ce n'est pas le cas pour un fluide non newtonien, notamment en raison de la déformabilité des éléments composant sa microstructure.

On parle de régime linéaire tant que le taux de déformation appliqué est suffisamment faible pour que les objets caractéristiques du fluide subissent des déformations élastiques proportionnelles à ce taux de déformation. Dans ce cas, la description du paragraphe précédent est valable.

Dans le cas contraire, on rentre dans le régime non linéaire : les objets sont fortement déformés et la structure du matériau change. L'évolution temporelle de la contrainte après application d'une déformation brusque peut alors être beaucoup plus complexe. Par

ailleurs, il n'existe pas de loi générale permettant de déterminer la déformation γ_c ou le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$, qui induit la transition du régime linéaire vers le régime non linéaire [1]. On verra ici que l'existence de ce régime non linéaire induit des caractéristiques qui différencient fortement les fluides viscoélastiques des fluides newtoniens.

Plusieurs équations constitutives ont été développées pour caractériser le comportement des fluides viscoélastiques. On distingue deux types de modèles : ceux qui sont valables seulement dans le régime linéaire, et ceux qui permettent de rendre compte des comportements non linéaires.

1.2.2 Viscoélasticité linéaire

Module de relaxation et modèle de Maxwell

Nous nous plaçons ici dans un régime d'écoulement où la loi de comportement locale du matériau est linéaire. De plus, nous considérons que la déformation est suffisamment faible pour que la contrainte soit proportionnelle à la déformation ou au taux de déformation. Ces deux conditions nous assurent de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Pour toute déformation inférieure à γ_c , l'évolution temporelle de la contrainte dans le matériau dans le régime linéaire est telle que :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (1.22)$$

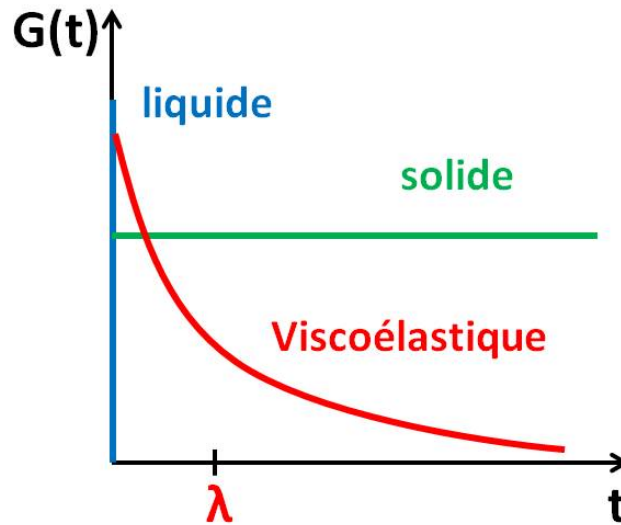


FIGURE 1.9 – Représentation du module de relaxation de la contrainte pour plusieurs types de comportement différents : solide élastique hookéen (bleu), fluide visqueux newtonien (vert), fluide quelconque viscoélastique (rouge).

La fonction G est appelée module de relaxation de la contrainte et contient l'information sur la mémoire du fluide aux déformations imposées. Cette fonction permet donc de modéliser différents comportements de fluide (voir figure 1.9 pour quelques exemples). Le modèle le plus simple a été introduit par Maxwell et décrit un fluide ayant un unique temps de relaxation λ [93], ce qui correspond à un module de relaxation de la forme :

$$G(t) = G_0 \exp^{-t/\lambda} \quad (1.23)$$

Ce modèle est représenté par un ressort d'élasticité G_0 se comportant comme un solide élastique en série avec un amortisseur visqueux de viscosité μ se comportant comme un fluide idéal newtonien. Le temps de relaxation associé à ce modèle est $\lambda = \frac{\mu}{G_0}$. Les matériaux correspondant à ce modèle existent mais sont rares. En réalité, un matériau possèdera un spectre de temps de relaxation : on peut représenter de tels matériaux en généralisant le modèle de Maxwell, en superposant plusieurs modes de relaxation exponentielle.

Déformation oscillatoire et mesure de G

La mesure de G est possible dans des rhéomètres en appliquant une déformation oscillatoire au matériau. Le fluide est confiné entre une paroi fixe et une paroi mobile afin d'appliquer une déformation et de mesurer une contrainte. D'après (1.22), en imposant une déformation oscillante $\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$, on doit mesurer une contrainte de la forme suivante :

$$\sigma(t) = \dot{\gamma}_0 (G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)) \quad (1.24)$$

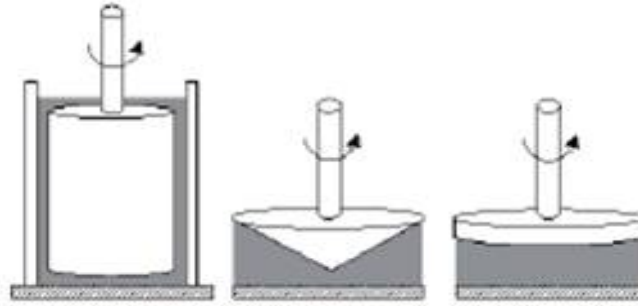


FIGURE 1.10 – Présentation des différentes géométries utilisées pour les mesures en rhéologie oscillatoire (de gauche à droite) : rhéomètre de Couette, cône plan et plat.

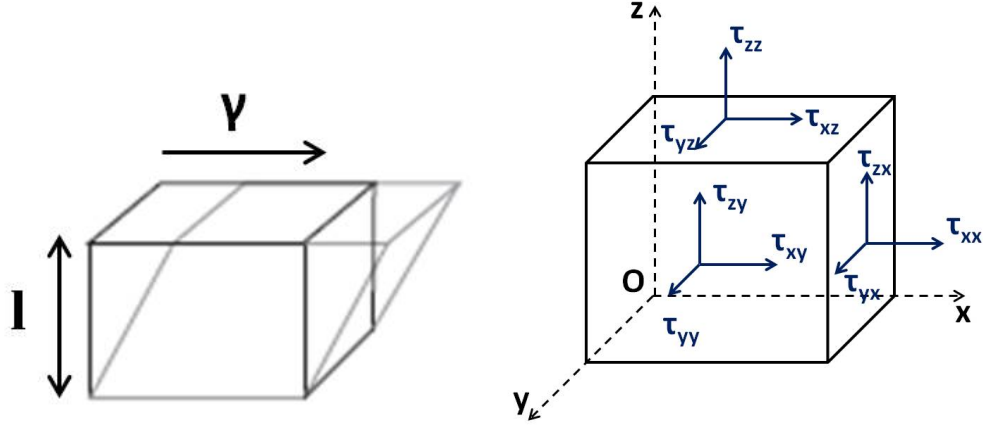
Par analogie avec les relations (1.16) et (1.17), le terme G' en phase avec l'amplitude de la déformation représente le module élastique, tandis que le terme G'' en phase avec le taux de déformation représente le module visqueux. En effet, la réponse linéaire est décrite par un mélange de comportement solide élastique et fluide visqueux. Pour un fluide viscoélastique, le module élastique domine le module visqueux à haute fréquence (temps court), et vice versa à basse fréquence. L'intersection des courbes G' et G'' permet d'extraire le temps de relaxation $\lambda = \frac{1}{\omega}$.

Le modèle décrit ici est limité à la représentation de déformations de faible amplitude. Or, les écoulements réels impliquent de grandes déformations continues, qui ne permettent plus de satisfaire les deux critères de la réponse linéaire, énoncés plus haut. Plusieurs modèles, parfois dérivés des modèles linéaires, ont été développés pour décrire les écoulements de fluides viscoélastiques dans le régime non linéaire : ils sont caractérisés par l'introduction d'une dérivée temporelle convectée qui permet de prendre en compte les rotations des éléments fluides, engendrées par l'écoulement.

1.2.3 Viscoélasticité non linéaire

Ainsi, il existe de nombreuses équations constitutives pour modéliser le comportement des fluides non newtoniens, présentant la caractéristique commune de rendre compte de l'effet de mémoire de ces fluides [96]. Cependant, ces équations décrivent rarement l'ensemble des comportements non linéaires de manière exacte. En examinant le tenseur des

contraintes, on distingue trois grands types de comportements qui diffèrent du cas newtonien : variation de la viscosité avec le taux de cisaillement, présence de forces normales, développement d'une viscosité élongationnelle spécifique (déformation d'étirement).



(a) Schéma de la déformation d'un élément fluide (b) Éléments du déviateur des contraintes

FIGURE 1.11 – Écoulement de cisaillement pur et tenseur des contraintes. (a) Schéma de la déformation d'un élément de fluide soumis à une déformation de cisaillement pur. (b) Représentation des éléments du déviateur des contraintes pour un élément de fluide, lors d'un écoulement de cisaillement pur.

La forme générale du tenseur des contraintes pour un écoulement de cisaillement simple unidirectionnel (figure 1.11) est présentée dans l'équation (1.25) :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} -p + \tau_{xx} & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & -p + \tau_{yy} & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & -p + \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Ce tenseur est symétrique, et nous allons pouvoir faire quelques simplifications au regard de la situation considérée ici. En effet, pour un cisaillement pur, par symétrie par rapport au plan (xy) , $\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0$. Ainsi, le tenseur peut être réécrit comme suit :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} -p + \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & -p + \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & -p + \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Viscosité non linéaire

On rappelle que dans le cas d'un fluide newtonien, l'équation constitutive s'écrit $\boldsymbol{\tau} = 2\mu\mathbf{D}$ où à partir du champ de vitesse unidirectionnel, $\mathbf{D}$ est donné par la relation suivante [94] :

$$\mathbf{D} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

Le tenseur des contraintes s'écrit donc de la manière suivante :

$$\boldsymbol{\sigma} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} -p & \mu & 0 \\ \mu & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

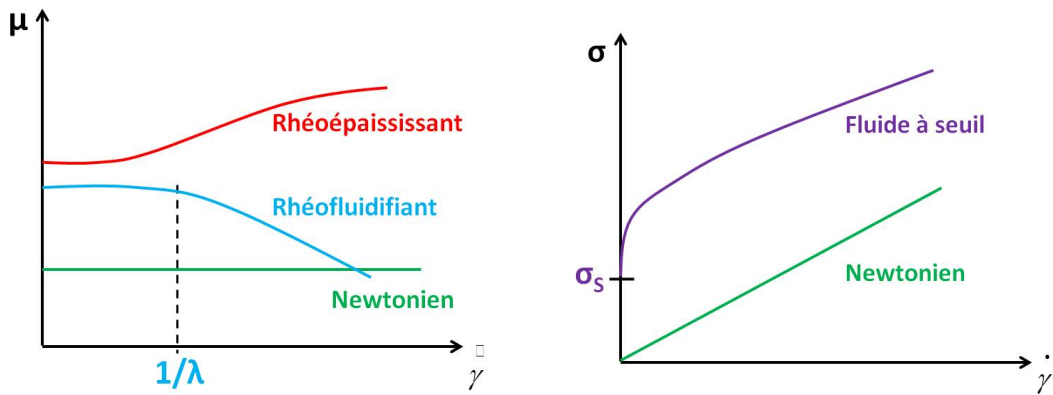
On reconnaît donc ici la loi de Newton qui définit une viscosité constante $\mu = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}}$.

Pour un fluide non newtonien, on peut définir une relation similaire, excepté que la viscosité μ varie avec le taux de cisaillement :

$$\tau_{xy} = \mu(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (1.29)$$

La représentation graphique de cette équation est appelée courbe d'écoulement : on tracera au choix μ ou σ en fonction de $\dot{\gamma}$. On distingue 4 grands types de comportements (voir figure 1.12) :

- newtonien : relation linéaire σ et $\dot{\gamma}$, c'est-à-dire μ constante
- rhéofluidification, c'est-à-dire diminution de la viscosité pour des taux de cisaillement élevés (c'est le cas le plus répandu pour les solutions de polymères)
- rhéoépaississement, c'est-à-dire augmentation de la viscosité pour des taux de cisaillement élevés (par exemple la maïzena)
- thixotropie, c'est-à-dire viscosité constante tant que le cisaillement est inférieur à une valeur seuil, puis fort rhéoépaississement ou forte rhéofluidification. Les fluides présentant ce comportement sont appelés fluides à seuil. La plupart des fluides à seuil sont rhéofluidifiants, c'est-à-dire qu'ils s'écoulent seulement lorsque le taux de cisaillement est suffisamment élevé (c'est le cas du dentifrice : il faut presser le tube pour faire sortir le dentifrice du tube).



(a) Trois premiers types de comportement rhéologique

(b) Représentation constitutive pour un fluide à seuil (modèle de Herschel-Buckley)

FIGURE 1.12 – Différents grands types de comportement rhéologique. (a) Courbe d'écoulement pour les trois principaux types de fluide : newtonien, rhéoépaississant et rhéofluidifiant. (b) Représentation de la relation contrainte/taux de cisaillement pour un fluide à seuil, modélisé ici par l'équation de Herschel-Buckley [97].

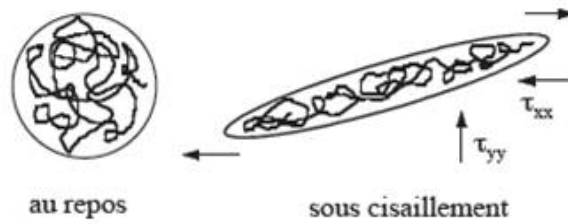
Pour établir la courbe d'écoulement d'un fluide, on utilise la géométrie de rhéomètre de Couette. En imposant la vitesse de rotation du cylindre extérieur, on applique une déformation à taux de cisaillement constant. On mesure le couple nécessaire pour réaliser cette déformation, et on en déduit la contrainte σ développée par le matériau. En faisant une série de mesures en appliquant des taux de cisaillement croissants, on obtient la courbe d'écoulement.

Contraintes normales et effet Weissenberg

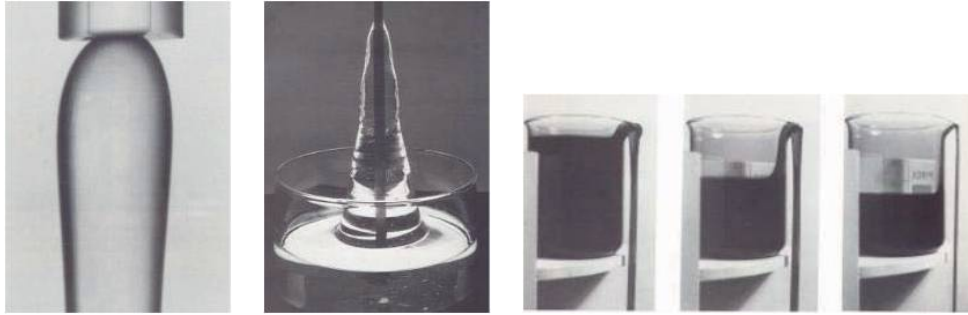
Si l'on reste dans la situation du cisaillement pur, on peut, à partir des composantes diagonales du tenseur des contraintes, définir deux différences de contraintes normales, N_1 et N_2 , respectivement appelées première et deuxième différences de contraintes normales, par les relations suivantes (dans le langage courant, on parlera simplement de contraintes normales pour désigner ces différences) :

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad (1.30)$$

$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \quad (1.31)$$



(a) Déformation d'une pelote de polymère sous cisaillement



(b) Différentes manifestations des contraintes normales (effet Weissenberg)

FIGURE 1.13 – Élasticité et développement de contraintes normales. (a) Origine microscopique des contraintes normales : réponse de la pelote au cisaillement. (b) Différentes manifestations expérimentales des contraintes normales similaires à l'effet observé par Weissenberg en 1947. De gauche à droite : élargissement viscoélastique en sortie de tube, montée sur une tige [98], effet siphon viscoélastique [99].

Elles sont nulles pour un fluide newtonien, mais peuvent être très élevées pour un fluide non newtonien, avec, en général, une dépendance quadratique en fonction du taux de cisaillement. L'apparition de ces différences non nulles dans les solutions de polymères provient du fait que les pelotes sont déformées localement et ont tendance à s'aligner dans le sens de l'écoulement une fois déformées. De ce fait, les forces développées par la pelote pour retrouver sa conformation avant déformation sont plus élevées dans la direction de l'écoulement que dans les autres directions. Ceci conduit à une différence de contraintes normales N_1 positive. Par conservation de la matière on observe une différence de contraintes normales N_2 négative.

Dans le cas d'un fluide cisailé entre deux plaques parallèles, cette différence se manifeste par une force exercée par le fluide, qui tend à écarter les plaques : c'est l'effet Weissenberg, qui tire son nom de celui qui l'a observé pour la première fois en 1947 [100]. On

peut trouver plusieurs autres manifestations expérimentales de ces contraintes normales sur la figure 1.13b : gonflement d'un fluide viscoélastique à la sortie d'un tube, montée d'une solution de polymères sur une tige plongée dans la solution lorsque celle-ci est mise en rotation suffisamment vite [98], siphon qui persiste dans un fluide viscoélastique même après retrait du tube du réservoir [99].

En reprenant l'effet observé par Weissenberg, mesurer la force nécessaire pour maintenir un écart constant entre les plaques donne accès à la première différence de contraintes normales. Plusieurs autres méthodes ont été dérivées de ce principe pour mesurer N_1 et N_2 dans différents rhéomètres aux géométries variables.

Viscosité élongationnelle

Intéressons-nous maintenant au cas d'un écoulement élongationnel pur d'amplitude ϵ dans la direction x , caractérisé par un taux d'élongation constant $\dot{\epsilon}$. Les contraintes normales à la direction de l'écoulement sont identiques et il suffit de considérer une seule différence de contraintes normales pour caractériser la déformation élongationnelle : on définit ainsi la contrainte élongationnelle $\sigma_T = \sigma_{xx} - \sigma_{zz}$. Les contraintes exercées perpendiculairement à la déformation sont plus faibles que celles exercées parallèlement à la déformation, ce qui induit une contrainte élongationnelle positive.

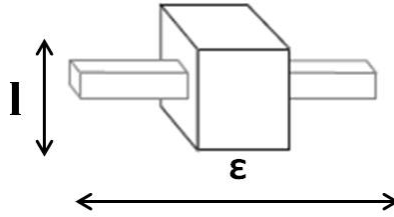


FIGURE 1.14 – Schéma de la déformation d'un élément fluide soumis à un écoulement élongationnel pur d'amplitude ϵ , et caractérisé par un taux d'élongation constant $\dot{\epsilon}$.

On peut, par analogie avec la loi de Newton pour un écoulement de cisaillement pur, définir une viscosité élongationnelle telle que la contrainte élongationnelle soit proportionnelle au taux d'élongation :

$$\mu_{\text{ext}} = \frac{\sigma_T}{\dot{\epsilon}} \quad (1.32)$$

Pour un fluide newtonien, le tenseur élongationnel étant donné par l'équation (1.33), le rapport entre la viscosité élongationnelle et la viscosité de cisaillement pur, appelé rapport de Trouton, vaut 3 [101]. Dans l'approximation du régime linéaire, ce rapport est également voisin de 3 pour les fluides non newtoniens. En revanche, dans le régime non linéaire, la viscosité de cisaillement pur peut diminuer fortement (rhéofluidification), tandis que la viscosité élongationnelle peut augmenter de façon considérable (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur) [102], le rapport de Trouton est donc souvent supérieur à 3.

$$\mathbf{D} = \dot{\epsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

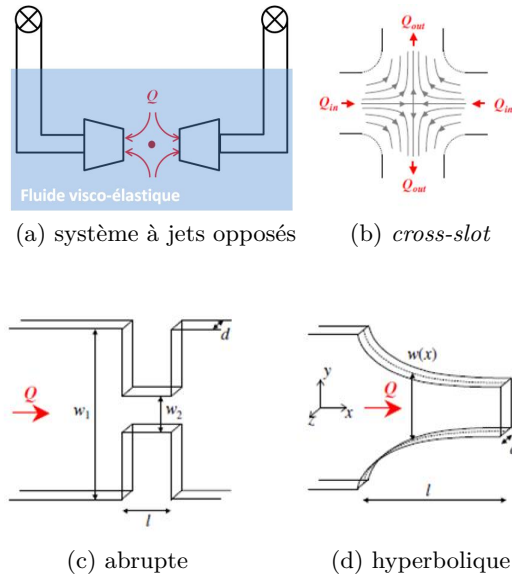
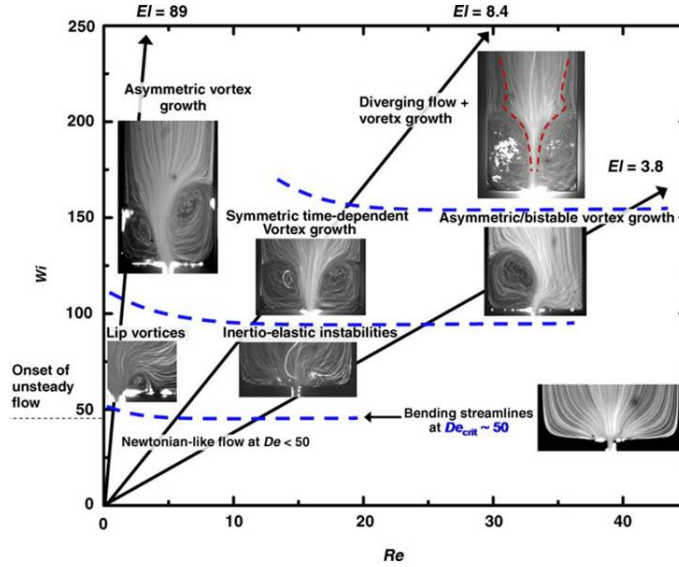


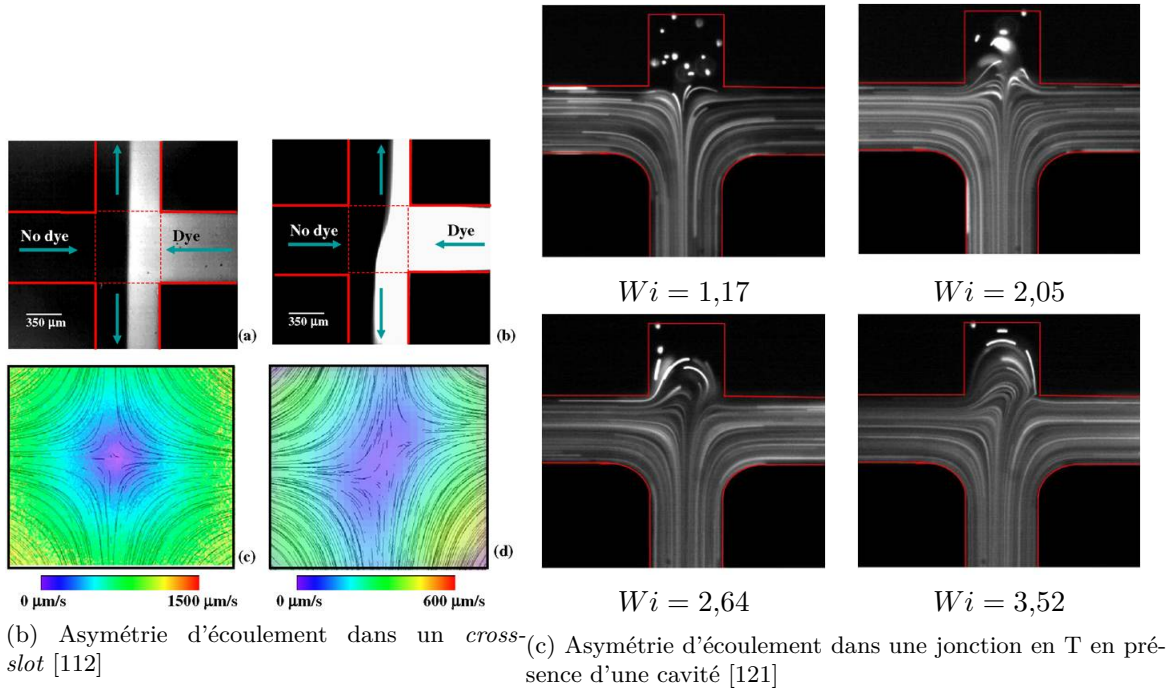
FIGURE 1.15 – Différentes géométries pour mettre en œuvre des écoulements élongationnels et mesurer la viscosité élongationnelle des fluides complexes : au voisinage d'un point de stagnation ((a) et (b)), ou à l'entrée de constrictions abruptes (c) ou hyperboliques (d).

Cette viscosité est difficile à mesurer, car il est compliqué de développer des systèmes permettant de mettre en œuvre des écoulements purement élongationnels [103]. Deux grandes approches ont été utilisées pour tenter de surmonter cette difficulté [18]. La première consiste à développer un écoulement élongationnel au voisinage d'un point de stagnation [104, 105], comme par exemple dans un rhéomètre à jets opposés [106] (voir figure 1.15a). L'élongation induit un étirement et un alignement des entités constituant le fluide, qui en modifient les propriétés optiques : les propriétés élongationnelles du fluide sont en général analysées en mesurant la biréfringence au voisinage du point de stagnation [107, 108]. Quelques géométries microfluidiques ont été développées pour obtenir des écoulements similaires, mettant en jeu par exemple quatre rouleaux contra-rotatifs [109, 110], ou des écoulements anti-symétriques dans une géométrie de *cross-slot* [111, 112] (voir figure 1.15b). La deuxième approche consiste à se placer dans des constrictions abruptes [113, 114] ou hyperboliques [115] (voir figure 1.15(c) et (d)) : en imposant un débit constant puis en mesurant la perte de charge de part et d'autre de la constriction, on mesure une viscosité élongationnelle apparente, à partir de la relation entre le débit et le gradient de pression [116]. Cela suppose d'être capable de séparer les contributions du cisaillement et de l'élongation, dans l'établissement de la perte de charge. De nouveaux systèmes ont également été développés dans ce sens : à partir de l'évolution temporelle du rayon d'un cylindre de fluide viscoélastique étiré entre deux plaques [117], ou dans une géométrie de *flow focusing* [118], ou encore grâce à l'expérience de retrait (*withdrawal experiment*) [119].

Toutefois, ces mesures sont limitées par des effets de surface et le fait que le temps et l'histoire de la déformation influencent le comportement des fluides non newtoniens. Enfin, le couplage dans l'écoulement entre une composante élongationnelle irrotationnelle et une composante de cisaillement rotationnelle, peut induire pour le fluide une réponse assez différente de celle qu'il aurait dans un écoulement élongationnel pur. C'est pourquoi, ces mesures ne sont que des mesures apparentes [120].



(a) Motifs de recirculation à l'entrée d'une constriction plane [114]



(b) Asymétrie d'écoulement dans un *cross-slot* [112]

(c) Asymétrie d'écoulement dans une jonction en T en présence d'une cavité [121]

FIGURE 1.16 – Différentes manifestations des instabilités d'origine élastique. (a) Motifs de recirculation observés à l'entrée d'une constriction plane, pour différents types de fluides : des instabilités d'origine purement élastique mais aussi d'origine inertielle sont représentées dans le plan (Re, De) [114]. (b) Écoulement dans une géométrie de *cross-slot* pour un fluide newtonien (à gauche) et une solution de polyacrylamide (à droite) [112]. Seul l'écoulement de la solution de polymères présente une brisure de symétrie au voisinage du point de stagnation. (c) Écoulement d'une solution de POE dans une jonction en T, en présence d'une cavité, pour des nombres de Weissenberg croissants : pour $Wi > Wi_c$ on observe expérimentalement une brisure de symétrie [121].

Instabilité et viscoélasticité non linéaire

Toute non-linéarité dans les équations constitutives sera propice au développement d'une instabilité dans l'écoulement fluide, c'est-à-dire à la modification de la structure initiale de l'écoulement en présence d'une perturbation. Plusieurs phénomènes d'instabilité spécifiques à l'écoulement de fluides complexes et en particulier de solutions de polymères ont été observés expérimentalement dans différentes géométries [122, 123, 124]. La déformabilité et l'élasticité des objets qui constituent ces fluides complexes induisent, comme on l'a vu précédemment, le développement de contraintes normales, à l'origine de non-linéarités. C'est alors la courbure des lignes de courant qui favorise l'apparition de ces instabilités purement élastiques [2]. En effet, le couplage entre les contraintes développées le long des lignes de courant et l'écoulement axial induit par la courbure peut amplifier les perturbations, c'est-à-dire générer l'apparition d'une instabilité [125]. Par ailleurs, les contraintes de traction élevées développées dans les écoulements majoritairement élongationnels contribuent également à l'émergence d'instabilités élastiques. Ces instabilités se manifestent par l'apparition de structures secondaires dans l'écoulement, comme les motifs de recirculations observés à l'entrée de constriction planes [114, 126] (figure 1.16a), et l'émergence de fluctuations irrégulières [127]. Il semble également que les phénomènes élongationnels donnent lieu à des brisures de symétrie dans les écoulements, observées expérimentalement et numériquement dans une géométrie de *cross-slot* [112, 128] (figure 1.16b) et dans une géométrie en T avec ou sans cavité [121], lorsque le nombre de Deborah ou le nombre de Weissenberg dépassent une certaine valeur critique (figure 1.16c).

Ces situations trouvent diverses applications : l'amélioration du mélange dans des systèmes microfluidiques (figure 1.17a), même à faible nombre de Reynolds [129, 130] ; par analogie avec les circuits électriques, le développement de fonctions logiques non linéaires (figure 1.17b) comme une résistance fluide non linéaire, un commutateur bistable à mémoire [131] ou un rectificateur d'écoulement [132] ; le tri de particules par focalisation viscoélastique [133].

C'est le nombre de Weissenberg qui permet d'estimer l'importance de ces instabilités. D'une manière générale, elles seront plus importantes à taux de cisaillement élevés, c'est-à-dire à vitesses élevées. Cependant, lorsque les vitesses d'écoulement sont élevées, des instabilités d'origine inertielle peuvent aussi apparaître. Le nombre élastique El , défini comme le rapport $\frac{Wi}{Re}$ permet d'évaluer l'importance relative de ces deux types d'instabilités.

Modèle d'Olroyd B et écoulements de solutions diluées ou semi-diluées

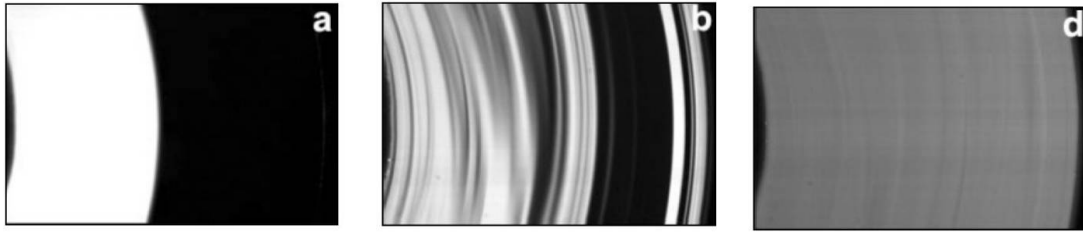
Le modèle le plus simple pour décrire des solutions diluées ou semi-diluées de polymères est le modèle d'Olroyd B [134]. Dans ce modèle, le tenseur des contraintes est décomposé en deux parties (équation (1.34)) : la contribution du solvant et la contribution du polymère.

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^P + \boldsymbol{\tau}^S \quad (1.34)$$

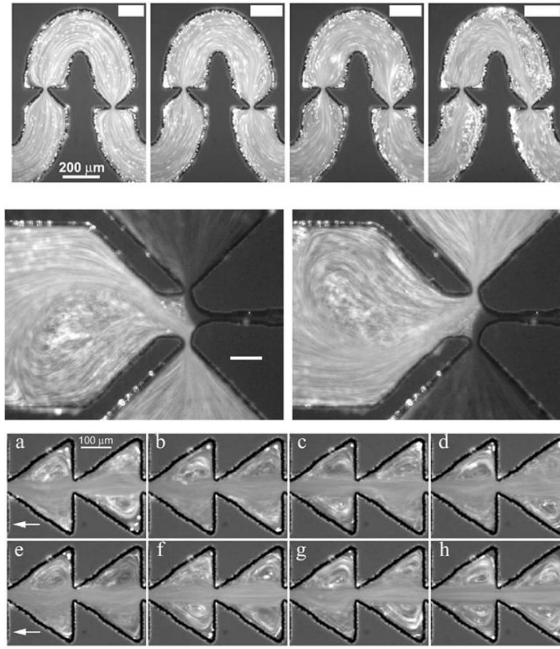
D'une part, on considère que le solvant se comporte comme un fluide newtonien, sa contribution $\boldsymbol{\tau}^S$ est donc simplement égale à $2\mu_S \mathbf{D}$. D'autre part, la contribution du polymère vérifie l'équation de Maxwell convectée supérieure :

$$\lambda \overset{\nabla}{\boldsymbol{\tau}}^P + \boldsymbol{\tau}^P = 2\mu_P \mathbf{D} \quad (1.35)$$

où le symbole ∇ au dessus de $\boldsymbol{\tau}^P$ représente la dérivée convectée supérieure qui permet de rendre compte de la rotation des éléments fluides au cours de l'écoulement. Ce modèle



(a) Mélange amélioré dans un serpentin [129]



(b) Développement de fonctions numériques non linéaires

FIGURE 1.17 – Différentes utilisations des instabilités d'origine élastique. (a) Les écoulements turbulents qui résultent de l'instabilité déclenchée par la courbure permettent d'améliorer le mélange en microsystème, même à petit nombre de Reynolds [129]. (b) Les effets de mémoire permettent de développer des fonctions non linéaires pour la microfluidique computationnelle : résistance non linéaire (en haut), commutateur (au milieu) [131], ou rectificateur d'écoulement [132].

est l'un des plus utilisés pour modéliser l'écoulement de solutions diluées ou semi-diluées de polymères [3] : il caractérise le fluide par un seul temps de relaxation λ , une viscosité élongationnelle potentiellement infinie et des contraintes normales N_1 . Cette équation constitutive est dérivée d'un modèle moléculaire dans lequel le polymère est décrit comme une chaîne hookéenne idéale reliant deux billes browniennes [101] (modèle des haltères) : on considère la chaîne infiniment extensible, d'où la viscosité élongationnelle non limitée.

Toutefois, ce modèle présente un certain nombre de limitations [3]. Tout d'abord, il considère un temps de relaxation unique, alors qu'en réalité une solution de polymères présente plutôt un spectre de temps de relaxation. De plus, il prédit une croissance illimitée de la viscosité élongationnelle, alors qu'en réalité cette viscosité sature pour les fortes déformations dans les fluides réels, en raison de l'extensibilité finie des molécules qui les constituent. Enfin, ce modèle ne permet pas de prédire le caractère rhéofluidifiant du fluide. En pratique, selon le fluide qu'on veut modéliser, on peut ajouter des termes à

l'équation constitutive pour rendre compte du caractère rhéofluidifiant et/ou limiter la viscosité élongationnelle ; ceci est particulièrement pertinent lorsque l'on veut étudier des situations où l'élongation est importante.

Par ailleurs, pour rendre compte de l'extensibilité finie des molécules, un autre modèle moléculaire plus réaliste a été développé : le modèle FENE, pour *Finite Extensible Non-Linear Extensibility*. Là encore, la chaîne de polymère est représentée comme une haltère constituée de deux billes browniennes reliées par un ressort, cependant, ici l'extensibilité du ressort est finie. Ce modèle permet également d'obtenir une équation constitutive, en moyennant sur toutes les configurations adoptées par le polymère.

On peut remarquer après avoir décrit ces deux modèles, qu'il existe un lien très étroit entre la description microscopique du polymère, et la loi de comportement qu'on peut en dériver pour le fluide. Nous présentons succinctement dans la suite, quelques éléments pour comprendre l'origine microscopique des non-linéarités décrites jusqu'à présent.

1.2.4 Description microscopique des solutions de polymères

Tout d'abord, il convient de rappeler qu'un polymère est constitué de la répétition d'un même motif, composé d'une ou plusieurs unités de bases, appelées monomères. Par ailleurs, on distingue trois types structuraux différents : les polymères linéaires composés d'une seule chaîne de monomères reliés par des liaisons covalentes, les polymères ramifiés constitués d'une chaîne principale sur laquelle sont greffées des chaînes latérales plus courtes, et les polymères réticulés où les chaînes sont attachées les unes aux autres en formant un réseau tridimensionnel désordonné. On considérera ici des polymères linéaires de très grande masse, en solution aqueuse.

Propriétés statiques en solution

Un polymère est caractérisé par sa chaîne, ainsi que les interactions entre ces chaînes, qui peuvent être très diverses : entropiques, électrostatiques, de type volume exclu, ou de nature topologique. Les monomères sont reliés par des liaisons plus ou moins flexibles. Par conséquent, il existe une distance minimale typique pour une chaîne donnée, au dessus de laquelle deux monomères peuvent prendre des orientations relatives quelconques. En dessous de cette distance, leur position est corrélée : on peut alors représenter la chaîne comme une succession de segments rigides, appelés segments statistiques de Kuhn [135], mis bout à bout (figure 1.18a). La longueur de ces segments est appelée longueur de persistance et peut être considérée comme une longueur minimale de pas d'une marche aléatoire réalisée par le polymère. Cette longueur permet de caractériser la flexibilité de la chaîne.

On peut également décrire la réalisation de cette marche aléatoire par un modèle plus simple appelé chaîne gaussienne, qui représente le polymère comme une chaîne de billes reliées par des ressorts de taille l , ayant des configurations aléatoires (figure 1.18b). Cette vision revient à dire que la chaîne cherche à retrouver un certain diamètre de pelote R_g appelé rayon de giration, car il est le plus probable. Dans un fluide au repos, chaque molécule pouvant explorer les différentes conformations accessibles, l'effet de l'entropie de la chaîne est assimilable à une énergie élastique ramenant le polymère à cet état d'équilibre.

Ainsi la structure de la pelote peut être appréhendée sans tenir compte des détails de la structure chimique de la chaîne, à condition de se placer à l'échelle de la longueur de persistance. La forme de l'objet a alors un caractère statistique reproduit à différentes échelles d'observation, ce qui apporte un caractère d'universalité à son comportement qui justifie l'emploi systématique des lois d'échelles [136, 137].

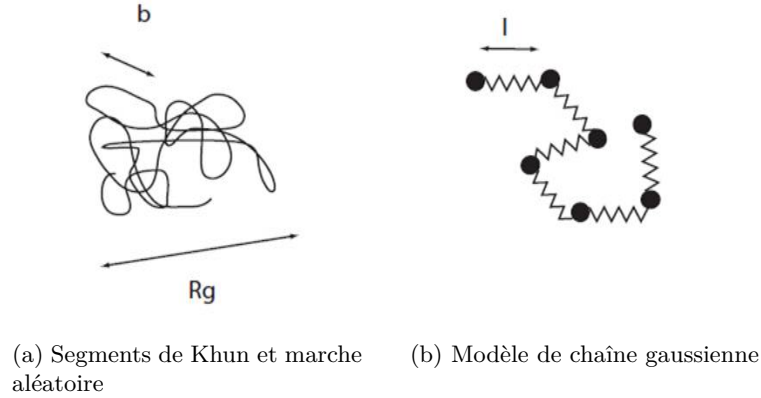


FIGURE 1.18 – Représentations de la chaîne de polymère en solution. (a) Chaîne décrite comme une marche aléatoire, caractérisée par une longueur de persistance b , et un rayon de giration R_g . (b) Modèle de la chaîne gaussienne : généralisation du modèle de Hooke qui représente la chaîne par une série de ressorts de longueur l joignant des billes fictives.

Pour un polymère en solution, on distingue différents régimes en fonction de la concentration du polymère. On parle de régime dilué tant que les pelotes occupent un certain volume sans se toucher. Puis, lorsque la concentration dépasse une concentration critique notée c^* , les pelotes commencent à s'interpénétrer : c'est le régime semi-dilué. Dans ce régime, les chaînes sont enchevêtrées et les fluctuations locales de concentration sont grandes [137]. Si on augmente encore la concentration, au delà d'une concentration critique c^{**} , on passe au régime concentré caractérisé par des fluctuations faibles de concentration. Le régime extrême dans lequel il n'y a plus de solvant est le fondu de polymère.

La transition régime dilué–régime semi-dilué induit des changements de comportements dynamiques importants. En considérant un polymère de masse molaire M et de concentration massique c , le volume accessible pour une pelote vaut M/cN_A (avec N_A la constante d'Avogadro). En supposant qu'à la transition dilué–semi-dilué, ce volume est égal à celui de la pelote, et en reprenant les notations précédentes, on peut estimer la concentration c^* par la relation suivante :

$$c^* \approx \frac{M}{N_A \frac{4}{3} \pi R_g^3} \propto M^{-4/5} \quad (1.36)$$

Par ailleurs, bien que le passage au régime concentré dépende fortement de paramètres liés à la chimie du polymère et du solvant, la plupart des comportements des solutions semi-diluées, concentrées et des fondus sont similaires. Ainsi, en général les modèles dynamiques sont dérivés dans le contexte des solutions concentrées et des fondus, puis extrapolés au régime semi-dilué à l'aide du comportement en loi d'échelle : on fait l'hypothèse que dans ce régime, toute fonction dépend de c/c^* [137].

Propriétés dynamiques des polymères en solution

Un paramètre essentiel qui caractérise le comportement d'une solution de polymères sous écoulement est le temps de relaxation de la chaîne. On va chercher à exprimer ce temps de relaxation en fonction des différents paramètres qui décrivent la chaîne au niveau microscopique.

Dans le régime dilué, la forme d'une chaîne isolée peut être décrite par une pelote statistique comme nous l'avons vu plus haut. Lorsque la chaîne est soumise à un écoulement,

la friction visqueuse exercée par le solvant sur la pelote tend à la déformer et à la dérouler. Afin de conserver sa forme de pelote, la chaîne développe une force élastique d'origine entropique. Le modèle de Zimm [138] permet de décrire l'équilibre mécanique de la chaîne en prenant en compte ces deux contributions ainsi que les interactions de volume exclu et les interactions hydrodynamiques entre les monomères. Le temps de relaxation le plus long est alors donné par la relation suivante :

$$\lambda_{\text{Zimm}} = \frac{\mu_S N^{3/2} b^3}{\sqrt{3\pi} k_{\text{BT}}} \propto \mu R^3 \quad (1.37)$$

où N est le nombre de segments statistiques de Khun de longueur b .

Par ailleurs, en régime dilué, la contribution des pelotes à la viscosité μ_0 aux faibles déformations varie à peu près linéairement avec la masse du polymère [96]. En revanche, lorsqu'on a dépassé c^* , en régime semi-dilué, l'évolution change, si bien que $\mu_0 \propto M^{3,4}$. Ce changement de comportement indique que la relaxation de la contrainte sera de nature très différente à partir du régime semi-dilué. Ceci est particulièrement important pour nous puisque nous utiliserons essentiellement des solutions de polymères dans ce régime.

Lorsque les chaînes sont enchevêtrées, la taille d'une chaîne devient moins importante que la connectivité du réseau : la présence des enchevêtrements va modifier la conformation du polymère car elle écranter les interactions internes à la chaîne. Ainsi, une chaîne donnée est soumise à une multitude de contraintes topologiques liées à la présence des chaînes voisines. On peut décrire cette configuration en supposant que le mouvement de la chaîne est confiné dans un tube de diamètre a [139]. La chaîne peut alors être assimilée à une succession de pelotes de diamètre a , reliées mais décorrélées [136]. Ces sous-pelotes où sont confinées toutes les interactions compliquées de volume exclu sont appelées *blobs* (figure 1.19). Le diamètre a est de l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation ξ qui caractérise la taille des mailles du réseau d'enchevêtrement.

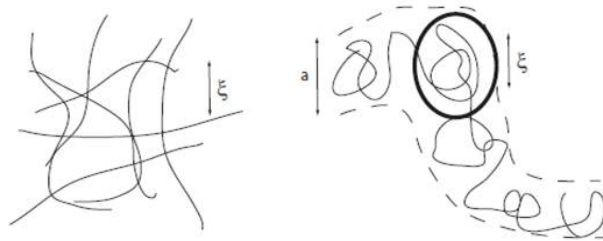


FIGURE 1.19 – Représentation d'une chaîne en régime semi-dilué ou enchevêtré ($c > c^*$). À gauche, les chaînes enchevêtrées forment un réseau ayant une taille de maille caractéristique ξ . À droite, matérialisation de l'environnement topologique vu par une chaîne en présence des chaînes voisines, par un tube de diamètre a qui confine ses mouvements. Les interactions intrachânes sont écranterées sur une échelle supérieure à ξ et on peut décrire la chaîne comme une succession de sous-parties de diamètre ξ appelées *blobs* (cercle noir)

Doi-Edward et De Gennes ont proposé un modèle de reptation dans les fondus expliquant la dépendance de μ_0 avec M [136, 137]. Ce modèle décrit la façon dont la chaîne peut diffuser en milieu concentré et ainsi relaxer une déformation. On considère une chaîne dans un environnement d'autres chaînes ayant subi une déformation globale. La chaîne se retrouve ainsi dans une conformation initiale imposée qu'on peut assimiler au tube présenté précédemment. On considère que les contraintes topologiques en provenance des chaînes voisines sont vues fixes par la chaîne [139]. Ainsi, sous l'effet du mouvement brownien,

cette chaîne va diffuser dans le tube pour explorer de nouvelles conformations jusqu'à sortir du tube : c'est le mouvement de reptation [140]. À ce moment-là, la chaîne a oublié sa conformation initiale, c'est-à-dire qu'elle a relaxé la déformation (figure 1.20). Par conséquent, on peut évaluer le temps de relaxation en estimant le temps que la chaîne met pour sortir du tube, c'est-à-dire un temps de diffusion (equation (1.38)). Le diamètre du tube étant fixé, sa longueur L est proportionnelle au nombre de *blobs* et donc à M . Le frottement visqueux est également proportionnel au nombre de *blobs* et donc à M , ce qui induit un coefficient de diffusion D proportionnel à $1/M$.

$$\lambda_{\text{rep}} \propto \frac{L^2}{D} \propto M \quad (1.38)$$

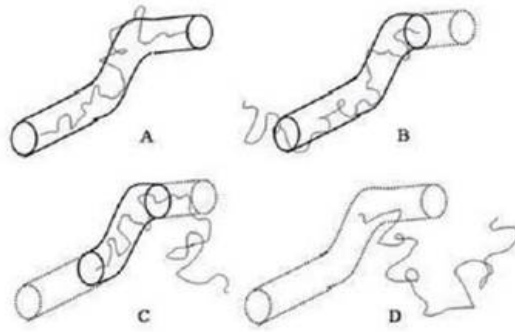


FIGURE 1.20 – Illustration du modèle de reptation introduit par Doi-Ewdard et De Gennes. À partir d'une conformation initiale contrainte (A), la chaîne diffuse par des mouvements de va-et-vient dans son tube, pour retrouver une configuration d'équilibre non contrainte, perdant progressivement la mémoire du tube initial à ses extrémités (B et C). Lorsque la mémoire du tube initial est entièrement perdue (D), la chaîne a complètement relaxé la contrainte.

En étendant ces lois de reptation au régime semi-dilué, par le principe de loi d'échelle [137], on obtient :

$$\lambda_{\text{rep}} \propto M^3 c^{3/2} \quad (1.39)$$

$$\mu_0 \propto M^3 c^{15/4} \quad (1.40)$$

La courbe de viscosité non linéaire $\mu(\dot{\gamma})$ aura donc l'allure d'une courbe rhéofluidifiante : la rhéofluidification intervenant dès que $\dot{\gamma}$ dépasse 1 et que les chaînes n'ont plus le temps de relaxer selon le processus de reptation.

1.2.5 Polymères et récupération améliorée du pétrole

Types de polymères utilisés

Les procédés chimiques de récupération améliorée du pétrole impliquent l'utilisation de trois grands types de fluides complexes : les tensio-actifs, les alcalins et les polymères. Les formulations préparées pour la mise en œuvre de ces procédés peuvent être très diverses et combiner ces trois types de fluides (on parle de formulation ASP, pour *Alkali-Surfactant-Polymer*).

Deux grandes familles de polymères sont couramment employées :

- les polysaccharides, biopolymères naturels comme le xanthane, qui sont plutôt rigides et dont la viscosité est peu sensible à la salinité
- les polyacrylamides, polymères synthétiques hydrosolubles pouvant être linéaires ou réticulés. Leurs chaînes sont plus flexibles, et une fraction des groupements acrylamides peut être hydrolysée en acide carboxylique (on parle alors de HPAM), ce qui confère aux chaînes le caractère de polyélectrolytes, et donc une sensibilité à la salinité de la solution aqueuse où elles sont dispersées

Les polyacrylamides utilisés dans l'industrie pétrolière sont caractérisés par des longues chaînes dont la masse molaire peut atteindre 20 MDa, et un taux d'hydrolyse d'environ 30 %. Les chaînes de HPAM étant flexibles, les solutions possèdent deux propriétés non newtoniennes : rhéofluidification et développement de contraintes normales élastiques. Par ailleurs, ces chaînes de haut poids moléculaire sont sensibles à la dégradation et en raison de leur caractère de polyélectrolyte les propriétés rhéologiques des solutions sont affectées par la salinité.

Principales qualités recherchées

Ces deux polymères sont principalement utilisés pour augmenter la viscosité des solutions d'injection, et réduire ainsi l'écart de mobilité entre la phase injectée et l'huile en place dans le réservoir. Ainsi, l'utilisation de polymères à longues chaînes permet d'obtenir un effet viscosifiant même à faible concentration. Toutefois, ces longues chaînes impliquent que les solutions seront sensibles au cisaillement : des cisaillements élevés induisent la dégradation des chaînes et une diminution de la viscosité des solutions [13].

Les polysaccharides rigides et peu sensibles aux conditions de salinité sont adaptés à des contextes où les taux de cisaillement sont élevés, cependant, ils sont coûteux et sensibles à la biodégradation. Les polyacrylamides permettent d'obtenir des effets de viscosification supérieurs aux solutions de xanthane à même concentration, mais ils seront plus sensibles à la dégradation mécanique [141]. En outre, leurs propriétés élastiques ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement d'effets à l'échelle microscopique.

Par ailleurs, une autre propriété, non élastique, des solutions de polymères pourrait affecter l'efficacité de ces solutions pour mobiliser l'huile résiduelle dans les réservoirs : l'adsorption, c'est-à-dire l'adhérence des chaînes de polymères à la surface de la matrice constituant le milieu poreux. Cette adsorption résulte en une augmentation de la résistance hydrodynamique dans le réservoir, et une diminution de la concentration de la solution d'injection. L'impact de ce phénomène complexe sur les écoulements biphasiques en milieux poreux a été étudié par plusieurs groupes dans l'industrie pétrolière [142, 143, 144]

Ils se sont intéressés notamment à l'influence des interactions électrostatiques [145] et des propriétés de mouillage sur les effets d'adsorptions [89]. Ils ont montré que la présence d'huile résiduelle réduit l'adsorption des polymères dans un réservoir mouillable à l'huile [87], tandis que l'adsorption est favorisée dans un réservoir mouillable à l'eau [88].

1.3 Mouillage et mouillabilité

Les travaux présentés à la section 1.1 montrent que les écoulements dans les milieux poreux dépendent fortement des propriétés de mouillage des parois du système. Contrôler la mouillabilité des systèmes modèles est donc un élément important dans la compréhension des écoulements en milieux poreux.

1.3.1 Énergie de surface et forces capillaires

La capillarité est l'étude des interfaces entre deux liquides non miscibles, ou entre un liquide et l'air. Un liquide est un état condensé : les interactions cohésives attractives entre les molécules assurent l'existence d'une phase dense encore désordonnée. Les molécules situées à la surface d'un liquide ont une énergie plus faible que celles situées au sein du liquide, car elles perdent la moitié des interactions cohésives. Il est donc défavorable pour un liquide de développer des interfaces avec d'autres fluides non miscibles. La tension de surface γ mesure le déficit d'énergie des molécules présentes à la surface du liquide, et permet de caractériser l'énergie de surface entre deux fluides. On parle de tension superficielle pour l'interface entre un liquide et un gaz, et de tension de surface pour l'interface entre deux liquides non miscibles [146].

On peut adopter une approche énergétique pour décrire γ , puisqu'on sait qu'il faut apporter de l'énergie à un liquide pour qu'il forme une interface. Si on déforme le liquide de manière à augmenter sa surface, γ représente l'énergie à fournir au liquide pour augmenter la surface d'une unité d'aire. On exprime alors γ en mJ/m^2 .

On peut également considérer γ comme la force développée par le liquide pour s'opposer à sa déformation : on exprime alors γ en mN/m . On parle ainsi de force capillaire : c'est cette force qui permet aux insectes de marcher sur l'eau, ou encore à une colonne de liquide de monter dans un tube.

1.3.2 Mesure de la tension de surface

Il existe de nombreuses méthodes pour mesurer les tensions de surfaces [147], parmi lesquelles les suivantes sont couramment utilisées :

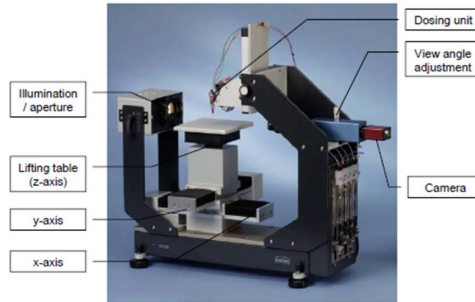
- méthode de Wilhelmy : on plonge une lame dans un bain de liquide et l'on mesure la force capillaire sur cette lame lorsqu'on arrache le liquide
- montée de liquide dans un capillaire fin : la hauteur jusqu'à laquelle monte le liquide est proportionnelle à la tension de surface γ
- méthodes de gouttes : caractérisation de la forme de gouttes dans divers états (goutte posée, pendante, tournante), et ajustement à une forme théorique paramétrée par γ
- ondes capillaires : excitation des ondes capillaires et mesure de la relation fréquence/longueur d'onde par suivi optique de la déformation de la surface (déflexion d'un faisceau laser)

Toutes ces méthodes exigent des précautions, car les surfaces des liquides se contaminent facilement : il en résulte une diminution de l'énergie de surface, et donc une sous-estimation de $\gamma_{\text{mesurée}}$.

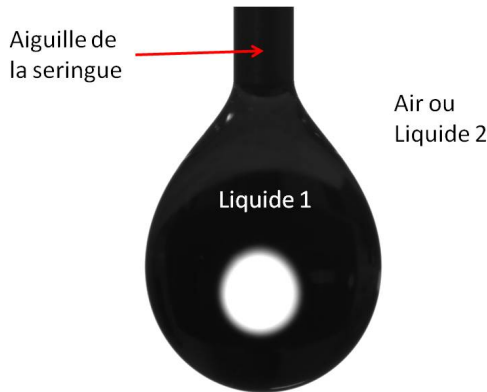
Méthode de la goutte pendante

Nous détaillons ici la méthode de mesure de tension de surface par goutte pendante, que nous avons utilisée pour déterminer celles des fluides utilisés au cours de la thèse. Les mesures sont réalisées au moyen d'un tensiomètre, appareil présenté sur la figure 1.21a,

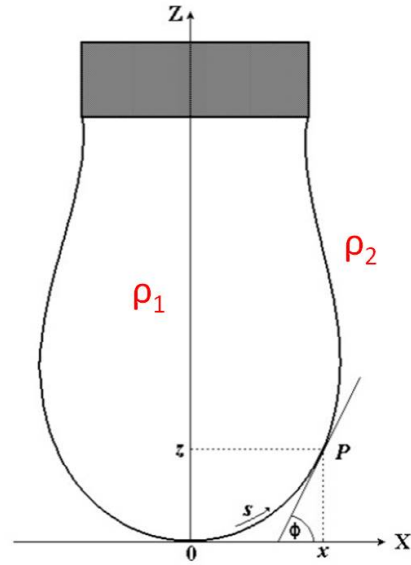
qui comprend une source de lumière, une caméra, une platine que l'on peut déplacer dans les 3 directions de l'espace, et une unité de dosage sur laquelle on place une seringue. La seringue contient le liquide dont on veut mesurer la tension superficielle. Le principe de la mesure est de laisser pendre une goutte à l'extrémité de l'aiguille de la seringue comme indiqué sur la figure 1.21b. La forme de la goutte résulte d'une compétition entre la tension de surface qui tend à la rendre sphérique et la gravité qui tend à l'écartier de la forme sphérique. On règle le volume de la goutte afin que celle-ci reste attachée à la seringue et soit, en même temps, déformée.



(a) Photo du dispositif de mesure : tensiomètre



(b) Image d'une goutte pendante d'eau dans l'air



(c) Profil de la goutte et mesure de γ

FIGURE 1.21 – Mesure de tension superficielle et tension de surface par la méthode de la goutte pendante. (a) Schéma du tensiomètre : dispositif comportant une source de lumière, une caméra, une platine ainsi qu'une unité de dosage avec une seringue pour produire les gouttes pendantes du liquide à analyser. (b) Image d'une goutte pendante d'eau dans l'air, attachée à l'aiguille de la seringue, utilisée pour la mesure de la tension superficielle. (c) Principe de la mesure mis en oeuvre avec le tensiomètre [148]. En connaissant les densités des deux fluides on peut calculer la tension de surface après extraction de la forme du profil de la goutte. L'équation du profil dans le plan (x,z) peut être déterminée de façon analytique : en comparant le profil mesuré à une famille de profils théoriques, on peut déterminer γ .

Les mesures sont effectuées sur une goutte en équilibre hydromécanique. Ainsi, en tous points de l'interface, l'équilibre des pressions comprend un terme de Laplace et un terme hydrostatique. En considérant la situation décrite sur la figure 1.21c, en tous points P de coordonnées (x, z) de l'interface, on peut écrire :

$$\Delta P_0 - \Delta P_P = (\rho_1 - \rho_2)zg \quad (1.41)$$

où ρ_1 et ρ_2 sont les densités des fluides interne et externe, g l'accélération de la pesanteur, ΔP_0 et ΔP_P les sauts de pression de Laplace entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte, respectivement en 0 et en P, dont les expressions sont données par les équations (1.42) et (1.43).

$$\Delta P_0 = \gamma(C_{0,1} + C_{0,2}) \quad (1.42)$$

$$\Delta P_P = \gamma(C_{P,1} + C_{P,2}) \quad (1.43)$$

Les termes $C_{0,1}$ et $C_{0,2}$ sont les courbures principales de l'interface en 0, et ils sont égaux en raison de la symétrie de la goutte : on écrira donc $C_{0,1} = C_{0,2} = C_0$. Les termes $C_{P,1}$ et $C_{P,2}$ sont les courbures principales de l'interface en P : on les détermine en reprenant les notations de la figure 1.21c, à partir des équations (1.44) et (1.45).

$$C_{P,1} = \frac{d\phi}{ds} = \left(\frac{d^2z}{dx^2} \right) \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{-3/2} \quad (1.44)$$

$$C_{P,2} = \frac{\sin \phi}{x} = \left(\frac{dz}{dx} \right) \frac{1}{x} \left(1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (1.45)$$

En combinant les équations (1.41) à (1.45), on obtient l'équation (1.46) qui décrit le profil d'une goutte pendante en équilibre hydromécanique [148].

$$\frac{d\phi}{ds} = 2C_0 - \frac{(\rho_1 - \rho_2)zg}{\gamma} - \frac{\sin \phi}{x} \quad (1.46)$$

On adimensionnalise cette équation par les paramètres a et B définis par les relations suivantes :

$$B = \frac{1}{aC_0} \quad \text{avec} \quad a = \sqrt{\frac{\gamma}{(\rho_1 - \rho_2)g}} \quad (1.47)$$

Le paramètre B, appelé facteur de forme, est le seul paramètre qui décrit la forme du profil de la goutte. En connaissant les densités de chacun des fluides, on peut calculer γ si le paramètre a pour une goutte mesurée peut être déterminé pour le profil théorique correspondant. En comparant le profil de la goutte à une famille de courbes théoriques, on peut alors déterminer γ .

1.3.3 Mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide déposé sur un substrat solide. Cet étalement résulte de la compétition entre l'interaction adhésive du liquide avec la surface, et les interactions cohésives entre les molécules du liquide [146]. Ainsi, une goutte d'eau déposée sur une surface de verre propre s'étalera complètement, tandis que la même eau déposée sur du plastique restera rassemblée en goutte.

Types de mouillage

Ce comportement est décrit par une grandeur appelée paramètre d'étalement S (1.48), qui mesure la différence entre l'énergie du substrat mouillé et l'énergie du substrat sec.

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.48)$$

où γ_{SG} , γ_{SL} et γ sont respectivement la tension de surface solide/air, solide/liquide, et liquide/air.

Le système liquide/substrat adopte la configuration qui permet de minimiser l'énergie. On distingue ainsi deux types de mouillage en fonction du signe du paramètre d'étalement S :

- $S > 0$ la configuration substrat mouillé est la plus favorable : le liquide s'étale complètement pour minimiser l'énergie de surface. On parle de mouillage total (figure 1.22a).
- $S < 0$ la configuration substrat sec est la plus favorable : le liquide adopte la forme d'une goutte avec un angle θ_E fini afin de minimiser l'énergie de surface. On parle de mouillage partiel. Lorsque $\theta_E < 90^\circ$ on dit que le liquide est mouillant (figure 1.22b) : si ce liquide est de l'eau, on dit aussi que la surface est hydrophile ; lorsque $\theta_E > 90^\circ$ on dit que le liquide est non mouillant (figure 1.22c) : si de plus ce liquide est de l'eau, on dit que la surface est hydrophobe.

Dans certains cas, lorsque les forces à longues portées jouent un rôle important, bien que S soit positif, le liquide présente à la fois un film de mouillage et un angle de contact fini : on parle de mouillage pseudo-partiel.

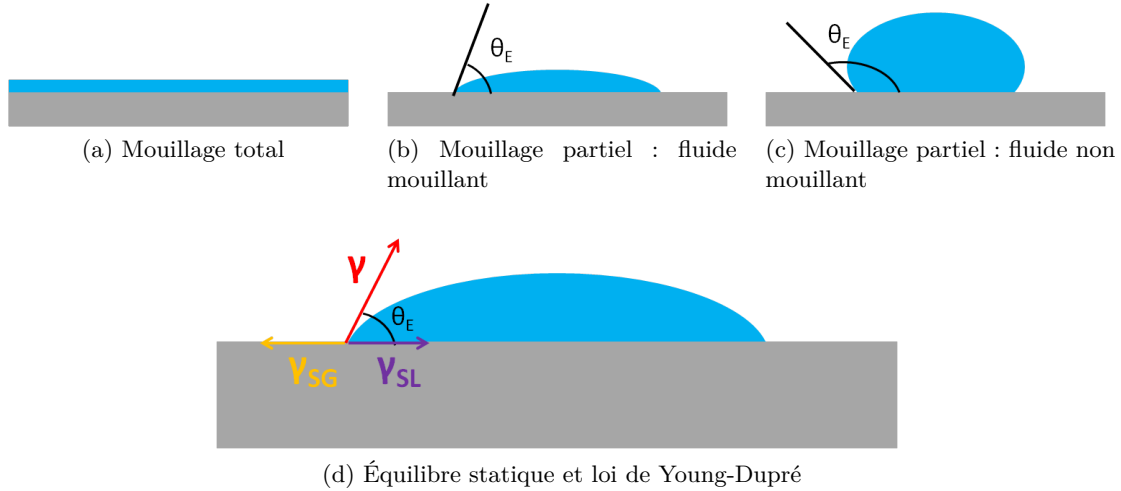


FIGURE 1.22 – Présentation des différentes configurations d'étalement d'un liquide (en bleu) sur un substrat (en gris). (a) Mouillage total : le liquide forme un film qui s'étale complètement sur le substrat, l'angle de contact $\theta_E = 0$. (b) et (c) Mouillage partiel : le liquide forme une goutte sur le substrat, caractérisé par un angle de contact θ_E fini. On parle de liquide mouillant quand $\theta_E < 90^\circ$ (b) et de liquide non mouillant quand $\theta_E > 90^\circ$ (c). (d) L'angle de contact θ_E est obtenu en équilibrant les forces capillaires agissant sur la ligne triple : c'est la loi de Young-Dupré [149].

En équilibrant les forces capillaires qui agissent sur la ligne de contact liquide/solide/gaz, également appelée ligne triple, on peut déterminer l'angle d'équilibre θ_E (figure 1.22d). La projection de ces forces sur le plan solide permet d'obtenir la relation d'Young-Dupré [149] :

$$\gamma \cos \theta_E = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1.49)$$

On a présenté ici une situation liquide/solide/gaz, mais cette formule reste valable si on remplace le gaz par un deuxième liquide non miscible avec le premier formant la goutte : il suffit de remplacer la tension γ_{SG} par la tension de surface du solide avec ce deuxième liquide.

Mesure de l'angle de contact

On distingue à partir de l'angle de contact, deux types de propriétés de mouillage pour une surface : hydrophile et hydrophobe. Ainsi, pour caractériser les propriétés de mouillage d'un matériau, on mesure l'angle de contact d'une goutte d'eau dans l'air sur une surface plane de ce matériau. On utilise le tensiomètre présenté dans le paragraphe précédent pour déposer une goutte d'eau de volume connu sur la surface du matériau. À partir de l'image de la goutte posée, on peut calculer l'angle θ par différentes méthodes (figure 1.23a). Par exemple, après extraction puis régression polynomiale sur le profil localement au point triple eau/air/solide, on peut calculer les tangentes aux points triples des deux côtés de la goutte (figure 1.23b). On obtient ainsi un angle moyen en tenant compte des valeurs mesurées à droite et à gauche pour θ [148]. Cette mesure est appelée mesure statique sur goutte posée (*sessile drop*).

La formule d'Young-Dupré suppose que la surface est idéale c'est-à-dire sans défaut, plane et parfaitement propre. Ainsi, l'angle statique θ , mesuré par la méthode de la goutte posée, n'est pas unique sur une surface non idéale. En effet, la valeur mesurée dépend de plusieurs paramètres, notamment la façon dont on dépose la goutte sur le substrat, la taille de la goutte et la façon dont on prépare le matériau [146]. Lorsqu'on gonfle la goutte, l'angle de contact mesuré peut dépasser θ_E sans mouvement de la ligne de contact. Puis, si l'on continue d'augmenter le volume de la goutte, on atteint un angle seuil θ_A , pour lequel la ligne de contact se déplace en conservant cet angle constant (figure 1.23c). Un phénomène similaire se produit si l'on diminue le volume de la goutte en aspirant le liquide : l'angle de contact diminue sans déplacement de la ligne triple, jusqu'à un angle seuil θ_R , pour lequel la ligne de contact se déplace en conservant cet angle (figure 1.23d). On parle d'angle d'avancée et d'angle de reculée. On appelle *hysteresis* de l'angle la différence entre θ_A et θ_R . L'angle statique θ mesuré sera donc compris entre θ_A et θ_R .

En pratique, on dépose une goutte d'eau (volume V_0) sur la surface du matériau à caractériser, en laissant l'aiguille de la seringue dans la goutte. Puis, on fait osciller le volume de la goutte autour de V_0 , en gonflant et dégonflant successivement la goutte. On mesure au cours de cette oscillation le diamètre de base D de la goutte et l'angle de contact moyen eau/solide/air θ (par la méthode de la tangente par exemple), puis on trace θ en fonction de D . On obtient une courbe typique présentée sur la figure 1.23e qui permet de déterminer θ_A et θ_R . Ces deux angles permettent de caractériser les propriétés de mouillage du matériau.

Il est important de noter que de l'eau et de l'huile peuvent mouiller un matériau de façon équivalente dans l'air, en fonction de l'énergie de surface du matériau. Toutefois, le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau pourra être évalué en mesurant l'angle de contact eau/huile/matériau.

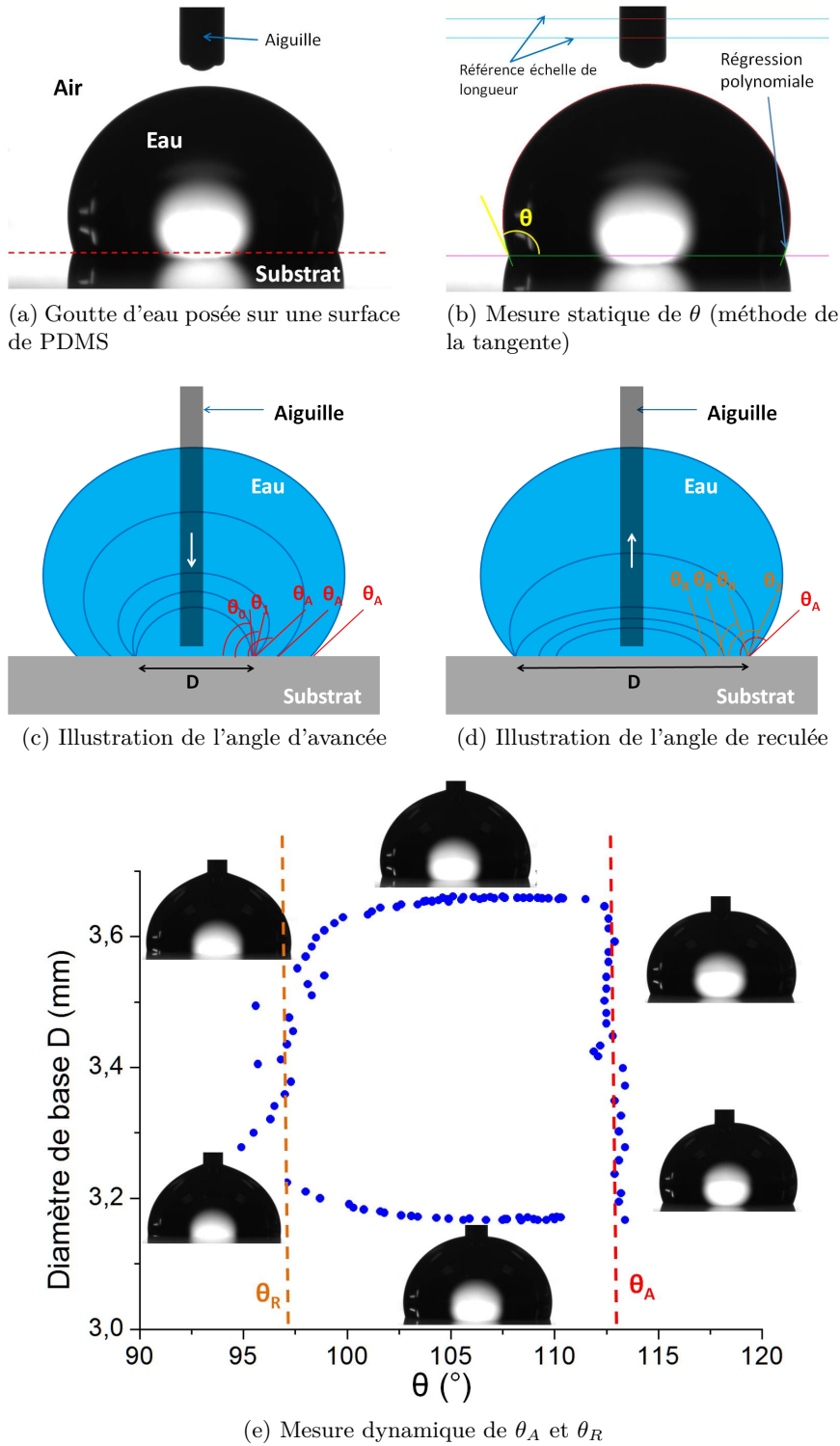


FIGURE 1.23 – Méthodes de mesure d'angle de contact pour une goutte posée. (a)-(b) Mesure statique de l'angle de contact par la méthode de la tangente, d'une goutte d'eau posée sur une surface de PDMS. On extrait le profil de l'interface eau/air et on calcule la tangente au profil au niveau des lignes triples : l'angle mesuré est la moyenne des angles à droite et à gauche de la goutte [148]. (c)-(e) Mesure dynamique d'angle de contact pour une goutte d'eau posée sur une surface de PDMS. On pose une goutte, puis on laisse l'aiguille de la seringue dans la goutte, on la gonfle (c) puis on la dégonfle (d) (écoulement dans le sens de la flèche blanche). (e) À partir de la courbe $\theta = f(D)$ on détermine les angles d'avancée θ_A et de reculée θ_R : la différence entre ces angles, appelée *hysteresis*, caractérise les propriétés de mouillage de la surface.

Conclusions et objectifs de la thèse

Les écoulements en milieux poreux peuvent être décrits de manière globale à partir des grandeurs moyennes macroscopiques qui les caractérisent, le modèle le plus simple étant le modèle linéaire de la loi de Darcy. On peut étudier ces écoulements dans une géométrie simple, la cellule de Hele-Shaw, dans laquelle l'équation décrivant l'écoulement est analogue à une équation de Darcy. Cette géométrie a permis de mettre en œuvre des écoulements biphasiques, avec deux phases newtoniennes ou une phase newtonienne et une phase non newtonienne. On peut également étudier les écoulements en milieux poreux dans des géométries qui s'approchent plus de la réalité, c'est-à-dire dans des réseaux de canaux bi ou tridimensionnels. Dans ce cas, la description des écoulements mono et biphasiques est plus complexe : elle repose sur une loi de Darcy combinée à des mesures de gradients de pression et de perméabilités relatives, ou bien sur des approches numériques. Enfin, un dernier outil a été développé afin de pouvoir observer le comportement du ou des fluides injectés dans le réseau, à l'échelle du pore : les micromodèles. Ces micromodèles ont été largement utilisés depuis les années 1980 pour mettre en œuvre des écoulements multiphasiques de fluides newtoniens en milieu poreux et ont donné lieu à l'établissement de diagrammes de phase pour différentes conditions de mouillage.

À ce jour, quelques travaux ont permis d'étudier l'effet de l'injection de solutions de polymères dans des milieux poreux (carottes ou micromodèles) initialement remplis d'huile. Ils ont mis en évidence une amélioration du taux de récupération par rapport à l'injection d'une solution aqueuse et suggèrent que les propriétés viscoélastiques du polymère contribuent à la mise en mouvement de l'huile à l'échelle du pore et sont à l'origine de cette amélioration. Cependant, ces études n'établissent pas de distinction claire entre les effets visqueux et élastiques qui peuvent affecter le déplacement de l'huile. C'est pourquoi, nous souhaitons étudier de façon systématique, dans des micromodèles, des écoulements biphasiques mettant en jeu des solutions aqueuses semi-diluées de polymères modélisant les solutions d'injection utilisées dans l'industrie pétrolière et des huiles modélisant le pétrole, afin de discriminer les effets visqueux et élastiques des polymères. À cette fin, il conviendra de comparer les résultats obtenus avec les solutions de polymères à ceux obtenus avec des solutions aqueuses de glycérol de même viscosité mais dépourvues de propriétés élastiques.

Nous nous placerons d'abord dans une géométrie simple (*flow focusing*) pour laquelle les régimes d'écoulement pour des fluides newtoniens sont connus, dans le but d'étudier l'impact de l'utilisation d'une solution de polymères en phase externe sur ces régimes d'écoulement. Puis, par analogie avec la phénoménologie décrite en micromodèles pour des fluides newtoniens, nous étudierons, dans des réseaux initialement remplis d'huile et présentant différentes conditions de mouillage (drainage, imprégnation), les effets de l'injection de solutions de polymères à l'échelle macroscopique, d'une part sur les formes de front observées et d'autre part sur le taux de récupération d'huile. Enfin, nous nous intéresserons à l'effet des polymères à l'échelle du pore, à travers des essais de dépiégeage de gouttes d'huiles coincées dans des pores sans issue.

Résumé

☞ Écoulements en milieux poreux

- Un milieu poreux est caractérisé par des paramètres macroscopiques inhérents à sa géométrie : la porosité ϕ et la perméabilité absolue K .
- L'équation de Darcy est le modèle le plus simple pour rendre compte de l'écoulement monophasique d'un fluide newtonien en milieu poreux.
- Pour décrire un écoulement biphasique, on utilise l'équation de Darcy dans chacune des phases, et on introduit des perméabilités relatives indiquant que l'écoulement d'une des phases dépend de la configuration de l'autre phase dans le milieu poreux.
- Des études en micromodèles pour le cas biphasique newtonien ont permis d'identifier les modes de déplacement de l'interface à l'échelle du pore et les formes de front à l'échelle du réseau, conduisant à l'élaboration de diagrammes de phase propres à chaque situation de mouillage (drainage, imprégnation).
- Les écoulements de fluides complexes en milieu poreux présentent une augmentation du gradient de pression macroscopique. On introduit le concept de viscosité apparente qui intègre l'ensemble des contraintes de cisaillement et d'élongation rencontrées par le polymère au cours de la traversée des pores.

☞ Fluides newtoniens et fluides complexes au comportement non newtonien

- Connaître sa viscosité et sa densité suffit pour décrire l'écoulement d'un fluide newtonien (eau par exemple). Il répond linéairement à une déformation par une contrainte, suivant la loi de Newton : $\sigma = \mu \dot{\gamma}$.
- Un fluide non newtonien est un fluide dont la réponse à une déformation s'écarte de la loi de Newton (solution de polymères par exemple). Le comportement non newtonien provient des interactions de la microstructure du fluide avec les déformations engendrées par l'écoulement. On caractérise ce fluide par la relation entre la contrainte qu'il développe et la déformation appliquée (équation constitutive).
- Un fluide viscoélastique est un fluide qui répond à une déformation comme un solide élastique à temps court et un liquide visqueux à temps long. Il est caractérisé par un temps de relaxation, qui correspond au temps pendant lequel il garde mémoire de sa déformation.
- Tant que la déformation des éléments du fluide est proportionnelle au taux de cisaillement appliqué, on parle de viscoélasticité linéaire. Dans le cas contraire, on parle de viscoélasticité non linéaire. Elle se manifeste sous différentes formes : variations non linéaires de la viscosité avec le taux de cisaillement, développement de contraintes normales, viscosité élongationnelle pouvant être très supérieure à la viscosité au repos.

☞ Les solutions de polymères exemples de fluides viscoélastiques.

- Un polymère est une chaîne issue de l'assemblage d'un motif élémentaire (monomère), pouvant être décrite comme une pelote statistique caractérisée par un rayon de giration R_g . La réponse élastique des pelotes à une déformation (retour à la configuration d'équilibre, pelote de rayon R_g) est à l'origine des propriétés viscoélastiques des solutions de polymères.
- Les propriétés élastiques de ces solutions (temps de relaxation) dépendent de leur concentration c et de la longueur des chaînes. On parle de régimes dilué,

semi-dilué ou enchevêtré, concentré et fondu. Le comportement des solutions est similaire pour tous ces régimes excepté le régime dilué.

- On caractérise le comportement d'une solution de polymères par la relation non linéaire qui existe entre viscosité et taux de cisaillement (courbe d'écoulement). Pour rendre compte des effets non linéaires associés aux écoulements de ces solutions, des modèles ont été développés intégrant des dérivées temporelles convectées, comme le modèle d'oldroyd B, qui permet de décrire les écoulements de solutions semi-diluées.

☞ Polymère et récupération améliorée du pétrole

- Les solutions de polymères sont utilisées dans les procédés de récupération améliorée du pétrole afin d'augmenter la viscosité de la solution injectée, ce qui réduit l'écart de mobilité entre phase injectée et phase en place dans le réservoir.
- Il est communément admis que l'injection de polymères augmente la zone balayée dans le réservoir (efficacité macroscopique), sans modifier la saturation résiduelle en huile.
- Des expériences en plein champ et en laboratoire ont mis en évidence une diminution de la saturation résiduelle en huile lors d'injections tertiaires de polymères et suggèrent que cette efficacité microscopique est liée aux propriétés élastiques des polymères.
- Les propriétés d'adsorption des polymères pourraient également être impliquées dans cette efficacité macro ou microscopique.

☞ Mouillage et mouillabilité

- On caractérise l'interface entre deux fluides non miscibles par un paramètre γ appelé tension de surface, qui rend compte du coût énergétique de la création d'interface.
- Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide sur un substrat solide : il implique un contact entre trois phases, et donc deux types d'interface (fluide/solide et fluide/fluide).
- Si le fluide s'étale entièrement sur la surface solide, on parle de mouillage total. Dans le cas contraire, le fluide adopte la forme d'une goutte posée sur la surface, et on parle de mouillage partiel. On définit un angle de contact θ au point triple, caractéristique du mouillage (le mouillage total correspond à $\theta = 0$). Enfin, il est possible qu'un film de mouillage co-existe avec une goutte ayant un angle de contact fini : on parle de mouillage pseudo-partiel.
- L'angle de contact résulte de l'équilibre statique entre les forces d'interactions entre la surface et le fluide, et les forces cohésives au sein du fluide. On peut relier cet angle aux trois tensions interfaciales impliquées, par l'équation de Young-Dupré : $\gamma \cos \theta_E = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$
- Lorsque le fluide qu'on considère est de l'eau, on dit que la surface est hydrophile si $\theta < 90^\circ$, hydrophobe si $\theta > 90^\circ$.
- Pour caractériser l'hydrophilie d'une surface, on mesure de façon dynamique l'angle de contact d'une goutte d'eau posée sur cette surface, par exemple en faisant varier le volume de la goutte. Cette mesure dynamique est caractérisée par un angle d'avancée et un angle de reculée, qui rendent compte du fait que lorsque le fluide se déplace sur la surface, l'angle de contact au point triple varie selon que la surface a déjà été en contact ou non avec ce fluide.

Chapitre 2

Pointes et jets dans une géométrie de *flow focusing* : effets des polymères sur la dynamique d'interface

La présence de polymères dans des phénomènes interfaciaux peut engendrer des comportements originaux dont l'analyse est complexe. Avant d'étudier les phénomènes mis en jeu lorsqu'une solution de polymères pousse un front d'huile dans un milieu poreux, nous allons nous intéresser à un phénomène se produisant dans une géométrie plus simple (géométrie en croix), mettant en présence deux fluides non miscibles : l'émulsification. Nous souhaitons étudier le ou les effets de l'ajout de polymères dans la phase externe (ou continue), afin de comprendre par quels mécanismes physiques ce polymère modifie la dynamique d'interface.

2.1 Écoulement de fluides immiscibles et microfluidique

2.1.1 Fluides immiscibles et instabilité de Rayleigh-Plateau

Lorsqu'une colonne cylindrique de liquide s'écoule dans un autre fluide non miscible, ce cylindre peut se déstabiliser et générer des gouttes. Ce comportement a été observé par Savart en 1883 [150]. C'est typiquement ce qui se passe pour un jet d'eau sortant d'un robinet. En fonction du débit d'eau et du diamètre du cylindre, ce jet de liquide peut présenter des oscillations, puis se déstabiliser en gouttes (voir figure 2.1a). Jacques Plateau a montré que l'origine de cette destabilisation est énergétique et due à la tension de surface [151]. Le système tendant à réduire son énergie interfaciale à volume constant, la configuration la plus favorable est celle qui minimise le rapport surface sur volume. Pour des fluides immiscibles, une configuration sphérique est plus favorable qu'une configuration cylindrique. Lord Rayleigh a conduit une analyse dynamique de la déstabilisation sur un cylindre de rayon R au repos, et montré que les longueurs d'onde vérifiant $\lambda > 2\pi R$ sont instables [152, 153]. La longueur d'onde qui croît le plus vite est la plus petite vérifiant cette relation, ce qui fixe une limite inférieure pour la taille des gouttes générées. On parle d'instabilité capillaire, ou instabilité de Rayleigh-Plateau, en référence aux travaux pionniers de Plateau et Lord Rayleigh. On peut voir un autre exemple de la manifestation de cette instabilité en observant une toile d'araignée, qui vient de subir la rosée du matin : la toile comporte une multitude de gouttelettes d'eau sur son réseau (figure 2.1b), qui

résultent de la déstabilisation capillaire d'un film d'eau déposée par condensation sur les fils de la toile.



(a) Cylindre d'eau en sortie de robinet

(b) Rosée sur une toile d'araignée

FIGURE 2.1 – Exemples de manifestations de l'instabilité de Rayleigh-Plateau dans la vie courante. (a) Instabilité de Rayleigh-Plateau observée à la sortie d'un robinet : la section du jet d'eau sortant du robinet peut osciller, puis donner naissance à des gouttes d'eau [154]. (b) Ce réseau de perles enfilées sur une toile d'araignée est remarquable : les gouttes sont de même taille et régulièrement espacées, ce qui indique qu'elles résultent de la déstabilisation capillaire d'un film liquide, mouillant initialement la toile [155].

Ce phénomène a été beaucoup étudié depuis ces travaux, de façons théorique et expérimentale, en raison des répercussions qu'il peut avoir pour de nombreuses applications : impression jet d'encre, atomisation de jet, procédés d'émulsification ou encore extrusion de polymères. De nombreux travaux ont notamment mis en évidence les interactions complexes existant entre contraintes interfaciales, tension de surface et forces inertielles, qui régissent la dynamique de brisure de jet. On peut trouver une compilation de ces effets chez Lin [156] et Eggers [157].

2.1.2 Formation de gouttes en microfluidique

Cet instabilité de jet est également observée en microfluidique et la formation de gouttes [158, 159, 160, 161], ou de bulles [162, 163, 164], a été largement étudiée dans différentes géométries : réseaux de microcanaux [165, 166, 167], jonction en T [168, 169, 170, 171, 172, 173], *hydrodynamic focusing* [174], *flow focusing* [175, 176, 177, 178], émulsification membranaire [179], injection concentrique [180, 181, 182, 183]. Aujourd'hui, la génération de gouttes est un domaine très important de la microfluidique, qui trouve de nombreuses applications en chimie, en biologie, ou en science des matériaux. D'une part, les gouttes constituent de véritables réacteurs individuels, dans lesquels il est possible de mélanger efficacement [184, 185, 186], faire du criblage à haut débit [187, 188], suivre et contrôler divers processus chimiques [189, 190, 191, 192] ou biologiques [193, 194, 195, 196], ou encore encapsuler des entités biologiques [197, 198, 199]. D'autre part, l'uniformité des gouttes générées, a permis de synthétiser des objets de tailles et de formes contrôlées, plus ou moins complexes [200] : particules homogènes sphériques [201, 202, 203] ou non [204, 205], particules Janus [206, 207], capsules [208, 209] et entités colloïdales [210, 211], émulsions [212, 213] et poly-émulsion [214, 215].

Géométries et paramètres usuels

Le procédé le plus commun pour former des gouttes, est d'injecter un liquide (phase interne ou dispersée), dans un autre liquide non miscible (phase externe ou continue), afin de produire des gouttes de la phase dispersée dans la phase continue. Deux géométries présentées en figure 2.2 sont particulièrement utilisées pour générer des gouttes :

- la jonction en T : les deux fluides sont acheminés par deux canaux perpendiculaires. À la jonction, les contraintes de cisaillement exercées par la phase continue sur la phase dispersée dépassent la contrainte capillaire à l'interface entre les deux fluides : la phase interne est entraînée sous forme de gouttes dans la phase continue, en aval de la jonction.
- la jonction en croix ou *flow focusing* : la phase dispersée est injectée par le canal central, tandis que la phase continue est injectée par les canaux latéraux. Il en résulte un écoulement dominé par l'élongation, dans la phase continue, au niveau de la zone de constriction [160] : la pression et les contraintes visqueuses développées exercées par la phase continue sur la phase dispersée entraînent alors la phase dispersée dans le canal de sortie, sous la forme d'un jet qui se brise en gouttes [175].

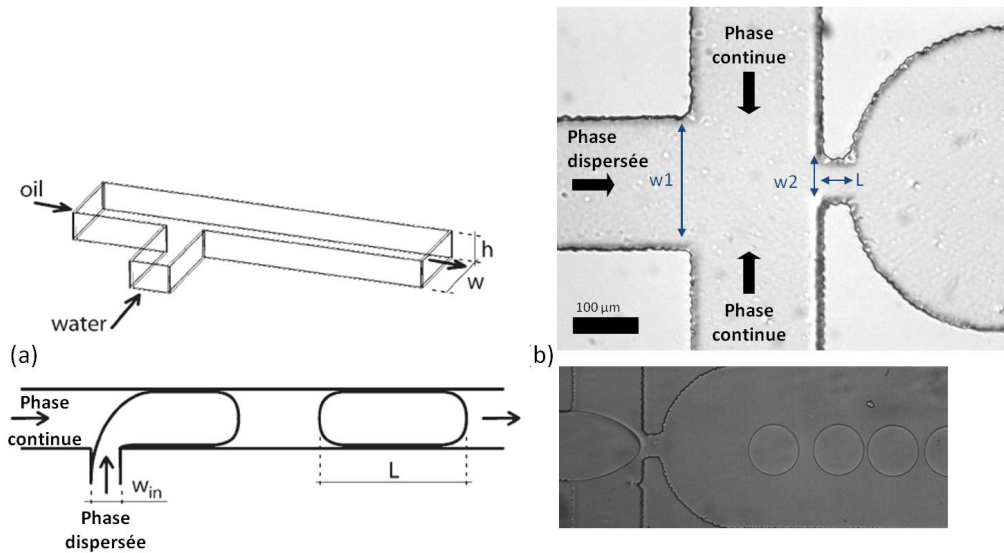


FIGURE 2.2 – Géométries usuelles pour la génération de gouttes en microfluidique : (a) Jonction en T permettant dans l'expérience de [170], de disperser une phase aqueuse dans une phase huile. (b) *flow focusing* permettant, ici, l'obtention de gouttes d'huile dans une solution aqueuse de glycérol.

Il est ainsi possible d'obtenir des gouttes monodisperses, dont la taille et la fréquence d'émission sont contrôlées par le ratio des débits des fluides injectés, ainsi que par la géométrie des canaux [177, 216, 217].

Régimes de formation de gouttes

Les observations expérimentales ont mis en évidence deux grands régimes de formation de gouttes [182, 216, 218, 219], en fonction des paramètres d'écoulement des deux fluides. Ces deux régimes, observés dans la plupart des géométries utilisées, sont explicitement présentés sur la figure 2.3 dans une jonction en T [220] et une géométrie de *flow focusing* [175].

À faible débit externe, et pour un ratio de débits faible, le fluide interne produit, directement à la sortie de l'orifice, des gouttes monodisperses, dont la taille est voisine de la taille de l'orifice (voir figure 2.3(a) et (c)). Ce régime appelé *dripping*, est associé à une instabilité capillaire absolue [217, 220, 221, 222, 223], correspondant à la croissance d'une perturbation qui se propage en amont et en aval de son point d'origine. Ainsi, un jet ne peut jamais exister et des gouttes sont produites à la jonction ou à la constriction.

À débit externe plus élevé, et pour un ratio de débits faible, le fluide interne forme un jet qui se destabilise en gouttes, loin de la jonction ou de la constriction (voir figure 2.3(b) et (d)). Les gouttes produites dans ce régime sont polydisperses, mais leur taille peut être inférieure à la largeur de la constriction. Ce régime, appelé *jetting*, est associé à une instabilité capillaire convective [156, 157] : l'inertie du fluide interne devient ici prépondérante devant la tension de surface entre les deux fluides, et la perturbation se propage (elle est convectée, d'où la dénomination), en même temps qu'elle croît, en aval de son point d'origine.

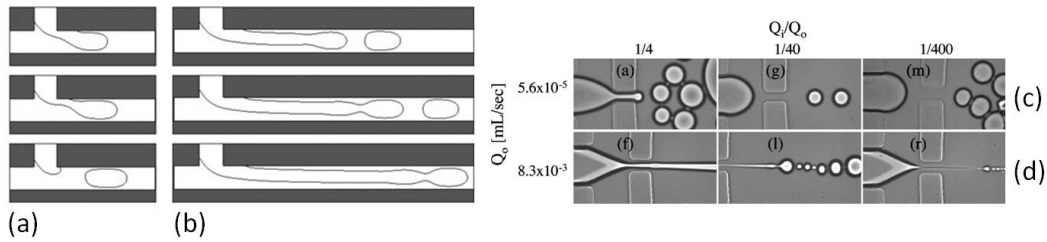


FIGURE 2.3 – Deux grands régimes de formation de gouttes, observés dans une jonction en T [220] et dans une géométrie de *flow focusing* [175]. (a) et (c) : *dripping*, caractérisé par la formation de gouttes directement au point de rencontre entre les fluides. (b) et (d) : *jetting*, caractérisé par le développement d'un jet qui émet des gouttes loin du point de rencontre entre les fluides.

Si le ratio des débits entre phase interne et phase externe est trop élevé ou trop faible, aucune goutte ne peut être produite : l'un des deux fluides envahira le système et remontera dans le ou les canaux d'acheminement de l'autre fluide. Pour un ratio de débits fixé, la transition entre *dripping* et *jetting* a lieu lorsque la vitesse du fluide dans la phase continue dépasse une valeur critique. Cette vitesse critique est d'autant plus faible que le débit de la phase dispersée est élevé, que la viscosité de la phase dispersée est élevée, et que la tension de surface entre les deux fluides est faible [216].

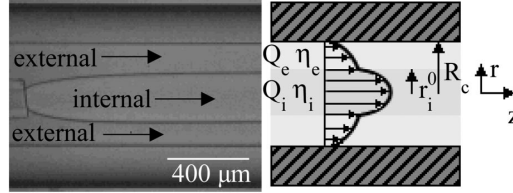
Les termes employés ici, proviennent de la théorie d'instabilités absolue et convective, développée notamment par [224, 225, 226]. Cette théorie confère un cadre très propice pour l'étude de la brisure de jet en gouttes dans des systèmes fluidiques. Plusieurs expériences confirment le lien que l'on peut établir entre la transition instabilité absolue-instabilité convective, et la transition *dripping-jetting* observée dans les écoulements biphasiques [162, 182, 227, 228, 229, 230, 231, 232].

La figure 2.4 présente ce parallèle que l'on peut faire pour décrire cette transition *dripping-jetting*, dans le cas d'un co-écoulement à géométrie cylindrique, en milieu confiné (figure 2.4a). Les diagrammes de phase sont représentés dans un plan (x, Ka) , avec x le degré de confinement et Ka le nombre capillaire pour le co-écoulement définis par :

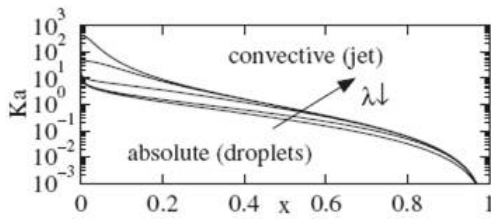
$$x = \frac{r_i^0}{R_c} \quad \text{et} \quad Ka = \frac{-\partial_z P^0 R_c^2}{\Gamma} \quad (2.1)$$

avec $\partial_z P^0$ le gradient de pression dans la direction de l'écoulement, et Γ la tension de surface entre les deux fluides.

On compare le diagramme, issu de l'analyse théorique, indiquant la transition entre instabilité asbolue et instabilité convective (figure 2.4b), à celui présentant la transition entre les deux régimes de formation de gouttes, observés expérimentalement (figure 2.4c). Ainsi, les points situés sous la courbe pleine correspondent au régime de *dripping*, associé à l'instabilité absolue, tandis que les points situés au dessus de cette courbe forment le régime de *jetting*, associé à l'instabilité convective.



(a) Géométrie du co-écoulement



(b) Résultats analytiques : Transition instabilité absolue-instabilité convective

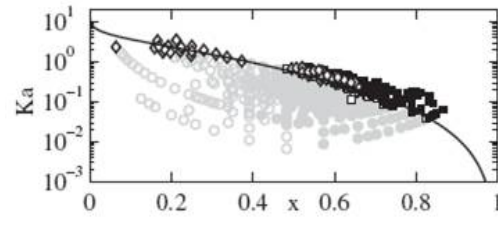
(c) Résultats expérimentaux : Transition *dripping-jetting*

FIGURE 2.4 – Analyse de stabilité de jet pour un co-écoulement à géométrie cylindrique en milieu confiné [182]. (a) Schéma décrivant la géométrie et les paramètres du co-écoulement. (b) Résultat de l'analyse de stabilité linéaire en approximation ondes longues : les lignes représentent la prédiction de la position de la transition instabilité absolue-instabilité convective, pour différents ratios de viscosités λ ($\lambda = \frac{\mu_{\text{dispersée}}}{\mu_{\text{continue}}}$). Elles séparent une zone où le jet est absolument instable, d'une zone où le jet est convectivement instable. (c) Résultats expérimentaux obtenus par Guillot *et al.* [182] : les symboles gris correspondent à l'observation de la formation de gouttes (*dripping*), tandis que les symboles noirs correspondent à la formation de jets (*jetting*). La ligne continue est la prédiction théorique issue de l'analyse de stabilité linéaire pour la transition gouttes-jets.

Cependant, le co-écoulement de deux fluides immiscibles ne se limite pas à ces deux régimes. Les conditions d'écoulement et les propriétés des fluides, notamment tension de surface et viscosités, permettent d'obtenir différents motifs d'écoulement. Ces différents motifs sont rassemblés sur un diagramme de phase dans le plan des paramètres de contrôle expérimentaux (en général débit ou nombre capillaire dans chacune des deux phases). La figure 2.5 présente un exemple de diagramme de phase obtenu dans une étude expérimentale effectuée dans une géométrie d'*hydrodynamic focusing*, avec un fluide interne plus visqueux [178]. Les canaux sont à section carrée, et les régimes observés sont cartographiés dans le plan des nombres capillaires respectivement de la phase dispersée Ca_1 , et de la phase continue Ca_2 . Les nombres capillaires sont calculés dans chacune des phases i par la formule suivante (2.2) :

$$Ca_i = \frac{\mu_i Q_i}{\gamma_{12} h^2} \quad (2.2)$$

avec μ_i et Q_i la viscosité et le débit volumique de la phase i , γ_{12} la tension de surface entre les deux phases et h^2 la section des canaux.

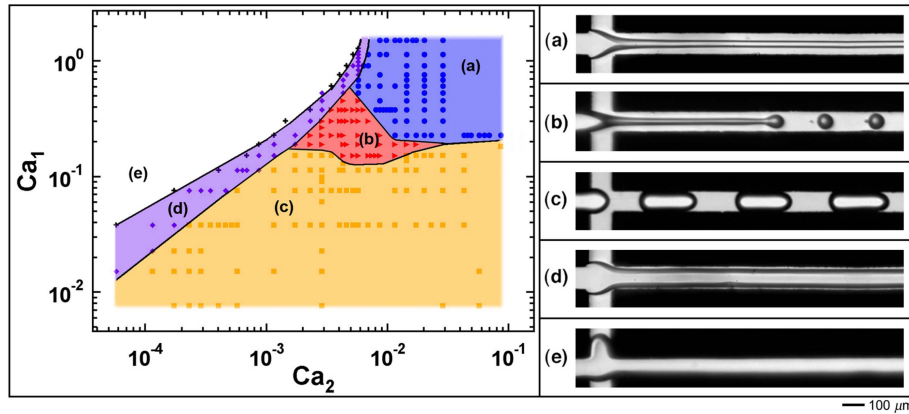


FIGURE 2.5 – Diagramme de phase obtenu par Cubaud et Mason [178] dans une géométrie d'*hydrodynamic focusing* à section carrée : situation immiscible newtonienne, avec une phase dispersée plus visqueuse que la phase continue. Dans un plan (Nombre capillaire de la phase continue, Nombre capillaire de la phase dispersée) 5 régimes sont identifiés, et illustrés sur la série d'images : (a) *threading*, (b) *jetting*, (c) *dripping*, (d) *tubing*, (e) *displacement*.

Il est intéressant de noter que de nouveaux motifs peuvent apparaître dans les systèmes microfluidiques en raison du confinement : dans une jonction en T, dont les canaux ont une section carrée, à très faible nombre capillaire, la phase dispersée, émergeant à la jonction dans la phase continue sous la forme d'une protrusion, obstrue entièrement le canal. La phase continue ne peut alors s'écouler que par un film le long de la paroi. Il en résulte une forte augmentation de pression dans la phase continue, en amont de la protrusion de la phase dispersée. Ceci entraîne un amincissement de l'interface entre les deux fluides, et induit le détachement d'une goutte de phase dispersée, par un mécanisme de *squeezing* [220].

Stabilité de jets fins

Nous avons vu précédemment, que pour un co-écoulement entre deux fluides immiscibles, la formation d'un jet est une situation absolument ou convectivement instable : le fluide interne finit donc toujours par générer des gouttes. Par ailleurs, plus le diamètre du jet est faible, moins il est stable. Or, pour certaines applications comme la fabrication de fibres, la capacité à stabiliser un jet sur de longues distances est crucial.

Tailles accessibles

Nous avons vu précédemment, que dans le régime de *jetting* présenté par [175], le jet obtenu est beaucoup plus fin que la largeur de l'orifice. Malgré la faible stabilité d'un tel jet, cela indique qu'il est possible de produire des jets fins dans des géométries de *flow focusing*. De plus, dans certaines conditions, grâce à des forces hydrodynamiques [233] ou électrohydrodynamiques [234], ou encore en présence de tensio-actifs [235], l'interface fluide-fluide adopte une forme particulière appelée *tip-streaming*. L'interface développe une forme conique caractéristique, observée pour la première fois par Taylor [236], puis la phase dispersée émet un jet fin à partir de la pointe du cône, qui peut dégénérer en très petites gouttelettes. Les jets ainsi produits ont des diamètres qui sont jusqu'à 2 ordres de grandeur plus petits que la dimension caractéristique du système (largeur des

canaux) [175]. L'utilisation d'un double système de *flow focusing*, mettant en jeu deux phases liquides immiscibles et une phase intermédiaire gazeuse, a permis de produire, expérimentalement, des jets submicrométriques, proches de la limite du continuum [233] ; ceci est en accord avec les simulations de [237]. Cependant, ces jets se déstabilisent toujours en gouttes. On peut donc produire des jets très fins avec des fluides immiscibles, mais l'instabilité de Rayleigh-Plateau est une sérieuse limitation quant à leur utilisation pour synthétiser des fibres.

Effet d'un polymère en phase interne

Les résultats présentés précédemment concernaient des écoulements de fluides immiscibles newtoniens. Plusieurs groupes ont étudié des cas de co-écoulement entre un fluide non newtonien, et un fluide immiscible newtonien. Ils ont montré que les propriétés viscoélastiques de la phase dispersée, modifient la dynamique de brisure de jet et de formation des gouttes, par rapport au cas purement newtonien [238, 239, 240].

Une étude analytique a montré que lorsqu'un jet cylindrique de fluide viscoélastique est soumis à un amincissement capillaire, on observe un régime intermédiaire pendant lequel l'état du jet résulte de l'équilibre entre forces élastiques et forces capillaires : la pression capillaire tend à amincir le jet, tandis que les forces élastiques induites par l'étirement du fluide résistent à cette amincissement. Le taux d'élongation est alors localement constant dans le fluide, et le rayon du jet décroît exponentiellement avec le temps [241]. Cette équilibre élasto-capillaire a également été observé expérimentalement [117, 242, 243]. C'est typiquement ce que l'on observe si l'on place une goutte de salive entre le pouce et l'index, et que l'on écarte les doigts : le pont liquide qui en résulte ne se brise pas tout de suite, et un filament très fin persiste pendant quelques secondes. Si l'on observe attentivement le jet viscoélastique au cours de son amincissement, on remarque qu'il adopte une structure particulière : un chapelet de gouttes sphériques reliées par des ponts cylindriques de fluide, appelé collier de perles ou *beads-on-a-string* (voir figure 2.6a). Cette forme a été décrite analytiquement [244] : à temps très court devant le temps caractéristique du polymère, le rayon du jet décroît rapidement et le système adopte la structure en collier de perles ; lorsque la contrainte élastique générée dans le fluide par les ponts liquides qui se déforment devient prépondérante, un équilibre élasto-capillaire s'établit, et le rayon du jet décroît de façon exponentielle.

On observe, également, une structure en collier de perles lorsque l'on utilise un fluide viscoélastique, en phase dispersée, dans une jonction en T. Dans le régime de *dripping*, le mécanisme de brisure de goutte est différent du cas newtonien. La croissance d'une goutte de polyoxyéthylène dans une jonction en T est similaire à celle observée pour un fluide newtonien. Toutefois, la phase dispersée se comporte comme un jet soumis à un amincissement capillaire, lorsque le pincement de l'interface entre phases continue et dispersée se produit : l'équilibre élasto-capillaire décrit précédemment retarde significativement la formation de la goutte [245, 246]. On peut observer sur la figure 2.6b la structure en collier de perles qui se développe entre les gouttes en formation.

Dans une géométrie de *flow focusing*, la dynamique d'amincissement d'un jet viscoélastique étiré par une phase continue immiscible newtonienne, est également affectée par rapport au cas purement newtonien. La mesure du diamètre du jet de fluide élastique au cours du temps montre, en effet, des comportements différents [118].

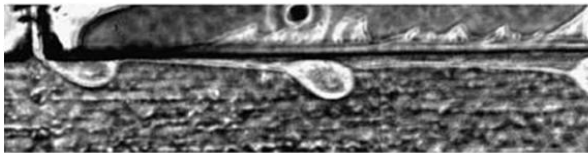
- Dans le cas newtonien, le diamètre du jet diminue de façon exponentielle à temps court (régime dominé par l'inertie de la phase continue), puis de façon algébrique à temps long, lorsque la dynamique d'amincissement est dominée par la capillarité.

- Dans le cas non newtonien, le diamètre du jet diminue également de façon exponentielle à temps court, puis une deuxième décroissance exponentielle est observée lorsque les contraintes viscoélastiques, induites par l'étirement du fluide, deviennent importantes. Une troisième phase d'amincissement algébrique se produit à temps long.

Le poids moléculaire du polymère influe sur ce processus d'amincissement : dans le cas de solutions diluées de polyacrylamide, seules celles dont le poids moléculaire est supérieur à 1 MDa présentent ces deux régimes d'amincissement exponentiel ; les solutions de faible poids moléculaire, présentent un régime d'amincissement similaire au cas newtonien, mais avec un taux de décroissance plus faible [247].



(a) Structure en collier de perles ou *beads-on-a-string* adoptée par un jet d'une solution aqueuse diluée de polyacrylamide



(b) Formation de gouttes dans une jonction en T : la phase dispersée est une solution diluée de POE (fluide viscoélastique), et la phase continue est une huile silicone (fluide newtonien)

FIGURE 2.6 – Effet de la viscoélasticité de la phase dispersée sur la dynamique de formation de goutte. (a) Un jet viscoélastique adopte une structure particulière : des gouttes reliées par des ponts liquides. Les ponts liquides tendent à s'amincir exponentiellement, tandis que les gouttes se remplissent et deviennent sphériques. (b) La dynamique de dispersion de gouttes viscoélastiques dans une phase newtonienne est modifiée par rapport au cas purement newtonien : la rupture est retardée, et une structure en collier de perles se développe entre la goutte et la jonction, ce qui peut engendrer la formation de gouttes satellites en amont de la goutte émise.

2.2 Effet d'un polymère en phase externe

Un des enjeux de cette thèse étant de comprendre comment les polymères peuvent améliorer le transport de phases organiques, il est naturel de s'intéresser à une situation immiscible où l'interface sera entraînée par un fluide complexe. C'est pourquoi, à l'inverse de la plupart des études qui se sont intéressées aux écoulements immiscibles mixtes newtonien/non newtonien, nous avons choisi de placer le fluide non newtonien dans la phase continue. Nous nous intéresserons donc à la dynamique d'interface entre un fluide newtonien, et une solution aqueuse semi-diluée de polymères, dans une géométrie de *flow focusing*. Nous verrons qu'un nouveau régime d'écoulement lié à la nature complexe de la phase continue, permet de synthétiser des microfibres. Ces travaux ont donné lieu à

une publication insérée à la fin de ce chapitre [248] : aussi, nous nous contenterons ici de commenter certains points de cet article, qui nous semblent particulièrement importants.

2.2.1 Dispositif expérimental

Le système microfluidique, utilisé ici, est un système de *flow focusing* dont les canaux sont à section rectangulaire. Ce système en PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) est élaboré selon un protocole commun de fabrication [249] : le PDMS est coulé sur un moule élaboré par des techniques de lithographie douce, thermo-réticulé, puis démoulé, percé, et traité au plasma à oxygène, avant fermeture par une lamelle de verre. Le système est alors connecté via des tubes en plastique à une source de pression, ou un pousse seringue, qui permettent de contrôler l'écoulement des fluides injectés. L'observation des écoulements est assurée à l'aide d'un microscope inversé, éclairé en lumière blanche. Les fluides que nous avons utilisés sont les suivants :

- Phase dispersée : huile minérale (MO), huile fluorée (FC), NOA 89 (colle photoréticulable Norland Optical Adhesive)
- Phase continue : solution semi-diluée de polyoxyéthylène (POE) de masse molaire $M_w = 5$ MDa, en concentration massique C_m variant de 2 g/L à 8 g/L

Le tableau ci-dessous présente les viscosités à cisaillement nul μ de ces fluides, mesurées à l'aide d'un rhéomètre rotatif de Couette. Les tensions de surface POE/huile ont été mesurées par la méthode de la goutte pendante à 25 °C.

Fluides	μ (mPa s)	$\gamma_{\text{POE/huile}}$ (mN/m)
POE ($C_m = 4$ g/L)	24	
MO	20-30	30
FC	24	40
NOA 89	15-20	20

2.2.2 Des formes d'interface singulières

Diagramme de phase

Dans la suite de l'étude, nous travaillons en fixant la pression de la phase externe polymérique P_E et en augmentant la pression de la phase interne P_I . Ainsi, en parcourant un plan (P_I, P_E) suivant des lignes horizontales, nous avons observé les différentes formes adoptées par l'interface. Nous avons donc pu construire un diagramme de phase qui présente 5 régimes différents (figure 2.7) :

- (A) pointe : interface stable pouvant adopter une forme pointue
- (B) *dripping* : production de gouttes de la phase interne dans la phase dispersée, à la constriction, par un mécanisme similaire au cas newtonien
- (C) *jetting* : production d'un jet large (environ 4/5 de la largeur du canal), qui génère des gouttes en aval de la constriction, par un mécanisme similaire au cas newtonien
- (D) jet oscillant : jet fin (environ 20 μm de diamètre), dont la taille oscille au cours du temps
- (E) jet fin stable : jet fin (1 à 14 μm de diamètre), stable sur toute la longueur du canal de sortie, soit plusieurs centimètres

Deux régimes nouveaux, ont été mis en évidence : jet fin micrométrique et jet oscillant. On n'observe pas ces régimes si l'on remplace la solution de POE par une solution aqueuse de glycérol de même viscosité. Ces deux régimes sont donc liés à la nature non newtonienne du polymère, et en particulier à ses propriétés élastiques. L'écoulement élongationnel induit par la géométrie, développe des contraintes élongationnelles dans le fluide externe : le

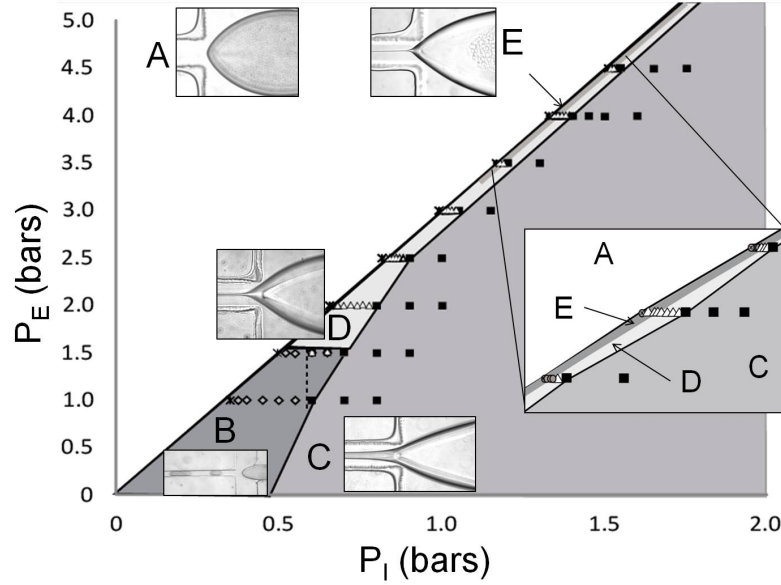


FIGURE 2.7 – Diagramme de phase obtenu avec une phase interne de NOA89 et une phase externe de POE à 4 g/l. On distingue cinq régimes différents : pointe ou *cusp* (A), *dripping* (B), *jetting* (C), jet oscillant (D), jet fin stable ou *spout* (E). L’encart montre un zoom sur la région du jet fin stable.

polymère sera donc plus ou moins étiré, en fonction des paramètres d’écoulement des deux phases. L’importance des propriétés élastiques peut être estimée par le nombre de Weissenberg (equation (2.3)), qui compare le temps caractéristique du polymère (t_{relax}), au temps caractéristique de l’élongation :

$$Wi = t_{\text{relax}} \dot{\epsilon} \quad (2.3)$$

où $\dot{\epsilon}$ est le taux d’élongation induit par l’écoulement, qui peut être estimé par (2.4)

$$\dot{\epsilon} = \frac{U}{\ell} \quad (2.4)$$

U étant la vitesse moyenne dans la phase continue et ℓ étant la longueur caractéristique qui gouverne l’élongation, soit ici la largeur du canal au niveau de la constriction. Quand $Wi > 1$, les effets élastiques deviennent importants.

Propriétés élongationnelles du polymère et pointe

À faible P_E , lorsque l’on augmente P_I , le système subit une transition *dripping-jetting*, similaire à celle décrite précédemment pour le cas purement newtonien : en effet, le polymère est faiblement étiré, et se comporte donc comme un fluide newtonien. Lorsque l’on augmente P_E , le niveau d’étirement du polymère augmente, et son élasticité doit donc être prise en compte pour comprendre les formes d’interfaces observées. À faible P_I , l’interface huile/polymère adopte à la jonction la forme d’une pointe. En considérant que les contraintes normales développées le long de l’interface dans la solution de polymères, équilibrent le saut de pression capillaire à l’interface entre les deux fluides immiscibles, on peut suggérer que, localement à la pointe, la contrainte élongationnelle est comparable à la pression capillaire, selon l’équation (2.5) :

$$\mu \dot{\epsilon} = \frac{\gamma}{r_c} \quad (2.5)$$

où r_c est le rayon de courbure local à la pointe et μ la viscosité à cisaillement nul du polymère (phase continue)

On peut ainsi obtenir une estimation du rayon de courbure à la pointe (2.6) :

$$r_c = \frac{\gamma}{\mu U} \ell \quad \text{soit,} \quad r_c = \frac{\ell}{Ca} \quad (2.6)$$

Le nombre capillaire Ca est défini pour la phase continue par la relation suivante :

$$Ca = \frac{\mu}{\gamma} U \quad \text{avec} \quad U = \frac{Q}{Wh} \quad (2.7)$$

où Q est le débit de la phase externe, et W et h respectivement la largeur et la hauteur des canaux du système.

En considérant une longueur $\ell = 50 \mu\text{m}$ et un nombre capillaire $Ca = 0.05$, le rayon de courbure serait de 1 mm. Or le rayon de courbure mesuré expérimentalement est plutôt de quelques micromètres. On observe ainsi une séparation d'échelle entre la dimension caractéristique du système (largeur des canaux ici, soit $200 \mu\text{m}$) et le rayon de courbure de l'interface : c'est l'effet de pointe. Jeong et Muffat ont montré que lorsqu'un fluide visqueux est mis en mouvement par deux cylindres contrarotatifs situés sous sa surface libre, au dessus d'une vitesse angulaire critique de rotation des cylindres, la surface libre forme une pointe dans la limite des nombres capillaires infinis. Pour des nombres capillaires finis suffisamment élevés (proches de 1), la surface présente un point de stagnation : le rayon de courbure R de l'interface fluide/air en ce point est d'autant plus petit devant la dimension caractéristique du système, que le nombre capillaire est élevé [250] (2.8) :

$$\frac{R}{d} \sim \frac{256}{3} \exp(-32\pi Ca) \quad (2.8)$$

où d est la distance entre la surface libre et le centre des cylindres contrarotatifs (figure 2.8).

L'origine physique de la diminution exponentielle du rayon de courbure avec le nombre capillaire, se trouve dans les interactions entre l'écoulement dans la phase externe et la tension de surface entre les deux phases [251]. Dans la région de la pointe, le fluide externe s'écoule le long de l'interface à la vitesse moyenne $U = \frac{\mu}{\gamma} Ca$ entraînant l'interface dans la direction de l'écoulement. Le rayon de courbure très faible à la pointe implique une force, induisant un écoulement dans la phase interne dans la direction opposée à celle du fluide externe (vitesse U_{int}), qui résiste à cet entraînement et permet à la pointe d'être un point de stagnation (voir figure 2.8b). Le champ de vitesse généré par cette source ponctuelle dans la phase interne est de forme logarithmique : $U_{\text{int}} = \frac{2\gamma}{\mu} \ln r_c$. La condition de stationnarité implique que, localement, à la pointe :

$$U = U_{\text{int}} \quad \text{soit} \quad r_c = c_1 \exp(c_2 Ca) \quad (2.9)$$

où c_1 et c_2 sont des constantes qui dépendent des conditions d'écoulement.

De plus, l'écoulement élongationnel induit un fort rhéopaisissement de la solution de polymère (viscosité élongationnelle) : en remplaçant la viscosité à cisaillement nul par la viscosité élongationnelle, μ_{ext} , il est possible d'obtenir, localement à la jonction, des nombres capillaires proches de 1. La présence du polymère, en augmentant les contraintes

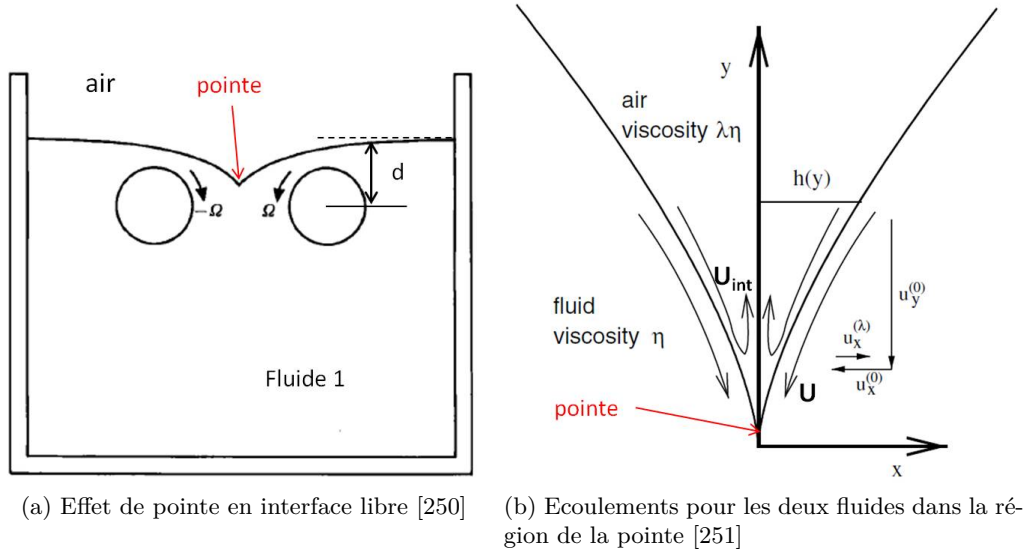


FIGURE 2.8 – Effet pointe. (a) Effet pointe en interface libre air/fluide newtonien [250]. (b) Origine de la diminution exponentielle pour le rayon de courbure à la pointe [251].

élongationnelles à l'interface, favorise la formation de pointes. À partir du rayon de courbure mesuré expérimentalement, on peut donner un ordre de grandeur de la viscosité élongationnelle du polymère, en modifiant l'équation (2.5) pour obtenir l'équation (2.10) :

$$\mu_{\text{ext}} = \frac{\gamma}{r_{\text{cmesuré}}} \frac{\ell}{U} \quad (2.10)$$

En considérant un rayon de courbure $r_{\text{cmesuré}} = 2 \mu\text{m}$ et une vitesse moyenne $U = 30 \text{ mm/s}$, on obtient une viscosité élongationnelle $\mu_{\text{ext}} = 25 \text{ Pa s}$ soit environ 1 000 fois plus grande que la viscosité à cisaillement nul.

Stabilité du jet

Une fois un état de pointe stable atteint, une augmentation faible de P_I , à P_E constante, induit une transition (discontinue du premier ordre) et l'émission depuis la pointe, d'un jet très fin de la phase dispersée dans la phase continue polymérique. Ce jet micrométrique, est stable sur de très longues distances : la stabilité est observée sur l'intégralité du canal de sortie du système, soit plusieurs centimètres.

Si les deux fluides étaient newtoniens, étant données les valeurs du nombre capillaire et du rapport entre le diamètre du jet et la hauteur du système, ce jet devrait se déstabiliser en gouttes, par un mécanisme d'instabilité de Rayleigh-Plateau [232]. Le taux de croissance d'une perturbation de l'interface du jet associé à cette instabilité, est défini, si l'on néglige la viscosité, par l'équation (2.11) :

$$\tau = \left(\frac{\rho h_0^3}{\gamma} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

où h_0 est le rayon initial du jet. Ainsi, plus le jet est petit, plus l'instabilité se développe rapidement, et moins ce jet est stable [252].

Pour tenir compte de l'effet d'un fluide externe, et de la viscosité sur la croissance linéaire de la perturbation, on introduit le nombre de Ohnesorge, qui mesure l'importance de la viscosité, défini par l'équation (2.12) :

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho h_0 \gamma}} \quad (2.12)$$

Le taux de croissance devient alors [252] :

$$\tau_A = 6Oh\tau = \frac{6\mu h_0}{\gamma} \quad (2.13)$$

On peut calculer une longueur de développement de l'instabilité, en divisant la vitesse moyenne de l'écoulement, par le taux de croissance de l'instabilité (2.14). Cette longueur correspond à la distance sur laquelle le jet sera intact ou stable.

$$L = \frac{6h_0\mu U}{\gamma} = 6h_0Ca \quad (2.14)$$

Pour un jet micrométrique formé dans les conditions d'écoulement décrites dans l'article ($U = 0.1$ m/s, $\mu = 24$ mPa s), la longueur de développement de l'instabilité capillaire calculée serait de 0.5 μ m. En considérant que l'écoulement élongationnel induit un fort rhéopaisissement de la solution de polymère, il convient de remplacer la viscosité à cisaillement nul par la viscosité élongationnelle (voir sous-partie précédente et équation (2.9)) $\mu_{\text{ext}} \sim 1\,000$ μ : la longueur de développement est donc plutôt de 0.5 mm. Cette valeur reste encore inférieure à la distance de stabilité observée expérimentalement. Ceci suggère un effet stabilisant du polymère qui ne se réduit pas au développement dans le polymère d'une viscosité élongationnelle très élevée.

En raison de la différence de nature entre les deux fluides, il existe une différence d'élasticité entre les deux phases. Le déséquilibre de contraintes normales de part et d'autre de l'interface qui en résulte peut induire une instabilité élastique [3, 253, 254], qui peut s'ajouter ou entrer en compétition avec l'instabilité capillaire. Nos observations expérimentales sont en accord avec les calculs analytiques de Chen [253] (pour plus de détails, voir aussi [255]). Lorsque la phase externe est la plus élastique, l'analyse de stabilité linéaire du mode variqueux en approximation ondes longues, indique que les forces normales stabilisent le co-écoulement, avec un taux de croissance d'autant plus élevé que le rapport entre le diamètre du jet et la hauteur du canal est faible.

On peut trouver une interprétation qualitative de ce mécanisme chez Hinch [256] dans le cas du co-écoulement cylindrique de deux fluides d'élasticités différentes. Lorsque l'interface entre ces deux fluides est courbée (par exemple à la suite d'une perturbation), un déséquilibre de contraintes normales de part et d'autre de l'interface engendre une force, qui entraîne un écoulement des fluides dans la direction de cette force. La figure 2.9a illustre le cas où le fluide interne est le plus élastique, et où l'interface est convexe. Par conservation de la masse, cet écoulement induit un contre-écoulement de Poiseuille dans les deux phases. L'écoulement net dans chacune des phases va dépendre du rapport des diamètres des deux phases concentriques. Les figures 2.9b et 2.9c montrent que le contre-écoulement a lieu majoritairement dans la phase la plus large : l'écoulement net est donc dans la direction de la force dans la phase la moins large, et dans la direction opposée à celle de la force dans la phase la plus large.

On considère maintenant une perturbation, sinusoïdale et de faible amplitude, de l'interface entre les deux fluides, et on s'intéresse aux mouvements des fluides au niveau d'une crête. La figure 2.10 illustre l'évolution de la perturbation dans le cas où la phase interne

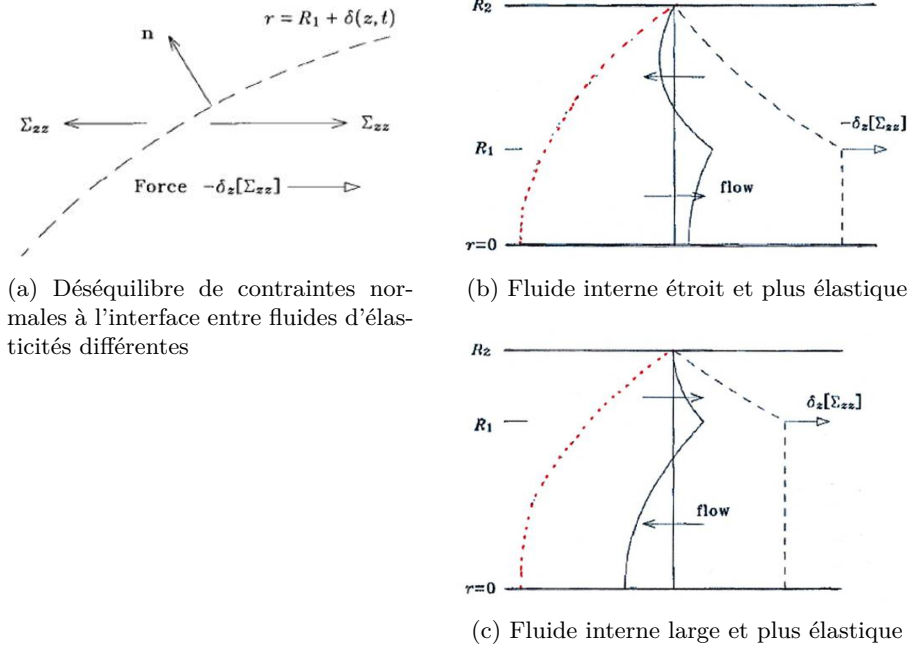


FIGURE 2.9 – Mécanisme d’instabilité à l’interface entre deux fluides d’élasticités différentes [256] : cas d’un fluide interne plus élastique que le fluide externe. (a) La différence d’élasticité entre les deux fluides induit un déséquilibre de contraintes normales, qui exerce une force sur l’interface lorsque celle-ci est soumise à une perturbation. (b)–(c) Écoulements engendrés par le déséquilibre des contraintes normales à l’interface entre les fluides. La courbe en tirets représente l’écoulement généré par le saut de contraintes normales à l’interface, tandis que la courbe en pointillés rouges représente le contre-écoulement de Poiseuille; la courbe pleine représente l’écoulement net. Dans la phase interne il dépend du diamètre de cette phase par rapport à la taille du canal : dans le sens de la force si la phase interne est petite (b), dans le sens contraire si elle est large (c).

est la plus élastique et la moins large. Au niveau de la crête, on retrouve la situation décrite par la figure (b) : le fluide le plus élastique étant situé à l’intérieur, et vu la courbure de l’interface, la force résultante est orientée vers le centre de la crête. Le contre-écoulement se produit dans le fluide externe, phase la plus large; tandis que le fluide interne s’écoule dans la direction de la force. Ainsi, les écoulements indiqués par les flèches sur la figure 2.10 montrent que le fluide interne tend à faire grossir les crêtes, et donc à amplifier la perturbation. L’écoulement sera donc instable si le fluide interne est le plus élastique et le moins large. Un raisonnement analogue permet d’établir que si le fluide externe est le plus élastique et le plus large, le fluide interne tend à vider les crêtes et donc à atténuer la perturbation : l’écoulement est alors stable. Dans la configuration expérimentale présentée ici, le diamètre du jet est très petit devant la hauteur du système : la phase externe étant la plus élastique et également la plus large, la situation est stable.

L’effet de l’élasticité est donc ici opposé à celui de la tension de surface, qui induit dans le cas d’une déstabilisation capillaire, une augmentation de pression au niveau des crêtes, ce qui amplifie la perturbation.

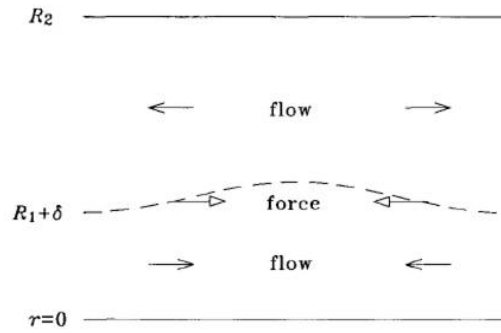


FIGURE 2.10 – Évolution de l'interface pour un co-écoulement cylindrique de deux fluides élastiques, suite à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude [256]. La phase interne est la plus élastique et la moins large. Les flèches indiquent les écoulements nets dans les deux phases sous une crête : la phase interne tend à remplir les crêtes, ce qui amplifie la perturbation.

2.2.3 Application à la synthèse de microfibres en NOA

Puisque le jet formé est micrométrique et stable sur de longues distances, il est naturel d'envisager d'utiliser ce régime d'écoulement pour synthétiser des fibres solides. En remplaçant le fluide interne par un fluide photopolymérisable newtonien, il devient possible de solidifier, *in situ* et en continu, la phase interne par exposition aux UV. La plupart des méthodes mises en œuvre en microfluidique pour produire des fibres, utilisent des co-écoulements de fluides miscibles. Il est ainsi possible de synthétiser des fibres jusqu'à $7 \mu\text{m}$ de diamètre [257], au moyen de différents procédés, chimique [258] ou optique [259, 260], de solidification.

Cependant, lorsque l'on travaille dans des canaux à section rectangulaire ou carrée, bien qu'il soit possible de réaliser des co-écoulements présentant une phase interne de très petite largeur [261], il est difficile de focaliser des formes cylindriques, si les fluides sont miscibles [262]. Ainsi, la mise en œuvre d'un co-écoulement de fluides immiscibles semble plus adaptée pour la synthèse de fibres, dans la géométrie présentée ici, puisque la capillarité garantit que le jet formé est cylindrique.

Techniques de réticulation

Le fluide utilisé en phase interne en remplacement des huiles testées jusqu'à présent est une colle optique photopolymérisable par simple exposition aux UV (NOA 89), sa longueur d'onde maximale d'absorption étant à 365 nm. La NOA (acronyme pour Norland Optical Adhesive), étant par ailleurs utilisée au laboratoire pour la fabrication de systèmes microfluidiques [263], les protocoles de réticulation sont bien connus. Nous avons également considéré que la NOA se comporte comme un fluide newtonien, tant qu'elle n'est pas exposée aux UV.

Les trois géométries testées pour la synthèse de fibre sont présentées dans la figure 2.11

- La géométrie1 (figure 2.9a) présente des canaux principaux de $200 \mu\text{m}$ de large, une zone de constriction longue de $200 \mu\text{m}$ et large de $200 \mu\text{m}$, et un canal de sortie large de $400 \mu\text{m}$ et long de 2 cm
- La géométrie2 (figure 2.9b) présente des canaux principaux de $200 \mu\text{m}$ de large, et une zone de constriction large de $50 \mu\text{m}$ qui s'étend sur 5 cm jusqu'à la sortie du système.

- La géométrie 2' (figure 2.9b) est identique à la géométrie 2, à laquelle est ajoutée, au bout de la constriction, une spirale (canal rectangulaire large de $50\text{ }\mu\text{m}$).

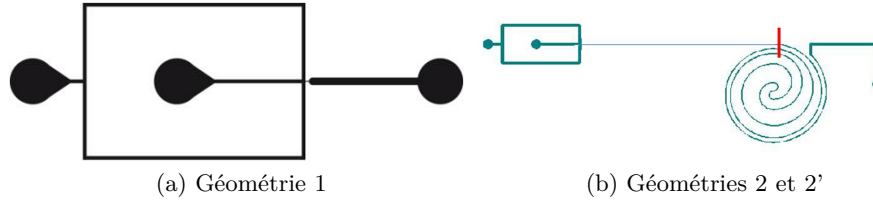


FIGURE 2.11 – Géométries utilisées pour la réticulation des fibres. La géométrie 2 est obtenue à partir de la géométrie 2', en coupant le système au niveau du trait rouge lors de la fabrication (b).

Les premiers essais de réticulation ont consisté à exposer aux UV, pendant quelques secondes, la sortie spiralée du système. La solidification était possible dans un tel système, mais il n'était ensuite pas possible d'extraire les fibres de la spirale pour les analyser. Cette géométrie a donc été rapidement abandonnée, au profit de la géométrie 2, couplée à une solidification au niveau de la zone de constriction.

Les deux techniques de réticulation permettant la synthèse de fibres sont représentées sur la figure 2.12. La technique A consiste à exposer le système au moyen d'une lampe UV manuelle ($P = 150\text{ mW/cm}^2$), dont la tête d'insolation est placée directement au dessus de la constriction. Un temps d'exposition de 2 à 3 secondes suffit pour solidifier la phase interne. La technique B consiste à focaliser le rayonnement UV dans l'échantillon, à travers l'objectif du microscope. Cette technique réduit considérablement la taille de la surface exposée aux UV. La puissance lumineuse reçue par cette zone de l'échantillon est de 286 mW/cm^2 . De ce fait, le temps de réticulation peut être réduit à 0.5 secondes.

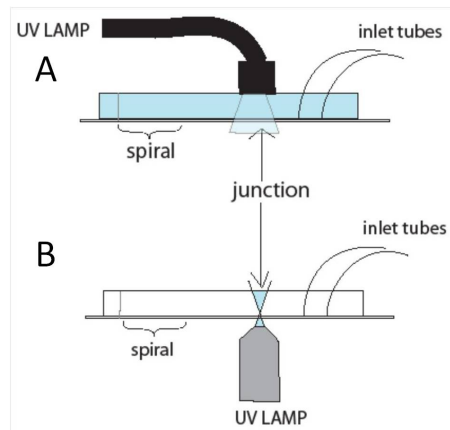


FIGURE 2.12 – Techniques de réticulation pour la synthèse des fibres. (A) Exposition via une lampe UV positionnée à la main au dessus de la constriction. (B) Exposition par focalisation du faisceau UV à travers l'objectif du microscope, au niveau de la constriction.

Fibres synthétisées

Toutes les fibres synthétisées ont été réalisées en solidifiant des jets dans le régime "jet fin". Des exemples de fibres obtenues par les techniques de réticulation A (figures 2.13 (a)-(g)) et B (figure 2.13h), sont présentés sur la figure 2.13 : les deux premières images

montrent un jet fin avant (figure 2.13a) et après exposition aux UV, conduisant à la solidification (figure 2.13b). Les fibres synthétisées ont un diamètre de $1,8 \mu\text{m}$ à $14 \mu\text{m}$, ce qui est jusqu'à 5 fois plus petit que les diamètres obtenus en microfluidique avec des écoulements de fluides miscibles [257]. L'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) des fibres indique que leur surface est lisse (figures 2.13 (d)-(f)), ce qui est probablement due à l'action des forces capillaires qui tendent à rendre les interfaces lisses.

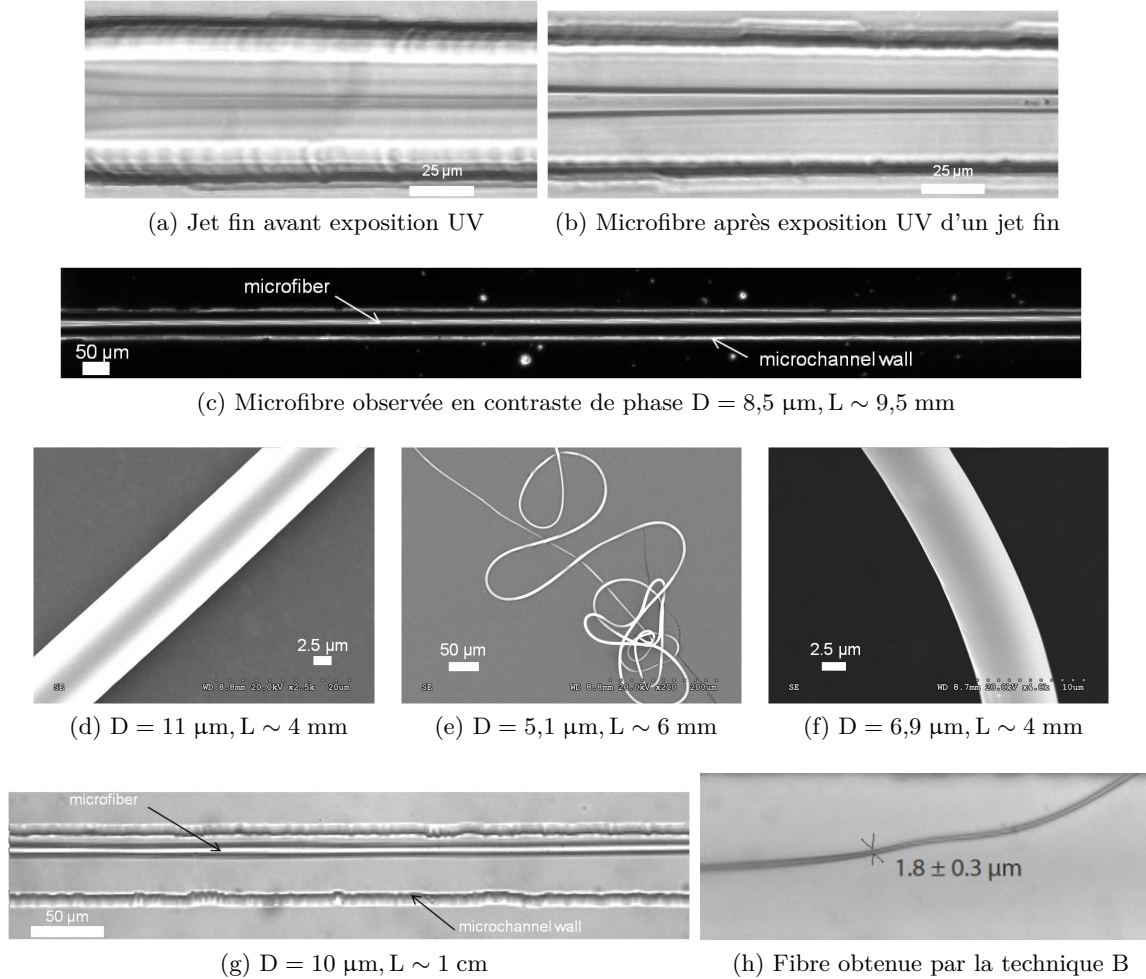


FIGURE 2.13 – Microfibras de NOA sintetizadas por exposicion UV dans la géométrie 2, avec une phase externe de POE en concentration $C_m = 4 \text{ g/L}$. (a)-(g) Fibras de NOA obtenues en utilisant la technique A de réticulation. (a)-(c) Fibras de NOA de $8,5 \mu\text{m}$ de diamètre et $9,5 \text{ mm}$ de long ($Q_{\text{POE}} = 250 \text{ nL/s}^{-1}$, $P_I = 4,5 \text{ bar}$) : observation en microscopie optique du jet avant réticulation (a) et après réticulation (b) ; (c) observation en contraste de phase de la fibre obtenue, sur une zone plus large. (d)-(f) Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de fibras de NOA de différents diamètres D et longueurs L ($Q_{\text{POE}} = 250 \text{ nL/s}^{-1}$, P_I variable) : (d) $P_I = 4,9 \text{ bar}$, (e) $P_I = 4,3 \text{ bar}$, (f) $P_I = 4,1 \text{ bar}$. (g) Fibras de NOA d'environ $10 \mu\text{m}$ de diamètre et 1 cm de longueur observée au microscope optique ($P_E = 5,2 \text{ bar}$, $P_I = 4,0 \text{ bar}$). (h) Fibras de NOA sintetizadas avec la technique B de réticulation : $D = 1,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$, $L \sim 0,5 \text{ mm}$ ($P_E = 4,8 \text{ bar}$, $P_I = 1,34 \text{ bar}$)

Par ailleurs, on remarque une augmentation de volume, limitée à environ 20%, lors de la solidification des jets fins (voir figures 2.13 (a) et (b)). La réticulation de la NOA se

produit de la périphérie vers le centre. Ainsi, au cours de l'exposition aux UV, la NOA solidifie en périphérie : l'écoulement du cœur non réticulé induit un élargissement de la fibre avant d'être solidifié à son tour.

De façon surprenante, les fibres sont courtes (au maximum centimétrique), au regard de la longueur de stabilité observée pour les jets fins. Afin de pouvoir extraire les fibres, pour les analyser en microscopie électronique, nous avons choisi d'opérer l'exposition aux UV au niveau de la constriction, c'est-à-dire très proche du point d'émission du jet. L'exposition aux UV induit la solidification de la phase interne jusque dans son canal d'entrée, et par conséquent l'arrêt de l'écoulement de la phase interne, ce qui limite la longueur des objets synthétisés. L'objectif initial étant de fabriquer des fibres micrométriques d'une longueur raisonnable (environ quelques centimètres), nous avons concentré nos efforts pour démontrer la faisabilité de la solidification de ces fibres, et caractériser leur morphologie.

Conclusions et Perspectives

Nous avons travaillé dans une géométrie de *flow focusing*, en utilisant une solution aqueuse de polymères semi-diluée en phase externe, et différents fluides newtoniens immiscibles en phase interne. Nous avons ainsi observé de nouveaux régimes d'écoulements liés au comportement non newtonien de la phase externe. Les contraintes élongationnelles développées par le polymère favorisent la formation d'interfaces pointues. Dans certaines conditions d'écoulement, cette pointe subit une transition discontinue du premier ordre et émet un jet fin micrométrique. Par ailleurs, ce jet est stable sur de longues distances comparées à son diamètre (5 ordres de grandeurs plus grandes). Nous avons alors montré qu'il est possible, dans le microsystème utilisé ici, de synthétiser des microfibrilles de longueur centimétrique, et de diamètre micrométrique. Nous avons, également, fait varier le diamètre des fibres d'un ordre de grandeur ($1 - 10 \mu\text{m}$), dans un même système, en changeant les conditions d'écoulement.

Nous avons rencontré un certain nombre de limitations expérimentales, qui ont conduit à la synthèse de fibres de longueur centimétrique. Il serait intéressant d'optimiser la sortie du système et la géométrie, afin de faciliter la récupération des fibres après solidification. Cette optimisation, couplée à une exposition aux UV de la phase dispersée, loin en aval de la constriction, devrait permettre la solidification en continu de la phase interne (sans affecter l'écoulement), et ainsi l'augmentation de la longueur des fibres produites, puisque le jet est stable sur des distances supérieures au centimètre.

Résumé

- ☞ Fluides newtoniens et formation de gouttes en microfluidique
 - Deux grands types de géométrie permettent de produire des gouttes en microfluidique : jonction en T et *flow focusing*.
 - On identifie deux régimes de formation de gouttes lorsque les deux phases utilisées sont newtoniennes : *dripping*, associé à une instabilité absolue, qui produit des gouttes au point de rencontre entre les deux fluides ; *jetting*, associé à une instabilité convective, qui produit des gouttes loin du point de rencontre entre les fluides, à partir d'un jet.
 - Fréquence de production et tailles des gouttes sont contrôlables par le rapport des débits des deux phases et la géométrie de la jonction.
- ☞ Cas d'une phase interne non newtonienne
 - On observe les mêmes régimes que pour le cas purement newtonien.
 - La dynamique de formation des gouttes est modifiée : en particulier, la rupture des jets en gouttes est ralentie.
- ☞ Cas d'une solution aqueuse semi-diluée de polymère en phase externe dans une géométrie de *flow focusing*
 - On observe encore les régimes de *dripping* et *jetting*.
 - On observe plusieurs régimes nouveaux liés au comportement non newtonien de la phase externe : pointes, jets fins oscillants, jets fins stables.
 - Les propriétés élongationnelles du polymère favorisent la formation de pointes, à partir desquelles sont émis des jets micrométriques, par une transition discontinue du premier ordre.
 - Les jets sont stabilisés sur de longues distances par les contraintes normales développées dans la phase externe polymérique.
 - Il est possible, à partir du régime de jet fin stable et en utilisant un fluide photopolymérisable en phase interne, de synthétiser des microfibres dans le système.

Cusps, spouts and microfiber synthesis with microfluidics

Cite this: *Soft Matter*, 2013, **9**, 3041

Aurélien Duboin,^{*a} Roxanne Middleton,^a Florent Malloggi,^b Fabrice Monti^a and Patrick Tabeling^a

We produced jets of two immiscible liquids in a standard microfluidic flow focusing geometry, using semi-dilute aqueous polymer solutions as the external phase and immiscible liquids, oil or photocurable polymers as the internal one. We map out the different flow regimes on a “phase diagram”. Two new flow regimes – oscillatory jet and spout – are observed, as a result of the non-Newtonian behavior of the external phase. In the spout regime, cusp-shaped interfaces form at the junction, emitting extremely small round jets (spouts), with diameters ranging between 1.2 and 7 μm , *i.e.* an order of magnitude smaller than the microchannel cross-sectional dimensions. These spouts are found to be stable over remarkably long distances. We analyze the properties of the cusps and the spouts in some detail. The system can be utilized to synthesize fibers of micrometric sizes: the fibers we obtained, under different flow conditions, have diameters ranging between 1.8 and 14 μm and lengths ranging between 0.5 mm and 2 centimeters.

Received 17th September 2012

Accepted 4th January 2013

DOI: 10.1039/c2sm27142g

www.rsc.org/softmatter

1 Introduction

The idea of using microfluidic technology for synthesizing solid objects, with sizes pertaining to the 1–100 μm range, with a top-down approach, has been explored by a number of research groups over the last ten years.^{1–5} The main argument justifying this approach is that microfluidic technology operates at small Reynolds numbers and thereby achieves excellent flow control.⁶ As a consequence, matter and thermal exchanges, which always play a crucial role in the synthesis of solid materials, can be, in principle, put under excellent control as well. The second argument is the rapidity of the exchanges, thermal or mass, which favors homogeneous conditions and thereby eliminates potential heterogeneities that may affect the quality of the solidified object. It turns out that a number of groups have succeeded in synthesizing particles with interesting properties that would have been impossible to realize with traditional techniques: shell-core particles with accurate geometrical and mechanical properties,⁷ flat disks and plugs with rich functionalities,⁸ or more complex shapes.⁹ There are still issues (throughput, scaling up,...) but microfluidic technology has already succeeded in challenging a number of techniques traditionally used in the domain of particle synthesis.

Synthesizing fibers with microfluidics in a similar range of sizes (tens of micrometers) is much more recent. In the

industry, fibers are commonly produced with spinning or extrusion technologies, such as electrospinning,^{10–14} hydrodynamic spinning¹⁵ or melt extrusion.^{16,17} Interestingly, electrospinning produces fibers with submicrometric diameters. Though applicable to a large number of polymers, this technique is still limited to materials that have specific electrical properties. Also, there exist limitations regarding the level of structural complexity this technique can reach. This is where microfluidics can play an interesting role.

At the moment, the most common approach used for producing fibers with microfluidic technology is to drive two fluids in a flow focusing geometry, or in a junction so as to form a stream of one fluid into the other and further to solidification (using UV light,^{18–22} thermal, or chemical^{23–32} processes), to obtain the fibers. The core-sheath structure of the flow is achieved through nozzle structures,^{33–37} or in laminar multiphase flows of miscible^{23–25,31,32,38} or immiscible^{19,20} fluids. Most of the investigators have synthesized fibers typically ten micrometers in diameter. To the best of our knowledge, the thinnest fibers that have been synthesized thus far with microfluidics have diameters above 7 μm .²³

Interestingly, it has been shown that by adding one entry to the microfluidic device, hollow fibers can be produced as well.¹⁸ Also, it has been demonstrated that the length of the fiber can be monitored with valves.³⁹ Concerning conducting fluids, a microfluidic approach has been combined with the electrospinning method to produce submicrometric fibers in air.⁴⁰ These contributions suggest that the synthesis of increasingly complex fibers under excellent control can be envisaged with microfluidics.

^aMicrofluidique, MEMS et Nanostructures, UMR Gulliver CNRS-ESPCI 7083, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France. E-mail: aurelien.duboin@espci.fr

^bLaboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire, CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

More specifically, most of the contributions in this domain use miscible fluids, in order to prevent the formation of droplets. The most common geometry that allows the jet to detach from the wall involves glass capillaries,^{26,35} cylindrical PDMS channels²⁴ or combinations between microchannels and capillaries.^{20,25,27–30,41} One disadvantage of this approach is that a 3D geometry is requested to obtain jets detached from the walls, prior to solidification; also, there is a limited control of the shape of the fiber cross-section that depends, in a complicated manner, on the flow pattern and the mixing process of the two fluids present.

The advantage of using immiscible fluids is that capillarity imposes the inner phase to adopt a cylindrical shape detached from the wall, provided the external phase completely wets the walls. Moreover, the fiber surface is expected to be extremely smooth, since the roughness of a stable interface separating two immiscible fluids is controlled by the thermo-capillary scale, which is subnanometric. However, obtaining fibers of micrometric size in microfluidic devices with immiscible fluids is challenging, owing to the onset of capillary instabilities that break up thin streams into droplets, a mechanism which speeds up as the stream gets smaller. Suppressing or delaying the capillary instability would require large speeds and thus, owing to the kinetics of the solidification process, large devices along with high pressures, owing to the substantial viscous losses generated by the system. Such characteristics would weaken the advantages of operating in a microfluidic format. Therefore, at the moment, however elegant the microfluidic approach can be, it has not been possible yet to synthesize micrometric fibers with immiscible fluids. This represents a challenging situation.

In the present paper we unlock this bottleneck by adding polymers to the external phase. More specifically, we show that

by operating with semi-dilute solutions, still using a microfluidic flow focusing geometry of standard size (*i.e.* 50 μm for the cross-sectional dimensions of the channels), and operating with ordinary flow-rates ($\mu\text{L min}^{-1}$), one obtains stable micrometric jets that give rise, further to solidification, to fibers whose diameters can be varied in the same device and under excellent control in the range of 1–14 μm , with lengths ranging between 0.5 millimeter and 2 centimeters. This approach does not generate any additional constraints on the internal phase. In the present paper, we thus analyze in detail the flow regimes taking place in a flow focusing geometry when the external phase is a semi-dilute polymer solution and we demonstrate that micrometric fibers can be obtained in this system. The work thus presents a new technique for synthesizing micrometric fibers that may be of interest, for instance, in obtaining subwavelength optical fibers or for tissue engineering.^{27,30,38,42,43}

2 Experimental section

2.1 Experimental setup

The experimental setup is sketched in Fig. 1. As mentioned above, the experiments are performed in microfluidic flow focusing geometries. The devices are made in PDMS, using the standard soft lithography technique.^{44,45} In brief, we realize SU8 (SU8 2050, Microchem) masters on a silicon wafer, then proceed to PDMS (RTV615, Momentive Performance Materials) moulding and thermal curing. We treat the PDMS surfaces and the glass slide that closes the channel with oxygen-plasma before sealing in order to obtain excellent adhesion and ensure a hydrophilic behavior, thereby favoring affinity between the external phase and the walls, a condition that must be satisfied to avoid the contact line trapping phenomenon.⁴⁶ The system thus realized is

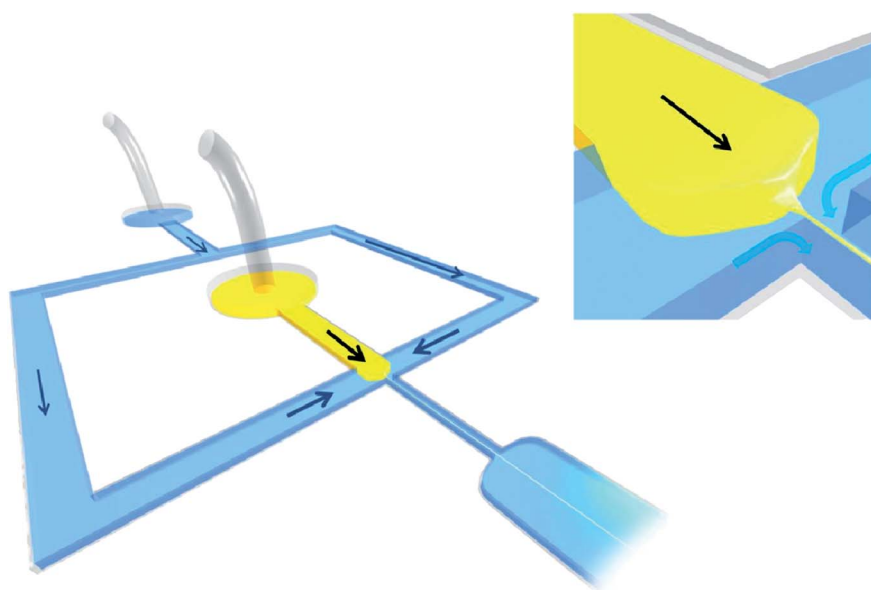


Fig. 1 Sketch of the experimental system. The inner phase (yellow) which is a mineral oil, SU8, or NOA, is a Newtonian fluid, while the outer one (blue) is the semi-dilute solution of polymers (PEO), operating at various concentrations. The focus of the paper is the semi-dilute regime, *i.e.* above the overlap concentration. Artist drawing showing the way the two liquids flow through the microsystem. The inset in the top-right-hand corner shows details of the shape of the interface at the junction, in the “spout regime”, in which a micrometric stable jet is formed.

physically connected with small tubing (Tube PEEK 1541, Idex Health and Science) to a pressure source (MFCS™-4C or MFCS™-100, Fluigent) for the inner phase and the same pressure source or a syringe pump (neMESYS low pressure syringe pump, Cetoni) for the external phase. Pressure is monitored with 0.3 to 2.1 mbar precision and internal flow-rates are measured within a few percent accuracy. The flow is visualized by using an inverse microscope (DM IRB, Leica), and in some cases, with confocal microscopy. Image treatment provides information on the dynamical behavior of the interface.

The inner phase, injected in the central inlet (see Fig. 1), is mineral oil (M8410, Sigma Aldrich Chemical Co.), SU8 (SU8 2000.5, SU8 2002 or SU8 2015, Microchem) or NOA (Norland Optical Adhesive 89, Norland Products), and the external phase, injected through the side channels, is an aqueous solution of polyethylenoxide (PEO, $M_w = 5$ MDa; 189472, Sigma Aldrich Chemical Co.), of concentrations varying between 2000 and 8000 ppm in the polymeric phase. The polymer rheology is characterized by using a classical Couette flow viscosimeter. We found that the time constant of the semi-dilute polymer solution defining the external phase varies between 0.1 and 1 s for a concentration ranging between 2000 and 8000 ppm.

We worked in two different geometries:

- Geometry 1 has main channels of 200 μm width, a constriction area that is 200 μm in length and 50 μm in width, and an exit channel that is 400 μm in width.
- Geometry 2 has main channels of 250 μm width, and a constriction area (lying from the junction to the exit of the system) that is 50 μm in width.

In both geometries the channels have rectangular cross-sections, and the system has a height ranging between 40 and 60 μm .

2.2 Characteristic numbers of the flows

The typical speeds that develop in the restriction range between 1 and 30 mm s^{-1} . In such circumstances, the Reynolds number is kept low (between 0.004 and 0.09), while the Weissenberg number, defined by:

$$Wi = \lambda \dot{\epsilon}$$

in which $\dot{\epsilon}$ is the deformation range of the polymer solution of the external phase, varies between 8 and 240. Indeed, substantial values of the Weissenberg number need to be achieved in order to take advantage of the non-Newtonian behavior of the external phase. Meanwhile, the Weissenberg number of the internal phase is either zero (for the case of Newtonian fluids) or is extremely small (for the case of photocurable polymers). The internal phase can therefore be treated as Newtonian in all cases (as long as there is no solidification process at work).

The standard capillary number is defined by:

$$Ca = \mu U / \gamma$$

in which μ is the zero shear viscosity of the semi-dilute solution, U a typical speed and γ the interfacial surface tension.

Throughout the experiments, Ca ranges between 0.001 and 0.04. These small values are typical for microfluidic devices.^{6,47} However, we may also define the extensional capillary number by using the following expression:

$$Ca_{\text{ext}} = \mu_{\text{ext}} U / \gamma$$

in which μ_{ext} is the extensional viscosity of the semi-dilute polymer solution. Owing to the development of large extensional stresses in the junction, Ca_{ext} can be locally much larger than Ca . We estimate that, in our case, Ca_{ext} ranges between 0.02 and 400, the maximum values being achieved in the junction.

2.3 Fiber reticulation methods

In order to obtain fibers, we use photocurable materials as the inner phase (SU8 or NOA) and we apply UV light in the downstream region of our microfluidic device. We used two techniques:

- Technique A: the photocuring was carried out by exposing the junction for a short time (1 to 5 s), thanks to a handheld non-focusing UV lamp (EL6000, Leica, intensity power = 150 mW cm^{-2}). We then achieved a reliable solidification process, and produced several fibers, reaching as long as 1.5 cm with a uniform width between 3 and 12 μm .

- Technique B: we used a UV lamp focused from within the microscope body through the objective lens (AXIO Observer A.1, Zeiss), to comply photocuring. The area of exposure was significantly reduced, and the intensity over the small region of exposure was measured at 285 mW cm^{-2} : it allows fast reticulation, reducing the exposure time to approximately 0.5 s.

3 Results and discussion

3.1 Phase diagram description

We observed several regimes:

Regime A (steady meniscus and steady cusps). In the upper part of the diagram the flow-rate of the inner phase is zero and a stationary meniscus forms at the flow-focusing junction that only partially obstructs the junction. This situation defines regime A. The meniscus has a round shape in the left part of the diagram (where Weissenberg numbers range between 5 and 15), while it tends to adopt a cusped shape as we move towards the right upper part of the diagram and approach region B (see Fig. 2). This behavior may be explained by noting that as we approach that region, flow speeds increase and consequently Weissenberg numbers reach substantial levels (typically between 30 and 150). Meanwhile, large elongational stresses develop at the interface between the two fluids in the junction, sustained by the large elongational viscosity of the semi-dilute polymer solution. In such circumstances, the interface tends to align with the flow streamlines until capillary forces act to round the interface at the tip. In the case where the elongational stresses are large, a strong curvature develops at the tip and consequently the interface tends to adopt a cusped shape. The balance of forces that allows the cusp to be maintained in a

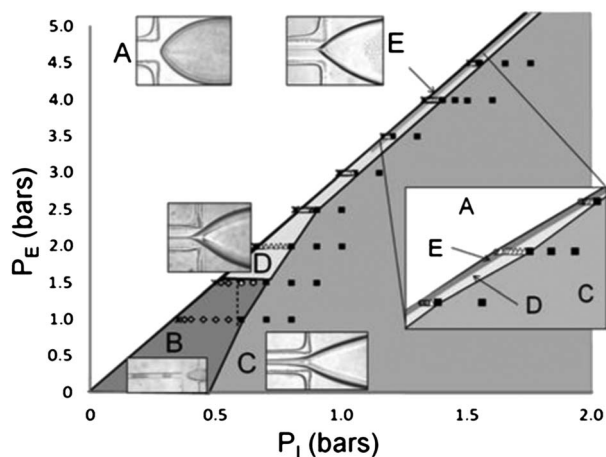


Fig. 2 Phase diagram obtained in geometry 2, showing the different regimes we got with an internal phase of NOA 89 and an external phase of semi-dilute PEO at a concentration of 4000 ppm. The inset shows a close-up of the stable region. The region that defines regime E (spout regime) is narrow.

steady state in the laboratory frame has been described in the Newtonian hydrodynamic literature.^{48–51}

Regime B (dripping regime). In this case the inner phase flows through the restriction side by side with the external phase but breaks up into droplets as soon as it leaves. This mode of droplet formation is similar to the so-called “dripping regime” (called absolute instability in the hydrodynamic literature) observed with Newtonian fluids.^{52–57} In this part of the phase diagram we observe that the polymer does not qualitatively affect the behavior of the system, as compared to Newtonian fluids. This is well explained by noting that in this part of the phase diagram the Weissenberg number is low (from 5 to 15) and consequently the fluid behavior is similar to Newtonian fluids.

Regime C (jetting regime). This regime, located in the lower right part of the diagram, corresponds to the situation where the two phases (inner and external) flow side by side downstream over some distance and eventually produce droplets. This is the “jetting regime” classically observed in flow focusing geometries (called convective instability in the hydrodynamic literature).^{58–62} Our observation indicates that, in our system, the polymer does not substantially affect the flow behavior as compared to Newtonian flows. This situation is surprising, owing to the substantial values of the Weissenberg numbers we achieve (typically between 40 and 70). However, we have not performed a quantitative study of this regime, in which the effect of the semi-dilute fluid may perhaps be substantial.

Regime D (metastable regime). This regime, located in the right part of the diagram, has no Newtonian equivalent. In this case, a jet still forms at the flow focusing junction but, at variance with Newtonian fluids, it oscillates in time without breaking up. The oscillation is generated in the region from which the spout is emitted. We observe that the jet diameter remains spatially homogeneous along the flow direction (up to the full length of the system), but is no longer constant in time. It remains at a low level $\delta_{\min}$ for some length of time, then jumps to a higher level, and eventually returns to its initial state. Then the cycle repeats. $\delta_{\min}$ along with the oscillation frequency

was measured as a function of the inner pressure P_I , keeping P_E constant (see Fig. 3). $\delta_{\min}$ remains close to that of the stable spout, until it enters regime E. The oscillation frequency starts from zero at the transition between regimes E and D. It further increases with the pressure, reflecting the fact that the sudden expansion of the jet occurs more frequently. The nature of the oscillation, along with its characteristics, indicates that regime D is a metastable oscillating state between regime E and regime C, a situation often encountered in dynamical systems when two unstable attractors compete with each other. Concerning the transition from regimes A to E, we observed it is of the first order, giving rise to a hysteresis.

Regime E (spout regime). In a narrow part of the phase diagram, we observe a steady regime where stable jets (“spouts”) of micrometric sizes are emitted. Fig. 4 shows the transition from a stationary cusp of regime A to a steady spout of regime E. To analyze the transition in detail, we move along a horizontal line of Fig. 2, *i.e.* raise the inner pressure P_I stepwise (by 0.3 mbar increments), while keeping the external pressure P_E constant. Below a critical pressure P_{Ic} (indistinguishable from the critical pressure mentioned above), the cusp is steady. Upon

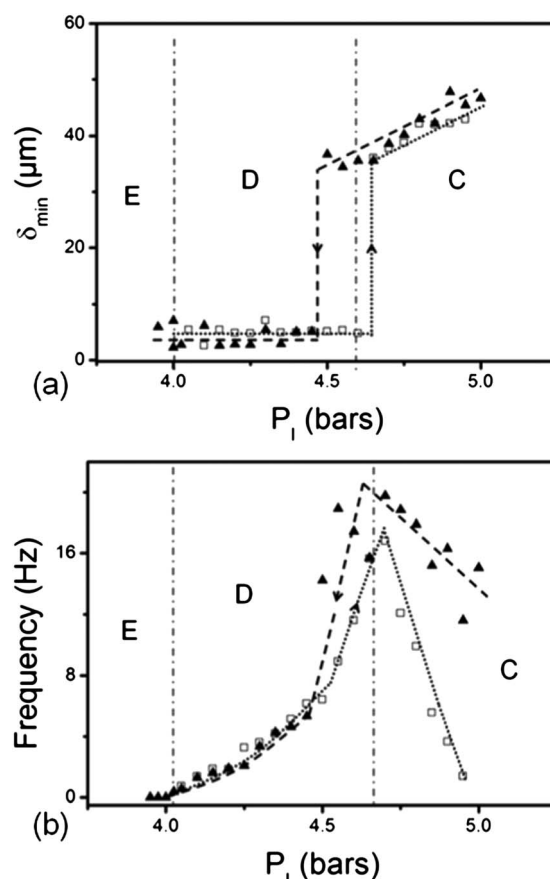


Fig. 3 Oscillatory jet regime obtained in geometry 2, with NOA 89 as the inner phase and a semi-dilute PEO solution (concentration 4000 ppm) as the external phase. Diameter (a) and oscillation frequency (b) of the jet versus inner pressure P_I (at a constant external flow of 200 nL s^{−1}), while increasing P_I (empty squares) or decreasing P_I (filled triangles). The vertical dotted lines suggest frontiers between regimes E, D and C.

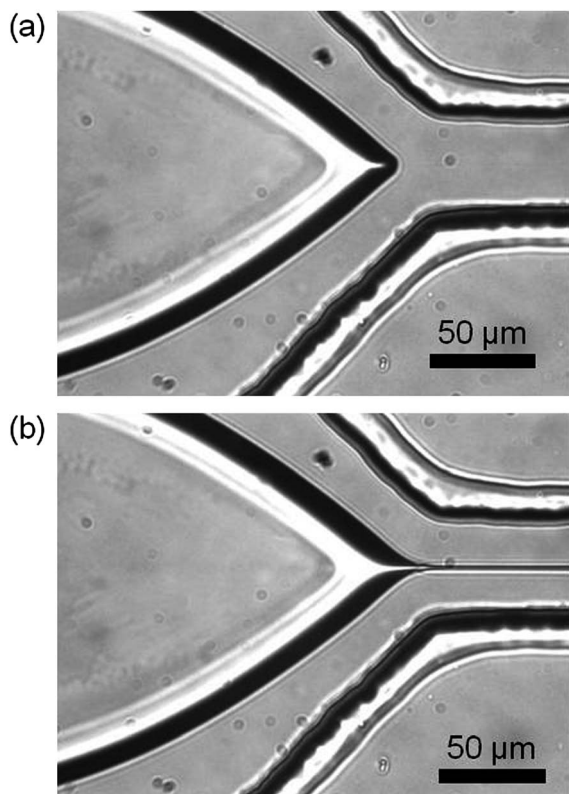


Fig. 4 Cusp-spout transition observed in geometry 1. (a) Steady state cusp: the inner phase is mineral oil ($P_i = 120$ mbars) and the external phase is PEO at a concentration of 4000 ppm ($P_E = 3.5$ bars). (b) Steady spout obtained upon increasing P_i ($P_i = 121.5$ mbars, with $P_E = 3.5$ bars kept constant).

increasing P_i , the interface moves slightly into the restriction, and suddenly emits a spout (Fig. 4b).

3.2 The cusp-spout transition

3.2.1 Scaling for the cusp state. For the case of polymer solutions, the detailed balance of forces that leads to cusp formation has been described elsewhere.⁶³ In terms of order of magnitude, one may suggest that the normal stresses that develop along the interface, in the polymer solution, are comparable to the capillary pressure variations that are associated with the change of curvature of the interface in the streamwise direction. With this remark, one obtains a rough estimate of the radius of curvature r_c at the apex:

$$r_c = \frac{\gamma}{\mu_{\text{ext}} \dot{\epsilon}}$$

We found that the geometrical structure of our cusps and their evolution with the flow parameters are similar to those already reported in the Newtonian literature.^{51,64} Fig. 5b shows that the region around the apex adopts a single shape, *i.e.* a Gaussian tip and slightly curved aisles, independent of the applied pressures. Fig. 5a indicates that as the inner pressure increases to a critical level, the apex curvatures diverge. This signals the existence of a singular behavior. Moreover, the apex

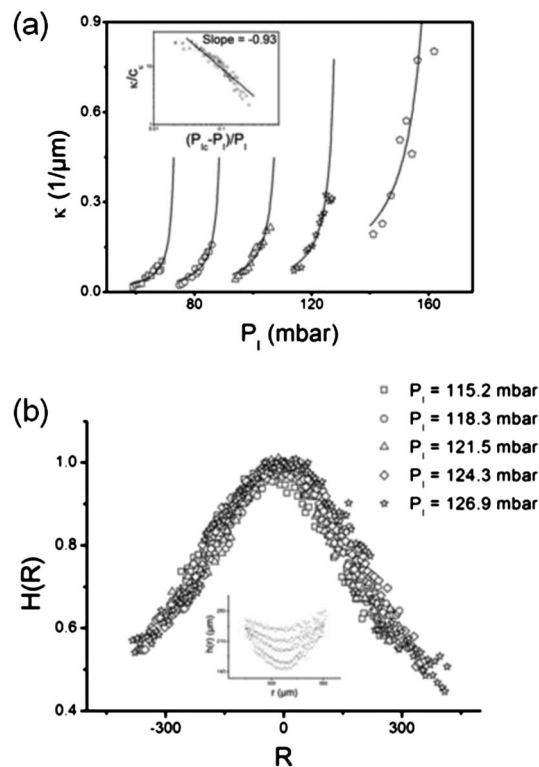


Fig. 5 Scaling of steady cusps. The cusps were obtained in geometry 1, with an inner phase of mineral oil and an external phase of PEO 4000 ppm. (a) Scaling for the tip curvature. Here the apex curvature κ is plotted versus the inner pressure P_i , for five values of the external pressure P_E (ranging from 1 to 3 bars). As P_i increases, each curve shows a diverging type behavior. For each P_E , we get a critical value P_{ic} . The inset shows the entire dataset plotted on a log-log plot, using rescaled variables. (b) Series of profiles obtained at constant $P_E = 2.5$ bars, for different values of P_i , showing that, after rescaling, all profiles collapse onto a single curve. The inset presents the same profiles without rescaling.

curvatures, plotted as a function of the distance to the critical pressures determined from Fig. 5a, display power law behaviors, with an exponent equal to -0.93 ± 0.05 (see the inset of Fig. 5a), a value frequently encountered in hydrodynamic studies. The cusps we observe here thus possess a self-similar structure, and display power law behavior close to a critical point, in a way similar to standard hydrodynamic cusps.^{64,65} This suggests that the role of the polymer is to produce a local increase in the elongational stresses on the interface, thus favouring the formation of cusps without affecting at a qualitative level their geometrical properties or their critical behavior.

3.2.2 Spout characterization. The three dimensional structure of the spout is resolved by performing confocal microscopy studies, using solubilised quantum dots in the inner phase as fluorescent markers. We performed a z-stack acquisition on the overall image, in order to reconstruct a 3D-image of the spout (Fig. 6a). We also performed a z-stack acquisition on a line transversal to the flow, so as to obtain a transversal image of the spout, averaged over 60 seconds (Fig. 6b). In the confocal experiments, we did not match the refractive indices of the two phases, which explains that the interface between the fluorescent phase and the

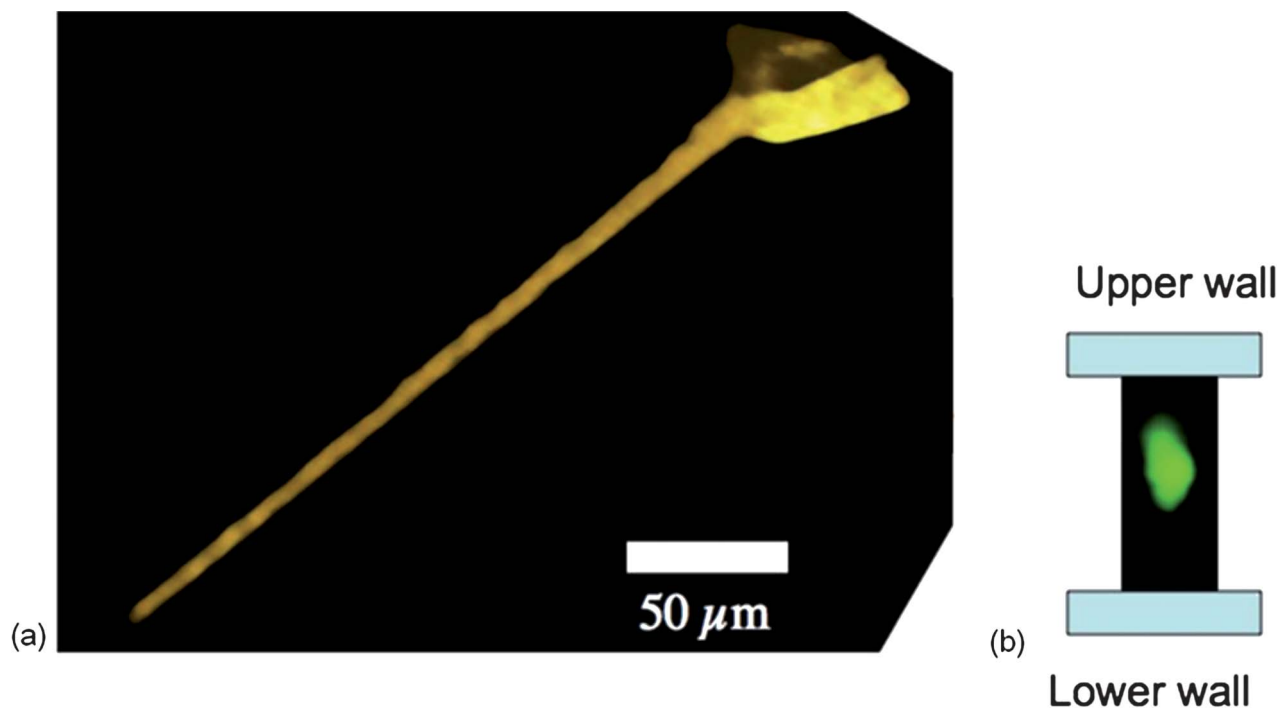


Fig. 6 Confocal image of the spout. (a) 3D image of the spout reconstructed from a z-stack acquisition over 40 microns. The inner phase (yellow) is imaged, without index matching. This experiment is performed in geometry 2, with mineral oil as the inner phase and PEO 4000 ppm as the external phase ($P_i = 1.1$ bars, $P_e = 3.5$ bars). (b) Cross-section of the spout obtained in geometry 1, with fluorinated oil as the inner phase and PEO 4000 ppm as the external phase ($P_i = 0.4$ bars, $P_e = 4$ bars). The figure shows that the spout does not touch the walls.

non-fluorescent phase adopts an elliptical shape. Fig. 6 nonetheless shows that the spout is located in the central region and does not touch the walls, which is crucial for the ability to obtain fibers with the system.

The spout transversal dimension, estimated with the microscope, ranges between 1 and 10 μm. Although of micrometric size, the spout is stable over distances exceeding thousands of times its diameter, as indicated in Fig. 6. In fact, we observed stability over the entire length of our microsystems, *i.e.* between 2 and 5 cm.

The stability of the spout deserves a few comments. Should the fluids be Newtonian, and considering the value of the capillary number and the ratio between the spout diameter and the channel height, the spout would break up into droplets.⁶⁶ The stability we observe suggests a stabilizing effect of the polymers. Owing to the non-Newtonian nature of the external phase, there is a difference of elasticity between the two phases. The question is raised whether an imbalance of the normal stresses across the interface between the two fluids could result in an elastic instability^{67–69} that may interact in one way or another with the capillary instability. The experimental evidence turns out to agree with the theoretical calculations of Chen⁶⁸ (see also ref. 70). In this work, it is shown that when the outer fluid is elastic, normal forces stabilize the long wavelength varicose instability at a rate that increases as the jet diameter decreases. The smaller the diameter, the more stable the jet. This mechanism probably ensures the stability of our jet, since capillary instability is associated with the development of (albeit moderately) long wavelength modes.

A qualitative interpretation of this mechanism can be found in ref. 71. In the presence of a perturbation, the imbalance of normal stresses between the two fluids generates a force, which entails a flow in one of the two phases and in turn induces a counter-flow in the other. In a core-sheath flow, this counter-flow takes place in the outer phase. When the outer phase is the most elastic fluid, the configuration is stable, and *vice versa*. Here, given that the diameter of the spout is much smaller than

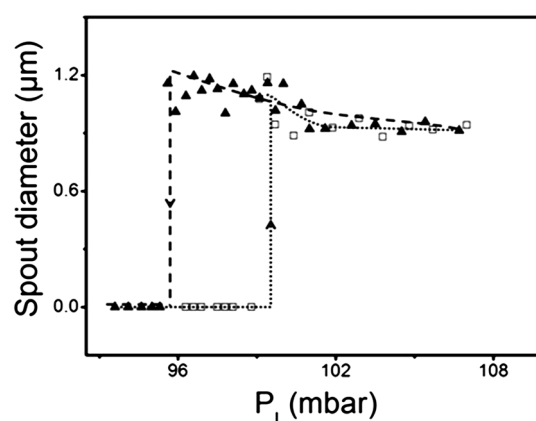


Fig. 7 Cusp-spout transition. Measurements of the spout diameter in geometry 1, with mineral oil as the inner phase and PEO 4000 ppm as the external phase. The spout diameter is plotted *versus* inner pressure P_i (P_e is fixed at 1.65 bars) while increasing P_i (empty squares) or decreasing P_i (filled triangles). The transition is discontinuous and reveals a hysteresis.

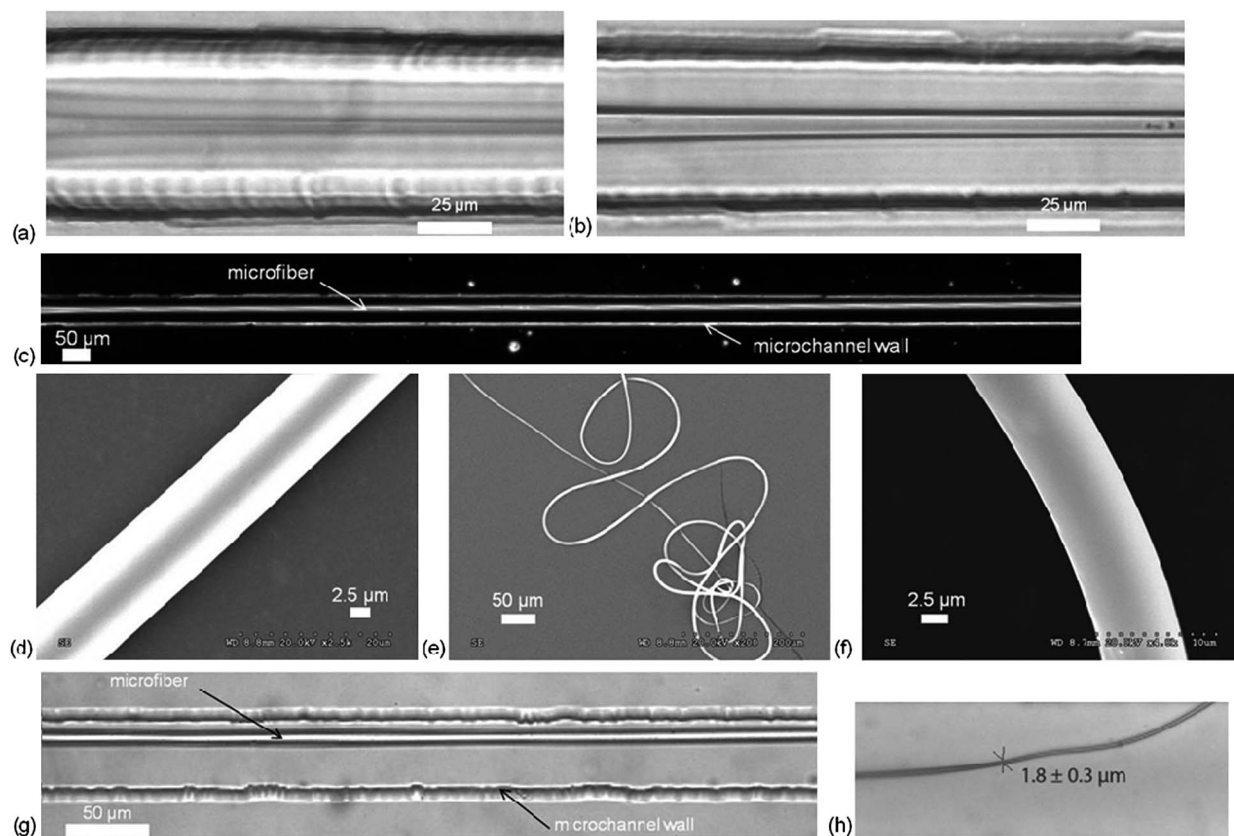


Fig. 8 (a–f) NOA fibers of different sizes obtained in geometry 2 (external phase: PEO 4000 ppm) with technique A of photocuring. (a–c) NOA fiber 8.5 μm in diameter and 9.5 mm in length ($P_I = 4.5$ bars): (a) optical microscopy image of the spout before curing; (b) NOA fiber after curing; and (c) phase contrast image of the same fiber on a larger zone. (d–f) SEM images of NOA fibers of different diameters D and lengths L (flow rate fixed at 250 nL s^{-1} in the external phase): (d) $D = 11 \text{ μm}$, $L \sim 4 \text{ mm}$, $P_I = 4.9$ bars; (e) $D = 5.1 \text{ μm}$, $L \sim 6 \text{ mm}$, $P_I = 4.3$ bars; and (f) $D = 6.9 \text{ μm}$, $L \sim 4 \text{ mm}$, $P_I = 4.1$ bars. (g) Optical microscopy image of a fiber 10 μm in diameter and approximately 1 cm in length ($P_I = 4.0$ bars, $P_E = 5.2$ bars). (h) NOA fiber synthesized in geometry 2 with technique B of photocuring (external phase: PEO 4000 ppm). The fiber is $1.8 \pm 0.3 \text{ μm}$ in diameter and 0.5 mm in length ($P_I = 1.34$ bars, $P_E = 4.8$ bars).

the channel height and the external phase is elastic, the spout is expected to be stable, which we observe.

3.2.3 Characteristics of the cusp-spout transition. The cusp-spout transition deserves a particular analysis that is displayed in Fig. 7. The figure represents the spout diameter as the internal pressure is varied stepwise from above and below the cusp-spout transition. We obtain a discontinuous jump at the transition, along with a hysteresis. These two characteristics demonstrate that the cusp-spout transition is a first order (discontinuous) transition. These findings are in excellent consistency with the literature on the subject.^{64,65}

3.3 Microfiber synthesis

The stability properties, along with the geometrical characteristics of the jet we produce, allow using this system for synthesizing small fibers of lengths in the centimeter range. Examples of such fibers (obtained with method A) are shown in Fig. 8. Fig. 8a and b show the image of a liquid spout, before and after application of the UV light (leading to cross-linking). One observes, as expected, volume variations, albeit limited to 20%. In Fig. 8, one can see that the fiber diameters range between 1.8 μm and 14 μm. Remarkable, their surface, visualized with Scanning Electron

Microscopy (SEM), is smooth. This is presumably due to the action of the capillary forces, which tend to smooth out interfaces. Their lengths vary from 0.5 mm to 2 cm.

4 Conclusion

To summarize our findings, we produced jets of two immiscible liquids in a microfluidic flow focusing geometry, using semi-dilute aqueous polymer solutions as the external phase and immiscible liquids, oil or photocurable polymers as the internal one. New flow regimes, linked to the non-Newtonian nature of the external phase, are reported. In one of them, cusp-shaped interfaces form at the junction, emitting extremely small jets (or spouts). These spouts are found to be remarkably stable. We showed that this system can be used to synthesize fibers of lengths lying in the centimeter range and diameters of micrometric sizes varying, in a single device, by one order of magnitude upon changing the flow conditions.

Acknowledgements

We thank Jens Eggers, Gareth McKinley, Annie Colin and Oriane Bonhomme for very enlightening discussions. We also

thank Michel Cloitre at MMC lab in ESPCI and Géraldine Bailly at ENS, who hosted us for the confocal studies. This work was supported by Total Petrochemicals France, CNRS and ESPCI.

References

- 1 Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P. C. Lewis and E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8058–8063.
- 2 M. Seo, Z. Nie, S. Xu, M. Mok, P. C. Lewis, R. Graham and E. Kumacheva, *Langmuir*, 2005, **21**, 11614–11622.
- 3 F. Malloggi, N. Pannacci, R. Attia, F. Monti, P. Mary, H. Willaime, P. Tabeling, B. Cabane and P. Poncet, *Langmuir*, 2010, **26**, 2369–2373.
- 4 D. K. Hwang, D. Dendukuri and P. S. Doyle, *Lab Chip*, 2008, **8**, 1640.
- 5 H.-J. Oh, S.-H. Kim, J.-Y. Baek, G.-H. Seong and S.-H. Lee, *J. Micromech. Microeng.*, 2006, **16**, 285–291.
- 6 P. Tabeling, *Introduction to Microfluidics*, Oxford University Press, 2005.
- 7 Y. Hennequin, N. Pannacci, C. P. de Torres, G. Tetradis-Meris, S. Chapuliot, E. Bouchaud and P. Tabeling, *Langmuir*, 2009, **25**, 7857–7861.
- 8 D. Dendukuri, K. Tsoi, T. A. Hatton and P. S. Doyle, *Langmuir*, 2005, **21**, 2113–2116.
- 9 D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton and P. S. Doyle, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 365–369.
- 10 J. Doshi and D. H. Reneker, *J. Electrostat.*, 1995, **35**, 151–160.
- 11 Y. Zhou, M. Freitag, J. Hone, C. Staii, A. T. Johnson, N. J. Pinto and A. G. MacDiarmid, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 3800–3802.
- 12 N. T. Xuyen, E. J. Ra, H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. H. An and Y. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 11350–11353.
- 13 A. Tambralli, B. Blakeney, J. Anderson, M. Kushwaha, A. Andukuri, D. Dean and H.-W. Jun, *Biofabrication*, 2009, **1**, 025001.
- 14 N. Bhardwaj and S. C. Kundu, *Biotechnol. Adv.*, 2010, **28**, 325–347.
- 15 M. Hu, R. Deng, K. M. Schumacher, M. Kurisawa, H. Ye, K. Purnamawati and J. Y. Ying, *Biomaterials*, 2010, **31**, 863–869.
- 16 T. He, M. H. Mulder, H. Strathmann and M. Wessling, *J. Membr. Sci.*, 2002, **207**, 143–156.
- 17 L. Jiang, T.-S. Chung, D. F. Li, C. Cao and S. Kulprathipanja, *J. Membr. Sci.*, 2004, **240**, 91–103.
- 18 C.-H. Choi, H. Yi, S. Hwang, D. A. Weitz and C.-S. Lee, *Lab Chip*, 2011, **11**, 1477–1483.
- 19 J.-H. Jung, C.-H. Choi, S. Chung, Y.-M. Chung and C.-S. Lee, *Lab Chip*, 2009, **9**, 2596–2602.
- 20 W. Jeong, J. Kim, S. Kim, S. Lee, G. Mensing and D. J. Beebe, *Lab Chip*, 2004, **4**, 576–580.
- 21 A. L. Thangawng, P. B. Howell, Jr, C. M. Spillmann, J. Naciri and F. S. Ligler, *Lab Chip*, 2011, **11**, 1157–1160.
- 22 A. L. Thangawng, P. B. Howell, Jr, J. J. Richards, J. S. Erickson and F. S. Ligler, *Lab Chip*, 2009, **9**, 3126–3130.
- 23 M. Yamada, S. Sugaya, Y. Naganuma and M. Seki, *Soft Matter*, 2012, **8**, 3122–3130.
- 24 E. Kang, S.-J. Shin, K. H. Lee and S.-H. Lee, *Lab Chip*, 2010, **10**, 1856–1861.
- 25 S.-J. Shin, J.-Y. Park, J.-Y. Lee, H. Park, Y.-D. Park, K.-B. Lee, C.-M. Whang and S.-H. Lee, *Langmuir*, 2007, **23**, 9104–9108.
- 26 T. Takei, S. Sakai, H. Ijima and K. Kawakami, *Biotechnol. J.*, 2006, **1**, 1014–1017.
- 27 C. M. Hwang, A. Khademhosseini, Y. Park, K. Sun and S.-H. Lee, *Langmuir*, 2008, **24**, 6845–6851.
- 28 C. M. Hwang, Y. Park, J. Y. Park, K. Lee, K. Sun, A. Khademhosseini and S. H. Lee, *Biomed. Microdevices*, 2009, **11**, 739–746.
- 29 B. R. Lee, K. H. Lee, E. Kang, D.-S. Kim and S.-H. Lee, *Biomicrofluidics*, 2011, **5**, 022208.
- 30 K. H. Lee, S. J. Shin, C.-B. Kim, J. K. Kim, Y. W. Cho, B. G. Chung and S.-H. Lee, *Lab Chip*, 2010, **10**, 1328–1334.
- 31 C.-H. Yeh, P.-W. Lin and Y.-C. Lin, *Microfluid. Nanofluid.*, 2010, **8**, 115–121.
- 32 J. Puigmartí-Luis, D. Schaffhauser, B. R. Burg and P. S. Dittrich, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 2255–2259.
- 33 S. Sugiura, T. Oda, Y. Aoyagi, M. Satake, N. Ohkohchi and M. Nakajima, *Lab Chip*, 2008, **8**, 1255–1257.
- 34 J. Su, Y. Zheng and H. Wu, *Lab Chip*, 2009, **9**, 996–1001.
- 35 T. Takei, N. Kishihara, S. Sakai and K. Kawakami, *Biochem. Eng. J.*, 2010, **49**, 143–147.
- 36 N. Iwasaki, S.-T. Yamane, T. Majima, Y. Kasahara, A. Minami, K. Harada, S. Nonaka, N. Maekawa, H. Tamura, S. Tokura, M. Shiono, K. Monde and S.-I. Nishimura, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 828–833.
- 37 P. S. Dittrich, M. Heule, P. Renaud and A. Manz, *Lab Chip*, 2006, **6**, 488–493.
- 38 S. Mazzitelli, L. Capretto, D. Carugo, X. Zhang, R. Piva and C. Nastruzzi, *Lab Chip*, 2011, **11**, 1776–1785.
- 39 J. K. Nunes, K. Sadlej, J. I. Tam and H. A. Stone, *Lab Chip*, 2012, **12**, 2301–2304.
- 40 Y. Srivastava, C. Rhodes, M. Marquez and T. Thorsen, *Microfluid. Nanofluid.*, 2008, **5**, 455–458.
- 41 M. Marimuthu, S. Kim and J. An, *Soft Matter*, 2010, **6**, 2200–2207.
- 42 B. G. Chung, K.-H. Lee, A. Khademhosseini and S.-H. Lee, *Lab Chip*, 2011, **12**, 45–59.
- 43 K. H. Lee, S. J. Shin, Y. Park and S.-H. Lee, *Small*, 2009, **5**, 1264–1268.
- 44 D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.*, 1998, **70**, 4974–4984.
- 45 S. R. Quake and A. Scherer, *Science*, 2000, **290**, 1536–1540.
- 46 R. Dreyfus, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 144505.
- 47 T. M. Squires and S. R. Quake, *Rev. Mod. Phys.*, 2005, **77**, 977–1026.
- 48 J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**, 4290–4293.
- 49 J. T. Jeong and H. K. Moffatt, *J. Fluid Mech.*, 1992, **241**, 1–22.
- 50 S. Courrech du Pont and J. Eggers, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 034501.
- 51 J. Eggers and S. C. du Pont, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2009, **79**, 066311.
- 52 W. van Saarloos, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **37**, 211–229.
- 53 J. Eggers, *Rev. Mod. Phys.*, 1997, **69**, 865–929.

- 54 A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, J. M. Gordillo and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 014502.
- 55 A. M. Gañán-Calvo and P. Riesco-Chueca, *J. Fluid Mech.*, 2006, **553**, 75.
- 56 M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse and H. A. Stone, *J. Fluid Mech.*, 2008, **595**, 141–161.
- 57 P. Guillot, A. Colin, A. S. Utada and A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 104502.
- 58 S. L. Anna, N. Bontoux and H. A. Stone, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 364–366.
- 59 S. J. Leib and M. E. Goldstein, *Phys. Fluids*, 1986, **29**, 952–954.
- 60 C. Clanet and J. C. Lasheras, *J. Fluid Mech.*, 1999, **383**, 307–326.
- 61 J. M. Gordillo, M. Pérez-Saborid and A. M. Gañán-Calvo, *J. Fluid Mech.*, 2001, **448**, 23–51.
- 62 A. S. Utada, A. Fernandez-Nieves, H. A. Stone and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 094502.
- 63 D. Zhou and J. J. Feng, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2010, **165**, 839–851.
- 64 I. Cohen and S. Nagel, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 074501.
- 65 I. Cohen, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **70**, 026302.
- 66 P. Guillot, A. Colin and A. Ajdari, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2008, **78**, 016307.
- 67 R. Larson, *Rheol. Acta*, 1992, **31**, 213–263.
- 68 K. Chen, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1991, **40**, 155–175.
- 69 H. Wilson and J. Rallison, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1997, **72**, 237–251.
- 70 O. Bonhomme, PhD thesis, Université Bordeaux-I, 2011.
- 71 E. J. Hinch, O. J. Harris and J. M. Rallison, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1992, **43**, 311–324.

Chapitre 3

Traitements de surface pour le contrôle des propriétés de mouillage des microsystemes

Le mouillage est un paramètre essentiel dans l'étude de la récupération du pétrole : ce paramètre est fortement influencé par les caractéristiques géologiques du réservoir, ainsi que par la composition des hydrocarbures présents dans ce réservoir. Les roches peuvent ainsi être plutôt mouillables à l'eau, ou à l'huile, ou de façon mixte, avec des hétérogénéités de mouillage à différentes échelles. Contrôler les propriétés de mouillage d'un micromodèle est donc très important, afin de se rapprocher le plus possible de la réalité.

De plus, la taille caractéristique des plus petits pores observés dans les réservoirs est proche du micromètre, bien que la plupart des micromodèles impliquent des canaux dont la hauteur et la largeur sont plutôt de l'ordre de 50–100 μm . Il serait donc très intéressant de pouvoir fabriquer des systèmes à très petites échelles, tout en conservant la capacité à en contrôler les propriétés de mouillage.

Deux matériaux sont utilisés, usuellement, au laboratoire pour la fabrication de microsystemes : le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS), et une colle optique photopolymérisable fabriquée par Norland Optical Adhesive (NOA). Comme nous le verrons plus en détails par la suite, ces deux matériaux sont respectivement hydrophobe et faiblement hydrophile. Nous présenterons tout d'abord quelques techniques de traitement, applicable sur ces deux matériaux, permettant d'en améliorer l'hydrophilie. Après avoir décrit les potentialités et les limites de ces techniques, nous envisagerons deux techniques de traitement en phase sèche, pour atteindre les objectifs énoncés plus hauts : contrôle stable des propriétés de mouillage à petite échelle.

3.1 Matériaux utilisés en microfluidique et traitements hydrophiles

3.1.1 Traitements de surfaces possibles : phase sèche ou phase humide

Le PDMS et la NOA, deux matériaux permettant de fabriquer des microsystemes, sont respectivement hydrophobe et faiblement hydrophile. Ceci est un inconvénient majeur quant à leur utilisation pour de nombreuses applications, et en particulier dans l'étude d'écoulements multiphasiques dans des réseaux de microcanaux, pour une configuration mouillable à l'eau.

Deux grandes approches permettent de modifier les propriétés de mouillage de ces matériaux [264, 265] :

- Traitements en phase humide, consistant à greffer ou à déposer à la surface du matériau des molécules exposant des groupements ayant des propriétés différentes du matériau, pour lui conférer une plus grande hydrophilie ou hydrophobie : dépôt couche par couche [266, 267], silanisation [268], greffage par polymérisation [269], *sol-gel coating* [270]. Ces procédés sont dits en phase humide, car ils nécessitent en général la circulation de différents liquides au contact de la surface à traiter.
- Traitements en phase sèche, consistant à oxyder le matériau au moyen de différents procédés physiques, ou à déposer, en phase gazeuse, sur le matériau, une molécule qui en modifie les propriétés de surface : plasma [271, 272], UV-ozone [273, 274], *Chemical Vapor Deposition* (CVD) [275, 276], *coating* métallique [277, 278].

Le tableau comparatif ci-dessous permet d'évaluer l'intérêt de chacune de ces deux grandes familles de procédés.

Technique	Avantages	Inconvénients
Phase humide	Traitement en système fermé Texturage haute résolution Peu sensible au vieillissement	Protocole de traitement multi-étapes Peu reproductible Réactivité de la molécule greffée (incompatibilité avec certains solvants)
Phase sèche	Bonne reproductibilité Angle de contact ajustable	Vieillessement du traitement Fermeture du système Texturage pas toujours possible

3.1.2 PolyDiMéthylSiloxane

Protocole de fabrication

Le PDMS est un élastomère thermoréticulable qui est utilisé de façon ubiquitaire en microfluidique, en raison de ses nombreuses qualités : facilité de moulage, transparence optique dans le visible, biocompatibilité [249]. Le procédé permettant de fabriquer des microsystèmes en PDMS est illustré sur la figure 3.1a.

1. Préparation d'un moule en résine SU₈ (voir figure 3.1b)
 - Étalement d'une fine couche de résine négative sur un disque de silicium : l'épaisseur de la couche déposée dépend de la vitesse de rotation de la tournette.
 - Exposition aux UV de la résine à travers un masque : dans les zones insolées la résine est photo-réticulée.
 - Développement : la photo-réticulation rend la résine insoluble dans le solvant de développement, ainsi seules les zones insolées persistent sur le disque de silicium. On obtient alors un moule utilisable pour la suite du procédé de fabrication.
2. Coulage d'un mélange de PDMS et de son agent réticulant sur le moule, puis dégazage de l'ensemble dans une cloche à vide
3. Thermo-réticulation du PDMS au four à 70 °C pendant 2 heures
4. Démoulage, découpage et perçage du PDMS
5. Fermeture du système (en général après traitement au plasma) par une lame ou une lamelle de verre ; traitement thermique éventuel pour améliorer le collage (2h à 70 °C)

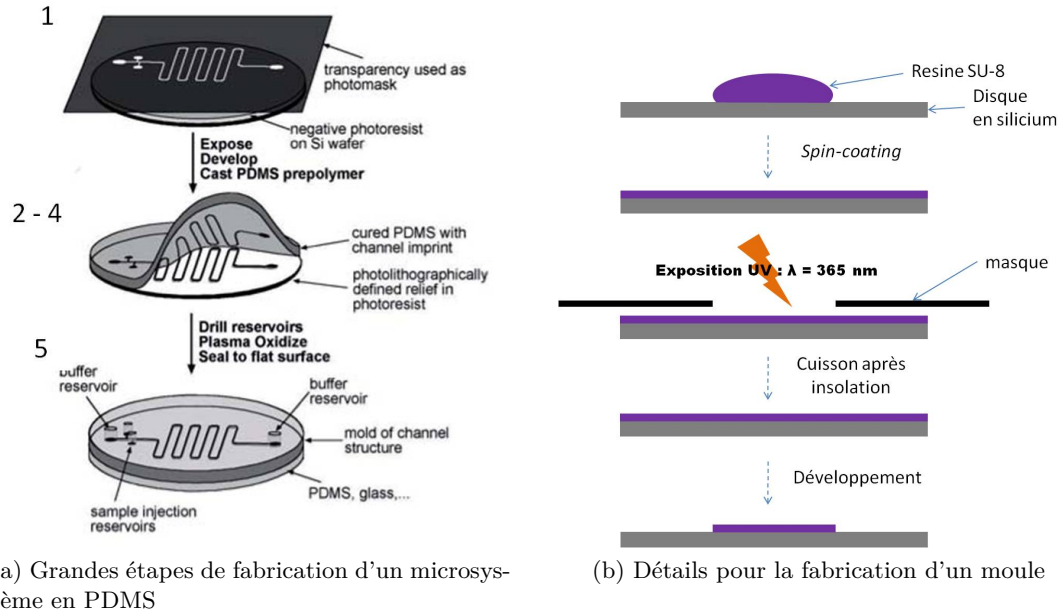


FIGURE 3.1 – Technologie PDMS et photolithographie douce. (a) Les grandes étapes impliquées par la fabrication d'un microsystème en PDMS : création du moule, thermo-moulage, et fermeture par un substrat de verre. La fabrication du moule, étape la plus longue de ce procédé, nécessite moins d'une demie-journée : pour changer la géométrie, il suffit de refabriquer un moule à partir d'un nouveau masque. (b) Les différentes étapes de la fabrication d'un moule : l'épaisseur du motif est fonction de la vitesse de rotation appliquée lors du *spin-coating* ; la SU₈ permet de fabriquer des motifs de 500 nm à 500 µm d'épaisseur, aux bords droits. La résolution axiale est limitée par la diffraction et la résolution de l'impression du masque : environ 20 µm pour les masques plastiques standards, et jusqu'à 10 µm pour des masques à hautes résolutions ; pour descendre en dessous il faut travailler avec des masques en chrome. Une fois fabriqué, le moule permet de répliquer un très grand nombre de fois le motif.

Propriétés de mouillage du PDMS

Le PDMS est nativement hydrophobe : l'angle de contact statique, mesuré sur une surface plane de PDMS, est d'environ 110° (figure 3.2c), ce qui est cohérent avec ce qui a été rapporté dans la littérature [279, 280]. De nombreuses applications en microfluidique nécessitent de travailler avec des parois hydrophiles : il est donc crucial de pouvoir modifier les propriétés de mouillage du PDMS afin de le rendre hydrophile.

La modification de surface par plasma est une technique de traitement en phase sèche, couramment utilisée en microfluidique, pour rendre le PDMS hydrophile [264, 265, 271, 281]. Un plasma est un gaz contenant une fraction significative de charges libres. On l'obtient en soumettant un gaz à une source d'énergie suffisamment élevée pour l'ioniser, comme par exemple un champ électrique intense. Dans le cas du traitement au plasma à dioxygène (plasma O₂), on introduit du dioxygène sous forme gazeuse dans le réacteur où sont placés les échantillons à traiter, puis on y applique une décharge électrique. On induit ainsi la dissociation du dioxygène en espèces radicalaires hautement réactives et la formation d'un plasma. Celui-ci génère des radicaux libres à la surface du matériau, qui vont ensuite réagir avec les espèces radicalaires. De ce fait, au cours du traitement plasma O₂, les chaînes de PDMS sont oxydées par les espèces réactives de l'oxygène, ce qui rend la

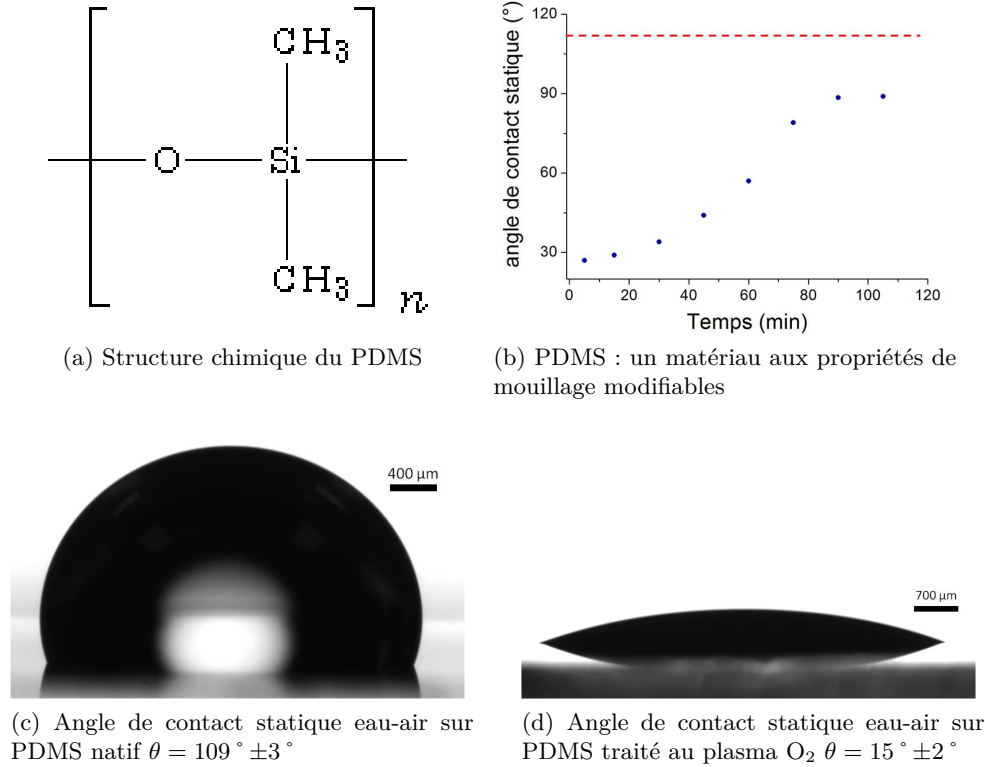


FIGURE 3.2 – PDMS et mouillage. (a) Les groupements méthyle en dérivation de la chaîne confèrent au matériau son caractère nativement hydrophobe. (b)– (d) Évolution de l'angle de contact eau-air sur PDMS natif et traité pendant 30 s à 300 mTorr au plasma O_2 . Immédiatement après le traitement, l'angle de contact statique eau-air est réduit de 110° (PDMS natif (c), ligne en pointillés rouges) à environ 20° (PDMS traité (d), ronds bleus). Dans les heures qui suivent le traitement, des réarrangements du matériau induisent un retour rapide du PDMS vers son mouillage originel (b). Cet effet peut être atténué si l'on conserve le PDMS à l'eau immédiatement après traitement.

surface de PDMS hydrophile : l'angle de contact eau/air sur une surface plane de PDMS est réduit de 110° à moins de 20° (voir figure 3.2d) [282, 283].

Des mesures par *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), permettant de déterminer la composition atomique des premiers nanomètres de la surface, indiquent une augmentation de la concentration atomique relative de l'oxygène après le traitement au plasma du PDMS. Les concentrations atomiques mesurées par XPS étant relatives, cette augmentation de l'oxygène s'accompagne d'une diminution des concentrations relatives des autres éléments chimiques dont celle du carbone. Ceci indique que la surface du PDMS a subi une oxydation. Les mesures par XPS montrent également, que les atomes de silicium du PDMS sont liés à 3 ou 4 atomes d'oxygène [284, 285, 286]. L'oxydation par plasma induit la formation, à la surface du matériau, d'une couche silicatée riche en oxygène (SiO_x), ainsi que l'apparition de groupements polaires silanols ($Si-OH$) [264, 284, 285, 287]. D'une part, le traitement au plasma rend la surface de PDMS hydrophile, et d'autre part, il permet le collage covalent du PDMS sur le verre [288, 289].

Cependant, ce traitement n'est pas stable : les surfaces traitées au plasma redeviennent hydrophobes après exposition à l'air. Quelques heures après le traitement, l'angle de contact eau/air sur surface plane redevient supérieur à 90° (voir figure 3.2b) ; la valeur

originelle est atteinte au bout de un à deux jours [290, 291, 292]. Le suivi de la composition atomique de la surface après le traitement, indique également une augmentation du pourcentage atomique du carbone, et une diminution du pourcentage atomique de l'oxygène (effet inverse du traitement plasma) [272, 290]. Ce retour à l'état natif du mouillage est dû à plusieurs processus : la migration, du *bulk* vers la surface de PDMS, de chaînes courtes de PDMS générées par le traitement plasma [287, 293] ; le réarrangement des chaînes de PDMS, induisant l'internalisation des groupements silanols [294, 295] ; la condensation des groupements silanols en groupements siloxanes (Si-O-Si) [290]. Il est possible de limiter cet effet de vieillissement, en mettant les surfaces traitées en présence d'eau [290, 291], ou en traitant thermiquement les surfaces avant le plasma [296]. Il est également possible d'allonger la stabilité de l'effet du plasma à quelques jours, en nettoyant au méthanol la surface après traitement [294] ou en appliquant une séquence d'extraction de solvants sur le matériau avant le traitement [297], afin d'éliminer les chaînes courtes de polymères.

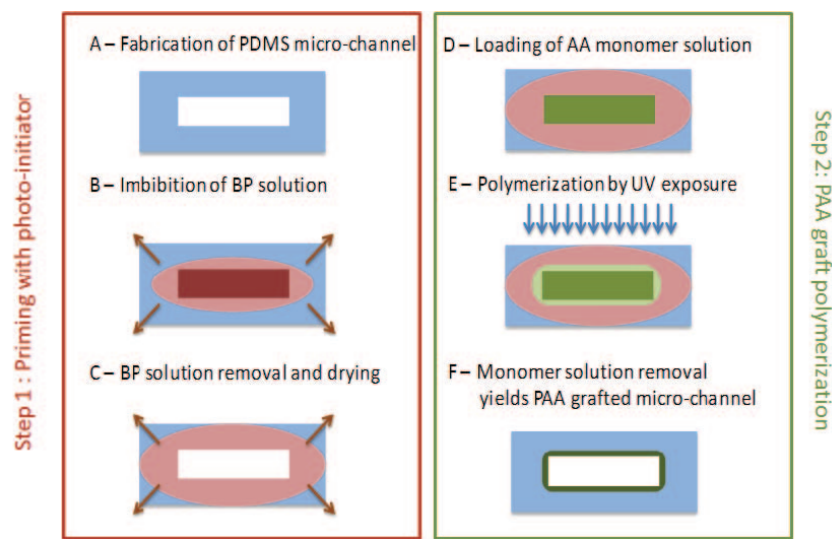


FIGURE 3.3 – Greffage de PAA par UV sur du PDMS [298]. Le greffage est réalisé en deux étapes : (A)-(C) Imprégnation des parois du système avec le photoinitiateur de la polymérisation, puis (D)-(E) initiation, par exposition aux UV, de la photopolymérisation des chaînes de PAA, dans et au voisinage des parois du système. Le découplage de ces deux étapes, permet d'assurer une polymérisation limitée aux parois du canal, et ainsi un greffage sans bouchage du système. De plus, l'utilisation du rayonnement UV comme activateur de polymérisation permet de texturer le mouillage dans le système : il suffit de placer un masque sur le système lors de l'exposition, pour choisir les zones où seront greffées les chaînes de polymères.

Une autre technique de traitement, en phase humide, permettant de rendre hydrophile le PDMS, a été développée au laboratoire [269, 298]. Ce traitement, qui consiste à greffer par photopolymérisation des chaînes d'acide polyacrylique (PAA) à la surface du PDMS, est illustré figure 3.3. Durant la première étape de ce traitement, on injecte dans le système un photoinitiateur de polymérisation, la benzophénone. La benzophénone diffuse dans les parois en PDMS, où elle va persister après rinçage du système. Durant la seconde étape, une solution de monomère d'acide acrylique est injectée dans le système : l'exposition aux UV du système permet alors d'initier la polymérisation de l'acide acrylique. La benzophénone étant localisée aux parois du systèmes, la polymérisation se produit seulement au

voisinage des parois, et non dans le *bulk* du système. Après une dernière étape de rinçage, les chaînes de PAA, greffées de façon covalente aux parois du système, rendent la surface hydrophile [299].

Un comparatif de ces deux techniques est présenté dans le tableau ci-dessous : bien qu'ayant de nombreux avantages, ces deux techniques connaissent des limitations à prendre en compte pour leur utilisation dans la suite de l'étude.

Technique Caractéristiques	Plasma oxygène	Greffage PAA
Type	phase sèche	phase humide
Temps de traitement	15 min	plusieurs heures
Reproductibilité	bonne	moyenne
Possibilité texturation	grossier	oui
Limites	vieillessement système ouvert	reproductibilité faible réversibilité traitement au contact phase huile

3.1.3 NOA : une colle photopolymérisable pour la microfabrication

Le PDMS décrit précédemment présente plusieurs inconvénients majeurs pour la fabrication de micromodèles utilisables dans l'industrie pétrolière. Tout d'abord, c'est un matériau élastomère, qui se déforme lorsqu'il subit des pressions élevées ; de plus, un système PDMS/verre fabriqué selon le procédé décrit au paragraphe précédent, ne résistera que jusqu'à une pression de 4 ou 5 bar avant de fuir ou se rompre. Enfin, le PDMS est chimiquement incompatible avec certains solvants organiques, comme l'acétone et le toluène. Le pétrole (ou brut), utilisé dans les essais pétroliers, est un fluide complexe, pouvant être très visqueux (jusqu'à 10 000 mPa s soit 10 000 fois la viscosité de l'eau). Afin de réduire cette viscosité, il est dilué dans du toluène et/ou chauffé. Ainsi, le PDMS n'est pas compatible avec la manipulation de brut dans des microcanaux. À ce jour, de nombreuses études sur le pétrole sont réalisées dans des microsystèmes en verre, qui sont plus compliqués à fabriquer, et impliquent des protocoles de nettoyage complexes pouvant altérer la reproductibilité des propriétés de surface d'un essai sur l'autre.

Le cahier des charges pour développer un matériau alternatif au verre pour la fabrication de micromodèles est complexe, puisqu'il impose que le système final possède les propriétés suivantes : rigidité, résistance en pression élevée, fabrication rapide et simple (système jetable), hydrophilie. Plusieurs matériaux non élastomériques ont été utilisés pour fabriquer des microsystèmes, notamment le COC (*Cyclic Olefin Copolymers*), des polycarbonates, du PMMA, et des polymères à base de thiol-ène. Parmi ces derniers, la NOA 81 (Norland Optical Product) a permis de développer au laboratoire un procédé de fabrication [263], issu des techniques de *soft-processing*, pour la production de microsystèmes compatibles avec l'utilisation de brut.

Protocole de fabrication

La NOA (pour Norland Optical Adhesive) est une colle photopolymérisable aux UV, constituée principalement d'acrylates et de composés thiol-ène. À la base majoritairement employée pour des applications en optique, elle est utilisée pour fabriquer des microsystèmes selon un protocole illustré figure 3.4 :

1. Élaboration d'un timbre en PDMS, à partir d'un moule en silicium (voir figure 3.4a)
 - Fabrication d'un contre-moule en PDMS, par coulage sur le moule en silicium
 - Silanisation en phase gazeuse du contre-moule en PDMS, après activation de la surface au plasma à oxygène
 - Moulage du timbre en PDMS sur le contre-moule silanisé : la silanisation empêche l'adhérence PDMS-PDMS, et permettra de démouler le timbre du contre-moule.
2. Dégazage du timbre de PDMS
3. Moulage du microsystème (figure 3.4b)
 - Moulage du système sur une lamelle de verre (insolation aux UV 1 : temps d'exposition ~ 7 s, Puissance de la lampe $P = 6.5$ mW/cm²)
 - Moulage d'un capot en NOA sur une lame de verre percée (insolation aux UV 1 : temps d'exposition ~ 8 s, Puissance de la lampe $P = 5$ mW/cm²)
 - Fermeture du microsystème (insolation aux UV 2 : temps d'exposition ~ 30 s, Puissance de la lampe $P = 25$ mW/cm²)
4. Recuit au four à 150 °C pendant 1 heure

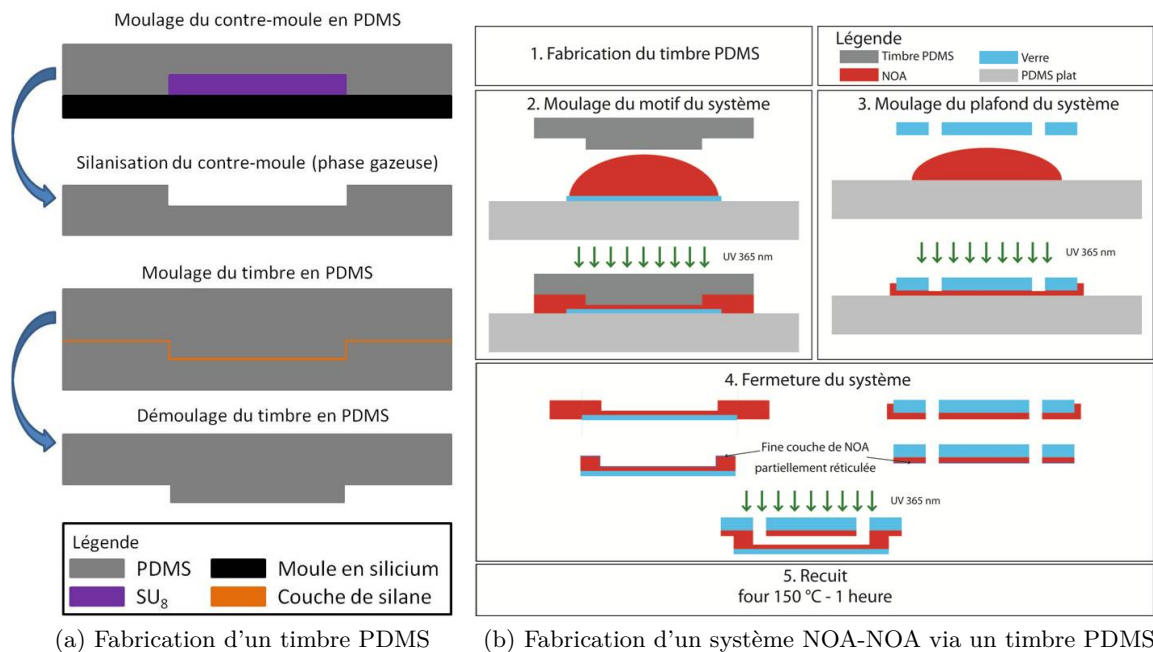


FIGURE 3.4 – Protocole de fabrication d'un microsystème en NOA. (a) Étape clé de la fabrication d'un timbre, la silanisation assure le greffage covalent de groupements silanes sur le contre-moule, permettant ensuite d'y couler du PDMS sans adhérence à l'interface PDMS-PDMS. La planéité du silicium assure que les bords du timbre sont plats. Il est également possible d'obtenir un timbre directement par thermo-moulage du PDMS sur un moule en SU₈ en négatif. (b) Procédé permettant de fabriquer des systèmes possédant les quatre côtés en NOA : la présence de la fine couche partiellement réticulée rend possible le retrait du timbre en PDMS et la fermeture du système. Plusieurs variantes de ce procédé permettent d'obtenir des systèmes avec seulement 2 ou 3 côtés en NOA, les côtés restants étant en verre.

Ce protocole de fabrication qui donne naissance à des objets appelés *stickers*, repose sur un élément essentiel : la présence de dioxygène inhibe la photopolymérisation de la NOA. Ainsi, du dioxygène diffuse à travers le PDMS poreux, et inhibe la réticulation à

l'interface PDMS-NOA : après la première insolation aux UV, le système présente une fine couche de NOA partiellement réticulée (voir figure 3.4b). Ceci permet, d'une part, de décoller le timbre en PDMS des structures en NOA formées, et d'autre part, de coller ces structures sur un grand nombre de substrats (par exemple verre ou autres structures de NOA réticulée) : la deuxième insolation aux UV assure la persistance du collage. Le recuit au four achève la réticulation du matériau par fondu de polymère, et permet de rigidifier le système final : cette étape est indispensable pour la résistance en pression des systèmes.

Ce procédé de fabrication simple et rapide, permet, également, de modifier la géométrie des systèmes de façon rapide. En outre, les microsystèmes en NOA résistent à des pressions élevées, jusqu'à 15 bar, et la NOA est compatible avec la plupart des solvants organiques y compris le toluène (mais pas l'acétone). De ce fait, de tels systèmes sont compatibles avec l'utilisation de brut.

Propriétés de mouillage de la NOA

Bien que possédant de nombreuses qualités permettant d'envisager la NOA comme une alternative au verre pour les études expérimentales dans l'industrie pétrolière, ce matériau présente un inconvénient majeur : il n'est que faiblement hydrophile. L'angle de contact statique de l'eau sur une surface plane de NOA réticulée est d'environ 80° [300] (figure 3.5b). Ainsi, la NOA est hydrophile, puisque cet angle est inférieur à 90° , mais reste beaucoup moins hydrophile que le verre, caractérisé par un angle de contact proche de 10° . C'est pourquoi, afin de pouvoir comparer les essais en brut dans des systèmes en NOA et dans des systèmes en verre, il convient de développer un traitement de surface permettant de rendre la surface de NOA aussi hydrophile que le verre.

Un traitement au plasma oxygène permettant de rendre temporairement le PDMS hydrophile, il est naturel d'envisager d'appliquer ce traitement à la NOA, dans le but d'améliorer son hydrophilie. Des mesures d'angle de contact statique de l'eau sur des surfaces planes en NOA, indiquent que le traitement au plasma à oxygène réduit cet angle de 80 à 15° (figure 3.5). De plus, cet angle est stable pendant plusieurs semaines (figure 3.5a), les réarrangements des chaînes de polymères étant beaucoup plus lents pour la NOA que pour du PDMS, en raison de son module élastique 1 000 fois plus élevé. Cependant, une surface de NOA traitée au plasma puis recuite au four présente un angle de contact voisin de 60° (figure 3.5a) : le traitement plasma est donc altéré par la dernière étape de fabrication. Ainsi, pour pouvoir traiter efficacement le système, il faudra réaliser le plasma sur un système fermé.

Ceci implique une difficulté supplémentaire : en système fermé, la surface n'est pas directement accessible aux molécules de gaz contenues dans le réacteur plasma. Celles-ci vont devoir diffuser à l'intérieur du système, pour que l'action des espèces radicalaires soit effective sur les parois du système. Dans la chambre plasma, la pression imposée est très faible (autour de 300 mTorr, soit 400 mbar) : nous avons donc calculé un coefficient de diffusion pour le dioxygène, en gaz raréfié. Le détail du calcul est en annexe A ; le coefficient de diffusion du gaz est proportionnel au libre parcours moyen et à la vitesse d'agitation thermique.

Le temps de diffusion est d'autant plus grand que la tortuosité (et donc la complexité) du système est grande. La tortuosité est un paramètre permettant de rendre compte de la non-linéarité du motif du système. Il est défini pour un segment courbé [AB], par le rapport entre son abscisse curviligne et sa longueur AB (voir annexe A). Afin d'évaluer l'impact de la tortuosité d'un motif sur le temps de diffusion de l'oxygène dans le réacteur plasma, on peut également caractériser ce paramètre en calculant une longueur effective pour le motif. Cette longueur effective L , représente la longueur minimale que doit parcourir une molécule

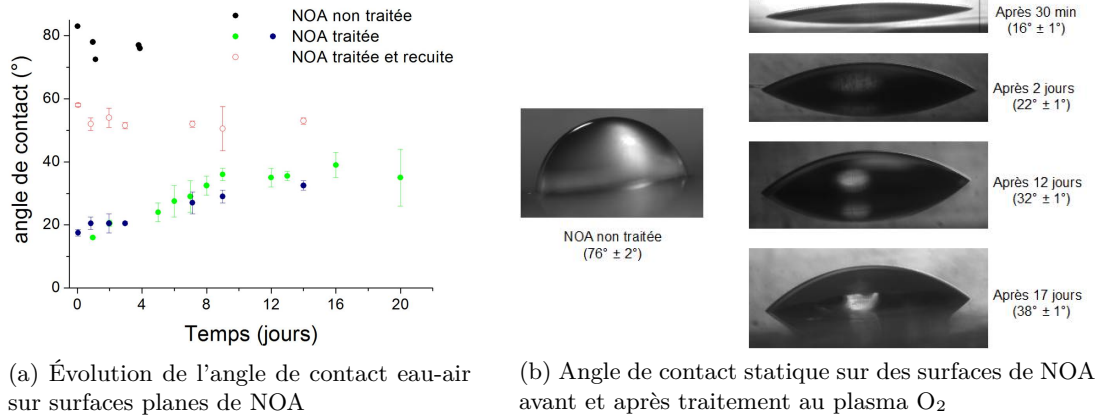


FIGURE 3.5 – Traitement plasma O₂ sur NOA : mouillabilité et vieillissement. (a) Mesures de l'angle de contact statique eau-air au cours du temps après traitement plasma O₂ 30 s à 300 mTorr : le traitement réduit l'angle de contact de 80 à 15°, puis cet angle augmente et se stabilise autour de 40°, une semaine après le traitement. L'étape de recuit altère l'effet du traitement plasma : une surface traitée au plasma puis recuite (cercles vides rouges) présente un angle de 60° immédiatement après le traitement. (b) Images de l'angle de contact eau-air sur une surface de NOA avant (à gauche) et à différents temps après traitement (à droite) : le plasma rend la NOA hydrophile, de façon stable.

de gaz pour atteindre le centre du système, c'est-à-dire, la longueur qu'on obtiendrait si l'on mettait bout à bout chaque canal élémentaire du réseau.

On peut alors calculer à partir de L et du coefficient de diffusion estimé précédemment, un temps de diffusion pour l'oxygène : il est de quelques secondes pour un canal droit simple de faible tortuosité ($L = 1 - 3$ cm), à plusieurs minutes pour un réseau de canaux aléatoire de forte tortuosité ($L \sim 1$ m).

Afin de minimiser la limitation due au temps de diffusion, nous avons élaboré le protocole de traitement en système fermé suivant :

1. Dégazage du système pendant 12 h dans une cloche à vide
2. Injection de dioxygène dans le système à 500 mbar pendant 10 min
3. Plasma oxygène en système fermé 4 min à 300 mTorr

Pour caractériser ce traitement au plasma en système fermé, nous avons mesuré des angles de contact *in situ*, dans un canal droit en NOA, à partir de la courbure d'un ménisque dynamique eau-air. La méthode de mesure est illustrée figure 3.6a, et détaillée en annexe : le calcul du rayon de courbure R de l'interface eau/air, permet d'estimer l'angle de contact θ de l'eau sur les parois en NOA du système, en présence d'air. La mesure est réalisée en suivant un ménisque dynamique eau/air, dans le cas eau avançante (figure 3.6b). Dans un système non traité, l'angle de contact mesuré est cohérent avec l'angle statique obtenu sur surface plane (environ 80°). De plus, pour un système plasmaté avant fermeture, puis recuit, l'angle est voisin de 90°, ce qui confirme que le traitement thermique altère l'effet initial du traitement plasma. Enfin, dans un système plasmaté après fermeture selon le protocole décrit au paragraphe précédent, l'angle de contact est réduit de 80 à 23°, indiquant une nette amélioration de l'hydrophilie des parois en NOA.

Afin d'évaluer l'effet de la géométrie du système sur l'efficacité du traitement, nous avons observé des écoulements immiscibles eau/huile (brut) dans un canal droit et des réseaux de microcanaux en NOA.

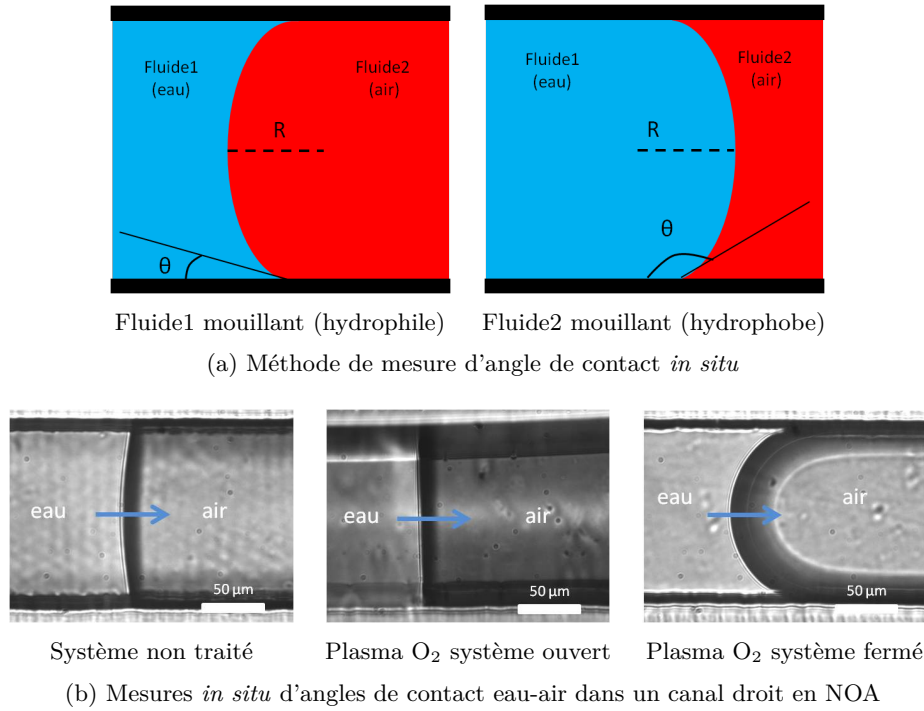


FIGURE 3.6 – Caractérisation du traitement plasma O_2 en système fermé. (a) Mesure de l'angle de contact *in situ*. Le rayon de courbure R de l'interface permet de calculer l'angle de contact θ , dans les deux cas de mouillage. (b) Angles de contacts mesurés en système fermé, pour une interface eau-air, après différents traitements (écoulement des fluides dans le sens de la flèche) : système non traité $\theta = 79^\circ \pm 1^\circ$, système traité avant fermeture et recuit $\theta = 88^\circ \pm 1^\circ$, système traité après fermeture $\theta = 23^\circ \pm 1^\circ$.

La figure 3.7a montre que dans un canal droit en NOA non traité (en haut), en présence d'huile, le ménisque eau-brut, dans la situation eau avançante, est en faveur de l'huile ; de l'huile résiduelle est laissée le long des parois du canal. Sur cette même figure en bas, est présentée une configuration identique pour un système en NOA traité au plasma O_2 après fermeture : le ménisque est en faveur de l'eau ($\theta \sim 15^\circ$), et l'écoulement se fait sans trace résiduelle de brut le long des parois. Le traitement en système fermé rend ainsi le canal hydrophile, de façon compatible avec l'utilisation de brut. Pour ce canal, la longueur effective L est de 1 à 2 cm.

Dans l'expérience présentée sur les figures 3.7 (b) et (c), on injecte de l'eau par l'extrémité gauche d'un poreux court régulier initialement rempli d'huile (brut). On compare les situations initiales et finales, pour deux systèmes en NOA ayant subi deux traitements différents : plasma simple après fermeture du système (figure 3.7b) et double plasma avant et après fermeture du système (figure 3.7c). Le système traité après fermeture présente des résidus d'huile sur le chemin balayé par l'eau, tandis que pour le système doublement traité, les zones balayées par l'eau apparaissent parfaitement lessivées. Lorsque la complexité et la tortuosité du système augmentent ($L \sim 6$ cm), effectuer un traitement plasma avant fermeture, permet d'améliorer l'efficacité du second traitement après fermeture. La surface ayant été activée une première fois, elle serait, ainsi, plus facilement activable lors du second traitement au plasma O_2 , en système fermé. Sur un réseau plus grand et aléatoire ($L \sim 1$ m), seuls les bords du poreux sont bien lessivés (figure 3.7d) dans un système en NOA doublement traité. Ceci indique que le traitement n'a été efficace

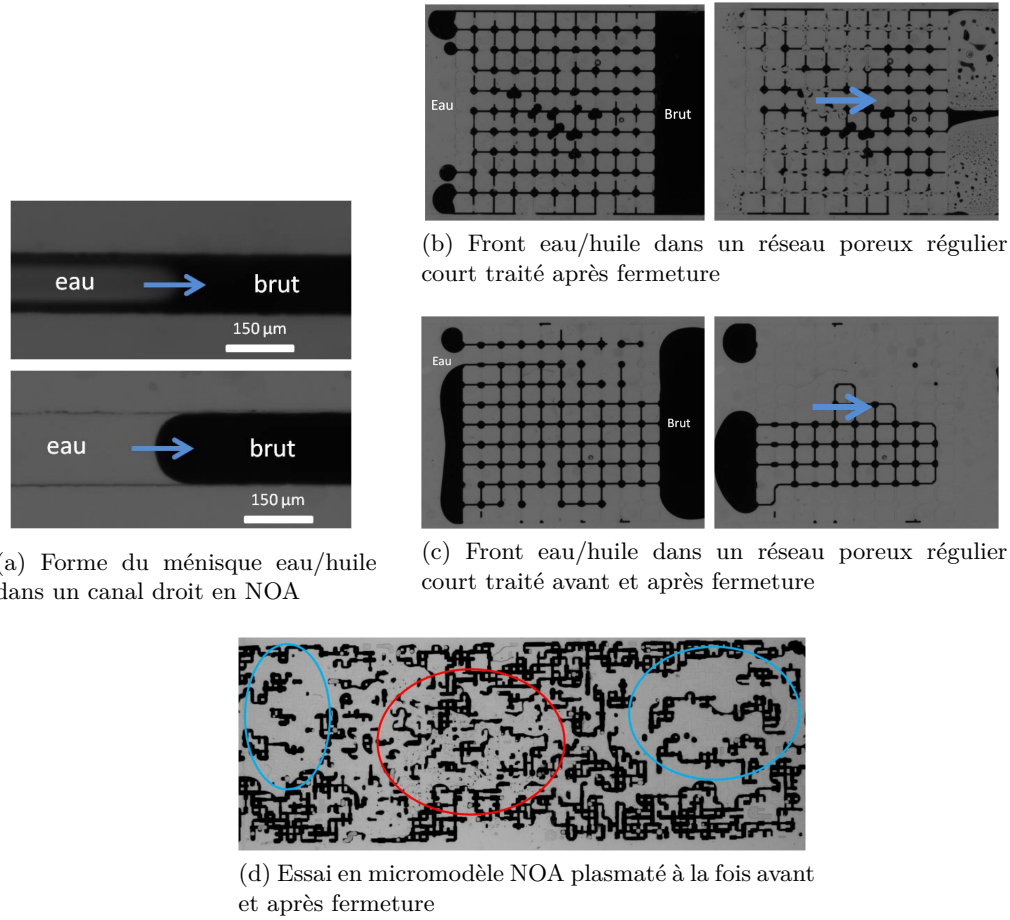


FIGURE 3.7 – Efficacité du traitement plasma O_2 en système fermé. (a) Comparaison de la forme du ménisque eau/huile dans la situation eau avançante, dans un canal droit en NOA non traité (haut), ou traité au plasma O_2 après fermeture (bas). Après traitement plasma, la concavité du ménisque orientée vers l'huile (angle de contact $\theta \sim 15^\circ$), indique que le système est hydrophile (ménisque en faveur de l'eau). (b)-(c) Comparaison de l'effet d'un simple ou double traitement plasma sur la mouillabilité, dans un réseau régulier court. Le système ayant subi un seul plasma présente des traces d'huiles résiduelles, tandis que pour celui doublement traité les zones balayées en eau sont entièrement lessivées. (d) État final après balayage en eau d'un réseau de canaux aléatoire, initialement rempli d'huile : les bords du système sont bien lessivés (zones cerclées en bleu), tandis que la zone centrale présente des résidus d'huile (zone cerclée en rouge). Le mouillage a donc été amélioré préférentiellement sur les bords du système.

que sur les bords, le dioxygène n'ayant pas pu diffuser jusqu'au centre du système, lors du traitement en système fermé. On met ainsi en évidence que l'efficacité de ce protocole de traitement se limite à des systèmes faiblement tortueux ($L \lesssim 10$ cm) : canaux droits et poreux réguliers courts.

Le traitement de la NOA au plasma O_2 implique une complexification et un rallongement du protocole de fabrication (au minimum une demie-journée supplémentaire). De plus, son efficacité est limitée à des systèmes faiblement tortueux ($L \lesssim 10$ cm). Par conséquent, ce n'est pas un candidat adéquat pour rendre la NOA hydrophile.

Afin d'améliorer nos capacités de traitement sur des géométries complexes et tortueuses, deux axes de développement sont possibles :

- Augmenter la longévité d'un traitement en surface ouverte : c'est l'objectif du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD)
- Utiliser un traitement en système fermé, pour lequel les modifications de la surface reposent sur un vecteur physique, comme un rayonnement lumineux (UV-ozone).

3.2 PECVD : traitement hydrophile en phase sèche appliqué au PDMS

Un certain nombre de techniques de traitement en phase sèche permettent de rendre hydrophiles des surfaces de PDMS. Cependant, les propriétés de mouillage générées ne sont pas stables dans le temps, et il est souvent difficile de fermer le système après des traitements en surface ouverte. L'objectif ici est de développer un traitement permettant à la fois, de rendre durablement hydrophile la surface de systèmes microfluidiques, et d'assurer la fermeture de ces systèmes.

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec Michaël Tatoulian et Sylvain Massey, du Laboratoire de Génie des Procédés, Plasmas et Traitements des Surfaces (LGPPTS) à Chimie ParisTech. La technique de dépôt de polyallylamine par PECVD a été développée et optimisée par Sylvain au LGPPTS. Il a ensuite réalisé et caractérisé ces dépôts sur des surfaces de PDMS, avant que nous puissions tester cette technique de traitement sur des systèmes microfluidiques, au laboratoire MMN. Ces travaux ont donné lieu, en avril 2012 à la publication d'un article dans *Surface and Coatings Technology* (inséré à la fin de ce chapitre), dont sont extraits les résultats présentés ici [301].

3.2.1 PECVD un traitement en phase sèche

Principe

Le plasma est un état de la matière, correspondant à un gaz contenant une fraction significative de charges libres : électrons, atomes ou molécules ionisées. Un gaz pur est considéré comme un isolant électrique, puisqu'il ne contient pas de particules chargées. Lorsque l'on soumet un gaz à un champ électrique ou électromagnétique intense, la dissociation puis l'ionisation des molécules de gaz, conduisent à la création de populations d'ions et d'électrons libres [302, 303]. Toutefois, le gaz conserve sa neutralité électrique. La création de plasma est majoritairement réalisée dans des réacteurs, au moyen de radio-fréquences, ou en appliquant une décharge électrique intense, le gaz utilisé pouvant être très variable, en général, du dioxygène, de l'air ou de l'argon.

Le dépôt chimique en phase vapeur (ou *Chemical Vapor Deposition* (CVD)), est un procédé permettant de déposer sur un substrat un film solide, à partir de molécules gazeuses qui réagissent avec ce substrat. Ce procédé repose sur la séquence d'événements suivants : sublimation, pyrolyse, dépôt [264, 265].

La combinaison de ces deux techniques, *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), permet de déposer des films minces de polymères sur différents substrats, à partir d'une grande variété de précurseurs organiques ou organo-métalliques [304]. Le précurseur, sous forme gazeuse, et un gaz vecteur sont introduits dans le réacteur plasma où est placé le substrat à traiter. L'application d'une décharge électrique dans le réacteur

induit la formation d'un plasma à partir du gaz vecteur, ce plasma étant alors responsable de la fragmentation du précurseur, qui va ensuite se recombinaisonner et polymériser à la surface du matériau à traiter. La structure chimique finale du polymère ainsi déposé, dépend du rapport entre la puissance de la décharge électrique appliquée, et le débit massique du précurseur dans le réacteur. Lorsque ce rapport est faible (déficit en énergie), le polymère obtenu a une structure et des propriétés similaires aux polymères conventionnels, tandis que lorsque ce rapport est élevé (déficit en précurseur), le polymère obtenu est caractérisé par un ordre à faible portée, et un degré de réticulation élevé [305].

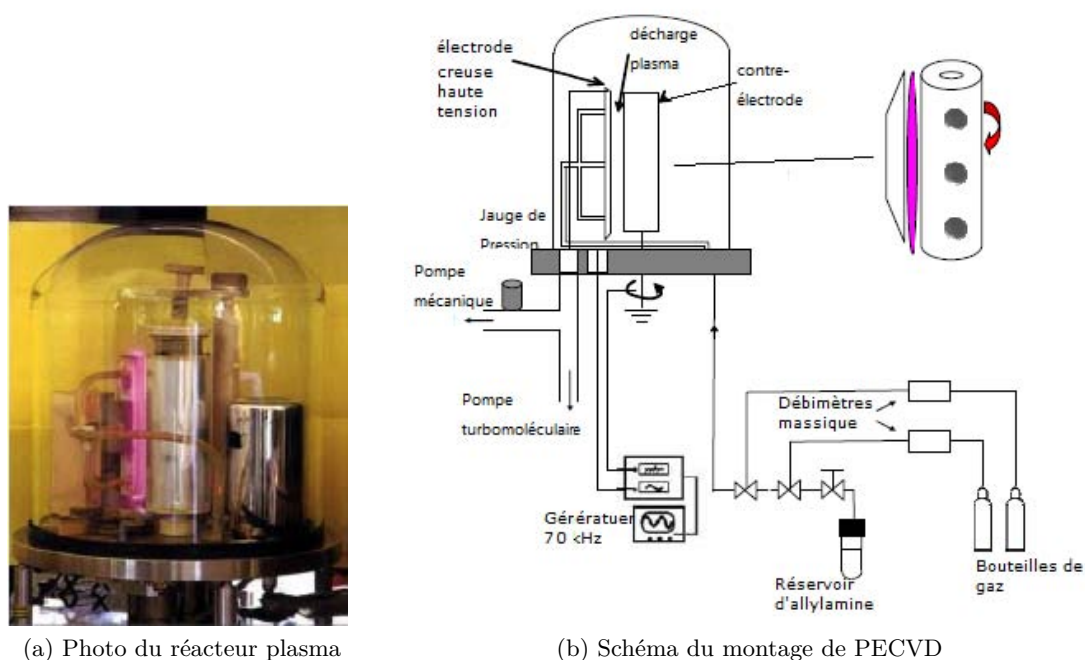


FIGURE 3.8 – Réacteur pour PECVD développé au LGPPTS [306, 307]. (a) Photo du montage expérimental. (b) Schéma du dispositif de traitement utilisé pour le dépôt de polyallylamine [307]. Réacteur basse pression, composé de deux électrodes configurées de façon asymétrique : l'électrode fixe creuse permet d'injecter les gaz précurseurs, et l'électrode cylindrique rotative permet de fixer les échantillons à traiter. Le monomère d'allylamine stocké sous forme liquide, est vaporisé puis mélangé à de l'argon, avant d'être injecté dans le réacteur.

Le réacteur utilisé au LGPPTS pour réaliser des dépôts de polyallylamine par PECVD sur des surfaces de PDMS est présenté sur la figure 3.8 [306, 307]. Le réacteur est constitué d'une cloche en verre, renfermant deux électrodes configurées de façon asymétrique : une électrode creuse haute tension, reliée de façon capacitive à un générateur de tension basse fréquence (70 kHz), et une électrode cylindrique tournante, reliée à la masse. Le gaz vecteur du plasma (Argon) et l'allylamine vaporisée sont introduits dans le réacteur par l'électrode creuse, tandis que les échantillons à traiter sont fixés sur l'électrode cylindrique. La distance entre les électrodes est fixée à 8 mm et la largeur de la zone soumise au plasma varie avec l'épaisseur de l'échantillon. L'allylamine qui possède une faible tension de surface est volatile : le réservoir de stockage du précurseur est pressurisé et l'allylamine se vaporise lors de son injection dans le circuit d'alimentation du réacteur ; la pression est maintenue constante dans le réacteur à 0.8 mbar pendant le traitement.

Le dépôt de polyallylamine par PECVD est réalisé en deux étapes :

1. Pré-traitement à l'argon permettant de nettoyer le substrat à traiter et d'améliorer l'adhérence du dépôt sur le substrat.
 - Purge du réacteur avec un flux d'argon, pour augmenter la pureté du gaz dans le réacteur
 - Traitement au plasma Ar des échantillons à traiter (décharge électrique = 2 W, $P_{\text{réacteur}} = 1$ mbar)
2. Dépôt de polyallylamine
 - Purge du réacteur
 - Plasma Ar/allylamine (décharge électrique = 1 W, $P_{\text{réacteur}} = 0.8$ mbar)

Les traitements plasma sont tous réalisés en configuration dynamique, c'est-à-dire avec l'électrode cylindrique en rotation. Les échantillons sont ainsi exposés périodiquement au plasma, ce mode de traitement s'apparentant à un mode pulsé [308, 309, 310]. L'électrode cylindrique est divisée en 44 zones sur lesquelles peut être fixé un échantillon. En considérant une vitesse de rotation d'un tour par minute, le temps réel de traitement pour chaque zone est obtenu à l'aide de l'équation (3.1) [307] :

$$t_{\text{réel}} = \frac{t_{\text{exp}}}{44} \text{ où } t_{\text{exp}} \text{ est la durée du traitement} \quad (3.1)$$

La puissance de la décharge électrique, la pression et les débits d'argon et d'allylamine, sont autant de paramètres influençant la qualité du dépôt de polyallylamine. Ils ont été optimisés, afin de déposer une couche de polyallylamine d'environ 100 nm d'épaisseur, sur des surfaces de PDMS et de verre [301].

Intérêts et choix du matériau

Le mécanisme de polymérisation assistée par plasma étant différent des mécanismes de polymérisation conventionnelle, le produit de polymérisation obtenu a une structure particulière. Les mécanismes de polymérisation conventionnelle, comme la polymérisation radicalaire ou la polymérisation ionique, sont très spécifiques, et en général assez prévisibles. Le polymère obtenu par les techniques conventionnelles a une structure plutôt linéaire et faiblement ramifiée. La polymérisation assistée par plasma implique des mécanismes plus complexes : la fragmentation et la recombinaison du monomère précurseur, conduisent à une structure plus ramifiée (voir figure 3.9). Les films polymérisés par plasma sont ainsi caractérisés par :

- une grande cohérence et une forte adhérence sur le substrat
- un degré de réticulation élevé
- une faible porosité
- une stabilité importante à haute température

La PECVD permet ainsi de polymériser des films sur différents matériaux et de modifier la chimie de surface de ces matériaux sans modifier leurs propriétés intrinsèques.

Des études au LGPPTS ont montré que le dépôt d'acide acrylique par PECVD, permet de rendre hydrophile le PDMS, et que ce traitement de surface est compatible avec l'utilisation sur des systèmes microfluidiques [311, 312]. Cependant, le dépôt d'acide polyacrylique étant soluble dans l'eau, il est peu stable dans le temps, et ne permet pas une bonne tenue en pression des systèmes. Le choix de l'allylamine comme précurseur de PECVD est motivé par le fait que des dépôts de polyallylamine sont résistants à la solubilisation dans l'eau pendant plus de 14 jours [307].

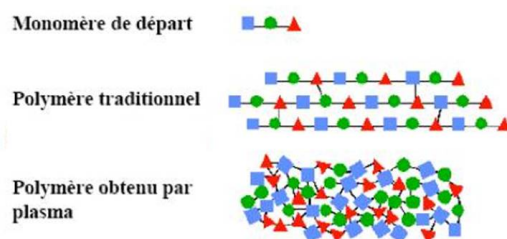


FIGURE 3.9 – Comparaison du produit de polymérisation, obtenu pour une polymérisation radicalaire classique et une réaction de PECVD. La polymérisation radicalaire est plutôt linéaire, et son produit est prévisible, tandis que la polymérisation par plasma induisant une recombinaison des monomères, aboutit à un polymère dont la forme est peu prévisible : beaucoup plus ramifié et dense. Le dépôt de polyallylamine obtenu par plasma est ainsi plus compact, ce qui améliore la stabilité du traitement dans le temps.

Par ailleurs, la PECVD est réalisée à faible décharge électrique, et dans un mode apparenté au mode pulsé ce qui permet de limiter la fragmentation du précurseur allylamine. Ainsi, les couches supérieures du dépôt de polyallylamine présentent un degré de réticulation plus faible, et une plus grande proportion de groupements en dérivation : la polymérisation n'est pas complète. Il sera donc possible d'intégrer le traitement PECVD dans le procédé de fabrication de microsystemes en PDMS décrit au paragraphe 3.1.2. Après dépôt de polyallylamine sur le motif thermomoulé en PDMS et une lamelle de verre, le motif est collé sur la lamelle de verre et la fermeture du système est assurée par presse thermique (figure 3.10). Ce traitement thermique permet, après activation des dépôts de polyallylamine par nébullisation aqueuse, d'achever la polymérisation de la polyallylamine. L'interpénétration des chaînes de polymères assure la résistance en pression du système, jusqu'à 1 bar.

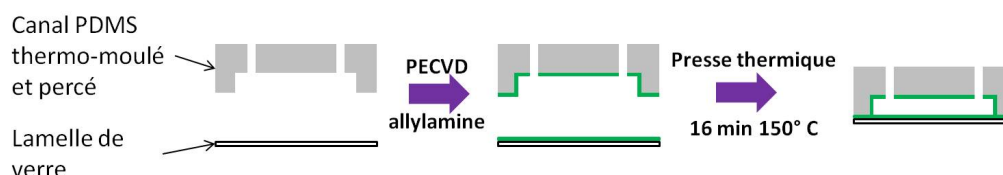


FIGURE 3.10 – PECVD et microfabrication PDMS. Après thermo-moulage du canal sur un moule en SU₈, on dépose une couche de polyallylamine (indiquée en vert) sur le canal en PDMS et sur une lamelle de verre. Les deux parties sont alors mises en contact sous presse thermique : la fin de la polymérisation des deux couches de polyallylamine permet de fermer le système.

Nous avons choisi de réaliser des dépôts sur du PDMS, car il est beaucoup plus simple et rapide de fabriquer des surfaces planes de PDMS, que des surfaces planes de NOA. Toutefois, il est envisageable d'effectuer des dépôts similaires sur des surfaces de NOA (matériau également activable par plasma), en optimisant les paramètres de la PECVD.

3.2.2 Caractérisation du traitement

Analyse de la chimie de surface par XPS

L’XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ou Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X, est une méthode d’analyse chimique mise au point par Kai Siegbahn dans les années 1960. Elle repose sur l’effet photoélectrique : un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique absorbe de l’énergie et réémet des électrons (aussi appelés photoélectrons). L’énergie nécessaire à l’éjection d’un électron est égale à l’énergie de l’électron dans l’atome (énergie de liaison E_B ou *binding energy*). Par conservation de l’énergie, l’excédent d’énergie non nécessaire à l’éjection est transféré aux électrons sous forme d’énergie cinétique (E_C , *kinetic energy*). Dans un appareil d’XPS, l’échantillon soumis à un faisceau de rayons X, va émettre des électrons : ces électrons sont collectés et on mesure l’énergie cinétique de chaque électron [313] (voir figure 3.11). L’énergie cinétique mesurée pour un électron est reliée à son énergie de liaison et à l’énergie $h\nu$ des photons X incidents, par la formule d’Einstein [314] (3.2) :

$$E_B = h\nu - (E_C + \phi) \quad (3.2)$$

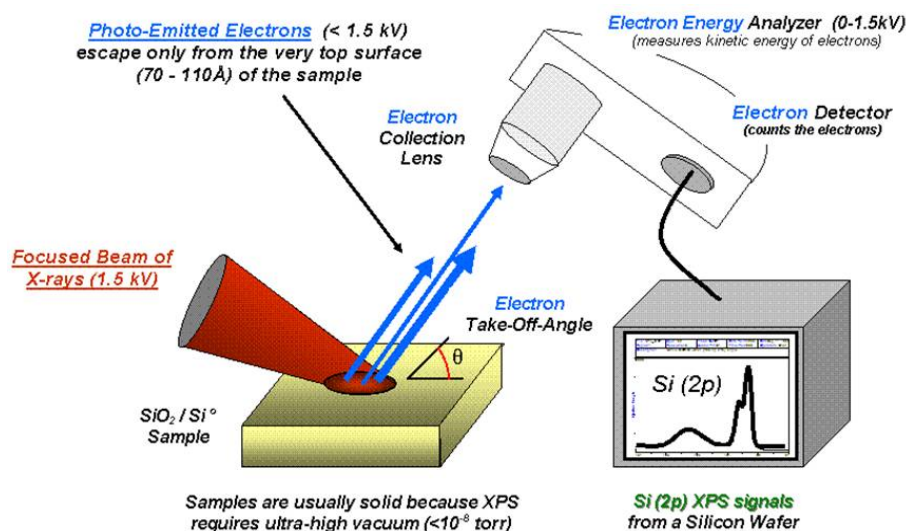
où ϕ est la fonction de travail du spectromètre

On peut mesurer ainsi la distribution d’énergie des électrons émis par l’échantillon : on obtient un spectre présentant le nombre d’électrons collectés en fonction de l’énergie de liaison E_B . L’énergie de liaison d’un électron est caractéristique de l’atome (élément chimique) à partir duquel il a été émis, et également du niveau électronique émetteur de cet atome (1s, 2s, 2p, ...). Chaque élément chimique produira donc une série de pics associés à des valeurs spécifiques de E_B , correspondant à ses différents niveaux électroniques. Le spectre XPS d’un échantillon présentera, donc, des pics associés à des valeurs de E_B caractéristiques des éléments chimiques qui composent le matériau analysé. Après conversion du nombre d’électrons en signal d’intensité, et une calibration qui tient compte de la section efficace d’éjection d’électron par type d’atome, l’aire sous chaque pic permet de calculer les concentrations atomiques relatives des différents éléments présents à la surface de l’échantillon.

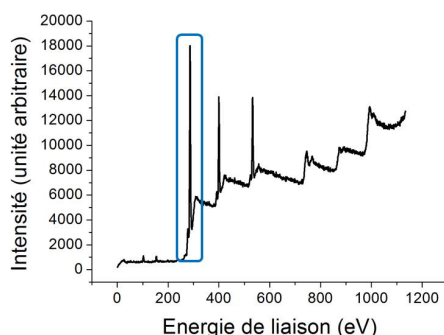
De plus, l’énergie de liaison d’un électron émis à partir d’un atome donné, dépend également de l’environnement chimique de cet atome, c’est-à-dire des groupements chimiques auxquels il est relié. Ceci se traduit sur le spectre par une modification de la forme du pic correspondant à cet atome (écart à la forme gaussienne). La spectrométrie XPS étant un processus ne faisant intervenir qu’un seul électron, il est facile de déconvoluer l’ensemble complexe des pics du spectre [316]. Au moyen d’un logiciel de traitement adapté, chaque pic est analysé individuellement pour identifier des pics secondaires associés à des valeurs de E_B caractéristiques des groupements chimiques liés à l’atome (c’est ce qu’on appelle la synthèse de pics 3.11c) [317]. L’aire sous chaque pic secondaire permet également de calculer la proportion de chaque groupement chimique.

La longueur de pénétration des photons X est d’1 à 5 μm , cependant, seuls les électrons émis par les dix premiers nanomètres de la surface sont captés par le détecteur. Les autres sont recapturés ou piégés, dans des états excités, à l’intérieur du matériau. L’XPS permet donc d’analyser la composition et la structure chimique des dix premiers nanomètres de la surface de l’échantillon.

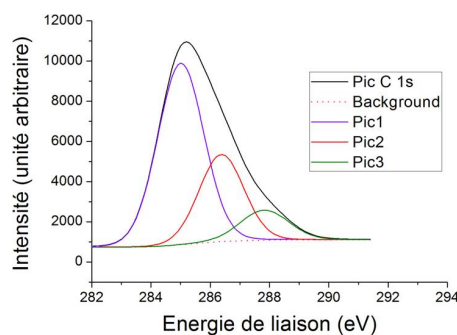
En pratique, après un survol à basse résolution, on obtient un spectre comportant un certain nombre de pics (figure 3.11b). La comparaison de ce spectre avec des spectres connus permet de déterminer les éléments chimiques qui composent le matériau, et les énergies de liaison associés à chacun de ces éléments. Il est également possible, à partir de ce



(a) Schéma de l'analyse par XPS



(b) Spectre XPS total



(c) Détails pour le pic du C 1s

FIGURE 3.11 – XPS : spectrométrie de photoélectrons pour l'analyse chimique. (a) Schéma du procédé mis en oeuvre par l'XPS [315]. (b) Spectre typique obtenu par XPS : chaque pic est associé à une énergie de liaison. À chaque élément chimique correspond une série de pics spécifique. En comparant le spectre à ces séries, il est possible de déterminer les éléments chimiques présents dans le matériau. Par intégration sous les pics, on calcule les pourcentages atomiques de ces éléments. (c) Spectre du C 1s (détail du spectre global correspondant au rectangle bleu). Synthèse de pics pour identifier les pics secondaires correspondant aux différents groupements liés au carbone.

premier spectre, de calculer les concentrations atomiques relatives des différents éléments chimiques du matériau. On effectue, ensuite, un deuxième survol à haute résolution, et on isole chaque pic grâce aux énergies de liaison déterminées lors du premier survol. On procède alors à une analyse individuelle de chaque pic (synthèse de pics), afin d'obtenir un aperçu des fonctions chimiques présentes à la surface du matériau (figure 3.11c). Toutefois, pour certains atomes comme le C 1s, les énergies de liaison de différents groupements peuvent être très proches, ce qui les rend difficiles à séparer et à identifier de façon certaine. Par exemple, il est difficile de séparer les pics secondaires correspondant, respectivement, à la liaison C-C et à la liaison C-H. Il existe des méthodes permettant d'améliorer ce pouvoir de séparation, mais elles n'ont pas été mises en oeuvre ici [317].

Afin de déterminer la composition et la structure chimique de la couche de polyallylamine déposée par PECVD, nous avons analysé, par XPS, des dépôts sur surface de verre.

Le tableau ci-dessous compare les concentrations atomiques relatives mesurées par XPS pour trois types d'échantillons :

- surface de verre traitée par PECVD allylamine
- surface de verre traitée par PECVD allylamine, puis chauffé pendant 16 min à 150 ° C
- surface de verre non traitée (témoin)

	PPAA	PPAA + chauffage	témoin
Calcium (Ca 2p)	-	-	<1
Carbone (C 1s)	67,8	65,9	19,4
Chlore (Cl 2p)	<1	<1	-
Azote (N 1s)	19,2	18,1	-
Oxygène (O 1s)	11,4	13,7	53,5
Silicium (Si 2p)	1,5	1,4	23,4
Sodium (Na 1s)	<1	<1	2,7

Le témoin est constitué principalement de carbone, d'hydrogène et de silicium, ce qui correspond à la structure silicatée du verre. La diminution presque totale du silicium, ainsi que l'apparition d'azote, sur les échantillons traités par PECVD, indiquent que le dépôt de polyallylamine a bien eu lieu. Cette couche de polyallylamine est composée majoritairement de carbone, d'azote et d'oxygène. Les deux premiers éléments (C et N), sont associés à la structure du monomère d'allylamine ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) ; la présence d'oxygène, qui n'est pas un élément constitutif de ce monomère précurseur, indique que le dépôt de polyallylamine a été oxydé pendant ou après le plasma.

Par ailleurs, les éléments chimiques détectés à l'état de trace dans la couche de polyallylamine (chlore, sodium), peuvent provenir de contaminations atmosphériques, lors du retour à pression ambiante entre l'étape de plasma et l'analyse par XPS. En outre, le silicium identifié pourrait provenir de l'ablation du substrat de verre au démarrage du traitement plasma : cette ablation induit une désorption d'atomes de silicium, qui persistent dans le réacteur, et contaminent, ensuite, la couche de polyallylamine, au cours du processus de dépôt.

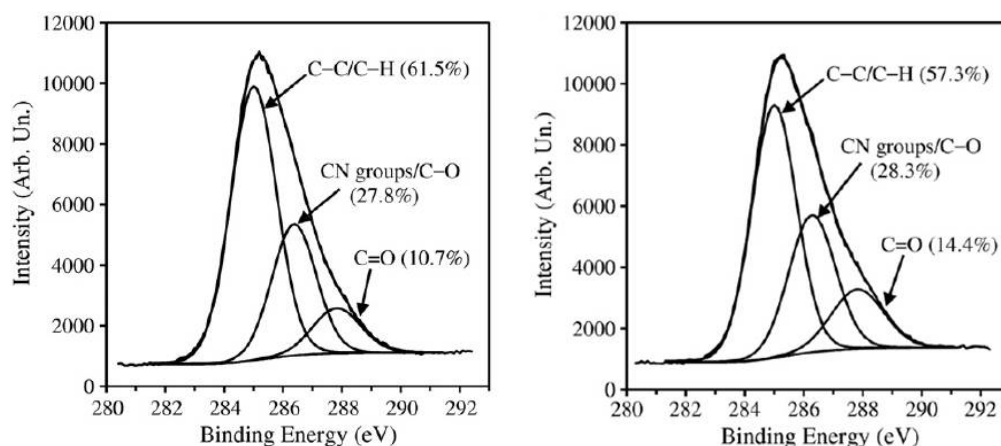
Enfin, les surfaces de verre traitées par PECVD et celles traitées par PECVD et chauffées, présentent des pourcentages atomiques similaires. On remarque seulement une légère augmentation d'environ 2 % du pourcentage d'oxygène, couplée à une diminution du carbone et de l'azote, après traitement thermique. Ceci suggère une altération chimique thermo-oxidante des couches supérieures du dépôt de polyallylamine.

La synthèse de pic pour le carbone C 1s, permet d'identifier 3 pics secondaires, après traitement PECVD ou après traitement PECVD et traitement thermique (figure 3.12) :

- un pic à 285,0 eV correspondant à la liaison C-C ou C=C de la chaîne polymérisée ou à des groupements C-H en dérivation
- un pic à 286,4 eV correspondant à des groupements C-N, C=N ou C-O
- un pic à 287,9 eV correspondant à des groupements C=O

Pour les deux premiers pics, la séparation des différents groupements n'est pas possible, en raison de la proximité de ces groupements en terme d'énergie de liaison. Les groupements correspondant au premier pic sont caractéristiques de la chaîne carbonée de la polyallylamine, issue de la polymérisation du monomère d'allylamine. Les groupements correspondant aux deux autres pics, sont des groupements plutôt polaires, présents en dérivation de la chaîne, pouvant expliquer le caractère hydrophile du dépôt.

On retrouve la modification chimique observée sur les pourcentages atomiques après traitement thermique. Le traitement thermique induit une diminution d'environ 4 % du



(a) échantillon après dépôt de polyallylamine (b) échantillon après dépôt de polyallylamine puis traitement thermique

FIGURE 3.12 – Caractérisation du dépôt d'allylamine obtenu par PECVD sur surfaces de verre. Spectres haute résolution du C 1s obtenus par XPS, pour un dépôt d'allylamine par PECVD, pour des échantillons non chauffé (a) et chauffé à 150 °C (b). Les données entre parenthèses indiquent les moyennes des aires relatives issues de la synthèse de pic, et donc les proportions relatives des groupements correspondant à chaque pic.

pourcentage relatif des groupements C-C/C-H (pic à 285,0 eV), couplée à une augmentation d'environ 4 % du pourcentage relatif des groupements C=O (pic à 287,9 eV), tandis que le pourcentage des groupements C-N/C-O (pic à 286,4 eV) est inchangé (figure 3.12b). Ceci confirme que le traitement thermique engendre une oxydation du dépôt de polyallylamine, sans altération chimique hétéroatomique.

Analyse du mouillage des surfaces

Après avoir caractérisé la structure et la composition chimiques du dépôt de polyallylamine, nous souhaitons étudier ses propriétés de mouillage. Nous avons donc mesuré l'angle de contact statique eau/air pour des surfaces planes de PDMS traitées par PECVD allylamine. Les résultats de l'étude de vieillissement sont présentées en figure 3.13. L'angle de contact est réduit de 110 ° pour du PDMS non traité, à environ 60 ° pour du PDMS recouvert de polyallylamine : le dépôt de polyallylamine rend donc la surface de PDMS hydrophile. De plus, cet angle est stable jusqu'à 14 jours après le traitement : c'est un progrès par rapport au traitement au plasma O₂.

Tout d'abord, l'hydrophilie conférée à la surface par le dépôt de polyallylamine est due, majoritairement, à la présence en surface de groupements polaires C=O et C-N/C-O, mis en évidence par XPS. Par ailleurs, l'altération des propriétés de mouillage sur des surfaces traitées par les méthodes conventionnelles, est due à la diffusion de chaînes courtes de PDMS du *bulk* vers la surface. Le dépôt de polyallylamine est caractérisé par une densité et un degré de réticulation élevé, qui rendent la couche de polyallylamine imperméable à la diffusion de ces chaînes courtes de PDMS. Ceci explique donc la stabilité des propriétés de mouillage observée après traitement PECVD allylamine. Enfin, l'angle de contact mesuré sur des échantillons traités en PECVD puis soumis à un traitement thermique, est similaire à celui mesuré sur des échantillons seulement traités en PECVD : le traitement thermique n'affecte donc pas les propriétés de mouillage. Après fermeture

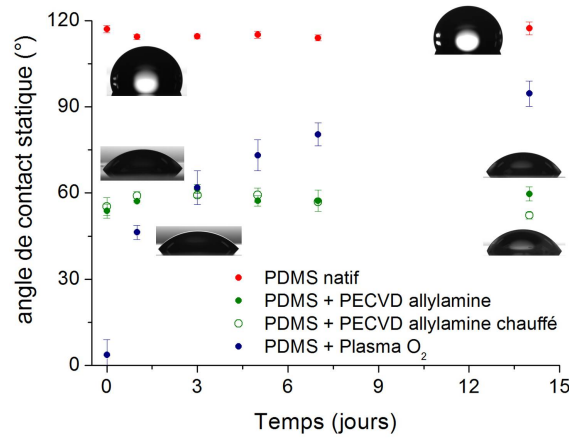


FIGURE 3.13 – Étude de stabilité du dépôt de polyallylamine sur surfaces planes de PDMS. Mesures de l'angle de contact statique eau/air au cours du temps, après traitement : les surfaces de PDMS recouvertes de polyallylamine présentent un angle d'environ 60° , stable jusqu'à 14 jours après le traitement. La stabilité est améliorée par rapport au traitement au plasma O_2 , pour lequel l'hydrophobie est retrouvée au bout de 7 jours.

du microsystème, le mouillage sera donc intact, ce qui est confirmé par la réalisation d'émulsion eau/huile dans des jonctions en T, traitées par PECVD [301].

3.2.3 Possibilité de texturer le mouillage ?

Afin d'améliorer les potentialités du traitement par PECVD, nous envisageons d'adapter ce procédé pour sélectionner les zones que nous souhaitons rendre hydrophiles. Il suffit d'écranter, par un masque physique, la surface du PDMS pendant le traitement par PECVD, pour empêcher le dépôt de polyallylamine. En appliquant ce principe, illustré figure 3.14a, il est possible de texturer le mouillage sur des surfaces ouvertes de PDMS : seules les zones où s'est déposée la polyallylamine seront hydrophiles.

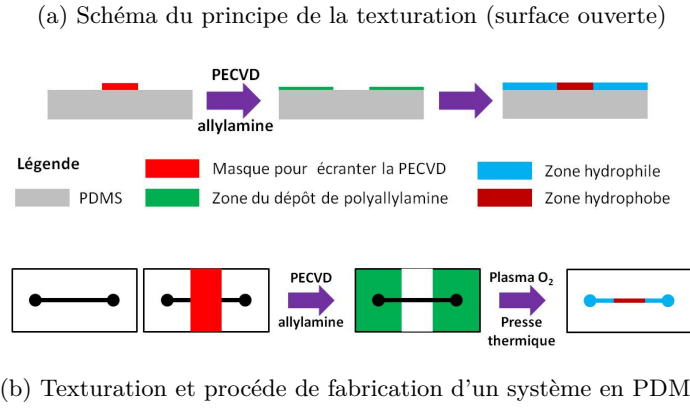


FIGURE 3.14 – Dépôt de polyallylamine par PECVD et texturation du mouillage. (a) Schéma de l'écrantage permettant de sélectionner les zones où se dépose la polyallylamine. (b) Texturation et fabrication d'un système en PDMS. On utilise un masque lors du traitement PECVD, pour sélectionner les zones où se dépose la polyallylamine sur les deux sous-parties du système. Afin de fermer entièrement le système, on combine un traitement au plasma O_2 pour faire adhérer entre elles les zones sans polyallylamine, avec un traitement presse thermique pour faire adhérer entre elles les zones où il y a eu dépôt.

Pour fabriquer des microsystèmes en PDMS texturés en utilisant le protocole décrit au paragraphe 3.1.2, il convient de texturer les deux sous-parties avant fermeture du système. Un canal thermo-moulé en PDMS, et une lamelle de verre sont traités et texturés par PECVD. On obtient ainsi sur chaque surface ouverte, une ou plusieurs zones couvertes par le dépôt de polyallylamine, et une ou plusieurs zones nues de PDMS ou de verre. Le traitement au plasma O_2 de ces deux surfaces permet, après alignement, de coller les zones nues entre elles (contact PDMS-verre). Puis, un traitement thermique sous presse permet de faire adhérer les zones couvertes de polyallylamine entre elles (figure 3.14b); le traitement thermique assure que les zones nues retrouvent leur hydrophobie. Ainsi, après fermeture, le système présente des zones hydrophiles correspondant au dépôt de polyallylamine, et des zones hydrophobes (PDMS/verre nu).

En appliquant ce procédé et en disposant un masque comme indiqué en rouge sur la figure 3.15a, nous avons fabriqué un canal droit en PDMS, dont seule la moitié gauche présente un dépôt de polyallylamine. Nous injectons alors de l'eau dans ce canal, et nous observons la forme du ménisque eau/air (eau avançante), en fonction de sa position dans le canal : les images de gauche dans la figure 3.15b représentent le ménisque dans la partie traitée (blanche) du système; celle de droite représente le ménisque dans la partie non traitée du système. Ces images correspondent, de haut en bas, à des essais réalisés dans un canal droit texturé, respectivement 1 jour, 2 jours et 4 jours après le traitement.

Dans la partie traitée du système, le ménisque eau/air est en faveur de l'eau (angle de contact $\theta \sim 50^\circ$), indiquant que les parois du système sont hydrophiles; tandis que dans la partie non traitée du système, le ménisque eau/air est aplati (angle de contact $\theta > 90^\circ$), indiquant que les parois du système sont hydrophobes, mouillage attendu pour un système PDMS/verre natif. On peut également remarquer que cette différence de mouillage persiste 4 jours après le traitement, confirmant la stabilité de l'hydrophilie de la couche de polyallylamine, observée en surfaces ouvertes. Ainsi, cette expérience montre que le traitement par PECVD permet de rendre hydrophile la surface d'un système microfluidique de façon sélective, c'est-à-dire d'en texturer les propriétés de mouillage.

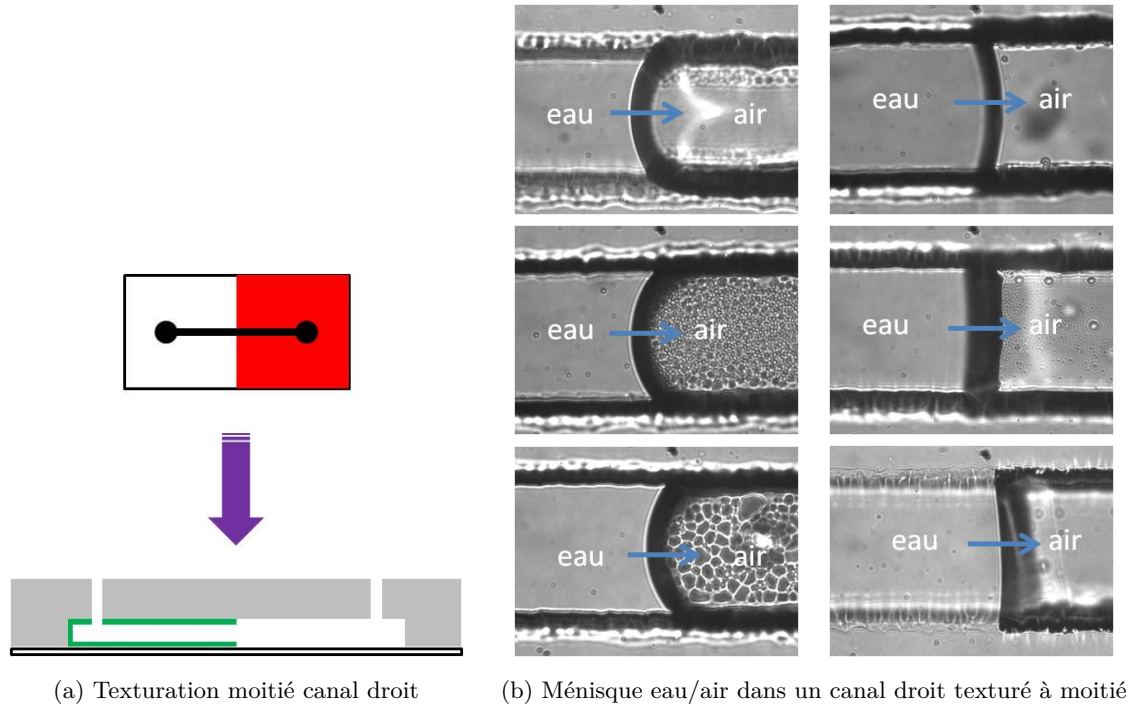


FIGURE 3.15 – Essais de texturation du mouillage par PECVD pour un canal droit en PDMS. (a) La moitié d’un canal droit a été écranée lors du traitement PECVD : on obtient ainsi, un canal qui présente un dépôt de polyallylamine sur ses quatre côtés, seulement dans la partie gauche du système (indiquée par le liseré vert). (b) On injecte ensuite de l’eau dans ce canal et on observe la forme du ménisque eau/air dans les deux parties du système. Dans la situation eau avançante, le ménisque est favorable à l’eau dans la partie recouverte de polyallylamine, et donc hydrophile (images de gauche), tandis qu’il est favorable à l’air dans la partie ne présentant pas de dépôt, donc hydrophobe (images de droite).

3.2.4 Limites de la technique

Le dépôt par PECVD de polyallylamine sur PDMS permet de rendre hydrophile le PDMS de façon durable et peut s’insérer dans le protocole de fabrication de microsystèmes en PDMS, puisqu’il est possible de fermer le système après le traitement. Les propriétés de mouillage des microsystèmes ainsi traités, sont compatibles avec la génération de gouttes dans une jonction en T. Enfin, la technique permet également de texturer le mouillage, en sélectionnant les zones du système sur lesquelles le dépôt est réalisé.

Toutefois, l’angle de contact mesuré sur les surfaces traitées est de 60° , une valeur assez élevée, en comparaison de celle atteinte par un traitement au plasma O_2 . De plus, la résolution du texturage du mouillage est limitée à environ $500\ \mu\text{m}$, en raison de la faible précision de la technique utilisée pour écranter le système à l’étape de PECVD : ceci permet seulement d’envisager d’appliquer des texturations grossières. Enfin, la polyallylamine déposée comporte un certain nombre d’amines primaires $-NH_2$ exposées en surface du matériau : la réactivité de surface du dépôt sera donc fortement influencée par le pH des solutions utilisées dans les systèmes traités. Les essais en milieu pétrolier impliquant en général des solutions alcalines, mais avec présence d’acides naphthéniques, il ne sera pas possible d’utiliser un tel dépôt pour des essais avec du brut.

Néanmoins, il est intéressant de noter que le processus de dépôt décrit ici est applicable sur différents types de substrats, et pour différents types de précurseurs : il est donc envisageable de trouver un précurseur permettant un dépôt sur des surfaces de NOA, et donnant lieu à la polymérisation d'un dépôt dont la réactivité de surface serait compatible avec l'utilisation de brut. Il serait alors nécessaire d'optimiser à nouveau les différents paramètres du traitement PECVD, ce qui dépasse le cadre de cette thèse.

3.3 UV-Ozone : traitement hydrophile en phase sèche appliqué à la NOA

3.3.1 UV-Ozone et hydrophilie

Comme nous l'avons vu précédemment, la plupart des matériaux thermo-plastiques alternatifs au PDMS pour la fabrication sont hydrophobes, ou faiblement hydrophiles : la NOA et les polycarbonates en sont de bons exemples. Le traitement de ces matériaux au plasma, ou à une exposition aux UV lointains combinée à une ozonation, permet via une oxydation faisant apparaître des groupements polaires à la surface du matériau, d'abaisser l'angle de contact statique eau-air pour ce matériau. Le problème majeur de cette technique reste, toutefois, que le traitement ne persiste pas dans le temps. Ce traitement est doublement intéressant pour certains de ces matériaux, car si le matériau est transparent aux UV dans la gamme de basses longueurs d'ondes ($\lambda < 300$ nm), il devient possible de traiter le système à la fois en surfaces ouvertes, et en configuration fermée.

3.3.2 Applicabilité à la NOA

Caractérisation sur surface plane

Levaché *et al.* [318] ont montré que l'exposition d'une surface plane de NOA, dans un four à UV-ozone, permettait d'abaisser l'angle de contact statique eau-air sur NOA. L'angle de contact mesuré est d'autant plus petit que le temps d'exposition au four UV est long : un angle proche de 0° est atteint dès que le temps d'exposition est supérieur à 10 min. De plus, cet angle est stable pendant plusieurs semaines après le traitement, pour des surfaces traitées et stockées dans une boîte de Pétri, à température ambiante, comme à plus haute température (90°C) (voir figure 3.16). Ce résultat est cohérent avec les expériences précédentes de traitement réalisées sur d'autres matériaux plastiques comme le PMMA ou le COC [319, 320]. Le traitement UV induit, à la surface du matériau, la formation de groupements polaires contenant de l'oxygène (carboxyl, hydroxyl et peroxydes) [321, 322, 323] qui favorisent son hydrophilie.

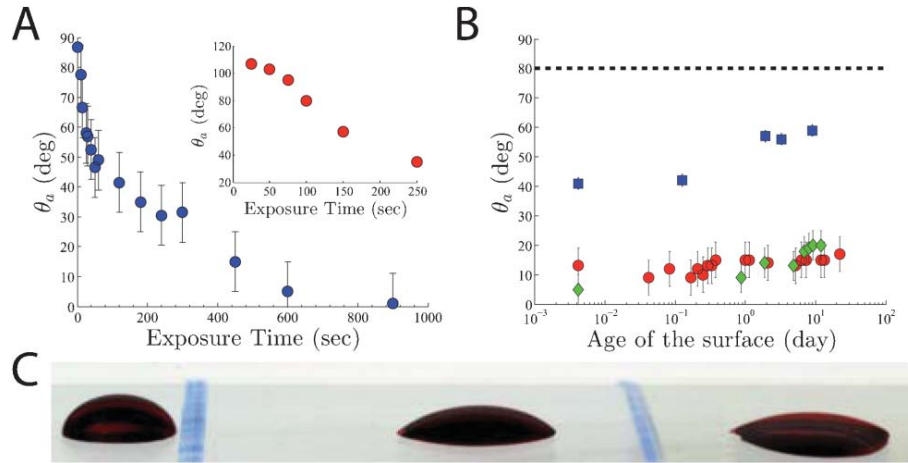


FIGURE 3.16 – Traitement UV-ozone sur surface plane de NOA [318]. (A) Angle d’avancée d’une goutte d’eau sur une surface de NOA 81, en fonction du temps d’exposition de la surface au traitement UV-ozone. Le graphe en insert montre une mesure similaire pour une goutte d’eau dispersée dans de l’héxadécane. Dès que le temps d’exposition dépasse 400 s l’angle de contact est réduit de 80° à moins de 20°. (B) Variation de l’angle de contact en fonction du temps après traitement, pour deux temps d’exposition différents : 200 s (bleu) et 1 800 s (rouge). L’angle de contact reste constant autour de sa valeur initiale après traitement : le traitement est stable pendant plusieurs semaines. (C) Surface de NOA ayant subi localement des temps de traitements UV-ozone différents : non traité (à gauche), traité 200 s (au milieu) et 1 800 s (à droite). Plus le temps de traitement est long, plus la goutte d’eau s’étale sur la surface.

Compatibilité avec le protocole de fabrication NOA

Levaché *et al.* [318] ont également montré qu’il était possible de traiter des microsystèmes en NOA avant ou après fermeture (voir figure 3.17). La compatibilité de ce traitement avec le protocole de fabrication de microsystèmes en NOA décrit au paragraphe 3.1.2 mérite quelques commentaires. En effet, ce protocole implique l’utilisation d’UV à 365 nm pour assurer la photopolymérisation de la colle, et ainsi la fermeture du système, tandis que le traitement UV-ozone, implique l’utilisation de longueur d’onde plus basse (254 nm).

À cette longueur d’onde, la NOA est entièrement réticulée : l’exposition des deux sous-parties d’un système avant fermeture au traitement UV-ozone entraîne l’impossibilité de coller ensuite ces deux sous parties pour fermer le système. Il faut donc, comme décrit sur la figure 3.17 (B), exposer chaque sous-partie à travers un masque, afin de laisser les bords libres pour la fermeture du système. Cependant, les essais de fabrication réalisés suivant ce protocole ont montré que les microsystèmes ne résistaient que faiblement en pression : la fermeture du système est altérée par le traitement UV-ozone, car la zone permettant le collage est réduite aux bords du système.

La possibilité de traiter le système *in situ* permet de s’affranchir de ce collage délicat. Cependant, les spectres d’absorption dans l’UV du verre et de la NOA, montrent que ces deux matériaux absorbent à la longueur d’onde correspondant au traitement ; seul le quartz transmet une partie des UV à 254 nm. Il convient donc d’adapter le protocole de fabrication des microsystèmes, afin d’avoir un côté en quartz à travers lequel l’exposition à l’UV-ozone est possible (figure 3.17 (A)). Le quartz possédant des propriétés de mouillage similaire au verre, après traitement, le microsystème sera caractérisé par 4 côtés hydrophiles, 3 en NOA et 1 en quartz.

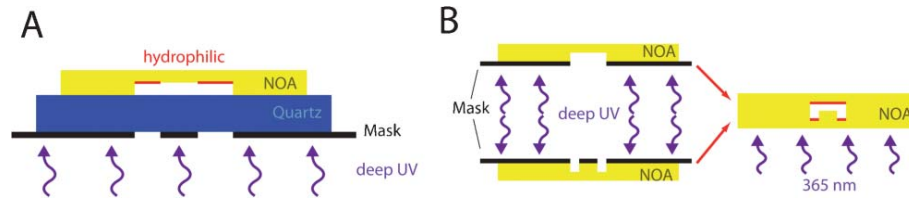


FIGURE 3.17 – Protocole de traitement UV-ozone *in situ* et *ex situ* de microsystèmes en NOA [318]. Le traitement en système fermé (A) requiert la fermeture du système par une lame de quartz, pour pouvoir exposer aux UV la NOA à travers le quartz. Le traitement en système ouvert (B) est effectué avant fermeture, et implique l'utilisation d'un masque (ici en noir), pour n'exposer aux UV que les zones choisies, et conserver ainsi des zones pour la fermeture du système.

3.3.3 UV-ozone : un traitement permettant des progrès technologiques

Un tel traitement aux UV en système fermé, permet, d'une part, de découpler le processus assurant la fermeture du système et celui modifiant la surface, et d'autre part, d'envisager de choisir les zones du système exposées au traitement, afin d'en texturer les propriétés de mouillage. Ceci permet un contrôle à haute résolution des propriétés de surface, élément très important pour de nombreuses applications.

Utilisation dans l'industrie pétrolière

Nous avons appliqué le traitement UV-ozone *in situ* à des microsystèmes entiers, en adaptant le protocole de fabrication de la figure 3.4b, pour obtenir des microsystèmes hydrophiles possédant 3 côtés en NOA et un côté en quartz. La nouvelle séquence de fabrication est illustrée figure 3.18a, et comporte une étape de recuit rallongée, afin d'éviter des décollements du système à l'interface NOA-quartz, lors du traitement UV-ozone.

Nous avons ainsi pu réaliser des essais avec du brut, dans des réseaux de canaux aléatoires complexes et longs, confirmant l'amélioration du mouillage permise par le traitement, sur l'ensemble du système. La figure 3.18 compare l'état final obtenu lors d'essais en micromodèle pour des systèmes en NOA non traité (b) et traité UV-ozone (c) : le système est initialement rempli d'huile (brut), puis on injecte de l'eau par l'extrémité gauche du système, l'eau s'écoulant donc de la gauche vers la droite. Dans le système en NOA non traitée, on observe des résidus d'huile sur toute la surface balayée par l'eau, tandis que dans le système en NOA traité, l'huile résiduelle est présente sous forme de gouttes, les ménisques eau-huile étant en faveur de l'eau. Il s'agit ici d'une comparaison qualitative, qui permet d'évaluer l'hydrophilie du système : l'impact en terme de quantité d'huile récupérée n'est pas analysé. On constate que le mouillage favorable est homogène dans tout le système après traitement UV-ozone, ce qui n'était pas le cas pour un système plasmaté (voir paragraphe 3.1.3). Nous avons donc dépassé la limitation de la diffusion précédemment observée pour le traitement au plasma O_2 .

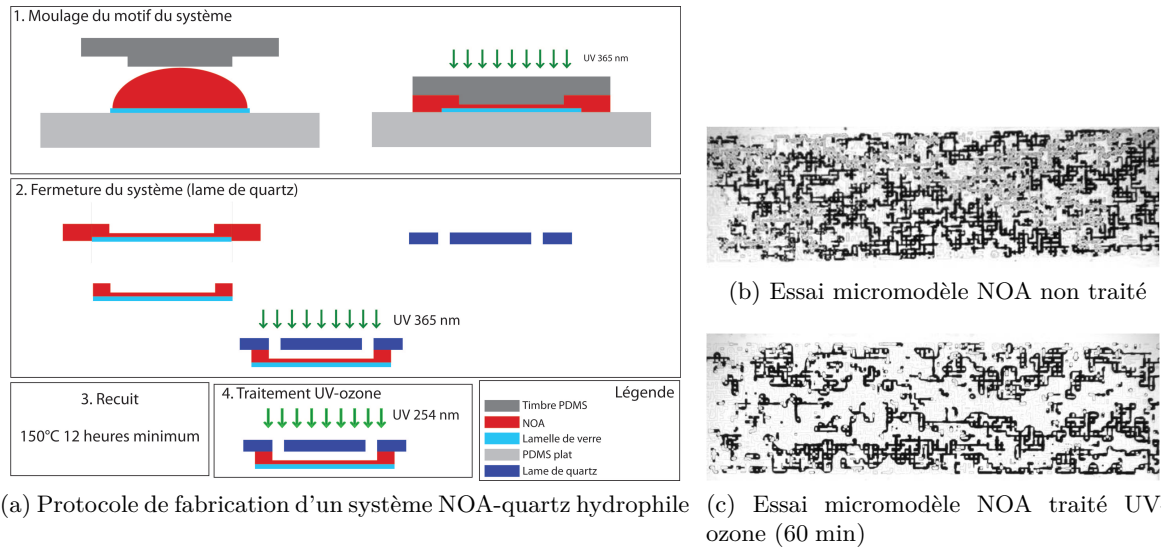


FIGURE 3.18 – Essais en micromodèles NOA. (a) Adaptation du protocole de fabrication NOA, pour pouvoir appliquer le traitement UV-ozone. (b)–(c) Comparaison des situations finales après balayage en eau pour des systèmes non traité (b) et traité (c). Dans un système non traité, il reste des traces d'huile le long des parois après le balayage en eau ; ces traces ne sont pas présentes pour un système traité, seules quelques gouttes d'huile résiduelles persistent (les ménisques sont favorables à l'eau), indiquant que l'hydrophilie du système a été améliorée par le traitement UV-ozone.

Texturation possible même à petite échelle

Nous avons utilisé le traitement UV-ozone pour rendre hydrophiles des systèmes à différentes échelles, en travaillant dans un réseau poreux régulier, constitué de pores ronds de $60\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre reliés par des canaux de $20\text{ }\mu\text{m}$ de large.

La figure 3.19 présente l'état final après remplissage avec de l'eau distillée, colorée par du bleu de méthylène (système initialement rempli d'air), pour des systèmes ayant 3 hauteurs différentes : $1,5\text{ }\mu\text{m}$ (a), $10\text{ }\mu\text{m}$ (b) et $30\text{ }\mu\text{m}$ (c). On observe les mêmes phénomènes d'imprégnation, quelle que soit l'échelle. Pour un système non traité, l'eau imprègne le poreux de façon partielle : une fois que l'eau a percolé, toute l'eau emprunte ce chemin préférentiel. Pour un système traité UV-ozone, l'imprégnation est totale, l'eau explore tout le réseau même après la percolation. De plus, en exposant le système aux UV à travers un masque dont certaines parties sont opaques aux UV, il est possible de sélectionner les zones du système pour lesquelles on améliore l'hydrophilie. Quelques exemples de texturation possibles dans des systèmes à différentes hauteurs sont présentés figure 3.19 (voir également le tableau ci-dessous) : le cadre en pointillés rouges correspond à la zone qui n'a pas été traitée. L'eau imprègne entièrement les zones traitées, et faiblement les zones non traitées. La frontière correspondant au masque est assez bien reproduite après imprégnation en eau du système ; la résolution est limitée par le fait que la lampe UV utilisée pour le traitement n'est pas collimatée : il en résulte une zone d'ombre à la frontière du masque, plus ou moins affectée par les UV lors du traitement.

Hauteur	Forme du texturage	Figure
$1,5\text{ }\mu\text{m}$	triangle	3.19d
$10\text{ }\mu\text{m}$	moitié gauche	3.19e
$30\text{ }\mu\text{m}$	moitié droite	3.19f

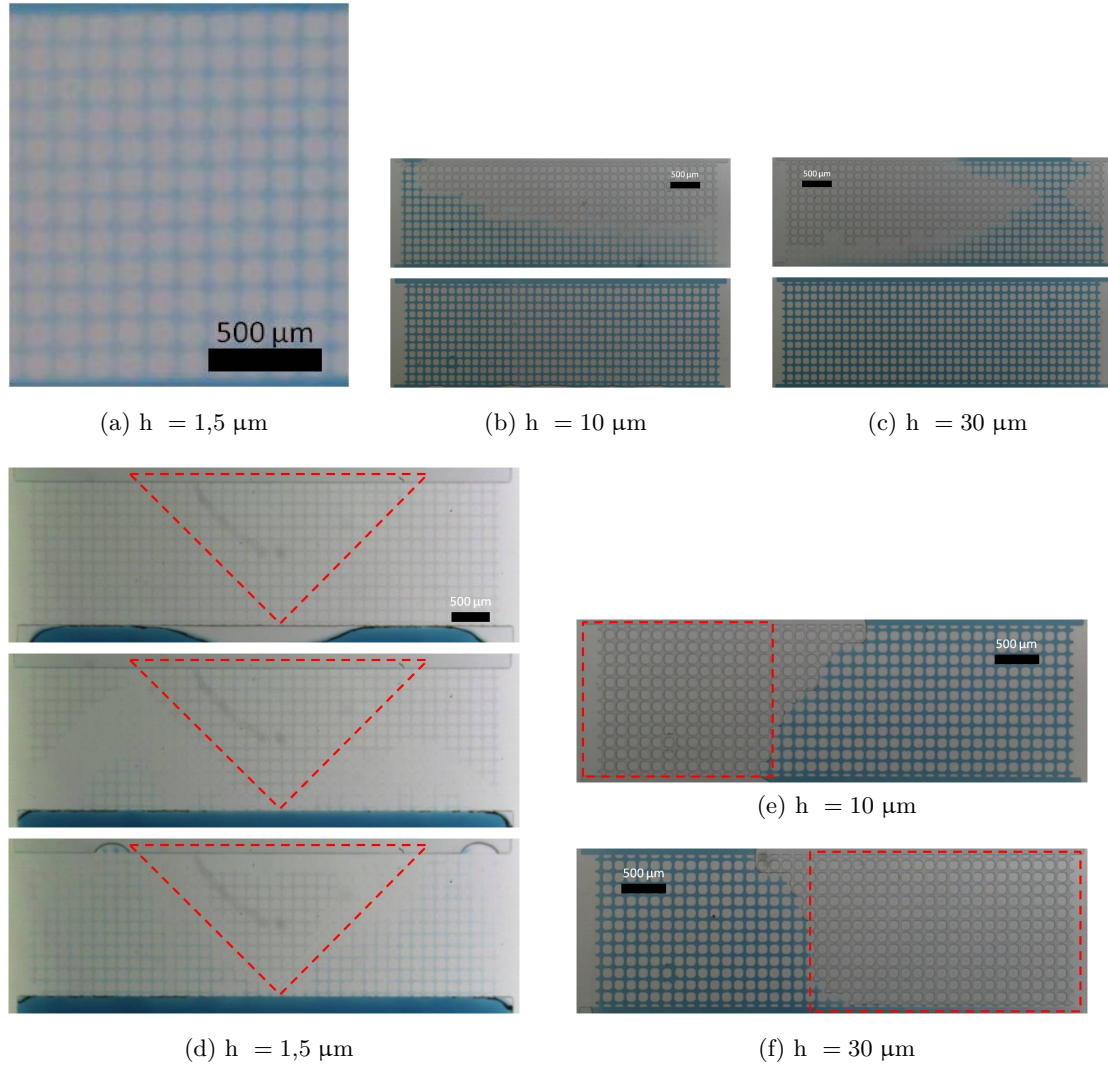


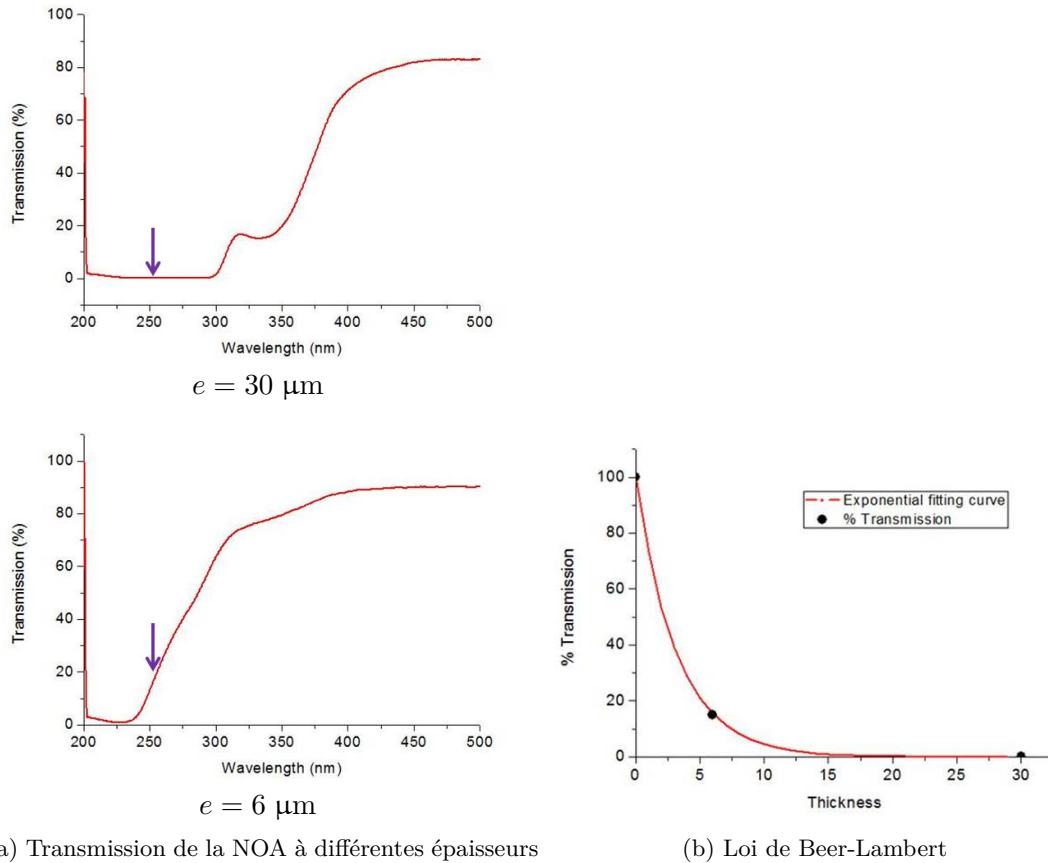
FIGURE 3.19 – Traitement UV-ozone et texturation du mouillage sur des poreux réguliers courts de différentes hauteurs. État final pour des systèmes de hauteurs (h) croissantes après remplissage en eau : (a) Système traité entier, $h = 1,5 \mu\text{m}$, (b) systèmes non traité (haut) et traité entier (bas), $h = 10 \mu\text{m}$, (c) systèmes non traité (haut) et traité entier (bas), $h = 30 \mu\text{m}$. Différentes formes de texturation obtenues après traitement UV-ozone des systèmes à travers un masque : les pointillés rouges délimitent la zone non traitée. (d) triangle, $h = 1,5 \mu\text{m}$, (e) moitié gauche $h = 10 \mu\text{m}$, (f) moitié droite, $h = 30 \mu\text{m}$.

En travaillant dans un réseau poreux régulier court, nous avons démontré, pour la première fois, qu'il est possible de texturer le mouillage dans ce réseau, pour des systèmes ayant jusqu'à $1 \mu\text{m}$ de hauteur. C'est un très gros progrès technologique, qui trouvera des applications dans l'industrie pétrolière, mais également dans de nombreux autres domaines dans lesquels le contrôle des propriétés de mouillage est très important, notamment l'élaboration d'émulsion sub-micrométrique.

Perspective : système tout NOA hydrophile

Cette technique de traitement a permis de faire sauter deux verrous technologiques rencontrés jusqu'à présent :

- Obtenir de façon durable, une mouillabilité comparable à celle du verre, dans des microsystèmes en NOA
- Contrôler la mouillabilité dans des microsystèmes à très petites échelles



(a) Transmission de la NOA à différentes épaisseurs

(b) Loi de Beer-Lambert

FIGURE 3.20 – Propriété d'absorption d'une couche de NOA étalée sur une lame de quartz. (a) Spectres de transmission pour différentes épaisseurs e ; la flèche violette correspond à la longueur d'onde du traitement UV-ozone (254 nm). (b) Loi de Beer Lambert calculée à partir des spectres de transmission obtenus pour trois épaisseurs e différentes (l'épaisseur nulle correspond à la lame de quartz seule). À partir de cette loi, on extrait la longueur de pénétration ℓ_p à 254 nm.

Toutefois, des perspectives d'amélioration sont envisageables : en plus de s'assurer un mouillage comparable au verre pour des microsystèmes en NOA, il pourrait être très intéressant que de tels systèmes possèdent 4 parois composées du même matériau, c'est à dire, de NOA. Outre les différences possibles d'interaction brut/NOA et brut/quartz, la configuration NOA-quartz, présente une fragilité : le collage NOA-quartz est moins bon que le collage NOA-NOA, ce qui peut résulter en une moins bonne résistance en pression du système. Pour cette même raison, une configuration NOA-NOA implique d'appliquer le traitement UV-ozone après fermeture du système, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3.2.

Il n'est pas possible de simplement remplacer la lame de verre par une lame de quartz dans le protocole décrit au paragraphe 3.1.2, car la couche de NOA présente sur le plafond du système absorbe dans l'UV à 254 nm. Les propriétés d'absorption dépendent de l'épaisseur de la couche de NOA présente sur la lame de quartz (loi de Beer-Lambert). Nous avons ainsi mesuré l'absorption dans l'UV, pour des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm, d'une lame de quartz recouverte d'une fine couche de NOA par *spin-coating*. La figure 3.20a présente les spectres de transmission obtenus pour des couches de NOA de 6 μm et 30 μm : lorsque l'épaisseur de la couche de NOA est de 6 μm , on observe une transmission d'environ 15%. Le spectre d'absorption du quartz correspond à une épaisseur nulle. À partir de ces trois spectres, et considérant la loi de Beer Lamber (figure 3.20b), il est possible d'estimer la longueur de pénétration ℓ_p de l'UV dans la NOA à 254 nm (voir equation (3.3)) :

$$(\text{Transmission en}\%) \frac{I(\lambda, e)}{I_0(\lambda)} = e^{-e/\ell_p} \quad (3.3)$$

à partir de la régression, la longueur de pénétration calculée est $\ell_p = 3,2 \mu\text{m}$

Ainsi, cela permet d'envisager de fabriquer des systèmes présentant quatre faces en NOA, et pouvant être exposés au traitement UV-ozone pour les rendre hydrophiles. Il suffit donc d'étaler sur la lame de quartz une couche de NOA de moins de 5 μm . En pratique, pour améliorer l'étalement de la NOA sur la lame de quartz celle-ci ne sera pas percée ; il conviendra donc de percer la lamelle de verre sur laquelle est moulé le motif du système.

Récapitulatif des différentes techniques de traitement de surfaces présentées dans ce chapitre

Traitement	Plasma O ₂	Greffage PAA	Plasma O ₂	PECVD	UV-ozone
Type	phase sèche	phase humide	phase sèche	phase sèche	phase sèche
Matériau	PDMS	PDMS	NOA	PDMS	NOA
θ (°)	< 20	~ 60	< 20	50-60	< 10
Stabilité (air)	30 min - 2 h	> 30 j	> 15 j	> 14 j	> 21 j
Fermeture	oui	oui	oui	oui	oui
Tenue pression	4 bars	4 bars	15 bars	1 bar	15 bars
Patterning	grossier	oui	non	grossier	oui
Temps	15 min	~ 1 h	> 12 h	3 h	1 h
Compatibilité brut	non	non	oui	non	oui
Applicabilité autres matériaux	oui	limité	oui	oui	oui
Limite principale	vieillessement	réversibilité	motif à traiter	réactivité	système NOA-quartz

Nous avons présenté dans cette partie deux matériaux permettant de fabriquer des microsystèmes, et pour lesquels il est possible de contrôler le mouillage. Nous disposons ainsi de plusieurs outils de fabrication permettant d'obtenir les trois types de mouillage suivant :

1. Mouillage huile : système PDMS-verre fabriqué selon le protocole décrit paragraphe 3.1.2, caractérisé par un angle de contact eau/air $\theta = 110^\circ$
2. Mouillage intermédiaire (ou mixte) : système NOA-NOA fabriqué selon le protocole décrit paragraphe 3.1.3, faiblement hydrophile, $\theta = 80^\circ$
3. Mouillage eau : système NOA-quartz fabriqué selon le protocole décrit paragraphe 3.3.3, hydrophile, $\theta = 10^\circ$

Dans la suite, nous nous intéresserons à des écoulements biphasiques polymères/huile, dans des géométries mimant un pore unique, ou un milieu poreux plus complexe. Nous étudierons ainsi l'influence du mouillage sur les phénomènes d'interfaces intervenant dans ces géométries.

Résumé

- ☞ Matériaux utilisés en microfluidique et traitements de surface usuels
 - Deux grands types de matériaux permettent de fabriquer des systèmes rapidement et à moindres coûts : PDMS et NOA.
 - Deux grands types de traitement de surface sont possibles : en phase sèche (en général système ouvert), en phase humide (en général système fermé).
 - Le PDMS nativement hydrophobe peut être rendu temporairement hydrophile par un traitement plasma O_2 . Le retour à l'état hydrophobe est rapide (quelques heures).
 - La NOA est nativement hydrophile : son hydrophilie peut être améliorée par un traitement plasma O_2 de façon durable mais seulement pour des systèmes simples (canaux droits, poreux court).
- ☞ Dépôt de Polyallylamine par PECVD
 - Traitement en phase sèche en système ouvert qui rend hydrophile le PDMS.
 - L'hydrophilie est maintenue de façon durable (15 jours) et le traitement est compatible avec la fermeture du système.
 - Ce traitement rend possible le texturage grossier des propriétés de mouillage de système en PDMS.
- ☞ Traitement UV-ozone
 - Traitement en phase sèche en système ouvert ou fermé qui rend hydrophile la NOA.
 - Tous types de motifs peuvent être rendus hydrophiles et l'hydrophilie est maintenue de façon durable (plusieurs semaines).
 - Ce traitement rend possible le texturage des propriétés de mouillage de système NOA-quartz, même pour des systèmes de hauteur micrométrique.
 - Les systèmes obtenus sont compatibles avec l'utilisation de pétrole.



Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization: Innovative process of allylamine PECVD deposition and microfluidic devices sealing

Sylvain Massey ^{a,c,1}, Aurélien Duboin ^b, Diego Mantovani ^c, Patrick Tabeling ^b, Michael Tatoulian ^{a,*}

^a Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements des Surfaces, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

^b Laboratoire de Microfluidique, MEMS et Nanostructures, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

^c Laboratoire de Biomatériaux et de Bioingénierie et Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels, Département de génie des mines, de la métallurgie et des matériaux, Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval, Québec, Canada G1V 0A6

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 January 2012

Accepted in revised form 15 April 2012

Available online 21 April 2012

Keywords:

Allylamine

PECVD

Microfluidics

Stability

Wettability

Adhesion

ABSTRACT

This paper presents a new and innovative process of modification of wetting of open micro-channels involving a method to seal the microfluidic devices. Allylamine was polymerized on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) to modify the wetting properties of open micro-channels. The sealing of the devices was done by thermal pressing. All the steps of the process were characterized by different analysis techniques to understand the mechanisms of the process and to assess the performance of the technique. Physicochemical analysis of the polymerized allylamine coatings (X-ray photoelectron spectroscopy and static water contact angle) showed that the coatings were resistant to the thermal pressing and were stable in ambient air and underwater up to 14 days of ageing, even if the water contact angle decreased during the underwater ageing. Parallel tests were undergone in microfluidic devices and the stability of ageing was tested by the production of the simple oil-in-water emulsions. All the experiments showed that this new PECVD/thermal press process is an effective way to modify the wetting properties of an open microfluidic device and includes a technique to seal effectively the system afterwards.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Microfluidics is a top-to-most field of research since the last decade [1]. The number of potential applications of microfluidic technology is considerable, and the R&D in this domain is only at its beginning for an exponential growth in many domains (chemistry, medicine, biology...). Generally, these devices are fabricated from silicon, glass, polymers, or a combination of these materials [1]. Among the polymers used, poly(dimethylsiloxane) (PDMS) is the most used for microfluidic devices fabrication because of its outstanding properties: transparency, easy processing to micrometre scales, low manufacturing costs, high chemical inertia, gas permeability, biocompatibility, and good elastomeric properties. In counterpart, the high hydrophobicity of PDMS limits its use for microfluidic applications involving aqueous solutions. Consequently, surface modifications are necessary to improve the wettability of PDMS.

During the years, many techniques have been developed to modify the surface properties of PDMS. Among these techniques, gas-phase plasma treatment is the most commonly used [2–4]. It permits also, in certain cases, to hermetically close the PDMS device with a glass or a PDMS plate [5–7]. Generally, the gas used for this technique is O₂, but the treatment can be done with argon or air [2,3,8]. The reactive species in the plasma create radicals in the PDMS chains, resulting of a decrease of the hydrophobicity of the surface by the subsequent formation of polar functional groups (e.g., Si–OH) and/or the formation of low mass oxidation products on the polymer surface [2,9]. As this process produces good hydrophilic channels for several applications, the wetting property is not stable during time [4,10,11]. Other techniques, like chemical vapour deposition [12] or wet chemical methods [13], have been optimized to increase the hydrophilicity inside the micro-channels for a longer period of time. These techniques are quite efficient, but the choice of deposited materials is limited and the control of the thickness of the deposition is not assured. Many other processes involve deposition on open microfluidic devices, as chemical grafting assisted by plasma [14] or plasma deposition [15]. On the other hand, no process of closing the systems is proposed. *In summary, there exist such techniques to improve the wetting state of PDMS for a long period of time or to close the microfluidic devices, but both objectives cannot be obtained by these processes.*

The objective of this paper is to propose a new versatile way to modify the wetting of micro-channels by plasma-enhanced vapour

* Corresponding author at: Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitements des Surfaces, UPMC, ChimieParisTech (ENSCP), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex France. Tel.: +33 1 44 27 68 18; fax: +33 1 44 27 68 13.

E-mail address: michael-tatoulian@chimie-paristech.fr (M. Tatoulian).

¹ Present address: Groupe en Sciences des Radiations, Département de médecine nucléaire et radiobiologie, Faculté de Médecine, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, J1H 5N4.

chemical deposition (PECVD) for a long period of time which includes a process to hermetically seal the microfluidic devices by thermal pressing. The use of PECVD is pertinent as the technique is solvent-free and can be applied on several micro-channels geometries. Also, the nature of the coating is quite unlimited because of the large availability of precursors for the PECVD process and the variability of the plasma parameters (power, nature of gas, duration of deposition...). These latter advantages open the way to several applications in microfluidics field (e.g. biotechnology, medicine, chemistry...). Former studies from our laboratories [16] showed that PECVD of acrylic acid can be used for the *modification of the wettability of PDMS micro-channels and for the closing of microfluidic devices*. The two main drawbacks of the use of acrylic acid (i.e., loss of wettability during time and weak sealing) came from the solubility of the coating in water. We therefore present here a process of deposition of a new coating (plasma polymerized allylamine: PPAA) by PECVD and a new process of sealing devices by thermal press which increases the sealing strength in comparison of the acrylic acid case. The characterisation and the efficiency of the process are presented on open systems (physicochemical analysis) and in real utilization (oil-in-water (O/W) simple emulsion in sealed microfluidic devices).

2. Experimental section

Fig. 1 shows the complete process of the fabrication of microfluidic devices that can be separated in three parts: 1) Fabrication of the open systems, 2) Plasma processes to change the wetting properties of the micro-channels (argon pre-treatment and PECVD), and 3) Sealing of the systems using a home-made thermal press. These steps are described in the following sections.

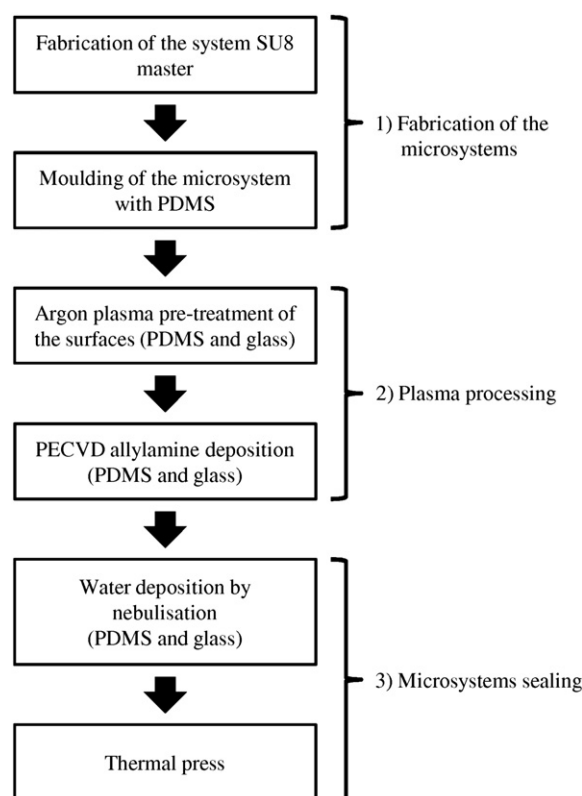


Fig. 1. Processing of fabrication, plasma treatment and sealing of the microfluidic devices.

2.1. Fabrication of the microfluidic devices

Microfluidic devices were created on a silicon wafer by photolithography with SU8 resin (Micro-Chem, USA). The photoresist was processed according to the parameters given by the manufacturer [17] for the desired thickness. We used for this study simple “T-shaped” junction systems, with square channels of 50 μm wide, for simple emulsion tests. RTV615 resin mix with a mass ratio of 10:1 from Momentive Performance Materials (France) was used for the fabrication of the PDMS microfluidic channels. To ensure that no air was inside the resin mix, the whole set (RTV615 mix and the SU8 master) was put in vacuum ($\sim 10^{-1}$ Torr) for 30 min. The polymerization of the resin was done in an oven at 70 $^{\circ}\text{C}$ during 2 h. Glass microscope slides (Menzel-Gläser, Germany) were used to close the devices. Before the plasma treatments, the glass slides were cleaned with ethanol and dried with compressed air to ensure that no particle would cause a deformation (e.g. a leak) of the micro-channels during the sealing step.

2.2. Plasma processing

The argon pre-treatment and PPAA deposition by PECVD were done using a home-made system which is well described elsewhere [18,19]. The reactor is a bell-jar type plasma reactor with an asymmetric stainless steel electrode blade-type configuration. All the treatments were done in dynamic configuration; that is, the samples were periodically exposed to the plasma by the rotation of the grounded electrode where the samples were fixed. Plasma dynamic configuration is equivalent to pulse wave mode [20–22]. This limits the fragmentation of the precursor producing a less cross-linked polymer deposition with more lateral functional groups. Because of the requirements for the fabrication of the microfluidic devices, the PDMS was thicker than the glass (3–5 mm in comparison to 1 mm). A gap of about 8 mm between the samples and the high voltage electrode was then set for the PDMS.

Table 1 gives the parameters of the plasma treatments. The purpose of the argon pre-treatment was to improve the adhesion of the PPAA coatings on substrates (glass or PDMS) and to remove low-mass weight fragments present on the surface [16]. Before each pre-treatment, the reactor was purged during 10 min with an Ar flow of 75 sccm to increase the purity of the gas inside the reactor. The liquid precursor chosen for the PECVD treatment was allylamine (Sigma-Aldrich, 14,583-1, purity 98%) because recent studies showed that PPAA coating is resistant to solubilisation in distilled water up to 14 days under certain deposition conditions [18,23]. The parameters of the PECVD treatment listed in Table 1 produced a thickness of PPAA coating of about 100 nm (94 ± 1 nm, measured on Si(111) with a SOPRA GESPP5 ellipsometer (France), spectral range: 250–830 nm, polarisation: 45°, angle of incidence: 60°) with argon as vector gas. As the width of the micro-channels was of the order of 50 μm , the presence of the PPAA coating was negligible for the geometry of the microfluidic devices, but permitted to obtain a smooth, uniform and adhesive deposition needed for the sealing process [24].

Table 1
Experimental parameters of argon pre-treatment and PECVD deposition. $t_{\text{real}} = t_{\text{exp}}/44$ [18].

Parameter	Argon pre-treatment	PECVD deposition
Discharge power	2 W	1 W
Pressure	1.0 mbar	0.8 mbar
Allylamine flow	–	10 sccm
Argon flow	75 sccm	10 sccm
t_{real} (see [18])	27 s	187 s
t_{exp} (see [18])	20 min	137 min

2.3. Microfluidic devices sealing

The technique for the microfluidic devices sealing was inspired by Dhayal's works [24]. After the plasma processes, a thin film of distilled water was cast on the PPAA coatings by nebulisation (HH200E4 ultrasonic humidifier, Honeywell, France). The coatings were in contact to nebulised water during 4 s at about 1 cm from the exit of the apparatus. Immediately after the water deposition, the two PPAA coatings (one on the PDMS and one on the glass) were put together on a digital thermal plate, with a mass of 1 kg put on the system (Fig. 2) to ensure a good contact between the two PPAA coatings. Then, the plate was switched on at 150 °C for 16 min (1 min for the increase of temperature and 15 min of heating at 150 °C). The system was then cooled down at room temperature for 12 h on the thermal press with the 1 kg mass on the device.

2.4. Analysis of the process

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was done using a PHI 5600-ci spectrometer (Physical Electronics, USA) with an Mg K α source (1253.6 eV) at 300 W. The photoelectrons take-off angle was 45°/n, and the analysed surface evaluated at 0.8 × 0.8 mm². The data were analysed with the software XPS Peak 4.1 using a Lorentz-Gauss ratio of 5 (0: G, 100: L) and a Shirley background subtraction for high resolution C 1s spectra. For each sample (PPAA coating deposited on a glass substrate), three spots were analysed.

Characterization of the soluble products of the PPAA coatings was determined by UV–vis absorption spectroscopy (Varian CARY 100 scan, Italy). 1.5 ml of distilled water was cast on the PPAA coating deposited on a glass substrate. The water was then removed and put into a quartz sample cell for analysis (spectral range: 190–800 nm, scan rate: 100 nm/min). Pure distilled water was taken as blank sample.

Static water contact angle (WCA) measurements were done on plane PPAA coated PDMS samples (without micro-channel) with a GBX 3 S tensiometer (France) with syringes of 0.84 mm of internal diameter to drop 8 μ l of distilled water using pendant drop technique. The wettability was characterized by polynomial extrapolation of the shape of the drop on the analysed surface. For each case, at least three measures were taken by sample. The standard deviation of the obtained data was used for uncertainties.

To test the PPAA coated microchannels in real utilization, O/W simple emulsions were produced using the following system. The aqueous phase was a mix of distilled water, glycerol (99% GC, Sigma Aldrich G5150, France) and SDS (sodium dodecyl sulphate, Sigma Aldrich L4509, France), with a ratio of 54.5/45.0/0.5 v/v, respectively. The glycerol was used to slow down the flow of the continuous phase permitting the detection of the drops by the camera system. The use of the surfactant is justified by the fact that even if the PPAA coatings are hydrophilic, the addition of SDS is necessary to improve the lipophobic properties of the coatings [16]. Mineral oil

(Sigma Aldrich M5904, France) was chosen as the dispersive phase. Fluigent MFCS-8 C flow controller (France) was used to send liquids into microchannels through PEEK tubes with a maximum channel pressure set at 1 bar. Droplet pictures were recorded by a camera (Allied Vision Technologies, Germany) mounted on an optical microscope (Leica DM1RB, Germany).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the PPAA coatings

PPAA coatings have been extensively characterized in the literature [18,23,25,26]. XPS analysis of PPAA coating on glass (Table 2) shows that the plasma processes were efficient for the deposition of PPAA coatings as the Si peak diminished significantly before (blank sample) and after the deposition. The analysed PPAA coatings were mainly composed by carbon, nitrogen and oxygen, with proportions comparable to previous results [18,23,25]. The two first elements (C and N) were associated to the structure of allylamine (CH₂–CH=CH₂–NH₂) but, as oxygen is not a component of the precursor, the PPAA coatings underwent oxidation during and/or after plasma deposition process because of residual oxygen in the plasma system or because of post oxidative reactions with long lived radicals present on the coating during the return to ambient air. As listed in Table 2, other elements were found in the PPAA coatings (Cl 2p, Si 2p, Na 1s) in order of traces which can originate from ambient air contamination. On the other hand, Si could come from ablation of the substrates (PDMS or glass) in the beginning of the plasma treatments. In fact, at the start of the plasma treatment, the glass and the PDMS underwent ablation that desorbs Si atoms that stayed in the plasma discharge and contaminated the coating during the deposition process. Another hypothesis of detection of Si was a lack of homogeneity of the PPAA coating caused by stresses in the coating or by deposition induced cracks, but previous studies showed that the PPAA coatings were homogeneous and resistant to 25% plastic deformation [18,27]. For these results, this last possibility cannot be considered.

3.2. Sealing process

To verify the impact of the thermal press step on the characteristics of the PPAA coatings, samples (PPAA on glass) were heated on the hot plate with the same parameters that of the thermal press step (150 °C for 16 min). The results of Table 2 showed that the thermal press step of the process, as described in Section 2.3, did not change significantly the relative atomic concentrations of the PPAA coatings. The only difference is a slightly increase of the O 1s peak of about 2% with a corresponding decrease of C 1s and N 1s peaks. This change suggests a thermo-oxidative chemical alteration of the top layers of the PPAA surface. These chemical changes of the PPAA coatings were not critical as shown in high resolution C 1s spectra (Fig. 3). Effectively, C 1s spectra synthesis showed that the thermal press induces a small decrease of the C–C–H peak (285.0 eV) of about the same relative area percentage (about 4%) as the increase of the

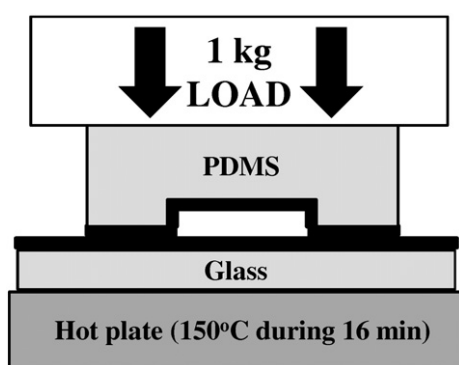


Fig. 2. Sealing method by thermal press. The thicker lines designate the PPAA coatings.

Table 2

XPS atomic concentration PPAA coatings on glass before and after heating on the thermal press with a precision of $\pm 0.1\%$.

	PPAA before heating (%)	PPAA after heating (%)	Blank (glass slide) (%)
Calcium (Ca 2p)	–	–	<1
Carbon (C 1s)	67.8	65.9	19.4
Chlorine (Cl 2p)	<1	<1	–
Nitrogen (N 1s)	19.2	18.1	–
Oxygen (O 1s)	11.4	13.7	53.5
Silicon (Si 2p)	1.5	1.4	23.4
Sodium (Na 1s)	<1	<1	2.7

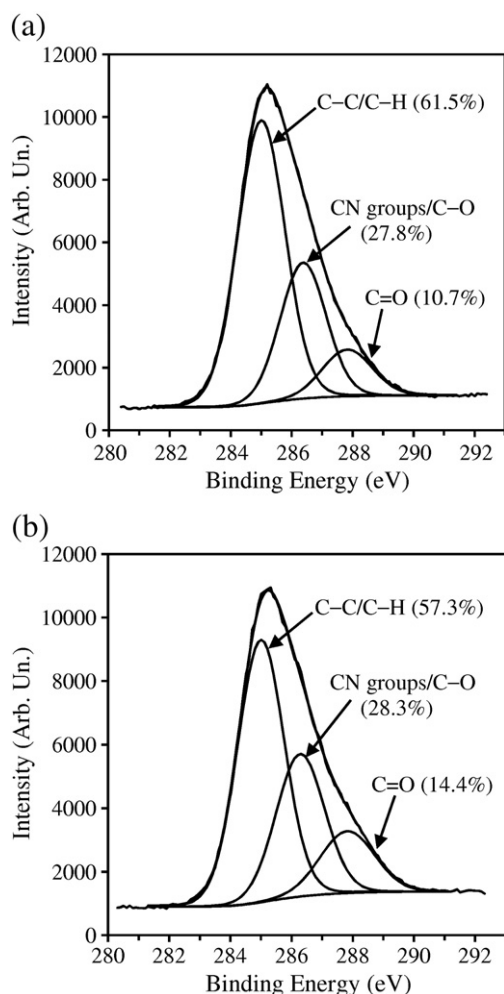


Fig. 3. C 1s spectra of PPAA coating (a) before and (b) after heating (thermal press step simulation). The data in parentheses are averages of the relative areas from the peak synthesis.

C=O peak (287.9 eV) without any significant modification of the C–N/C=N/C–O peak at 286.4 eV [23,25]. This suggests a small oxidation of the PAA surfaces without significant heteroatomic chemical modification of the PPAA coatings during the thermal press step. As cited above, these results implied that the thermal press step can be used for the sealing of the microfluidic devices as the PPAA coatings were not significantly modified during the heating at 150 °C.

In order to understand the process of the sealing step, UV absorption spectroscopy measurements were made on distilled water cast on PPAA coatings on glass before and after the thermal press step; i.e., before and after heating on the hot plate (150 °C during 16 min). Fig. 4 shows that the absorbance broad peak at 280 nm present on the data before heating disappears during the thermal press step. This absorption band is indicative of the presence of conjugated carbon–carbon double bonds [28,29]. The presence of these bonds showed that the allylamine polymerisation is not complete on the top layers of the PPAA coating after low discharge power PECVD process. Effectively, as the discharge power was low, the polymerisation of the liquid precursor on the substrate gave a less cross-linked coating [18,23]. The disappearance of the 280 nm band indicates that the heating during the thermal press step opened the C=C bonds to finish the polymerisation by thermal synthesis. This mechanism for the microfluidic device sealing was validated by XPS measurements (no heteroatomic modification) and the change of colour of the PPAA coatings before and after the thermal press step (from transparent to light brown). Another assumption for the system sealing is an interpenetration of the polymer chains at the

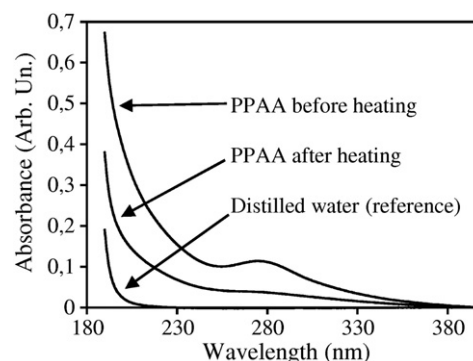


Fig. 4. UV-vis absorption spectra of water cast on PPAA coatings.

interface of both PPAA coatings. Considering that the glass transition temperature of most of the polymers is between 70 and 140 °C [24], heating the microfluidic device at 150 °C ensured that the heat diffusion was efficient enough to reach a temperature of at least 130 °C at the PPAA coatings interface. At this temperature, the polymer chains of the top-most surfaces both PPAA coatings can interpenetrate each other, increasing then the sealing of the interface. To validate that the sealing process was only due to polymerisation mechanism/polymer chains interpenetration, the morphology of the micro-channels was observed by optical microscopy before and after the thermal press step (with the 1 kg load). As shown in Fig. 5, the thermal press step did not modify significantly the shape of the micro-channels. This result indicates that the sealing was principally due to an interaction between the two PPAA coatings of the microfluidic device (on glass and PDMS) and not to the melting of PDMS on the glass part of the device.

3.3. Ageing of the PPAA coatings

Fig. 6 presents respectively the results of ageing in ambient air and in distilled water of PPAA coatings deposited on PDMS up to 14 days. Like for XPS and UV-vis spectroscopy analyses, the thermal press step was simulated by heating the samples on the hot plate with the same parameters described above (150 °C during 16 min). The criterion of stability under ageing was pertinent as wetting properties were not stable during time after classic plasma treatments [4,10,11]. To compare the stability of the PPAA coatings, similar ageing tests in ambient air were undergone for native (no treatment) and O₂ plasma treated PDMS. The latter was treated in a Harrick Plasma Cleaner PDC-002 with a treatment power of 30 W, an O₂ pressure of 300 mTorr, and a treatment time of 45 s. The first point out from Fig. 6 is that the thermal press step did not modify significantly the WCA of the PPAA coatings even during air ageing. Also, the PPAA coatings presented a stable wetting during time up to 14 days with an average WCA value around 57° (i.e., equivalent to those found from previous studies [15,18]) which was more hydrophilic than native PDMS (115°) during all the ageing test. Right after the treatment, O₂ plasma treated PDMS had lower WCA values than PPAA coatings (4° in comparison to around 55°). On the other hand, the non-stability of the surface of the O₂ plasma treated PDMS decreased the wetting in such a way that after 3 days of ageing, the WCA of the O₂ plasma treated PDMS was about the same of the PPAA coatings. For a longer ageing period, the PPAA coatings showed a better wetting than O₂ plasma treated PDMS, proving the superior stability of the PPAA coated microfluidic devices for storage in comparison to O₂ plasma treated ones.

Similar ageing tests were undergone in distilled water (Fig. 7) to verify the stability of the PPAA coatings in long term use of microfluidic devices. WCA measurements were taken by exposing the samples to pseudo-dynamic conditions. The samples were immersed in 160 ml of distilled water stirred at 400 RPM and at ambient temperature for each test. The samples were taken out and dried with

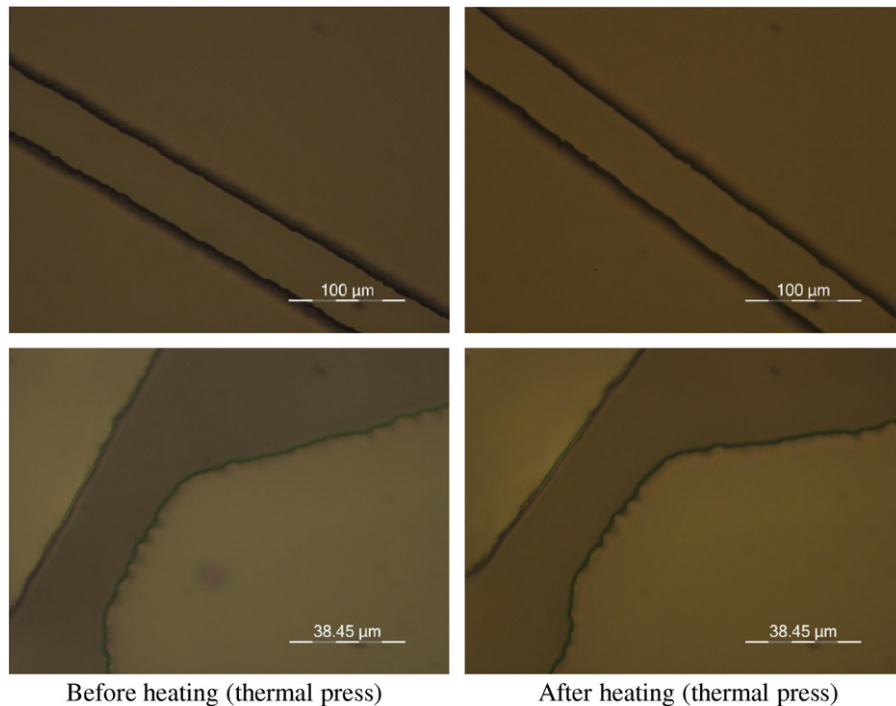


Fig. 5. Optical microscopy verification of the effect of the thermal press on the morphology of the micro-channels.

compressed air for each measurement, and then put back into fresh water until the next WCA measurement. The samples used for this study were identical to those for the ageing test in ambient air. Contrary to results of ageing in ambient air (Fig. 6) the immersion in water changed the wetting of PPAA coatings (before and after the thermal press step simulation) from 55° to around 35° after the first day of ageing. As the chemical composition of the PPAA coatings measured by XPS did not change significantly after the water ageing test (results not shown here), this result suggests some reorientation of the hydrophilic groups situated on the lateral groups of the polymer chains during the immersion of the samples, decreasing then the WCA by changing the interfacial tension between the water drop

and the PPAA coating. This explains the small increase of the WCA for the heated PPAA coatings, as thermal polymerization occurred during the thermal process, decreasing the mobility of the chains. The decrease of WCA in contact to distilled water has been observed for functionalized polymers, like fluorosilane-terminated polystyrene [30], PVMS- C_n -OH [31] and ethylene-vinyl alcohol copolymer [32] surfaces. This also explains the different behaviours of the WCA during time for the O_2 plasma treated PDMS depending on the ageing medium. As the surface free energy of plasma treated PDMS approached those of water, the oxygen-containing polar functional groups in the PDMS surface layers were oriented toward the surface keeping then the hydrophilic property of the treated surface [9,33,34]. Nevertheless, results of

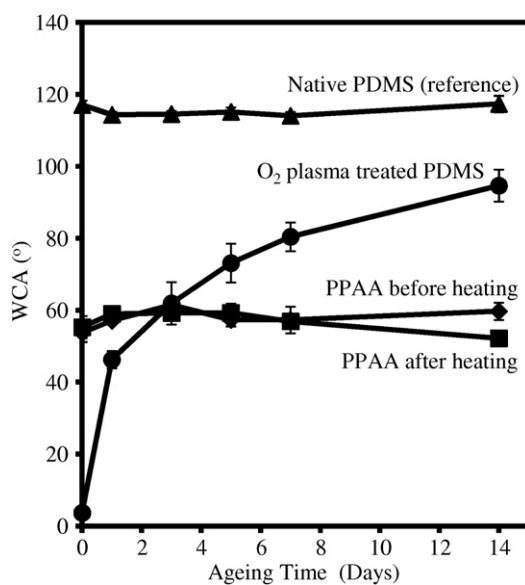


Fig. 6. Results of the ageing of PPAA coatings in ambient air: evolution of the static WCA of non-heated and heated PPAA coatings on PDMS, native PDMS, and O_2 plasma treated PDMS.

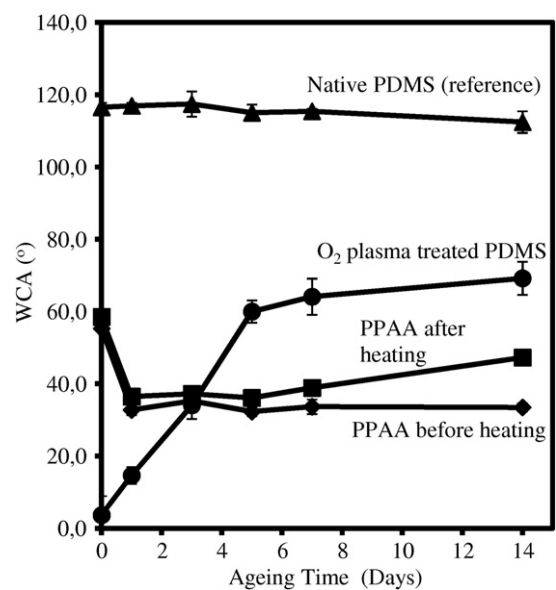


Fig. 7. Results of the ageing of PPAA coatings in distilled water: evolution of the static WCA of non-heated and heated PPAA coatings on PDMS, native PDMS, and O_2 plasma treated PDMS.

ageing tests in distilled water of PPAA coatings and native PDMS were similar to those of ageing tests in ambient air. Firstly, native and O₂ treated PDMS have the same qualitative behaviour for both ageing; that is, an increase of the WCA for O₂ treated PDMS and a constant value of the WCA for the native PDMS. For the water ageing test, the PPAA coatings showed a better wetting property than for native PDMS during the entire ageing test. As for ambient air ageing, the O₂ plasma treated PDMS exhibited a lower WCA than the PPAA coatings right after the treatment until day 3 of the ageing test. Afterwards, PPAA coatings were more hydrophilic than O₂ plasma treated PDMS. These results confirmed that the PPAA coatings are suitable for long-use microfluidic devices as regards to the wetting property stability during ageing.

3.4. Testing in microfluidic devices

Preliminary tests in PPAA coated micro-channels showed that no leak appeared below 1 bar injection of liquid inside the micro-channels. At injection pressures above 1 bar, leaks of liquid appeared principally near the entry reservoirs but not around micro-channels. Leaks came from a partial break of the sealing between the two PPAA coatings due to the differential pressure between the injection of the liquid in the entry reservoir and the extremity of the micro-channel. The adhesion of PPAA coatings for microfluidic devices was weaker than plasma treated PDMS bound on different surfaces (PDMS, glass, SOG); thus 1.5–5 bar in comparison to 1 bar for PPAA process [35,36]. Nevertheless, we can assume that PPAA coated micro-channels are suitable at low pressures of liquid injection (below 1 bar). O/W emulsion tests were done to verify the wetting properties of the micro-channels and the sealing process. As the WCA was constant during ageing in ambient air, O/W emulsions were produced easily in non-aged and 14-days aged PPAA coated micro-channels (Fig. 8). The pictures in Fig. 8 were taken using a water pressure of 120 mbar and an oil pressure of 35 mbar. Other tests were done with other injection pressures (up to 1 bar) giving concluding results of O/W emulsion (not shown here). In the case of microfluidic devices aged in distilled water, the micro-channels were purged with 2 ml of distilled water to clean the microfluidic device after the O/W emulsions. The system was then put aside until the next time step of the test. Concluding results were obtained for 14-days aged PPAA coated microfluidic devices with the same water and oil pressures as ambient air ageing (Fig. 8). Other tests were done with other injection pressures (up to 1 bar) giving positive

results (not shown here) of stability of the process for fabrication of PPAA coated microfluidic devices.

4. Conclusion

An innovative process of modification of wetting of micro-channels involving a process of microfluidic devices sealing was developed. Plasma polymerized allylamine (PPAA) was deposited on PDMS and on glass by PECVD in order to decrease the wetting properties of the micro-channels, and a thermal press was used to close the microfluidic devices. Characterization of the coatings (XPS, ellipsometry, WCA measurements) showed that 100 nm PPAA coatings had a better wetting in comparison to native PDMS, presented a better stability of hydrophilicity than O₂ plasma treated PDMS, and were chemically resistant to the thermal press step. Characterization of the thermal press process by UV absorption spectroscopy and optical microscopy allowed the comprehension of the sealing which was due to thermal polymerization between the PPAA coatings and not by the melting of the PDMS during the heating.

The quality of the process was also confirmed by the formation of oil-in-water simple emulsion in modified “T-shaped” junction systems. Ageing tests in ambient air and in distilled water by O/W emulsions proved that the PPAA coatings and the sealing process are suitable for long experiments with aqueous solutions considering injection pressures lower than 1 bar. Also, so-treated micro-channels can be stored without any wetting modification of the micro-channels as the PPAA coatings are stable in ambient air (up to 14 days).

All these analyses permitted to conclude that the process described in this paper is suitable for microfluidic systems. Different applications that need specific chemical functional groups as amines can be envisaged with this kind of coating, such as biomedical, chemistry, and biology [18]. Even if the process was set for allylamine precursor in the PECVD process, it is possible to design a similar process with other molecules like acrylic acid or ethylene glycol, because the process can be applied for different plasma polymerized materials as shown by Dhayal [24].

Acknowledgements

The authors are grateful to Pascale Chevallier (Université Laval, Canada) for the XPS data acquisition and to Marie-Paule Plante (IEF,

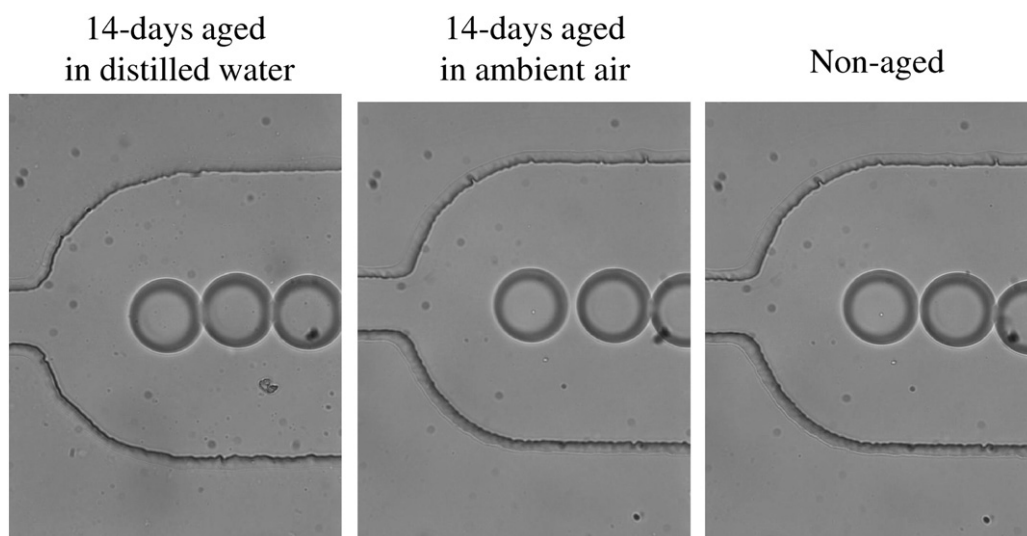


Fig. 8. O/W emulsion in non-aged PPAA coated micro-channels and PPAA coated micro-channels aged 14 days in ambient air or in distilled water.

France) for ellipsometry measurements. This work was supported by FQRNT-Québec (Canada).

References

- [1] J. Zhou, A.V. Ellis, N.H. Voelcker, *Electrophoresis* 31 (2010) 2 and references within.
- [2] I.J. Chen, E. Lindner, *Langmuir* 23 (2007) 3118.
- [3] D. Bodas, C. Khan-Malek, *Microelectron. Eng.* 83 (2006) 1277.
- [4] D.T. Eddington, J.P. Puccinelli, D.J. Beebe, *Sens. Actuators, B* 114 (2006) 170.
- [5] K. Chau, B. Millare, A. Lin, S. Upadhyayula, V. Nuñez, H. Xu, V.I. Vullev, *Microfluid. Nanofluid.* 10 (2011) 907.
- [6] K.C. Tang, E. Liao, W.L. Ong, J.D.S. Wong, A. Agarwal, R. Nagarajan, L. Yobas, *J. Phys. Conf. Ser.* 34 (2006) 155.
- [7] D.C. Duffy, J.C. McDonald, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, *Anal. Chem.* 70 (1998) 4974.
- [8] D.J. Wilson, R.C. Pond, R.L. Williams, *Interface Sci.* 8 (2000) 389.
- [9] T. Murakami, S. Kuroda, Z. Osawa, *J. Colloid Interface Sci.* 202 (1998) 37.
- [10] D. Bodas, J.Y. Rauch, C. Khan-Malek, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 2130.
- [11] D. Bodas, C. Khan-Malek, *Sens. Actuators, B* 123 (2007) 368.
- [12] J. Xu, K.K. Gleason, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1732.
- [13] S. Hu, X. Ren, M. Bachman, C.E. Sims, G.P. Li, N.L. Allbritton, *Anal. Chem.* 76 (2004) 1865.
- [14] D. Bodas, J.Y. Rauch, C. Khan-Malek, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 1426.
- [15] F. Basarir, N. Cuong, W.K. Song, T.H. Yoon, *Macromol. Symp.* 249–250 (2007) 61.
- [16] V. Barbier, M. Tatoulian, H. Li, F. Arefi-Khonsari, A. Ajdari, P. Tabeling, *Langmuir* 22 (2006) 5230.
- [17] MicroChem Datasheet, SU-8 2000 Permanent Epoxy Photoresist-Processing Guidelines for SU-8 2100 and SU-8 2150, MicroChem, Newton, 2007.
- [18] E. Gallino, S. Massey, M. Tatoulian, D. Mantovani, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 2461.
- [19] M. Ghasemi, M. Minier, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, *Langmuir* 23 (2007) 11554.
- [20] A. Choukourov, H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova, A. Hollander, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 979.
- [21] S. Fraser, R.D. Short, D. Barton, J.W. Bradley, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5596.
- [22] G. Kühn, I. Retzko, A. Lippitz, W. Unger, J. Friedrich, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 494.
- [23] E. Gallino, S. Massey, D. Mantovani, M. Tatoulian, *Proc. 53rd SVC Ann. Tech. Conf.*, 2010, p. 3, ISSN 0737–5921.
- [24] M. Dhayal, *Vacuum* 80 (2006) 488.
- [25] S. Massey, E. Gallino, P. Cloutier, M. Tatoulian, L. Sanche, D. Mantovani, D. Roy, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 153.
- [26] L. Denis, D. Cossement, T. Godfroid, F. Renaux, C. Bittencourt, R. Snyders, M. Hecq, *Plasma Processes Polym.* 6 (2009) 199.
- [27] E. Gallino, M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, D. Mantovani, *Adv. Mater. Res.* 89–91 (2010) 196.
- [28] W. Dong, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1054.
- [29] F.E.M. Vieyra, V.I. Palazzi, M.I. Sanchez de Pinto, C.D. Borsarelli, *Geoderma* 151 (2009) 61.
- [30] J.T. Koberstein, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 42 (2004) 2942.
- [31] J.A. Crowe, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17610.
- [32] T. Yasuda, M. Miyama, *Langmuir* 10 (1994) 583.
- [33] T. Hino, Y. Igarashi, Y. Ymauchi, M. Nishikawa, *Vacuum* 83 (2009) 506.
- [34] G.G. Bausch, J.L. Stasser, J.S. Tonge, M.J. Owen, *Plasma Polym.* 3 (1998) 23.
- [35] S. Bhattacharya, R.K. Singh, S. Mandal, A. Ghosh, S. Bok, V. Korampally, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, *J. Adhes. Sci. Technol.* 24 (2010) 2707.
- [36] S. Bhattacharya, Y. Gao, V. Korampally, M.T. Othman, S.A. Grant, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4220.

Chapitre 4

Écoulements biphasiques polymères/huile appliqués à la récupération du pétrole

Des études conduites à l'échelle de champs pétroliers ont montré que l'injection tertiaire de solutions aqueuses de polymères permet d'augmenter le rendement d'extraction pour des huiles lourdes, c'est-à-dire dont la viscosité est supérieure à 100 mPa s. Cet effet dit de récupération additionnelle, est d'environ 10 %, ce qui est considérable, au vu des faibles rendements d'extraction atteints pour de telles huiles, avec les techniques de récupération classiques (15 – 20%).

En revanche, les mécanismes physiques par lesquels le polymère améliore le rendement d'extraction sont peu connus. Une meilleure compréhension de ces mécanismes permettrait d'envisager d'appliquer des injections tertiaires de solutions de polymères, pour la récupération des huiles dites conventionnelles (moins visqueuses), pour lesquelles le rendement d'extraction moyen est de 30 à 50 %.

Ainsi, nous étudions dans cette partie des écoulements biphasiques polymères/huile, à l'aide de fluides modélisant d'une part le pétrole, et d'autre part les solutions d'injection utilisées dans les techniques de récupération du pétrole. Nous présentons tout d'abord des essais réalisés dans des géométries permettant d'appréhender les effets à l'échelle du pore, puis nous détaillons les résultats obtenus dans un réseau de microcanaux (à deux dimensions), permettant de mimer un milieu poreux. Nous chercherons également à déterminer, pour les effets observés, s'ils sont dus aux propriétés visqueuses ou élastiques du polymère, ou une combinaison des deux.

4.1 Récupération à l'échelle du pore

Tout d'abord, nous souhaitons étudier si l'injection de polymères permet d'améliorer la mobilisation de l'huile résiduelle à l'échelle du pore. C'est pourquoi nous travaillons dans une géométrie élémentaire mettant en jeu un seul pore.

4.1.1 Contexte et objectifs

Expérience fondatrice

Lors de l'exploitation d'un champ pétrolifère, on distingue trois phases de récupération :

- la récupération primaire, qui correspond au début de l'exploitation du puits, lorsqu'il est en surpression
- la récupération secondaire, qui correspond à l'injection d'une solution aqueuse dans le puits. Après cette phase, il reste encore de l'huile dite résiduelle, notamment dans les plus petits pores auxquels l'eau n'a pas eu accès
- la récupération tertiaire, qui correspond à l'injection de solutions aqueuses complexes (alcali, tensio-actifs, polymères) permettant de mobiliser une partie de l'huile résiduelle.

Wang *et al.* [16] ont montré que cette huile résiduelle pouvait se trouver sous différentes formes : films d'huile sur les parois (figure 4.1a), gouttelettes d'huile non mobiles, colonnes d'huiles coincées entre plusieurs grains de la roche (figure 4.1b), huile piégée dans des pores sans issue (*dead-end*) (figure 4.1c). Ils ont également montré que l'utilisation de solutions de polymères (HPAM) permet de mobiliser ces différents types d'huile résiduelle, en favorisant la formation de colonnes d'huile [82], ou de gouttes mobilisables [81], ou bien en drainant l'huile, par exemple dans les pores sans issue (figure 4.1) [15]. Ils ont relié ces mécanismes de récupération aux propriétés viscoélastiques du HPAM [16].

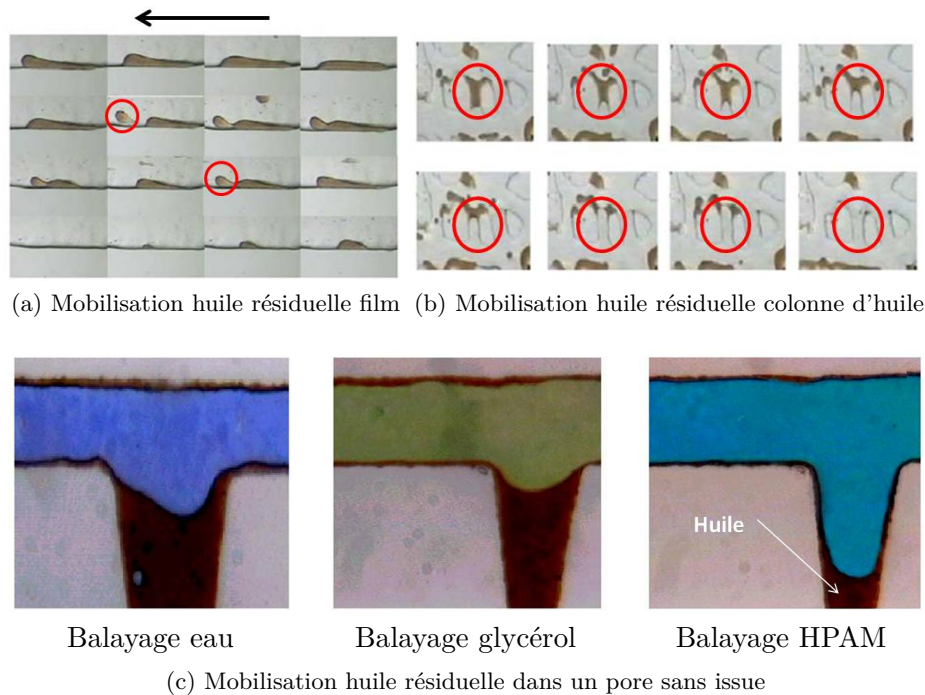


FIGURE 4.1 – Mobilisation de différentes formes d'huile résiduelle. (a) Film d'huile résiduelle balayée par une solution de HPAM (la flèche indique le sens de l'écoulement) : l'huile est entraînée par détachements successifs de *blobs* (cercles rouges). (b) Colonne d'huile résiduelle piégée entre deux grains (zone entourée en rouge), balayée par une solution de HPAM : l'huile est évacuée. (c) Huile résiduelle dans un pore sans issue. État du pore après balayage par une solution aqueuse, une solution de glycérol et une solution de HPAM : le HPAM permet de retirer plus d'huile du pore.

Nous avons choisi de nous intéresser à la récupération d'huile résiduelle dans des pores sans issue, puisque cette situation est caractérisée par un état initial fortement reproductible, en comparaison des autres formes d'huile résiduelle.

Configuration expérimentale envisagée

Notre objectif est de reproduire les résultats présentés précédemment, avec des fluides modèles, afin de comprendre les mécanismes impliqués par la présence du polymère et d'identifier les paramètres permettant de les évaluer. À cette fin, nous utilisons une géométrie modélisant un pore à deux dimensions, constituée d'un canal principal et d'une cavité en "cul de sac" ou pore sans issue (*dead end pore*), connectée au canal principal sur un seul de ses côtés. La séquence expérimentale d'injection des fluides est illustrée figure 4.2, pour un système nativement hydrophile : le système est initialement saturé en huile (figure 4.2a) ; une goutte d'huile est ensuite piégée dans le pore (injection d'eau en secondaire) (figure 4.2b) ; enfin, on injecte en tertiaire le fluide dont on veut tester l'effet (figure 4.2c).

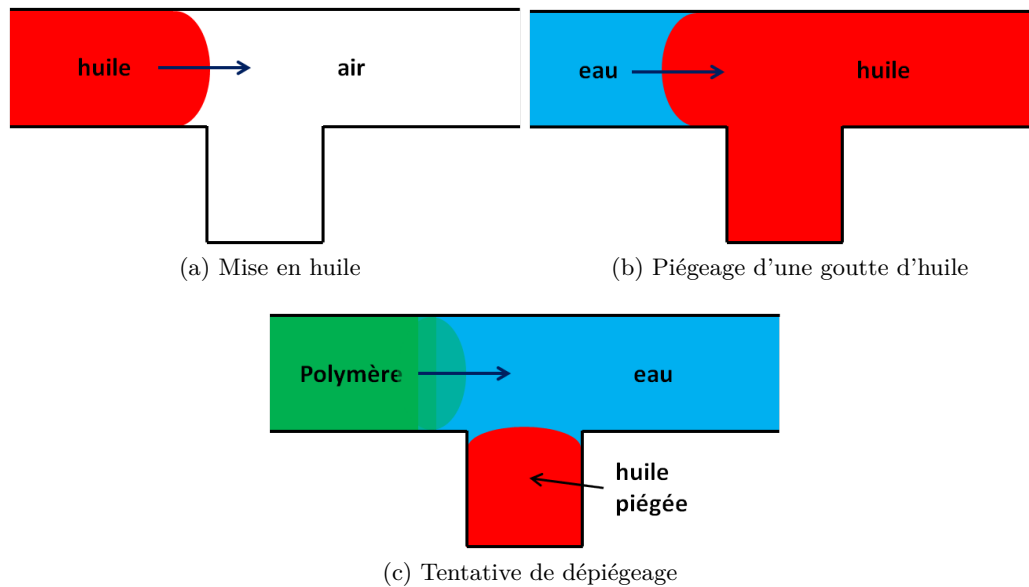


FIGURE 4.2 – Séquence d'injection des fluides permettant d'étudier la récupération à l'échelle du pore (cas d'un système hydrophile). (a) Mise en huile du système puis (b) piégeage d'une goutte d'huile dans le pore. (c) Tentative de dépiégeage par différentes solutions de fluides complexes. Les fluides circulent dans le sens des flèches, à débit constant, contrôlé par un pousse seringue.

Par ailleurs, il est possible de modifier la séquence d'injection décrite précédemment, pour injecter la solution d'étude directement en secondaire, et ainsi comparer l'impact d'une injection secondaire/tertiaire sur l'effet du polymère sur la récupération d'huile. Enfin, nous nous intéresserons à l'impact des conditions de mouillage sur la capacité à piéger et dépiéger de l'huile.

4.1.2 Piégeage d'huile et pore sans issue

Géométrie initiale

Pour reproduire l'expérience décrite par Wang *et al.* [15], il s'agit tout d'abord de déterminer les conditions expérimentales permettant de piéger une goutte d'huile dans un pore, de façon durable et reproductible.

La géométrie de départ envisagée pour le pore est présentée figure 4.3 : le système est constitué d'un canal droit de 4 cm de long et $200\ \mu\text{m}$ de large (canal principal), auquel on ajoute une cavité transverse, dont la taille est comparable à celle du canal principal, et qui communique avec celui-ci sur un seul côté (pore sans issue). Cette cavité est un carré de $200\ \mu\text{m}$ de côté (figure 4.3a) ou un triangle de $200\ \mu\text{m}$ de base et $270\ \mu\text{m}$ de hauteur (figure 4.3b). Le système global a une épaisseur de $60\ \mu\text{m}$.

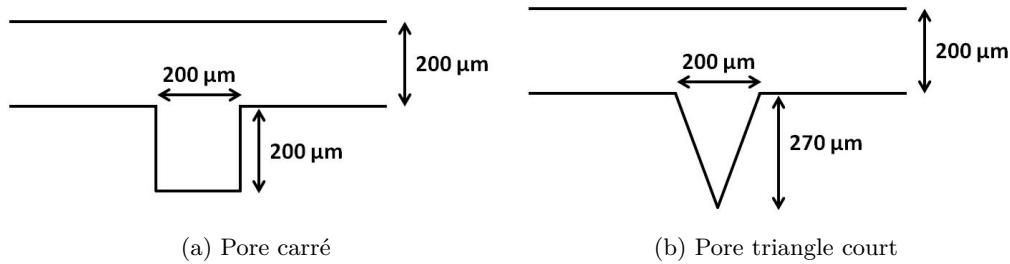


FIGURE 4.3 – Géométries initiales utilisées pour les essais de piégeage d'huile (vue de dessus). Le système est constitué d'un canal droit, et d'une cavité carrée ou triangulaire, perpendiculaire à ce canal principal. La hauteur du système (canal et cavité) est $h = 60\ \mu\text{m}$.

Fluides et mouillages

Dans le but de faciliter l'exploration des conditions expérimentales, nous travaillons dans des systèmes PDMS/verres dont la fabrication a été décrite au chapitre 3. Le système est connecté par des tubes souples à un pousse seringue, permettant de contrôler les débits des fluides injectés. Les fluides utilisés pour les différentes phases sont les suivants :

- phase huile : huile minérale (MO) ou huile fluorée FC70 (FC)
- phase aqueuse newtonienne : eau distillée (ED) ou glycérol à 90 % en volume (GLY)
- phase aqueuse complexe :
 - solution de tensio-actif : solution aqueuse de dodécylsulfate de sodium à 1 % en volume (ED + SDS)
 - solution de polymères : solution aqueuse semi-diluée de Polyoxyéthylène ($M_w = 5\ \text{MDa}$, $C_m = 4\ \text{ou}\ 8\ \text{g/L}^{-1}$) (POE)

Nous utilisons deux types de systèmes PDMS/verre, ayant des propriétés de mouillage différentes :

- système PDMS/verre plasmatisé utilisé directement après traitement : hydrophile
- système PDMS/verre plasmatisé et recuit au four à $70\ ^\circ\text{C}$ pendant au moins 2 heures : hydrophobe

Afin de faciliter la visualisation, les solutions aqueuses sont colorées avec de la fluorescéine (jaune) ou du bleu de méthylène (bleu), tandis que l'huile minérale peut être colorée avec du Red oil (rouge) ; l'huile fluorée n'étant pas compatible avec les pigments liposolubles conventionnels, on ne la colore pas. La présence de colorants ou de pigments dans les fluides peut modifier leur énergie interfaciale, et ainsi altérer les propriétés de mouillage initiales du système. Par exemple, même dans un système plasmatisé *a priori* hydrophile, l'utilisation d'huile minérale colorée en rouge, impose une condition de mouillage plutôt favorable à l'huile, comme en atteste la forme du ménisque GLY/MO observée sur la figure 4.4e, à droite.

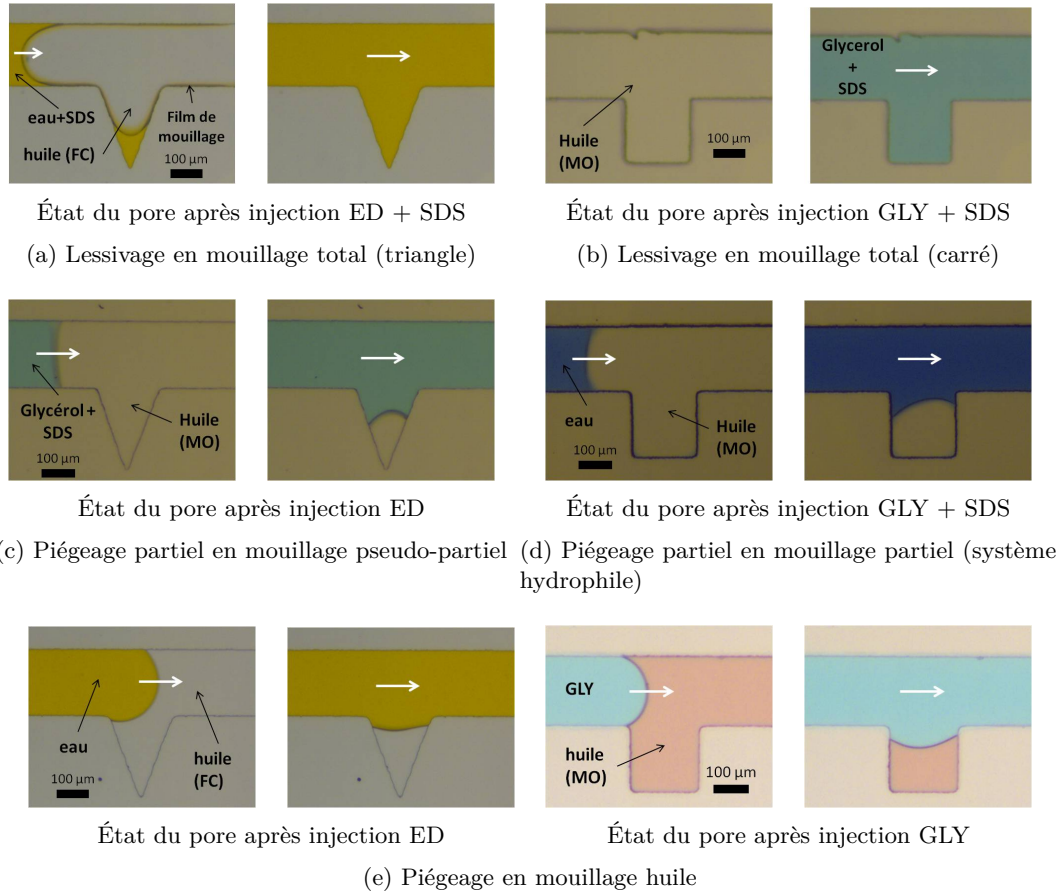


FIGURE 4.4 – Mouillabilité du système et piégeage d'huile. État du pore après injection en secondaire de différentes solutions, dans des systèmes initialement remplis d'huile. En mouillage total (présence de tensio actif) : il y a lessivage (a) et (b). En mouillage pseudo-partiel (c) ou partiel (d) : le piégeage est partiel et le ménisque favorable à l'eau dans le pore. (e) En mouillage huile, on observe un piégeage plus important et le ménisque est favorable à l'huile dans le pore.

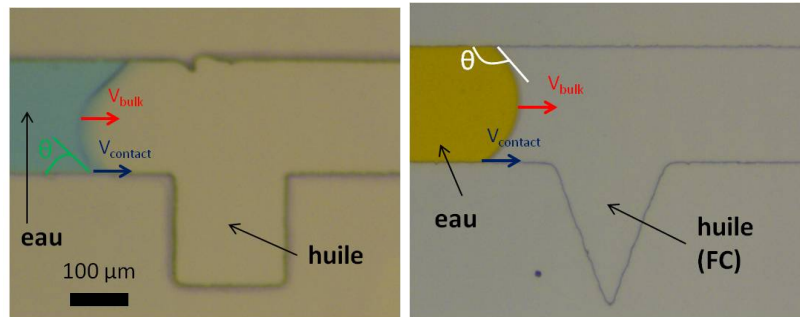
Les différentes combinaisons de fluides utilisées permettent d'obtenir plusieurs conditions de mouillage, avec lesquelles il est possible ou non de piéger de l'huile. Pour différencier ces conditions de mouillage, on évalue l'angle de contact θ , illustré sur les figures 4.4 et 4.5. En présence de tensio-actifs dans la phase aqueuse, on parle de mouillage total lorsqu'un film se développe le long de la paroi (figure 4.4a $\theta = 0^\circ$), ou de mouillage pseudo-partiel lorsque l'angle de contact θ semble fini (figure 4.4c). Lorsqu'il n'y a pas de tensio-actifs dans la phase aqueuse, l'angle de contact θ est fini et le mouillage est partiel :

on distinguera le cas du mouillage partiel en système hydrophile ($\theta < 90^\circ$, figure 4.4d) du cas mouillage partiel en système hydrophobe (mouillage huile) ($\theta > 90^\circ$, figure 4.4e). L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté dans le tableau ci-dessous.

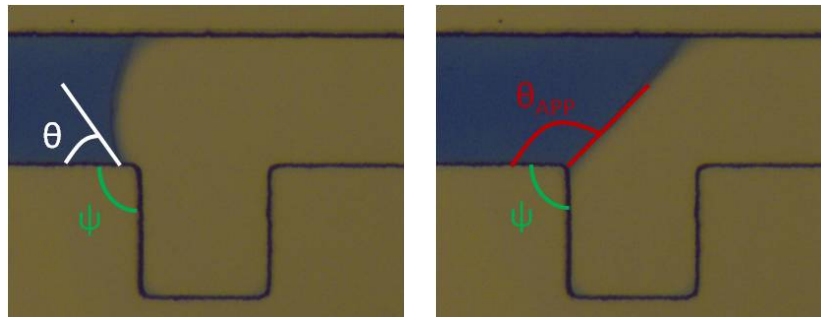
Géométrie	Huile	Fluide déplaçant	Mouillage	État du pore
carré	MO	Glycérol + SDS	mouillage total	lessivage
triangle	MO	Glycérol + SDS	mouillage pseudo-partiel	piégeage partiel
triangle	FC	ED + SDS	mouillage total	lessivage
carré ou triangle	MO ou FC	ED	mouillage partiel hydrophile	piégeage partiel
carré ou triangle	MO	ED	mouillage partiel hydrophobe	piégeage à temps court dépiégeage à temps long
carré ou triangle	FC	ED	mouillage partiel hydrophobe	piégeage à temps court et à temps long

On distingue trois types de comportement, illustrés sur la figure 4.4 :

- lessivage : l'huile est entièrement chassée du pore (figures 4.4a et 4.4b)
- piégeage partiel : une portion d'huile est piégée dans le pore, et l'interface eau/huile dans le pore est favorable à l'eau (figures 4.4c et 4.4d)
- piégeage : une portion d'huile est piégée dans le pore, et l'interface eau/huile y est favorable à l'huile (figure 4.4e)



(a) Ménisque en système hydrophile (b) Ménisque en système hydrophobe



(c) Piégeage de la ligne triple

FIGURE 4.5 – Dynamique du ménisque et de la ligne triple à l'approche du pore, en mouillage partiel (θ fini) : (a) cas hydrophile, (b) cas hydrophobe. (c) Mécanisme de piégeage de la ligne triple à l'entrée du pore : $\theta < \theta_{APP} < \theta_{max}$ ($\theta_{max} = \theta + \pi - \psi$), lorsque $\theta > \theta_{max}$ la ligne triple pénètre dans le pore.

On peut expliquer de façon qualitative ces comportements en comparant le déplacement du ménisque eau/huile et de la ligne de contact eau/huile/paroi (ligne triple) à l'abord du pore. D'une part les vitesses de déplacement de l'interface eau/huile (V_{bulk}) (estimée à partir de la vitesse moyenne du fluide injecté) et de la ligne triple (V_{contact}) (figure 4.5a et 4.5b) vont varier avec les conditions de mouillage. Ces vitesses déterminent qui du ménisque ou de la ligne triple atteindra le point de sortie du pore en premier. D'autre part, à l'entrée du pore, la ligne triple rencontre un coin c'est-à-dire un changement abrupt de pente, qui va constituer un point d'accrochage. L'angle de contact sur la paroi du pore doit être le même que sur la paroi du canal principal : afin de respecter cette condition, au point d'accrochage, l'angle de contact θ_{APP} peut prendre toutes les valeurs comprises entre θ et θ_{max} avant de pénétrer dans le pore (figure 4.5c) [146]. De ce fait, la ligne triple est piégée à l'entrée du pore, et sa pénétration dans le pore dépendra des angles θ et ψ , tandis que le ménisque continue à progresser dans le canal.

Dans un système hydrophile, l'eau qui pousse l'huile est un fluide mouillant ($\theta < 90^\circ$) : la vitesse de la ligne de contact peut être plus élevée ou comparable à la vitesse de l'interface eau/huile, car le fluide s'étale plus ou moins à la surface. Lorsque l'angle de contact θ s'approche de 0° (mouillage total), la ligne de contact va plus vite que l'interface eau/huile. Lorsque le mouillage n'est pas total, θ est fini, et est lié à la vitesse d'écoulement du fluide injecté.

En présence de tensioactif dans la phase aqueuse, si le nombre capillaire de la phase injectée est suffisamment faible, un film de mouillage se développe le long des parois du système : dans la situation présentée figure 4.6a (solution aqueuse de SDS poussant de l'huile fluorée), ce film atteint le point de sortie du pore avant l'arrivée du ménisque dans le canal. Par conséquent, le piégeage d'huile n'est plus possible. Quand la vitesse de déplacement du film de mouillage est plus élevée que la vitesse de déplacement du ménisque eau/huile, le lessivage est possible dans les géométries telles que le film de mouillage atteint la sortie du pore en premier.

Dans la situation présentée figure 4.6d (glycérol + SDS poussant de l'huile minérale), le nombre capillaire dans la phase aqueuse est environ 100 fois plus élevé que sur la figure précédente (la viscosité du glycérol étant 100 fois plus élevée) : le film de mouillage ne se développe pas, l'angle de contact est fini et la situation de mouillage est pseudo-partielle. Cette situation se rapproche de celle présentée figure 4.6c (ED poussant de l'huile fluorée). Dans les deux cas la ligne de contact est piégée à l'entrée du pore : l'angle de contact augmente, tandis que le ménisque s'étale et continue à progresser au dessus du pore. De ce fait, la ligne de contact ne pénètre que partiellement dans le pore et le ménisque atteint le point de sortie du pore en premier (ellipse noire sur les figures 4.6c et 4.6d) : de l'huile est piégée dans le pore mais le ménisque eau/huile reste favorable à l'eau dans le pore.

La seule différence entre ces deux situations est la géométrie du pore, et donc l'angle d'ouverture ψ à l'entrée du pore. Cette angle est plus grand pour le pore triangulaire que pour le pore carré, donc l'angle θ_{max} à l'entrée du pore est plus faible dans le cas du triangle. De ce fait, la ligne triple pénètre plus tôt et plus profondément dans le pore triangulaire que dans le pore carré (comparer les cercles jaunes indiquant la progression de la ligne triple sur les figures 4.6c et 4.6d). La quantité d'huile piégée dépend donc de la géométrie.

Par ailleurs, la quantité d'huile piégée est fonction du débit de la phase aqueuse injectée. La figure 4.6b compare, en effet, l'état final du pore (triangle court), pour une injection en secondaire de la même solution de glycérol + SDS, à un débit de 20 nL/min (en haut) ou de 200 nL/min (en bas). La quantité d'huile piégée augmente avec le débit de la phase injectée, la ligne de contact ayant moins de temps pour pénétrer dans le pore.

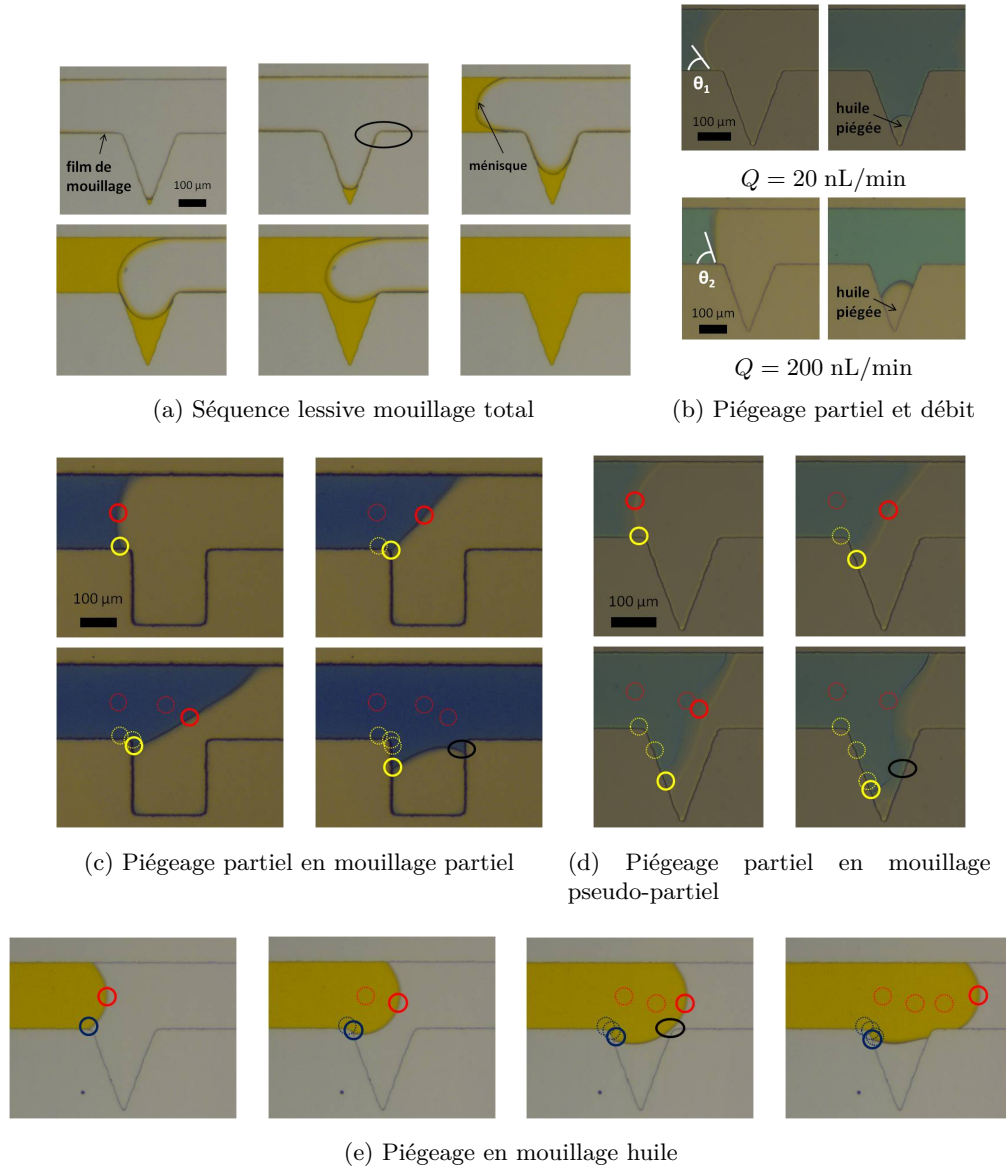


FIGURE 4.6 – Mécanisme de lessivage/piégeage et mouillage. (a) En mouillage total, le film de mouillage qui se développe le long de la paroi se déplace plus vite que le ménisque dans la partie centrale du canal. Lorsque ce film ressort du pore avant que le ménisque soit arrivé à la sortie du pore (ellipse noire), le pore est entièrement lessivé. (b) Effet du débit d'une solution GLY+SDS, sur le piégeage d'huile minérale (mouillage pseudo-partiel) : plus le débit est élevé, c'est-à-dire plus V_{bulk} est élevée, plus la quantité d'huile piégée est grande. (b)-(c) Comparaison de la progression de la ligne de contact (cercles jaunes) et du ménisque (cercles rouges), aux abords du pore, dans un système hydrophile, sans développement de film de mouillage (mouillage pseudo-partiel (c) ou partiel (d)). La ligne de contact pénètre partiellement dans la cavité avec une vitesse différente de celle du ménisque. Lorsque le ménisque va plus vite, le piégeage est partiel. (e) Piégeage en mouillage partiel dans un système hydrophobe : la ligne de contact (cercles bleus) ne peut pénétrer dans le pore et le ménisque (cercles rouges) atteint rapidement le point de sortie du pore (ellipse noire), piégeant une goutte d'huile.

Ainsi, la capacité à lessiver ou à piéger de l'huile, dans un système hydrophile, dépend de la qualité du mouillage (total ou partiel), de la géométrie du pore et de la vitesse d'écoulement de la phase aqueuse.

Dans un système hydrophobe, en mouillage partiel ($\theta > 90^\circ$), le ménisque se déplace en mode piston. La figure 4.6e présente les déplacements du ménisque (cercles rouges) et de la ligne triple (cercles bleus), à l'approche du pore. La vitesse du ménisque eau/huile apparaît plus élevée que celle de la ligne triple. De plus, l'angle θ étant supérieur au cas de mouillage partiel hydrophile, l'angle $\theta_{\max}$ à l'entrée du pore est plus élevé que dans les cas précédents. Ainsi, la ligne de contact ne peut presque pas pénétrer dans le pore, et le ménisque eau/huile atteint le point de sortie du pore (indiqué par une ellipse noire sur la figure 4.6e) avant que de l'huile n'ait pu être déplacée. De l'huile est donc piégée dans le pore avec un ménisque en faveur de l'huile. La seule différence observée avec la situation en mouillage partiel hydrophile, est donc la forme du ménisque eau/huile dans le pore.

Par ailleurs, l'interaction de l'huile utilisée avec le PDMS peut être un obstacle pour l'étude du piégeage/dépiégeage. En effet, la figure 4.7 présente l'état du pore dans des systèmes hydrophobes, après injection secondaire d'eau distillée, pour des systèmes initialement remplis d'huile minérale (figure 4.7a) et d'huile fluorée (figure 4.7b). De l'huile est piégée dans le pore dans les deux cas, cependant, au cours du temps, la quantité d'huile minérale piégée diminue alors que celle d'huile fluorée reste constante. La diminution de la quantité d'huile minérale n'est pas liée à un dépiégeage par la solution aqueuse, mais à l'imprégnation de l'huile minérale dans le PDMS [324]. Cette fuite d'huile rendrait donc délicate l'interprétation de résultats avec injection en tertiaire d'un fluide complexe. C'est pourquoi, il est préférable d'utiliser l'huile fluorée qui n'imbibe pas le PDMS.

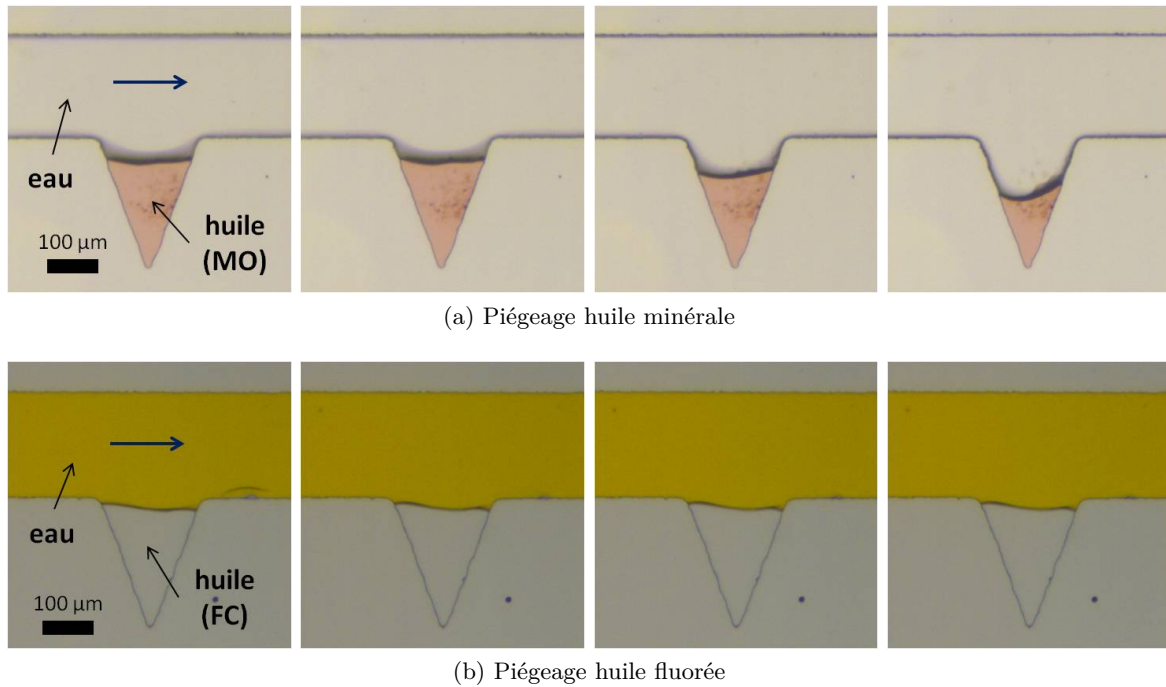


FIGURE 4.7 – Interaction huile/PDMS et piégeage en mouillage huile. Essai de piégeage pour MO et FC sur un système hydrophobe : évolution de l'état du pore au cours du temps après piégeage. Au cours du temps, la quantité d'huile minérale dans le pore diminue (a), tandis qu'elle reste constante pour l'huile fluorée (b). L'huile minérale a été absorbée par le PDMS.

Séquence expérimentale optimale

Les résultats expérimentaux obtenus en mouillage huile et en mouillage partiel, montrent qu'il est possible de piéger de l'huile dans un pore, après injection secondaire d'eau distillée, dans un système initialement rempli d'huile. De plus, il est préférable d'utiliser de l'huile fluorée pour la phase huile, pour s'affranchir des interactions avec le PDMS.

Par ailleurs, l'ajout de tensio-actifs dans la phase aqueuse, assure l'obtention d'un mouillage total, plus représentatif des conditions rencontrées dans le contexte pétrolier. Néanmoins, l'utilisation d'une telle solution ne permet pas de piéger l'huile fluorée dans les géométries courtes présentées ici. Des géométries mettant en jeu un pore plus profond (longueur dix fois plus grande que la largeur du canal principal, voir figure 4.8), permettent d'envisager le piégeage d'huile pour une situation de mouillage total, en rallongeant la distance à parcourir par le film de mouillage dans le pore :

- rectangle profond de $200\ \mu\text{m}$ de large, ayant une longueur de $2\ \text{mm}$
- triangle profond de $200\ \mu\text{m}$ de base, ayant une longueur de $2\ \text{mm}$

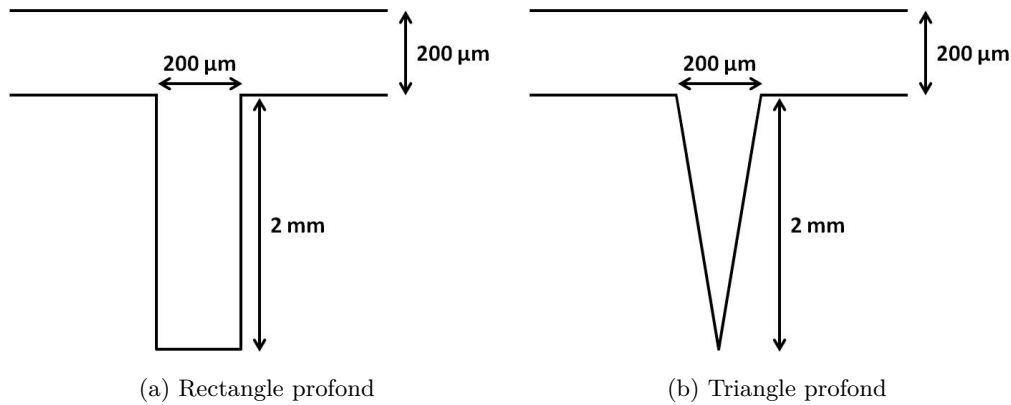


FIGURE 4.8 – Géométrie allongée permettant de piéger de l'huile en mouillage total

Par conséquent, nous procéderons à des essais de dépiégeage d'huile fluorée, après piégeage par les deux stratégies suivantes :

- Piégeage en géométrie courte, par une solution d'ED, dans des systèmes en situation de mouillage huile/partiel
- Piégeage en géométrie profonde, par une solution d'ED + SDS, dans des systèmes en situation de mouillage total

4.1.3 Essais de dépiégeage et tensio-actifs

Résultats expérimentaux

Nous nous intéressons en premier lieu à l'effet d'une solution aqueuse de tensio-actifs (SDS), sur le dépiégeage d'huile, dans différentes géométries, et pour une injection en secondaire ou en tertiaire. L'ensemble des situations expérimentales observées est rassemblé dans le tableau suivant :

Géométrie	Fluides	Séquence	État du pore
carré court	ED + SDS	tertiaire	pas de dépiégeage
triangle court	ED + SDS	secondaire	lessivage
triangle court	ED + SDS	tertiaire	pas de dépiégeage
triangle profond	ED + SDS	secondaire	piégeage à temps court dépiégeage à temps long
rectangle profond	ED + SDS	secondaire	piégeage à temps court et à temps long

Nous avons vu précédemment que l'injection secondaire d'une solution aqueuse de SDS dans une géométrie courte permet de lessiver entièrement l'huile contenue dans le pore (résultat rappelé figure 4.9a). Nous souhaitons étudier l'effet de cette solution sur la récupération d'huile, lors d'une injection tertiaire. La figure 4.9b présente le résultat d'une injection tertiaire d'une solution d'ED+SDS, après piégeage d'huile dans un système hydrophile. L'eau utilisée pour piéger l'huile est colorée en bleu, tandis que la solution ED+SDS est colorée en jaune : au cours de l'essai, la phase aqueuse présente dans le système, apparaît bleue puis verte (mélange progressif des deux solutions) puis jaune.

On observe qu'après injection de 200 volumes de pore (VP), la quantité d'huile dans le pore est constante. Le film de mouillage observé précédemment n'a pas pu se développer ni pénétrer dans le pore : la ligne de contact reste ainsi piégée sur les deux parois du pore, et le dépiégeage n'est pas possible. Seule la forme du ménisque a été modifiée, indiquant l'effet d'abaissement de l'énergie de surface eau/huile par la présence du tensio-actif dans la phase aqueuse. Dans la configuration d'huile résiduelle présentée ici, l'efficacité du tensio-actif apparaît optimale lorsqu'il est injecté en secondaire, via le développement d'un film de mouillage, qui assure la pénétration de la solution d'injection dans le pore, et le dépiégeage de l'huile.

Afin de préciser l'influence de la géométrie sur l'efficacité du tensio-actif en secondaire, nous utilisons les géométries profondes de la figure 4.8. Le système hydrophile est initialement saturé en huile (FC), puis on injecte une solution d'ED+SDS colorée en jaune. La figure 4.9 présente l'état du pore après injection du tensio-actif en secondaire au même débit ($Q = 200 \text{ nL/min}$), pour un triangle profond (figure 4.9c) et un rectangle profond (figure 4.9d). Dans les deux géométries, une goutte d'huile est piégée après le passage du ménisque eau/huile : un film de mouillage se développe, mais il n'atteint pas le bord de sortie du pore avant le ménisque eau/huile. Il est important de remarquer que la goutte d'huile est piégée sans contact avec les parois du pore : un film de lubrification est présent à la surface du PDMS.

L'évolution de la goutte d'huile dans le pore au court du temps suivant le piégeage est également présenté sur les figures sus-citées. Le temps t_0 correspond à l'instant où la goutte a été piégée. Après injection de 15 VP, la goutte est dépiégée et le pore triangulaire est entièrement lessivé, tandis qu'après injection d'un volume 3 fois plus important, la goutte d'huile est toujours présente dans le pore rectangulaire.

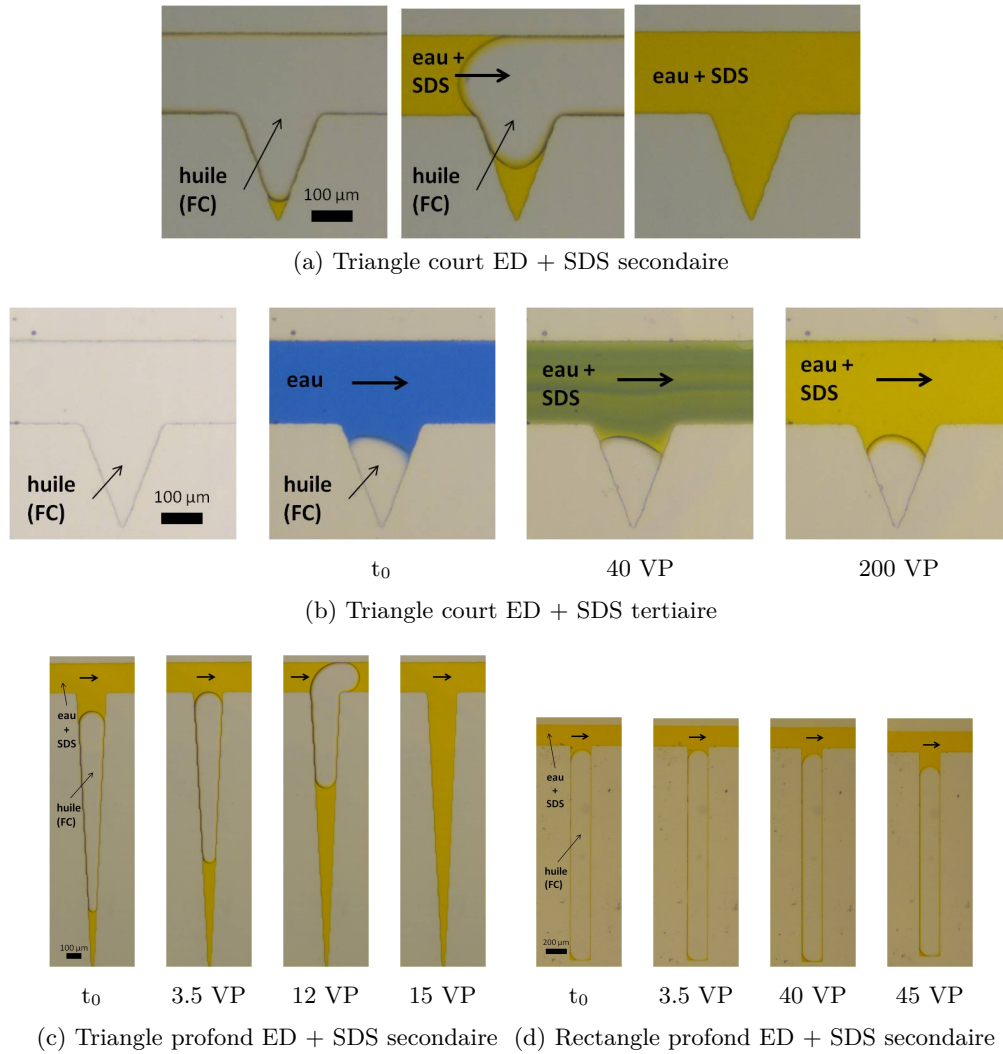


FIGURE 4.9 – État du pore pour différentes séquences d'injection d'une solution de tensio-actifs (fluides utilisés : FC (transparent), ED (bleue), ED+SDS (jaune)). (a) Injection en secondaire dans un pore triangulaire court. Un film de mouillage se développe le long de la paroi ce qui permet de lessiver entièrement le pore. (b) Injection en tertiaire dans un pore triangulaire court. La ligne de contact eau/huile est bloquée dans le pore, et le film de mouillage ne peut pas s'y développer : l'huile reste donc piégée dans le pore. (c) et (d) Injection en secondaire dans des géométries profondes. De l'huile est piégée dans les deux géométries, mais, pour un grand nombre de VP injectés, l'huile est dépiégée seulement dans la géométrie triangulaire (c).

Tensio-actifs en secondaire : dépiégeage capillaire

Le résultat précédent met en évidence une différence majeure de récupération d'huile lorsque le pore est triangulaire. De plus, si on stoppe l'écoulement de la phase aqueuse après piégeage de l'huile, on observe une éjection partielle de la goutte : une portion de la goutte sort dans le canal principal puis atteint un état d'équilibre. La géométrie du pore étant le seul paramètre différent dans ces expériences, le dépiégeage observé est induit par la géométrie : on peut parler ici de dépiégeage capillaire induit par la géométrie, mécanisme illustré par la figure 4.10.

À partir de la courbure de l'interface eau/huile et de la loi de Laplace, on peut calculer le saut de pression de part et d'autre de l'interface en haut et en bas de la goutte. Le rayon de courbure $R = h$ de l'interface eau/huile dans la hauteur (direction z) dû au confinement est le même en haut et en bas de la goutte. En revanche, dans le plan (x, y) , la géométrie triangulaire impose un rayon de courbure en haut de la goutte (R_1) supérieur à celui en bas de la goutte (R_2). Par conséquent le saut de pression (dont l'expression est donné par les équations (4.1) et (4.2)) est plus grand en bas de la goutte ($\Delta P_2 > \Delta P_1$).

$$\Delta P_1 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{h} \right) \quad (4.1)$$

$$\Delta P_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{h} \right) \quad (4.2)$$

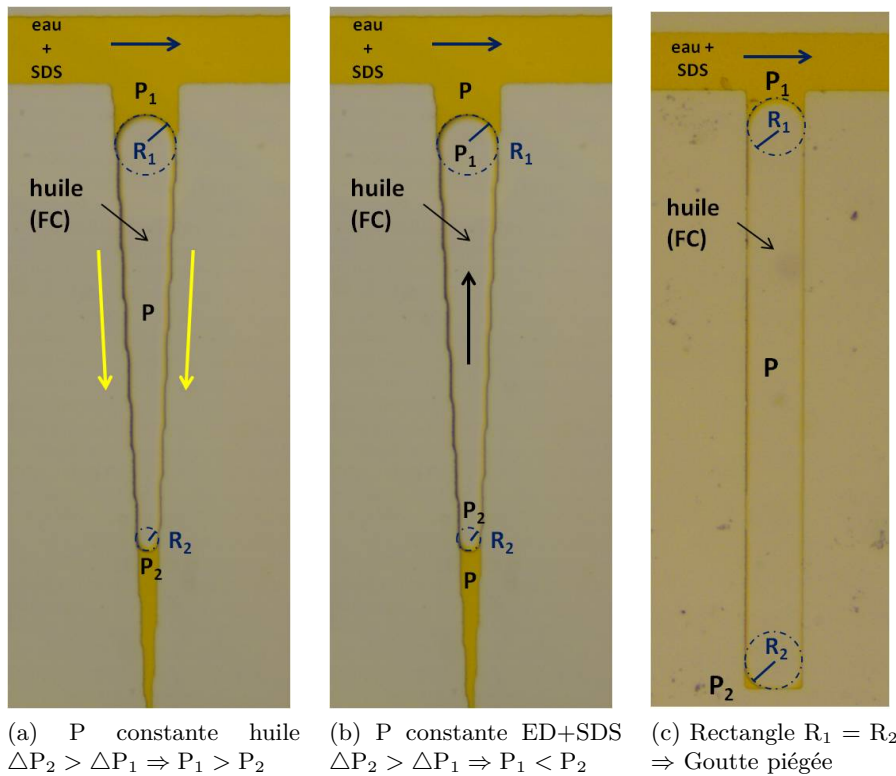


FIGURE 4.10 – Dépiégeage capillaire induit par la géométrie. L'asymétrie de la géométrie triangulaire impose $R_1 > R_2$ et donc $\Delta P_2 > \Delta P_1$. (a) On suppose la pression P uniforme dans la goutte d'huile : alors $P_1 > P_2$. Il en résulte un flux d'eau du canal vers le fond du pore, à travers le film de lubrification le long de la paroi du pore : le pore se remplit d'eau et la goutte d'huile est totalement évacuée. (b) On suppose la pression P uniforme dans la phase continue : alors $P_1 < P_2$ dans la goutte d'huile. Ce gradient de pression met l'huile en mouvement (dans le sens de la flèche noire), et la goutte sort du pore. (c) Dans le pore rectangulaire, $R_1 = R_2$ et l'huile reste piégée, quelle que soit l'hypothèse sur P .

On peut alors développer deux approches pour décrire le mécanisme de dépiégeage :

1. On suppose la pression P uniforme dans la goutte d'huile, et on en déduit la pression de part et d'autre de la goutte dans la phase continue (figure 4.10a). Ainsi, la pression en haut de la goutte (P_1) est supérieure à la pression en bas de la goutte (P_2). Le film de mouillage assurant la continuité de la phase aqueuse autour de la goutte dans

le pore, il en résulte un écoulement de phase continue du haut vers le bas du pore (indiqué par les flèches jaunes sur la figure 4.10). Par conservation de la matière, la goutte d'huile est éjectée du pore, puis entraînée par l'écoulement dans le canal principal.

2. On suppose la pression P uniforme dans la phase continue, et on en déduit les pressions en haut et en bas dans la goutte (figure 4.10b). Ainsi, la pression en haut de la goutte (P_1) est inférieure à la pression en bas de la goutte (P_2). Le gradient de pression dans la goutte induit un écoulement d'huile dans la goutte, dans le sens de la flèche noire, et la goutte sort du pore.

Il est important de noter que la contribution majoritaire aux sauts de pression ΔP_1 et ΔP_2 , est celle de la courbure $1/R$, dans la hauteur du système. Toutefois, puisque cette contribution est identique en haut et en bas de la goutte elle se compense lorsqu'on écrit $P_1 - P_2$. C'est donc bien la différence entre les rayons de courbures R_1 et R_2 qui est motrice de l'éjection de la goutte.

Ces deux approches conduisent au même fait expérimental, le dépiégeage de la goutte, qui est pour la goutte, l'état correspondant au minimum d'énergie de surface, mais différent par le processus responsable de la dissipation visqueuse. Pour décrire entièrement ce phénomène, il conviendrait de développer un modèle comprenant à la fois la minimisation de l'énergie et la minimisation de la dissipation visqueuse, puis le résoudre analytiquement, ce qui dépasse le cadre de cette thèse.

Néanmoins, on peut donner des ordres de grandeur de la dissipation dans les deux hypothèses, en raisonnant en loi d'échelle, à partir de l'équation de Stokes (équation (4.3)) qui régit le mouvement du fluide qui s'écoule (écoulement à petit nombre de Reynolds), afin d'exprimer la dissipation visqueuse.

$$\nabla P = \mu \Delta U \quad (4.3)$$

Dans le cas de l'hypothèse 1, la dissipation s'effectue dans la phase continue par friction dans les films de coin. On peut alors écrire :

$$\frac{\Delta P}{L_p} \sim \mu_{\text{eau}} \frac{U_{\text{goutte}}}{r^2} \quad (4.4)$$

où r est le rayon du ménisque de coin, L_p la longueur du pore et la vitesse dans la phase continue au niveau des films de coin est estimée à l'aide de la vitesse de la goutte.

Dans le cas de l'hypothèse 2, la dissipation a lieu majoritairement dans la goutte (huile en mouvement), et on peut écrire :

$$\frac{\Delta P}{L_p} \sim \mu_{\text{huile}} \frac{U_{\text{goutte}}}{h^2} \quad (4.5)$$

avec h la hauteur du système.

Pour déterminer la situation dominante, on compare les termes de droite des équations (4.4) et (4.5), en supposant que le système sélectionne le mécanisme permettant de minimiser la dissipation visqueuse. En considérant les valeurs des viscosités des deux fluides, une vitesse d'éjection moyenne pour la goutte d'environ $10 \mu\text{m/s}$, un rayon $r \approx 1 \mu\text{m}$, et une hauteur $h = 60 \mu\text{m}$ on obtient $\frac{\Delta P}{L_p} \approx 10^4$ avec l'hypothèse 1, et $\frac{\Delta P}{L_p} \approx 70$ avec l'hypothèse 2. Ceci implique que la dissipation visqueuse est majoritaire dans la phase continue, indiquant que le mécanisme décrit par l'hypothèse 2 (P uniforme dans la phase continue) semble dominer.

Cependant, dans le cas de l'hypothèse 1, on peut également considérer que la dissipation a lieu majoritairement dans la phase continue, en particulier dans le ménisque à l'avant de la goutte [325]. On peut écrire :

$$\frac{\Delta P}{L_p} \propto \frac{\gamma \alpha}{L_p} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \left(\frac{\mu_{\text{eau}} U_{\text{goutte}}}{\gamma} \right)^{2/3} \quad (4.6)$$

avec U_{goutte} la vitesse d'éjection de la goutte et $\alpha \sim 5$.

En considérant des rayons de courbure $R_1 \sim 80 \mu\text{m}$ et $R_2 \sim 25 \mu\text{m}$, on obtient cette fois-ci $\frac{\Delta P}{L_p} \approx 90$, ce qui indique que la dissipation est comparable dans les deux hypothèses.

On voit donc à partir de ces ordres de grandeurs, qu'il n'est pas trivial de trancher entre l'hypothèse 1 et l'hypothèse 2. On peut raisonnablement supposer que c'est la combinaison des deux mécanismes présentés sur la figure 4.10 qui aboutit au dépiégeage de la goutte. Pour le vérifier, il conviendrait, par exemple, d'étudier la loi de vitesse d'éjection de la goutte.

Par ailleurs, le pore rectangulaire étant symétrique sur toute sa longueur, les rayons de courbures sont identiques en haut et en bas du pore. Quelle que soit l'approche considérée, la goutte d'huile y est donc en équilibre statique et n'est pas dépiégée (figure 4.10c).

4.1.4 Essais de dépiégeage et polymères

Résultats expérimentaux : fluides modèles

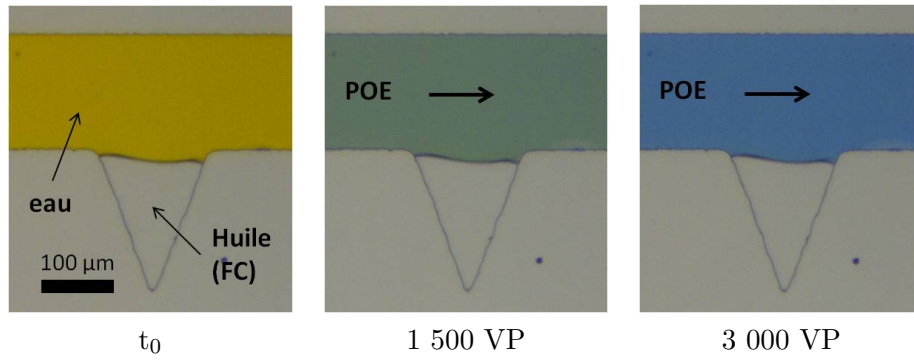
Nous nous intéressons pour finir à l'effet de l'injection tertiaire d'une solution aqueuse semi-diluée de POE, sur la mobilisation d'huile piégée dans des pores courts et profonds. Nous utilisons ici de l'huile fluorée pour saturer le système en huile, avant d'injecter de l'eau distillée (jaune) en secondaire pour piéger une goutte d'huile dans le pore. Nous procédons à une tentative de dépiégeage en injectant des solutions de POE (bleu) à 4 et 8 g/L, en tertiaire.

Géométrie	matériau	Séquence injection	État du pore
triangle court	PDMS	tertiaire	$\forall C_m$, pas de dépiégeage
triangle profond	PDMS	tertiaire	pas de dépiégeage
rectangle profond	PDMS	tertiaire	$\forall C_m$, pas de dépiégeage
triangle court	NOA	tertiaire	pas de dépiégeage
carré court	NOA	tertiaire	pas de dépiégeage

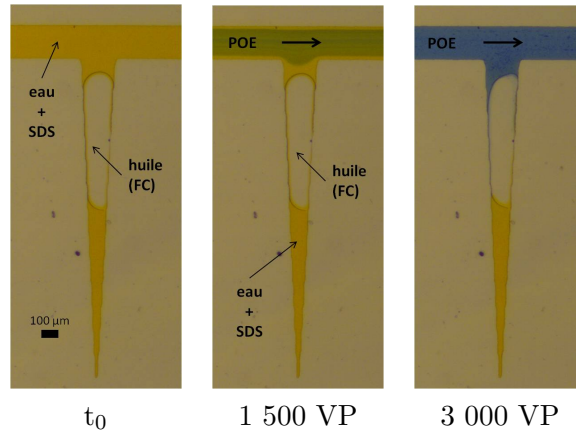
Aucune des configurations expérimentales ayant été testées n'a permis de dépiéger de l'huile. Le seul effet observé est une contraction de la goutte d'huile, liée à une augmentation du volume de la goutte dans la hauteur, due à la dilation du PDMS au cours de l'injection.

La figure 4.11 présente l'état du pore après piégeage d'huile et injection tertiaire de POE, pour un essai en triangle court et trois essais en géométries profondes. Les essais, avec une solution de polymère en concentration identique et injectée au même débit, en triangle court (figure 4.11a) et triangle profond (figure 4.11b), indiquent que la géométrie n'a pas d'impact sur le dépiégeage. Les essais réalisés en rectangle profond avec des solutions de POE à 4 g/L (figure 4.11c) et 8 g/L (figure 4.11d), et pour une injection au même nombre capillaire, montrent qu'une augmentation de la concentration du polymère (et donc une augmentation de son élasticité) n'impacte pas le dépiégeage.

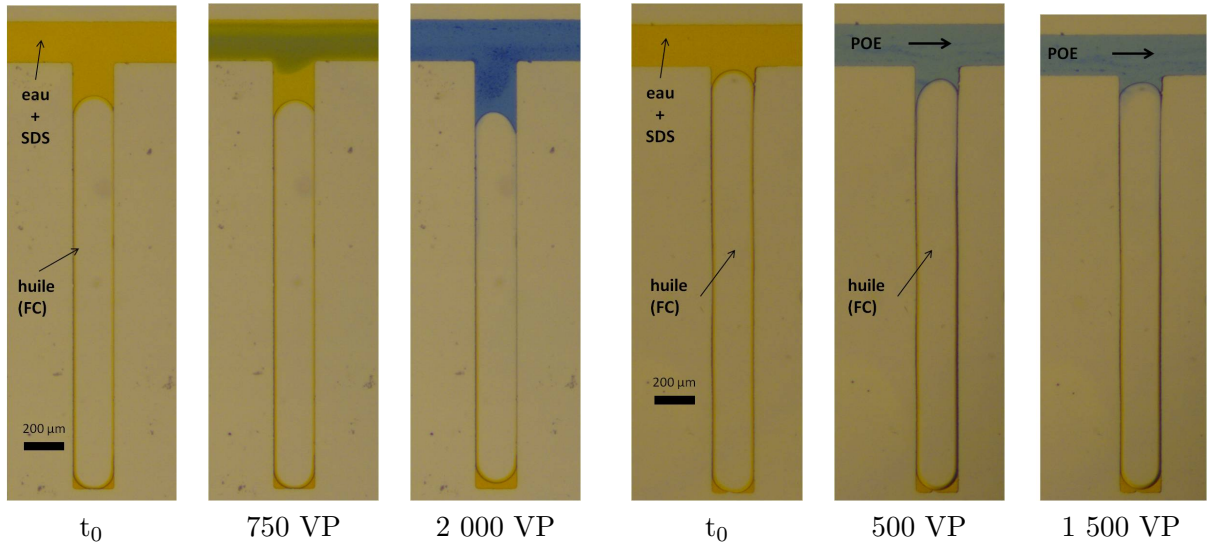
Ainsi, on observe que quelles que soient les conditions d'écoulement, la goutte reste piégée au fond du pore. Nos observations expérimentales apparaissent donc en contradiction avec les résultats de Wang [16].



(a) Triangle court PEO 4 g/L tertiaire



(b) Triangle profond PEO 4 g/L tertiaire



(c) Rectangle profond PEO 4 g/L tertiaire

(d) Rectangle profond PEO 8 g/L tertiaire

FIGURE 4.11 – État du pore après injection de solutions de PEO de différentes concentrations en tertiaire. Injection de POE à 4 g/L en triangle court (a) ou profond (b). Injection à nombre capillaire identique ($Ca = 10^{-2}$ en rectangle profond, de POE à 4 g/L ($Q = 100 \mu\text{L}/\text{min}$) (c) et à 4 g/L ($Q = 10 \mu\text{L}/\text{min}$) (d) Quelles que soient la géométrie du pore et la concentration du polymère injecté, l'huile reste piégée.

La mobilisation de l'huile à l'échelle du pore est possible à condition de diminuer les forces capillaires qui régissent le piégeage de l'huile. Selon [14], une telle situation est atteinte en augmentant d'au moins 3 ordres de grandeur le nombre capillaire. Dans les expériences présentées ici, le nombre capillaire peut être évalué par l'équation suivante :

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma} = \frac{\mu Q}{\gamma w h} \quad (4.7)$$

Or les solutions de polymères utilisées ici ont une viscosité 20 à 300 fois supérieure à celle de l'eau. Ainsi, pour un débit équivalent, l'injection de solution de polymère dans le système permet d'augmenter le nombre capillaire d'environ 2 ordres de grandeur, par rapport à une injection d'eau. Toutefois, cet effet de viscosification n'est pas suffisant pour mobiliser l'huile, car le nombre capillaire reste faible ($Ca \ll 1$), et les forces capillaires prépondérantes : l'huile ne peut pas être dépiégée.

Polymère en tertiaire : compétition cisaillement/élongation

L'effet des polymères observé par Wang *et al.* [15] sur la récupération d'huile, semble dû aux propriétés élastiques du polymère. En effet, l'écoulement d'un fluide non newtonien dans un canal à section variable présente une structure différente de celui d'un fluide newtonien. Par exemple à l'entrée d'une contraction plane abrupte, dans des écoulements de fluides non newtoniens, à faible nombre de Reynolds, des zones de recirculation se développent [326, 327]. On observe également que les lignes de courant s'incurvent et s'écartent des parois en amont de la constriction [126]. Enfin, dans ce type de géométrie, différents régimes d'écoulements ont été mis en évidence, associés aux effets intertio-élastiques issus du caractère non newtonien des fluides étudiés [114].

La géométrie du pore dans notre système induit une expansion suivi d'une contraction : les lignes de courant à l'abord du pore sont illustrées de façon qualitative sur la figure 4.12. Les lignes de courant se rapprochent des parois à l'entrée du pore, et s'en écartent à la sortie du pore en développant une zone de recirculation : cette asymétrie favoriserait la mise en mouvement de l'huile piégée à la sortie du pore.

Par ailleurs, Yin *et al.* [83], ont simulé numériquement l'écoulement d'un HPAM au voisinage d'un pore sans issue (géométrie carrée), en s'appuyant sur un modèle de Maxwell convecté supérieur (*Upper-Convected Maxwell Model* (UCMM)) modifié pour rendre compte de la loi rhéologique en loi de puissance du HPAM. Ils ont montré que le polymère développe des contraintes normales à la sortie du pore, et pénètre plus profondément dans le pore qu'un fluide newtonien. Ainsi, la viscoélasticité du polymère apparaît comme le facteur prépondérant permettant d'améliorer le balayage du pore, et d'augmenter la mobilisation de l'huile.

Deux nombres sans dimension permettent, ici, de quantifier l'effet élastique induit par la section variable du canal : le nombre de Weissenberg Wi , et le nombre élastique El , définis par les relations suivantes :

$$Wi = t_{\text{relax}} \frac{U}{\ell} \quad \text{et} \quad El = \frac{Re}{Wi} \quad (4.8)$$

où U est la vitesse moyenne du fluide dans l'écoulement, ℓ la longueur qui caractérise la contrainte subie par la chaîne de polymère dans le système et Re le nombre de Reynolds.

Dans la géométrie considérée ici, caractérisée par les longueurs présentées sur la figure 4.13, le nombre de Reynolds est calculé selon l'équation (4.9), tandis que U est estimée par l'équation (4.10) :

$$Re = \frac{\rho U D_h}{\mu} \quad (4.9)$$

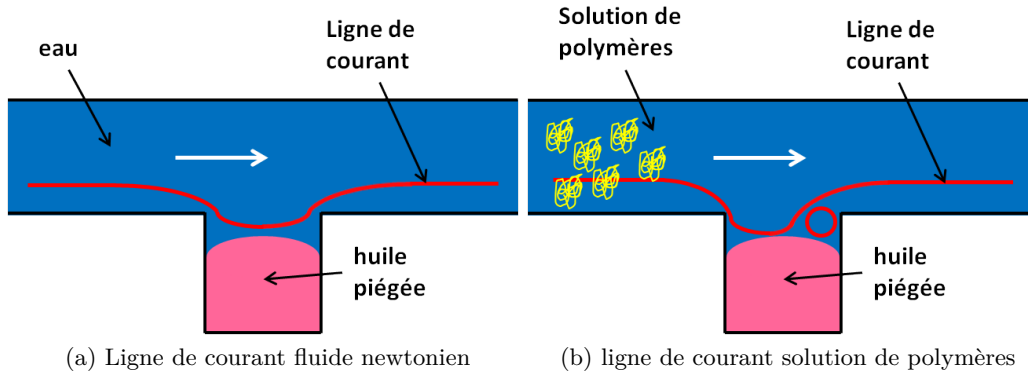


FIGURE 4.12 – Mécanisme potentiel d'action des polymères pour améliorer la récupération d'huile. Schéma des lignes de courants putatives développées dans le système, pour un fluide newtonien (a) et pour une solution de polymères (b). La succession expansion-contraction dans le système induit une asymétrie des lignes de courant dans l'écoulement de polymère, entre l'entrée et la sortie du pore.

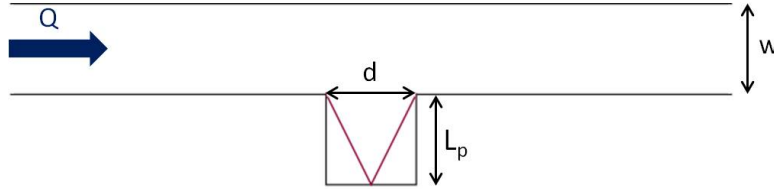


FIGURE 4.13 – Géométrie du pore, caractérisation de l'écoulement et estimation de l'effet du polymère. Dimensions caractéristiques du pore : la hauteur et la largeur du canal principal sont fixes, et on fait varier la longueur du pore L_p . On peut également faire varier le nombre capillaire, en modifiant le débit de la phase injectée.

où D_h est le diamètre hydraulique du canal : $D_h = \frac{2wh}{w+h}$

$$U = \frac{Q}{wh} \quad (4.10)$$

Le fluide injecté est soumis dans le système à deux types de contraintes :

- un cisaillement lié au confinement des canaux dans la direction z ($h < w$), associé à une longueur caractéristique $\ell_z = h$ et un nombre de Weissenberg Wi_z (equation (4.12))
- une élongation dans la direction y transverse à l'écoulement, liée à la succession expansion-contraction entre l'entrée et la sortie du pore, associée à une longueur caractéristique $\ell_y = w$ et un nombre de Weissenberg Wi_y (equation (4.13))

$$Wi_z = \frac{t_{\text{relax}} Q}{wh^2} \quad (4.11)$$

$$Wi_y = \frac{t_{\text{relax}} Q}{w^2 h} \quad (4.12)$$

Le choix de la longueur caractéristique pour Wi_y , n'est pas trivial. Intuitivement, on peut penser que la contrainte subie par le polymère aux abords du pore dépend de sa longueur, ou plutôt du rapport entre la longueur L_p du pore et la largeur w du canal

principal : plus L_p est grand devant w , plus l'effet d'élasticité serait favorisé. Par ailleurs, il faut tenir compte de la longueur de pénétration et du temps de résidence du polymère dans le pore, qui dépendent de l'écoulement dans le canal principal. En considérant que la zone explorée dans le pore par le fluide injecté est indépendante de la longueur du pore, on a choisi ici, de rendre compte plutôt de l'effet expansion-contraction, en fixant $\ell_y = w$, puisque c'est la longueur qui fixe l'élongation dans la direction transverse à l'écoulement.

Afin d'analyser l'absence d'effet observée en présence de polymères, nous avons calculé ces nombres sans dimensions pour les différentes expériences réalisées : les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Le nombre élastique, qui n'est pas représenté dans le tableau, compare les effets inertiels et les effets d'élasticité. Les écoulements s'effectuent dans tous les essais à très bas nombre de Reynolds : ainsi, on obtient toujours un nombre élastique élevé (supérieur à 100), qui confirme l'absence des effets inertiels, caractéristique bien connue en contexte microfluidique.

Géométrie	C_m (g/L)	Q ($\mu\text{L}/\text{min}$)	N_{Ca}	Re	Wi_y	Wi_z
triangle court	4	0,2	10^{-4}	10^{-3}	0,5	1,6
triangle court	8	0,2	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$	1,4	4,6
triangle profond	4	100	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	240	810
rectangle profond	4	100	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	240	810
rectangle profond	8	10	10^{-1}	$4 \cdot 10^{-3}$	0,5	1,6

Tout d'abord, les nombres de Weissenberg sont ici proches de 1 ou supérieurs à 1, indiquant que les effets élastiques devraient être observables. Toutefois, il est important de noter que le Weissenberg associé au cisaillement du polymère dans la direction du confinement (Wi_z), est environ 3 fois plus élevé que celui associé aux contraintes liées à la succession expansion/contraction au niveau du pore (Wi_y). Par conséquent, le comportement du polymère est dominé par le cisaillement dans la direction z , et l'effet d'élasticité dû aux variations de section dans la direction transverse à l'écoulement n'est pas visible, ce qui explique les observations expérimentales. L'élongation des chaînes de polymères induite par la présence du pore n'est pas suffisante pour que son impact sur la récupération de l'huile piégée soit significatif. Une injection en tertiaire de solutions de polymères ne permet pas, dans cette géométrie, de dépiéger l'huile résiduelle du pore sans issue.

Une perspective intéressante consisterait à travailler dans des systèmes à section carrée ($h = w$), afin de limiter l'effet du confinement. Il est également envisageable d'utiliser des fluides plus élastiques que le POE (par exemple HPAM), et de comparer des injections secondaires et tertiaires.

Perspectives : NOA et HPAM

Après avoir utilisé une huile et un polymère modèles compatibles avec le PDMS, nous souhaitons étudier la récupération dans un pore sans issue, avec une huile se rapprochant plus du pétrole. Nous emploierons ici de l'huile marcol, utilisée par les pétroliers pour leurs essais modèles. Nous utiliserons également du HPAM, un des polymères phares de la récupération assistée du pétrole. Les essais sont réalisés dans des systèmes en NOA ayant une hauteur de 150 μm , et le pore est un triangle profond.

La figure 4.14 compare les résultats obtenus pour une injection de HPAM 3630 ($M_w \sim 18 \text{ MDa}$, $C_m = 1,5 \text{ g/L}$) en tertiaire (figure 4.14a), ou en secondaire (figure 4.14b), à différents débits. Le polymère semble ici plus efficace en secondaire, mais l'effet observé n'est pas spectaculaire.

Nous nous sommes intéressés ici à l'effet de l'injection de solutions aqueuses de tensio-actifs et de polymères semi-diluées, sur la mobilisation de l'huile résiduelle, sous la forme

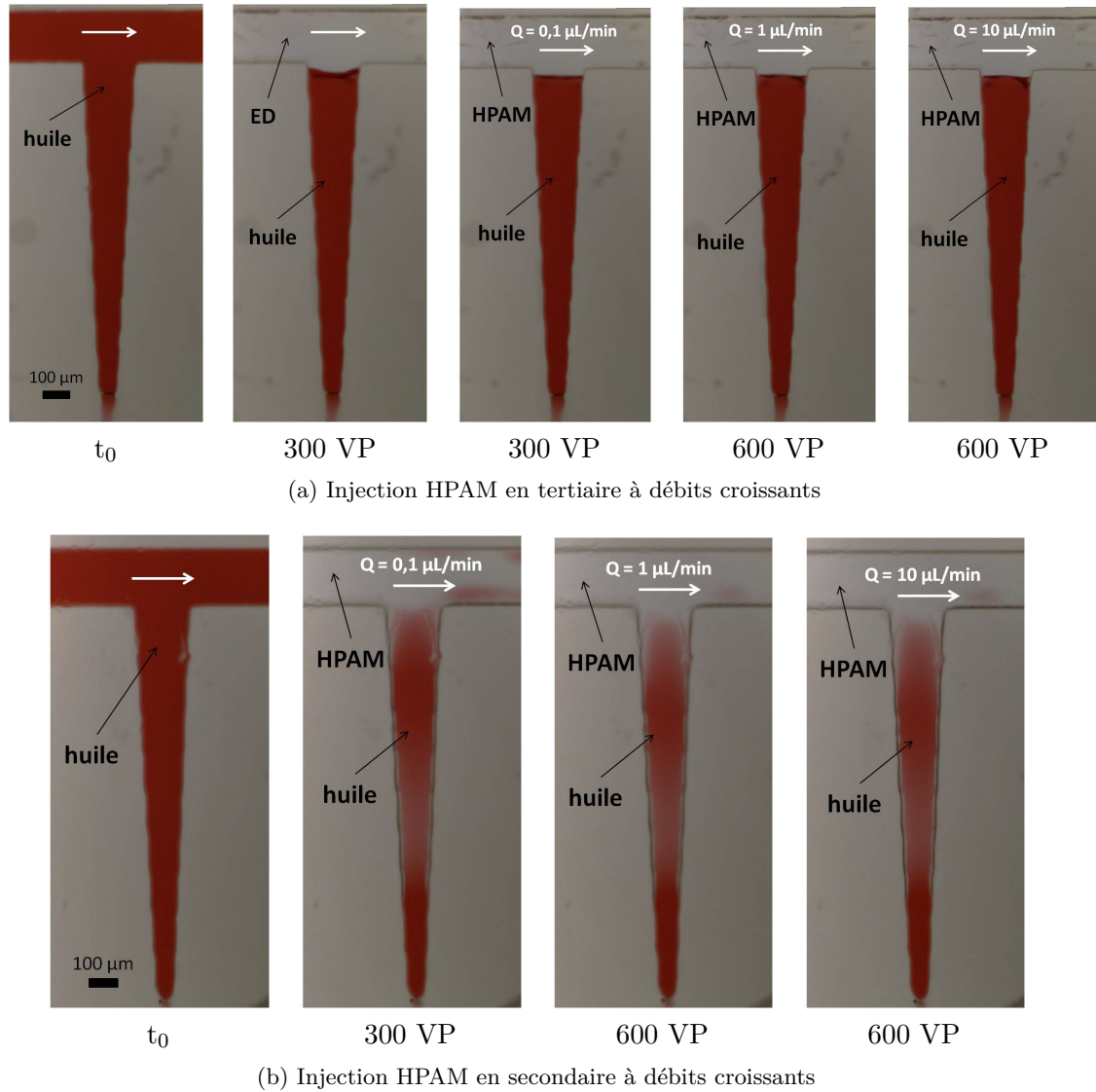


FIGURE 4.14 – Essais en triangle profond, systèmes NOA-quartz hydrophiles initialement remplis d’huile marcol (M52, rouge). Etat du pore après injection de différents volumes de HPAM à débits croissants : (a) injection en tertiaire après piégeage d’huile par balayage en eau ; (b) injection en secondaire. L’effet du polymère semble plus grand en secondaire, mais de façon marginale.

d’huile piégée dans un pore sans issue, après balayage en eau. Nous avons, d’une part, démontré que l’efficacité microscopique du tensio-actif est optimal en secondaire, et d’autre part, observée une absence d’effet du polymère. Cette observation est en contradiction avec les résultats obtenus par Wang *et al.* [15, 16] sur le champ pétrolifère de Daqing. Cependant, on peut expliquer cet absence d’effet en considérant l’impact du confinement sur le comportement du polymère dans la géométrie que nous avons utilisée : l’écoulement est dominé par le cisaillement dans la hauteur du système (direction z) et les effets élastiques dans la direction transverse à l’écoulement, liés aux variations de section du canal induites par la présence du pore, apparaissent négligeables. Par ailleurs, bien que le nombre élastique soit élevé dans les expériences présentées ici, le nombre capillaire reste faible, en raison des dimensions du système. De ce fait, les forces capillaires prédominent

devant les forces visqueuses et élastiques développées par le polymère et l'huile n'est pas mobilisée.

Dans la suite de l'étude, nous nous plaçons dans une géométrie modélisant un milieu poreux, afin de tester l'effet macroscopique du polymère sur la récupération d'huile à l'échelle du réseau.

4.2 Récupération en poreux : polymères et mouillage

L'objectif ici est d'étudier l'effet de l'injection de solutions de polymères sur la récupération d'huile à l'échelle du milieu poreux. Nous analysons ces effets, d'une part sur la forme du front eau/huile à l'échelle du réseau (aspect phénoménologique) et d'autre part sur le taux de récupération d'huile obtenu.

4.2.1 Écoulements biphasiques en poreux

Dans les années 1980, Roland Lenormand a décrit de façon assez complète les écoulements biphasiques dans des réseaux modélisant les milieux poreux, pour le cas de fluides newtoniens. Ses travaux portaient à la fois sur la dynamique de l'interface à l'échelle du pore, et sur les phénoménologies de front à l'échelle du réseau. En s'appuyant sur les situations qu'il a décrites, nous souhaitons étudier des écoulements biphasiques dans un milieu poreux, dans le cas où la phase organique (huile) est déplacée par une phase aqueuse non newtonienne.

Dispositif expérimental

La géométrie choisie est présentée sur la figure 4.15 : le système est constitué d'un réseau de liens et de pores à 2 dimensions, connecté à deux réservoirs d'entrée et de sortie. Le motif poreux est un réseau 11x9 de pores carrés de tailles aléatoires variant entre 50 et 500 μm , reliés par des liens (canaux) rectangulaires de largeur $r = 50 \mu\text{m}$. La distance entre les centres des pores est $a = 500 \mu\text{m}$ dans les deux directions. La largeur globale du réseau est $W = 5 \text{ mm}$ et sa longueur est $L = 4,9 \text{ mm}$. Le système présente une hauteur constante pour le motif et les réservoirs $h = 60 - 70 \mu\text{m}$. Dans cette géométrie, le poreux est plus court que dans les études de Lenormand (taille plutôt de l'ordre de 100x100). La taille choisie ici permet simultanément l'étude du front à l'échelle du réseau, et l'observation de phénomènes particuliers à l'échelle du pore, sans avoir besoin de changer l'échelle de visualisation.

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.16. Des tubes connectés au système permettent d'injecter les fluides à débit constant, contrôlé par un pousse seringue. Le système est initialement saturé en huile (fluide déplacé), puis on injecte une solution aqueuse (fluide injecté ou déplaçant) (eau distillée, polymère ou glycérol) à débit constant. Le système est placé sur une surface lumineuse et observé par transmission à travers une lentille (grossissement x2) connectée à une caméra. On enregistre ainsi, sous la forme d'une séquence d'images, l'évolution du front fluide injecté/fluide déplacé en fonction du volume injecté. Un algorithme de traitement d'images permet également pour chaque image, de quantifier le taux de récupération d'huile.

Afin d'évaluer l'influence du mouillage sur les formes de front observées et le taux de récupération calculé, nous réalisons des essais pour trois types de mouillage différents, obtenus avec les 3 procédés de fabrication décrits dans le chapitre précédent :

- mouillage huile : système PDMS/verre
- mouillage mixte : système NOA-NOA

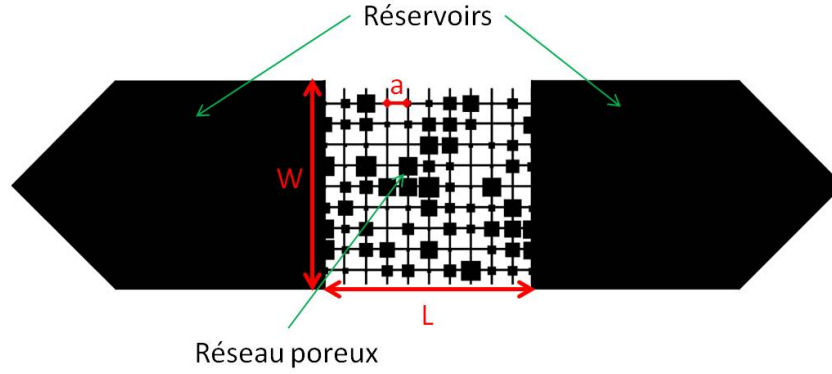


FIGURE 4.15 – Schéma du système modélisant un milieu poreux. Le motif poreux est un réseau de canaux et de pores, connecté à gauche et à droite à des réservoirs d'entrée et de sortie, et présentant des pores sans issue sur les deux faces non connectées aux réservoirs.

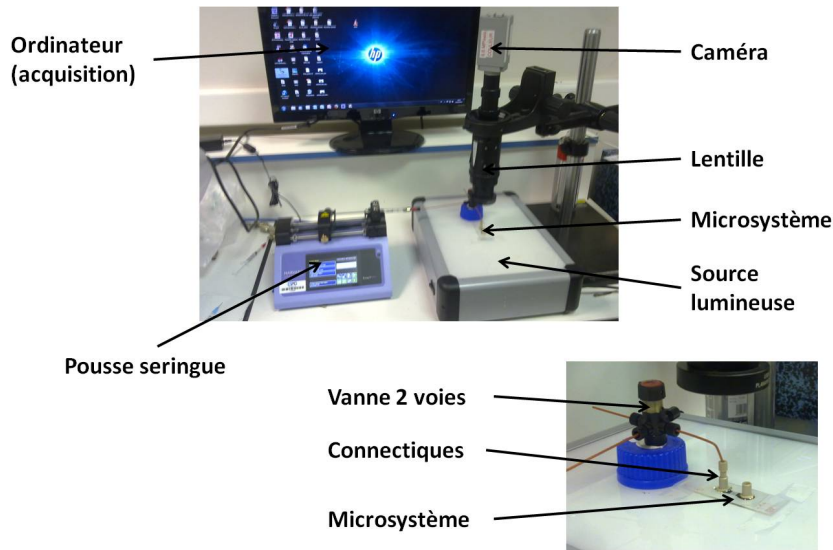


FIGURE 4.16 – Photo du dispositif expérimental. Les essais sont réalisés à débit contrôlé par un pousse seringue, une vanne deux voies permet de limiter les bulles d'air. Le système est posé sur la source lumineuse et éclairé par transmission : on enregistre les images à l'aide d'une caméra disposée derrière une lentille à grossissement variable.

– mouillage eau : système NOA-quartz

Afin de caractériser les écoulements dans le poreux, on utilise les deux paramètres introduits par Lenormand : le nombre capillaire Ca et le rapport de viscosité M , définis dans notre système, respectivement, par les équations (4.13) et (4.14).

$$Ca = \frac{\mu_{\text{injecté}} Q}{\gamma W h} \quad (4.13)$$

$$M = \frac{\mu_{\text{injecté}}}{\mu_{\text{déplacé}}} \quad (4.14)$$

$\mu_{\text{injecté}}$ et $\mu_{\text{déplacé}}$ désignant les viscosités à cisaillement nul des fluides considérés.

Dans la suite de l'étude, pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux présentés par Lenormand, nous représentons les différents régimes obtenus dans un domaine $(\log M, \log Ca)$, pour les trois cas de mouillage envisagés.

Enfin, pour quantifier les éventuels effets élastiques liés à l'utilisation de solution de polymère, on utilise le nombre de Weissenberg défini, dans la géométrie utilisée ici, par l'équation (4.15) :

$$Wi = t_{\text{relax}} \frac{U}{r} \quad (4.15)$$

où U est la vitesse moyenne de traversée du réseau par le fluide injecté, évaluée à partir de l'intervalle de temps entre l'instant où le front arrive à l'entrée du réseau et le moment où le fluide injecté percole à la sortie du réseau :

$$U = \frac{t_{\text{percolation}} - t_{\text{entrée}}}{L} \quad (4.16)$$

4.2.2 Drainage

Nous nous intéressons dans un premier temps au cas drainage, situation où le fluide injecté non mouillant pousse un fluide mouillant, qui correspond au mouillage huile.

Fluides utilisés et zone de travail

Les essais sont réalisés dans des systèmes PDMS/verre présentant une hauteur $h = 70 \mu\text{m}$. Les fluides utilisés ici sont les suivants :

- phase organique (fluide déplacé) : huile fluorée FC-70 et FC-40
- phase aqueuse (fluide injecté) : eau distillée, solutions aqueuses de glycérol de différentes concentrations volumiques (C_v), solutions aqueuses de POE ($M_w = 5 \text{ MDa}$) de différentes concentrations massiques (C_m)

Afin de faciliter la visualisation, la phase aqueuse est colorée avec du bleu de méthylène. L'huile fluorée n'étant pas compatible avec les colorants liposolubles conventionnels, on ne la colore pas.

La viscosité à cisaillement nul des différentes solutions de POE a été mesurée au moyen d'un rhéomètre rotatif de Couette. Les concentrations des solutions de glycérol utilisées sont ajustées afin d'obtenir des viscosités à cisaillement nul équivalentes à celle des solutions de POE, à l'aide de la formule développée par Cheng *et al.* [328]. La viscosité de ces solutions a également été vérifiée au moyen d'un rhéomètre de Couette. Par ailleurs, les tensions de surface entre les différents fluides utilisés ont été mesurées par la méthode de la goutte pendante, au moyen d'un tensiomètre (les valeurs de $\gamma_{\text{eau/huile}}$ sont similaires pour les deux huiles FC-70 et FC-40). Les paramètres caractérisant les fluides utilisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Fluide	μ (mPa s)	γ_{air} (mN/m)	$\gamma_{\text{eau/huile}}$ (mN/m)	t_{relax} (s)
ED	1	70	60	0
PEO $C_m = 0,5 \text{ g/L}$	1,6	60	40	0,02
PEO $C_m = 2 \text{ g/L}$	6	60	40	0,1
PEO $C_m = 4 \text{ g/L}$	23	60	40	0,35
PEO $C_m = 8 \text{ g/L}$	290	60	40	1
Glycérol $C_v = 18\%$	1,6	70	60	0
Glycérol $C_v = 48\%$	6	70	60	0
Glycérol $C_v = 70\%$	27	70	60	0
Glycérol $C_v = 92,5\%$	290	70	60	0
FC-70	24	18		0
FC-40	4,1	16		0

Différents couples fluide injecté/fluide déplacé permettent de faire varier le rapport de viscosité M . Par ailleurs, en faisant varier le débit Q du fluide injecté on obtient différentes valeurs du nombre capillaire Ca . Nous explorons ainsi le diagramme de phase en faisant varier M et Ca , et identifions pour chaque couple de paramètres le régime obtenu.

Les fluides modèles utilisés ont été choisis pour obtenir des valeurs de rapport de viscosité proches de ceux rencontrés dans la récupération des huiles conventionnelles les moins visqueuses. Les valeurs minimales et maximales pour M sont respectivement 0,042 et 70,7, soit en $\log M$, $-1,38$ et $1,85$. De plus, les écoulements en contexte pétrolier se déroulent à des nombres capillaires compris entre 10^{-8} et 10^{-5} . Or, afin d'assurer un écoulement continu, le débit minimal utilisable avec le pousse seringue est d'environ 100 nL/s : la valeur minimale pour Ca est donc 10^{-7} avec de l'eau. C'est pourquoi nous choisissons de faire varier le nombre capillaire entre 10^{-7} et $3 \cdot 10^{-4}$, soit en $\log Ca$ entre -7 et $-3,5$. Nous définissons ainsi une zone de travail pertinente dans le cadre de l'application pétrolière, et qui nous permet d'étudier les régimes d'écoulement autour d'une frontière décrite par Lenormand. On parcourt alors la zone de travail en utilisant plusieurs couples fluide injecté/fluide déplacé, et pour chaque couple, on fait varier Ca d'ordre de grandeur en ordre de grandeur. Les régions explorées avec les différents fluides sont matérialisées sur la figure 4.17 : ED (cercle bleu clair), glycérol et polymère (cercle rouge). L'ensemble des conditions expérimentales testées est présenté dans le tableau ci-dessous.

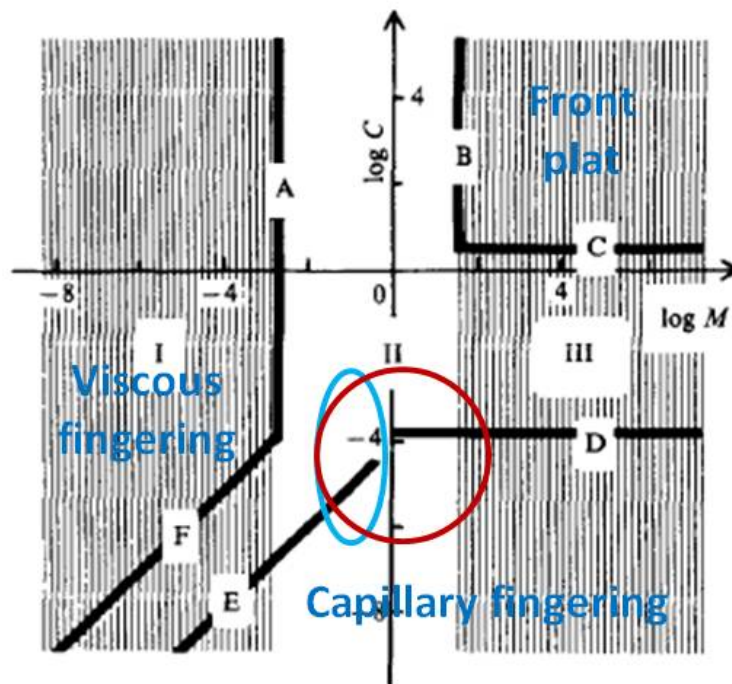


FIGURE 4.17 – Représentation de la zone de travail dans le diagramme de phase (tiré de [58]). Les huiles fluorées utilisées permettent de travailler dans les zones indiquées par un cercle bleu pour des injections d'eau distillée, et un cercle rouge pour des injections de solutions aqueuses de glycérol ou de POE.

Les domaines identifiés sur la figure 4.18 sont ceux présentés pour le cas drainage au chapitre 1 : domaine visqueux stable, caractérisé par un front plat à l'échelle du réseau, domaine visqueux instable caractérisé par des digitations de type Saffman-Taylor et domaine capillaire caractérisé par des digitations bien décrites par le modèle d'Invasion-Percolation [58].

Fluide injecté	Fluide déplacé	$\log M$	$\log Ca$
ED	FC-40	-1,38	-7 — -3,5
ED	FC-70	-0,61	-7 — -3,3
Glycérol $C_v = 18\%$	FC-70	-1,18	-6 — -3,5
Glycérol $C_v = 48\%$	FC-70	-0,6	-6 — -3,5
Glycérol $C_v = 70\%$	FC-70	0,05	-5 — -3,5
Glycérol $C_v = 92,5\%$	FC-70	1,08	-5 — -3,5
Glycérol $C_v = 92,5\%$	FC-40	1,85	-5 — -3,5
PEO $C_m = 0,5$ g/L	FC-70	-1,18	-6 — -3,5
PEO $C_m = 1$ g/L	FC-70	-0,6	-6 — -3,5
PEO $C_m = 2$ g/L	FC-70	-0,02	-6 — -3,5
PEO $C_m = 4$ g/L	FC-70	1,08	-5 — -3,5
PEO $C_m = 8$ g/L	FC-40	1,85	-5 — -3,5

Pour chaque couple de paramètres, on enregistre une séquence d'images permettant de suivre l'état du poreux en fonction du volume de solution injecté : initialement rempli d'huile, le système apparaît transparent, car l'huile n'est pas colorée et possède un indice optique voisin de celui du PDMS. Au cours du temps, les zones du poreux balayées par la solution injectée apparaissent colorées en bleu. Un traitement d'images permet de quantifier la proportion d'huile récupérée (exprimée en pourcentage de l'huile initialement en place) en fonction du volume injecté (algorithme détaillé en annexe C).

Diagramme de phase

Par analogie avec les régimes décrits par Lenormand pour le cas drainage [58], à partir de la séquence d'images enregistrée pour chaque essai, la dynamique de remplissage du poreux et l'état final du réseau permettent d'identifier quatre régimes :

- front plat émulsion : observé pour les nombres capillaires les plus élevés ($\log Ca \geq -4$), et pour des rapports de viscosité faibles, ce régime est caractérisé par un balayage multiple du poreux, qui laisse de l'huile résiduelle dans le poreux sous la forme de gouttelettes (indiquées par les cercles rouges sur la figure 4.18b).
- front plat : observé pour un $\log Ca$ autour de $-4,5$, à tous les rapports de viscosité testés, ce régime est caractérisé par un balayage complet du poreux, qui laisse seulement de l'huile résiduelle dans les canaux transverses à la direction de l'écoulement et dans les coins des pores. Le fluide déplaçant percole par tous les canaux ou presque du réseau (indiqué par l'ellipse jaune sur la figure 4.18c). Ce régime s'apparente au régime de *stable viscous displacement* rapporté par Lenormand [58].
- digitation capillaire ($\log Ca \leq -5$) : régime caractérisé par un balayage partiel du poreux et la progression du front de pores en pores. Après percolation d'un doigt à la sortie du réseau (cercles jaunes sur la figure 4.18e), un chemin préférentiel est créé : le fluide injecté passe alors sans explorer d'autre zone du poreux et de l'huile résiduelle est piégée dans plusieurs zones du réseau, désormais non connectées (indiquées par les cercles rouges sur la figure 4.18e). Ce régime s'apparente au régime de *capillary fingering* rapporté par Lenormand [58].
- mixte : régime intermédiaire entre le front plat et la digitation capillaire, caractérisé par un balayage partiel du poreux. Le front présente plusieurs doigts qui avancent simultanément. Un ou plusieurs de ces doigts peuvent percoler à la sortie du réseau (cercles jaunes sur la figure 4.18d) : l'huile résiduelle est piégée en général sous la forme d'une seule zone connectée ou non à la sortie du réseau (comme indiqué par un cercle rouge sur la figure 4.18d).

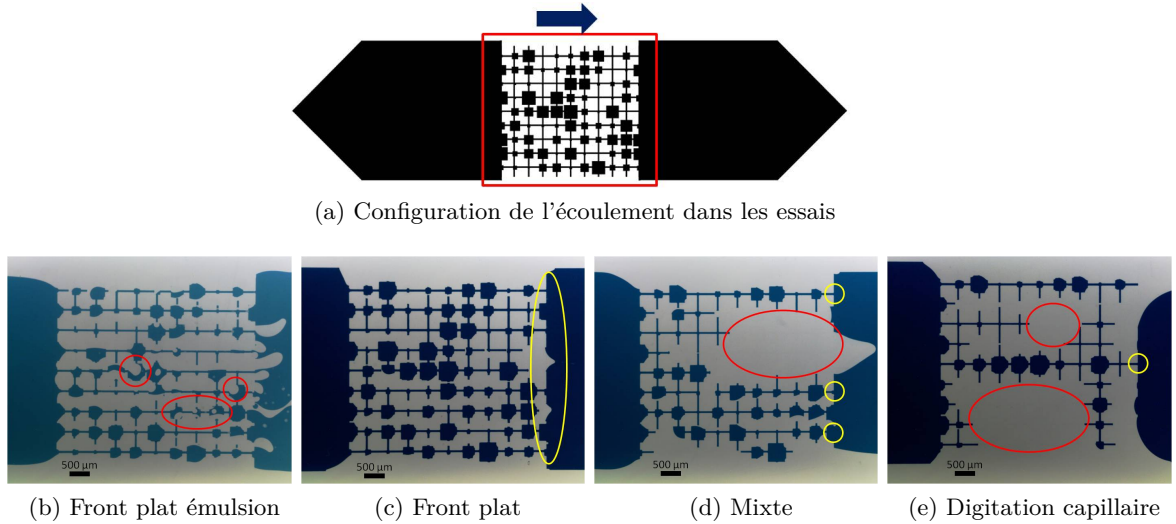


FIGURE 4.18 – Description des quatre régimes observés à l'échelle du réseau. Le système est initialement rempli d'huile, puis l'huile est déplacée par la solution d'injection. (a) Le réseau poreux asymétrique est parcouru de la gauche vers la droite pour tous les essais (configuration indiquée par la flèche). Etat final du réseau correspondant aux régimes observés pour différents couples de fluides : (b) ED - FC 70, $\log M = -1,38$ et $\log Ca = -3,5$: régime front plat émulsion. (c) GLY 70% - FC 70, $\log M = 0,05$ et $\log Ca = -4$: régime front plat. (d) GLY 18% - FC 70, $\log M = -1,18$ et $\log Ca = -4,5$: régime mixte. (e) ED - FC 40, $\log M = -0,6$ et $\log Ca = -6$: digitation capillaire.

Ces différents régimes sont obtenus pour tous les couples de fluides utilisés. L'ensemble des essais réalisés et des régimes obtenus est présenté sous la forme d'un diagramme de phase sur la figure 4.19. Sur ce diagramme, chaque point correspond à un couple ($\log M$, $\log Ca$). Les symboles représentent le type de fluide injecté : ED ($\bullet$), Glycérol ($\blacktriangle$), POE ($\star$) ; tandis que la couleur symbolise le régime observé. Pour un rapport de viscosité M fixé, c'est-à-dire pour un couple fluide injecté/fluide déplacé donné, lorsqu'on diminue le nombre capillaire (on se déplace en suivant une ligne verticale sur le diagramme de phase), on passe d'un régime front plat à un régime de digitation capillaire, à mesure que les forces capillaires prennent de plus en plus d'importance sur les forces visqueuses.

Lorsque le fluide injecté est de l'eau, on trouve une frontière entre front plat et digitation capillaire qui correspond à celle déterminée par Lenormand (ligne en pointillés rouges sur le diagramme de phase) [58]. Lorsque le fluide injecté est du glycérol ou du polymère, on observe un régime mixte dans la zone correspondant au régime de *capillary fingering* décrit par Lenormand : la transition front plat - digitation capillaire apparaît ainsi retardée d'environ un ordre de grandeur. Toutefois, cet effet de déplacement des frontières du régime de digitation capillaire, pourrait résulter de la taille du réseau. Dans un réseau plus grand le régime mixte observé ici pourrait être un régime de digitation capillaire. Pour vérifier cette hypothèse, il conviendrait d'explorer la région de transition, en modifiant le nombre capillaire de façon plus fine, ce qui dépasse le cadre de ce travail. Enfin, on ne voit pas ici de différence entre les essais réalisés avec du glycérol et ceux réalisés avec du polymère. Il semble donc que le polymère n'a ici qu'un effet de viscosification.

On peut également se placer à nombre capillaire fixé, et pour une même huile, augmenter le rapport de viscosité (on se déplace sur une ligne horizontale du diagramme de phase), en injectant des fluides de viscosités croissantes. Dans ce cas, le seul effet possible est de faire passer l'écoulement d'un régime à un autre. Dans le cas des huiles convention-

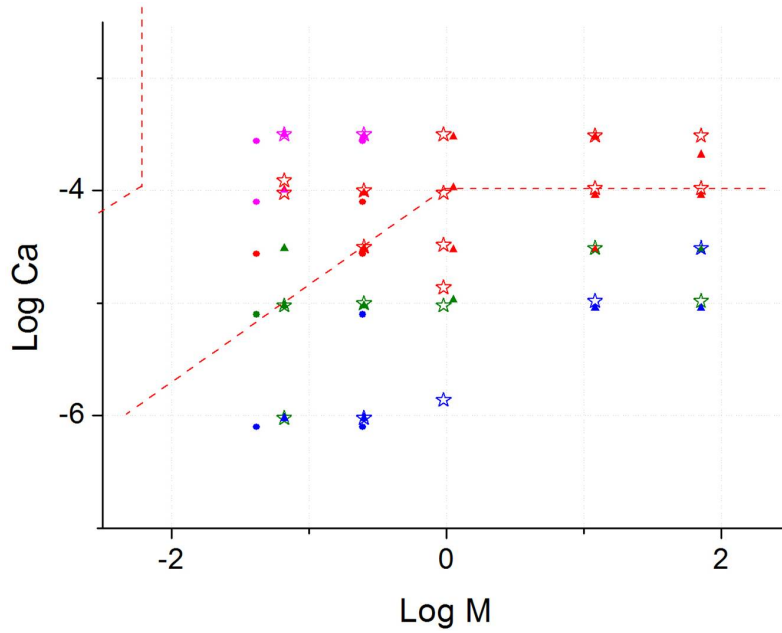


FIGURE 4.19 – Diagramme de phase. Ensemble des régimes obtenus expérimentalement pour différents huiles fluorées déplacées par de l’eau distillée (●) et des solutions aqueuses de glycérol (▲) ou de POE (☆) : front plat émulsion (magenta), front plat (rouge), mixte (vert), digitation capillaire (bleu). La ligne en pointillés rouges indique la frontière délimitant le régime de *capillary fingering* décrite par Lenormand [58].

nelles modélisé ici, cette situation est marginale : à très petit nombre capillaire, le front est déjà dans un régime de digitation capillaire, et la viscosification permet seulement de se déplacer dans le sens des rapports de viscosité croissant, en restant dans ce même régime.

Taux de récupération

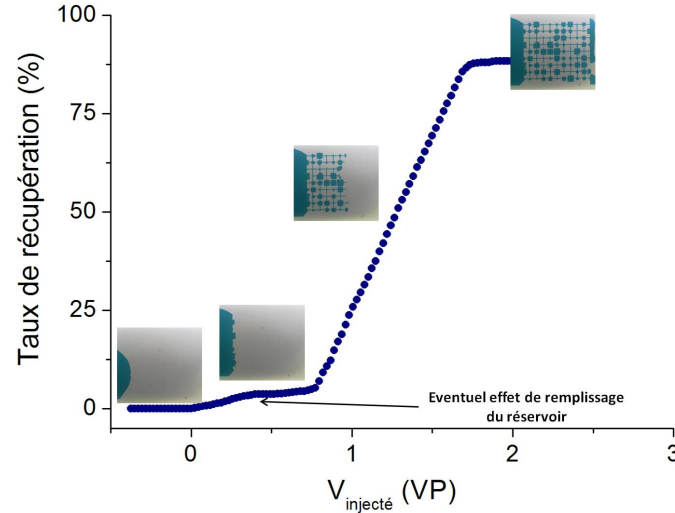
Pour chacun des essais, il est possible de tracer la courbe de récupération d’huile, en fonction du volume du fluide déplaçant injecté. Le taux de récupération d’huile est évalué pour chaque image par l’équation (4.17) (les quantités sont exprimées ici en nombre de pixels), et le volume injecté est normalisé par le volume du réseau poreux (equation (4.18)), afin de pouvoir comparer les essais entre eux. On obtient ainsi une courbe présentant le taux de récupération d’huile, exprimé en pourcentage de la quantité d’huile initiale dans le système, en fonction du nombre de volumes de pore (VP) injectés. Zéro VP injecté correspond au moment où le fluide déplaçant atteint l’entrée du réseau.

$$\text{Taux}_{\text{récupération}} = \frac{N_{\text{huile initiale}} - N_{\text{huile image } i}}{N_{\text{huile initiale}}} \quad (4.17)$$

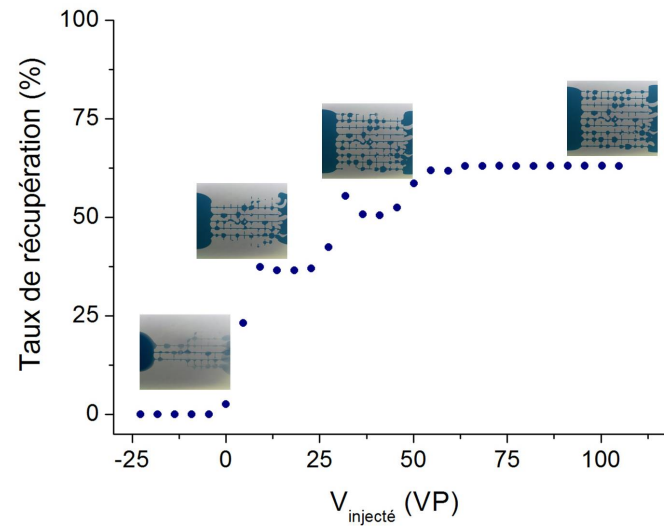
$$V_{\text{injecté}}(\text{en VP}) = \frac{V_{\text{injecté}}(\text{en } \mu\text{L})}{V_{\text{poreux}}} \quad (4.18)$$

Tout d’abord, si l’on excepte les courbes obtenues dans le régime front plat émulsion, les courbes ont une allure commune (figure 4.20a) : le taux de récupération est nul pour un volume injecté négatif, puis augmente dès que le volume injecté est positif jusqu’à atteindre un plateau, correspondant à l’instant où le fluide injecté a percolé à la sortie du poreux. On peut également observer un premier plateau de très faible récupération (inférieure à

5% pour un volume injecté inférieur à 0,25 VP), qui rend compte du fait que le remplissage du réservoir n'est pas toujours uniforme. En effet, l'interface fluide injecté/fluide déplacé n'atteint pas toujours le réseau sous la forme d'un front plat : quand cela se produit, le fluide injecté étant non mouillant, il ne pénètre véritablement dans le réseau qu'après avoir rempli le réservoir dans la direction transverse.



(a) Courbe de récupération typique



(b) Courbe de récupération régime front plat émulsion

FIGURE 4.20 – Courbes de récupération obtenues à partir de la séquence d'images pour chaque essai. Les images présentent l'état du réseau pour différents points de cette courbe. (a) Courbe de récupération typique obtenue ici pour un essai GLY 70% - FC70 à $\log M = 0,05$ et $\log Ca = -4$. (b) Courbe de récupération pour le régime front plat émulsion obtenue ici pour un essai ED - FC70 à $\log M = -1,38$ et $\log Ca = -3,5$. On observe une augmentation par morceaux du taux de récupération, et un nombre de volumes de pores injectés très important, caractéristiques de ce régime.

En outre, les courbes de récupération correspondant au régime front plat émulsion ont une allure particulière illustrée sur la figure 4.20b. La courbe s'étend sur un nombre de volumes de pores jusqu'à 50 fois plus grand que pour les autres régimes. De plus, elle

présente plusieurs plateaux correspondant au passage de la solution dans le réseau par des balayages successifs. Ce régime est observé principalement pour des nombres capillaires supérieurs à 10^{-4} et des rapports de viscosité défavorables, c'est-à-dire dans des essais caractérisés par des débits d'injection élevés (supérieur à $20 \mu\text{L}/\text{min}$) qui expliquent la forme par "morceaux" obtenue pour la courbe de récupération.

À partir de ces courbes, on peut déterminer un taux de récupération maximal (ou final), ce qui permet de cartographier la récupération dans le domaine $(\log M, \log Ca)$. Une telle cartographie est représentée pour l'ensemble des essais sur la figure 4.21a : chaque point représente un essai, la couleur du point indique la gamme de taux de récupération associée (bleu Taux $< 40\%$, vert $40\% < \text{Taux} < 70\%$, rouge Taux $> 70\%$) et les symboles le type de fluide injecté. On identifie sur ce graphe trois groupes de points correspondant à des zones de niveaux de récupération : une zone de faible récupération (récupération inférieure à 40%) (délimitée par les pointillés bleus) qui correspond au régime de digitation capillaire, une zone de récupération moyenne (délimitée par les pointillés verts), et une zone de forte récupération à $\log M > 0$ et $\log Ca > -4$ (délimitée par les pointillés rouges).

De plus, on peut établir une cartographie du taux de récupération pour les trois types de fluides injectés : ED (figure 4.21b), glycérol (figure 4.21c), POE (figure 4.21d). On place toujours dans le même plan $(\log M, \log Ca)$, les points qui correspondent aux essais réalisés avec chacun de ces fluides : à chaque point est associé le taux de récupération maximal de l'essai correspondant, et on trace des zones d'iso-récupération dont la couleur indique le taux de récupération.

Tout d'abord, la viscosité de l'eau étant toujours plus faible que celle des huiles utilisées, la cartographie pour l'eau est restreinte à des $\log M < 0$ (rapport de viscosité défavorable). Dans cette situation, la récupération augmente lorsqu'on augmente le nombre capillaire, mais reste faible à moyenne. En outre, dans cette zone de rapport de viscosité défavorable, et pour un $\log Ca > -4,5$, l'injection de glycérol ou de POE permet d'atteindre un taux de récupération plus élevé que l'injection d'eau distillée. Ceci est sans doute dû au régime de front plat émulsion, qui a été observé presque exclusivement lors de l'injection d'ED, pour lequel le balayage du réseau est moins efficace. Enfin, on observe une cartographie similaire pour les injections de glycérol et de POE, caractérisée par une récupération élevée à fort rapport de viscosité et grand nombre capillaire, et une récupération plus faible à faible rapport de viscosité et faible nombre capillaire. Ainsi, l'effet du polymère sur la récupération de l'huile à l'échelle du réseau, mis en évidence par la comparaison de ces cartographies, est un effet de viscosité.

Par ailleurs, on peut comparer individuellement les courbes de récupération, obtenues en injectant de l'eau distillée, du glycérol ou du POE.

La figure 4.22b présente les courbes obtenues, à rapport de viscosité et nombre capillaire fixés, pour une injection d'ED (bleu clair), de glycérol (bleu foncé) et de POE (rouge). Le cas présenté sur cette figure correspond, quel que soit le fluide injecté, au régime de digitation capillaire, et les taux de récupération finaux sont identiques ; seule la dynamique de remplissage du poreux semble différente, le polymère remplissant moins vite le réservoir que le glycérol et l'eau. Ainsi, le polymère ne permet donc pas d'améliorer la récupération dans le cas du régime de digitation capillaire.

De plus, on peut comparer la récupération à huile fixée et à nombre capillaire fixé, pour une injection d'ED, de glycérol et de POE, et ainsi évaluer l'effet d'une amélioration du rapport de viscosité sur la récupération (figures 4.22 (c) et (d)). Lorsque l'augmentation de viscosité apportée par la solution de glycérol ou de polymères est faible (ici M multipliée par 1,5), il est possible d'observer un taux de récupération maximale plus élevé après injection de polymères en comparaison des cas eau et glycérol (figure 4.22c). Dans cette

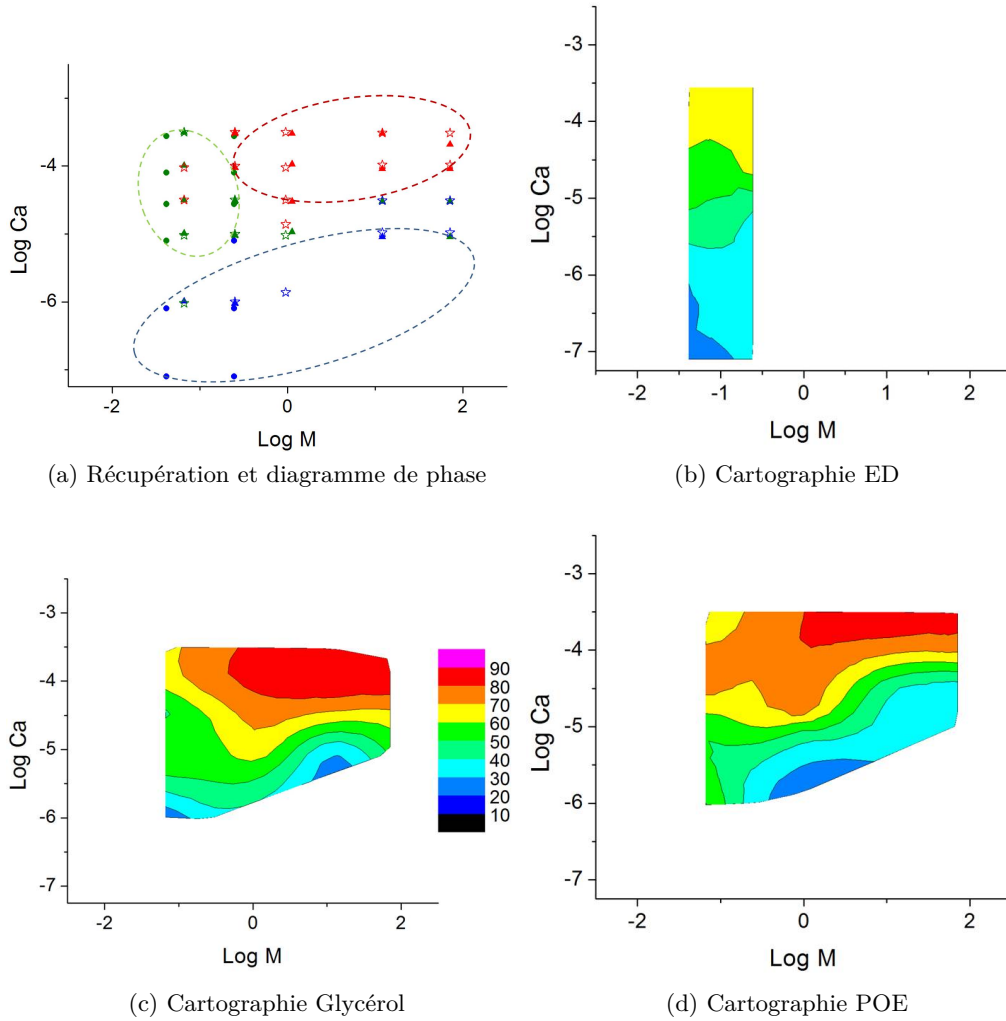


FIGURE 4.21 – Cartographie du taux de récupération maximal. (a) Représentation du taux de récupération maximal dans le plan $(\log M, \log Ca)$. On associe chaque essai à son taux de récupération maximal : les symboles représentent le fluide injecté ED ($\bullet$), glycérol ($\blacktriangle$), POE ($\star$) ; tandis que la couleur indique le niveau de récupération : inférieur à 40% (bleu), entre 40 et 70% (vert), supérieur à 70% (rouge). (b)-(d) Cartographie de récupération par type de fluide injecté : à partir des points du diagramme précédent, on établit des zones d'iso-récupération (code couleur de 0 à 100% par tranche de 10%). L'injection d'ED est caractérisée par une zone de faible récupération à petit nombre capillaire (b), et une amélioration de la récupération avec l'augmentation du nombre capillaire. Les cartographies pour glycérol (c) et POE (d) sont similaires, avec une zone de forte récupération à rapport de viscosité et nombre capillaire élevés. À rapport de viscosité défavorable et pour un $\log Ca > -4.5$, la récupération est plus élevée que pour l'injection d'ED.

situation, le régime obtenu en injectant la solution de POE, est différent de celui obtenu en injectant de l'eau ou du glycérol : l'amélioration est rendue possible car le polymère fait passer l'écoulement dans un régime plus favorable. Ce résultat se rapproche d'un cas observé lors de certains essais de récupération avec des polymères sur des huiles lourdes : une faible augmentation de la viscosité de la solution d'injection (via l'ajout d'une concentration modérée de polymères), permet d'obtenir une récupération additionnelle de 5 à

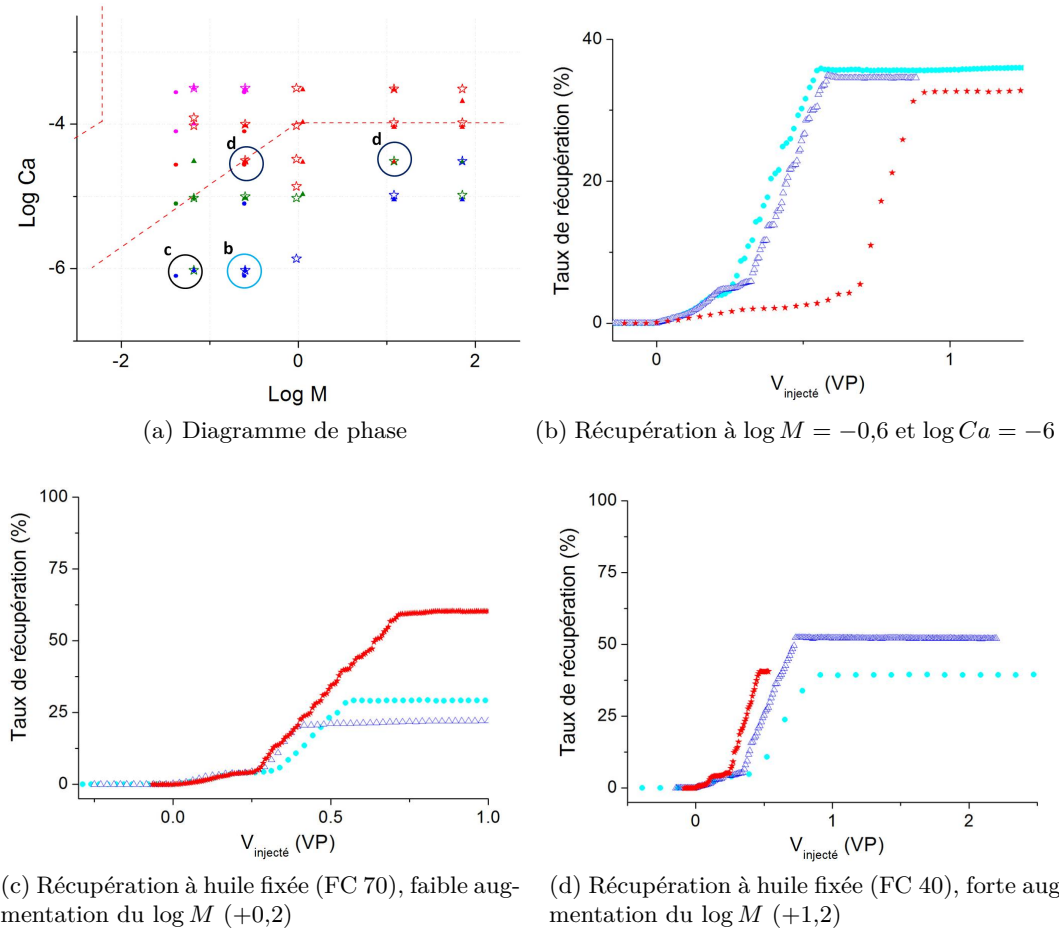


FIGURE 4.22 – Effets du polymère sur la récupération. Les courbes de récupération correspondent aux différents points entourés sur le diagramme de phase (a) pour une injection d'ED ($\bullet$), de glycérol ($\triangle$) ou de POE ($\star$). (b) (cercle bleu clair) $\log M = -0,6$ et $\log Ca = -6$. Le régime observé est le même avec les trois fluides injectés (digitation capillaire) : on observe des taux de récupération comparables. (c) (cercle noir) Huile fixée (FC 70) et $\log Ca = -6$. L'amélioration du rapport de viscosité par glycérol ou polymère est faible, et seul le polymère permet de faire passer l'écoulement dans un régime différent plus favorable. (d) (cercles bleu foncé) Huile fixée (FC 40) et $\log Ca = -5$. L'amélioration du rapport de viscosité par glycérol ou polymère est élevée : le régime d'écoulement (mixte) reste identique à celui de la situation défavorable eau/huile.

10% [16]. Toutefois, dans le cadre de la récupération des huiles conventionnelles, cet effet reste marginal car il concerne une zone très étroite du diagramme de phase, autour de la frontière délimitant le régime de digitation capillaire. Lorsque l'augmentation de viscosité apportée par la solution de glycérol ou de polymères est plus élevée ($\log M$ augmenté d'un ou deux ordres de grandeur), la récupération est comparable quel que soit le fluide injecté (figure 4.22c) : la viscosification a seulement permis ici de se déplacer vers les rapports de viscosité plus favorables en suivant une ligne horizontale sur le diagramme de phase.

Enfin, il est important de noter que nous n'avons pas vu d'effet explicite de l'élasticité du polymère. Compte tenu des débits utilisés, la vitesse de traversée du poreux varie de 0,01 à 10 mm/s : le nombre de Weissenberg varie alors entre 0,2 et 4, les valeurs les plus élevées étant atteintes à $\log Ca = -3,5$, c'est-à-dire dans les régimes où les effets de l'injection

de glycérol sont similaires. Ainsi, les valeurs de Wi observées dans nos écoulements sont insuffisantes pour que les effets élastiques soient observables dans le réseau.

Pour résumer, en drainage, le diagramme de phase obtenu avec un fluide non newtonien est similaire au cas newtonien : les fronts obtenus en injectant du glycérol sont peu différents de ceux obtenus en injectant du polymère. De plus, la comparaison des cartographies de récupération obtenue en injectant de l'ED, du glycérol ou du polymère, indique que l'amélioration de récupération observée après injection de glycérol ou de polymère, à rapport de viscosité défavorable et à nombre capillaire voisin de 10^{-4} , résulte d'un effet de viscosification. Enfin, pour un régime de front identique, une injection d'ED ou une injection de polymère induisent des taux de récupération comparables. Le seul moyen pour le polymère d'améliorer sensiblement la récupération de l'huile, est de faire basculer le front dans un régime plus favorable. Dans le cas des huiles conventionnelles, cet effet est marginal, puisque le rapport de viscosité eau/huile n'est pas assez défavorable pour placer le front dans un régime de digitations visqueuses. L'effet majoritaire de l'injection de solutions de polymères observé ici est donc un effet de viscosité.

4.2.3 Imbibition en mouillage eau

Afin de se rapprocher du contexte de certains champs pétrolifères, nous nous intéressons au cas de l'imprégnation, situation où le fluide injecté mouillant pousse un fluide non mouillant.

Fluides utilisés et zone de travail

Les essais sont réalisés dans des systèmes NOA-quartz présentant une hauteur $h = 60 \mu\text{m}$. On traite les systèmes pendant une heure au four UV-ozone afin de les rendre hydrophiles. Les fluides utilisés ici sont les suivants :

- phase organique (fluide déplacé) : huile marcol M52, M82 et M172
- phase aqueuse (fluide injecté) : eau distillée, solutions aqueuses de glycérol de différentes concentrations volumiques (C_v), solutions aqueuses salines (NaCl 30 g/L) de HPAM 3630 ($M_w \sim 18 \text{ MDa}$) de différentes concentrations massiques (C_m)

Afin de faciliter la visualisation, la phase organique est colorée avec du red oil, tandis que les solutions d'ED et de glycérol sont colorées au bleu de méthylène. Le HPAM étant un polyélectrolyte, en solution saline, et le bleu de méthylène un colorant anionique, ce dernier risquerait de modifier les propriétés élastiques de la solution de polymères. Par conséquent, on utilisera des solutions de HPAM sans colorant.

La viscosité à cisaillement nul des différentes solutions de HPAM a été mesurée au moyen d'un rhéomètre rotatif de Couette. Par ailleurs, les tensions de surface entre les différents fluides utilisés ont été mesurées par la méthode de la goutte pendante, au moyen d'un tensiomètre (les valeurs de $\gamma_{\text{eau/huile}}$ sont similaires pour les trois huiles M52, M82 et M172). Les paramètres caractérisant les fluides utilisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Fluide	μ (mPa s)	γ_{air} (mN/m)	$\gamma_{\text{eau/huile}}$ (mN/m)	t_{relax} (s)
ED	1	70	45	0
PEO $C_m = 4$ g/L	23	60	30	0,35
HPAM 3630 $C_m = 0,5$ g/L	3,5	60	45	0,5
HPAM 3630 $C_m = 1,5$ g/L	14	60	45	1
Glycérol $C_v = 18\%$	1,6	70	35	0
Glycérol $C_v = 30\%$	2,6	70	35	0
Glycérol $C_v = 70\%$	27	70	35	0
Glycérol $C_v = 92,5\%$	290	70	35	0
M52	12,2	45		
M82	26	45		
M172	72	45		

L'objectif ici n'est pas de parcourir intégralement le diagramme de phase car celui-ci est beaucoup plus complexe que pour le cas du drainage, et varie avec la géométrie des pores [59]. Nous fixons une zone de travail (voir figure 4.23) pour se rapprocher le plus possible des conditions rencontrées lors de la récupération des huiles conventionnelles : c'est-à-dire un rapport de viscosité faible plutôt défavorable, et des nombres capillaires proches de 10^{-6} . Nous étudions les différences entre une injection d'ED, de glycérol ou de polymère à la fois sur la dynamique d'imprégnation du réseau et le taux de récupération d'huile. La géométrie du poreux utilisée ici présente une configuration intermédiaire entre le cas pores étroits et le cas pores larges (figure 4.23). L'ensemble des conditions expérimentales testées est présenté dans le tableau ci-dessous :

Fluide injecté	Fluide déplacé	$\log M$	$\log Ca$
ED	M52	-1,86	-7 — -4
ED	M172	-1,09	-7 — -4
Glycérol $C_v = 18\%$	M172	-1,65	-6 — -5
Glycérol $C_v = 30\%$	M82	-1,00	-6 — -5
Glycérol $C_v = 70\%$	M82	0,02	-5 — -3
Glycérol $C_v = 92,5\%$	M52	1,38	-5 — -3
HPAM 3630 $C_m = 0,5$ g/L	M172	-1,31	-6 — -5
HPAM 3630 $C_m = 1,5$ g/L	M172	-0,71	-5
HPAM 3630 $C_m = 1,5$ g/L	M52	0,06	-6 — 4
PEO $C_m = 4$ g/L	M82	-0,05	-5 — -3

La figure 4.24 représente dans le plan $(\log M, \log Ca)$ l'état du pore obtenu pour différents couples fluide injecté/fluide déplacé : en s'appuyant sur les régimes décrits par Lenormand dans le cas de l'imprégnation [59] (figure 4.25b), on peut classifier les différents phénomènes observés.

Tout d'abord, dans le cas où le fluide injecté est de l'eau distillée (ED-M172 et ED-M52), on peut identifier deux morphologies différentes. À très faible nombre capillaire ($\log Ca = -7$), l'eau pénètre dans le réseau le long des parois avec l'apparition soudaine de clusters plus ou moins connectés, jusqu'à ce qu'un de ces clusters atteigne la sortie du réseau. Les pores sont ainsi entièrement lessivés, et la situation s'apparente à celle décrite pour le cas de *nucleation cluster growth* [59]. Lorsqu'on augmente le nombre capillaire ($-6 \leq \log Ca \leq -4$), le fluide mouillant pénètre dans le réseau le long des parois, et piège de l'huile dans les pores les plus larges. Cette morphologie qui combine quelques pores complètement lessivés et d'autres présentant de l'huile résiduelle en leur centre, se

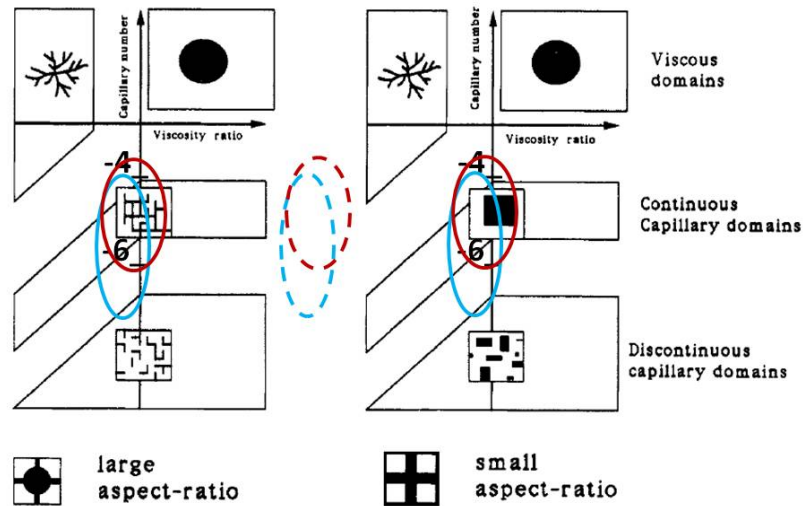


FIGURE 4.23 – Zone de travail choisie pour le cas imprégnation dans le diagramme tiré de [56]. Les zones correspondant à chaque fluide d'injection sont représentées, par des cercles en trait pleins pour les cas extrêmes pores larges et pores étroits : bleu pour des injections d'ED et rouge pour des injections de glycérol ou de polymère (HPAM). Les zones indiquées par des cercles en traits discontinus, correspondent à une géométrie de pores intermédiaires, plus plausible compte tenu du réseau utilisé ici.

rapproche de celle décrite dans le cas où le fluide mouillant se déplace majoritairement par les films de coins et où les pores sont de taille intermédiaire (*medium size pores*). Par ailleurs, on observe qu'en améliorant le rapport de viscosité, en diminuant la viscosité de l'huile, on favorise le lessivage des pores, et l'établissement d'un régime se rapprochant plus du front plat (*frontal drive*) [59].

Par ailleurs, lorsqu'on injecte du glycérol ou du polymère et que le rapport de viscosité est favorable (GLY 70 - M52 et HPAM 1,5 g/L - M52), on observe des régimes de front plat qui peuvent être imparfaits : la solution d'injection peut pénétrer dans le réseau sans atteindre tous les pores, mais en lessivant complètement ceux auxquels elle a eu accès. Ces régimes imparfaits sont plutôt obtenus lorsque la solution d'injection est du polymère.

Enfin, en se plaçant autour de $\log M = -1$ (figure 4.25a zoom sur la zone encadrée en pointillés rouges sur la figure 4.24), on observe de nouveau, lors d'injection de solutions de polymères, le fluide mouillant pénétrer dans le réseau en circulant le long des parois, ce qui piège de l'huile dans le centre des pores. Le fluide mouillant circule ici aussi en partie par les films de coins, et les observations à l'échelle du réseau s'apparentent également au cas décrit pour des pores de taille intermédiaire. Pour l'injection de glycérol, la situation se rapproche de celle observée pour l'injection d'ED au même rapport de viscosité, c'est-à-dire, des pores lessivés et quelques pores où de l'huile est piégée. Pour la gamme de nombres capillaires utilisés avec le glycérol ($-6 \leq \log Ca \leq -3$), la situation s'apparente plutôt à un cas mixte pores de taille intermédiaire/petits pores. La figure 4.25b indique pour chaque fluide d'injection, pour la plage de nombres capillaires testés ici (ED cercle bleu clair, glycérol cercle violet, HPAM cercle rouge) la situation correspondant aux régimes observés.

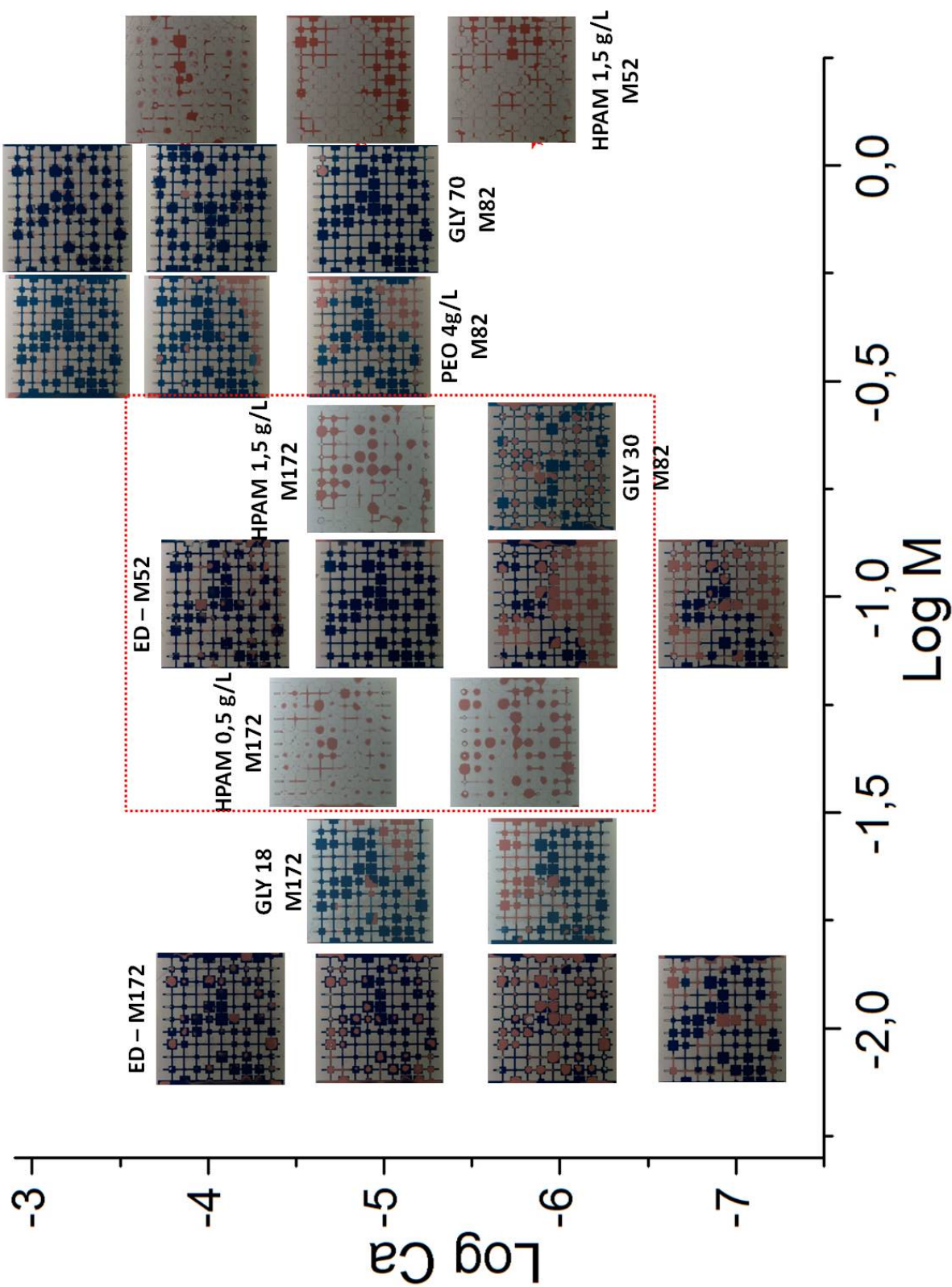
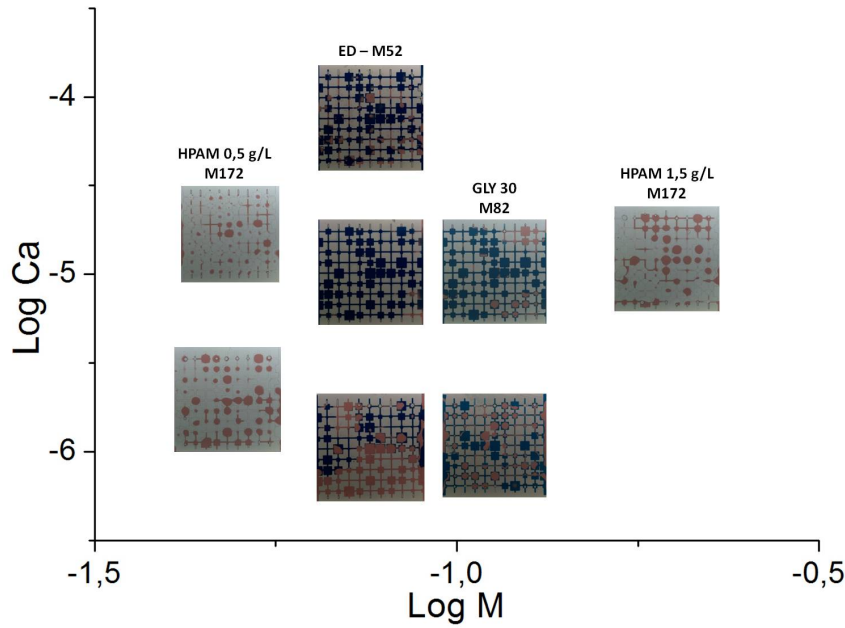


FIGURE 4.24 – Régimes observés en imprégnation. Synthèse des observations expérimentales en système hydrophile : état du réseau pour différents couples fluide injecté/fluide déplacé à différents nombres capillaires.

(a) Zoom autour de $\log M = -1$

	LARGE PORES	MEDIUM SIZE PORES	SMALL PORES	
ROUGHNESS	bond percolation	bond percolation + correlations	nucleation cluster growth	$Ca < 10^{-6}$
CORNERS	Invasion percolation dual network	Invasion percolation + correlations	frontal drive	$10^{-6} < Ca < 10^{-4}$
BULK OF THE DUCTS	frontal drive	frontal drive	frontal drive	$Ca > 10^{-4}$

(b) Fluide d'injection et classification des situations

FIGURE 4.25 – (a) Recentrage sur la plage encadrée en pointillés rouges sur la figure 4.24. (b) Identification, à partir du tableau tiré de [59], des situations à l'échelle du réseau pour chaque type de fluide injecté : ED (bleu clair), glycérol (violet), HPAM (rouge).

Dans les conditions d'imprégnation mises en œuvre ici, l'injection de glycérol semble plus favorable que l'injection de polymère, pour la récupération d'huile. Pourtant, l'efficacité du glycérol à rapport de viscosité favorable indique qu'un effet de viscosification favorise le développement d'un front plutôt plat et le lessivage du réseau. Cet effet de viscosification devrait donc également être observé avec du polymère, en particulier lorsque les rapports de viscosité glycérol/huile et polymère/huile sont similaires. Il serait intéressant de quantifier cet effet différentiel en terme de taux de récupération.

Impact du polymère sur la récupération

Pour chaque essai, comme dans le cas du drainage, on enregistre une série d'images permettant de suivre la pénétration du fluide injecté dans le réseau. En calculant la quantité d'huile restant dans le réseau pour chaque image, il est possible d'obtenir une courbe de récupération d'huile pour chacun des essais. On peut donc également établir une cartographie de récupération maximale comme pour le cas drainage, représentant les niveaux de récupération dans le domaine $(\log M, \log Ca)$. Les cartographies correspondant aux

différents fluides injectés sont présentées sur la figure 4.26.

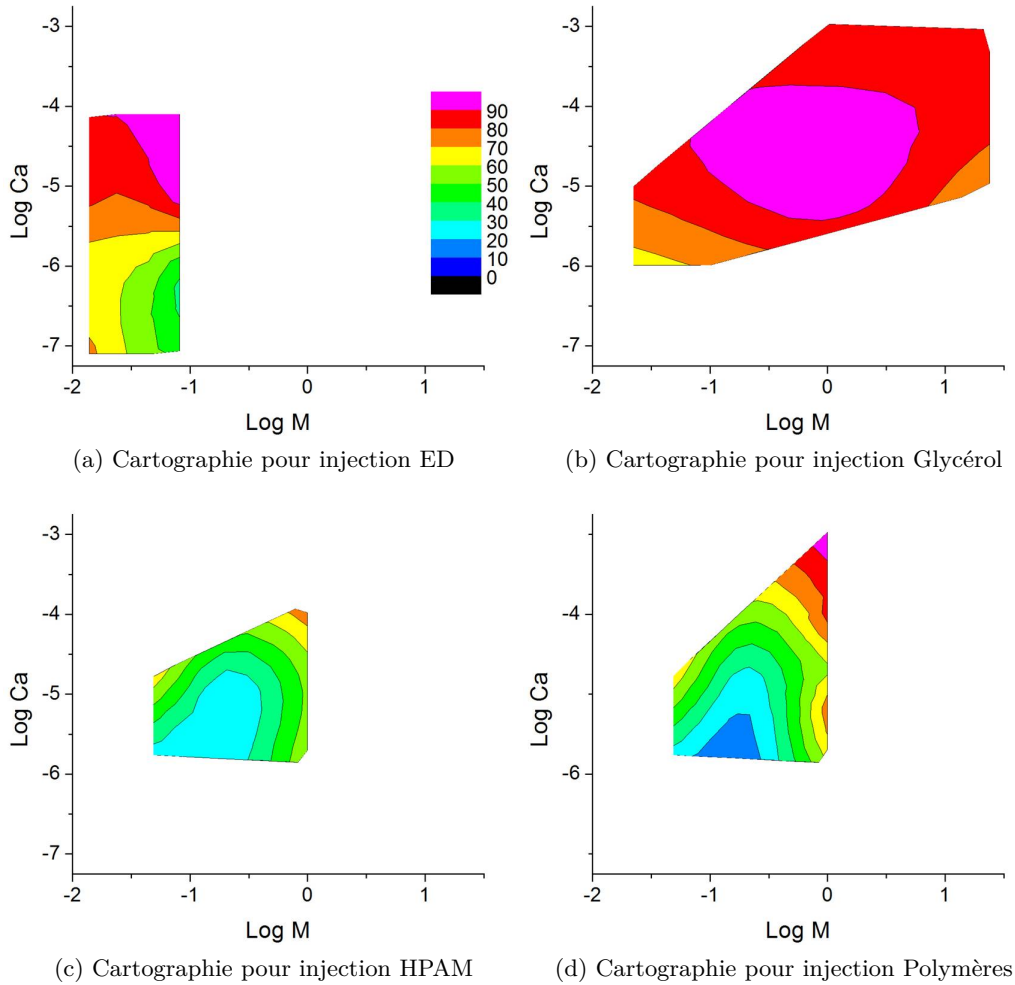


FIGURE 4.26 – Cartographies de récupération obtenues pour les différents type de fluides injectés. À partir des taux de récupération obtenus on trace des zones d'iso-récupération dans le plan $(\log M, \log Ca)$, pour chaque fluide d'injection : (a) eau distillée, (b) solutions aqueuses de glycérol, (c) solutions aqueuse de HPAM, (d) solutions aqueuses de HPAM ou POE.

Tout d'abord, la cartographie obtenue pour l'injection d'eau distillée (figure 4.26a) est marquée par une zone de récupération moyenne, à faible nombre capillaire ($\log Ca \leq -6$). Pour des nombres capillaires plus élevés, le taux de récupération s'améliore car on se rapproche du régime de *frontal drive*. En outre, des injections de glycérol permettent une récupération élevée sur l'intégralité du domaine étudié (figure 4.26b), tandis que les injections de HPAM sont caractérisées par une récupération plutôt faible à moyenne sur ce même domaine (figure 4.26c). Par ailleurs, si l'on intègre les résultats obtenus avec des solutions de POE, à la cartographie du HPAM, une zone de récupération plus élevée est observée à nombre capillaire élevé (figure 4.26d). Enfin, la figure 4.27 compare les taux de récupération moyens pour chaque type de solution injectée : eau distillée, glycérol, HPAM, HPAM ou POE. En moyenne, les taux de récupération les plus élevés sont obtenus en injectant du glycérol tandis que les plus bas sont ceux résultant de l'injection de solutions de HPAM. On note également que le taux de récupération moyen tous types de polymères

confondus (HPAM ou POE) est plus élevé que celui avec HPAM seul. On met ainsi en évidence une amélioration du taux de récupération en injectant des solutions de glycérol, par un effet de viscosité. Il apparaît également que l'effet du glycérol est supérieur à celui du HPAM, ce qui semble paradoxal, puisque le HPAM devrait lui aussi induire un effet de viscosité.

Pour préciser cette différence d'efficacité entre glycérol et HPAM, on compare des courbes de récupération pour ces deux fluides. La figure 4.28a présente des courbes de récupération obtenues, pour un même rapport de viscosité ($\log M \sim 0$), et deux nombres capillaires différents, après injection de glycérol ou de HPAM 3630. On observe que le taux de récupération final est élevé et indépendant du nombre capillaire après injection de glycérol, tandis qu'après injection de HPAM, ce taux est plus faible, et diminue lorsqu'on diminue le nombre capillaire. Pour un rapport de viscosité fixé, l'effet de viscosité devrait être identique pour les deux fluides, pourtant le polymère est ici moins efficace que le glycérol. On peut relier ces taux de récupération aux différences observées sur le diagramme d'état : l'injection de HPAM permet un régime de front plat imparfait, qui ne balaye pas tous les pores. Par ailleurs, à huile et nombre capillaire fixés, on observe encore que le HPAM est moins efficace que le glycérol. Dans la situation présentée figure 4.28b, l'injection de glycérol ($C_V = 18\%$) induit un taux de récupération plus important que l'injection de HPAM 3630 à 0,5 et 1,5 g/L. Le polymère qui a ici une viscosité à cisaillement nul supérieure à celle du glycérol reste moins efficace pour la récupération d'huile.

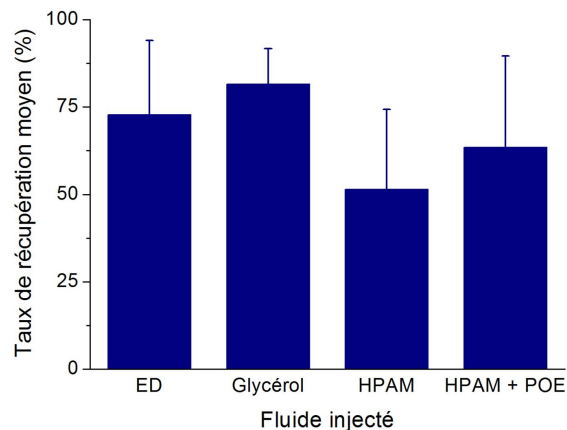


FIGURE 4.27 – Taux moyen de récupération obtenu en mouillage eau, pour chaque type de fluide injecté : eau distillée, glycérol, solutions de HPAM, solutions de HPAM ou de POE. En moyenne, la récupération la plus élevée est obtenue en injectant du glycérol, tandis que la plus faible est obtenue lors d'injections de solutions de HPAM.

L'efficacité moindre des solutions de HPAM semble indiquer que la différence de comportement entre glycérol et HPAM est due à un défaut de viscosité du HPAM. Ainsi, on pourrait penser tout d'abord que le caractère rhéofluidifiant des solutions de HPAM atténue l'effet de viscosité de ce polymère. La figure 4.29 montre, en effet, qu'à des taux de cisaillement élevés, supérieurs à 100 s^{-1} , la viscosité du HPAM (HPAM 3630 : ☆ 0,5 g/L, ★ 1,5 g/L) chute d'environ 50%, tandis que le glycérol (▲), qui est un fluide newtonien, a une viscosité constante quel que soit le taux de cisaillement. Cependant, comme indiqué par le cadre vert sur la figure 4.29, les taux de cisaillement estimés pour nos conditions expérimentales d'écoulement, sont insuffisants pour engendrer une rhéofluidification des solutions de HPAM utilisées.

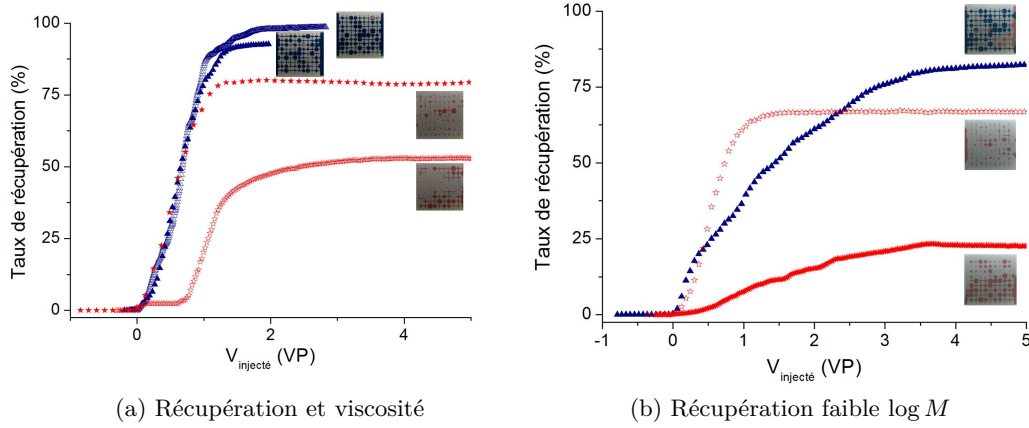


FIGURE 4.28 – Comparaison des courbes de récupération pour l’injection de glycérol et de HPAM. (a) Courbes de récupération pour un rapport de viscosité fixé ($\log M \sim 0$), pour différentes solutions d’injection : $\blacktriangle$ glycérol 70% et $\log Ca = -4$, $\triangle$ glycérol 70% et $\log Ca = -5$, $\star$ HPAM 3630 1,5 g/L et $\log Ca = -4$, $\star$ HPAM 3630 1,5 g/L et $\log Ca = -5$. (b) Courbes de récupération à huile (M172) et nombre capillaire fixés ($\log Ca = -5$) pour différentes solutions d’injection : $\blacktriangle$ glycérol 18% $\log M = -1,65$, $\star$ HPAM 3630 0,5 g/L $\log M = -1,38$, $\star$ HPAM 3630 1,5 g/L $\log M = -0,86$.

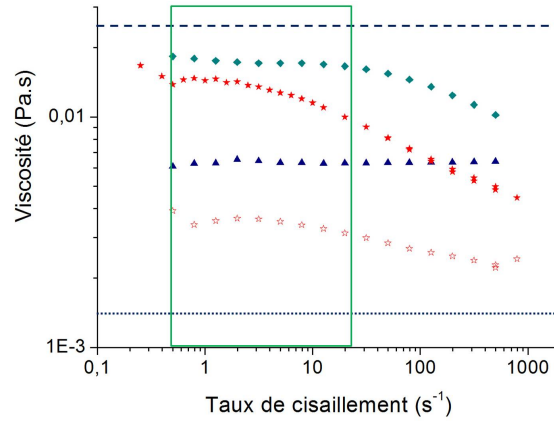


FIGURE 4.29 – Comparaison des comportements rhéologiques du glycérol et du HPAM. Courbes d’écoulement mesurées au moyen d’un rhéomètre rotatif de Couette pour différentes solutions : $\star$ HPAM 3630 0,5 g/L, $\star$ HPAM 3630 1,5 g/L, $\blacktriangle$ glycérol 48%, $\blacklozenge$ POE 4 g/L. Les lignes en tirets et pointillés bleu foncé représentent les valeurs de viscosité respectives du glycérol 70% et 18%. Les solutions de polymères sont rhéofluidifiantes, tandis que les solutions de glycérol ont une viscosité constante (fluide newtonien). Le cadre vert indique la gamme de taux de cisaillement estimée dans le réseau.

D’autre part, on a montré précédemment qu’en mouillage eau, le fluide injecté peut se déplacer le long des parois, favorisant le piégeage d’huile au centre des pores. Cet effet est beaucoup plus important dans le cas du HPAM que dans le cas du glycérol. La façon dont le ménisque fluide injecté/fluide déplacé progresse dans les pores varie avec les conditions de mouillage rencontrées par le fluide injecté lors de sa progression dans le réseau.

Les angles de contact statiques liquide/NOA/air, mesurés sur des surfaces de NOA traitées UV-ozone (donc hydrophiles), sont comparables ($\sim 20 - 25^\circ$) pour les solutions de

glycérol et les solutions de HPAM utilisées lors de nos essais (figure 4.30a). Toutefois, dans la situation mise en jeu par notre séquence expérimentale d'injection, il convient plutôt de considérer l'angle de contact fluide injecté/NOA/huile. En effet, les tensions superficielles glycérol/huile et HPAM/huiles étant différentes (différence d'environ 10 mN/m, soit 20%), l'interface avec l'huile pourrait induire des comportements de mouillage différents pour le glycérol et le HPAM. La figure 4.30b présente les résultats des mesures d'angle de contact statique fluide/NOA/huile, sur des surfaces planes de NOA traitées UV-ozone : pour les solutions de glycérol, cet angle est d'environ 15° , tandis que pour les solutions de HPAM, il est d'environ 5° . Cette différence pourrait indiquer que le mouillage du glycérol sur la NOA en présence d'huile est un mouillage partiel, alors que le mouillage du HPAM sur la NOA en présence d'huile est un mouillage total ou pseudo-partiel. De ce fait, le HPAM circule préférentiellement le long des parois, en développant un film de mouillage. Des conditions de mouillage différentes dans un système hydrophile suffiraient donc à expliquer la différence d'effet observée entre glycérol et solutions aqueuses de HPAM. Ainsi, de façon contre-intuitive, le mouillage plus favorable du point de vue du pétrolier, obtenu en passant d'un système hydrophobe (cas drainage) à un système hydrophile (cas imprégnation), ne permet pas d'améliorer l'impact des solutions de polymères en terme de récupération d'huile.

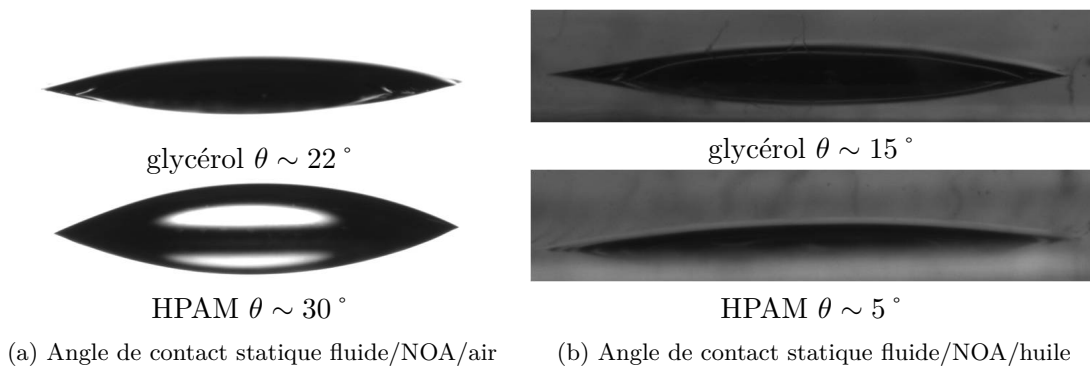


FIGURE 4.30 – Caractérisation du mouillage des solutions d'injection sur la NOA traitée UV-ozone. (a) Angles de contact statiques mesurés dans l'air, sur des surfaces planes de NOA traitées UV-ozone pendant 1 heure, pour une solution aqueuse de glycérol colorée avec du bleu de méthylène (en haut), et une solution aqueuse de HPAM (en bas). (b) Angles de contact statiques mesurés dans l'huile marcol (M172), sur des surfaces planes de NOA traitées UV-ozone pendant 1 heure, pour une solution aqueuse de glycérol colorée avec du bleu de méthylène (en haut), et une solution aqueuse de HPAM (en bas).

Afin de préciser cet effet de mouillage, quelques expériences complémentaires sont prévues, notamment une expérience témoin avec une solution aqueuse de glycérol mélangé à du tensio-actif (SDS), qui devrait permettre d'observer le comportement du glycérol en mouillage total.

Par ailleurs, dans les conditions expérimentales mises en œuvre ici, les vitesses typiques de traversée du réseau sont de l'ordre de 0,01 à 1 mm/s. Par conséquent, les nombres de Weissenberg développés au niveau du réseau sont compris entre 0,2 et 15. Ainsi, malgré des propriétés élastiques plus importantes que celles observées pour le POE dans le cas drainage, les solutions de HPAM utilisées ici ne permettent pas de mettre en évidence des effets élastiques. Bien que les nombres de Weissenberg développés soient supérieurs à 1, les nombres capillaires atteints ici sont encore trop faibles (inférieurs à 10^{-3}) et les

écoulements sont dominés par les forces capillaires.

Il est important de noter que la plupart des nombres sans dimension permettant d'expliquer le comportement des fluides injectés et en particulier du polymère, sont des grandeurs globales. Il est probable que la viscosité intrinsèque du polymère dans le réseau soit plus faible que sa viscosité à cisaillement nul : il en résulterait un déficit de viscosité, et un nombre capillaire local plus faible au niveau des pores, qui favoriserait la circulation de la solution de polymère le long des parois. De plus, il convient de prendre en compte les interactions probables des polymères avec les parois, notamment l'adsorption des polymères, qui pourrait modifier les propriétés de mouillage de cette paroi. Enfin, dans les systèmes NOA-quartz hydrophiles utilisés ici, le fluide injecté circule également le long des parois du réservoir avant d'atteindre le réseau : le remplissage de ces réservoirs n'est pas toujours uniforme ce qui pourrait engendrer des effets d'entrée susceptibles de faire varier la condition initiale de pénétration dans le réseau du fluide injecté.

4.2.4 Imbibition en mouillage mixte

Fluides utilisés et zone de travail

Les essais en mouillage mixte sont réalisés dans des systèmes NOA-NOA présentant une hauteur $h = 60 \mu\text{m}$, et nous utilisons les mêmes huiles modèles que dans les expériences en mouillage eau. Les fluides sont colorés de la même façon que pour les essais en mouillage eau, et l'objectif est ici de comparer les formes de front obtenues, et les taux de récupération avec les deux situations de mouillage testées précédemment. Les différents couples fluide injecté/fluide déplacé et les conditions expérimentales testées sont rassemblés dans le tableau suivant :

Fluide injecté	Fluide déplacé	$\log M$	$\log Ca$
ED	M172	-1,86	-7 — -3,5
ED	M82	-1,41	-4
ED	M52	-1,09	-7 — -3,5
Glycérol $C_v = 18\%$	M172	-1,65	-5 — -3
Glycérol $C_v = 30\%$	M82	-1,00	-6 — -4
Glycérol $C_v = 48\%$	M82	-0,64	-6 — -3,5
Glycérol $C_v = 70\%$	M82	0,02	-5 — -3
Glycérol $C_v = 92,5\%$	M52	1,38	-5 — -3
HPAM 3630 $C_m = 1,5 \text{ g/L}$	M52	0,06	-6 — -4
PEO $C_m = 1 \text{ g/L}$	M82	-1,0	-5 — -3,5
PEO $C_m = 2 \text{ g/L}$	M82	-0,64	-5 — -3,5
PEO $C_m = 4 \text{ g/L}$	M82	-0,05	-5 — -3
PEO $C_m = 8 \text{ g/L}$	M52	1,38	-5 — -3

Dans ces conditions expérimentales, les régimes d'écoulement obtenus sont comparables à ceux observés en mouillage huile (figures 4.31) : front plat, mixte et digitation capillaire. De plus, l'injection de solutions aqueuses de glycérol ou de polymères (POE et HPAM) induit des régimes similaires et une amélioration de la récupération associée à un effet de viscosification.

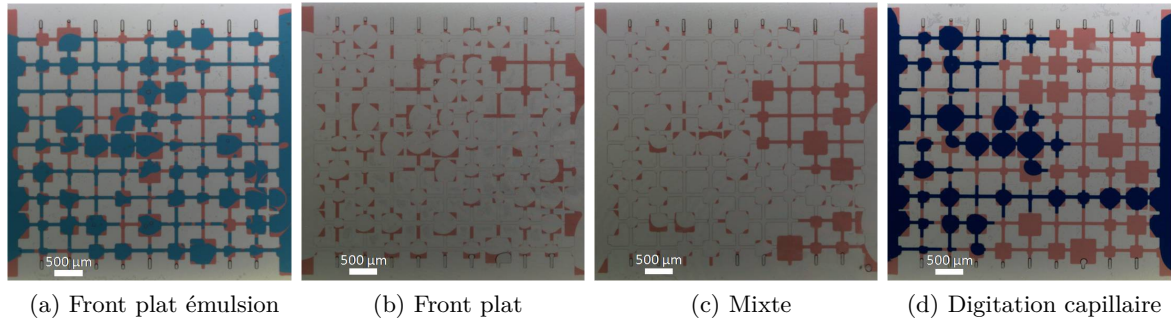


FIGURE 4.31 – Présentation des régimes obtenus en mouillage mixte. L’huile est en rouge, et le fluide injecté en bleu (ED ou glycérol) ou en blanc (HPAM). On obtient des régimes similaires au cas drainage : (a) front plat émulsion, ED - M172 à $\log M = -1,86$ et $\log Ca = -4$; (b) front plat, HPAM 3630 1,5 g/L - M52 à $\log M = 0,06$, et $\log Ca = -4$; (c) mixte, HPAM 3630 1,5 g/L - M52 à $\log M = 0,06$ et $\log Ca = -5$; (d) digitation capillaire ED - M52 à $\log M = -1,09$ et $\log Ca = -5$.

Résultats et comparaison avec mouillage eau

La comparaison des résultats obtenus pour les trois cas de mouillage permet de distinguer clairement le mouillage eau (systèmes NOA-quartz) d’une part, et les mouillages mixte (système NOA-NOA) et huile (système PDMS/verre) d’autre part. L’état final du poreux, et en particulier la forme de l’huile résiduelle dans les pores, et l’état des ménisques eau/huile dans les canaux indiquent que seuls les essais réalisés dans des systèmes NOA-quartz, présentent une condition de mouillage hydrophile. En effet, dans les essais correspondant au mouillage eau, l’huile résiduelle dans les pores est concentrée au centre du pore, alors que le fluide injecté en mouille les parois (figures 4.32 à gauche) ; tandis que dans les essais correspondant aux deux autres conditions de mouillage, les pores présentent de l’huile résiduelle dans les coins.

Par ailleurs, l’étude des taux de récupération obtenus montre que les essais dans des systèmes NOA-quartz, conduisent à des taux de récupération plus élevés que ceux dans des systèmes NOA-NOA (mouillage mixte), ou PDMS/verre (mouillage huile). En effet, la figure 4.33a présente les courbes de récupération obtenues après injection d’eau distillée, pour des rapports de viscosité et des nombres capillaires comparables, pour les trois conditions de mouillage testées : mouillage eau, mouillage mixte, mouillage huile. Le taux de récupération maximal est beaucoup plus élevé pour le cas mouillage eau (ici entre 1 et 2 fois plus élevé) que pour les deux autres cas de mouillage. En outre, les taux de récupération observés dans des systèmes NOA-quartz, sont, en moyenne, supérieurs d’environ 10 % à ceux obtenus dans les deux autres cas de mouillage (figure 4.33b).

Ces éléments indiquent que seuls les systèmes NOA-quartz sont hydrophiles, et permettent de tester l’effet des polymères sur la récupération d’huile en configuration mouillable à l’eau.

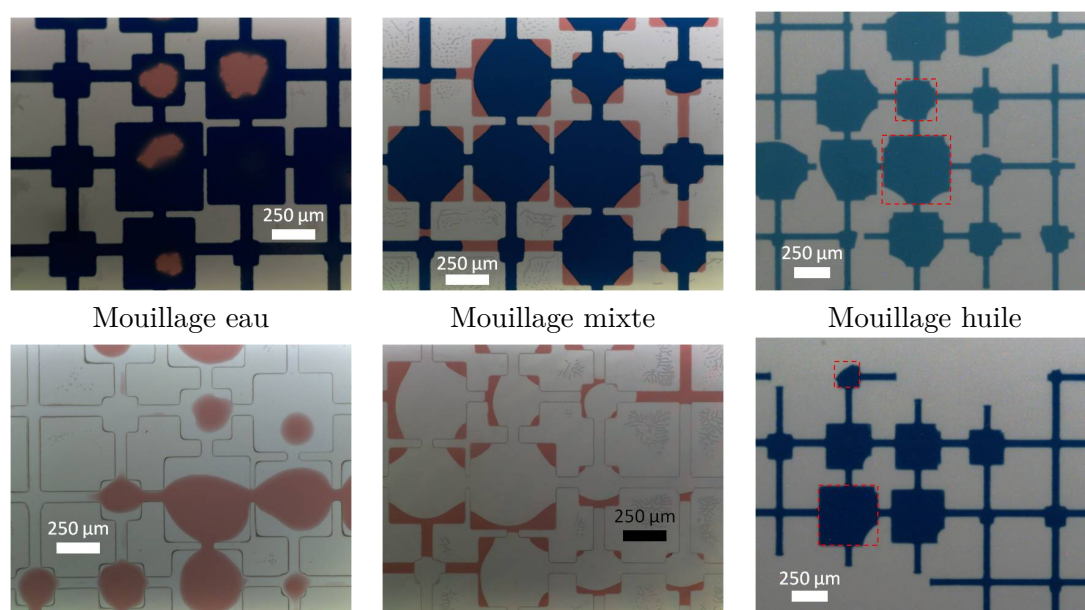


FIGURE 4.32 – État des pores dans les systèmes NOA-quartz hydrophile (mouillage eau), NOA-NOA (mouillage mixte) et PDMS/verre hydrophobe (mouillage huile), après injection d’eau distillée (haut) ou de solutions aqueuses de polymères (bas). L’huile est en rouge, l’ED en bleu et les solutions de polymères en bleu ou en blanc. Dans le cas hydrophile, les pores sont lessivés ou le fluide injecté mouille les parois des pores piégeant de l’huile au centre des pores. Dans les deux autres cas, le fluide injecté non mouillant a traversé les pores en laissant de l’huile résiduelle dans les coins.

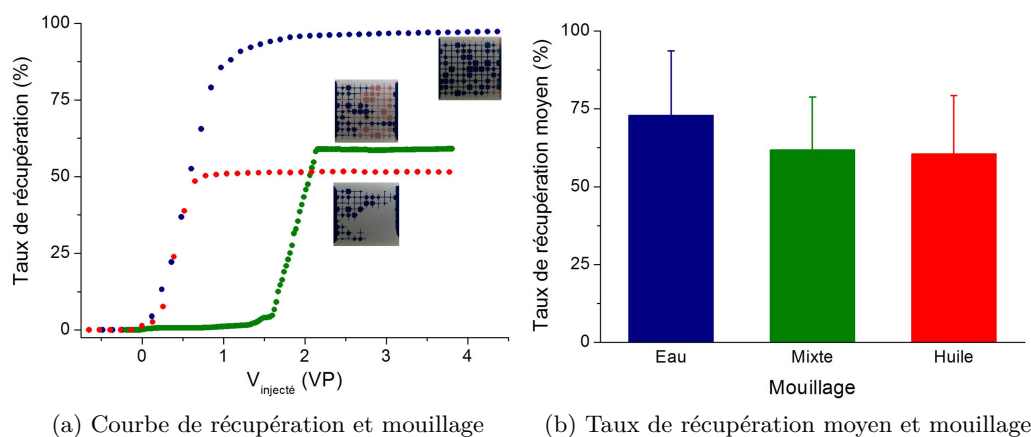


FIGURE 4.33 – Taux de récupération et mouillage. (a) Courbe de récupération après injection d’eau distillée dans des systèmes initialement remplis d’huile pour différentes conditions de mouillage : mouillage eau (NOA-quartz), mouillage mixte (NOA-NOA), mouillage huile (PDMS/verre). La récupération finale est environ 1,5 fois plus élevée pour le mouillage eau par rapport au mouillage mixte et au mouillage huile. (b) Taux de récupération moyen calculé à partir de l’ensemble des essais pour chaque condition de mouillage : le taux de récupération est plus élevé, en moyenne, dans le cas du mouillage eau, d’environ 10%, par rapport aux cas de mouillage mixte et huile.

4.3 Conclusions

Nous avons étudié dans cette partie comment des solutions de polymères peuvent déplacer de l'huile à différentes échelles. À l'échelle du pore, nous avons montré que les solutions de polymères utilisées ne permettent pas de mobiliser l'huile résiduelle piégée dans un pore sans issue. À l'échelle du réseau, nous avons montré que les améliorations, observées dans les formes de front et les taux de récupération, sont dues majoritairement à un effet de viscosification. La similitude des résultats obtenus avec des solutions de glycérol et de polymères indique que les effets élastiques sont peu ou pas visibles à l'échelle du réseau.

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré ont permis d'atteindre des valeurs modérées pour le nombre de Weissenberg (rarement supérieur à 10), ainsi que des valeurs élevées du nombre élastique (pouvant atteindre 10 000). Ces dernières proviennent des faibles nombres de Reynolds (inférieurs à 10^{-3}) mis en jeu dans nos écoulements à l'échelle microscopique. Ainsi, les nombres capillaires restent également très petits, et les effets des forces capillaires dominent les effets des forces élastiques développées par le polymère. Dans ce cadre, les effets élastiques du polymère à l'échelle microscopique sont insuffisants pour modifier la mobilité de l'huile.

Récapitulatif des résultats expérimentaux obtenus en micromodèles					
Fluide injecté	Fluide déplacé	Mouillage	Plage $\log M$	Plage $\log Ca$	Niveau de récupération
ED	huile fluorée	huile	< 0	> -5	moyen (40 – 70%)
ED	huile fluorée	huile	< 0	< -5	faible ($< 30\%$)
ED	huile marcol	eau	< 0	$> -5,5$	élevé ($> 70\%$)
ED	huile marcol	eau	< 0	$< -5,5$	moyen (40 – 70%)
Glycérol	huile fluorée	huile	< 0	$> -5,5$	moyen (40 – 70%)
Glycérol	huile fluorée	huile	< 0	$< -5,5$	faible ($< 30\%$)
Glycérol	huile fluorée	huile	> 0	$> -4,5$	élevé ($> 70\%$)
Glycérol	huile fluorée	huile	> 0	$-5 \text{ — } -4,5$	moyen (40 – 70%)
Glycérol	huile fluorée	huile	> 0	< -5	faible ($< 30\%$)
Glycérol	huile marcol	eau	$-1,5 \text{ — } 1,4$	$-6 \text{ — } -3$	élevé ($> 70\%$)
POE	huile fluorée	huile	< 0	$> -4,5$	moyen à élevé (40 – 80%)
POE	huile fluorée	huile	< 0	$< -4,5$	moyen à faible (30 – 60%)
POE	huile fluorée	huile	> 0	$> -4,5$	élevé ($> 70\%$)
POE	huile fluorée	huile	> 0	$-5 \text{ — } -4,5$	moyen (40 – 70%)
POE	huile fluorée	huile	> 0	$< -4,5$	faible ($< 30\%$)
POE	huile marcol	eau	$-1 \text{ et } 0$	$-5 \text{ — } -3$	élevé ($> 70\%$)
HPAM	huile marcol	eau	< 0	$-6 \text{ — } -4$	faible à moyen (30 – 60%)

4.4 Perspectives : vers les petites échelles

Les expériences que nous avons réalisées à l'échelle du réseau n'ont pas permis de mettre en évidence un effet d'élasticité du polymère sur la forme du front eau /huile ou sur le taux de récupération d'huile. Dans le cas de mouillage eau, nous avons même montré que les solutions de glycérol présentaient une efficacité plus grande que les solutions de polymère. Nous aboutissons donc à un paradoxe puisque des essais mis en œuvre sur des carottes réelles et synthétiques, ont montré que seule une injection de polymères apportait une récupération additionnelle. Le passage de la carotte au micromodèle semble faire disparaître cet effet du polymère.

Les carottes sont les structures qui permettent de se rapprocher le plus des conditions réelles d'un réservoir. Elles sont notamment caractérisées par un réseau tridimensionnel de pores interconnectés, les plus petits pores ayant des diamètres de l'ordre du micromètre. L'importance accordée à ces très petits pores mérite quelques commentaires. En effet, ces pores sont les moins accessibles aux solutions d'injection lors des essais de récupération : une proportion très élevée de l'huile résiduelle sous la forme d'huile piégée, est contenue dans ces petits pores. En outre, bien qu'ils représentent, individuellement, un très faible volume, s'ils sont très nombreux, ils constituent un volume réfractaire très important, qui altérera de façon significative le taux de récupération. C'est pourquoi, il peut s'avérer intéressant d'étudier ce qui se passe à leur niveau.

Or, les micromodèles couramment utilisés dans l'industrie pétrolière sont caractérisés par des réseaux à deux dimensions, dont les plus petits canaux ont une largeur d'environ 50 – 100 μm . Ainsi, le passage des carottes au micromodèle s'accompagne d'une perte du caractère tridimensionnel du réseau, et d'une surestimation de la taille des pores. On peut donc supposer que l'absence d'effet polymère observée dans notre étude, provient de la taille du système utilisé. Cet argument prend tout son sens si l'on tient compte des propriétés d'adsorption du polymère sur les parois des microsystemes. En effet, la présence de polymère adsorbé induit une réduction du volume accessible aux fluides qui se déplacent dans le réseau, et peut modifier de ce fait la dynamique du front fluide injecté/fluide déplacé.

L'épaisseur de la couche adsorbée est influencée par de nombreux facteurs, comme la nature chimique et les propriétés de mouillage des parois du système, le pH et les concentrations ioniques de la solution de polymères injectée, la concentration du polymère lui-même ainsi que sa longueur de chaîne. Pour du HPAM elle serait de l'ordre de 500 nm. Par conséquent, dans des canaux dont la plus petite dimension est d'environ 50 μm , la réduction de volume engendrée par la couche adsorbée est négligeable et l'effet d'adsorption du polymère n'est pas visible.

Il serait donc très prometteur de travailler dans des systèmes dont au moins une dimension (hauteur ou largeur des canaux) soit proche de cette épaisseur adsorbée, c'est-à-dire inférieure à 5 μm . Cela représente un défi important sur le plan technologique, cette diminution de taille d'un ordre de grandeur implique toutes choses égales par ailleurs, une multiplication par 1 000 de la résistance hydrodynamique du système. Ainsi les systèmes devront supporter des pressions 1 000 fois plus élevées, ou il conviendra de diminuer les débits d'injection par 1 000 ce qui induit un rallongement des expériences.

Nous présentons sur la figure 4.34 quelques résultats préliminaires obtenus dans un poreux régulier court. Le système est constitué d'un réseau régulier de pores circulaires 60 μm de diamètre reliés par des canaux droits de 20 μm de large, connecté à deux réservoirs. Seul le réseau a une hauteur inférieure à 2 μm , tandis que les réservoirs ont une hauteur d'environ 80 μm : ce système à double couche permet de limiter l'augmentation

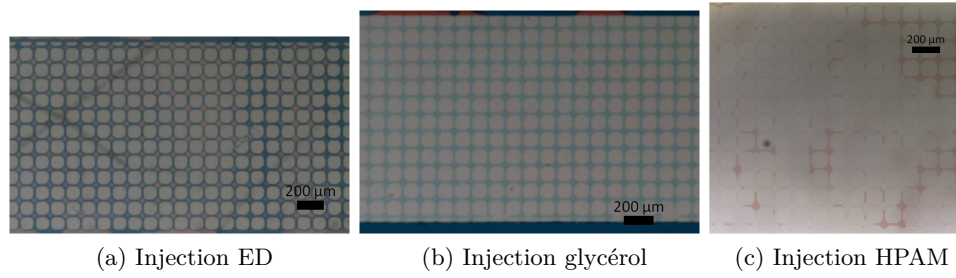


FIGURE 4.34 – Essais de récupération en poreux régulier court à petite échelle. La hauteur du réseau est inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$ et le système hydrophile est initialement rempli d’huile marcol M52 colorée en rouge. Etat des pores après injection d’ED (a), de glycérol (b) ou de HPAM (c) ($\log Ca$ fixé ici à environ -5).

de résistance hydrodynamique générée par la réduction de taille. La figure 4.32 présente l’état final du réseau, après injection de solutions d’ED, de glycérol ou de HPAM, dans un système hydrophile (NOA-quartz) initialement rempli d’huile marcol M52. L’injection de glycérol ($C_V = 48\%$) et de HPAM 3630 ($C_m = 1,5\text{ g/L}$) semble donner des résultats différents de l’eau. On note en particulier que l’ED circule plutôt le long des parois en piégeant de l’huile dans les pores, alors qu’avec du glycérol le réseau est complètement lessivé. L’injection de HPAM permet également de lessiver les pores, mais laisse de l’huile dans certaines zones.

Si l’on suppose que le seul effet visible ici est un effet d’adsorption, la différence glycérol-HPAM observée pourrait être expliquée par des cinétiques d’adsorptions différentes : le glycérol, molécule plus petite, s’adsorberait ainsi plus facilement ou plus vite que le HPAM.

Ces résultats sont encore trop préliminaires, et une étude plus approfondie dans des réseaux de faible hauteur comme celui utilisé ici, couplée à une caractérisation précise de l’adsorption du HPAM (et de son comportement en milieu extrêmement confiné), ouvrent des perspectives intéressantes pour une meilleure compréhension de l’effet polymère observé à l’échelle macroscopique dans les carottes.

Résumé

☞ Récupération à l'échelle du pore

- Systèmes PDMS/verre, géométrie contenant un pore sans issue, dans différentes conditions de mouillage, fluides modèles (huile fluorée, ED, PEO)
- Dans un système hydrophobe, on piège toujours de l'huile dans le pore sans issue.
- Dans un système hydrophile, il est possible de piéger de l'huile en mouillage partiel en fonction de la géométrie du pore
- Dans un système hydrophile, en mouillage total, si le piégeage est possible lorsque la profondeur du pore est grande devant la largeur du canal principal, ce piégeage peut être temporaire : un dépiégeage capillaire induit par la géométrie est observé dans les pores triangulaires
- L'utilisation de solutions de polymères en tertiaire ne permet pas de dépiéger l'huile, quelles que soient les conditions d'écoulement
- Des essais dans des systèmes en NOA, avec des fluides modèles plus proches du contexte pétrolier montrent que les solutions de polymères ont peu ou pas d'effet sur la mobilisation de l'huile piégée dans le pore (injections secondaires ou tertiaires)

☞ Récupération à l'échelle du réseau : cas drainage

- Systèmes PDMS/verre hydrophobes, fluides modèles (huile fluorée, ED, PEO, glycérol)
- Diagrammes de phase similaires pour des fluides newtoniens (glycérol) et non newtoniens (PEO)
- Mise en évidence d'une amélioration du taux de récupération par les solutions de polymères via un effet de viscosité
- Effets marginaux des solutions de polymère : faire passer le système dans un régime plus favorable (passage régime digitation visqueuse-digitation capillaire), mais pas d'effets élastiques observés

☞ Récupération à l'échelle du réseau : cas imprégnation

- Systèmes NOA/quartz hydrophiles, fluides modèles (huiles marcols, ED, HPAM, glycérol)
- Effet de viscosité à haute concentration permet d'améliorer le taux de récupération
- Effet de mouillage contre-intuitif : le polymère en mouillage total ou pseudo-partiel circule préférentiellement le long des parois, et piège de l'huile dans les pores. Le glycérol qui n'est qu'en mouillage partiel lessive beaucoup mieux les pores.
- Absence d'effets élastiques : les écoulements se produisent à faibles nombres capillaires, ainsi les forces capillaires masquent les effets élastiques.
- Le résultat expérimental obtenu soulève un paradoxe par rapport aux observations effectuées en carottes. Des effets à l'échelle du pore sont perdus lors du passage en micromodèles (effets d'adsorption, effets 3D)

Conclusion

En nous plaçant dans diverses géométries microfluidiques, nous avons étudié comment des écoulements eau/huile pouvaient être modifiés lorsqu'on ajoutait des polymères dans la phase aqueuse. Ceci nous a conduit à mettre en œuvre des écoulements biphasiques entre des solutions aqueuses semi-diluées de polymères et des phases organiques modélisant le pétrole. Diverses géométries associées à des types d'écoulement différents ont été utilisées : *flow focusing* où les effets élongationnels sont importants, écoulement autour d'un pore sans issue pour étudier la mobilisation d'huile à l'échelle du pore, et réseau de microcanaux mimant un milieu poreux c'est-à-dire un milieu où cisaillement et élongation sont mêlés de façon hétérogène.

L'objectif premier étant de favoriser les effets élastiques dus à l'écoulement de solutions de polymère, le contexte microfluidique a semblé particulièrement adapté. Toutefois, la réduction d'échelle qui favorise les effets élastiques, induit également des écoulements à très faible nombre capillaire : on a donc dans toutes les situations présentées ici compétition entre les contraintes capillaires et les contraintes normales d'origine élastique développées par les polymères.

Dans une géométrie de *flow focusing*, en plaçant la solution de polymères en phase externe, nous avons observé des régimes de formation de gouttes similaires au cas purement newtonien (*dripping* et *jetting*), ainsi que des formes d'interfaces particulières spécifiquement liées au comportement non newtonien de la phase externe. Ainsi, nous avons établi un diagramme de phase et identifié trois nouveaux régimes : pointe, jet fin oscillant, jet fin stable. Les propriétés élongationnelles du polymère en augmentant localement la viscosité de la phase externe, favorisent la formation de pointes. À partir de ces pointes, des jets micrométriques sont émis, à la suite d'une transition discontinue du premier ordre. Les jets fins ainsi générés sont stabilisés sur des longueurs largement supérieures à leur taille caractéristique, par les contraintes normales développées au cours de l'écoulement dans la phase externe polymérique.

Dans cette situation particulière, mettant en jeu un écoulement élongationnel, la réponse élastique du polymère induit une augmentation très forte de la viscosité dans la phase externe (la viscosité élongationnelle pouvant être jusqu'à 1 000 fois plus élevée que la viscosité à cisaillement nul). De ce fait, il est possible localement au niveau de la zone de constriction, d'atteindre des nombres capillaires proches ou supérieurs à 1, et donc de surmonter les effets des forces capillaires.

En outre, nous avons tiré parti du régime de jet fin stable pour synthétiser des microfibrilles de taille micrométrique et de longueur millimétrique, dans le système microfluidique. Ceci ouvre la voie à une potentielle application industrielle, à condition d'optimiser la géométrie du système et la technique de solidification des fibres, afin de permettre une réticulation en continu des fibres dans le système, et d'en augmenter la longueur.

En mettant en œuvre des écoulements biphasiques dans des géométries se rapprochant des conditions observées dans les réservoirs, nous avons cherché à caractériser l'impact de solutions aqueuses de polymères sur la mobilisation d'huile à l'échelle microscopique (géométrie pore sans issue), et sur la récupération d'huile à l'échelle macroscopique (géométrie réseau).

Nous avons montré qu'il est possible de piéger de l'huile dans un pore sans issue, à la fois en mouillage partiel (hydrophile ou hydrophobe) et en mouillage total. Seules l'utilisation de solutions aqueuses de tensio-actifs en secondaire et la situation de mouillage total ont permis d'observer un dépiégeage de l'huile. Quelles que soient les conditions expérimentales employées, l'injection de solutions de polymères n'induit pas la mobilisation de l'huile piégée dans le pore. Dans la situation considérée ici, les contraintes élastiques développées dans la solution de polymères au voisinage du pore sont insuffisantes pour surmonter les forces capillaires responsables du piégeage de l'huile dans le pore. De plus, la réponse mécanique du polymère dans l'écoulement est dominée par les contraintes de cisaillement issues du confinement dans la hauteur du canal principal.

À l'échelle du réseau, nous avons étudié l'injection de solutions aqueuses (ED, glycérol, polymères) dans un réseau de pores interconnectés à deux dimensions initialement rempli d'huile, dans différentes conditions de mouillage. En conduisant des essais systématiques dans le cas drainage (système hydrophobe), nous avons comparé les effets de solutions de glycérol et de polymères de même viscosité, afin de discriminer les effets de viscosité des effets d'élasticité. En variant le nombre capillaire (Ca) et le rapport de viscosité (M) entre le fluide injecté et l'huile déplacée, nous avons identifié les formes de front obtenues lors du déplacement de l'huile par la solution injectée. Ceci nous a conduit à établir un diagramme de phase dont la structure n'est pas modifiée par le caractère non newtonien des solutions de polymères. Par ailleurs, le calcul des taux de récupération a mis en lumière une amélioration de la récupération d'huile par un effet de viscosification.

En parcourant le domaine ($\log M, \log Ca$) dans le cas imprégnation (système hydrophile), nous avons observé une différence d'effet entre l'injection de solutions aqueuses de glycérol et de HPAM, polymère couramment utilisé dans les procédés de récupération améliorée du pétrole. Les solutions de HPAM circulent préférentiellement le long des parois des canaux dans le système, tandis que les solutions de glycérol circulent plutôt dans le centre des canaux. Par conséquent, les solutions de HPAM traversent le réseau en piégeant de l'huile dans les pores, tandis que les solutions de glycérol lessivent les pores. Cette différence semble uniquement provenir de la différence de condition de mouillage dans le système : mouillage total ou pseudo-partiel pour le HPAM, mouillage partiel pour le glycérol. Le suivi des taux de récupération met également en évidence une augmentation de la proportion d'huile récupérée lorsque le rapport de viscosité entre fluide injecté et huile déplacée diminue, c'est-à-dire encore un effet de viscosification. Cet effet est atténué pour les solutions de HPAM en raison de l'effet prépondérant du mouillage. Ainsi, de façon contre intuitive, l'amélioration des conditions de mouillage issue du passage du cas drainage au cas imprégnation, résulte en un effet défavorable sur le taux de récupération en présence de polymères.

Dans les situations présentées dans ces géométries mimant les milieux poreux, les écoulements se déroulent à des nombres capillaires faibles, rarement supérieurs à 10^{-4} , tandis que les nombres de Weissenberg atteints dépassent rarement 10. De ce fait, les effets d'élasticité attendus lors de l'écoulement de solutions aqueuses semi-diluées de polymères, sont insuffisants pour surmonter les forces capillaires qui gouvernent le comportement de l'interface fluide injecté/huile déplacée à l'échelle du pore. En effet, les vitesses typiques d'écoulement des fluides injectés sont de l'ordre de 0.1 mm/s, ce qui est environ 2 ordres

de grandeur plus faible que les vitesses observées dans la géométrie de *flow focusing*, seule situation où les contraintes élastiques développées dans la phase aqueuse permettent de contrebalancer localement les contraintes capillaires.

Les travaux présentés au chapitre 2, ont montré qu'il est possible grâce à un traitement physique en phase sèche, de fabriquer des systèmes hydrophiles compatibles avec l'utilisation de fluides réels (brut). En outre, nous avons également démontré que cette technique de traitement aux UV, autorise le contrôle et le texturage des propriétés de mouillage dans de tels systèmes, y compris pour des systèmes de hauteur micrométrique.

La contradiction qui émerge entre les observations d'un effet additionnel spécifique au polymère dans les essais en carotte, et le simple effet de viscosité obtenu lors des expériences conduites en micromodèles, semble indiquer que le passage des carottes au micromodèle s'accompagne de la perte de deux caractéristiques importantes pour la compréhension des écoulements biphasiques en milieux poreux : la taille micrométrique des plus petits pores et la tridimensionnalité du réseau. Ceci suggère qu'une perspective intéressante consisterait à réduire l'échelle de hauteur des micromodèles, et à modifier les formes de réseau utilisées pour construire ces micromodèles. En effet, cela permettrait de favoriser l'observabilité d'effets non élastiques inhérents à la présence des polymères, comme les effets d'adsorption. Dans ce cadre, la possibilité de contrôler le mouillage de façon précise constitue un atout supplémentaire, puisque les hétérogénéités de mouillage qu'on est susceptible de rencontrer dans les réservoirs, sont un autre paramètre déterminant dans la compréhension des écoulements multiphasiques en milieux poreux.

D'autre part, les résultats obtenus à l'échelle du pore indiquent que l'étude des situations interfaciales à l'échelle microscopique s'avère également cruciale dans la compréhension de l'effet des solutions injectées sur la mobilisation d'huile. De plus, les progrès des modèles numériques pour décrire les écoulements de fluides complexes dans de telles géométries élémentaires ouvrent de nouvelles possibilités pour l'analyse de ces situations. Ainsi, la confrontation de résultats expérimentaux et issus de simulations numériques dans ces géométries élémentaires, pourrait se révéler bénéfique pour la compréhension des phénomènes interfaciaux et de leur dynamique à l'échelle microscopique. En effet, la compréhension de ces effets à l'échelle microscopique est susceptible de rendre compte des manifestations observées à l'échelle macroscopique.

Annexe A

Diffusion du O₂ dans un microsysteme

On s'intéresse au temps de diffusion d'un gaz (O₂) dans les conditions du traitement plasma ($P \sim 300$ mTorr soit 400 mbar). On peut estimer ce temps par l'expression suivante :

$$t_{\text{diff}} \sim \frac{L^2}{D} \quad (\text{A.1})$$

avec L longueur caractéristique et D le coefficient de diffusion du gaz raréfié

Estimation du coefficient de diffusion (D)

Pour les gaz, on peut estimer D à l'aide du libre parcours moyen (λ) et de la vitesse d'agitation thermique (u) :

$$D \sim \frac{1}{3} \lambda u \quad (\text{A.2})$$

avec

$$u \sim \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (\text{A.3})$$

La théorie cinétique des gaz nous indique la variation du libre parcours moyen en fonction de la pression (P) :

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} P a^2} \quad (\text{A.4})$$

avec a la taille de la molécule.

À pression ambiante,

$$\lambda \sim 60 \text{ nm}$$

Par conséquent, à 300 mTorr, on a :

$$\lambda \sim 150 \text{ } \mu\text{m}$$

d'où

$$D \sim 6.10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Évaluation de la longueur caractéristique de diffusion (L) et tortuosité

Le microsystème possédant deux entrées, la longueur L correspond à la diffusion du gaz sur la moitié du motif. Dans le cas d'un canal droit simple, L peut être estimée par la demie-longueur du canal. Dans le cas d'une géométrie non linéaire, L est une longueur effective, permettant de rendre compte de la tortuosité du motif. Pour une ligne courbe, la tortuosité est définie par le ratio entre son abscisse curviligne et la distance entre ses deux extrémités (figure A.1) :

$$\tau = \frac{L_{\text{curviligne}}}{d} \quad (\text{A.5})$$

La tortuosité vaut 1 pour un canal droit, et est infinie pour un cercle. La longueur effective associée à un cercle pour rendre compte de sa tortuosité est son demi-périmètre.

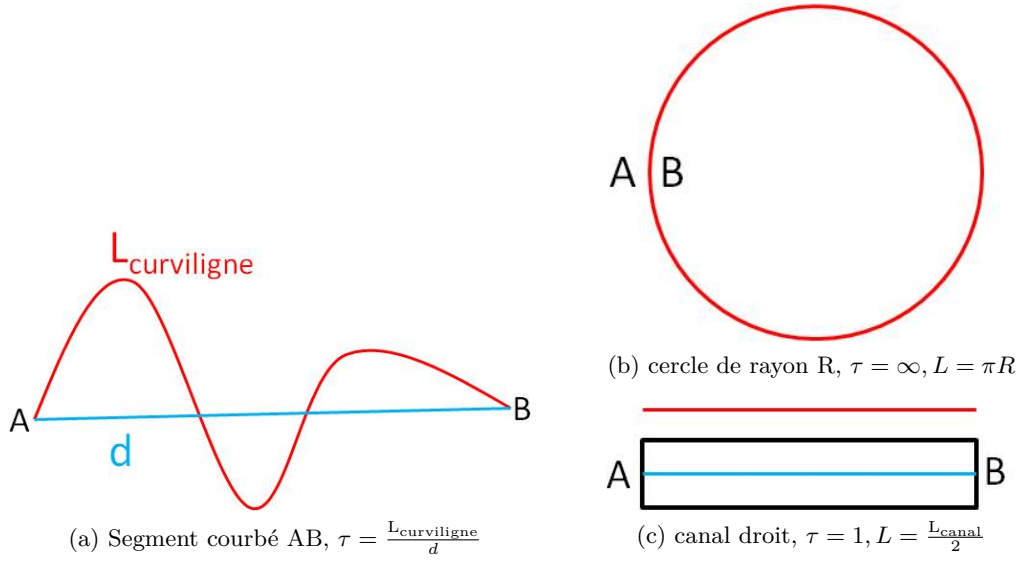


FIGURE A.1 – Longueur caractéristique L et tortuosité. A.1a Définition de la tortuosité τ pour un segment courbé [AB]. La longueur caractéristique du segment [AB] est $L_{\text{curviligne}}/2$. (b)-(c) Longueur caractéristique et tortuosité pour deux motifs simples : cercle de rayon R et canal droit.

Pour un réseau de canaux aléatoire, L représente la distance totale qu'on obtiendrait en mettant chaque canal élémentaire du réseau bouts à bouts. On peut ainsi considérer que l'ensemble du volume poreux est équivalent à un unique canal de longueur L, telle que :

$$2L = \frac{V_{\text{pore}}}{\ell h} \sim 1 \text{ m} \quad (\text{A.6})$$

avec ℓ et h respectivement la largeur moyenne et la hauteur des canaux.

D'où

$$1 \text{ s} \leq t_{\text{diff}} \leq 7 \text{ min}$$

Annexe B

Mesure d'angle de contact *in situ* en canal droit

Cette méthode de mesure d'angle de contact *in situ* est dérivée de la méthode développée par [329]. Le système utilisé est un canal droit rectangulaire en PDMS ou en NOA, ayant les caractéristiques géométriques suivantes :

- longueur $L = 20$ mm
- largeur $W = 150$ μm
- hauteur $h = 100$ μm

On injecte de l'eau distillée dans le système à l'aide d'une source de pression, et on observe, en vue de dessus, le ménisque dynamique eau/air, dans la situation eau avançante, à gradient de pression imposé. L'angle de contact eau/air/matériau θ (en $^\circ$) est calculé à partir du rayon de courbure R de l'interface eau/air, et de la largeur du canal W , grâce aux équations suivantes (figure B.1) :

Cas hydrophobe (a)

$$\theta = \frac{180}{\pi} \arccos \left(-\frac{W}{2R} \right) \quad (\text{B.1})$$

Cas hydrophile (b)

$$\theta = \frac{180}{\pi} \arccos \left(\frac{W}{2R} \right) \quad (\text{B.2})$$

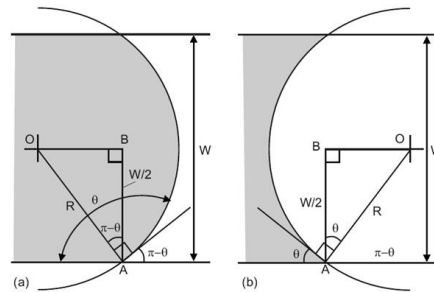
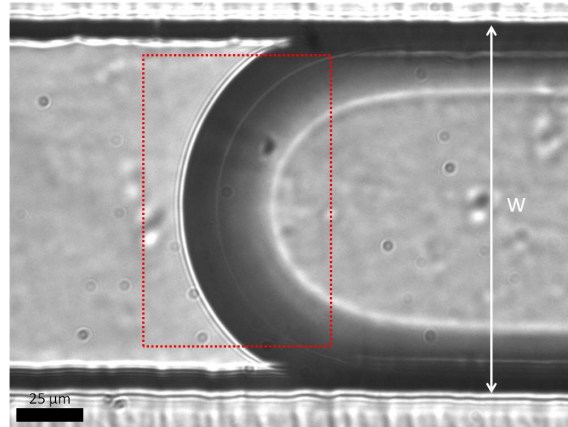


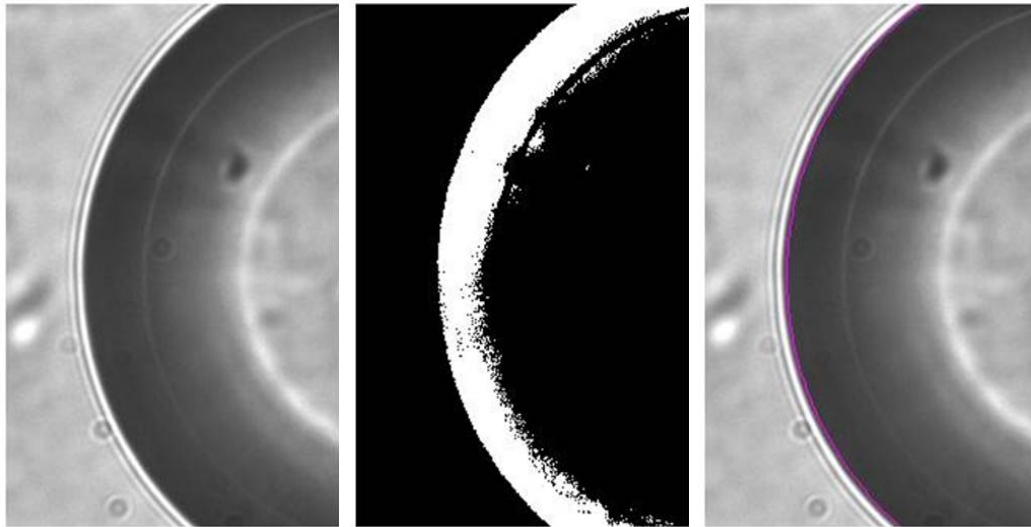
FIGURE B.1 – Calcul de l'angle de contact *in situ* d'une interface eau/air, pour deux cas de mouillage [329] : (a) cas hydrophobe, (b) cas hydrophile.

Afin de déterminer ce rayon de courbure R , les images sont traitées via un algorithme développé sous Matlab, dont les grandes étapes sont décrites figure B.2 :

1. import de l'image (figure B.2a), sélection de la zone d'intérêt (en pointillés rouges) et mesure de la largeur W du canal (figure B.2b)
2. binarisation de l'image (seuil = 0) (figure B.2c) et extraction des coordonnées du profil de l'interface
3. régression circulaire sur ces coordonnées extraites (détermination de R), puis tracé du cercle (en violet ici) sur l'image de départ (figure B.2d)



(a) image non traitée



(b) zone d'intérêt

(c) binarisation

(d) Régression circulaire

FIGURE B.2 – Étapes du traitement permettant de déterminer le rayon de courbure de l'interface eau/air dans le système. (a) Choix de la zone d'intérêt (cadre en pointillés rouges) et mesure de W . (b)-(d) Détermination de R sur la zone d'intérêt.

Annexe C

Algorithme de traitement d'images et calcul du taux de récupération d'huile

Un essai en poreux consiste à saturer le système en huile, puis à injecter une solution aqueuse et observer comment elle déplace l'huile en place au niveau du réseau. Le système est disposé sur la source lumineuse et observé par transmission à travers une lentille (grossissement x2) connectée à une caméra couleur. Chaque essai donne ainsi lieu à l'acquisition d'une séquence d'images. Compte-tenu du grossissement de la lentille et de la taille de la région d'intérêt, la fréquence d'acquisition de la caméra est limitée à 2 images/seconde. Pour chaque essai, on acquiert 2 images de références :

- une image de blanc, qui correspond à l'éclairage moyen de la source lumineuse,
- une image du système après remplissage en huile.

L'algorithme de traitement permet de traiter l'ensemble de la séquence d'images correspondant à un essai, afin de produire une courbe de récupération qui représente la variation du taux de récupération en fonction du nombre de volumes de pores de solution aqueuse injectés. Le taux de récupération défini par l'équation (C.1) est exprimé en pourcentage de l'huile initialement en place :

$$\text{Taux}_{\text{récupération}} = 100 \times \frac{N_{\text{huile initiale}} - N_{\text{huile}}(\text{image}_i)}{N_{\text{huile initiale}}} \quad (\text{C.1})$$

C.1 Récupération dans le cas Drainage

Dans le cas de mouillage à l'huile, l'huile fluorée utilisée ayant un indice de réfraction voisin de celui du PDMS, on ne distingue pas les canaux sur l'image du système rempli d'huile. La porosité du PDMS permet de chasser complètement les bulles d'air qui peuvent être emprisonnées dans les pores sans issue du réseau lorsque l'on remplit le système d'huile. Ainsi, on peut considérer que le réseau est entièrement saturé en huile au début de chaque essai.

Afin de déterminer la quantité d'huile initiale, on se sert du motif dessiné pour fabriquer le moule en SU8 : ce motif est en noir sur la figure C.1a. On choisit une ligne verticale puis on détermine les coordonnées des points pour lesquels on passe du blanc au noir ; on choisit également une ligne verticale puis on détermine les coordonnées du premier et du dernier point pour lesquels on passe du noir au blanc. On peut ainsi déterminer les coordonnées des points indiqués par des cercles verts sur la figure C.1a, qui définissent la zone d'intérêt

correspondant au réseau (cadre en pointillés rouges). On calcul dans cette zone le rapport p du nombre de pixels noirs sur le nombre total de pixels : ce rapport représente une proportion caractéristique dans la zone d'intérêt, indépendante de la correspondance pixel longueur.

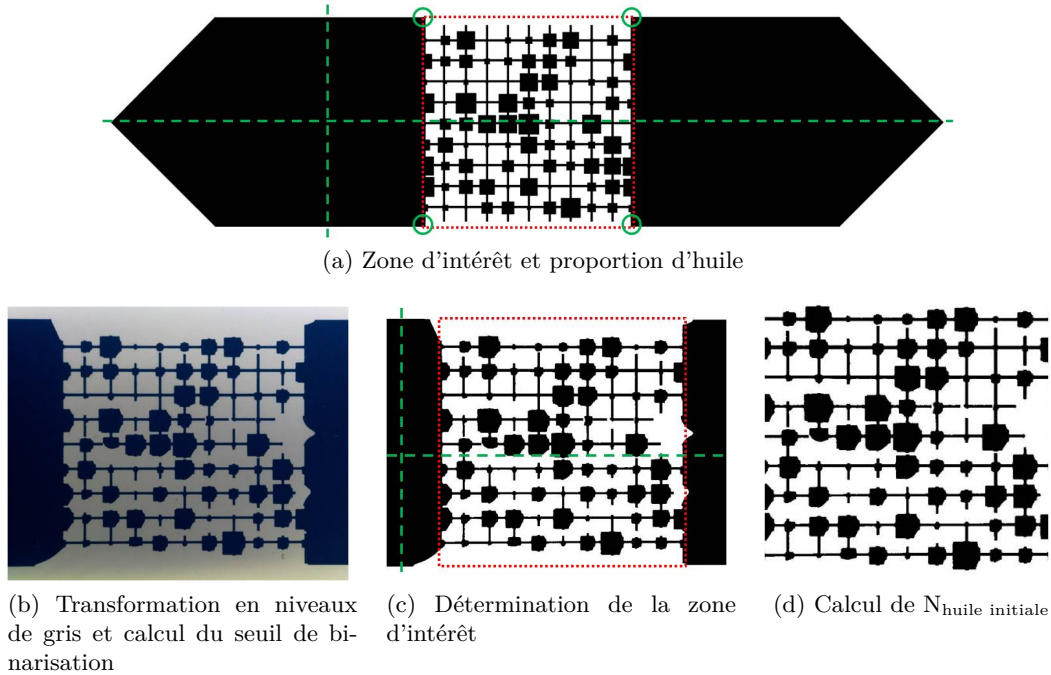


FIGURE C.1 – Méthode de calcul de la quantité d'huile initiale en mouillage huile. (a) À partir du dessin du système, on peut déterminer la proportion de pixels qui correspondent aux canaux dans la zone du réseau matérialisée par le cadre en pointillés rouges. Cette proportion est indépendante de l'échelle pixel/longueur propre à chaque image. (b)-(d) Pour chaque essai, on détermine sur la dernière image : le seuil de binarisation (permettant de passer de (b) à (c)), la zone d'intérêt, et la quantité d'huile initiale. Ces trois éléments sont alors applicables pour toutes les images de l'essai. (d) Le système étant initialement rempli d'huile, la quantité d'huile est simplement égale à la taille de la zone d'intérêt en pixels (cadre en pointillés rouges) multipliée par la proportion p calculée en (a).

On peut alors, pour chaque essai, obtenir une courbe de récupération en calculant le taux de récupération pour chaque image, en suivant 4 étapes :

1. Calcul de la quantité d'huile initiale à partir de la dernière image enregistrée pendant l'essai (voir C.2)
 - Transformation de l'image en niveaux de gris après soustraction de l'image de blanc
 - Calcul d'un seuil et binarisation (passage de C.1b à C.1c)
 - Détermination de la zone d'intérêt (ZI) par la méthode présentée précédemment (figure C.1c)
 - Calcul de la quantité d'huile initiale (figure C.1d). Le système étant initialement plein d'huile, la quantité d'huile initiale est donnée par la relation suivante : $N_{\text{huile initiale}} = p \times \text{taille}_{\text{ZI}}$ (en pixels)
2. Calcul pour chaque image _{i} du taux de récupération (figure C.2)
 - Transformation de l'image _{i} en niveaux de gris après soustraction de l'image de blanc

- Binarisation (figure C.2b) et extraction de la zone d'intérêt
 - Calcul du taux de récupération (figure C.2c). Les pixels en noirs correspondent ici au fluide injecté : les compter donne directement accès à la quantité d'huile déplacée ($N_{\text{huile}}^{\text{initiale}} - N_{\text{huile}}(\text{image}_i)$), donc au taux de récupération.
3. Tracé de la courbe de récupération (figure C.2d). À chaque image correspond un temps d'acquisition qui permet de calculer un volume injecté : on peut donc tracer le taux de récupération en fonction du volume injecté.
 4. Normalisation du volume injecté en Volumes de Pore (VP) pour pouvoir comparer les essais ($V_{\text{injecté}} = 0$ correspond à l'arrivée du front au niveau du réseau, voir C.2e).

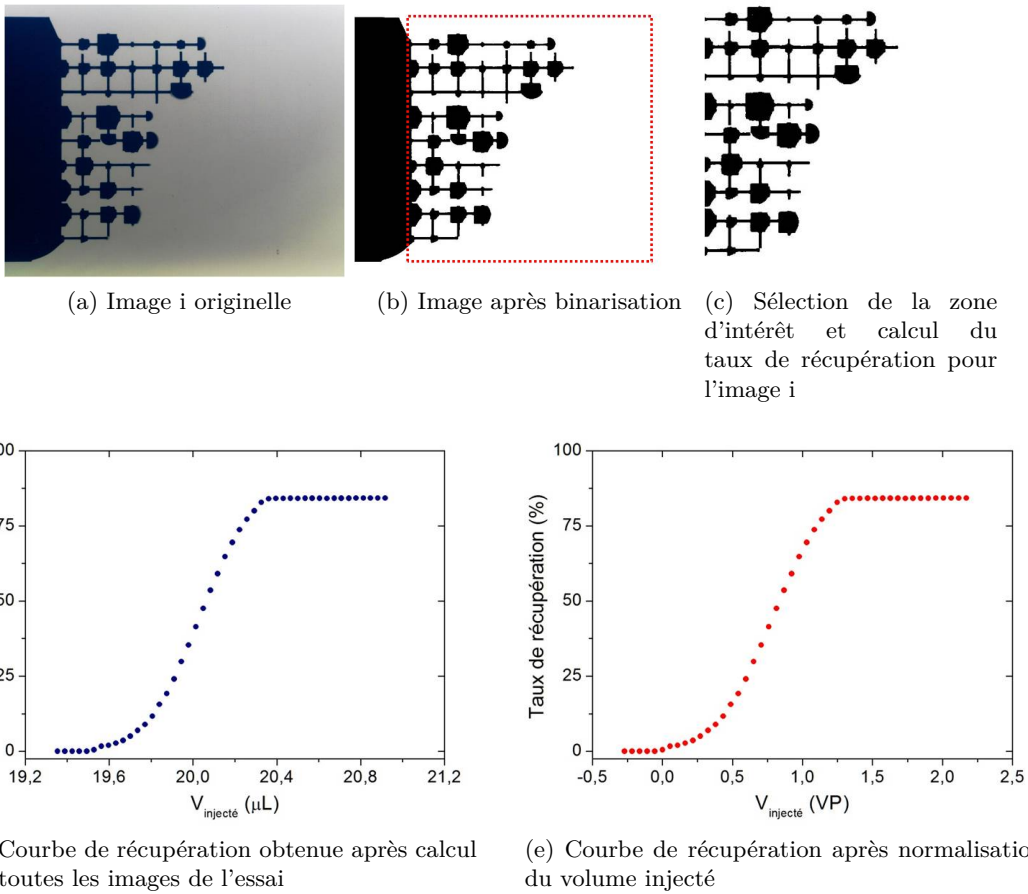


FIGURE C.2 – Obtention d'une courbe de récupération, pour un essai en système hydrophobe, à partir de la séquence d'images enregistrées. (a)-(c) Calcul pour chaque image de la quantité d'huile déplacée : comptage du nombre de pixels noirs dans la zone d'intérêt après binarisation. (d)-(e) Association à chaque image d'un volume de fluide injecté, afin de tracer la courbe du taux de récupération en fonction du volume injecté exprimé en μL (d) ou en VP (e).

C.2 Récupération dans le cas Imprégnation

Dans les essais réalisés dans des systèmes fortement ou faiblement hydrophiles (NOA-quartz et NOA-NOA), les huiles marcols utilisées sont colorées en rouge, et des bulles d'air

peuvent être emprisonnées dans les pores sans issue du réseau, lors du remplissage du système. On ne peut donc pas considérer que le réseau est saturé en huile au début de chaque essai. Cependant, contrairement au cas précédent, la coloration de l'huile rend possible l'estimation de la quantité d'huile initiale, à partir de l'image du système enregistrée après remplissage.

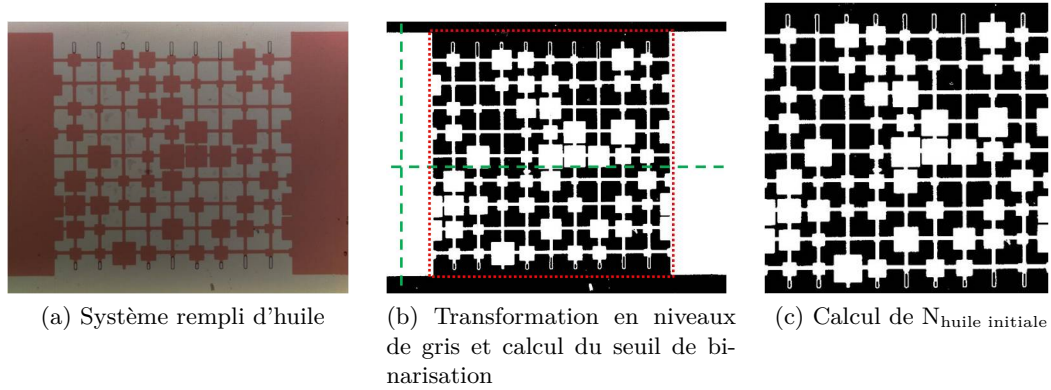


FIGURE C.3 – Méthode de calcul de la quantité d'huile initiale en système hydrophile. (a)-(c) Pour chaque essai, à partir de l'image de référence après remplissage du système, après binarisation, on détermine la zone d'intérêt (b) et on calcule la quantité d'huile initiale contenue dans le réseau (c).

Ainsi, pour chaque essai, on obtient une courbe de récupération en suivant 5 étapes :

1. Calcul de la quantité d'huile initiale et détermination de la zone d'intérêt à partir de l'image enregistrée après remplissage d'huile du système (voir C.3)
 - Transformation de l'image en niveaux de gris après soustraction de l'image de blanc
 - Calcul d'un seuil et binarisation
 - Détermination de la zone d'intérêt (ZI) par la méthode présentée précédemment
 - Calcul de la quantité d'huile initiale. Après binarisation, les pixels blancs correspondent à l'huile : il suffit donc de les compter pour estimer la quantité initiale d'huile dans le système
2. Détermination d'un nouveau seuil de binarisation à partir de la dernière image enregistrée.
 - Transformation de cette image en niveaux de gris après soustraction de l'image de référence, c'est à dire, celle du système après remplissage
 - Après binarisation, les pixels blancs sur l'image correspondent au fluide injecté
3. Calcul pour chaque image i du taux de récupération (voir figure C.4)
 - Transformation de l'image i en niveaux de gris après soustraction de l'image de référence, c'est à dire, celle du système après remplissage
 - Binarisation et extraction de la zone d'intérêt
 - Calcul du taux de récupération. On compte les pixels blancs et on a directement accès à la quantité d'huile déplacée ($N_{\text{huile initiale}} - N_{\text{huile}}(\text{image}_i)$), donc au taux de récupération.
4. Tracé de la courbe de récupération. À chaque image correspond un temps d'acquisition qui permet de calculer un volume injecté : on peut donc tracer le taux de récupération en fonction du volume injecté.
5. Normalisation du volume injecté en Volumes de Pore (VP) pour pouvoir comparer les essais ($V_{\text{injecté}} = 0$ correspond à l'arrivée du front au niveau du réseau, voir C.4e).

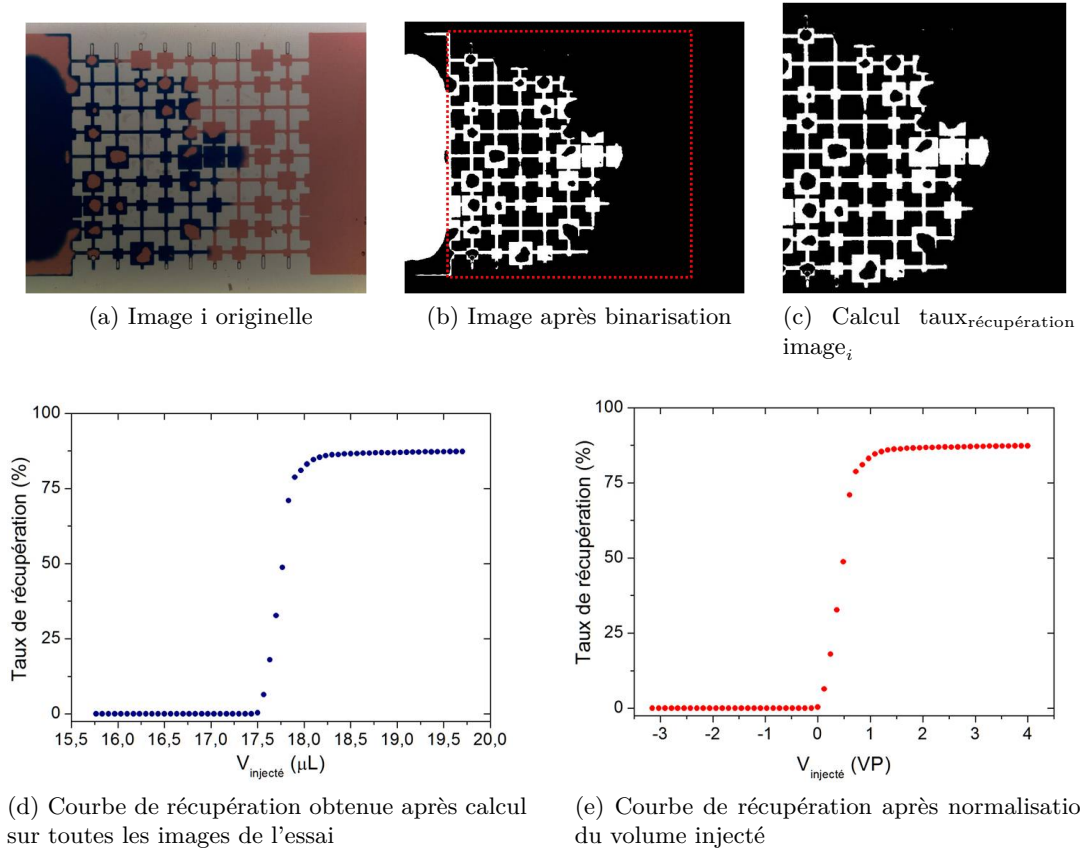


FIGURE C.4 – Obtention d'une courbe de récupération, pour un essai en système hydrophile, à partir de la séquence d'images enregistrées. (a)-(c) Calcul pour chaque image de la quantité d'huile déplacée : comptage du nombre de pixels blancs dans la zone d'intérêt après binarisation. Le seuil pour la binarisation est identique pour toutes les images et égal au seuil calculé sur la dernière image. (d)-(e) Association à chaque image d'un volume de fluide injecté, afin de tracer la courbe du taux de récupération en fonction du volume injecté exprimé en μL (d) ou en VP (e).

Bibliographie

- [1] Patrick Oswald. *Rhéophysique Ou comment coule la matière*. Belin, 2005.
- [2] Peyman Pakdel and Gareth H. McKinley. Elastic instability and curved streamlines. *Physical Review Letters*, 77(12) :2459–2462, 1996.
- [3] Rg Larson. Instabilities in viscoelastic flows. *Rheologica Acta*, 31(3) :213–263, 1992.
- [4] John T. Londergan, Hans W. Meinardus, Paul E. Manner, Richard E. Jackson, Chris L. Brown, Varadarajan Dwarakanath, Gary A. Pope, Jon S. Ginn, and Sam Taffinder. DNAPL removal from a heterogeneous alluvial aquifer by surfactant-enhanced aquifer remediation. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21(3) :71–81, 2001.
- [5] W. Kozicki and P. Q. Kuang. Cake filtration of suspensions in viscoelastic fluids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72(5) :828–839, 1994.
- [6] Lambros Skartsis, Bamin Khomami, and John L. Kardos. Polymeric flow through fibrous media. *Journal of Rheology*, 36(4) :589–620, 1992.
- [7] L. Preziosi, D.D. Joseph, and G.S. Beavers. Infiltration of initially dry, deformable porous media. *International Journal of Multiphase Flow*, 22(6) :1205–1222, 1996.
- [8] Hernán A. González Rojas. Numerical implementation of viscoelastic blood flow in a simplified arterial geometry. *Medical Engineering & Physics*, 29(4) :491–496, 2007.
- [9] A. Bazylak, V. Berejnov, B. Markicevic, D. Sinton, and N. Djilali. Numerical and microfluidic pore networks : Towards designs for directed water transport in GDLs. *Electrochimica Acta*, 53(26) :7630–7637, 2008.
- [10] S. Litster, D. Sinton, and N. Djilali. Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, 154(1) :95–105, 2006.
- [11] P. G. Saffman and Geoffrey Taylor. The penetration of a fluid into a porous medium or hele-shaw cell containing a more viscous liquid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 245(1242) :312–329, 1958.
- [12] Don W. Green and G. Paul Willhite. *Enhanced Oil Recovery*. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [13] K. S. Sorbie. *Polymer-improved oil recovery*. Blackie, 1991.
- [14] George Stegemeier. Relationship of trapped oil saturation to petrophysical properties of porous media. Society of Petroleum Engineers, 1974.
- [15] Demin Wang, Jiecheng Cheng, Qingyan Yang, Wenchao Gong, Qun Li, and Fuming Chen. Viscous-elastic polymer can increase microscale displacement efficiency in cores. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- [16] Demin Wang, Gang Wang, Wenxiang Wu, Huifen Xia, and Hongjun Yin. The influence of viscoelasticity on displacement efficiency—from micro- to macroscale. Society of Petroleum Engineers, 2007.

- [17] Todd M. Squires and Stephen R. Quake. Microfluidics : Fluid physics at the nanoliter scale. *Reviews of Modern Physics*, 77(3) :977–1026, 2005.
- [18] Christopher J. Pipe and Gareth H. McKinley. Microfluidic rheometry. *Mechanics Research Communications*, 36(1) :110–120, 2009.
- [19] Henry Darcy. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau : ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes au filtrage des eaux et à la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tole et de bitume*. Dalmont, 1856.
- [20] Pierre Duffaut. *Manuel de Mécanique des Roches : Tome 2, Les Applications*. Presses des MINES, 2003.
- [21] H. S. Hele-Shaw. Flow of water. *Nature*, 58 :34, 1898.
- [22] K.V. McCloud and J.V. Maher. Experimental perturbations to Saffman-Taylor flow. *Physics Reports*, 260(3) :139–185, 1995.
- [23] S. D. R. Wilson. The Taylor-Saffman problem for a non-newtonian liquid. *Journal of Fluid Mechanics*, 220 :413–425, 1990.
- [24] Anke Lindner, Daniel Bonn, Eugenia Corvera Poiré, Martine Ben Amar, and Jacques Meunier. Viscous fingering in non-Newtonian fluids. *Journal of Fluid Mechanics*, 469 :237–256, 2002.
- [25] Anke Lindner. *L'instabilité de Saffman-Taylor dans les fluides complexes : relation entre les propriétés rhéologiques et la formation de motifs*. PhD thesis, Paris VI, 2000.
- [26] J. Avendano, N. Pannacci, B. Herzhaft, P. Gateau, and P. Coussot. Normal stresses and interface displacement : Influence of viscoelasticity on enhanced oil recovery efficiency. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2013.
- [27] Jorge Antonio Avendano Benavides. *Viscoélasticité et récupération assistée du pétrole*. PhD thesis, Paris-Est, 2012.
- [28] Taha Sochi. Non-newtonian flow in porous media. *Polymer*, 51(22) :5007–5023, 2010.
- [29] Ali Fadili, Philippe M.J. Tardy, and J.R. Anthony Pearson. A 3D filtration law for power-law fluids in heterogeneous porous media. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 106(2–3) :121–146, 2002.
- [30] Kapil K. Talwar and Bamin Khomami. Application of higher order finite element methods to viscoelastic flow in porous media. *Journal of Rheology*, 36(7) :1377–1416, 1992.
- [31] Taha Sochi and Martin J. Blunt. Pore-scale network modeling of ellis and Herschel–Bulkley fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 60(2) :105–124, 2008.
- [32] Martin J. Blunt. Flow in porous media – pore-network models and multiphase flow. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(3) :197–207, 2001.
- [33] Martin J. Blunt, Matthew D. Jackson, Mohammad Piri, and Per H. Valvatne. Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow. *Advances in Water Resources*, 25(8–12) :1069–1089, 2002.
- [34] Xavier Lopez, Per H. Valvatne, and Martin J. Blunt. Predictive network modeling of single-phase non-newtonian flow in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264(1) :256–265, 2003.

-
- [35] Christian L. Perrin, Philippe M.J. Tardy, Ken S. Sorbie, and John C. Crawshaw. Experimental and modeling study of newtonian and non-newtonian fluid flow in pore network micromodels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295(2) :542–550, 2006.
- [36] Ali Afsharpoor, Matthew T. Balhoff, Roger Bonnecaze, and Chun Huh. CFD modeling of the effect of polymer elasticity on residual oil saturation at the pore-scale. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94–95 :79–88, 2012.
- [37] F. Durst, R. Haas, and W. Interthal. The nature of flows through porous media. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 22(2) :169–189, 1987.
- [38] David Linton Johnson, Joel Koplik, and Roger Dashen. Theory of dynamic permeability and tortuosity in fluid-saturated porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 176 :379–402, 1987.
- [39] A. V. Shenoy. Darcy-forchheimer natural, forced and mixed convection heat transfer in non-newtonian power-law fluid-saturated porous media. *Transport in Porous Media*, 11(3) :219–241, 1993.
- [40] W. Kozicki and C. Tiu. A unified model for non-newtonian flow in packed beds and porous media. *Rheologica Acta*, 27(1) :31–38, 1988.
- [41] Rajendra P. Chhabra, Jacques Comiti, and Ivan Machač. Flow of non-newtonian fluids in fixed and fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, 56(1) :1–27, 2001.
- [42] Thomas J. Sadowski and R. Byron Bird. Non-newtonian flow through porous media. I. Theoretical. *Transactions of the Society of Rheology*, 9(2) :243–250, 1965.
- [43] R. J. Marshall and A. B. Metzner. Flow of viscoelastic fluids through porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(3) :393–400, 1967.
- [44] D.L. Dauben and D.E. Menzie. Flow of polymer solutions through porous media. *Journal of Petroleum Technology*, 19(8), 1967.
- [45] Eugene H. Wissler. Viscoelastic effects in the flow of non-Newtonian fluids through a porous medium. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 10(3) :411–417, 1971.
- [46] J. A. Deiber and W. R. Schowalter. Modeling the flow of viscoelastic fluids through porous media. *AIChE Journal*, 27(6) :912–920, 1981.
- [47] W. M. Jones and S. P. Ho. The flow of dilute aqueous solutions of macromolecules in various geometries : VII. mechanisms of resistance in porous media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 12(3) :383, 1979.
- [48] N. Phan-Thien and M.M.K. Khan. Flow of an oldroyd-type fluid through a sinusoidally corrugated tube. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 24(2) :203–220, 1987.
- [49] W.B. Gogarty, G.L. Levy, and V.G. Fox. Viscoelastic effects in polymer flow through porous media. Society of Petroleum Engineers, 1972.
- [50] J.R.A. Pearson and P.M.J. Tardy. Models for flow of non-Newtonian and complex fluids through porous media. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102(2) :447–473, 2002.
- [51] J. G. Savins. Non-Newtonian flow through porous media. *Industrial & Engineering Chemistry*, 61(10) :18–47, 1969.
- [52] Arthur T. Corey. The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Producers monthly*, 19(1) :38–41, 1954.

- [53] S. E. Buckley and M. C. Leverett. Mechanism of fluid displacement in sands. *Transactions of the AIME*, 146(1) :107–116, 1942.
- [54] P M Adler and H Brenner. Multiphase flow in porous media. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 20(1) :35–59, 1988.
- [55] Viatcheslav Berejnov, Ned Djilali, and David Sinton. Lab-on-chip methodologies for the study of transport in porous media : energy applications. *Lab on a Chip*, 8(5) :689–693, 2008.
- [56] R. Lenormand. Liquids in porous media. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(S) :SA79, 1990.
- [57] R. Lenormand, C. Zarcone, and A. Sarr. Mechanisms of the displacement of one fluid by another in a network of capillary ducts. *Journal of Fluid Mechanics*, 135 :337–353, 1983.
- [58] Roland Lenormand, Eric Touboul, and Cesar Zarcone. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of Fluid Mechanics*, 189 :165–187, 1988.
- [59] Roland Lenormand and Cesar Zarcone. Role of roughness and edges during imbibition in square capillaries. Society of Petroleum Engineers, 1984.
- [60] Roland Lenormand. Pattern growth and fluid displacements through porous media. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 140(1–2) :114–123, 1986.
- [61] Roland Lenormand and Cesar Zarcone. Invasion percolation in an etched network : Measurement of a fractal dimension. *Physical Review Letters*, 54(20) :2226–2229, 1985.
- [62] D. Wilkinson and J. F. Willemsen. Invasion percolation : a new form of percolation theory. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 16(14) :3365, 1983.
- [63] T. A. Witten and L. M. Sander. Diffusion-limited aggregation. *Physical Review B*, 27(9) :5686–5697, 1983.
- [64] Knut Jørgen Måløy, Jens Feder, and Torstein Jøssang. Viscous fingering fractals in porous media. *Physical Review Letters*, 55(24) :2688–2691, 1985.
- [65] Lincoln Paterson. Diffusion-limited aggregation and two-fluid displacements in porous media. *Physical Review Letters*, 52(18) :1621–1624, 1984.
- [66] Paul Meakin and J. M. Deutch. The formation of surfaces by diffusion limited annihilation. *The Journal of Chemical Physics*, 85(4) :2320–2325, 1986.
- [67] Norman C. Wardlaw and Li Yu. Fluid topology, pore size and aspect ratio during imbibition. *Transport in Porous Media*, 3(1) :17–34, 1988.
- [68] David Pye. Improved secondary recovery by control of water mobility. *Journal of Petroleum Technology*, 16(8), 1964.
- [69] B.B. Sandiford. Laboratory and field studies of water floods using polymer solutions to increase oil recoveries. *Journal of Petroleum Technology*, 16(8), 1964.
- [70] Riley Needham and Peter Doe. Polymer flooding review. *Journal of Petroleum Technology*, 39(12), 1987.
- [71] H.L. Chang. Polymer flooding technology yesterday, today, and tomorrow. *Journal of Petroleum Technology*, 30(8), 1978.
- [72] J.J. Taber, F.D. Martin, and R.S. Seright. EOR screening criteria revisited – part 1 : Introduction to screening criteria and enhanced recovery field projects. *SPE Reservoir Engineering*, 12(3), 1997.

-
- [73] J.J. Taber, F.D. Martin, and R.S. Seright. EOR screening criteria revisited – part 2 : Applications and impact of oil prices. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12(3), 1997.
- [74] Jamal H. Abou-Kassem. Screening of oil reservoirs for selecting candidates of polymer injection. *Energy Sources*, 21(1-2) :5–15, 1999.
- [75] Markus Buchgraber, Torsten Clemens, Louis Castanier, and Anthony Kovscek. The displacement of viscous oil by associative polymer solutions. Society of Petroleum Engineers, 2009.
- [76] Chun Huh and Gary Pope. Residual oil saturation from polymer floods : Laboratory measurements and theoretical interpretation. Society of Petroleum Engineers, 2008.
- [77] Demin Wang, Gang Wang, Huifen Xia, Shuren Yang, and Wenxiang Wu. Incremental recoveries in the field of large scale high viscous-elastic fluid flooding are double that of conventional polymer flooding. Society of Petroleum Engineers, 2011.
- [78] Huifen Xia, Demin Wang, Junzheng Wu, and Fanshun Kong. Elasticity of HPAM solutions increases displacement efficiency under mixed wettability conditions. Society of Petroleum Engineers, 2004.
- [79] Huifen Xia, Ye Ju, Fanshun Kong, and Junzheng Wu. Effect of elastic behavior of HPAM solutions on displacement efficiency under mixed wettability conditions. Society of Petroleum Engineers, 2004.
- [80] Huifen Xia, Demin Wang, Wenxiang Wu, and Haifeng Jiang. Effect of the visco-elasticity of displacing fluids on the relationship of capillary number and displacement efficiency in weak oil-wet cores. Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [81] Demin Wang, Jiecheng Cheng, Huifen Xia, Qun Li, and Jingping Shi. Viscous-elastic fluids can mobilize oil remaining after water-flood by force parallel to the oil-water interface. Society of Petroleum Engineers, 2001.
- [82] Demin Wang, Huifen Xia, Zhongchun Liu, and Qingyan Yang. Study of the mechanism of polymer solution with visco-elastic behavior increasing microscopic oil displacement efficiency and the forming of steady "Oil thread" flow channels. Society of Petroleum Engineers, April 2001.
- [83] Hongjun Yin, Demin Wang, and Huiying Zhong. Study on flow behaviours of viscoelastic polymer solution in micropore with dead end. Society of Petroleum Engineers, 2006.
- [84] Huifen Xia, Demin Wang, Gang Wang, Wen-guo Ma, Hong Wei Deng, and Jie Liu. Mechanism of the effect of micro-forces on residual oil in chemical flooding. Society of Petroleum Engineers, 2008.
- [85] Dong Han, Hong Yuan, Hongzhuang Wang, and Fan Dong. The effect of wettability on oil recovery by Alkaline/Surfactant/Polymer flooding. Society of Petroleum Engineers, 2006.
- [86] Visualization of the effect of porous media wettability on polymer flooding performance through unconsolidated porous media using magnetic resonance imaging.
- [87] Daniel Broseta, Fatiha Medjahed, Jacqueline Lecourtier, and Michel Robin. Polymer Adsorption/Retention in porous media : Effects of core wettability on residual oil. *SPE Advanced Technology Series*, 3(1) :103–112, 1995.
- [88] A. Zaitoun and G. Chauveteau. Effect of pore structure and residual oil on polymer bridging adsorption. Society of Petroleum Engineers, 1998.

- [89] Ph. Elmkies, H. Bertin, D. Lasseux, M. Murray, and A. Zaitoun. Further investigations on two-phase flow property modification by polymers : Wettability effects. Society of Petroleum Engineers, 2001.
- [90] Hamid Emami Meybodi, Riyaz Kharat, and Majid Nasehi Araghi. Experimental studying of pore morphology and wettability effects on microscopic and macroscopic displacement efficiency of polymer flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(2) :347–363, 2011.
- [91] J. Wang and M. Dong. Optimum effective viscosity of polymer solution for improving heavy oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 67(3–4) :155–158, 2009.
- [92] F. Wassmuth, K. Green, W. Arnold, and N. Cameron. Polymer flood application to improve heavy oil recovery at east bodo. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 48(2), 2009.
- [93] J. Clerk Maxwell. On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 157 :49–88, 1867.
- [94] Ch W. Macosko. *Rheology : Principles, Measurements, and Applications*. John Wiley & Sons, 1994.
- [95] Étienne Guyon, Jean Pierre Hulin, and Luc Petit. *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences, 2001.
- [96] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. OUP USA, 1999.
- [97] Winslow H. Herschel and Ronald Bulkley. Konsistenzmessungen von gummi-benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 39(4) :291–300, August 1926.
- [98] Howard A. Barnes, John F. Hutton, and Kenneth Walters. *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.
- [99] S. T. J. Peng and R. F. Landel. Preliminary investigation of elongational flow of dilute polymer solutions. *Journal of Applied Physics*, 47(10) :4255–4260, 1976.
- [100] K. Weissenberg. A continuum theory of rheological phenomena. *Nature*, 159(4035) :310–311, 1947.
- [101] Robert Byron Bird and Ole Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids : Fluid mechanics*. Wiley, 1987.
- [102] Gareth H. McKinley and Tamarapu Sridhar. Filament-stretching rheometry of complex fluids. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 34(1) :375–415, 2002.
- [103] A. E. Everage and R. L. Ballman. The extensional flow capillary as a new method for extensional viscosity measurement. *Nature*, 273(5659) :213–215, 1978.
- [104] F.C. Frank, A. Keller, and M.R. Mackley. Polymer chain extension produced by impinging jets and its effect on polyethylene solution. *Polymer*, 12(7) :467–473, 1971.
- [105] G. G. Fuller and L. G. Leal. Flow birefringence of dilute polymer solutions in two-dimensional flows. *Rheologica Acta*, 19(5) :580–600, 1980.
- [106] Gerald G. Fuller, Cheryl A. Cathey, Brent Hubbard, and Beth E. Zebrowski. Extensional viscosity measurements for low-viscosity fluids. *Journal of Rheology*, 31(3) :235–249, 1987.
- [107] G G Fuller. Optical rheometry. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 22(1) :387–417, 1990.

-
- [108] Simon J. Haward, Jeffrey A. Odell, Zhuo Li, and Xue-Feng Yuan. Extensional rheology of dilute polymer solutions in oscillatory cross-slot flow : the transient behaviour of birefringent strands. *Rheologica Acta*, 49(6) :633–645, 2010.
- [109] S. D. Hudson, F. R. Phelan, M. D. Handler, J. T. Cabral, K. B. Migler, and E. J. Amis. Microfluidic analog of the four-roll mill. *Applied Physics Letters*, 85(2) :335–337, 2004.
- [110] Joo Sung Lee, Rebecca Dylla-Spears, Nerayo P. Teclemariam, and Susan J. Muller. Microfluidic four-roll mill for all flow types. *Applied Physics Letters*, 90(7) :074103–074103–3, 2007.
- [111] Jai A. Pathak and Steven D. Hudson. Rheo-optics of equilibrium polymer solutions : Wormlike micelles in elongational flow in a microfluidic cross-slot. *Macromolecules*, 39(25) :8782–8792, 2006.
- [112] P. E. Arratia, C. C. Thomas, J. Diorio, and J. P. Gollub. Elastic instabilities of polymer solutions in cross-channel flow. *Physical Review Letters*, 96(14) :144502, 2006.
- [113] Kai Kang, Kurt W. Koelling, and L. James Lee. Microdevice end pressure evaluations with bagley correction. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2(3) :223–235, 2006.
- [114] Lucy E. Rodd, Timothy P. Scott, David V. Boger, Justin J. Cooper-White, and Gareth H. McKinley. The inertio-elastic planar entry flow of low-viscosity elastic fluids in micro-fabricated geometries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 129(1) :1–22, 2005.
- [115] Mónica S. Neves Oliveira, Manuel A. Alves, Fernando T. Pinho, and Gareth H. McKinley. Viscous flow through microfabricated hyperbolic contractions. *Experiments in Fluids*, 43(2-3) :437–451, 2007.
- [116] D.M. Binding. An approximate analysis for contraction and converging flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 27(2) :173–189, 1988.
- [117] Shelley L. Anna and Gareth H. McKinley. Elasto-capillary thinning and breakup of model elastic liquids. *Journal of Rheology*, 45(1) :115–138, 2001.
- [118] P. E. Arratia, J. P. Gollub, and D. J. Durian. Polymeric filament thinning and breakup in microchannels. *Physical Review E*, 77(3) :036309, 2008.
- [119] D. Zhou and J. J. Feng. Selective withdrawal of polymer solutions : Computations. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165(15) :839–851, 2010.
- [120] Christopher J.S. Petrie. Extensional viscosity : A critical discussion. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137(1–3) :15–23, 2006.
- [121] J. Soulages, M.S.N. Oliveira, P.C. Sousa, M.A. Alves, and G.H. McKinley. Investigating the stability of viscoelastic stagnation flows in T-shaped microchannels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 163(1–3) :9–24, 2009.
- [122] S. J. Muller, R. G. Larson, and E. S. G. Shaqfeh. A purely elastic transition in taylor–couette flow. *Rheologica Acta*, 28(6) :499–503, 1989.
- [123] Eric S. G. Shaqfeh, Susan J. Muller, and Ronald G. Larson. The effects of gap width and dilute solution properties on the viscoelastic taylor–couette instability. *Journal of Fluid Mechanics*, 235 :285–317, 1992.
- [124] Gareth H. McKinley, Peyman Pakdel, and Alparslan Öztekin. Rheological and geometric scaling of purely elastic flow instabilities. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 67(0) :19–47, 1996.

- [125] R. G. Larson, Eric S. G. Shaqfeh, and S. J. Muller. A purely elastic instability in Taylor-Couette flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 218 :573–600, 1990.
- [126] L.E. Rodd, J.J. Cooper-White, D.V. Boger, and G.H. McKinley. Role of the elasticity number in the entry flow of dilute polymer solutions in micro-fabricated contraction geometries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 143(2–3) :170–191, 2007.
- [127] A. Groisman and V. Steinberg. Elastic turbulence in a polymer solution flow. *Nature*, 405(6782) :53–55, 2000.
- [128] R. J. Poole, M. A. Alves, and P. J. Oliveira. Purely elastic flow asymmetries. *Physical Review Letters*, 99(16) :164503, 2007.
- [129] Alexander Groisman and Victor Steinberg. Elastic turbulence in curvilinear flows of polymer solutions. *New Journal of Physics*, 6(1) :29, 2004.
- [130] Jai A. Pathak, David Ross, and Kalman B. Migler. Elastic flow instability, curved streamlines, and mixing in microfluidic flows. *Physics of Fluids*, 16(11) :4028–4034, 2004.
- [131] Alex Groisman, Markus Enzelberger, and Stephen R. Quake. Microfluidic memory and control devices. *Science*, 300(5621) :955–958, 2003.
- [132] Alex Groisman and Stephen R. Quake. A microfluidic rectifier : Anisotropic flow resistance at low reynolds numbers. *Physical Review Letters*, 92(9) :094501, 2004.
- [133] A. M. Leshansky, A. Bransky, N. Korin, and U. Dinnar. Tunable nonlinear viscoelastic "Focusing" in a microfluidic device. *Physical Review Letters*, 98(23) :234501, 2007.
- [134] J. G. Oldroyd. On the formulation of rheological equations of state. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063) :523–541, 1950.
- [135] Werner Kuhn. über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 68(1) :2–15, 1934.
- [136] Pierre Gilles De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [137] Masao Doi and Samuel Frederick Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Clarendon Press, 1986.
- [138] Bruno H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution : Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2) :269–278, 1956.
- [139] S. F. Edwards. The statistical mechanics of polymerized material. *Proceedings of the Physical Society*, 92(1) :9, 1967.
- [140] P. G. de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2) :572–579, 1971.
- [141] Kevin C. Taylor and Hisham A. Nasr-El-Din. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery : A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19(3–4) :265–280, 1998.
- [142] A. Zaitoun, H. Bertin, and D. Lasseux. Two-phase flow property modifications by polymer adsorption. Society of Petroleum Engineers, 1998.
- [143] P. Barreau, D. Lasseux, H. Bertin, Ph. Glenat, and A. Zaitoun. Polymer adsorption effect on relative permeability and capillary pressure : Investigation of a pore scale scenario. Society of Petroleum Engineers, 1997.

-
- [144] C.G. Zheng, B.L. Gall, H.W. Gao, A.E. Miller, and R.S. Bryant. Effects of polymer adsorption and flow behavior on two-phase flow in porous media. Society of Petroleum Engineers, 1998.
 - [145] Luisa Chiappa, Aniello Mennella, Thomas P Lockhart, and Giovanni Burrafato. Polymer adsorption at the brine/rock interface : the role of electrostatic interactions and wettability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 24(2–4) :113–122, 1999.
 - [146] Pierre Gilles de Gennes, Françoise Brochard-Wyart, and David Quéré. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2002.
 - [147] Arthur W. Adamson. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, 1990.
 - [148] Krüss GmbH. Software for drop shape analysis DSA1 - user manual, 2009.
 - [149] Thomas Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95 :65–87, 1805.
 - [150] Savart F. Mémoire sur la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires en mince paroi. *Annales de Chimie*, 53 :337, 1833.
 - [151] J. Plateau. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Gauthier-Villars, 1873.
 - [152] L. Rayleigh. On the stability, or instability, of certain fluid motions. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s1-11(1) :57–72, 1879.
 - [153] Lord Rayleigh. On the capillary phenomena of jets. *Proceedings of the Royal Society of London*, 29(196-199) :71–97, 1879.
 - [154] Detaching drop. http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:2006-01-21_Detaching_drop.jpg.
 - [155] Rosée sur une toile d'araignée. <http://questions2physique.wordpress.com/2011/04/10/rose-sur-une-toile-daraignee/>.
 - [156] S. P. Lin and R. D. Reitz. Drop and spray formation from a liquid jet. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30(1) :85–105, 1998.
 - [157] J Eggers. Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of Modern Physics*, 69(3) :865–929, 1997.
 - [158] S. Takeuchi, P. Garstecki, D. B. Weibel, and G. M. Whitesides. An axisymmetric flow-focusing microfluidic device. *Advanced Materials*, 17(8) :1067–1072, 2005.
 - [159] Mathieu Joanicot and Armand Ajdari. Droplet control for microfluidics. *Science*, 309(5736) :887–888, 2005.
 - [160] G F Christopher and S L Anna. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(19) :R319–R336, 2007.
 - [161] Charles N. Baroud, Francois Gallaire, and Rémi Dangla. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a Chip*, 10(16) :2032–2045, 2010.
 - [162] José M. Gordillo, Zhengdong Cheng, Alfonso M. Gañán Calvo, M. Márquez, and D. A. Weitz. A new device for the generation of microbubbles. *Physics of Fluids*, 16(8) :2828–2834, 2004.
 - [163] Piotr Garstecki, Irina Gitlin, Willow DiLuzio, George M. Whitesides, Eugenia Kumacheva, and Howard A. Stone. Formation of monodisperse bubbles in a microfluidic flow-focusing device. *Applied Physics Letters*, 85(13) :2649–2651, 2004.
 - [164] Thomas Cubaud, Mahidhar Tatini, Xiaolin Zhong, and Chih-Ming Ho. Bubble dispenser in microfluidic devices. *Physical Review E*, 72(3) :037302, 2005.

-
- [165] Takahiro Kawakatsu, Hideaki Komori, Mitsutoshi Nakajima, Yuji Kikuchi, and Toshikuni Yonemoto. Production of monodispersed oil-in-water emulsion using crossflow-type silicon microchannel plate. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 32(2) :241–244, 1999.
- [166] Shinji Sugiura, Mitsutoshi Nakajima, Satoshi Iwamoto, and Minoru Seki. Interfacial tension driven monodispersed droplet formation from microfabricated channel array. *Langmuir*, 17(18) :5562–5566, 2001.
- [167] Shinji Sugiura, Mitsutoshi Nakajima, Tatsuya Oda, Mitsuo Satake, and Minoru Seki. Effect of interfacial tension on the dynamic behavior of droplet formation during microchannel emulsification. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(1) :178–185, 2004.
- [168] Todd Thorsen, Richard W. Roberts, Frances H. Arnold, and Stephen R. Quake. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86(18) :4163–4166, 2001.
- [169] Takasi Nisisako, Toru Torii, and Toshiro Higuchi. Droplet formation in a microchannel network. *Lab on a Chip*, 2(1) :24–26, 2002.
- [170] Piotr Garstecki, Michael J. Fuerstman, Howard A. Stone, and George M. Whitesides. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction – scaling and mechanism of break-up. *Lab on a Chip*, 6(3) :437–446, 2006.
- [171] 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*, 6(1) :131–136, 2006.
- [172] D. R. Link, S. L. Anna, D. A. Weitz, and H. A. Stone. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Physical Review Letters*, 92(5) :054503, 2004.
- [173] Laure Ménétrier-Deremble and Patrick Tabeling. Droplet breakup in microfluidic junctions of arbitrary angles. *Physical Review E*, 74(3) :035303, 2006.
- [174] Qingyi Xu and Mitsutoshi Nakajima. The generation of highly monodisperse droplets through the breakup of hydrodynamically focused microthread in a microfluidic device. *Applied Physics Letters*, 85(17) :3726–3728, 2004.
- [175] Shelley L. Anna, Nathalie Bontoux, and Howard A. Stone. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82(3) :364–366, 2003.
- [176] Piotr Garstecki, Howard A. Stone, and George M. Whitesides. Mechanism for flow-rate controlled breakup in confined geometries : A route to monodisperse emulsions. *Physical Review Letters*, 94(16) :164501, 2005.
- [177] Thomas Ward, Magalie Faivre, Manouk Abkarian, and Howard A. Stone. Microfluidic flow focusing : Drop size and scaling in pressure versus flow-rate-driven pumping. *Electrophoresis*, 26(19) :3716–3724, 2005.
- [178] Thomas Cubaud and Thomas G. Mason. Capillary threads and viscous droplets in square microchannels. *Physics of Fluids*, 20(5) :053302–053302–11, 2008.
- [179] C Charcosset, I Limayem, and H Fessi. The membrane emulsification process — a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79(3) :209–218, 2004.
- [180] P. B. Umbanhowar, V. Prasad, and D. A. Weitz. Monodisperse emulsion generation via drop break off in a coflowing stream. *Langmuir*, 16(2) :347–351, 2000.

-
- [181] Wilfried Engl, Matthieu Roche, Annie Colin, Pascal Panizza, and Armand Ajdari. Droplet traffic at a simple junction at low capillary numbers. *Physical Review Letters*, 95(20) :208304, 2005.
- [182] Pierre Guillot, Annie Colin, Andrew S. Utada, and Armand Ajdari. Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds numbers. *Physical Review Letters*, 99(10) :104502, 2007.
- [183] Andrew S. Utada, Alberto Fernandez-Nieves, Howard A. Stone, and David A. Weitz. Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams. *Physical Review Letters*, 99(9) :094502, 2007.
- [184] Helen Song, Michelle R. Bringer, Joshua D. Tice, Cory J. Gerdtz, and Rustem F. Ismagilov. Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels. *Applied Physics Letters*, 83(22) :4664–4666, 2003.
- [185] Joshua D. Tice, Helen Song, Adam D. Lyon, and Rustem F. Ismagilov. Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the reynolds and the capillary numbers. *Langmuir*, 19(22) :9127–9133, 2003.
- [186] Roman O. Grigoriev, Michael F. Schatz, and Vivek Sharma. Chaotic mixing in microdroplets. *Lab on a Chip*, 6(10) :1369–1372, 2006.
- [187] Philippe Laval, Nicolas Lisai, Jean-Baptiste Salmon, and Mathieu Joanicot. A microfluidic device based on droplet storage for screening solubility diagrams. *Lab on a Chip*, 7(7) :829–834, 2007.
- [188] Bo Zheng and Rustem F. Ismagilov. A microfluidic approach for screening submicroliter volumes against multiple reagents by using preformed arrays of nanoliter plugs in a three-phase Liquid/Liquid/Gas flow. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(17) :2520–2523, 2005.
- [189] Helen Song, Joshua D. Tice, and Rustem F. Ismagilov. A microfluidic system for controlling reaction networks in time. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(7) :768–772, 2003.
- [190] Philippe Laval, Jean-Baptiste Salmon, and Mathieu Joanicot. A microfluidic device for investigating crystal nucleation kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 303(2) :622–628, 2007.
- [191] Zuzanna T. Cygan, João T. Cabral, Kathryn L. Beers, and Eric J. Amis. Microfluidic platform for the generation of organic-phase microreactors. *Langmuir*, 21(8) :3629–3634, 2005.
- [192] Helen Song, Delai L. Chen, and Rustem F. Ismagilov. Reactions in droplets in microfluidic channels. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(44) :7336–7356, 2006.
- [193] Bo Zheng, L. Spencer Roach, and Rustem F. Ismagilov. Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size droplets. *Journal of the American Chemical Society*, 125(37) :11170–11171, 2003.
- [194] Helen Song and Rustem F. Ismagilov. Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47) :14613–14619, 2003.
- [195] Virginia W. Cornish. Biological chemistry : Catalytic competition for cells. *Nature*, 440(7081) :156–157, 2006.

- [196] Samuel K. Sia, Vincent Linder, Babak Amir Parviz, Adam Siegel, and George M. Whitesides. An integrated approach to a portable and low-cost immunoassay for resource-poor settings. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(4) :498–502, 2004.
- [197] Mingyan He, J. Scott Edgar, Gavin D. M. Jeffries, Robert M. Lorenz, J. Patrick Shelby, and Daniel T. Chiu. Selective encapsulation of single cells and subcellular organelles into picoliter- and femtoliter-volume droplets. *Analytical Chemistry*, 77(6) :1539–1544, 2005.
- [198] Yung-Chieh Tan, Kanaka Hettiarachchi, Maria Siu, Yen-Ru Pan, and Abraham Philip Lee. Controlled microfluidic encapsulation of cells, proteins, and microbeads in lipid vesicles. *Journal of the American Chemical Society*, 128(17) :5656–5658, 2006.
- [199] W.-H. Tan and S. Takeuchi. Monodisperse alginate hydrogel microbeads for cell encapsulation. *Advanced Materials*, 19(18) :2696–2701, 2007.
- [200] Axel Günther and Klavs F. Jensen. Multiphase microfluidics : from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab on a Chip*, 6(12) :1487–1503, 2006.
- [201] Shengqing Xu, Zhihong Nie, Minseok Seo, Patrick Lewis, Eugenia Kumacheva, Howard A. Stone, Piotr Garstecki, Douglas B. Weibel, Irina Gitlin, and George M. Whitesides. Generation of monodisperse particles by using microfluidics : Control over size, shape, and composition. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(5) :724–728, 2005.
- [202] Won Je Jeong, Jeong Yun Kim, Jaebum Choo, Eun Kyu Lee, Chang Soo Han, David J. Beebe, Gi Hun Seong, and Sang Hoon Lee. Continuous fabrication of biocatalyst immobilized microparticles using photopolymerization and immiscible liquids in microfluidic systems. *Langmuir*, 21(9) :3738–3741, 2005.
- [203] Zhihong Nie, Shengqing Xu, Minseok Seo, Patrick C. Lewis, and Eugenia Kumacheva. Polymer particles with various shapes and morphologies produced in continuous microfluidic reactors. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22) :8058–8063, 2005.
- [204] Dhananjay Dendukuri, Kim Tsoi, T. Alan Hatton, and Patrick S. Doyle. Controlled synthesis of nonspherical microparticles using microfluidics. *Langmuir*, 21(6) :2113–2116, 2005.
- [205] Dae Kun Hwang, Dhananjay Dendukuri, and Patrick S. Doyle. Microfluidic-based synthesis of non-spherical magnetic hydrogel microparticles. *Lab on a Chip*, 8(10) :1640, 2008.
- [206] Zhihong Nie, Wei Li, Minseok Seo, Shengqing Xu, and Eugenia Kumacheva. Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis : Design, synthesis, and self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*, 128(29) :9408–9412, 2006.
- [207] Robert F. Shepherd, Jacinta C. Conrad, Summer K. Rhodes, Darren R. Link, Manuel Marquez, David A. Weitz, and Jennifer A. Lewis. Microfluidic assembly of homogeneous and janus colloid-filled hydrogel granules. *Langmuir*, 22(21) :8618–8622, 2006.
- [208] Elizabeth Quevedo, Jeremy Steinbacher, and D. Tyler McQuade. Interfacial polymerization within a simplified microfluidic device : Capturing capsules. *Journal of the American Chemical Society*, 127(30) :10498–10499, 2005.
- [209] Yves Hennequin, Nicolas Pannacci, Concepción Pulido de Torres, Georgios Tetradis-Meris, Stephane Chapuliot, Elisabeth Bouchaud, and Patrick Tabeling. Synthesizing

- microcapsules with controlled geometrical and mechanical properties with microfluidic double emulsion technology. *Langmuir*, 25(14) :7857–7861, 2009.
- [210] Anand Bala Subramaniam, Manouk Abkarian, and Howard A. Stone. Controlled assembly of jammed colloidal shells on fluid droplets. *Nature Materials*, 4(7) :553–556, 2005.
 - [211] Florent Malloggi, Nicolas Pannacci, Rafaële Attia, Fabrice Monti, Pascaline Mary, Hervé Willaime, Patrick Tabeling, Bernard Cabane, and Pascal Poncet. Monodisperse colloids synthesized with nanofluidic technology. *Langmuir*, 26(4) :2369–2373, 2010.
 - [212] J Bibette, F Leal Calderon, and P Poulin. Emulsions : basic principles. *Reports on Progress in Physics*, 62(6) :969–1033, 1999.
 - [213] Georgios Tetradis-Meris, Damiano Rossetti, Concepción Pulido de Torres, Rong Cao, Guoping Lian, and Ruth Janes. Novel parallel integration of microfluidic device network for emulsion formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(19) :8881–8889, 2009.
 - [214] Shingo Okushima, Takasi Nisisako, Toru Torii, and Toshiro Higuchi. Controlled production of monodisperse double emulsions by two-step droplet breakup in microfluidic devices. *Langmuir*, 20(23) :9905–9908, 2004.
 - [215] Minseok Seo, Chantal Paquet, Zhihong Nie, Shengqing Xu, and Eugenia Kumacheva. Microfluidic consecutive flow-focusing droplet generators. *Soft Matter*, 3(8) :986–992, 2007.
 - [216] Carsten Cramer, Peter Fischer, and Erich J. Windhab. Drop formation in a co-flowing ambient fluid. *Chemical Engineering Science*, 59(15) :3045–3058, 2004.
 - [217] A. Sevilla, J. M. Gordillo, and C. Martínez-Bazán. Bubble formation in a coflowing air–water stream. *Journal of Fluid Mechanics*, 530 :181–195, 2005.
 - [218] Christophe Clanet and Juan C. Lasheras. Transition from dripping to jetting. *Journal of Fluid Mechanics*, 383 :307–326, 1999.
 - [219] Bala Ambravaneswaran, Hariprasad J. Subramani, Scott D. Phillips, and Osman A. Basaran. Dripping-jetting transitions in a dripping faucet. *Physical Review Letters*, 93(3) :034501, 2004.
 - [220] M. De Menech, P. Garstecki, F. Jousse, and H. A. Stone. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction. *Journal of Fluid Mechanics*, 595 :141–161, 2008.
 - [221] José M. Gordillo, Alfonso M. Gañán Calvo, and Miguel Pérez-Saborid. Monodisperse microbubbling : Absolute instabilities in coflowing gas-liquid jets. *Physics of Fluids*, 13(12) :3839–3842, 2001.
 - [222] A. Sevilla, J. M. Gordillo, and C. Martínez-Bazán. Transition from bubbling to jetting in a coaxial air-water jet. *Physics of Fluids*, 17(1) :018105, 2004.
 - [223] Alfonso M. Gañán Calvo and Pascual Riesco-Chueca. Jetting-dripping transition of a liquid jet in a lower viscosity co-flowing immiscible liquid : the minimum flow rate in flow focusing. *Journal of Fluid Mechanics*, 553 :75, 2006.
 - [224] S. J. Leib and M. E. Goldstein. Convective and absolute instability of a viscous liquid jet. *Physics of Fluids*, 29(4) :952–954, 1986.
 - [225] Wim van Saarloos. Front propagation into unstable states. II. linear versus nonlinear marginal stability and rate of convergence. *Physical Review A*, 39(12) :6367–6390, 1989.

- [226] Wim van Saarloos. Front propagation into unstable states : Marginal stability as a dynamical mechanism for velocity selection. *Physical Review A*, 37(1) :211–229, 1988.
- [227] I. Vihinen, A. M. Honohan, and S. P. Lin. Image of absolute instability in a liquid jet. *Physics of Fluids*, 9(11) :3117–3119, 1997.
- [228] A. P. R. Edwards, B. P. Osborne, J. M. Stoltzfus, T. Howes, and T. A. Steinberg. Instabilities and drop formation in cylindrical liquid jets in reduced gravity. *Physics of Fluids*, 14(10) :3432–3438, 2002.
- [229] J. M. Gordillo, M. Pérez-Saborid, and A. M. Gañán Calvo. Linear stability of co-flowing liquid-gas jets. *Journal of Fluid Mechanics*, 448 :23–51, 2001.
- [230] A. Sevilla, J. M. Gordillo, and C. Martínez-Bazán. The effect of the diameter ratio on the absolute and convective instability of free coflowing jets. *Physics of Fluids*, 14(9) :3028–3038, 2002.
- [231] Alfonso M. Gañán Calvo, Miguel A. Herrada, and Piotr Garstecki. Bubbling in unbounded coflowing liquids. *Physical Review Letters*, 96(12) :124504, 2006.
- [232] Pierre Guillot, Annie Colin, and Armand Ajdari. Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds number in various geometries. *Physical Review E*, 78(1) :016307, 2008.
- [233] Alfonso M. Gañán Calvo, Román González-Prieto, Pascual Riesco-Chueca, Miguel A. Herrada, and María Flores-Mosquera. Focusing capillary jets close to the continuum limit. *Nature Physics*, 3(10) :737–742, 2007.
- [234] Robert T. Collins, Jeremy J. Jones, Michael T. Harris, and Osman A. Basaran. Electrohydrodynamic tip streaming and emission of charged drops from liquid cones. *Nature Physics*, 4(2) :149–154, 2007.
- [235] Shelley L. Anna and Hans C. Mayer. Microscale tipstreaming in a microfluidic flow focusing device. *Physics of Fluids*, 18(12) :121512, 2006.
- [236] G. Taylor. Disintegration of water drops in electric field. *Proceedings of the royal society of London Series A - Mathemacial and*, 280(1380) :383–397, 1964.
- [237] Ronald Suryo and Osman A. Basaran. Tip streaming from a liquid drop forming from a tube in a co-flowing outer fluid. *Physics of Fluids*, 18(8) :082102, 2006.
- [238] Michael Goldin, Joseph Yerushalmi, Robert Pfeffer, and Reuel Shinnar. Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid. *Journal of Fluid Mechanics*, 38(04) :689–711, 1969.
- [239] Michael Renardy. Similarity solutions for jet breakup for various models of viscoelastic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 104(1) :65–74, 2002.
- [240] Yenny Christanti and Lynn M. Walker. Surface tension driven jet break up of strain-hardening polymer solutions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 100(1-3) :9–26, 2001.
- [241] V.M. Entov and E.J. Hinch. Effect of a spectrum of relaxation times on the capillary thinning of a filament of elastic liquid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 72(1) :31–53, 1997.
- [242] Y. Amarouchene, D. Bonn, J. Meunier, and H. Kellay. Inhibition of the finite-time singularity during droplet fission of a polymeric fluid. *Physical Review Letters*, 86(16) :3558–3561, 2001.

-
- [243] J.J. Cooper-White, J.E. Fagan, V. Tirtaatmadja, D.R. Lester, and D.V. Boger. Drop formation dynamics of constant low-viscosity, elastic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 106(1) :29–59, 2002.
- [244] Christian Clasen, Jens Eggers, Marco A. Fontelos, Jie Li, and Gareth H. McKinley. The beads-on-string structure of viscoelastic threads. *Journal of Fluid Mechanics*, 556 :283–308, 2006.
- [245] Joeska Husny and Justin J. Cooper-White. The effect of elasticity on drop creation in T-shaped microchannels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137(1–3) :121–136, 2006.
- [246] Benjamin Steinhaus, Amy Q. Shen, and Radhakrishna Sureshkumar. Dynamics of viscoelastic fluid filaments in microfluidic devices. *Physics of Fluids*, 19(7) :073103, 2007.
- [247] P E Arratia, L-A Cramer, J P Gollub, and D J Durian. The effects of polymer molecular weight on filament thinning and drop breakup in microchannels. *New Journal of Physics*, 11(11) :115006, 2009.
- [248] Aurélien Duboin, Roxanne Middleton, Florent Malloggi, Fabrice Monti, and Patrick Tabeling. Cusps, spouts and microfiber synthesis with microfluidics. *Soft Matter*, 9(11) :3041–3049, 2013.
- [249] David C. Duffy, J. Cooper McDonald, Olivier J. A. Schueller, and George M. Whitesides. Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23) :4974–4984, 1998.
- [250] J. T. Jeong and H. K. Moffatt. Free-surface cusps associated with flow at low reynolds number. *Journal of fluid mechanics*, 241(1) :1–22, 1992.
- [251] Jens Eggers. Air entrainment through free-surface cusps. *Physical Review Letters*, 86(19) :4290–4293, 2001.
- [252] J Eggers and E Villerraux. Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, 71(3), 2008.
- [253] Kp Chen. Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of 2 viscoelastic fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 40(2) :155–175, 1991.
- [254] H.J Wilson and J.M Rallison. Short wave instability of co-extruded elastic liquids with matched viscosities. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 72(2–3) :237–251, 1997.
- [255] Oriane Bonhomme. *Études de la formation de fibres en microfluidique : compétition entre mise en forme et gélification de fluides complexes sous écoulement*. PhD thesis, Université Bordeaux-I, 2011.
- [256] E.J. Hinch, O.J. Harris, and J.M. Rallison. The instability mechanism for two elastic liquids being co-extruded. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 43(2–3) :311–324, 1992.
- [257] Masumi Yamada, Sari Sugaya, Yoji Naganuma, and Minoru Seki. Microfluidic synthesis of chemically and physically anisotropic hydrogel microfibers for guided cell growth and networking. *Soft Matter*, 8(11) :3122–3130, 2012.
- [258] Su-Jung Shin, Ji-Young Park, Jin-Young Lee, Ho Park, Yong-Doo Park, Kyu-Back Lee, Chang-Mo Whang, and Sang-Hoon Lee. "On the Fly" continuous generation of alginate fibers using a microfluidic device. *Langmuir*, 23(17) :9104–9108, 2007.

- [259] Chang-Hyung Choi, Hyunmin Yi, Sora Hwang, David A. Weitz, and Chang-Soo Lee. Microfluidic fabrication of complex-shaped microfibers by liquid template-aided multiphase microflow. *Lab on a Chip*, 11(8) :1477–1483, 2011.
- [260] Jae-Hoon Jung, Chang-Hyung Choi, Seok Chung, Young-Min Chung, and Chang-Soo Lee. Microfluidic synthesis of a cell adhesive janus polyurethane microfiber. *Lab on a Chip*, 9(17) :2596–2602, 2009.
- [261] James B. Knight, Ashvin Vishwanath, James P. Brody, and Robert H. Austin. Hydrodynamic focusing on a silicon chip : Mixing nanoliters in microseconds. *Physical Review Letters*, 80(17) :3863–3866, 1998.
- [262] Edward Kang, Su-Jung Shin, Kwang Ho Lee, and Sang-Hoon Lee. Novel PDMS cylindrical channels that generate coaxial flow, and application to fabrication of microfibers and particles. *Lab on a Chip*, 10(14) :1856–1861, 2010.
- [263] Denis Bartolo, Guillaume Degré, Philippe Nghe, and Vincent Studer. Microfluidic stickers. *Lab on a Chip*, 8(2) :274–279, 2008.
- [264] Honest Makamba, Jin Ho Kim, Kwanseop Lim, Nokyoung Park, and Jong Hoon Hahn. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) microchannels. *Electrophoresis*, 24(21) :3607–3619, 2003.
- [265] Jinwen Zhou, Amanda Vera Ellis, and Nicolas Hans Voelcker. Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices. *Electrophoresis*, 31(1) :2–16, 2010.
- [266] Honest Makamba, Ya-Yu Hsieh, Wang-Chou Sung, and Shu-Hui Chen. Stable permanently hydrophilic protein-resistant thin-film coatings on poly(dimethylsiloxane) substrates by electrostatic self-assembly and chemical cross-linking. *Analytical Chemistry*, 77(13) :3971–3978, 2005.
- [267] Jianding Qiu, Pengfei Hu, and Ruping Liang. Separation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on a dynamically modified poly(dimethylsiloxane) microchip. *Analytical Sciences*, 23(12) :1409–1414, 2007.
- [268] Guodong Sui, Jinyi Wang, Chung-Cheng Lee, Weixing Lu, Stephanie P. Lee, Jeffrey V. Leyton, Anna M. Wu, and Hsian-Rong Tseng. Solution-phase surface modification in intact poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels. *Analytical Chemistry*, 78(15) :5543–5551, 2006.
- [269] Shuwen Hu, Xueqin Ren, Mark Bachman, Christopher E. Sims, G. P. Li, and Nancy L. Allbritton. Surface-directed, graft polymerization within microfluidic channels. *Analytical Chemistry*, 76(7) :1865–1870, 2004.
- [270] Gregory T. Roman, Tyler Hlaus, Kevin J. Bass, Todd G. Seelhammer, and Christopher T. Culbertson. Sol–Gel modified poly(dimethylsiloxane) microfluidic devices with high electroosmotic mobilities and hydrophilic channel wall characteristics. *Analytical Chemistry*, 77(5) :1414–1422, 2005.
- [271] D. J. Wilson, R. C. Pond, and R. L. Williams. Wettability of chemically modified polymers : Experiment and theory. *Interface Science*, 8(4) :389–399, 2000.
- [272] Dhananjay Bodas, Jean-Yves Rauch, and Chantal Khan-Malek. Surface modification and aging studies of addition-curing silicone rubbers by oxygen plasma. *European Polymer Journal*, 44(7) :2130–2139, 2008.
- [273] Kirill Efimenko, William E. Wallace, and Jan Genzer. Surface modification of sylgard-184 poly(dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and Ultraviolet/Ozone treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254(2) :306–315, 2002.

-
- [274] Yevgeny Berdichevsky, Julia Khandurina, András Guttman, and Y.-H. Lo. UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 97(2–3) :402–408, 2004.
- [275] Jörg Lahann, Mercedes Balcells, Hang Lu, Teresa Rodon, Klavs F. Jensen, and Robert Langer. Reactive polymer coatings : A first step toward surface engineering of microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 75(9) :2117–2122, 2003.
- [276] Jingjing Xu and Karen K. Gleason. Conformal, amine-functionalized thin films by initiated chemical vapor deposition (iCVD) for hydrolytically stable microfluidic devices. *Chemistry of Materials*, 22(5) :1732–1738, 2010.
- [277] Zhiqiang Niu, Feng Gao, Xiaoyu Jia, Weiping Zhang, Wenyuan Chen, and KaiYou Qian. Synthesis studies of sputtering TiO₂ films on poly(dimethylsiloxane) for surface modification. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(3) :170–175, 2006.
- [278] Jiang-Tao Feng and Ya-Pu Zhao. Influence of different amount of au on the wetting behavior of PDMS membrane. *Biomedical Microdevices*, 10(1) :65–72, 2008.
- [279] Michael J. Owen. The surface activity of silicones : A short review. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19(1) :97–103, 1980.
- [280] Brent T. Ginn and Oliver Steinbock. Polymer surface modification using microwave-oven-generated plasma. *Langmuir*, 19(19) :8117–8118, 2003.
- [281] Helen M.L. Tan, H. Fukuda, T. Akagi, and T. Ichiki. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) for controlling biological cells adhesion using a scanning radical microjet. *Thin Solid Films*, 515(12) :5172–5178, 2007.
- [282] Jennifer L. Fritz and Michael J. Owen. Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane. *The Journal of Adhesion*, 54(1-4) :33–45, 1995.
- [283] J.Y. Lai, Y.Y. Lin, Y.L. Denq, S.S. Shyu, and J.K. Chen. Surface modification of silicone rubber by gas plasma treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(3) :231–242, 1996.
- [284] András Tóth, Imre Bertóti, Marianne Blazsó, György Bánhegyi, Alajos Bogнар, and Pál Szaplanczay. Oxidative damage and recovery of silicone rubber surfaces. I. X-ray photoelectron spectroscopic study. *Journal of Applied Polymer Science*, 52(9) :1293–1307, 1994.
- [285] Michael J. Owen and Patrick J. Smith. Plasma treatment of polydimethylsiloxane. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(10) :1063–1075, 1994.
- [286] H. Hillborg and U.W. Gedde. Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*, 39(10) :1991–1998, 1998.
- [287] H. Hillborg, J.F. Ankner, U.W. Gedde, G.D. Smith, H.K. Yasuda, and K. Wikström. Crosslinked polydimethylsiloxane exposed to oxygen plasma studied by neutron reflectometry and other surface specific techniques. *Polymer*, 41(18) :6851–6863, 2000.
- [288] K C Tang, E Liao, W L Ong, J D S Wong, A Agarwal, R Nagarajan, and L Yobas. Evaluation of bonding between oxygen plasma treated polydimethyl siloxane and passivated silicon. *Journal of Physics : Conference Series*, 34 :155–161, 2006.
- [289] Kenny Chau, Brent Millare, Adam Lin, Srigokul Upadhyayula, Vicente Nuñez, Hong Xu, and Valentine I. Vullev. Dependence of the quality of adhesion between poly(dimethylsiloxane) and glass surfaces on the composition of the oxidizing plasma. *Microfluidics and Nanofluidics*, 10(4) :907–917, 2011.

- [290] M Morra, E Occhiello, R Marola, F Garbassi, P Humphrey, and D Johnson. On the aging of oxygen plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 137(1) :11–24, 1990.
- [291] Renée A. Lawton, Colin R. Price, Anne F. Runge, Walter J. Doherty III, and S. Scott Saavedra. Air plasma treatment of submicron thick PDMS polymer films : effect of oxidation time and storage conditions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 253(1–3) :213–215, 2005.
- [292] I-Jane Chen and Ernö Lindner. The stability of radio-frequency plasma-treated polydimethylsiloxane surfaces. *Langmuir*, 23(6) :3118–3122, 2007.
- [293] Jongsoo Kim, Manoj K. Chaudhury, and Michael J. Owen. Modeling hydrophobic recovery of electrically discharged polydimethylsiloxane elastomers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(2) :364–375, 2006.
- [294] Tatsunosuke Murakami, Shin-ichi Kuroda, and Zenjiro Osawa. Dynamics of polymeric solid surfaces treated with oxygen plasma : Effect of aging media after plasma treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(1) :37–44, 1998.
- [295] Dhananjay Bodas and Chantal Khan-Malek. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 123(1) :368–373, 2007.
- [296] David T. Eddington, John P. Puccinelli, and David J. Beebe. Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 114(1) :170–172, 2006.
- [297] Jonathan A. Vickers, Meghan M. Caulum, and Charles S. Henry. Generation of hydrophilic poly(dimethylsiloxane) for high-performance microchip electrophoresis. *Analytical Chemistry*, 78(21) :7446–7452, 2006.
- [298] Marc H. Schneider, Hervé Willaime, Yvette Tran, Fadhel Rezgui, and Patrick Tabeling. Wettability patterning by UV-Initiated graft polymerization of poly(acrylic acid) in closed microfluidic systems of complex geometry. *Analytical Chemistry*, 82(21) :8848–8855, 2010.
- [299] Marc Schneider. *Mouillabilité texturée dans les systèmes microfluidiques et applications dans l'industrie pétrolière*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [300] Ph. Wägli, A. Homsy, and N.F. de Rooij. Norland optical adhesive (NOA81) microchannels with adjustable wetting behavior and high chemical resistance against a range of mid-infrared-transparent organic solvents. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 156(2) :994–1001, 2011.
- [301] Sylvain Massey, Aurélien Duboin, Diego Mantovani, Patrick Tabeling, and Michael Tatoulian. Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization : Innovative process of allylamine PECVD deposition and microfluidic devices sealing. *Surface and Coatings Technology*, 206(19–20) :4303–4309, 2012.
- [302] Irving Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(8) :627–637, 1928.
- [303] Jean Marcel Rax. *Physique des Plasmas*. Dunod edition, 2005.
- [304] F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, and J. Amouroux. Plasma polymerization and surface treatment of polymers. *Pure and Applied Chemistry*, 64(5) :715–723, 1992.
- [305] H. Yasuda. *Plasma polymerization*. Academic Press, 1985.

-
- [306] Mahsa Ghasemi, Michel Minier, Michaël Tatoulian, and Farzaneh Arefi-Khonsari. Determination of amine and aldehyde surface densities : Application to the study of aged plasma treated polyethylene films. *Langmuir*, 23(23) :11554–11561, 2007.
- [307] Enrico Gallino, Sylvain Massey, Michaël Tatoulian, and Diego Mantovani. Plasma polymerized allylamine films deposited on 316L stainless steel for cardiovascular stent coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(7) :2461–2468, 2010.
- [308] A. Choukourov, H. Biederman, I. Kholodkov, D. Slavinska, M. Trchova, and A. Hollander. Properties of amine-containing coatings prepared by plasma polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(2) :979–990, 2004.
- [309] Stuart Fraser, Robert D. Short, David Barton, and James W. Bradley. A multi-technique investigation of the pulsed plasma and plasma polymers of acrylic acid : Millisecond pulse regime. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(22) :5596–5603, 2002.
- [310] G. Kühn, I. Retzko, A. Lippitz, W. Unger, and J. Friedrich. Homofunctionalized polymer surfaces formed by selective plasma processes. *Surface and Coatings Technology*, 142–144(0) :494–500, 2001.
- [311] R. Jafari, M. Tatoulian, W. Morscheidt, and F. Arefi-Khonsari. Stable plasma polymerized acrylic acid coating deposited on polyethylene (PE) films in a low frequency discharge (70 kHz). *Reactive and Functional Polymers*, 66(12) :1757–1765, 2006.
- [312] Valessa Barbier, Michaël Tatoulian, Hong Li, Farzaneh Arefi-Khonsari, Armand Ajdari, and Patrick Tabeling. Stable modification of PDMS surface properties by plasma polymerization : Application to the formation of double emulsions in microfluidic systems. *Langmuir*, 22(12) :5230–5232, 2006.
- [313] KAI SIEGBAHN. Alpha-, Beta-, and Gamma-ray spectroscopy : Introduction. In K. Siegbahn, editor, *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, pages XXV–XXXVII. Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [314] A. Einstein. Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view. *Annalen Der Physik*, 17(6) :132–148, 1905.
- [315] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:System2.gif>.
- [316] François Reniers and Craig Tewell. New improvements in energy and spatial (x, y, z) resolution in AES and XPS applications. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 142(1) :1–25, 2005.
- [317] N. Vandecasteele and F. Reniers. Plasma-modified polymer surfaces : Characterization using XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 178–179(0) :394–408, 2010.
- [318] Bertrand Levaché, Ammar Azioune, Maurice Bourrel, Vincent Studer, and Denis Bartolo. Engineering the surface properties of microfluidic stickers. *Lab on a Chip*, 12(17) :3028–3031, 2012.
- [319] Suying Wei, Bikas Vaidya, Ami B. Patel, Steven A. Soper, and Robin L. McCarley. Photochemically patterned poly(methyl methacrylate) surfaces used in the fabrication of microanalytical devices. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(35) :16988–16996, 2005.
- [320] C. W. Tsao, L. Hromada, J. Liu, P. Kumar, and D. L. DeVoe. Low temperature bonding of PMMA and COC microfluidic substrates using UV/ozone surface treatment. *Lab on a Chip*, 7(4) :499–505, 2007.

- [321] James Peeling and David T. Clark. Surface ozonation and photooxidation of polyethylene film. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 21(7) :2047–2055, 1983.
- [322] Alexander Welle and Eric Gottwald. UV-Based patterning of polymeric substrates for cell culture applications. *Biomedical Microdevices*, 4(1) :33–41, 2002.
- [323] Yunchao Li, Zhen Wang, Lily M. L. Ou, and Hua-Zhong Yu. DNA detection on plastic : Surface activation protocol to convert polycarbonate substrates to biochip platforms. *Analytical Chemistry*, 79(2) :426–433, 2007.
- [324] Rémi Dangla, François Gallaire, and Charles N. Baroud. Microchannel deformations due to solvent-induced PDMS swelling. *Lab on a Chip*, 10(21) :2972–2978, 2010.
- [325] F. P. Bretherton. The motion of long bubbles in tubes. *Journal of Fluid Mechanics*, 10(02) :166–188, 1961.
- [326] D V Boger. Viscoelastic flows through contractions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 19(1) :157–182, 1987.
- [327] R.E. Evans and K. Walters. Flow characteristics associated with abrupt changes in geometry in the case of highly elastic liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 20(0) :11–29, 1986.
- [328] Nian-Sheng Cheng. Formula for the viscosity of a Glycerol–Water mixture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9) :3285–3288, 2008.
- [329] Say Hwa Tan, Nam-Trung Nguyen, Yong Chin Chua, and Tae Goo Kang. Oxygen plasma treatment for reducing hydrophobicity of a sealed polydimethylsiloxane microchannel. *Biomicrofluidics*, 4(3) :032204–032204–8, 2010.