



HAL
open science

Synthèse de Particules de Polymères de taille Controlée dans un Microsystème Co-Courant Axisymétrique.

Laurent E. Prat, Christophe Serra, Nicolas Berton, Georges Hadziioannou,
Michel Bouquey

► **To cite this version:**

Laurent E. Prat, Christophe Serra, Nicolas Berton, Georges Hadziioannou, Michel Bouquey. Synthèse de Particules de Polymères de taille Controlée dans un Microsystème Co-Courant Axisymétrique.. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2007, Saint-Etienne, France. pp.0. hal-04106413

HAL Id: hal-04106413

<https://hal.science/hal-04106413>

Submitted on 25 May 2023

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.

Synthèse de Particules de Polymères de taille Contrôlée dans un Microsystème Co-Courant Axisymétrique.

SERRA Christophe^{a*}, BERTON Nicolas^a, BOUQUEY Michel^a, PRAT Laurent^b
HADZIIOANNOU Georges^a

^aLaboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies – CNRS UMR 7165, ECPM –
ULP Strasbourg, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2, France

^bLaboratoire de Génie Chimique – CNRS UMR 5503, INPT
5 rue Paulin Talabot, 31106 Toulouse cedex 1, France

Résumé

Le présent travail a pour but d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la taille finale de particules de polymères synthétisées dans un microsystème axisymétrique constitué d'un microtube et d'une aiguille de très faible diamètre. Des particules monodisperses et de taille contrôlée sont ainsi produites sans tensioactif ni traitement de surface préalable à partir de l'émulsification d'un monomère liquide en milieu aqueux. Les gouttelettes de monomère sont polymérisées en continu sous irradiation UV. Le microsystème opère dans des conditions de très faibles nombres de Reynolds et nombres capillaires en régime hydrodynamique de goutte-à-goutte. Il est établi que le rapport des nombres capillaires des deux fluides est approprié pour rendre compte de l'évolution de la taille des particules. On démontre ainsi l'existence d'une relation empirique entre le diamètre de particule normé et le rapport des nombres capillaires à la puissance -0.22.

Mots-clés : microfluidique, particules, polymère, nombre capillaire

1. Introduction

Les systèmes microfluidiques sont depuis peu utilisés pour la génération d'émulsions monodisperses et la synthèse de particules de polymères ayant des tailles comprises entre quelques microns et plusieurs centaines de microns. Traditionnellement, ces particules sont obtenues par polymérisation en suspension ou par précipitation. Toutefois, pour cette gamme spécifique de taille, ces procédés induisent une polydispersité de taille quelque fois très importante. Il est possible, à partir de la polymérisation d'une émulsion microfluidique de monomère, d'obtenir des particules de polymère de formes très variées : sphère, disque, bâtonnet (Sugiura et al., 2001 ; Sugiura et al., 2002a ; Ikkai, et al., 2005a ; Ikkai, et al., 2005b ; Seo et al., 2005a ; Xu et al., 2005 ; Dendukuri et al., 2005). La distribution en taille de ces particules est alors très étroite. Le coefficient de variation, CV, de la distribution, définit comme le rapport entre l'écart type σ , de la distribution et le diamètre moyen des particules, D_p , est typiquement inférieur à 5%. L'émulsification multiple de monomères conduit à la synthèse de particules partiellement sphériques (Nie et al., 2005), janus (Nisisako et al., 2004) ou encore ternaire (Nie et al., 2006). Les systèmes microfluidiques forment ainsi une voie très prometteuse pour la préparation de particules de polymère de tailles, formes et morphologies variées.

Il existe à l'heure actuelle plusieurs procédés microfluidiques d'émulsification qui peuvent être utilisés pour la préparation de particules de polymères. On citera à titre d'exemple les procédés d'émulsification à travers une membrane (Nakashima et al., 1991), dans des microcanaux (Kawakatsu et al., 1997 ; Sugiura et al., 2001 ; Sugiura et al., 2002b ; Sugiura et al., 2002c ; Sugiura et al., 2002d ; Sugiura et al., 2004a ; Sugiura et al., 2004b ; Kobayashi et al., 2002) ou à l'extrémité d'un capillaire de très faible diamètre (Umbanhowar et al., 2000). Dans tous ces procédés, le diamètre de la gouttelette est une fonction de la

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : SerraC@ecpm.u-strasbg.fr

longueur caractéristique du système employé (taille des pores, largeur des microcanaux, diamètre interne du capillaire) ainsi que des débits de la phase continue et de la phase dispersée.

Récemment, une attention tout particulière a été apportée aux microsystèmes plans de type jonction-Té ou à focalisation de flux (Microfluidic Flow-Focusing Devices, MFFD). Ils ont ainsi été largement utilisés pour l'obtention de gouttelettes et de particules de polymère (Seo et al., 2005a ; Thorsen et al., 2001 ; Anna et al., 2003 ; Xu et al., 2004 ; Cygan et al., 2005 ; Tan et al., 2006 ; Lewis et al., 2005 ; Seo et al., 2005b) mais également pour la formation de bulles (Gordillo, et al., 2004 ; Garstecki et al., 2004 ; Garstecki et al., 2005) dans une gamme de taille allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de microns. Ces microsystèmes se caractérisent par des microcanaux de forme rectangulaire et nécessitent bien souvent un traitement de surface spécifique pour éviter la génération d'une émulsion inverse.

Des microgouttes ou des microbulles peuvent être également obtenues à partir de dispositifs microfluidiques axisymétriques basés sur le principe de la focalisation de flux (FF) (Takeuchi et al., 2005 ; Gañán-Calvo, 1998 ; Gañán-Calvo et Gordillo 2001 ; Gañán-Calvo, 2004 ; Martín-Banderas et al., 2005 ; Martín-Banderas et al., 2006). Dans ce cas, la phase à disperser est délivrée par l'intermédiaire d'un capillaire de faible diamètre puis forcée à traverser un orifice (situé directement en sortie du dispositif) par la phase continue. Les microgouttelettes formées sont monodisperses et leur taille ne dépend que du débit de la phase continue (Gañán-Calvo, 1998 ; Gañán-Calvo et Gordillo 2001). En revanche, si les microgouttelettes sont générées au centre d'un tube dans lequel s'écoule la phase continue, Quevedo et al. (Quevedo et al., 2005 ; Poe et al., 2006) ont montré que leur diamètre est fonction également du débit de la phase à disperser et plus spécifiquement du rapport du débit de chacune des deux phases (Nisisako et al., 2004 ; Cygan et al., 2005 ; Quevedo et al., 2005 ; Oguz, et Prosperetti, 1993 ; Nisisako et al., 2002). Toutefois, il existe peu d'informations sur l'influence de la viscosité des phases en présence. Quelques études sur l'émulsification de monomères de différentes viscosités ont toutefois été rapportées dans la littérature (Seo et al., 2005a ; Lewis et al., 2005 ; Seo et al., 2005b). Mais dans ces études, la variation de viscosité était imposée par la nature des monomères.

Dans cet article, on s'intéresse à la formation de gouttelettes de monomère à partir d'une émulsion de type huile dans eau obtenue dans un dispositif co-courant axisymétrique sans tensioactif ni traitement de surface préalable. Les gouttelettes sont ensuite polymérisées directement dans le dispositif par une irradiation UV pour former des particules de polymère sphériques et rigides. L'effet de la viscosité de la phase continue sur le diamètre des particules est tout particulièrement étudié et il est montré qu'une viscosité suffisamment élevée empêche les gouttelettes de venir mouiller les surfaces du dispositif avant qu'elles ne soient rendues solide par la photopolymérisation.

2. Procédure expérimentale

2.1 Le système microfluidique

Le système microfluidique est schématiquement représenté par la Figure 1. Il est composé d'une aiguille de très faible diamètre introduite dans l'axe d'une jonction-Té. L'aiguille est placée de telle manière que son extrémité débouche au centre d'un tube de sortie en PTFE. La phase à disperser est introduite via l'aiguille. Quant à la phase continue, elle est injectée dans la partie perpendiculaire de la jonction-Té (Figure 1). Deux pousses seringue (PHD 2000 de Harvard Apparatus) permettent de délivrer sans pulsations les liquides avec des débits contrôlés. Le tube de sortie a une longueur de 60 cm et un diamètre interne de 1.6 ou de 1.06 mm. Deux types d'aiguille ont été utilisés : aiguille de 25-gauge et de 32-gauge ayant respectivement des diamètres internes de 260 et 110 μm . Le tube de sortie est enveloppé dans des feuilles d'aluminium dans lesquelles ont été placées les extrémités de deux guides de lumière provenant d'une source UV (Lightningcure LC8 de Hamamatsu) opérant à une longueur d'onde $\lambda = 365\text{nm}$.

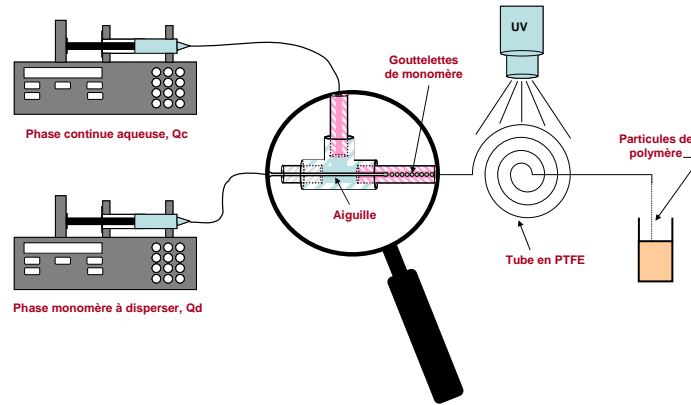


Figure 1. Représentation schématique du dispositif expérimental

2.2 Les phases liquides

La phase continue est constituée d'une solution aqueuse de méthyle cellulose et d'eau distillée. La viscosité de cette solution est mesurée à l'aide d'un rhéomètre (RV8 de Rheo, cylindre n°6, vitesse de rotation 50 rpm) et varie avec la quantité de méthyle cellulose ajoutée entre 350 et 1450 cP.

La phase à disperser est une formulation comportant le monomère : méthacrylate de méthyle (MMA), 87wt% ; un monomère fonctionnel : méthacrylate de glycidyl (GMA), 3wt% ; un agent réticulant : éthyle glycol diméthacrylate (DIMAEG), 5wt% et un photoamorceur : Irgacure 907, 5wt%. La viscosité dynamique de cette formulation mesurée à l'aide d'un viscosimètre capillaire (Schott Geräte) est de 0,72 cP. La polymérisation radicalaire des gouttelettes de MMA par irradiation UV conduit à la formation de particules insolubles et infusibles de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) grâce à la présence de l'agent réticulant. Alternativement le MMA est remplacé par le méthacrylate d'éthoxy éthyl (EEMA). La viscosité de cette nouvelle formulation est alors de 1,77 cP. Le photoamorceur provient de la société CIBA, le DIMAEG et le GMA de la société Aldrich, le MMA et l'EEMA de la société Acros Organics.

2.3 Mesure de taille

Le diamètre des particules de polymère est mesuré par microscopie optique. Ces dernières sont collectées à la sortie du tube en PTFE. Le diamètre moyen, D_p , et l'écart type de la distribution de taille, σ , sont déterminés en mesurant le diamètre d'au moins 50 particules. Notons que le diamètre final des particules de polymère est environ 8% plus petit que celui des gouttelettes de monomère à cause de la contraction volumique induite par la polymérisation.

3. Résultats et discussion

Le nombre de Reynolds et le nombre capillaire sont deux nombres adimensionnels qui sont habituellement utilisés pour décrire les conditions hydrodynamiques dans les systèmes microfluidiques. Le nombre de Reynolds considéré dans cette étude est celui qui fait référence à la phase continue, Re_c , et est défini par l'équation suivante :

$$Re_c = \frac{\rho_c V_c D_{tube}}{\mu_c} \quad (1)$$

où ρ_c et μ_c sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique de la phase continue, V_c la vitesse moyenne de la phase continue exprimée par rapport à la section circulaire du tube de sortie de diamètre interne D_{tube} . Le nombre capillaire, qui représente le rapport des forces visqueuses sur les forces de tension de surface, est le plus souvent défini pour la phase à disperser, Ca_d . Dans le système faisant l'objet de cette étude, la phase continue s'écoule dans la même direction que la phase à disperser, aussi considère-t-on également le nombre capillaire de la phase continue, Ca_c . Ces deux nombres capillaires sont ainsi donnés par les équations suivantes :

$$Ca_c = \frac{\mu_c V_c}{\gamma} \quad (2)$$

$$Ca_d = \frac{\mu_d V_d}{\gamma} \quad (3)$$

où μ_d est la viscosité dynamique de la phase à disperser, V_d la vitesse moyenne de la phase à disperser dans l'aiguille de diamètre interne D_n , γ la tension de surface entre la phase à disperser et la phase continue. Dans cette étude, les expériences sont menées à de très faibles nombres de Reynolds ($10^{-3} \leq Re_c \leq 10^{-2}$), ce qui est habituel dans les systèmes microfluidiques. Les nombres capillaires sont également très faibles : $0,01 \leq Ca_c \leq 0,1$ et $5 \times 10^{-6} \leq Ca_d \leq 5 \times 10^{-4}$. Compte tenu du fait que les expériences sont effectuées pour des rapports de viscosité μ_c/μ_d importants (> 486) et que le débit de la phase continue est relativement faible ($< 0,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), les gouttelettes sont formées dans le régime hydrodynamique de goutte-à-goutte, conformément aux travaux de (Cramer et al., 2004)³¹. Le long filet de fluide typique du régime hydrodynamique de jet n'est ainsi pas observé. En revanche, nous avons pu confirmer que le paramètre pertinent pour rendre compte de la variation du diamètre des gouttelettes est le rapport entre les débits Q_d et Q_c comme préalablement décrits.^{20,24} On distingue très clairement sur la Figure 2 l'existence de deux zones : une zone de décroissance, pour de faibles Q_d/Q_c , où le diamètre moyen des particules, D_p , diminue lorsque le rapport des débits Q_d/Q_c augmente ; une zone plateau, obtenue pour de forts Q_d/Q_c , où D_p est constant.

L'influence de la viscosité de la phase continue sur le diamètre moyen des particules est représentée sur la Figure 2. On constate ainsi que le diamètre moyen des particules est d'autant plus petit que la viscosité est élevée. Ceci s'explique simplement par le fait que plus la viscosité est élevée plus les forces de cisaillement qui s'exercent sur la gouttelette en naissance à l'extrémité de l'aiguille sont importantes. On constate également que pour des viscosités supérieures à 800 cP, les valeurs du diamètre moyen des particules dans la zone plateau sont constantes. Ces valeurs correspondent en fait au diamètre interne de l'aiguille, D_n . L'existence d'une valeur limite a également été observée par (Cygan et al., 2005) et par (Quevedo et al., 2005) En utilisant une aiguille de plus petite dimension (25-gauge), il est possible d'obtenir de plus petites particules dont la taille minimale de 130 μm est très voisine du diamètre interne de 110 μm de l'aiguille (Figure 4). Au mieux de notre connaissance et dans le cas de l'émulsification d'un liquide, l'influence de la viscosité sur le diamètre moyen des gouttelettes n'a été étudiée qu'en faisant varier la viscosité de la phase à disperser. Les résultats obtenus ont ainsi montré que cette viscosité n'avait pas d'influence sur le diamètre moyen des gouttelettes comme dans le cas de la formation de gouttelettes dans un fluide au repos (Gañán-Calvo, 1998 ; Gañán-Calvo, 2004 ; Cramer et al., 2004). Dans cette étude, un comportement tout à fait différent est observé pour des rapports très élevés compris entre 486 et 1013.

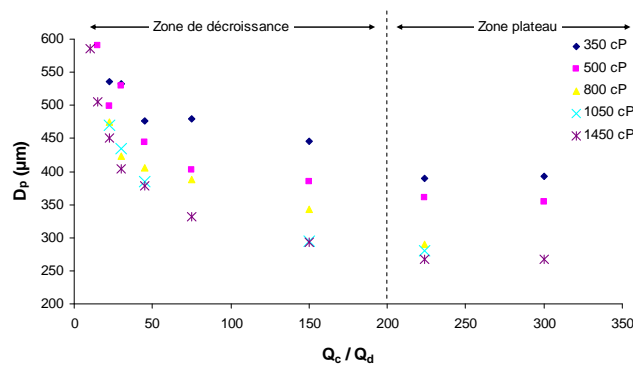


Figure 2. Influence de la viscosité de la phase continue sur la variation du diamètre moyen des particules de PMMA, D_p , en fonction du rapport des débits de la phase continue, Q_c , et de la phase à disperser, Q_d ($\mu_d = 0,72 \text{ cP}$, $D_n = 260 \mu\text{m}$, $D_{tube} = 1.6 \text{ mm}$)

Généralement, le nombre capillaire de la phase continue rend compte des forces visqueuses exercées sur les gouttelettes en naissance. Les travaux de (Seo et al., 2005b) ont ainsi montré que le diamètre des gouttelettes était fonction de ce nombre adimensionnel. Dans une étude numérique visant à modéliser la

formation de gouttelettes dans des fluides visqueux, (Zhang et Stone, 2005) ont montré qu'il faut également considérer le nombre capillaire de la phase dispersée. Ainsi et de manière analogue au rapport des débits (Q_c/Q_d), on définit le rapport des nombres capillaires selon l'équation suivante :

$$Ca_c / Ca_d = \frac{\mu_c V_c}{\mu_d V_d} \quad (4)$$

En traçant les données de la Figure 2 en fonction de ce rapport (Figure 3), on obtient une courbe maîtresse indépendante de la viscosité de la phase continue. Cela signifie que le rapport des nombres capillaires de la phase continue et de la phase à disperser est le paramètre qui contrôle le diamètre final des particules. Des essais analogues ont été réalisés en utilisant deux diamètres internes différents du tube de sortie (respectivement 1,06 et 1,6 mm) sans observer de variations du diamètre moyen des particules de PMMA. On a constaté que pour les deux expériences, les points expérimentaux s'alignaient sur la même courbe maîtresse. Cela signifie que pour une vitesse donnée de la phase continue, le diamètre moyen des particules est indépendant du diamètre interne du tube de sortie.

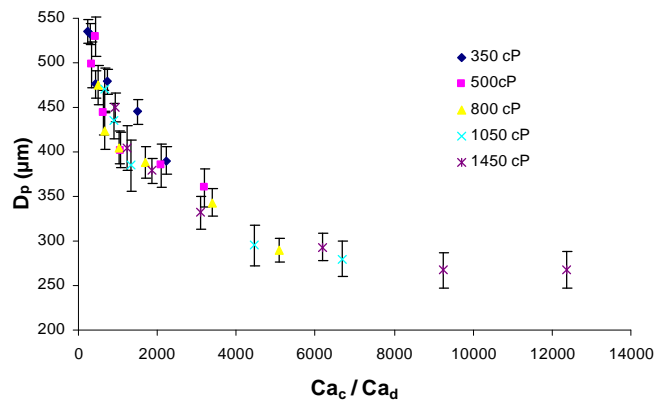


Figure 3. Données de la Figure 2 tracées en fonction du rapport des nombres capillaires ($\mu_d = 0,72$ cP, $D_n = 260$ μm , $D_{tube} = 1.6$ mm)

Sachant que la taille moyenne des particules dans la zone plateau tend vers le diamètre interne de l'aiguille, chaque aiguille génère sa propre courbe maîtresse (Figure 4). Cependant, si en traçant les variations du diamètre moyen normé des particules, D_p/D_n , défini comme le rapport entre le diamètre moyen des particules et le diamètre interne de l'aiguille, en fonction du rapport des nombres capillaires, on obtient une seule et même courbe maîtresse (Figure 5) indépendamment des diamètres internes de l'aiguille et du tube de sortie ou même de la viscosité de la phase continue (données de la Figure 3). En traçant les données de la Figure 5 dans un graphe logarithmique (Figure 6), on obtient une droite attestant d'une relation empirique entre les nombres adimensionnels que sont le diamètre moyen normé et le rapport des nombres capillaires :

$$\frac{D_p}{D_n} = K \left(\frac{Ca_c}{Ca_d} \right)^{-0,22} \quad (5)$$

où K est une constante égale à 7,92. Cette relation qui permet de décrire les variations du diamètre moyen des particules en fonction des paramètres opératoires n'est valide que dans la zone de décroissance puisque c'est la seule permettant d'obtenir des particules monodisperses.

Bien que l'Equation (5) soit une relation très générale, puisqu'elle inclut le rapport des vitesses V_c/V_d , la tension de surface entre la phase à disperser et la phase continue n'apparaît pas explicitement bien qu'elle puisse influencer sur le diamètre des gouttelettes générées. Toutefois, on peut raisonnablement penser que la tension de surface n'affectera pas l'exposant de l'Equation (5). En effet, plusieurs modèles de formation de gouttelettes prévoient une variation linéaire de leur diamètre avec la tension de surface (Oguz, et Prosperetti, 1993 ; Zhang et Stone, 1997). Cela a d'ailleurs été vérifié expérimentalement par (Cramer et al., 2004) Ainsi, la constante K de l'Equation (5) devrait être proportionnelle à la tension de surface. Par

conséquent, dans un graphique similaire à celui de la Figure 6, on devrait obtenir des droites parallèles pour des tensions de surface différentes. On a vérifié indirectement ce dernier point en étudiant l'influence de la concentration massique du comonomère fonctionnel GMA. Ce dernier comporte une fonction epoxy qui à cause de son affinité avec l'eau doit préférentiellement se placer à la périphérie des gouttelettes diminuant ainsi la tension de surface du système. Comme l'atteste la Figure 7, on obtient bien des droites parallèles. Plus la concentration de GMA est importante plus le diamètre moyen des particules est petit. Toutefois, les courbes obtenues à 3 et 8% se superposent indiquant que la tension de surface a atteint une valeur minimale correspondant à la saturation de la surface des gouttelettes en fonction époxy. Cette valeur est très probablement atteinte pour une concentration massique de GMA de 3%. Outre l'intérêt de diminuer la taille des particules, le comonomère fonctionnel peut servir à promouvoir une réaction chimique entre particules pour les lier de façon covalente et ainsi obtenir de nouveaux matériaux polymères microstructurés de type collier de perles (Berton et al., 2006).

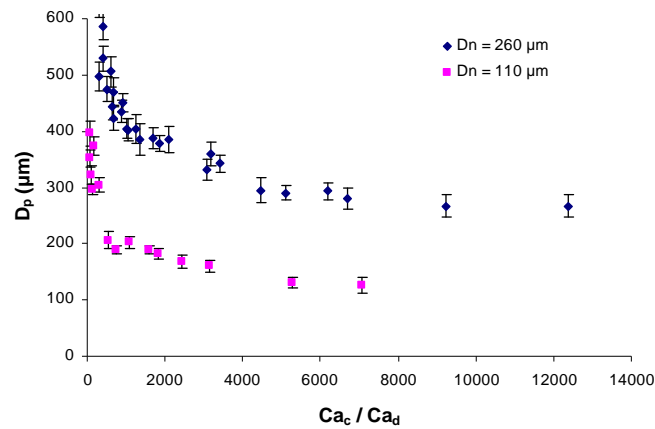


Figure 4. Influence du diamètre interne de l'aiguille, D_n , sur la variation du diamètre moyen des particules de PMMA, D_p , en fonction du rapport des nombres capillaires ($\mu_d = 0,72 \text{ cP}$)

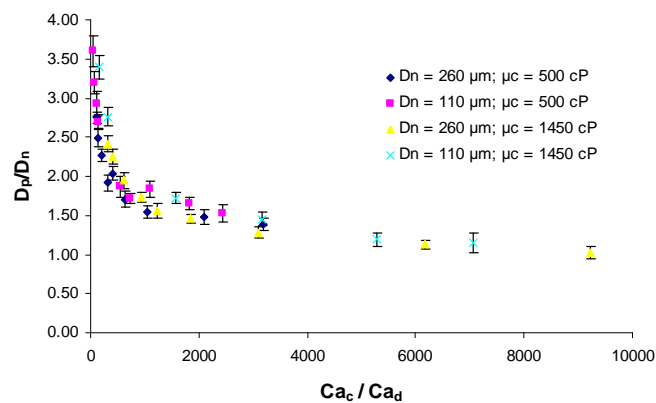


Figure 5. Courbe maîtresse de la variation du diamètre moyen normé des particules de PMMA en fonction du rapport des nombres capillaires ($\mu_d = 0,72 \text{ cP}$)

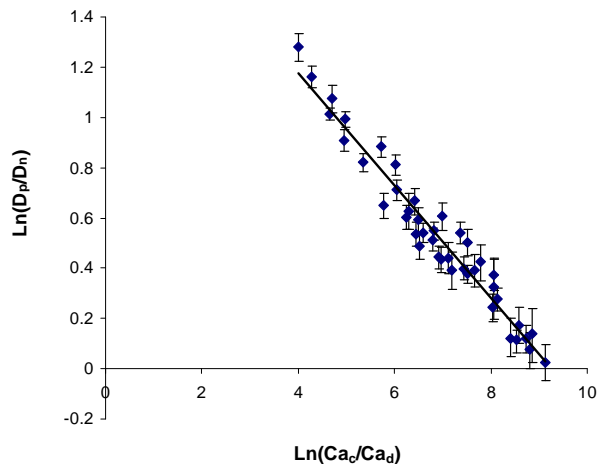


Figure 6. Variation du diamètre moyen normé des particules de PMMA en fonction du rapport des nombres capillaires dans la zone de décroissance ($\mu_d = 0,72$ cP)

Finalement, pour vérifier la validité de l'Equation empirique (5), un autre monomère (EEMA) a été polymérisé selon la même procédure et le même système microfluidique décrit précédemment. On constate ainsi sur la Figure 8 que non seulement il existe une relation analogue à celle de l'Equation (5) entre le diamètre moyen normé des particules de poly(méthacrylate d'éthoxy éthyl) (PEEMA) et le rapport des nombres capillaires mais que l'exposant reste égal à -0.22 (droites parallèles). Seule la constante K change, cette dernière étant plus petite pour l'EEMA puisque que pour un rapport des nombres capillaires donné, les particules de PEEMA sont plus petites que celles de PMMA.

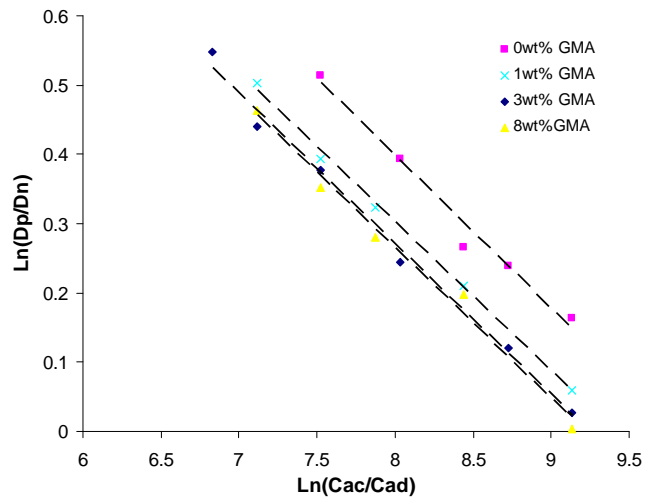


Figure 7. Influence de la concentration massique de GMA sur la variation du diamètre moyen normé des particules de PMMA en fonction du rapport des nombres capillaires ($\mu_d = 0,72$ cP)

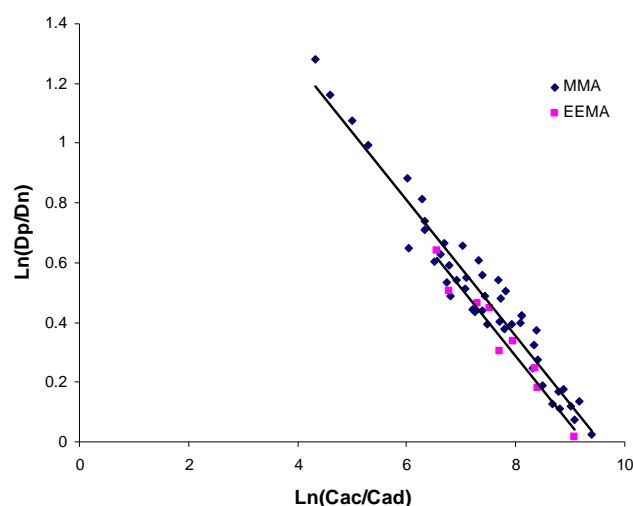


Figure 8. Influence de la nature du monomère sur la variation du diamètre moyen normé des particules en fonction du rapport des nombres capillaires

4. Conclusion

Des particules de polymère monodisperses en taille ont été obtenues à partir de l'émulsification aqueuse de deux monomères différents dans un microsystème co-courant axisymétrique constitué d'un tube en PTFE et d'une aiguille de très faible diamètre sans tensioactif ni traitement de surface préalable. L'emploi d'une phase continue visqueuse permet d'éviter que les gouttelettes de monomère ne viennent mouiller la surface du tube en téflon avant qu'elles ne soient polymérisées grâce à une irradiation UV. La taille des particules ainsi obtenues peut être contrôlée en ajustant non seulement le rapport des débits des phases dispersée et continue mais également en ajustant la viscosité de la phase continue. Une relation empirique décrit ainsi les variations du diamètre moyen des particules en fonction du diamètre interne de l'aiguille et du rapport des nombres capillaires des phases dispersée et continue.

Références

- Anna, S. L.; Bontoux, N.; Stone, H. A., 2003. *Appl. Phys. Lett.* 82, 364-366.
- Berton, N.; Serra, C.; Bouquey, M.; Prat, L.; Hadziioannou, G. 2006. In *Proceedings of the 9th International Conference on Microreaction Technology*, Potsdam (Germany), 6-8 September.
- Cramer, C.; Fischer, P.; Windhab, E. J., 2004. *Chem. Eng. Sci.* 59, 3045-3058.
- Cygan, Z. T.; Cabral, J. T.; Beers, K. L.; Amis, E. J., 2005. *Langmuir* 21, 3629-3634.
- Dendukuri, D.; Tsoi, K.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S., 2005. *Langmuir* 21, 2113-2116.
- Gañán-Calvo, A., 1998. *Phys. Rev. Lett.* 80(2), 285-288.
- Gañán-Calvo, A.; Gordillo, J. M., 2001. *Phys. Rev. Lett.* 87(27), 274501.
- Gañán-Calvo, A., 2004. *Phys. Rev. E* 69, 027301.
- Garstecki, P.; Gitlin, I.; DiLuzio, W.; Whitesides, G. M.; Kumacheva, E.; Stone, H. A., 2004. *Appl. Phys. Lett.* 85, 2649-2651.
- Garstecki, P.; Fuerstman, M. J.; Whitesides, G. M., 2005. *Phys. Rev. Lett.* 94, 234502.
- Gordillo, J. M.; Cheng, Z.; Gañán-Calvo, A.; Márquez, M.; Weitz D. A., 2004. *Phys. Fluids* 16 (8), 2828-2834.
- Ikkai, F.; Iwamoto, S.; Adachi, E.; Nakajima, M. 2005a. *Colloid Polym. Sci.* 283, 1149-1153.
- Ikkai, F.; Shibayama M., 2005b. *J. Polymer Sci. B Polymer Physics* 43(6), 617-628.
- Kawakatsu, T.; Kikuchi, Y.; Nakajima, M., 1997. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 317-321.
- Kobayashi, I.; Nakajima, M.; Chun, K.; Kikuchi, Y.; Fujita, H., 2002. *AIChE. J.* 48, 47-56.
- Lewis, P. C.; Graham, R. R.; Nie, Z.; Xu, S.; Seo, M.; Kumacheva, E., 2005. *Macromol.* 38, 4536-4538.
- Martín-Banderas, L.; Flores-Mosquera, M.; Riesco-Chueca, P.; Rodríguez-Gil, A.; Cebolla, Á.; Chávez, S.; Gañán-Calvo, A., 2005. *Small* 1(7), 688-692.
- Martín-Banderas, L.; Rodríguez-Gil, A.; Cebolla, Á.; Chávez, S.; Berdún-Álvarez, T.; Fernandez Garcia, J. M.; Flores-Mosquera, M.; Gañán-Calvo, A., 2006. *Adv. Mater.* 6(18), 559-564.
- Nakashima, T.; Shimizu, M.; Kukizaki, M., 1991. *Key Eng. Mater.* 61/62, 513-516.

Nie, Z.; Xu, S.; Seo, M.; Lewis, P. C.; Kumacheva, 2005. E., J. Am. Chem. Soc. 127, 8058-8063.
Nie, Z.; Li, W.; Seo, M.; Xu, S.; Kumacheva, E., 2006. J. Am. Chem. Soc. 128, 9408-9412.
Nisisako, T.; Torii, T.; Higuchi, T., 2002. Lab Chip 2, 24-26.
Nisisako, T.; Torii, T.; Higuchi, T., 2004. Chem. Eng. J. 101, 23-29.
Oguz, H.; Prosperetti, A., 1993. J. Fluid Mech. 257, 111-145.
Poe, S. L.; Cummings, M. A.; Haaf, M. P.; McQuade, D. T., 2006. Angew. Chem. Int. 45, 1544-1548.
Quevedo, E.; Steinbacher, J.; McQuade, D. T. 2005. J. Am. Chem. Soc. 127, 10498-10499.
Seo, M.; Nie, Z.; Xu, S.; Mok M.; Lewis, P. C.; Graham, R.; Kumacheva, E., 2005a. Langmuir 21, 11614-11622.
Seo, M.; Nie, Z.; Xu, S.; Lewis, P. C.; Kumacheva, E., 2005b. Langmuir 21, 4773-4775.
Song, H.; Ismagilov, R. F., 2003. J. Am. Chem. Soc. 125, 14613-14619.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Itou, H.; Seki, M., 2001a. Macromol. Rapid Commun. 22, 773-778.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Iwamoto, S.; Seki, M., 2001b. Langmuir 17, 5562-5566.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Seki, M. 2002a. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4043-4047.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Seki, M., 2002b. Langmuir 18, 3854-3859
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Seki, M., 2002c. Langmuir 18, 5708-5712.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Kumazawa, N.; Iwamoto, S.; Seki, M., 2002d. J. Phys. Chem. B 106, 9405-9409.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Oda, T.; Satake, M.; Seki, M., 2004a. J. Colloid Interf. Sci. 269, 178-185.
Sugiura, S.; Nakajima, M.; Seki, M., 2004b. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 8233-8238.
Takeuchi, S.; Garstecki, P.; Weibel, D. B.; Whitesides, G. M., 2005. Adv. Mater. 17, 1067-1072.
Tan, Y. C.; Cristini, V.; Lee, A. P., 2006. Sensors and Actuators B 114, 350-356.
Thorsen, T.; Roberts, R. W.; Arnold F. H.; Quake, S. R., 2001. Phys. Rev. Lett. 86, 4163-4166.
Tice, J. D.; Song, H.; Lyon, A. D.; Ismagilov, R. F., 2003. Langmuir 19, 9127-9133.
Umbanhowar, P. B.; Prasad, V.; Weitz, D. A., 2000. Langmuir 16, 347-351.
Xu, Q.; Nakajima, M., 2004. Appl. Phys. Lett. 85(17), 3726-3728.
Xu, S.; Nie, Z.; Seo, M.; Lewis, P.; Kumacheva, E.; Stone, H. A.; Garstecki, P.; Weibel, D. B.; Gitlin, I.; Whitesides, G. M. 2005. Angew. Chem. Int. 44, 724-728.
Zhang, D. F.; Stone, H. A., 1997. Phys. Fluids 9, 2234-2242.
Zheng, B.; Roach, L. S.; Ismagilov, R. F., 2003. J. Am. Chem. Soc. 125, 11170-11171.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'Agence National de la Recherche (ANR) pour le soutien financier de ces travaux au travers du projet EMP²M (n° NT05-1_45715).