

Dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) étude expérimentale

Cette partie est consacrée à l'étude de la dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) dans des conditions d'écoulement élongationnel laminaire et inertiel. Les résultats s'articulent autour de quatre points :

influence de la masse molaire par l'identification de l'exposant k de la loi de puissance, $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$ présentée dans la partie bibliographie ;

effet de la qualité de solvant : dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation selon le solvant utilisé ;

investigation expérimentale du scénario de scission des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) ;

conséquences de la dégradation sur les propriétés rhéologiques des solutions diluées et plus particulièrement sur leurs propriétés élongationnelles.

2.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

L'influence de la masse molaire sur la dégradation est mise en évidence par la relation entre la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et la masse molaire en poids du polymère M_w . Des solutions de POE de différentes masses molaires, 1,2, 4 et 7×10^6 g.mol⁻¹, préparées à différentes concentrations sont dégradées dans le système API (écoulement transitoire de contraction brusque) en suivant le protocole présenté dans la Partie 1 du manuscrit. Après chaque sollicitation mécanique imposée, la viscosité newtonienne en cisaillement de la solution est mesurée par l'AR 2000 et comparée à celle de la solution non dégradée. Lorsque la perte de viscosité est égale à 10 %, nous considérons que le seuil de dégradation est atteint.

La connaissance de la vitesse caractéristique de la sollicitation mécanique nécessaire pour atteindre ce seuil de dégradation, appelée U_d , permet de calculer le nombre de Reynolds et ainsi d'en déduire le régime de l'écoulement au seuil de dégradation. Tous les résultats sont regroupés dans le Tableau 10 :

	$c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re
POE 1×10^6 g.mol ⁻¹	0,2	40	32 300	0,3	38,7	30 700	0,3	37,6	26 000
POE 2×10^6 g.mol ⁻¹	0,3	19	9 300	0,3	18,9	9 000	0,4	19,9	7 300
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹	0,5	8,9	3 200	0,6	7,3	3 400			
POE 7×10^6 g.mol ⁻¹	0,6	5,1	1 500	0,8	4,9	1 530	0,9	4,1	1 090

Tableau 10 : Vitesse caractéristique seuil U_d et nombre de Reynolds correspondant au début de la dégradation mécanique pour des solutions diluées de POE.

Ce tableau montre que la vitesse caractéristique du seuil de dégradation décroît lorsque la masse molaire croît. La Figure 39 met en évidence qu'il est possible d'ajuster l'ensemble des résultats à l'aide d'une loi puissance : $U_d \approx M_w^{-k}$, comme suggéré dans la littérature.

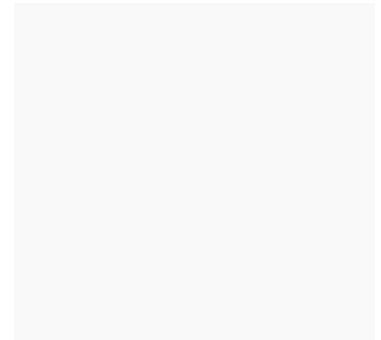


Figure 39 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE en écoulement transitoire inertiel et laminaire (système API).

Les valeurs de l'exposant k pour les différentes concentrations étudiées sont les suivantes :

Concentration (g.L ⁻¹)	Exposant k
0,50	$k = 1,10$
0,60	$k = 1,06$
0,75	$k = 1,14$

Tableau 11 : Valeurs de l'exposant k pour des solutions de POE dégradées en écoulement de contraction brusque (système API).

La loi de puissance trouvée ici est donc $U_d \approx M_w^{-1.1 \pm 0.1}$. La valeur de l'exposant k est en accord avec celle obtenue dans la littérature par Nguyen *et al.* (1988) en écoulement transitoire laminaire, ce qui tendrait à montrer que la dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est indépendante du régime d'écoulement et que l'exposant k de la loi de

puissance est égal à 1. Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par des études de dégradation du polystyrène en écoulement transitoire à des nombres de Reynolds compris entre 2 000 et 20 000 (Nguyen et Kausch, 1991).

La dégradation d'une solution diluée du poly(oxyde d'éthylène) a été aussi étudiée en écoulement rhéométrique à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée AR 2000 équipé de géométries Taylor – Couette. Comme avec le système API, la viscosité newtonienne en cisaillement de la solution est mesurée après chaque sollicitation mécanique imposée. Si la perte de viscosité est égale à 10 %, la vitesse imposée correspondante est alors considérée comme la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d . Les résultats [cf. Figure 40] montrent que la vitesse U_d suit une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-1,3 \pm 0,1}$. Nous retrouvons sensiblement le même exposant que celui obtenu avec le système API.

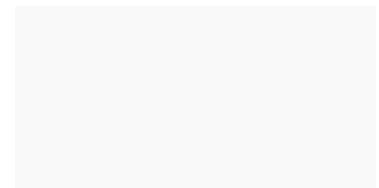


Figure 40 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE en écoulement rhéométrique (AR2000).

Si le système API est conçu pour permettre de dégrader des solutions de polymères, en revanche l'AR 2000 n'a pas cette destination, et il convient d'étudier les conditions nécessaires à l'observation de la dégradation mécanique des solutions diluées de POE avec le rhéomètre AR 2000.

En traçant le couple en fonction de la vitesse de cisaillement [cf. Figure 41], il apparaît deux régimes : un régime laminaire, à faibles vitesses de sollicitation, et un régime inertiel, à plus grandes vitesses, pour lequel on observe une croissance plus marquée du couple avec la vitesse de cisaillement, due à une dissipation énergétique accrue. Ces régimes sont séparés par une vitesse critique correspondant à un nombre de Reynolds critique de l'ordre de $1,8 \text{ m.s}^{-1}$ pour la solution étudiée.

Figure 41 : Représentation graphique du couple en fonction de la vitesse moyenne imposée pour une solution diluée de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 750 \text{ ppm}$).

Une solution de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à $c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$ a été soumise pendant 5 minutes à deux vitesses différentes comprises dans ces deux régimes : $U = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$ et $U = 5,5 \text{ m.s}^{-1}$. Comme le montre la Figure 42, une perte de viscosité par rapport à la solution native, attribuée à une dégradation mécanique de la solution, n'est observée que lorsque la vitesse de la sollicitation mécanique est comprise dans le domaine inertiel. Il faut noter qu'une augmentation du temps de sollicitation ne modifie pas ces résultats, tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

a)

b)

Figure 42 : Viscosité en fonction du cisaillement en fonction du taux de cisaillement d'une solution diluée de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$) :

a) mesure après sollicitation pendant 5 min à $U = 0,4 \text{ m.s}^{-1}$: ■ solution non dégradée, ● solution après sollicitation mécanique

b) mesure après sollicitation pendant 5 min à $U = 5,5 \text{ m.s}^{-1}$: ■ solution non dégradée, ● solution après sollicitation mécanique.

Il convient de souligner que les vitesses caractéristiques du seuil de dégradation (définies précédemment) sont supérieures aux vitesses critiques caractérisant la frontière entre les deux régimes d'écoulement [cf. Tableau 12]. Les nombres de Reynolds critiques très faibles comparés à ceux mesurés pour une conduite cylindrique sont attribués au fait qu'en géométrie Couette, les effets inertiels apparaissent à des taux de cisaillement plus faibles (Guyon *et al.*, 2001).

De plus, la détermination du nombre de Taylor confirme que la dégradation a lieu en régime turbulent. En effet, pour chaque solution dégradée au seuil de dégradation, la valeur de ce nombre adimensionnel est supérieure à la valeur critique de 1712, caractérisant l'apparition des premières instabilités de Taylor- Couette dues à la transition vers un écoulement turbulent (Guyon *et al.*, 2001).

	U_{critique} (m.s ⁻¹)	U_d (m.s ⁻¹)	Re_{critique}	Re_d	Ta_d
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2,4	6,5	330	890	210300
POE 4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,8	2,6	200	620	23900
POE 7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,0	1,5	95	135	4840

Tableau 12 : Vitesse critique U_{critique} , vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d , nombres de Reynolds et de Taylor associés, pour des solutions aqueuses de POE à $c = 0,75$ g.L⁻¹.

D'après ces résultats, pour qu'une telle dégradation se manifeste dans le rhéomètre AR 2000, il faut que des effets inertiels soient présents. Ceux-ci conduisent en effet à l'existence localement de composantes en élongation dues à la présence de très nombreux tourbillons, qui étirent très fortement les chaînes et facilitent ainsi leur rupture. Ainsi, le développement de composantes en élongation engendrées par l'existence de structures tourbillonnaires complexes est très vraisemblablement à l'origine de la dégradation mécanique des chaînes de polymères, ce qui pourrait expliquer que la dépendance en masse de la vitesse U_d obtenue avec le rhéomètre AR 2000 soit identique à celle obtenue en écoulement élongationnel transitoire avec le système API.

2.2. Effet de la qualité de solvant

Les essais ont été réalisés avec le système API en utilisant comme solvant un mélange Glycérine/Eau dont les ratios massiques sont 60/40, 40/60 et 20/80. D'après la Partie 1, la présence de glycérine diminue la qualité du solvant. Un mélange eau/glycérine est considéré comme un solvant θ pour le poly(oxyde d'éthylène) (solvant Glycérine/Eau 40/60 : $[\eta] \sim M^{-0,5}$ et $k_H \sim 1$). En revanche, l'eau est considéré comme un bon solvant pour le POE (solvant eau : $[\eta] \sim M^{-0,7}$ et $k_H \sim 0,3$)

Dans un premier temps, les solutions de POE ont été préparées dans un mélange Glycérine/Eau à une concentration de 0,75 g.L⁻¹. Comme précédemment, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation a été déterminée en fonction de la masse molaire en poids. D'après la Figure 43, une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-k}$ a été obtenue, d'exposant k égal à 1,4. Ces résultats

montrent que la présence de glycérine augmente l'exposant k , ce qui tendrait à accréditer la thèse qu'un mauvais solvant favorise la dégradation mécanique.

Figure 43 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE $c = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$ en écoulement de contraction brusque (système API) : ▲ bon solvant (eau) et écoulement turbulent, ● mauvais solvant (glycérine/eau 60/40) en écoulement laminaire.

Il convient de remarquer que ces essais ont été réalisés avec une quantité importante de glycérine ajoutée, conduisant à une augmentation de la viscosité des solutions, ce qui a pour effet de rendre l'écoulement laminaire. L'effet du solvant sur la dégradation a été aussi étudié en écoulement turbulent en diminuant la quantité de glycérine dans le mélange eau / glycérine.

Les vitesses caractéristiques du seuil de dégradation U_d et les nombres de Reynolds associés, présentés dans le Tableau 13, ont permis d'établir la dépendance en masse de la vitesse U_d [cf. Figure 44] pour différentes qualités de solvant. Ces résultats mettent à nouveau en évidence que le mauvais solvant favorise la dégradation mécanique aussi bien en écoulement laminaire qu'inertiel.

	Eau		Glycérine / Eau 20/80		Glycérine / Eau 40/60	
	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re
POE $1 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	38,7	30 700	38,3	30 500	30,4	24 000
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	18,9	9 000	18,2	8 000	10,8	2 900
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	8,9	3 400	7,4	2 500	3,5	900
POE $7 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	4,9	1 530	4	650		

Tableau 13 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds associé caractérisant le début de la dégradation mécanique de solutions de POE diluée à $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ dans des solvants de différentes qualités.

Figure 44 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ en écoulement transitoire turbulent (système API) : ■ bon solvant (eau), mauvais solvant (glycérine/eau) : ● ratio 20/80 ▲ ratio 60/40.

La littérature a mis en évidence que cette conclusion n'était valable que pour des nombres de Reynolds faibles ou modérés, tandis qu'à des nombres de Reynolds élevés, de plusieurs dizaines de mille, la dégradation mécanique était favorisée en bon solvant (Moussa *et al.* 1993). Les résultats que nous avons obtenus sont donc simplement dus au fait que les nombres de Reynolds caractéristiques des écoulements imposés dans notre travail sont faibles, et ne permettent pas de mettre en évidence un autre régime de dégradation.

Afin d'étudier l'influence éventuelle de la viscosité du solvant sur ces résultats, nous avons, comme proposé par Nguyen et Kausch (1990), déterminé la dépendance du produit de la viscosité et de la vitesse U_d en fonction de la masse molaire en poids du polymère [*cf.* Figure 45].

Figure 45 : Produit de la viscosité et de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions diluées de POE $c = 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ en écoulement transitoire turbulent (système API) : ■ bon solvant (eau), mauvais solvant (glycérine/eau) : ● ratio 20/80 ▲ ratio 60/40.

Comme le montre le Tableau 14 ci-dessous, l'exposant k de la loi de puissance $\eta U_d \approx M_w^{-k}$ dépend toujours de la quantité de glycérine ajoutée et donc de la qualité du solvant. Ces résultats, qui intègrent l'effet de viscosité, confirment donc les résultats précédents : plus le solvant est mauvais, plus la dégradation mécanique est aisée.

Solvant	Exposant k
eau	$k = 0,62$
glycérine / eau 20/80	$k = 0,80$
glycérine / eau 40/60	$k = 1,40$

Tableau 14 : Valeurs de l'exposant k pour des solutions de POE dégradées ($c = 0,60 \text{ g.L}^{-1}$) lors d'un écoulement transitoire turbulent (système API).

D'après la littérature, l'influence de la qualité de solvant pourrait être attribuée à l'existence d'enchevêtrements intramoléculaires dans des conditions de mauvais solvant ; la portion de chaîne située entre deux enchevêtrements pourrait s'étirer suffisamment pour conduire à la rupture de la liaison Carbone – Carbone (Merrill et Leopairat, 1980). Ce mécanisme de dégradation s'accompagnerait d'une scission aléatoire des chaînes et non d'une scission en milieu leur comme en bon solvant. Nous n'avons pu malheureusement valider une telle hypothèse avec les techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse.

2.3. Scénario de scission

Le scénario de scission d'une solution diluée de POE a été étudié pour des solutions diluées de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ de concentration égale à 0,75 g.L⁻¹, à l'aide du dispositif de mesure SEC/MALLS. Les conditions d'utilisation de SEC/MALLS vont permettre de caractériser des solutions dégradées en écoulement transitoire turbulent (système API). Dans un premier temps, la solution non dégradée a été analysée et les caractéristiques suivantes ont été obtenues [cf. Tableau 15].

M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	R_g (nm)	R_H (nm)	$[\eta]$ (g.cm ⁻³)	M_w^* (g.mol ⁻¹)
0,9x10 ⁶	1,6x10 ⁶	1,8	110	55	775	2x10 ⁶

*: donnée fournisseur

Tableau 15 : Caractéristiques d'une solution non dégradée de POE par triple détection.

La valeur de la masse molaire en masse est un peu inférieure à celle donnée par le fournisseur, sans doute parce que Sigma Aldrich utilise une autre technique pour déterminer la masse molaire en poids de ses polymères. Le Tableau 16 ci-dessous récapitule les données relatives aux solutions diluées de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ à 0,75 g.L⁻¹ dégradées en écoulement inertiel dans le dispositif API et analysées par triple détection :

Concentration (g.L ⁻¹)	Pression de dégradation (bar)	Vitesse U_d (m.s ⁻¹)	Durée (H) ou nombre de cycles	Perte de viscosité (%)
0,75	4,5	19,9	1	10
	4,5		7	23

Tableau 16 : Récapitulatif des solutions diluées de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ dégradées en écoulement inertiel et analysées par triple détection.

La Figure 46 montre que le profil de distribution en masse de la solution dégradée après un passage dans le système API est proche de celui de la solution non dégradée même si nous remarquons une légère diminution du nombre de macromolécules de masses molaires élevées. Cette différence de distribution des masses molaires relevée par la triple détection n'est pas significative, un seul passage dans le système API n'est donc pas suffisant. En fait, nous avons constaté qu'il fallait réaliser au moins sept passages, correspondant à une perte de viscosité de 20 %, pour que la distribution des masses soit significativement affectée par la dégradation mécanique.

Figure 46 : Caractéristiques physico-chimiques des solutions de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($C_{\text{initiale}} = 0,75 \text{ g.L}^{-1}$) déterminées par SEC/MALLS/DRI/DV. En traits pleins : signal de diffusion de la lumière (MALLS) ; en pointillés : signal RID ; solution initiale (en bleu), solutions dégradées une fois avec le système API (en vert), 7 fois avec le système API (en rouge).

Après 7 passages, la masse molaire moyenne en poids est égale à $1,09 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ et son indice de polymolécularité est de 1,5 [cf. Tableau 17]. Les valeurs du rayon de giration, du rayon hydrodynamique et de la viscosité intrinsèque attestent qu'après 7 passages, la dégradation mécanique affecte significativement la solution diluée de POE : la différence entre ces grandeurs avant et après dégradation est de l'ordre de 20 % après 7 passages dans le système API. Comme le montre la Figure 46, la solution de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ après 7 passages voit essentiellement leur nombre de macromolécules de fortes masses très significativement diminué et les petites macromolécules ne sont pas affectées par la dégradation. Ces résultats viennent confirmer ceux de la solution dégradée après un passage et sont en accord avec la loi de puissance en $1/M_w$ qui prévoit une vitesse caractéristique du seuil de dégradation plus petite pour une masse molaire élevée. Au seuil de dégradation, pour les solutions diluées, les conditions de dégradation de macromolécules de fortes masses sont atteintes en écoulement inertiel. Par conséquent, seules les macromolécules de fortes masses sont affectées par la dégradation et les petites restent intactes.

Echantillon	Perte de viscosité	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	I_p	R_g (nm)	R_H (nm)	$[\eta]$ (L ⁻¹ .g)
Initial		0,9x10 ⁶	1,60x10 ⁶	1,8	110	55	0,77
Après 1 passage dans API	10	0,86x10 ⁶	1,60x10 ⁶	1,7	102	55	0,78
Après 7 passages dans API	23	0,70x10 ⁶	1,09x10 ⁶	1,5	82	46	0,63

Tableau 17 : Masses molaires en poids M_w et en nombre M_n , rayon de giration, rayon hydrodynamique, indice de polymolécularité I_p , viscosité intrinsèque des échantillons avant et après dégradation.

Le scénario de scission peut être estimé à partir de l'indice de polymolécularité, M_w/M_n . Pour tout indice de polymolécularité initial I_{p0} inférieur ou égal à 11, Kotliar (1963) a montré par la méthode de Monte-Carlo qu'après dégradation mécanique un indice de polymolécularité égal à 2 caractérise une scission statistique des chaînes. Nos données expérimentales suggèrent que lors de la dégradation en écoulement transitoire (contraction brusque), la coupure de chaînes n'est pas aléatoire. Au vu des résultats présentés dans la partie bibliographique, il semblerait que le site de scission préférentielle soit le centre de la chaîne macromoléculaire (Merill et Horn, 1983, Nguyen et Kausch, 1992).

2.4. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Les solutions diluées de POE étudiées précédemment ont été dégradées mécaniquement : leur viscosité en cisaillement a diminué de 10 % par rapport à celle des solutions initiales. Les propriétés en élongation de ces solutions ont été évaluées et comparées à celles des solutions initiales non dégradées. Ces essais ont été réalisés à l'aide du dispositif microfluidique EVROC® présenté dans la Partie 1. Pour gagner en précision, un agent viscosifiant (sirop de sucre de canne) ne modifiant pas les propriétés élongationnelles a été ajouté à tous les échantillons après dégradation. Le ratio massique solution de POE / sirop de sucre est de 50/50. Nous avons ainsi étudié les propriétés rhéologiques des solutions de POE 4×10^6 g.mol⁻¹ à une concentration $c = 0,6$ g.L⁻¹, native et dégradée en écoulement inertiel à l'aide du système API.

Aux faibles taux d'élongation, le nombre de Trouton est égal à la valeur théorique de 4 valable pour un fluide newtonien en élongation plane [cf. Tableau 18], ce qui montre que la viscosité élongationnelle est affectée exactement de la même manière que la viscosité en cisaillement.

Solutions	Conditions de dégradation	Viscosités en cisaillement (mPa.s)	Viscosité en élongation (mPa.s)	Nombre de Trouton
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ $c = 600$ ppm dans un mélange eau/ sirop de sucre = 50/50	Non dégradée	7,2	27,6	4,06
	Dégradée en écoulement inertiel (système API)	6,1	24,2	3,96

Tableau 18 : Viscosité en cisaillement (AR2000) et en élongation (EVROC®) pour une solution de POE dégradé ou non en écoulement inertiel en contraction brusque.

La Figure 47 met en évidence qu'à partir d'un certain taux d'élongation, le nombre de Trouton n'est plus égal à 4, et croît avec la vitesse de sollicitation ; cette croissance est toutefois beaucoup moins marquée pour la solution dégradée que pour la solution initiale. En se référant à la théorie de de Gennes (1974), pour une solution diluée, ce taux d'élongation, noté $\dot{\epsilon}_c$, est caractéristique de la transition de conformation de type *coil – stretch*. Il est à noter que ce taux d'élongation critique est inversement proportionnel au temps de relaxation le plus long du polymère.

Figure 47 : Nombre de Trouton en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de POE à $c = 0,6$ g.L⁻¹, T=23°C : ■ POE 4×10^6 g.mol⁻¹, ▲ POE 4×10^6 g.mol⁻¹ dégradé à 8,9 m.s⁻¹, ● POE 2×10^6 g.mol⁻¹.

D'après le Tableau 19, le taux d'élongation critique est plus faible pour une solution non-dégradée que pour une solution dégradée, ce qui est attendu dans la mesure où la dégradation mécanique conduit à une diminution de longueur et donc de temps de relaxation dominant des chaînes polymère. La Figure 46 permet même de valider approximativement le scénario de scission en milieu de chaîne discuté précédemment. En effet, on constate que la courbe relative à l'échantillon dégradé est proche de celle d'une solution de POE 2×10^6 g.mol⁻¹.

Solutions à $c = 0,6$ g.L ⁻¹	$\dot{\epsilon}_c$ (s ⁻¹)	λ (ms)
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ non dégradée	290	3,5
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ dégradée à 8,9 m.s ⁻¹	150	6,7
POE 2×10^6 g.mol ⁻¹	140	7,1

Tableau 19 : Taux d'élongation critique et temps de relaxation dominant pour différentes solutions diluées de POE à $c = 0,6$ g.L⁻¹.

Il faut enfin souligner qu'aux vitesses de déformation élevées, ces effets d'épaississement en élongation ($T_R > 4$), qui sont toutefois beaucoup moins marqués pour la solution dégradée que pour celle non-dégradée, sont importants à considérer au regard de l'application en milieu pétrolier et s'explique par l'augmentation de résistance à l'écoulement due à la conformation étirée des chaînes au-delà de $\dot{\epsilon}_c$.

En résumé :

Pour une solution diluée de poly(oxyde d'éthylène), la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d (correspondant à une perte de viscosité en cisaillement de 10 %) est fonction de la masse molaire moyenne et s'exprime sous la forme d'une loi de puissance : $U_d \approx M_w^{-k}$. La valeur de l'exposant k est égale à 1 en écoulement transitoire (contraction brusque) laminaire et inertiel mais aussi en écoulement rhéométrique inertiel. L'exposant k semble donc indépendant du régime d'écoulement. Il dépend en revanche de la qualité de solvant : dans les conditions expérimentales étudiées, la dégradation est favorisée en mauvais solvant.

L'analyse des distributions de masse des solutions non-dégradées et dégradées par SEC/MALLS a permis de confirmer que la dégradation mécanique affectait principalement les grandes masses molaires.

Cette étude a enfin permis de connaître l'influence de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques. Aux faibles vitesses de déformation, la viscosité en élongation est affectée exactement de la même manière que la viscosité en cisaillement, ce qui n'est pas le cas, à des vitesses de déformation élevées, en raison de l'effet épaississant observé en élongation, dû aux conformations étirées des chaînes polymères. Cet effet est toutefois beaucoup moins marqué pour les solutions dégradées que pour celles non-dégradées.

3. Dégradation mécanique d'une solution diluée de polyacrylamide partiellement hydrolysé : étude expérimentale

Nous avons complété l'étude de la dégradation mécanique des solutions diluées d'un polymère plutôt modèle, le poly(oxyde d'éthylène) par celle de solutions diluées de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) en présence de chlorure de sodium ($c = 7,5 \text{ g.L}^{-1}$), qui sont des formulations utilisées dans les applications pétrolières. Dans cette partie, deux points seront étudiés :

influence de la masse molaire sur la dégradation mécanique : détermination de la loi de puissance : $U_d \approx M_w^{-k}$;

conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques de solutions diluées de HPAM.

3.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

Pour étudier la dégradation mécanique de HPAM, des solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysé 8, 10,8 et 12,4x10⁶ g.mol⁻¹ ont été dégradées en écoulement transitoire à l'aide du système API. La dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d , définie comme précédemment, a été déterminée à partir des résultats expérimentaux présentés dans le Tableau 20 ci-dessous :

Masse molaire de HPAM (g.mol ⁻¹)	$c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re _d	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re _d
8x10 ⁶	0,2	16,6	7 500	0,2	12,5	3 500
10,8x10 ⁶	0,5	12,6	3 700	0,7	10,6	2 300
12,4x10 ⁶	0,6	10,1	2 400	0,8	8,0	1 600

Tableau 20 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds associés selon la masse molaire de HPAM et la concentration.

D'après la Figure 48, la loi de puissance caractérisant la dégradation mécanique d'une solution diluée de HPAM est : $U_d \approx M_w^{-1,1 \pm 0,1}$. Un exposant k de 1 est conforme à nos attentes et s'explique par le fait qu'en présence de sel, le HPAM forme une pelote statique.

Il est à noter que la solution de HPAM 12,4x10⁶ g.mol⁻¹ à $c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ a été dégradée en écoulement de contraction brusque, que nous considérons comme laminaire. Le point de mesure correspondant semble toutefois suivre la même tendance que ceux relatifs à une dégradation en écoulement inertiel. Pour le polyacrylamide hydrolysé, la loi de puissance $U_d \approx M_w^{-1,1 \pm 0,1}$ semble donc caractériser la dégradation de solutions diluées aussi bien en écoulement inertiel que laminaire.

Figure 48 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions aqueuses diluées de HPAM en présence de $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl en écoulement de contraction brusque : ■ $c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, ● $c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

3.2. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Nous avons retenu une des solutions de HPAM étudiées précédemment pour suivre l'évolution des propriétés élongationnelles avant et après dégradation. Il s'agit de la solution de HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à $c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$ dégradée en écoulement inertiel en contraction brusque. Contrairement au poly(oxyde d'éthylène), des essais avec un agent viscosifiant (sirop de canne) ont montré que sa présence perturbe la réponse de la solution suite au passage dans le dispositif EVROC®. Aucun agent viscosifiant n'a alors été utilisé pour étudier les solutions de HPAM.

Avec la puce élongationnelle, la réponse d'une solution de polymère peut aussi être caractérisée par en exprimant les pertes de charge en élongation, proportionnelle à la viscosité en élongation [cf. Equation 24]. Pour les solutions de HPAM, nous avons choisi de représenter les données mesurées par la puce élongationnelle par les pertes de charge en élongation en fonction du taux d'élongation [cf. Figure 49]. Aux faibles taux d'élongation, les pertes de charge en élongation varient linéairement : il s'agit de la région newtonnienne. La perte de linéarité correspond à l'apparition des effets épaississants suite à l'étirement des chaînes de polymère et permet de déterminer l'impact de la dégradation sur les propriétés élongationnelles.

Les résultats, présentés sur la Figure 49 conduisent aux mêmes conclusions que pour les solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) étudiées précédemment. A un taux d'élongation de 1400 s^{-1} , la perte des propriétés élongationnelles pour cette solution diluée de HPAM est de l'ordre de 50 %. L'impact de la dégradation mécanique sur les propriétés élongationnelles aux forts taux d'élongation est aussi marqué pour les solutions d'HPAM que pour les solutions de POE.

Figure 49 : Pertes de charge en élongation en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de HPAM à $c = 0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^\circ\text{C}$: ■ HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ● HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé en écoulement inertiel à une vitesse de $12,6 \text{ m.s}^{-1}$.

En résumé :

La dégradation mécanique des solutions diluées de HPAM semble obéir aux mêmes lois que celles obtenues lors de l'étude de la dégradation mécanique des solutions diluées de POE ; l'impact de cette dégradation sur les propriétés élongationnelles semble aussi marqué dans le cas des solutions de HPAM.

4. Conclusion

La dégradation mécanique de solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) de différentes masses molaires, mais aussi de solutions de polyacrylamide partiellement hydrolysé en présence de NaCl, a été étudiée. Quatre résultats principaux ont été obtenus et comparés aux résultats de la littérature :

conformément aux travaux de Nguyen et Kausch (1986, 1991), la dépendance en masse de la vitesse caractéristique au seuil de dégradation s'exprime à l'aide d'une loi de puissance $U_d \approx M_w^{-k}$ d'exposant k égal à 1 tant en écoulement laminaire qu'inertiel. Cette relation met en évidence que les fortes masses molaires sont affectées par la dégradation à de faibles vitesses de sollicitation ;

l'étude de la dégradation du poly(oxyde d'éthylène) dans différents mélanges Glycérine / Eau a montré que la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est plus faible dans des conditions de mauvais solvant, du moins pour des nombres de Reynolds modérés. Ces résultats sont en accord avec la grande majorité des travaux publiés : la dégradation mécanique est favorisée en mauvais solvant ;

la détermination expérimentale des distributions de masses avant et après dégradation a permis de confirmer que la dégradation mécanique affectait exclusivement les chaînes les plus longues tant en écoulement laminaire qu'inertiel, en accord avec les travaux de la littérature sur la dégradation des solutions de polymères diluées ;

l'impact de la dégradation mécanique aux vitesses de déformation modérées est le même pour les viscosités en cisaillement et en élongation. Aux vitesses de déformation élevées, surtout dans le cas du POE, des effets d'épaississement apparaissent en élongation qui sont toutefois beaucoup moins marqués pour la solution dégradée que pour celle non-dégradée.