

# Dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères

## 1. Dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères : étude bibliographique

Dans cette partie bibliographique, sont présentées les principales études concernant la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères en écoulement élongationnel laminaire et turbulent. Avant de les exposer, nous allons décrire brièvement les principaux écoulements avec lesquels la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymère est étudiée.

### 1.1. Description des écoulements élongationnels modèles

Deux types d'écoulement élongationnel modèle sont principalement considérés dans la littérature relative à l'étude des phénomènes de dégradation mécanique de solutions de polymères :

- des écoulements élongationnels **stationnaires**, en anglais *Quasi-Steady-State Flow* (QSSF) ;
- des écoulements élongationnels **transitoires**, en anglais *Fast Transient Flow* (FTF).

Chacun d'eux est décrit brièvement ci-dessous.

#### 1.1.1. Écoulement élongationnel stationnaire (QSSF)

L'écoulement élongationnel stationnaire est principalement réalisé à l'aide de systèmes de jets opposés et de dispositifs à quatre rouleaux (Odell et Keller, 1986). Des schémas de ce type d'écoulement sont présentés à la Figure 19.

Ces écoulements sont caractérisés par une région, théoriquement ponctuelle, où la vitesse est nulle ; ce point, appelé point de stagnation, est situé au centre des dispositifs de la Figure 19. Lors de leur passage au point de stagnation, les chaînes de polymère sont soumises à un écoulement élongationnel pur avec un gradient de vitesse élevé.

En outre, leur temps de séjour  $y$  est particulièrement élevé (il est théoriquement infini au point de stagnation), c'est-à-dire très supérieur au temps de relaxation le plus long du polymère.

Figure 19 : Schéma d'un écoulement stationnaire obtenu avec des jets opposés (à gauche) et un dispositif à quatre rouleaux (à droite) (Odell et Keller, 1986).

### 1.1.2. Écoulement élongationnel transitoire (FTF)

L'écoulement de type élongationnel transitoire est réalisé principalement à l'aide de dispositifs présentant une contraction brusque. Contrairement à l'écoulement stationnaire vu précédemment, cet écoulement ne possède pas de point de stagnation et le temps de séjour du polymère dans la contraction peut être très court. Ce temps est généralement très inférieur au temps de relaxation du polymère, et par conséquent les chaînes macromoléculaires n'auront pas le temps de se déplier avant de se rompre (Nguyen *et al.*, 1997). A titre d'illustration, un schéma typique de contraction brusque est présenté à la Figure 20. Notons en outre que, dans ce type d'écoulement, le polymère est soumis à une sollicitation mixte, combinant cisaillement et élongation, contrairement au cas d'un écoulement avec point de stagnation pour lequel la sollicitation est purement élongationnelle.

Figure 20 : Représentation d'une contraction utilisée pour l'étude en écoulement élongationnel transitoire (Chevalier, 2009).

## 1.2. Dégradation en écoulement stationnaire (QSSF)

### 1.2.1. Résultats expérimentaux

Afin d'étudier la dégradation mécanique de solutions de polymères diluées en écoulement laminaire, Keller et Odell (1986, 1988, 1990) ont fait circuler des solutions préfiltrées de polystyrène de masses molaires différentes, et de faible polymolécularité, à travers un dispositif à jets opposés. La concentration était de 0,1 % en masse, correspondant à un régime dilué. Pour chaque solution, ces auteurs ont déterminé, par biréfringence, le taux de déformation  $\dot{\epsilon}_f$  à partir duquel les chaînes se rompent. Deux séries d'expériences ont été réalisées : l'une dans de la décaline et l'autre dans du toluène. Pour ces deux solvants, le taux de déformation à la rupture  $\dot{\epsilon}_f$  a été tracé en fonction de la masse molaire moyenne en poids  $M$  [*cf.* Figure 21 et Figure 22]. Ces résultats sont en accord avec une loi de puissance :  $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-k}$ , d'exposant  $k=2$ . (Odell *et al.*, 1988, Odell *et al.*, 1990, Odell et Keller, 1986)

Figure 21 : Taux de déformation élongationnelle à la rupture en fonction de la masse molaire pour une solution de Polystyrène dans la décaline (Keller et Odell, 1985, Odell *et al.*, 1988).

Figure 22 : Taux de déformation élongationnelle à la rupture en fonction de la masse molaire pour une solution de Polystyrène dans le toluène (Keller et Odell, 1985, Odell *et al.*, 1988).

En utilisant également un dispositif de jets opposés, Islam *et al.* (2004) obtiennent le même type de loi, avec pour exposant :  $-1,93 \pm 0,15$ , pour des solutions diluées de poly(oxyde d'éthylène) dans un mélange Glycérol / Eau (50/50).

En résumé : les travaux de la littérature sur la dégradation de chaînes polymères en solution diluée en milieux aqueux ou organiques, en écoulement QSSF laminaire, s'accordent sur la loi :

$$\dot{\epsilon}_f \propto \frac{1}{M^2}.$$

### 1.2.2. Scénario de rupture

Deux étapes conduisent à la dégradation mécanique d'une chaîne polymère isolée en écoulement QSSF : dans une première étape, il y a dépliement d'une chaîne de polymère, puis rupture de cette chaîne.

Dès que le taux de déformation atteint un taux de déformation critique, la chaîne de polymère peut s'étirer complètement. Ce passage d'une conformation de type pelote statistique à une conformation étirée, en anglais *coil-stretch transition* a lieu pour un nombre de Weissenberg (produit du taux d'élongation par le temps caractéristique du polymère) de 0,5 (Gennes (de), 1974).

Pour comprendre le scénario de rupture, on suppose que la chaîne de polymère, idéalement flexible et constituée de  $N$  monomères de longueur  $b$ , est dépliée symétriquement par rapport au point de stagnation [*cf.* Figure 23] (Nghe, 2009). Dans cette configuration, la tension accumulée au centre de la chaîne est maximale. Si celle-ci dépasse l'intensité de la liaison covalente correspondante, la chaîne se casse en son milieu.

Un monomère d'indice  $i$ , compté à partir du centre de la chaîne, dans un champ élongationnel, voit une vitesse égale à  $i b \dot{\epsilon}$  ( $v(i) = i b \dot{\epsilon}$ ) et subit donc une force visqueuse :

$$f_i = \eta i b \dot{\epsilon} \quad \text{Équation 33}$$

avec  $\eta$  : viscosité du solvant.

La force de tension  $F_c$ , qui s'exerce au centre de la molécule résulte de la somme des  $f_i$  pour chaque terme de  $i = 1$  à  $i = N/2$  :

$$F_c = \sum_{i=1}^{N/2} f_i = \eta b \dot{\epsilon} \sum_{i=1}^{N/2} i \quad \text{Équation 34}$$

Soit :

$$F_c = \eta b \dot{\epsilon} N^2 \quad \text{Équation 35}$$

Figure 23 : Scénario de cassure d'une chaîne dans un écoulement stationnaire avec un point de stagnation (Nghe, 2009).

La rupture de la chaîne de polymère a lieu lorsque l'intensité de la force  $F_c$  est supérieure à celle de la liaison covalente. Par exemple, pour une liaison Carbone – Carbone, la force de la liaison covalente est d'environ  $10^{-9}$ N. Cette force limite, notée  $F_f$  a pour expression :

$$F_f = \eta b \dot{\epsilon}_f N^2 \quad \text{Équation 36}$$

Le nombre de monomères étant proportionnel à la masse molaire, le taux de déformation élongationnelle à la rupture s'exprime comme suit :

$$\dot{\epsilon}_f \approx \frac{F_f}{\eta M^2} \quad \text{Équation 37}$$

Ce scénario conduit donc à un taux de déformation élongationnelle à la rupture inversement proportionnel au carré de la masse molaire et indépendant de la qualité du solvant (Frenkel, 1944, Odell et Keller, 1986). Ce résultat est donc en parfait accord avec les résultats expérimentaux relatifs à la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement purement élongationnel permanent.

## 1.3. Dégradation en écoulement transitoire (FTF)

### 1.3.1. Résultats expérimentaux

Nguyen et Kausch (1988, 1992) ont étudié des solutions diluées de polystyrène de différentes masses molaires et de faible polymolécularité dans un écoulement transitoire créé par une contraction brusque. Les résultats ont montré que, même si le temps de séjour d'une chaîne macromoléculaire dans l'écoulement élongationnel était inférieur au temps de relaxation caractéristique du polymère, une scission pouvait apparaître pour un taux de déformation,  $\dot{\epsilon}_f$ , et que ce taux de déformation critique était une fonction puissance de la masse molaire  $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-k}$ , d'exposant  $k=1$  [cf. Figure 24].

Figure 24 : Dépendance du taux de déformation critique de scission avec la masse molaire pour une solution diluée de PS dans la décaline (Nguyen et Kausch, 1988).

### 1.3.2. Simulations

Plus récemment, des simulations de dynamique brownienne, ont permis d'étudier numériquement le comportement d'une chaîne de polymère flexible dans un écoulement élongationnel transitoire, de type contraction brusque (Knudsen *et al.*, 1996, Knudsen *et al.*, 1997). En l'absence d'interactions hydrodynamiques, ces auteurs montrent que  $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,8}$ , c'est-à-dire que le taux d'élongation nécessaire à la rupture des chaînes suit une loi de puissance avec la masse molaire très proche de celle obtenue, expérimentalement et théoriquement, dans le cas d'un écoulement stationnaire [*cf.* Figure 25]. En revanche, en présence d'interactions hydrodynamiques, ces mêmes auteurs ont montré que l'exposant de la loi de puissance était proche de -1, en accord avec la loi trouvée expérimentalement par Nguyen et Kausch (1986).

$$k = 1,03$$

$$k = 1,8$$

Figure 25 : Pour une solution diluée de PS dans le cyclohexane, relation entre le débit critique nécessaire à la rupture des chaînes et la masse molaire (A) avec interactions hydrodynamiques et (B) sans interaction hydrodynamique (Knudsen *et al.*, 1996).

Des simulations plus récentes (Sim *et al.*, 2007) montrent que les interactions hydrodynamiques ne sont pas le seul paramètre expliquant le changement d'exposant de la loi de puissance en écoulement transitoire. Les auteurs invoquent également un pré-cisaillement qui induirait des changements de conformations moléculaires et modifierait le scénario de rupture des chaînes.

Pour conclure, si la dégradation mécanique des solutions de polymères diluées dans des écoulements purement élongationnels permanents semble être relativement bien comprise, avec un scénario de scission en milieu de chaîne généralement admis, en revanche la dégradation de ces mêmes solutions dans des écoulements élongationnels transitoires apparaît beaucoup plus complexe.

### 1.4. Influence du régime d'écoulement sur la dégradation en écoulement transitoire (FTF) et stationnaire (QSSF)

Reprenant les données expérimentales de Nguyen et Kausch (1988) en écoulement élongationnel transitoire (FTF), Islam *et al.* (2004) ont calculé les nombres de Reynolds correspondants : ils sont compris entre 1 000 et 50 000 [cf. Figure 26]. Un doute persiste donc en ce qui concerne l'exploitation de ces résultats car ils n'auraient pas été tous obtenus en régime laminaire. Malgré ce doute, les lois de puissance établies par Nguyen et Kausch (1988) montrent que tous les points étudiés suivent la même tendance. Nous pouvons supposer que la dégradation en écoulement FTF est indépendante du régime d'écoulement. De plus, des travaux de simulation de dynamique brownienne (Knudsen *et al.*, 1996, Knudsen *et al.*, 1997) ont confirmé les résultats de Nguyen et Kausch (1988) lorsque les interactions hydrodynamiques sont prises en compte en écoulement laminaire :  $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1}$ .

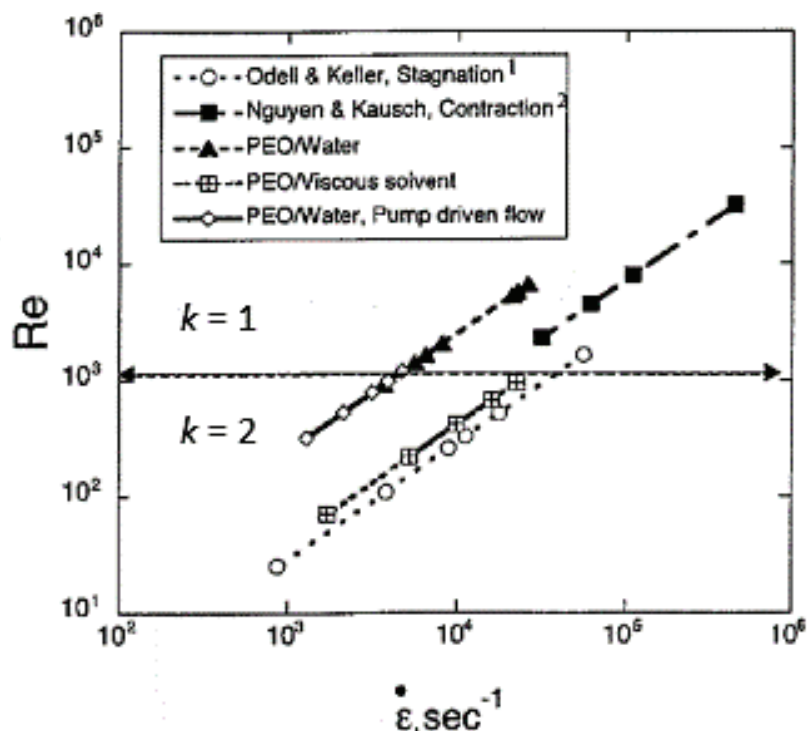


Figure 26 : Influence du nombre de Reynolds (régime d'écoulement) sur le taux de déformation critique de scission (Islam *et al.*, 2004).

La dégradation d'une solution diluée de polymères a été aussi étudiée dans le cadre du phénomène de réduction de traînée (en anglais : *drag reduction*). Pour résumer, la réduction de traînée consiste en une importante réduction des pertes de charge induite par la présence de très petites quantités d'additifs (polymères, tensio-actifs ou fibres) dans un fluide en écoulement turbulent. Ce phénomène, de grande importance pratique, met en jeu des interactions complexes entre ces additifs et la structure de l'écoulement turbulent. Or, lors de l'utilisation d'additifs polymères, le phénomène de dégradation mécanique peut accompagner cette réduction de traînée. C'est pour répondre à cette problématique qu'a été plus particulièrement étudiée la dégradation mécanique de solutions diluées de polyacrylamide (PAM) et de poly(oxyde d'éthylène) (POE) dans des écoulements élongationnels transitoires en régime turbulent (Vanapalli *et al.*, 2005). Ces auteurs ont montré que la relation entre le taux de déformation nécessaire à la rupture des chaînes macromoléculaires et la masse molaire est respectivement :  $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,23 \pm 0,12}$  pour le POE et



$\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1,27 \pm 0,16}$  pour le PAM [*cf.* Figure 27]. Ainsi, pour ces deux polymères, l'exposant  $k$  de la loi  $\dot{\epsilon}_f \propto M^{-k}$  est proche de ceux obtenus par Nguyen et Kausch (1988) et Knudsen *et al.* (1996).

Figure 27 : Dépendance du taux de déformation critique de scission à l'entrée de la contraction avec la masse molaire (écoulement turbulent). Les symboles en noir correspondent aux résultats obtenus pour le POE et ceux en blanc pour le PAM (Vanapalli *et al.*, 2005).

Nguyen et Kausch (1991) ont confirmé cette valeur de  $k$ , proche de 1, en étudiant la dégradation mécanique de solutions diluées de polystyrène, pour des écoulements ayant des nombres de Reynolds compris entre 200 et 200 000. Ils n'ont en effet observé aucun changement de loi autour de  $Re = 4\ 000$ , frontière entre l'écoulement laminaire et turbulent dans une conduite, suggérant que la loi de puissance entre le taux de déformation nécessaire à la rupture des chaînes macromoléculaires et la masse molaire ne dépendait pas du régime d'écoulement en écoulement transitoire (Nguyen et Kausch, 1991).

Concernant les écoulements stationnaires (QSSF), il convient de souligner que l'ensemble des travaux présentés dans le paragraphe 1.2 ont été effectués en écoulement laminaire. La dégradation mécanique de chaînes polymères en écoulement turbulent a été étudiée théoriquement par Vanapalli *et al.* (2006), à partir de la détermination de l'expression de la force de traînée exercée sur des bâtonnets rigides dans une cascade turbulente de Kolmogorov. Ce modèle s'appuie sur l'hypothèse que les macromolécules sont totalement dépliées avant rupture, en accord avec un scénario de scission en milieu de chaîne en turbulence (Horn et Merrill, 1984). L'expression de la force de traînée obtenue conduit à une dépendance du taux de déformation critique de scission avec la masse molaire  $M$  en  $M^{-2} \ln(M)$ . D'après ces auteurs, l'ensemble de données de la littérature (Odell et Keller, 1986, Nguyen et Kausch, 1992) se conforme à cette loi. Ils ont aussi constaté qu'elle était particulièrement bien respectée et semblait universelle. D'après Vanapalli *et al.* (2006), les expériences de dégradation annoncées en régime laminaire sont en fait perturbées par des effets inertiels même à faibles nombre de Reynolds. La dégradation des chaînes obéit alors à un mode de dégradation similaire à celui identifié en écoulement inertiel par Vanapalli *et al.* (2006) et basé sur la cascade de Kolmogorov.

## 1.5. Caractérisation expérimentale de la dégradation

### 1.5.1. Localisation et quantification des phénomènes de dégradation

Les articles cités précédemment ont souligné les conditions différentes de dégradation rencontrées en écoulement élongationnel permanent (*Quasi Steady State Flow*: QSSF) et en écoulement élongationnel transitoire (*Fast Transition Flow*: FTF). Dans cette partie, nous allons plus particulièrement nous intéresser à la caractérisation expérimentale et quantitative des phénomènes de dégradation dans ces deux types d'écoulement. Pour ce faire, nous allons nous appuyer sur les travaux menés par Hunkeler *et al.* (1996). Ces auteurs ont en effet fait circuler des solutions diluées de polymères identiques, à température constante, dans des écoulements élongationnels permanent et transitoire de même géométrie (Hunkeler *et al.*, 1996). Pour y parvenir, ils ont utilisé un système de jets opposés (écoulement permanent) dont une partie est amovible et laisse place à un système de jet simple avec une contraction (écoulement transitoire). Ce dispositif permet aussi de mesurer la biréfringence.

Des exemples de profils de biréfringence obtenus avec une solution de 1,0 g.L<sup>-1</sup> de polystyrène dans la décaline en écoulements transitoire et permanent sont présentés sur la Figure 28 pour un même débit. Les courbes montrent clairement que l'intensité de la biréfringence est plus élevée et plus localisée dans l'écoulement présentant un point de stagnation. Dans cet écoulement permanent, en effet, la zone proche du point de stagnation donne lieu à un fort étirement des chaînes alors que dans le reste de l'écoulement, les chaînes ne sont quasiment pas orientées. En revanche, l'écoulement transitoire oriente quasiment toutes les chaînes, mais de façon plus modérée.

Figure 28 : Profils de biréfringence pour une solution de PS ( $M_w = 4 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>), en fonction de la distance verticale à partir du centre de l'orifice. Les profils relatifs aux écoulements stationnaire (■) et transitoire (▲) ont été enregistrés à un débit de 85,7 mL.min<sup>-1</sup> (Hunkeler *et al.*, 1996).

En supposant que la biréfringence est représentative de l'énergie accumulée par les liaisons covalentes de la chaîne macromoléculaire, Hunkeler *et al.* (1996) déduisent un diagramme, représenté sur la Figure 29, montrant que la proportion de chaînes pouvant se dégrader, c'est-à-dire ayant accumulé localement plus d'énergie que l'énergie d'une liaison covalente C-C, est beaucoup plus importante en écoulement transitoire (80 %) qu'en écoulement permanent (0,5 %).

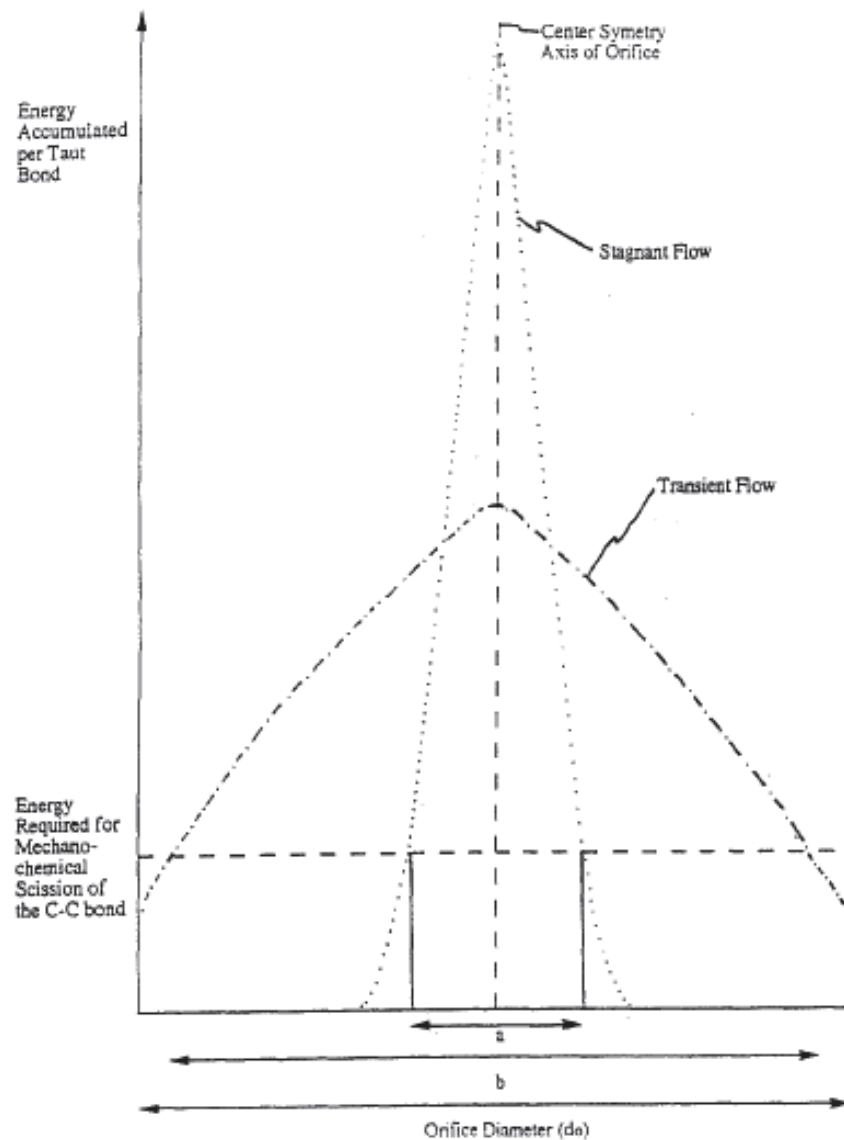


Figure 29 : Diagramme donnant le nombre de molécules pouvant être dégradées en écoulement transitoire et stationnaire déduit de profil de biréfringence (Hunkeler *et al.*, 1996).

Plusieurs données expérimentales viennent aussi conforter cette analyse et montrent qu'un écoulement transitoire dégrade systématiquement plus de chaînes qu'un écoulement permanent pour un taux de déformation identique (Odell et Keller, 1986, Nguyen, 2001).

### 1.5.2. Caractérisation des masses molaires après dégradation

Dans un écoulement stationnaire, les mesures de biréfringence ont montré l'existence de deux pics, correspondant à deux familles de masse molaire, dès le premier passage de la solution de polymères : le pic de forte amplitude caractérisant la solution initiale et l'autre, de très faible amplitude, caractérisant les chaînes dégradées. La masse molaire des chaînes dégradées est deux fois plus faible que celle des chaînes non-dégradées, montrant que la scission des chaînes se produit en leur milieu [cf. Figure 30] (Odell et Keller, 1986). Ce résultat confirme que la contrainte est maximale au centre de la chaîne lors de son étirement dans un écoulement élongationnel permanent. Lors des passages successifs suivants, le pic de biréfringence correspondant à la masse molaire de la solution initiale disparaît progressivement au profit de celui correspondant aux chaînes dégradées.

Figure 30 : Distribution des masses molaires dérivées de la biréfringence au cours du temps de dégradation en écoulement stationnaire (Odell et Keller, 1986).

Par ailleurs, des mesures en chromatographie par perméation de gel [cf. Figure 31], obtenues après dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement transitoire laminaire, ont confirmé que la rupture des chaînes de polymère a lieu au milieu, comme le montrent de nombreux travaux (Hunkeler *et al.*, 1996, Nguyen, 2001, Nguyen et Kausch, 1992). En effet, on constate que le second pic consécutif à la dégradation correspond à la moitié de la masse du produit non dégradé.

Figure 31 : Distribution des masses molaires d'une solution diluée de PS ( $8,5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) / décaline ( $I_p > 1,02$ ) après passage dans un écoulement FTF. Les courbes représentent la solution non dégradée (—), la solution après passage à un taux de déformation de  $3,73 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  ( $\cdot \cdot \cdot$ ) ;  $3,24 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (— —) ;  $2,12 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (— —) (Hunkeler *et al.*, 1996).

Des caractérisations de masse molaire après dégradation mécanique en écoulement transitoire turbulent ont également été menées dans le cadre d'études sur la réduction de traînée. Ainsi, des mesures de chromatographie par exclusion stérique ont été réalisées sur des échantillons de polystyrène dissous dans du chloroforme ( $c = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  et  $M_w = 9 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) après dégradation dans une contraction brusque :  $\Delta P = 81 \text{ atm}$  et  $Re = 730\,000$  (Merill et Horn, 1983). Comme le montre la Figure 32, l'échantillon dégradé a une distribution de masse qui présente un pic centré sur  $M_w = 4,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ , qui montre que la scission des macromolécules a lieu près du centre de la chaîne ; ces résultats ont été confirmés par d'autres travaux de ces mêmes auteurs (Horn et Merill, 1984).

Plus récemment, de telles conclusions ont été confirmées en écoulement rhéométrique turbulent. La scission d'une macromolécule de masse  $M$  en deux segments de masse  $M/2$  a en effet été observée pour des polymères linéaires (POE, PAM et guar) ainsi que pour l'ADN, de structure hélicoïdale (Choi *et al.*, 2002, Hong *et al.*, 2010, Lim *et al.*, 2007). En résumé, le scénario de coupure en 2 segments de même longueur semble bien établi en régime dilué.

Figure 32: Chromatographes du polystyrène de masse  $M_w = 900\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  avant et après dégradation dans un écoulement élongationnel turbulent: (■■■■■) échantillon non dégradé, (—) échantillon dégradé, indice de scission = 0,37 (Merill et Horn, 1983).

## 1.6. Effet de la qualité de solvant

En écoulement stationnaire, l'exposant  $k$  de la dépendance en masse du taux de déformation critique de scission est égal à 2 quelle que soit la nature du solvant. La chaîne étant complètement étirée par l'écoulement la qualité de solvant devient moins influente. Dans la littérature, l'effet de la qualité de solvant a été principalement étudié lors de la dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères en écoulement transitoire. Dans cette partie, nous intéresserons alors à l'effet de solvant en écoulement élongationnel transitoire.

Harrington et Zimm (1965) se sont intéressés à l'étude de la dégradation d'une solution diluée de PS ( $M_w = 10,4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) en bon (toluène) et mauvais solvant (méthyléthylcétone) soumise à un écoulement transitoire laminaire. Après un passage dans un capillaire, le taux de dégradation et la contrainte ont notamment été déterminés. Les courbes représentant ces résultats montrent clairement qu'il faut appliquer une contrainte plus élevée pour une solution diluée de polymères en bon solvant pour obtenir le même taux de dégradation. La dégradation mécanique d'une solution diluée du polystyrène serait ainsi favorisée en mauvais solvant.

Figure 33 : Taux de dégradation en fonction de la force de traction moyenne après 1 passage dans un capillaire : ○ polystyrène + méthyléthylcétone (mauvais solvant), ● polystyrène + toluène (bon solvant) (d'après Harrington et Zimm, 1965).

Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs dans des travaux présentés dans le tableau récapitulatif ci-dessous :

Auteurs	Polymère	Ecoulement	Qualité de solvant		Conclusion
			Bon	Mauvais	
Zakin et Hunston (1978)	Polystyrène (PS)	Turbulent	Benzène, Toluène	Mélange Toluène et isooctane	Le polymère se dégrade plus en mauvais solvant
Huston et Zakin (1980)					
Merill et Leopairat (1980)	Poly(styrène sulfonate) de sodium (SPSS)	Elongationnel	Eau	Eau en présence de chlorure de sodium (NaCl)	Le polymère se dégrade plus en présence de NaCl

Tableau 8 : Récapitulatif des études publiées sur l'effet de la qualité du solvant sur la dégradation : conditions expérimentales et conclusions.

Dans le cadre d'une étude expérimentale sur le phénomène de réduction de traînée (drag reduction), Moussa *et al.* (1993) ont utilisé un polyisobutylène (PIB) de haut poids moléculaire ( $3,8 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) introduit à hauteur de 0,2 g.L<sup>-1</sup> dans du cyclohexane (bon solvant) ou dans du toluène (mauvais solvant). Ils ont fait s'écouler à différents débits ces solutions à travers un rhéomètre capillaire et comparé leurs réponses après un et deux passages [*cf.* Figure 34]. Ils ont constaté que le PIB en bon solvant perdait 20 % d'efficacité alors qu'en mauvais solvant la perte atteignait 60 %. Ces observations concernent les conditions de bas Reynolds. Aux forts nombres de Reynolds, la tendance s'inverse. D'après les auteurs, la dégradation mécanique serait favorisée en mauvais solvant à faibles nombres de Reynolds par la présence d'enchevêtrements intramoléculaires qui constitueraient des points de scission préférentielle. Aux forts nombres de Reynolds, la dégradation serait privilégiée en bon solvant avec une coupure essentiellement centrale. Des analyses chromatographiques ont été menées mais restent difficiles à interpréter.

Figure 34 : Graphe représentant le facteur de friction de Fanning obtenu après un passage (symbole vide) et deux passages (symbole plein) en fonction du nombre de Reynolds pour une solution de PIB  $c = 0,20$  g.L<sup>-1</sup> dans différents solvants (Moussa *et al.*, 1993).



En écoulement transitoire, une étude vient nuancer les précédentes observations (Merill et Horn, 1987). Ces auteurs ont étudié la dégradation de polystyrène dissous dans un mélange chloroforme et méthanol en écoulement laminaire transitoire, en faisant varier le rapport massique chloroforme / méthanol afin de changer la qualité de solvant. Le chloroforme est en effet considéré comme un bon solvant et un mélange chloroforme/méthanol contenant ~75 % de chloroforme comme un mauvais solvant (Horn et Merrill, 1987). Les résultats montrent que la rupture des chaînes de PS n'est pas affectée par la qualité du solvant. Pour Horn et Merrill (1987), l'écart entre les résultats obtenus avec chloroforme et ceux obtenus avec des mélanges chloroforme/méthanol n'est pas significatif et est compris dans la barre d'erreur.

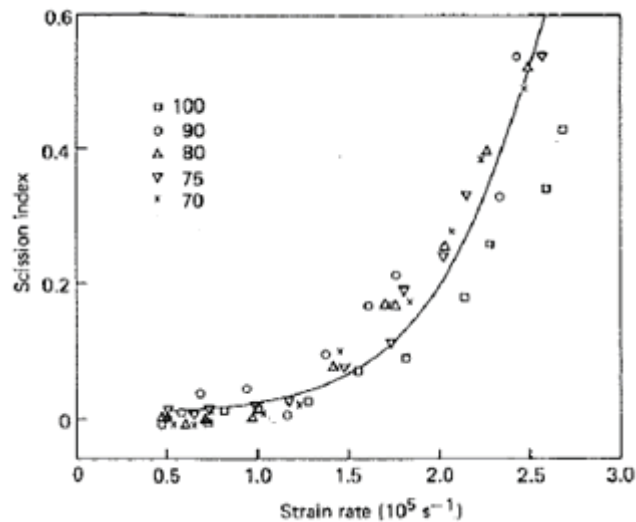


Figure 35 : Indice de scission,  $\sigma = \frac{\overline{M}_n^0}{\overline{M}_n} - 1$ , en fonction du taux de déformation pour des solutions diluées de polystyrène dans des mélanges chloroforme/méthane à différents pourcentages massiques en chloroforme (d'après Merill et Horn (1987)).

Les résultats obtenus par Nguyen et Kausch (1990) confirment la conclusion de Merill et Horn (1987) : la qualité du solvant n'aurait pas d'influence sur la dégradation mécanique des chaînes polymères. C'est ce que montre la Figure 36 tirée de ces travaux, qui représente la distribution des masses molaires d'une solution diluée de polystyrène en bon solvant (1-méthyl-naphthalène) et mauvais (décane) solvant après dégradation. Les conditions expérimentales choisies ont permis d'étudier la dégradation mécanique de solutions de PS isovisqueuses dans deux solvants différents. Les résultats montrent que l'influence apparente de la qualité du solvant pourrait être due en fait à des effets de viscosité et non à la qualité de solvant. Ces résultats montrent aussi qu'en écoulement transitoire, le scénario de scission en milieu de chaîne est valide, tant en bon qu'en mauvais solvant.

Figure 36 : Distribution des masses molaires pour un échantillon de polystyrène ( $M_w = 1,03 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_w/M_n = 1,017$ ) après dégradation dans de la décaline (-) et 1-méthyl-naphthalène (- - -) (Nguyen et Kausch, 1990).

L'effet de la qualité de solvant sur la dégradation d'une solution diluée en écoulement transitoire a aussi été étudié théoriquement dans le cas des solutions diluées de polymères. Citons les travaux théoriques de Rabin qui, partant d'une hypothèse de conformation de chaîne isolée en écoulement élongationnel transitoire, a exprimé théoriquement la dépendance en masse du taux de déformation critique de scission  $\dot{\epsilon}_f$ .

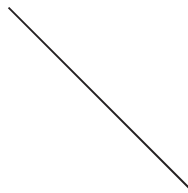


Figure 37 : Schéma du scénario de scission d'une macromolécule en écoulement transitoire (d'après Odell *et al.* (1990), Rabin (1988)).

Rabin (1988) a déterminé une expression de la relation entre le taux de déformation critique nécessaire à la rupture d'une chaîne macromoléculaire  $\dot{\epsilon}_f$  et le rayon de giration  $R_g$  de cette chaîne :

$$\dot{\epsilon}_f \approx R_g^{-2} \qquad \text{Équation 38}$$

Le rayon de giration étant une fonction puissance de la masse molaire :

$$R_g \approx M^{\nu} \quad \text{Équation 39}$$

avec  $\nu = 0,5$  en mauvais solvant,  $\nu = 0,6$  en bon solvant (Flory, 1969),

l'exposant  $k$  de la loi  $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$  serait égal à 1 en mauvais solvant et 1,2 en bon solvant, ce qui serait en accord avec une dégradation plus efficace en bon qu'en mauvais solvant.

Les solutions diluées de polymère ont aussi été dégradées sous agitation très forte induite par des appareils de type mixeur. Dans ce type d'écoulement élongationnel turbulent, il a été montré très majoritairement que la dégradation est favorisée en mauvais solvant (Johnson et Price, 1960, Rodriguez et Winding, 1959, Zakin et Hunston, 1978). A notre connaissance, seul Nakano *et al.* affirment le contraire en 1975 lors de l'étude de la dégradation du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle dans différents solvants (Nakano et Minoura, 1975a, Nakano et Minoura, 1975b).

En conclusion, les résultats issus de la littérature sont contradictoires, certains auteurs affirment que, pour des nombres de Reynolds faibles ou modérés, la dégradation d'une solution diluée de polymères est favorisée en mauvais solvant, tandis que d'autres, moins nombreux, affirment le contraire, ou encore que la dégradation est indépendante de la qualité du solvant.

## 1.7. Effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques

Dans le cadre d'études à visée applicative dans le domaine pétrolier, Moan et Omari (1992) se sont intéressés à la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères dans des écoulements du type de ceux rencontrés dans le réservoir. Il a été montré que la dégradation d'une solution diluée de HPAM dans un milieu poreux est due au caractère principalement élongationnel de l'écoulement dans les régions convergentes situées à l'entrée des pores. Une évolution des viscosités apparentes en fonction du nombre de passages  $N$  dans le milieu poreux a été observée par ces auteurs. La Figure 38 met en évidence que, dès les premiers passages, la dégradation est importante, et atteint une valeur quasi constante après un nombre de passages élevé (Moan et Omari, 1992).

Figure 38 : Viscosité relative en fonction du nombre de passage à travers une membrane nucléopore (3\* $\mu\text{m}$ ) : (o) taux de déformation de 14 600  $\text{s}^{-1}$ , ( $\Delta$ ) taux de déformation de 11 700  $\text{s}^{-1}$  (Moan et Omari, 1992).

Cette étude comprend également l'analyse de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  et du coefficient de Huggins,  $k_H$ , des solutions dégradées [cf. Tableau 9].

Milieu poreux	Taux de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )	$[\eta]$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_H$	$M_w$ ( $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Membranes nucléopores (5 $\mu\text{m}$ )	6 000	2 960	0,44	
	7 000	2 630	0,77	9,3
	9 000	2 400	0,86	8,5
	15 000	2 110	1,15	
Membranes nucléopores (3 $\mu\text{m}$ )	11 700	2 500	0,70	10,0
	14 600	2 070	0,92	10,0

Solution de polymères non dégradée :  $[\eta] = 3\,900 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $k_H = 0,95$ ,  $M_w = 12 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tableau 9 : Caractéristiques moléculaires et hydrodynamiques des solutions diluées de polyacrylamide après passage à travers un milieu poreux (d'après (Moan et Omari, 1992)).

Ces résultats montrent que la dégradation en milieu poreux conduit à une diminution de la viscosité intrinsèque et une augmentation du coefficient de Huggins. Une des explications proposées est que les fragments dégradés présentent nombre de radicaux libres qui s'associent pour former un polymère ramifié. De tels mécanismes ont également été proposés pour expliquer le comportement rhéologique de solutions diluées et semi-diluées de POE soumises à différents protocoles d'agitation (Bossard *et al.*, 2010, Duval et Sarazin, 2003). Signalons que les formulations utilisées en EOR contiennent des additifs anti-radicalaires qui devraient limiter ce phénomène de recombinaison sur champ.

### En résumé :

L'étude de la dégradation mécanique de solutions diluées de polymères en écoulement élongationnel a fait l'objet de nombreux travaux. La plupart de ces études a été menée en vue de déterminer le taux de déformation à partir duquel la scission des chaînes macromoléculaires se produit. Les résultats de la littérature montrent qu'il existe une relation entre ce taux de déformation critique nécessaire à la scission et la masse molaire moyenne en poids  $M$ , de type loi de puissance :  $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$ , dont l'exposant  $k$  dépend à la fois de la nature (stationnaire ou transitoire) et du régime (laminaire ou turbulent) de l'écoulement élongationnel.

Le mécanisme de dégradation d'une solution de polymères est relativement bien compris en régime laminaire :

en écoulement permanent : la valeur de l'exposant  $k \sim 2$  est bien établie et la rupture d'une chaîne isolée en son centre lorsqu'elle est complètement dépliée fait l'unanimité ;

en écoulement transitoire : la valeur de l'exposant  $k$  est encore discutée, même si une valeur  $k \sim 1$  est souvent rencontrée. Le mécanisme de dégradation est cependant plus complexe et pourrait dépendre des interactions hydrodynamiques, de la qualité du solvant ou encore de l'action du pré-cisaillement. Le scénario de scission de la chaîne en son milieu semble également valide.

La dégradation mécanique d'une solution diluée de polymères en écoulement turbulent a été surtout étudiée dans le cadre des phénomènes de réduction de traînée. Ces travaux ont montré que, comme en régime laminaire, la scission a vraisemblablement lieu au centre de la chaîne. Par ailleurs, en écoulement transitoire turbulent, la relation entre le taux de déformation critique nécessaire à la scission et la masse molaire moyenne serait identique à celle en écoulement laminaire :  $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-1}$ , cependant plus récemment, une loi en  $M^{-2} \ln(M)$  a été obtenue, sur une large plage de nombre de Reynolds. Cette loi est valable aussi bien en écoulement permanent que transitoire.

L'effet de la qualité de solvant sur la dégradation mécanique de solutions de polymères a fait également l'objet de quelques travaux, mais les conclusions sont contradictoires, certains auteurs affirment que la dégradation est favorisée en mauvais solvant, tandis que d'autres affirment le contraire, ou bien encore que la dégradation est indépendante de la qualité du solvant.

Enfin, les effets de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques de solutions diluées de polymères ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux expérimentaux. Ces travaux montrent clairement un effet de la dégradation sur les propriétés rhéologiques des solutions.