

Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de polymère

1. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée : étude bibliographique

Après avoir présenté la dégradation mécanique en régime dilué, nous abordons celle en régime semi-dilué. Contrairement au régime dilué, peu de travaux ont été publiés sur la dégradation des chaînes polymères en régime semi-dilué sous écoulement élongationnel permanent ou transitoire ; les principaux sont présentés ci-dessous.

1.1. Dégradation en écoulement élongationnel stationnaire (QSSF)

Après avoir étudié la dégradation mécanique en écoulement stationnaire de solutions diluées de polystyrène dans la décaline, Muller *et al.* (1992) l'ont étudiée dans le cas du régime semi-dilué. Les résultats expérimentaux suggèrent que l'écoulement stationnaire est très instable, avec aucun point de stagnation clairement identifié lorsque le régime est semi-dilué. C'est du moins l'interprétation que ces auteurs font des clichés de biréfringence [*cf.* Figure 50] qui montrent des phénomènes que les auteurs qualifient de « retour de flamme » (Keller *et al.*, 1987, Muller *et al.*, 1992).



Figure 50 : Cliché de biréfringence caractéristique d'une instabilité de type retour de flamme en écoulement stationnaire d'une solution semi-diluée de polystyrène dans la décaline (Keller *et al.*, 1987).

Par ailleurs, des analyses en chromatographie par perméation de gel ont montré que les solutions sont plus polymoléculaires après qu'avant dégradation [*cf.* Figure 51] mettant en évidence qu'il y a effectivement dégradation des macromolécules (Muller *et al.*, 1992).

Figure 51 : Distribution des masses molaires par CPG pour un système PS / décaline à 1.5 % : (—) non dégradé, (—) soumis à un taux de déformation de 18 000 s⁻¹, (○○○○) 26 000-30 000 s⁻¹ et (●●●●) 30 000 – 50 000 s⁻¹ (Muller *et al.*, 1992).

Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau 21, qui montre qu'en début de dégradation (échantillon 4), l'indice de polymolécularité est égal à 2 suggérant que la dégradation est statistique, si du moins l'indice de polymolécularité de la solution non-dégradée est inférieur à 12 (Kotliar, 1963). Une scission statistique des chaînes en régime semi-dilué peut s'expliquer par le fait que les points d'enchevêtrement du réseau sont autant de points où les efforts se concentrent, contrairement au cas dilué où la force maximale entraînant la scission des chaînes au voisinage du point de stagnation s'exerce au milieu de la chaîne.

Echantillon	Conditions de dégradation	M_w (g.mol ⁻¹)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p
0		5,73x10 ⁶	5,02x10 ⁶	1,34
4	18 000 s ⁻¹ pendant 2,6 h	5,05x10 ⁶	2,50x10 ⁶	2,00
5	26 000 – 30 000 s ⁻¹ pendant 12,8 h	1,51x10 ⁶	0,96x10 ⁶	1,57
6	30 000 – 50 000 s ⁻¹ pendant 10 h	1,31x10 ⁶	0,85x10 ⁶	1,54

Tableau 21 : Détermination des masses molaires moyennes en nombre et poids et de l'indice de polymolécularité par chromatographie d'exclusion stérique de solutions semi-diluées PS/décaline avant et après dégradation (Muller *et al.*, 1992).

Au fur et à mesure que la dégradation progresse (échantillon 5 et 6) l'indice de polymolécularité tend vers 1,5 ce qui traduit une scission des chaînes qui n'est plus statistique. D'après Muller *et al.* (1992), ce changement de scénario de scission est attribué à une diminution du nombre de points d'enchevêtrements suite aux précédentes dégradations.

Les mécanismes de dégradation d'une solution de polymères semi-diluée en écoulement quasi permanent sont donc différents de ceux d'une solution diluée : ils mettent en jeu les enchevêtrements, qui peuvent conduire à une scission plus ou moins statistique des chaînes.

1.2. Dégradation en écoulement élongationnel transitoire (FTF)

Des outils microfluidiques ont permis récemment d'étudier la dégradation mécanique de solutions de polymères semi-diluées en régime transitoire (Nghe *et al.*, 2010). L'intérêt de ce type de dispositif microfluidique est que l'étude peut se faire sur des petits volumes d'échantillon, dans un régime parfaitement laminaire, donc sans effets inertiels perturbateurs. Ces auteurs ont dégradé des solutions de poly(oxyde d'éthylène) (POE) polymoléculaires ($I_p = 1,8$) dans une contraction de taille micrométrique. Une fois que la solution est passée dans la contraction, le rapport des viscosités "après passage/avant passage" est mesuré. Dès que ce rapport devient inférieur à 1, il y a dégradation et le taux de déformation élongationnel critique peut ainsi être déterminé ; les résultats sont présentés sur la Figure 52.

Figure 52 : Perte de viscosité liée à la dégradation de solutions de POE à 0,8 % de différentes masses moléculaires : 8 MDa (•), 5 MDa (►), 2 MDa (◄), 1 MDa (■) et 0,6 MDa (*) (Nghe *et al.*, 2010).

La relation entre le taux de déformation critique et la masse molaire en poids a été déterminée. Ainsi, en écoulement transitoire, les auteurs ont obtenu : $\dot{\epsilon}_f \approx M^{-k}$ avec $k = 1,7 \pm 0,3$.

Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique couplé à la diffusion de lumière ont aussi été réalisées sur des solutions semi-diluées de polyacrylamide, polydiméthylacrylamide et poly(oxyde d'éthylène) après un ou plusieurs passages dans une contraction brusque (capillaire) en régime laminaire (Buchholz *et al.*, 2004). Comme le montre la Figure 53, la dégradation se traduit par une diminution significative de la masse molaire. Il est aussi à noter que la majorité des macromolécules sont dégradées durant le premier passage.

Figure 53 : Caractérisation par SEC/MALLS de solutions semi-diluées de POE $2,68 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c = 1000 \text{ ppm}$) initiale et dégradées en écoulement transitoire et laminaire (contraction brusque) (Buchholz *et al.*, 2004).

En conclusion, en régime semi-dilué, les quelques résultats de la littérature montrent que le scénario de scission est sans doute plus complexe qu'en régime dilué, la rupture des chaînes semblant s'effectuer de manière plus statistique en écoulement laminaire. A cet égard, les points d'enchevêtrement du réseau macromoléculaire pourraient jouer un rôle important dans les mécanismes conduisant à la rupture des chaînes.

1.3. Effets de la dégradation sur les propriétés rhéologiques

L'influence de la dégradation mécanique sur les propriétés visqueuses en cisaillement a été mise en évidence sur des solutions semi-diluées de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène) qui ont été passées à plusieurs reprises dans une contraction brusque à des taux de déformation élevés (Clay et Koelling, 1997, Nghe *et al.*, 2010). Les résultats montrent qu'après un faible nombre de passages, la baisse de viscosité est plus importante quand le taux d'élongation appliqué est plus élevé. La dégradation mécanique dans ces conditions apparaît graduelle. En revanche, quand le nombre de passages est élevé, la baisse de viscosité atteint un plateau et semble moins sensible au taux de déformation [*cf.* Figure 54].

Figure 54 : Rapport des viscosités newtoniennes après/avant dégradation en fonction de taux de déformation maximale (Clay et Koelling, 1997).

Les travaux de Vasquez *et al.* (2001) soulignent un autre effet de la dégradation mécanique sur les courbes d'écoulement de solutions semi-diluées de polyacrylamide : le caractère rhéofluidifiant diminue et le plateau newtonien est plus marqué pour la solution dégradée, en accord avec une diminution attendue du temps de relaxation du polymère dégradé [*cf.* Figure 55].

Figure 55 : Courbes d'écoulement en cisaillement d'une solution de polyacrylamide à 3 % après passage à différents débits dans une contraction brusque. Les courbes en pointillés représentent l'évolution de la viscosité apparente, pour chaque débit, prédite par le modèle de Carreau (Vazquez *et al.*, 2001).

La dégradation d'une solution semi-diluée de HPAM en écoulement transitoire laminaire a été étudié par Ghoniem *et al.* (1981). Lors de ces expériences, les auteurs ont mesuré les pertes de propriétés visqueuses en cisaillement et en écoulement élongationnel.

En écoulement élongationnel, ces pertes sont évaluées à partir des pertes de charge en entrée et sortie du dispositif de solutions non-dégradées et dégradées après un certain nombre de passages :

$$Perte \text{ en écoulement élongationnel} = \frac{(\Delta P_{end})_i - (\Delta P_{end})_N}{(\Delta P_{end})_i} \quad \text{Équation 40}$$

avec $(\Delta P_{end})_i$: pertes de charge totales en entrée et sortie du capillaire pour une solution non dégradée,

$(\Delta P_{end})_N$: pertes de charge totales en entrée et sortie du capillaire pour une solution dégradée après N passages dans le dispositif de dégradation.

ΔP_{end} est reliée aux propriétés visqueuses en élongation de la solution (Moan *et al.*, 1979). Les résultats obtenus par Ghoniem *et al.* (1981) ont montré que la perte des propriétés visqueuses en élongation est supérieure à celle en cisaillement.

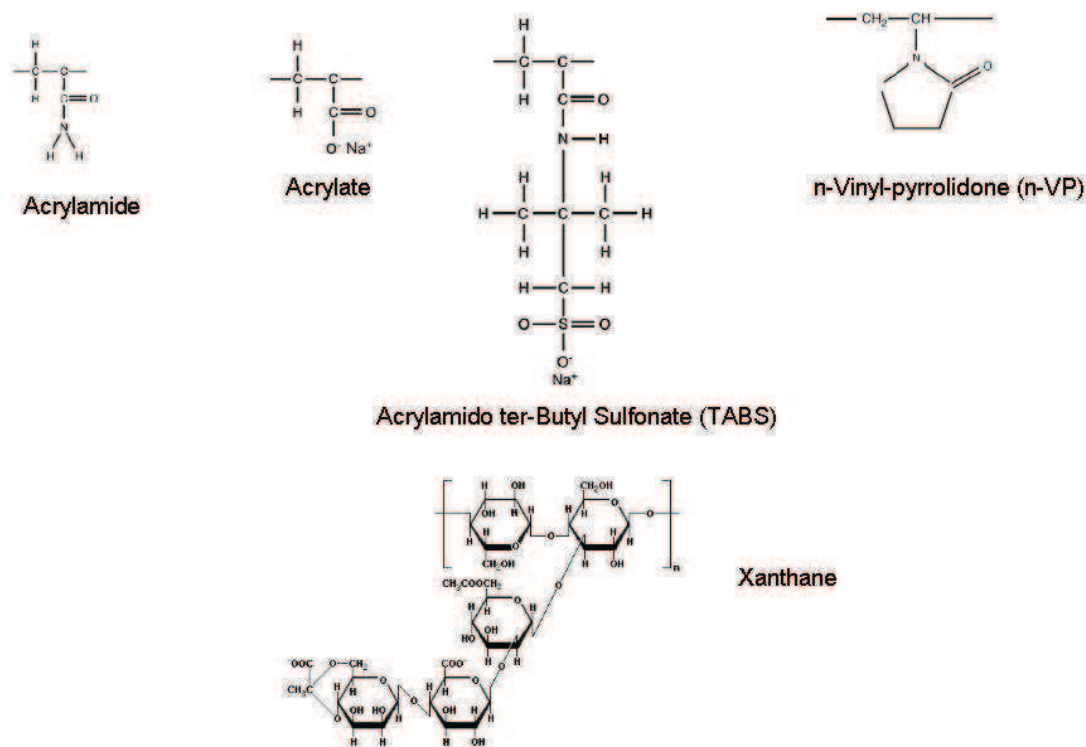
Plus récemment, Zaitoun *et al.* (2011) ont aussi étudié la dégradation de différentes solutions de polymères ayant la même viscosité en cisaillement initiale en écoulement transitoire. Les différents polymères utilisés pour cette étude sont présentés dans le Tableau 22 et la Figure 56. Ces solutions semi-diluées de polymères ont été dégradées après passage dans un capillaire (écoulement FTF) à différents taux de déformation et l'efficacité de la dégradation, est déterminée à partir du taux de dégradation, défini comme la perte de viscosité en cisaillement de la solution dégradée par rapport à la solution initiale :

$$DR(\%) = \frac{(\eta_{r_0} - \eta_r) * 100}{(\eta_{r_0} - 1)} \quad \text{Équation 41}$$

avec : η_r : viscosité relative de la solution ayant subie une sollicitation mécanique au plateau newtonien par rapport à la saumure,

η_{r_0} : viscosité relative de la solution de la solution non dégradée mesurée au plateau newtonien par rapport à la saumure.

Nom commercial	% AM (acrylamide)	% AAH (acrylate)	% TABS	% n-VP	Masse molaire (10^6 g.mol ⁻¹)	Concentration n (ppm)	Viscosité (cP)
FA 920	100				8	2 700	17,6
3630 S	72,2	27,8			18,5	850	18,7
AN 105	95		5		6	2 200	18,8
SAV505	50			50	6 - 8	4 800	17,3
3430 S	67,2	32,8			12	1 400	18,2
AN 125	75		25		8	2 000	18,3
Xanthane					2 - 5	1 000	17,8

Tableau 22 : Caractéristiques physico-chimiques des différents polymères utilisés (Zaitoun *et al.*, 2011).Figure 56: Structure chimique des différents monomères et du Xanthane utilisés par Zaitoun *et al.* (2011).

Les résultats de cette étude [*cf.* Figure 57] montrent que tous les polymères sont dégradés à des taux de cisaillement élevés, mais à des degrés divers selon leur structure chimique. A cet égard, il semblerait que plus les chaînes sont rigides et plus le taux de dégradation est faible.

A titre d'exemple, à masse molaire identique, le copolymère AN 125 (TABS et acrylamide) est plus résistant à la dégradation mécanique que le polymère FA 920 composé uniquement d'acrylamide. Il est à noter que l'interprétation de ces résultats peut être biaisée si les degrés de polymérisation des chaînes sont différents.

Pour cette série de polymères, le polymère le plus stable vis-à-vis de la dégradation mécanique est celui d'origine naturelle, le xanthane. Cette meilleure résistance à la dégradation mécanique peut s'expliquer par une masse molaire plus faible que celles des autres polymères.

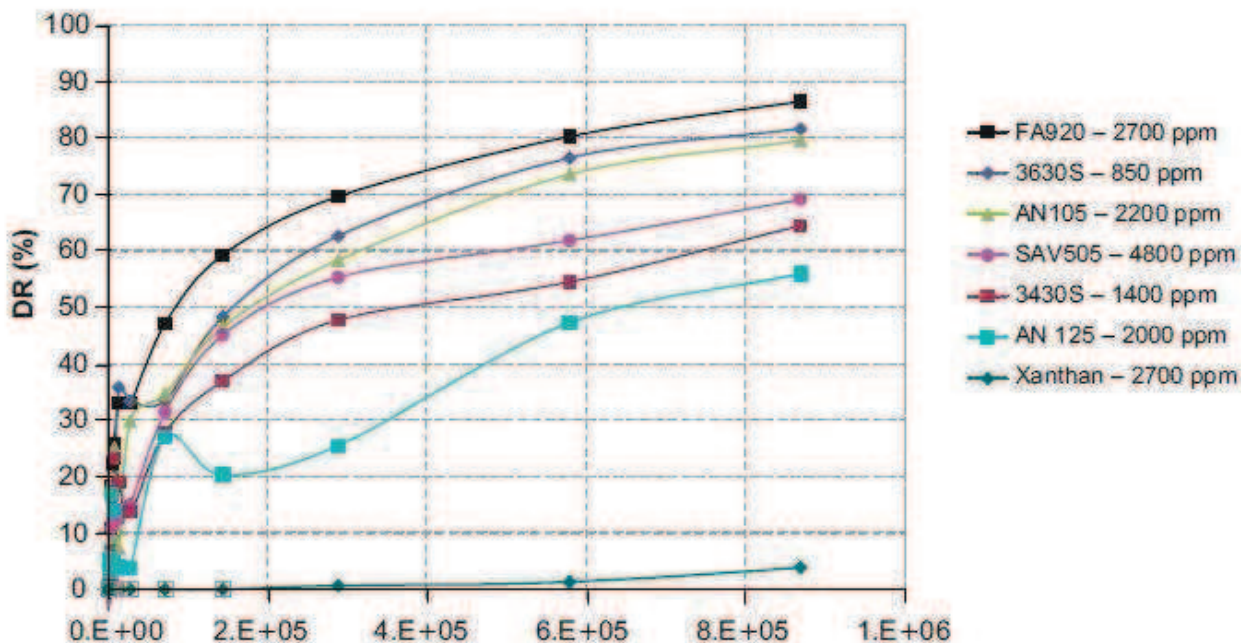


Figure 57 : Taux de dégradation en fonction du taux de cisaillement de solutions semi-diluées de différents polymères en présence de KCl (2 %) (Zaitoun *et al.*, 2011).

En résumé :

La dégradation mécanique de solutions de polymères en régime semi-dilué n'a pas été aussi étudiée qu'en régime dilué, loin s'en faut.

La dépendance en masse du taux de déformation au seuil de dégradation s'exprime à l'aide d'une loi de puissance dont l'exposant k est différent de celui obtenu en régime dilué.

D'après les analyses de chromatographie par exclusion stérique couplé à la diffusion de lumière, il semblerait que la scission des chaînes soit plus statistique en régime semi-dilué, en raison du rôle joué par les enchevêtrements intermoléculaires qui pourraient être des points de rupture préférentielle lors de la dégradation.

2. Dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de poly(oxyde d'éthylène) : étude expérimentale

Nous avons dans un premier temps étudié expérimentalement la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de poly(oxyde d'éthylène) en se concentrant sur trois points :

influence de la masse moléculaire sur la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d ;

scénario de scission ;

influence de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques (en élongation et en cisaillement).

Ces trois points ont déjà été abordés dans le cas des solutions diluées ; l'objectif est de mettre en évidence l'influence du régime de concentration sur la dégradation et ses conséquences rhéologiques.

2.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

Les poly(oxydes d'éthylène) de masses molaires en poids comprises entre 10^6 et 8×10^6 g.mol⁻¹ ont été dissous dans l'eau millipore à des concentrations de 2, 3 et 4 g.L⁻¹. Comme dans la partie précédente, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d est définie comme la vitesse pour laquelle une perte de viscosité de 10 % par rapport à la solution initiale est observée. Les résultats ont reportés dans le Tableau 23.

		$c = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 3,0 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 4,0 \text{ g.L}^{-1}$		
		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	1x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1	36,0	6 200	1,3	29,5	4 000	1,7	17,0	2 500
POE	2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,1	17,0	3 100	1,7	16,0	2 500	2,2	6,4	400
POE	4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2	13,0	1 400	3	7,0	355	4,0	0,5	12
POE	7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2,5	3,0	240	3,8	1,6	35			
POE	8x10 ⁶ g.mol ⁻¹	4,2	1,3	54	6,2	0,7	10			

Tableau 23 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds correspondant en écoulement de contraction brusque (système API) pour des solutions semi-diluées de POE.

La représentation graphique de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation en fonction de la masse molaire montre qu'il y a deux régions distinctes, toutes deux décrites par des lois puissance, $U_d \approx M_w^{-k}$, mais d'exposant k différent [cf. Figure 58]. Ces deux régions correspondent aux deux régimes d'écoulement, laminaire ($k \sim 3$) et turbulent ($k \sim 1$) [cf. Tableau 24].

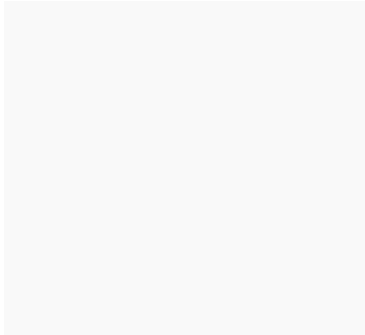


Figure 58 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions semi-diluées de POE en écoulement transitoire inertiel et laminaire (système API).

Concentration (g.L ⁻¹)	Valeur de l'exposant k	
	Écoulement inertiel	Écoulement laminaire
2,00	$k = 1,08$	$k = 3,18$
3,00	$k = 1,04$	$k = 3,08$
4,00		$k = 3,60$

Tableau 24 : Exposant k pour des solutions semi-diluées de POE dégradées par le système API selon le régime d'écoulement.

2.1.1. Dégradation mécanique en écoulement laminaire

Les précédentes analyses ont été réalisées à concentration c constante ; or, en solution semi-diluée, où les macromolécules sont enchevêtrées, il paraît plus approprié de se placer, non pas à c constant, mais à c/c^* constant. En effet, ce paramètre adimensionnel quantifie la densité des enchevêtrements et gouverne les propriétés rhéologiques des solutions semi-diluées (Doi et Edwards, 1988). On peut donc s'attendre à ce qu'il soit pertinent à considérer dans l'étude de la dégradation mécanique des solutions semi-diluées : dégrader à c/c^* constant revient à dégrader à densité d'enchevêtrement constante, quelle que soit la masse molaire considérée. La vitesse

caractéristique du seuil de dégradation U_d a été déterminée en écoulement transitoire laminaire (contraction brusque), pour c/c^* égal à 2 et 3 [cf. Tableau 25].

	$c/c^* = 2$			$c/c^* = 3$		
	c (g.L ⁻¹)	U_d (m.s ⁻¹)	Re	c (g.L ⁻¹)	U_d (m.s ⁻¹)	Re
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	3,6	15,8	1 200	5,4	10,5	390
POE 4x10 ⁶ g.mol ⁻¹	2,0	13,0	1 500	3,0	7	350
POE 7x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,6	12,5	1 600			
POE 8x10 ⁶ g.mol ⁻¹	1,0	11,6	1 400	1,4	5,9	370

Tableau 25 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d et nombre de Reynolds associé en écoulement laminaire avec contraction brusque (système API) pour des solutions semi-diluées de POE à c/c^* constant.

Les différentes vitesses U_d ont été représentées en fonction de la masse molaire sur la Figure 59. Ces résultats montrent qu'à c/c^* constant, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est très peu dépendante de la masse molaire.

Figure 59 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation en fonction de la masse molaire pour des solutions semi- diluées de POE dégradées en écoulement laminaire avec contraction brusque (transitoire) :
 ■ $c/c^* = 2$ et ● $c/c^* = 3$.

Ces résultats confirment que le paramètre pertinent qui influence la dégradation mécanique des solutions semi-diluées de polymères est la densité d'enchevêtrements, et pas la masse molaire. Par ailleurs, ces résultats tendent à montrer qu'augmenter la densité d'enchevêtrements facilite la dégradation mécanique des chaînes. L'ensemble de ces résultats suggère que les enchevêtrements jouent un rôle capital dans les mécanismes de dégradation des solutions macromoléculaires semi-diluées. Ils pourraient en effet être des points de scission préférentielle des chaînes.

2.1.2. Dégradation mécanique en écoulement inertiel

D'après les précédents résultats, les lois de puissance obtenues en écoulement inertiel seraient analogues pour les solutions diluées et semi-diluées. Pour le confirmer, nous avons étudié la dégradation mécanique de solutions semi-diluées de POE ($c = 2$ et 3 g.L^{-1}) en écoulement rhéométrique inertiel. Les résultats sont présentés sur la Figure 60.

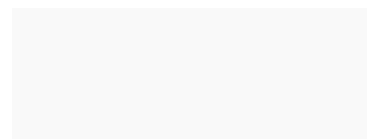


Figure 60 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions semi-diluées de POE en écoulement rhéométrique inertiel (AR2000).

D'après la Figure 60, la dépendance en masse de la vitesse U_d est caractérisée par la relation $U_d \approx M_w^{-1,2 \pm 0,1}$. Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus lors de l'étude de la dégradation mécanique avec le système API, mais aussi avec le rhéomètre AR 2000, des solutions diluées de POE en régime inertiel. Ils tendent donc à montrer que la relation entre la vitesse U_d et la masse molaire en poids M_w est associée à la dégradation mécanique en écoulement inertiel, indépendamment du régime de concentration considéré (dilué ou semi-dilué). Ceci suggère que les mécanismes de dégradation des chaînes polymères en écoulement inertiel sont semblables en régime semi-dilué et en régime dilué. La Figure 61 représentant la dépendance en masse de la vitesse U_d à c/c^* constant vient confirmer cette hypothèse. Contrairement à l'écoulement laminaire, la relation entre la vitesse U_d et la masse molaire est définie par une loi de puissance d'exposant k égal à 1, identique à celui obtenu à c constant. On en déduit que le mécanisme de dégradation en condition d'écoulement inertiel n'est pas contrôlé par les enchevêtrements mais par les

macromolécules et leur masse molaire. Tout se passe comme si les chaînes n'étaient plus contraintes par les enchevêtrements mais se comportaient comme des chaînes isolées. Ce résultat tendrait à montrer qu'un écoulement inertiel pourrait désenchevêtrer les chaînes polymères, mais la compréhension de ce mécanisme nécessiterait une description fine de la cinématique des écoulements inertiels considérés dans cette étude, ce qui n'est pas l'objet de cette thèse.

Figure 61 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions semi-diluées de POE à $c/c^* = 3$ en écoulement rhéométrique inertiel (AR2000).

En conclusion, la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée de POE dépend du régime d'écoulement :

en écoulement laminaire : l'influence de la masse moléculaire sur la vitesse au seuil de dégradation mécanique U_d est différente de celle observée pour les solutions diluées. En régime semi-dilué, c'est le réseau d'enchevêtrements qui semble gouverner la dégradation mécanique des chaînes. Les points d'enchevêtrement pourraient en effet être des points de scission préférentielle des chaînes ;

en écoulement inertiel : la dépendance en masse de la vitesse U_d est identique à celle obtenue pour les solutions diluées. Les chaînes ne sont plus contraintes par les enchevêtrements mais se comportent comme des chaînes isolées.

2.2. Scénario de scission

Dans la littérature, peu de travaux se sont intéressés au mécanisme de dégradation d'une solution semi-diluée en écoulement transitoire (contraction brusque). Nous allons nous y intéresser en étudiant des solutions semi-diluées de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ soumises à un écoulement laminaire ou inertiel engendré par un ou plusieurs passages dans le système API [cf. Tableau 26].

Polymère	Concentration (g.L ⁻¹)	Régime d'écoulement	Pression de dégradation (bar)	Vitesse de dégradation (m.s ⁻¹)	Nombre de cycles	Perte de viscosité
POE 2x10 ⁶ g.mol ⁻¹	3,6	laminaire	4	15,8	1	10
			4		7	22
		inertiel (Re = 2 500)	25	30,9	1	36
	5,4	laminaire	6	10,5	1	10
			6		7	33

Tableau 26 : Récapitulatif des solutions semi-diluées de POE 2x10⁶ g.mol⁻¹ dégradées en écoulement en contraction brusque (dégradeur API).

Avant l'analyse par SEC/MALLS, chaque solution a été diluée de façon à atteindre une concentration finale de 0,75 g.L⁻¹. Cette dilution est faite dans le but d'obtenir un pic de meilleure qualité et de le comparer à l'échantillon non dégradé et analysé à $c = 0,75$ g.L⁻¹.

La technique de chromatographie couplée à la diffusion de la lumière a permis d'étudier la dégradation d'une solution de POE 2x10⁶ g.mol⁻¹ après un et 7 passages dans une contraction brusque en écoulement laminaire pour des concentrations de 3,6 g.L⁻¹.

Les résultats présentés Figure 62 montrent qu'après un passage dans le système API, les macromolécules de faibles masses molaires sont affectées significativement par la dégradation mécanique. Cette observation est confirmée par l'échantillon ayant subi 7 passages dans le système API : les macromolécules sont dégradées quelle que soit leur masse molaire. Contrairement au régime dilué, les macromolécules de fortes masses molaires ne sont pas préférentiellement affectées par la dégradation mécanique.

Comme la dégradation mécanique semble affecter toutes les macromolécules, quelle que soit leur taille, il semble bien que le réseau d'enchevêtrements gouverne la dégradation mécanique et que les points de jonction sont autant de sites potentiels de dégradation mécanique.

Figure 62 : Dégradation en écoulement laminaire en contraction brusque : Caractéristiques physico-chimiques des solutions de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ ($c_{\text{initiale}} = 3,6$ 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 vert), solutions dégradées une fois avec le système API (en rouge), 7 fois avec le système API (en bleu).

L'ensemble des caractéristiques des solutions semi-diluées non-dégradées et dégradées après un certain nombre de passages sont présentées dans le Tableau 27. Pour l'échantillon soumis à 7 passages dans le système API, il faut noter que le rayon de giration, le rayon hydrodynamique et la viscosité intrinsèque diminuent très faiblement (~5 %), ce qui plaiderait plutôt en faveur d'une dégradation statistique des chaînes.

Pour les solutions de POE 2×10^6 g.mol⁻¹ ($c = 3,6$ g.L⁻¹), l'indice de polymolécularité est compris entre 2 et 1,8 selon le nombre de passages [cf. Tableau 27]. Kotliar (1963) a montré par la méthode de Monte-Carlo qu'un indice de polymolécularité de 2 caractériserait une scission statistique des chaînes. Nos résultats plaideraient donc plutôt en faveur d'un mécanisme de scission statistique au seuil de dégradation.

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		0,90x10 ⁶	1,60x10 ⁶	1,8	110	55	0,77
Laminaire – 1 passage	10	0,80x10 ⁶	1,60x10 ⁶	2,0	110	57	0,82
Laminaire – 7 passages	22	0,80x10 ⁶	1,42x10 ⁶	1,8	102	53	0,73
Inertiel – 1 passage	36	0,72x10 ⁶	0,93x10 ⁶	1,3	77	42	0,54

Tableau 27 : Masses molaires en poids M_w et en nombre M_n , rayon de giration, rayon hydrodynamique, indice de polymolécularité I_p , viscosité intrinsèque pour des solutions semi-diluées de POE ($c = 3\ 600$ ppm).

Le même type d'étude a été mené en écoulement inertiel sur une solution semi-diluée de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ à une concentration $c = 3,6 \text{ g.L}^{-1}$. En comparant les échantillons initial et dégradé en écoulement inertiel, on note que les chromatogrammes sont différents [cf. Figure 63]. Dans le cas d'une solution dégradée en écoulement inertiel, les macromolécules de masses molaires plus élevées sont plus affectées par la dégradation mécanique. Le mécanisme de dégradation des solutions semi-diluées de POE en écoulement inertiel semble comparable à celui des solutions diluées avec une rupture des chaînes en leur milieu.

Figure 63 : Dégradation en écoulement inertiel en contraction brusque : Caractéristiques physico-chimiques des solutions de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($c_{\text{initiale}} = 3,6 \text{ g.L}^{-1}$) déterminées par SEC/MALLS/DRI/DV. En traits pleins : signal de diffusion de la lumière (MALLS) ; en pointillés : signal RID ; solution initiale (en vert), solution dégradée à $U_d = 30,9 \text{ m.s}^{-1}$ avec le système API (en rouge).

En conclusion, si les chaînes restent enchevêtrées lors de la dégradation (cas du régime laminaire), la scission semble être statistique ; en revanche, si les chaînes se désenchevêtrent lors de la dégradation (cas du régime inertiel) celle-ci affecte préférentiellement les plus fortes masses molaires et la scission a lieu en milieu de chaîne. Ces différences de mécanisme de scission pourraient expliquer les différentes dépendances en masse de la vitesse U_d trouvées en écoulement laminaire ($k \sim 3$) et inertiel ($k \sim 1$) pour les solutions semi-diluées de POE.

2.3. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées dans les mêmes conditions que pour les solutions diluées. Pour l'étude, nous avons choisi la solution de POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ $c = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$ dégradée en écoulement laminaire à $U_d = 13,0 \text{ m.s}^{-1}$ pour laquelle un agent viscosifiant a été ajouté dans un ratio massique 50 : 50. Pour cette solution, la perte de viscosité en cisaillement est de 10 % et son comportement en cisaillement est quasi newtonien. Aux faibles taux de déformation, nous avons pu déterminer la viscosité en élongation. Comme le montre le Tableau 28, le nombre de Trouton de 4 est respecté, montrant que les viscosités en cisaillement et élongation sont affectées de la même manière par la dégradation mécanique.

Solutions	Conditions de dégradation	Viscosité en cisaillement (mPa.s)	Viscosité en élongation (mPa.s)	Nombre de Trouton
POE 4×10^6 g.mol ⁻¹ $c = 2$ g.L ⁻¹ dans un mélange eau/ sirop de sucre = 50 :50	Non dégradée	13,2	52,5	3,97
	Dégradée en écoulement laminaire (système API)	11,5	42,0	3,70

Tableau 28 : viscosité en cisaillement (AR2000) et en élongation (EVROC®) pour une solution de POE dégradé ou non en écoulement laminaire en contraction brusque.

Au-delà du taux d'élongation critique déterminé et présenté dans le Tableau 29, le nombre de Trouton augmente significativement pour la solution de POE 4×10^6 g.mol⁻¹ non dégradée et plus faiblement pour la solution dégradée, comme le montre la Figure 65. La perte de viscosité élongationnelle par rapport à la solution initiale, c'est-à-dire non dégradée, atteint 60 % à un taux d'élongation d'environ 350 s⁻¹. En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour la solution diluée au seuil de dégradation, on note que, pour un même taux d'élongation, la viscosité élongationnelle est affectée par la dégradation mécanique avec la même intensité pour les deux régimes d'écoulement. De plus, ces résultats montrent que, comme pour les solutions diluées, la dégradation mécanique altère davantage la viscosité élongationnelle des solutions semi-diluées que leur viscosité en cisaillement.

Figure 64 : Nombre de Trouton en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de POE 4×10^6 g.mol⁻¹, T=23°C : ■ solution initiale $c = 2$ g.L⁻¹, ● solution dégradée à 13,0 m.s⁻¹, $c = 2$ g.L⁻¹, ▲ solution initiale $c = 0,6$ g.L⁻¹, ▼ solution dégradée à 8,9 m.s⁻¹ $c = 0,6$ g.L⁻¹.

Pour mieux comprendre les conséquences de la dégradation sur les propriétés élongationnelles des solutions de POE, nous avons essayé de comparer la réponse de la solution dégradée de POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ avec celles de POE de différentes masses molaires. Les premiers résultats ont montré que la réponse de la solution dégradée tendait à se rapprocher de celle d'une solution composée de POE 2 et $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ [cf. Figure 65]. Il en est de même pour le taux d'élongation critique [cf. Tableau 29]. Ces premiers résultats montrent que lorsqu'une solution semi-diluée de POE est dégradée en écoulement laminaire, les propriétés élongationnelles ne sont pas les mêmes que celles d'une solution de POE de masse molaire $M_0/2$ comme dans le cas des solutions diluées de POE. Cette observation met de nouveau en évidence que la scission des chaînes d'une solution semi-diluée n'a pas lieu en milieu de chaîne, mais qu'elle est plutôt statistique en écoulement laminaire, en raison du rôle joué par les points d'enchevêtrements.

Solutions à $c = 2 \text{ g.L}^{-1}$	$\dot{\epsilon}_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\lambda \text{ (ms)}$
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ non dégradée	90	11,1
POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradée à $13,0 \text{ m.s}^{-1}$	120	8,3
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1} + 4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (50: 50)	160	6,3
POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$	215	4,7

Tableau 29 : Détermination de taux d'élongation critique et du temps de relaxation pour différentes solutions de POE à $c = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

Figure 65 : Nombre de Trouton en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de POE à $c=2 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^\circ\text{C}$: ■ POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ▼ solution contenant du POE 2 et $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dans un ratio massique 50:50, ● POE $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé à $13,0 \text{ m.s}^{-1}$, ▲ POE $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

En résumé :

L'étude du seuil de dégradation en fonction de la masse molaire moyenne M_w a montré que l'influence de la masse moléculaire était différente selon le régime d'écoulement.

En écoulement laminaire, la dégradation mécanique ne dépend pas de la masse molaire mais semble être gouvernée par le réseau d'enchevêtrements, ce qui a été confirmé par les analyses SEC/MALLS. En effet, la dégradation mécanique semble affecter toutes les macromolécules, indépendamment de leur masse molaire, en accord avec un scénario de scission statistique. Les points d'enchevêtrements auraient ainsi un rôle crucial dans le mécanisme de dégradation, en tant que points de rupture préférentielle.

En écoulement inertiel, la dépendance en masse de la vitesse U_d est identique à celle des solutions diluées. Il semblerait donc qu'en écoulement inertiel les macromolécules puissent se désenchevêtrer et être alors scindées en leur milieu comme des macromolécules isolées.

Les propriétés en élongation sont affectées de façon identique en régime dilué et semi-dilué. Au seuil de dégradation, les viscosités en cisaillement et en élongation ont diminué de 10 %. En revanche, aux taux d'élongation élevés, la résistance à l'élongation est aussi fortement impactée que pour les solutions diluées : elle peut diminuer d'environ 60 % à 400 s⁻¹ par rapport à la solution non-dégradée. On s'attend donc à ce que la dégradation mécanique ait un impact considérable sur l'injectivité du POE et sur son efficacité de balayage, ce qui sera confirmé dans la Partie 4.

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

La dégradation mécanique de polyacrylamide partiellement hydrolysé (HPAM) a fait l'objet de quelques études mais aucune ne traite de l'influence de la masse molaire sur la dégradation mécanique. La première partie de ce paragraphe est consacrée à ce point. Nous nous intéresserons ensuite à l'impact de la dégradation sur les propriétés rhéologiques, notamment celles en élongation, et nous le comparerons à celui observé pour les solutions diluées.

3.1. Influence de la masse molaire sur la dégradation

3.1.1. Dégradation mécanique en écoulement laminaire

La dégradation en écoulement laminaire a été étudiée à partir de solutions de HPAM de masses molaires en poids égales à 10,8, 12,4 et 18x10⁶ g.mol⁻¹. Nous avons tout d'abord déterminé la vitesse au seuil de dégradation correspondant à une perte de viscosité en cisaillement de 10 %.

Toutes les valeurs sont regroupées dans le Tableau 30 ci-dessous :

Masse molaire de HPAM (g.mol ⁻¹)	$c = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$			$c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$		
	c/c^*	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re_d	c/c^*	$U_d \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	Re_d
8×10^6				2,1	10,5	750
$10,8 \times 10^6$	1,5	12,4	1 000	2,3	4,6	180
$12,4 \times 10^6$	1,7	8,6	600	2,5	2,8	80
18×10^6	10,0	2,5	130	15,0	0,8	20

Tableau 30 : Vitesse caractéristique au seuil de dégradation et nombre de Reynolds caractérisant le début de la dégradation selon la masse moléculaire de HPAM et la concentration.

La Figure 66 montre que la dépendance en masse de la vitesse au seuil de dégradation suit aussi une loi de puissance du type $U_d \approx M_w^{-k}$, d'exposant k égal à $3,2 \pm 0,1$. Cette valeur est en accord avec celle obtenue pour les solutions semi-diluées de POE.

Figure 66 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions aqueuses semi-diluées de HPAM en présence de $7,5 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl en écoulement transitoire (système API) : ■ $c = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$, ● $c = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$.

Les similitudes obtenues entre les solutions semi-diluées de HPAM et POE en écoulement laminaire (effet de la masse molaire) nous conduisent à penser que pour les solutions de HPAM de même densité d'enchevêtrements, comme pour les solutions de POE, la vitesse caractéristique du seuil de dégradation ne dépend pas de la masse molaire.

3.1.2. Dégradation mécanique en écoulement inertiel

La gamme de HPAM utilisée nous a permis d'explorer la dégradation mécanique d'une solution semi-diluée en écoulement inertiel transitoire de type contraction brusque. Nous avons pu seulement l'étudier pour une concentration de 0,8 g.L⁻¹. La vitesse caractéristique du seuil de dégradation a été estimée pour les polymères présentés ci- dessous :

Masse molaire de HPAM (g.mol ⁻¹)	c/c^*	U_d (m.s ⁻¹)	Re _d
8x10 ⁶	1,1	17,5	4 900
10,8x10 ⁶	1,2	13,5	2 500
12,4x10 ⁶	1,3	10,7	1 900

Tableau 31 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation et nombre de Reynolds caractérisant le début de la dégradation de solutions de HPAM $c = 0,8$ g.L⁻¹ selon la masse moléculaire de HPAM.

Comme le montre le Tableau 31, le seuil de dégradation de la solution semi-diluée de HPAM 12,4x10⁶ g.mol⁻¹ a été atteint pour un nombre de Reynolds de 1 900, très proche du nombre de Reynolds critique, de l'ordre de 2 000, au-delà duquel les instabilités caractéristiques d'un écoulement inertiel apparaissent.

Figure 67 : Vitesse caractéristique du seuil de dégradation U_d en fonction de la masse molaire en poids M_w pour des solutions aqueuses semi-diluées de HPAM en présence de 7,5 g.L⁻¹ de NaCl en écoulement en contraction brusque et inertiel pour une concentration de 0,8 g.L⁻¹ (■).

En écoulement transitoire et inertiel, la dépendance en masse de la vitesse U_d est définie par la loi de puissance suivante : $U_d \approx M_w^{-1,1 \pm 0,1}$ [cf. Figure 67]. Cette loi de puissance est similaire à celles obtenues pour les solutions semi-diluées de POE en écoulement inertiel pour les solutions diluées.

Pour conclure, ces différentes déterminations confirment qu'en régime semi-dilué, l'influence de la masse molaire sur la dégradation mécanique est différente selon le régime d'écoulement.

3.2. Conséquences de la dégradation mécanique sur les propriétés rhéologiques

Comme la dépendance en masse de la vitesse U_d dépend du régime d'écoulement, nous avons souhaité vérifier l'évolution des propriétés élongationnelles en fonction de ce paramètre.

Pour répondre à cette question, nous avons étudié la dégradation mécanique de solutions de HPAM $10,8 \times 10^6$ g.mol⁻¹ à $c = 1,0$ g.L⁻¹ pour l'écoulement laminaire, et $c = 0,8$ g.L⁻¹ pour l'écoulement inertiel.

3.2.1. Dégradation en écoulement laminaire

La solution de HPAM $10,8 \times 10^6$ g.mol⁻¹ a été dégradée en écoulement transitoire laminaire (contraction brusque) à l'aide du système API. Le seuil de dégradation est atteint pour une vitesse de $12,4$ m.s⁻¹ ($Re = 1\,000$).

La réponse après passage dans la puce élongationnelle, représentée sur la Figure 68, décrit les pertes de charge en élongation en fonction du taux d'élongation. Au-delà d'un certain taux d'élongation, les pertes de charge en élongation augmentent significativement pour les deux solutions. Cependant, elles augmentent plus faiblement pour les solutions dégradées.

La diminution des pertes de charge en élongation par rapport à celles obtenues avec la solution non-dégradée est de l'ordre de 50 % à un taux d'élongation de $1\,000$ s⁻¹. Cette diminution est donc beaucoup plus élevée que celle de la viscosité de cisaillement, estimée à 10 %.

Figure 68 : Pertes de charge en élongation ΔP_{elong} en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de HPAM à $c=1,0 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^\circ\text{C}$: ■ HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, ● HPAM $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ dégradé en écoulement laminaire à une vitesse de $12,4 \text{ m.s}^{-1}$.

3.2.2. Dégradation en écoulement inertiel

Le polyacrylamide hydrolysé de masse moléculaire $10,8 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ a été aussi utilisé pour étudier la dégradation mécanique en écoulement inertiel en contraction brusque. La concentration de la solution est de $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ et la vitesse caractéristique du seuil de dégradation est de $13,5 \text{ m.s}^{-1}$ ($Re = 2\,500$).

Au-delà d'un certain taux d'élongation, les pertes de charge augmentent significativement comme en écoulement laminaire [cf. Figure 69]. Toutefois, au même taux d'élongation, la solution dégradée conduit à des pertes de charge plus faibles que la solution initiale. Ainsi, la dégradation mécanique entraîne une diminution conséquente de la résistance à l'élongation. Au taux d'élongation de $1\,000 \text{ s}^{-1}$, les pertes de charge en élongation sont 50 % plus faibles que celles observées pour la solution non-dégradée, tout comme en régime laminaire.

Figure 69 : Pertes de charge en élongation ΔP_{elong} en fonction du taux d'élongation pour différentes solutions de HPAM à $c = 0,8 \text{ g.L}^{-1}$, $T=23^\circ\text{C}$: ■ 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 $13,5 \text{ m.s}^{-1}$.

En résumé :

Les travaux sur la dégradation mécanique des solutions semi-diluées de HPAM ont mis en évidence les deux points suivants :

dépendance en masse de la vitesse U_d : la loi de puissance $U_d \approx M_w^{-k}$ dépend du régime d'écoulement, $k = 1$ en écoulement inertiel, $k = 3$ en écoulement laminaire ;

propriétés rhéologiques : au seuil de dégradation, la résistance à l'élongation est beaucoup plus affectée par la dégradation mécanique que la viscosité en cisaillement.

Tous ces résultats viennent confirmer les conclusions formulées lors de l'étude des solutions semi-diluées de POE.

4. Conclusion

Trois résultats principaux ont été obtenus :

la dépendance en masse de la vitesse caractéristique du seuil de dégradation : elle s'exprime comme pour les solutions diluées par une loi de puissance $U_d \approx M_w^{-k}$. Cependant, contrairement au cas dilué, l'exposant k dépend du régime d'écoulement. En écoulement laminaire, l'exposant k est égal à 3 à concentration constante, tandis qu'à densité d'enchevêtrements constante, la dépendance en masse est très faible. Ces résultats soulignent que les points d'enchevêtrements jouent un rôle majeur dans le mécanisme de scission des macromolécules. En revanche, en écoulement inertiel, l'exposant est identique à celui obtenu en régime dilué : il semblerait que les macromolécules soient désenchevêtrées par l'écoulement et qu'elles se scindent comme si elles étaient isolées, c'est-à-dire en leur milieu ;

scénario de scission : les analyses de chromatographie par exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière ont été réalisées dans l'optique de vérifier les hypothèses présentées ci-dessus. En écoulement laminaire, il a été montré que les macromolécules étaient affectées par la dégradation pour toutes les masses molaires, résultat plutôt en faveur d'un scénario de scission aléatoire. En revanche, en écoulement inertiel, il a été mis en évidence que la dégradation mécanique affectait essentiellement les macromolécules de fortes et moyennes masses molaires, en accord avec un scénario de scission similaire à celui d'une solution diluée en écoulement transitoire (scission en milieu de chaîne) ;

propriétés rhéologiques : au seuil de dégradation, la viscosité en cisaillement est faiblement affectée par la dégradation mécanique (perte de viscosité de 10 %). La dégradation mécanique diminue la résistance à l'élongation des solutions semi-diluées aux forts taux de déformation, cet effet étant à peu près le même en régime laminaire et en régime inertiel.