

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Une étude expérimentale portant sur l'influence de la concentration et de la conformation des chaînes polymères sur les écoulements à forte composante élongationnelle des solutions de polymères a été présentée dans ce travail.

L'étude des caractéristiques rhéologiques en cisaillement des fluides considérés a permis de définir les différents régimes de concentration.

Pour l'étude de leur comportement en élongation, l'écoulement de contraction et notamment celui à travers un orifice en paroi mince a été choisi. Cet écoulement comprend une forte composante élongationnelle et permet d'atteindre des taux d'élongation élevés.

### Polymères flexibles

#### *Régimes d'écoulement en orifice*

Pour les polymères flexibles la concentration a été variée du domaine du dilué à celui de l'enchevêtré. Des solutions d'un polyoxyéthylène dans un solvant aqueux viscosifié pour éliminer l'influence des effets d'inertie et des solutions organiques de polyisobutylène ayant fait l'objet de recherche au niveau international, ont été utilisés.

Pour les solutions non-enchevêtrées les lois d'échelle sur les courbes d'écoulement prédites par l'analyse développée par Cartalos et Piau (1992) ont été confirmées indépendamment de la nature du polymère et de la qualité du solvant : A bas régimes, la relation débit - pression est linéaire puisque des contraintes newtoniennes générées par la déformation du solvant sont dominantes. Aux régimes forts il y a la même relation, qui correspond aux interactions hydrodynamiques entre des chaînes complètement étirées. Aux régimes intermédiaires pour les solutions diluées, la relation débit - pression est quadratique et correspond aux contraintes élastiques générées par le déploiement des chaînes. Aux mêmes régimes dans le cas des solutions semi-diluées non-enchevêtrées, l'espacement entre chaînes est réduit et l'interaction hydrodynamique devient prépondérante pendant le déploiement des chaînes. Ceci donne une variation de la pression à la quatrième puissance du débit.

#### *Instabilités*

Pour les solutions enchevêtrées, aux bas régimes d'écoulement la déformation des molécules est limitée par les enchevêtrements. Aux régimes forts il y a une forte augmentation du débit avec la pression. L'écoulement y est instable : l'effet du "tricotage" a lieu. Aux régimes intermédiaires, l'échelonnement des instabilités a lieu :

Au fur et à mesure qu'on augmente le régime, le tricotage apparaît, intermittent au départ, et devient de plus en plus fréquent par la suite. Cette zone des régimes est d'autant moins étendue que la concentration est importante. Aux concentrations très élevées, ce régime intermédiaire disparaît : Les enchevêtrements limitent la déformation moléculaire même aux régimes d'écoulement les plus élevés.

On a montré que les courbes d'écoulement, tracées sous forme de la pression en fonction du gradient de vitesse sont, pour une solution donnée, indépendantes du rapport de contraction quand celui-ci est important (dans ce cas il comprenait des valeurs entre 16 et 100).

#### *Représentation adimensionnelle*

On a pu obtenir, à l'aide du temps caractéristique  $\lambda$  défini par Graessley, une courbe maîtresse pour la viscosité de cisaillement des solutions enchevêtrées.

Le coefficient  $C$ , la perte de charge adimensionalisée avec celle d'un fluide inélastique, a présenté une transition brusque pour chaque concentration dans les régimes du dilué et du semi-dilué non-enchevêtré.

Le déclenchement des instabilités tridimensionnelles a été lié à une valeur critique du coefficient  $S_{el}$  qui représente le rapport des contraintes élongationnelles sur celles de cisaillement au niveau de l'orifice. Cela montre qu'il existe une forte corrélation entre l'initiation des instabilités et l'augmentation des contraintes élongationnelles.

Une courbe maîtresse a été obtenue à partir des courbes d'écoulement représentées comme  $C(S_{el})$ .

#### *Viscosité élongationnelle*

L'estimation de la viscosité élongationnelle à l'aide de l'analyse de Binding a montré que les solutions diluées développent des nombres de Trouton très importants. Pour les solutions enchevêtrées, les enchevêtrements, en limitant l'extension moléculaire, donnent une variation de la viscosité élongationnelle plus progressive et des niveaux de rapports de Trouton qui décroissent avec la concentration. Néanmoins, pour toutes les solutions, le rapport de Trouton est une fonction croissante du taux d'élongation.

#### **Polymères semi-rigides**

Des expériences avec des solutions aqueuses viscosifiées d'un polymère semi-rigide, le scleroglucane, ont été effectuées. Ces solutions ont couvert la gamme du

régime semi-dilué en concentration, où la rotation de chaque chaîne est restreinte par les chaînes voisines.

Aux faibles régimes le comportement est newtonien puisque l'écoulement n'est pas assez fort pour orienter les molécules. On a démontré que, le nombre de Peclet, ç.à.d. le produit du temps caractéristique avec le taux de déformation moyen caractérise le déclenchement du comportement non-newtonien. Il suit un régime de transition où l'orientation des molécules et le grossissement des tourbillons a lieu. Aux régimes encore plus élevés les chaînes sont alignées et la taille des tourbillons reste constante. Le grossissement des tourbillons se produit par ailleurs en règle général de façon beaucoup moins brusque que dans le cas des polymères flexibles.

Aux concentrations plus élevées, l'alignement des molécules se produit à des nombres de Peclet plus élevés, due à la restriction de la rotation des chaînes par leurs voisines. Dans notre cas, vue que les temps de relaxation sont importants pour la plupart des solutions, l'observation a été restreinte sur le régime finale et sur la fin du régime intermédiaire. Des mesures à des régimes très faibles pourraient, dans l'avenir, révéler les lois d'échelle précises pour les solutions semi-diluées.

On a montré l'accord de la viscosité élongationnelle (qui est indépendante du taux d'élongation) dérivée par l'analyse de Binding avec celle dérivée par l'analyse de Batchelor.

### **Gonflement différé**

Le phénomène du gonflement différé a été examiné lors du passage d'une solution aqueuse concentrée de polyoxyéthylène à travers des capillaires de plusieurs longueurs et diamètres. Le déclenchement du gonflement différé semble être lié à un phénomène critique basé sur un nombre de Mach. Les courbes d'écoulement perte de charge totale - gradient de vitesse présentaient de ruptures de pente. En séparant les pertes d'entrée de la perte visqueuse dans le capillaire à l'aide de la méthode de Bagley, on a démontré que ces ruptures ont été dues aux pertes d'entrée. Ces pertes ont présentées une courbe d'écoulement similaire à celle d'écoulement en orifice.

Le déclenchement du phénomène de gonflement différé a eu lieu à une vitesse critique indépendante des dimensions du capillaire. Cette vitesse correspond à des taux de déformation inférieures mais comparables au régime instable d'écoulement en orifice.

## Champs de vitesses amont

On a également examiné la cinématique détaillée amont pour l'écoulement à travers un orifice d'une solution de polyacrylamide de très faible concentration. Pour ce faire on a utilisé un banc de vélocimétrie laser à franges d'interférence. Les mesures ont été faites pour une valeur du débit, le paramètre imposé, au début du régime de grossissement des tourbillons où les effets élastiques sont prépondérants.

La précision de la méthode a été testée avec un fluide newtonien : Pour ce fluide le profile de vitesse axiale reste parabolique pour des distances de l'ordre de vingt diamètres. L'évolution de la vitesse axiale suit les prédictions de la solution analytique de l'écoulement entre deux réservoirs infinis séparés par un orifice pour une distance inférieure à une diamètre.

Le profile parabolique de l'écoulement en-tube a été retrouvé pour la solution de polymère à une distance de 12 diamètres. Les essais ont permis d'établir la cartographie complète du champ des vitesses dans la zone convergeante et dans la zone de recirculation à l'amont de l'orifice. Les points importants sont :

- L'existence d'une rupture de pente sur l'évolution de la vitesse sur l'axe en fonction de la distance du bord de l'orifice, à l'endroit où la frontière de l'écoulement secondaire devient conique. Cette rupture de pente correspond à une diminution brusque du taux d'élongation sur l'axe.

- L'existence des profiles de vitesse semblables dans la partie supérieure de la zone de recirculation.

- Des valeurs de la vitesse axiale sur la frontière de l'écoulement secondaire du même ordre que celles sur l'axe, ce qui implique que la dissipation dans les tourbillons n'est pas négligeable.

L'ensemble de ces résultats peut servir de base pour valider les schémas numériques de résolution de l'écoulement en orifice.



Ce travail met l'accent sur les liens entre la déformation et l'orientation moléculaire d'une part, et le développement des contraintes élongationnelles dans les solutions des polymères d'autre part. Pour les solutions peu concentrées des molécules flexibles et semi - rigides, le comportement en élongation a été analysé à l'aide des modèles structurels qui peuvent être utilisés pour prédire les propriétés élongationnelles. Pour les systèmes plus concentrés les résultats obtenus sur les régimes d'écoulement donnent des éléments pour tester la validité des lois constitutives.

## ANNEXES



## ANNEX A : RHEOMETRY.

The shear viscosity of the fluids examined in the present work and, in some cases, the first normal stress difference have been determined with the help of two rotative rheometers:

- The CarriMed CS-100 Controlled Stress Rheometer and
- The Rheometrics RMS 800.

The cone-plate geometry was mainly used and, for some PEO solutions the results were verified by the use of the coaxial cylinders geometry. The standard flow experiment (loop test) technique was mainly applied. When it was proved to be necessary to measure at very low shear rates, the creep test was applied. The principles of the measurement of the two geometries and the methods of measurement are described here.

### A.1. The two geometries.

In both the cone-plate and the coaxial cylinders geometries the fluid is squeezed between two surfaces one of which is fixed and the other in rotation.

#### A.1.1. The cone-plate geometry.

The fluid is sheared between a truncated cone of half angle  $\frac{\pi}{2} - \alpha$  and a plate of radius R. One of these two elements (depending on the specific instrument) is rotating with respect to its axis with a constant angular velocity  $\omega$ . The angle  $\alpha$  is usually kept below  $5^\circ$  in order to keep eventual secondary flows which may rise from high regimes or from significant viscoelasticity.

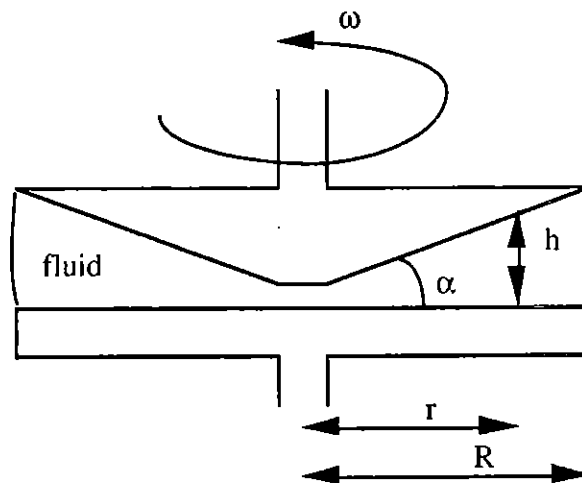


Fig. A.1 : The cone-plate geometry.

The shear gradient is uniform in the whole gap between the cone and the plate:

$$\dot{\gamma} = \frac{r \omega}{h} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (\text{A.1})$$

where symbols are as defined by the Fig. A.1. The developed torque is:

$$C = \int_0^R 2 \pi r^2 \tau \, dr = 2 \pi \tau \frac{R^3}{3} \quad (\text{A.2})$$

and the shear stress:

$$\tau = \frac{3 C}{2 \pi R^3} \quad (\text{A.3})$$

The viscosity is then deduced by:

$$\eta = \frac{3 \alpha C}{2 \pi \omega R^3} \quad (\text{A.4})$$

The first normal stress difference is defined by:

$$N_1 = \psi_1 (\dot{\gamma})^2 \quad (\text{A.5})$$

and the resulting force which tends to separate the cone from the plate:

$$F = \int_0^R 2 \pi r N_1 \, dr = \pi R^2 N_1 \quad (\text{A.6})$$

which gives:

$$\psi_1 = \frac{F}{\pi R^2 \dot{\gamma}^2} = \frac{F \alpha^2}{\pi R^2 \omega^2} \quad (\text{A.7})$$



### A.1.2. The coaxial cylinders geometry.

The fluid is sheared between two coaxial cylinders (Fig. A.2). It is usually called the Couette or Taylor geometry. If the radii of the inner and outer cylinders are  $R_1$  and  $R_2$  respectively and the angular velocity of the inner is  $\omega$  while the other is stationary, the shear rate is given by:

$$\dot{\gamma} = \frac{R_2 \omega}{R_2 - R_1} \quad (\text{A.8})$$

The shear stress is related with the applied torque  $C$  by:

$$\tau = \frac{C}{2 \pi R_2^2 L} \quad (\text{A.9})$$

and the viscosity:

$$\eta = \frac{C (R_2 - R_1)}{2 \pi R_2^3 \omega L} \quad (\text{A.10})$$

where  $L$  is the effective immersed length of the liquid sheared.

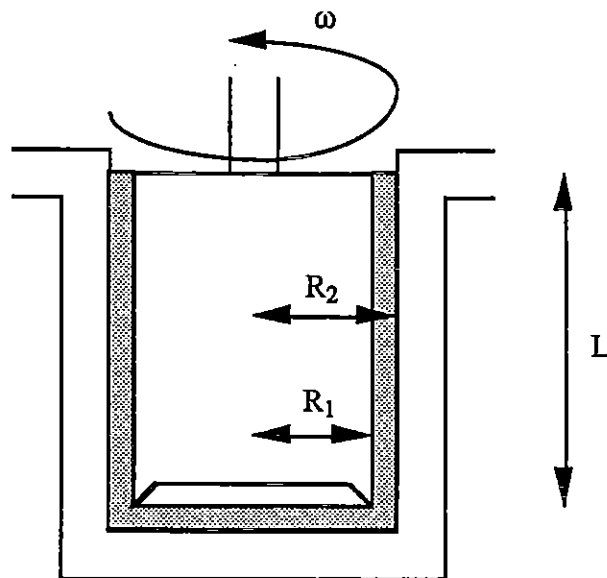


Fig. A.2 : The coaxial cylinders geometry.

The above equations are valid when the gap between the two cylinders is considered "narrow", that is when  $\frac{R_1}{R_2} > 0.97$ . Otherwise the shear rate is dependent on the liquid's properties.

## A.2. The instruments.

The Carrimed CS-100 is a controlled stress rheometer. Its full scale torque is 10 mN·m and its sensibility in angular displacement  $10^{-4}$  rad. The temperature is controlled at 0.1°C. Most experiments were effectuated with a cone of  $R=3$  cm and  $\alpha=1^\circ$ . For some fluids a cone of  $R=2$  cm and  $\alpha=4^\circ$  was used, as well as coaxial cylinders of  $R_1=2$  cm,  $R_2=2.075$  cm,  $L=50$  mm. Agreement between these three geometries was very good.

The Rheometrics RMS 800 is a controlled rate rheometer. Its range of angular velocity is  $10^{-5}$  rad/s  $< \omega < 10^2$  rad/s. A torque transducer of 0.2 N·m and a force transducer (for the normal force) of 2000 g were used. The cone has been one of  $R=2.5$  cm and  $\alpha=0.1$  rad.

While measuring viscous solutions, a thin layer of silicon oil was put between the sample and the air, to protect it from evaporation which could be very significant for the small quantities of the liquid used.

## A.3. The measurement techniques.

All measurements in the RMS were effectuated in steady state flow conditions. The shear rate was kept constant. The torque and, eventually, the normal force were measured once steady state conditions were achieved. For the most viscous fluids (ex. PEO 4% and 10% solutions), this demanded times up to 30 minutes.

The flow experiment technique was applied to the Carrimed CS-100. The torque and thus, the stress was varied from a value  $\tau_1$  to a higher one  $\tau_2$ . This latter was kept for a small time interval and the inverse started (Fig. A.3). The time interval  $\Delta t_2$  has usually been 1 min while  $\Delta t_1$  and  $\Delta t_3$  were varied from 4 to 20 minutes (depending on the fluid) to ensure that the descending curve collapsed with the ascending one. The ascending-descending movements of the stress were programmed to be logarithmic or linear, depending on the fluid.

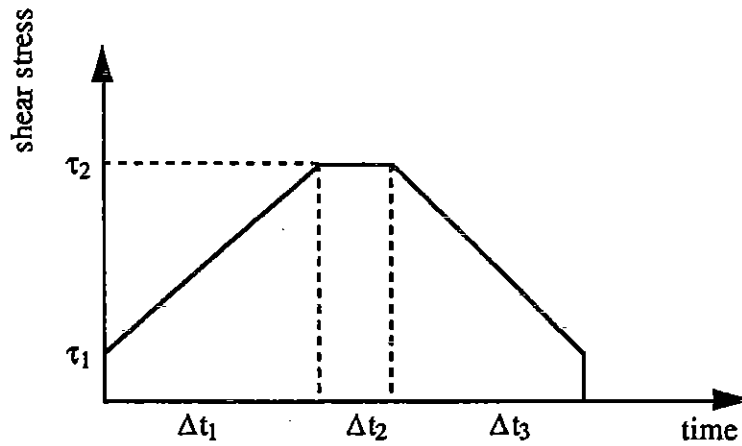


Fig. A.3 : The flow experiment technique.

The creep flow technique was applied on the Carrimed Rheometer for very low shear rates, while necessary: Stress was kept constant in time and the strain was recorded until constant rate of strain was attained (Fig. A.4).

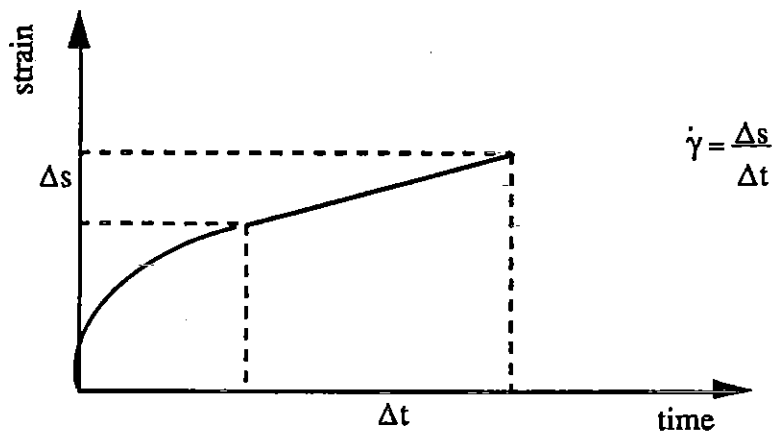


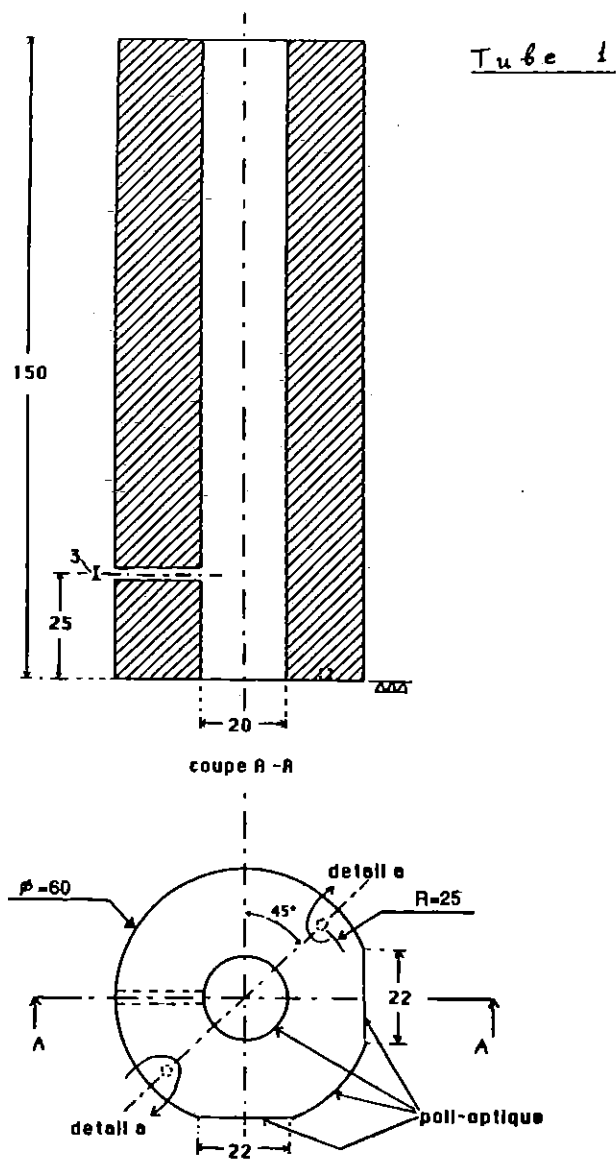
Fig. A.4 : The creep flow technique.

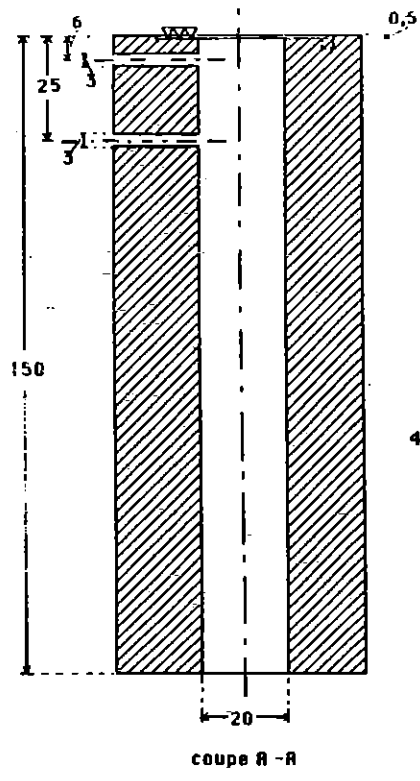
The shear rate which corresponded to the given stress was thus calculated and the viscosity was derived.

## ANNEX B : THE FLOW VISUALIZATION TECHNIQUE USED WITH THE ORIFICE FLOW SETUP.

The orifice flow has been visualized upstream in the following way : the flow was cut by a luminous plan which passed from the axis of the flow. This plan was formed out of a laser beam with the help of a special prism.

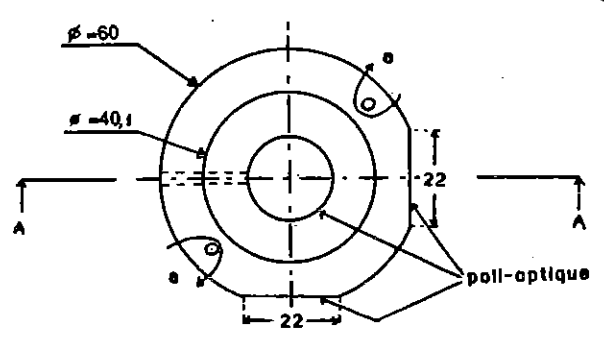
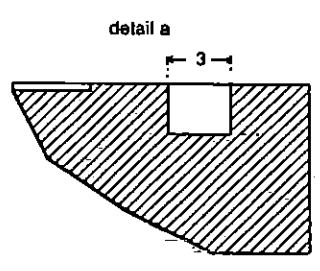
The plans of the glass-tubes are given in the graph that follows.





Tube 2

4 trous centrage  $\left\{ \begin{array}{l} \phi = 3 \pm 0,1 \\ \text{centrés } \uparrow \end{array} \right.$



## ANNEX C : THE BINDING ANALYSIS FOR THE ORIFICE FLOW.

The analysis of Binding for the determination of the extensional properties of a shear-thinning fluid from axisymmetric contraction flow data is based on the following assumptions:

- a) Fully developed flow far upstream ( $z \ll 0$ ) and far downstream ( $z \gg 0$ ).
- b) The velocity profile in the principal direction ( $z$ ) in a given plane ( $z = ct$ ) is that determined as if the flow were fully developed in a circular conduit of radius  $R(z)$ , where  $R(z)$  is the envelope of the fluid that passes through the contraction. Thus:

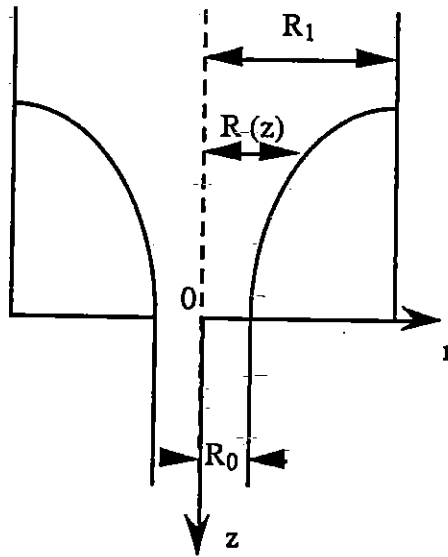
$$u_z = \frac{(3n+1)Q}{(n+1)\pi R^2} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{1+\frac{1}{n}} \right\} \quad (C.1) \quad u_\theta = 0 \quad (C.2)$$

$$u_r = \frac{(3n+1)Qr}{(n+1)\pi R^3} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{1+\frac{1}{n}} \right\} \frac{dR}{dz} \quad (C.3)$$

- c) Power law behavior for both the shear and the extensional viscosities:

$$\eta_s = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (C.4)$$

$$\eta_E = l \dot{\epsilon}^{t-1} \quad (C.5)$$



The components of the rate of strain tensor  $D = \frac{1}{2} (L + L^T)$  where  $L$  is the velocity tensor can then be calculated, leading to:

$$\dot{\gamma} = 2 D_{rz} = - \frac{(3n+1)Q}{n\pi R^3} \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (C.6)$$

and

$$\dot{\epsilon} = D_{zz} = \frac{(3n+1)Qr}{(n+1)\pi R^3} \left\{ \frac{(3n+1)}{n} \left(\frac{r}{R}\right)^{1+\frac{1}{n}} - 2 \right\} \frac{dR}{dz} \quad (C.7)$$

For eq. C.6 the effect of the transverse velocity component in the shear rate has been considered negligible, and terms involving  $\left(\frac{dR}{dz}\right)^2$  and  $\frac{d^2 R}{dz^2}$  have been neglected.

The rate of working of the surface forces is written as:

$$\dot{w} = \mathbf{T} : \mathbf{D} = (\tau_{zz} - \tau_{rr}) \dot{\epsilon} + \tau_{rz} \dot{\gamma} + (\tau_{\theta\theta} - \tau_{rr}) D_{\theta\theta} \quad (C.8)$$

By neglecting the third term of eq. C.8 and considering the extensional viscosity defined by:

$$\eta_E \dot{\epsilon} = \tau_{rr} - \tau_{zz} \quad (C.9)$$

the rate of working becomes:

$$\dot{w} = \eta_s \dot{\gamma}^2 + \eta_E \dot{\epsilon}^2 \quad (C.10)$$

For minimum power consumption the profile  $R(z)$  must satisfy:

$$\left(-\frac{dR}{dz}\right)^{t+1} = \frac{k(n+1)^{t+1}}{1t(3n+1)n^n I_{nt}} \left(\frac{(3n+1)Q}{\pi R^3}\right)^{n-1} \quad (C.11)$$

where  $I_{nt}$  is the expression:

$$I_{nt} = \int_0^1 \left[ \text{abs} \left\{ 2 - \left(\frac{3n+1}{n}\right) \phi^{1+(1/n)} \right\} \right]^{t+1} \phi \, d\phi \quad (C.12)$$

Minimizing the viscous dissipation in the converging region leads also to the following expression for the entry pressure drop :

$$P_g = \frac{2k(1+t)^2}{3t^2(1+n)^2} \left\{ \frac{1t(3n+1)n^n I_{nt}}{k} \right\}^{1/(1+t)} \dot{\gamma}_{R_0}^{-(n+1)/(1+t)} \left\{ 1 - \alpha^{3t(n+1)/(1+t)} \right\} \quad (C.13)$$

where the wall shear rate is :

$$\dot{\gamma}_{R_0} = \frac{(3n+1)Q}{n\pi R_0^3} \quad (C.14)$$

$\alpha$  is the inverse of the contraction ratio. The slope of the flow curve  $P_g(Q)$  is then constant and equal to  $t(n+1)/(1+t)$ , which allows us to calculate  $t$  when the fluid is well characterized in shear. The value of  $l$  is calculated through eq. (C.13). The maximal stretch rate value occurring at the lip of the contraction is determined as :

$$|\dot{\epsilon}|_{\max} = (n+1) \left\{ \frac{k}{1l(3n+1)n^4 I_{nt}} \right\}^{1/(1+t)} \dot{\gamma}_{R_0}^{(1+n)/(1+t)} \quad (C.15)$$



## ANNEX D : THE DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF A POLYMER WITH GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

### D.1. Generalities.

Gel Permeation Chromatography (GPC), alternatively called size exclusion chromatography (SEC), is a method used to determine the molecular weight distribution of polymers in solution.

The polymer is first diluted into a solvent. The solution is then passed through chromatographic columns, packed with porous beads. The pore size distribution determines the separation range of the columns. By combining columns in series, a separation range may be achieved covering the molecular weight distribution of the sample. The determination of the polymer's molecular weight in the detector cell after separation by GPC, is then done by light scattering, by differential refractometry, or by viscometric methods. The result is the chromatogram, which is a plot of solute concentration versus retention time or volume. To convert these raw data into a Mw distribution, a calibration curve which relates the retention volume to the Mw is needed.

### D.2. Application to the PEO and HPAM polymers.

GPC experiments have been effectuated with two of the polymers examined in the present work: the polyoxyethylene (PEO, WSR-301) and the polyacrylamide (Pusher P700). Solutions of 0.5 g/l have been prepared and tested in an experimental setup developed in the *Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales* (CERMAV) [1].

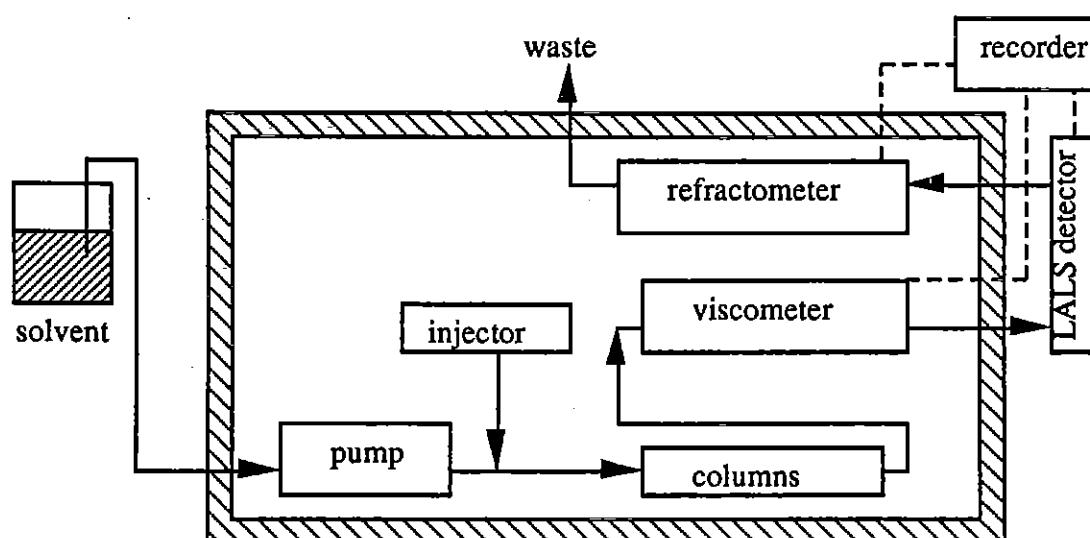


Fig. D1 : The GPC setup.

It consists of a capillary viscometer, a low angle light scattering (LALS) device and a differential refractometer adapted in line with a GPC apparatus (Fig. D.1). This combination needs no calibration.

The GPC apparatus is a WATERS 150C. Simultaneous recording of the molecular weight (LALS detector CHROMATIX CMX100), the concentration (differential refractometer) and the viscosity (capillary viscometer consisting of a tube 3 m long and 0.22 mm in diameter) takes place. The temperature is fixed at 25°C.

Fig. D.2 and D.3 show the signals provided by the LALS detector (designation "90°") and the refractometer detector (designation "RI") for the HPAM and the PEO respectively. The final results are shown in the following table:

polymer	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_z$ (g/mol)	$M_w / M_n$	$M_z / M_n$
HPAM	$3.43 \cdot 10^6$	$4.12 \cdot 10^6$	$5.57 \cdot 10^6$	1.20	1.62
PEO	$5.74 \cdot 10^5$	$8.48 \cdot 10^5$	$1.24 \cdot 10^6$	1.48	2.15

#### Bibliography.

1. B. Tinland, J. Mazet and M. Rinaudo, "Characterization of water-soluble polymers by multidetection size-exclusion chromatography", *Makromol. Chem.*, 9 (1988) 69-73.
2. A. C. Ouano and W. Kaye, "Gel-permeation Chromatography: X. molecular weight detection by low-angle laser light scattering", *J. Polymer Sci.*, 12 (1974) 1151-1162.

## ANNEX E : ORIFICE FLOW RESULTS WITH GLUCOSE SYRUP SOLUTIONS OF A POLYACRYLAMIDE POLYMER AND ACRYLAMIDE - SODIUM ACRYLATE COPOLYMERS.

### E.1. Introduction

We present here the flow curves of the orifice flow of solutions of three polymers in the glucose syrup solvent used in chapter 3 with the scleroglucane solutions. These experiments are presented here because of the fact that no convenient explanation has been found for the scalings that these flow curves present. The polymers are described in section E.2 and the flow curves obtained in section E.3.

### E.2. The fluids

The polymers of the present section are the following : A polyacrylamide designated "HPAM" and two copolymers acrylamide - sodium acrylate designated K354 and AD37 respectively. The first (DOW P700) has been the object of previous studies of our Laboratory [ref. 4, 5, 6 in ch. 2]. It is also been the object of the velocity field study of chapter 5. It is commonly used for oil recovery. Its hydrolysis degree is 25% and its molecular weight about  $4.1 \cdot 10^6$  (measured by the GPC method, annex D). The two copolymers have an hydrolysis degree of 33% and their molecular weights as given by their manufacturer is  $7 \cdot 10^6$  and  $14 \cdot 10^6$  respectively. For the first (K354), GPC measurements showed a molecular weight much lower ( $2.5 \cdot 10^6$ ).

Polyacrylamide solutions are known to be highly elastic. On the other hand, due to hydrolysis, electrostatic charges creating repulsive forces are distributed along the chain backbone. The polymer chain has then an expanded configuration at rest state. By adding suitably chosen amounts of salt, one can neutralize the charges, and obtain a coiled rest-state configuration. In the present case, a salt (NaCl) concentration of 20g/l has been used. In the case of the HPAM solutions, previous studies in our Laboratory showed that this concentration has proven to lead to a coiled rest state configuration.

Concentrations varied from 100 to 3000ppm. The two lowest concentration solutions of HPAM are brought from a previous study [4 in ch. 2].

### E.3. The flow curves

The flow curves obtained for the solutions of the three polymers are shown in Fig. E.1 to E.3. The free and submerged jet configurations described in detail in chapter

2 were used here too. For the HPAM and K354 solutions the orifice diameter is  $d=1.2\text{mm}$  and for the AD37 solutions  $d=0.53\text{mm}$ . The temperature varied less than  $1^\circ\text{C}$  for each series of the solutions of the same polymer and less than  $0.5^\circ\text{C}$  within one experiment.

As mentioned above, the HPAM 100 and 500ppm curves are brought here from an earlier study. Their scalings agree with the ones found in chapter 2 for dilute PEO solutions : from the low to the high flow regimes there is a regime where newtonian stresses prevail (slope = 1), an elastic regime where chain unravelling takes place (slope = 2) and a regime where newtonian stresses due to hydrodynamic interactions between the fully stretched chains prevail (slope 2).

For the two more concentrated HPAM solutions (1000 and 3000ppm) the initial newtonian regime was not reached. The scalings in the intermediate regime are (5/3) lower than the expected scaling of 2. At high regimes slopes lower than 1 have been observed. What is more surprising, is that the curves of these two solutions join the one of the 500ppm one at the highest regimes examined.

The flow curve of the 100ppm K354 solution (Fig. E.2) follows a slope 1 at low and high regimes and an intermediate regime where the slope is (4/3). The same slope is followed at intermediate regimes by the curves of the 250 and 500ppm solutions. With the 3000ppm solution the slope of (5/3) already met with the same concentration of the HPAM is again found.

Previous results in our Laboratory (Cartalos, 1989) have shown that with unsalted HPAM solutions a slope slightly higher than 1 are observed in intermediate regimes. That is due to the fact that initially expanded molecular configuration results to less important elastic effects. This should explain the presently observed (4/3) scaling : For this copolymer (K354, AD37) the used salt content is not sufficient to neutralize electrostatic forces that create an initial expanded state.

The scalings of (4/3) and (5/3) are found also in the flow curves of the AD37 solutions (Fig. E.3).

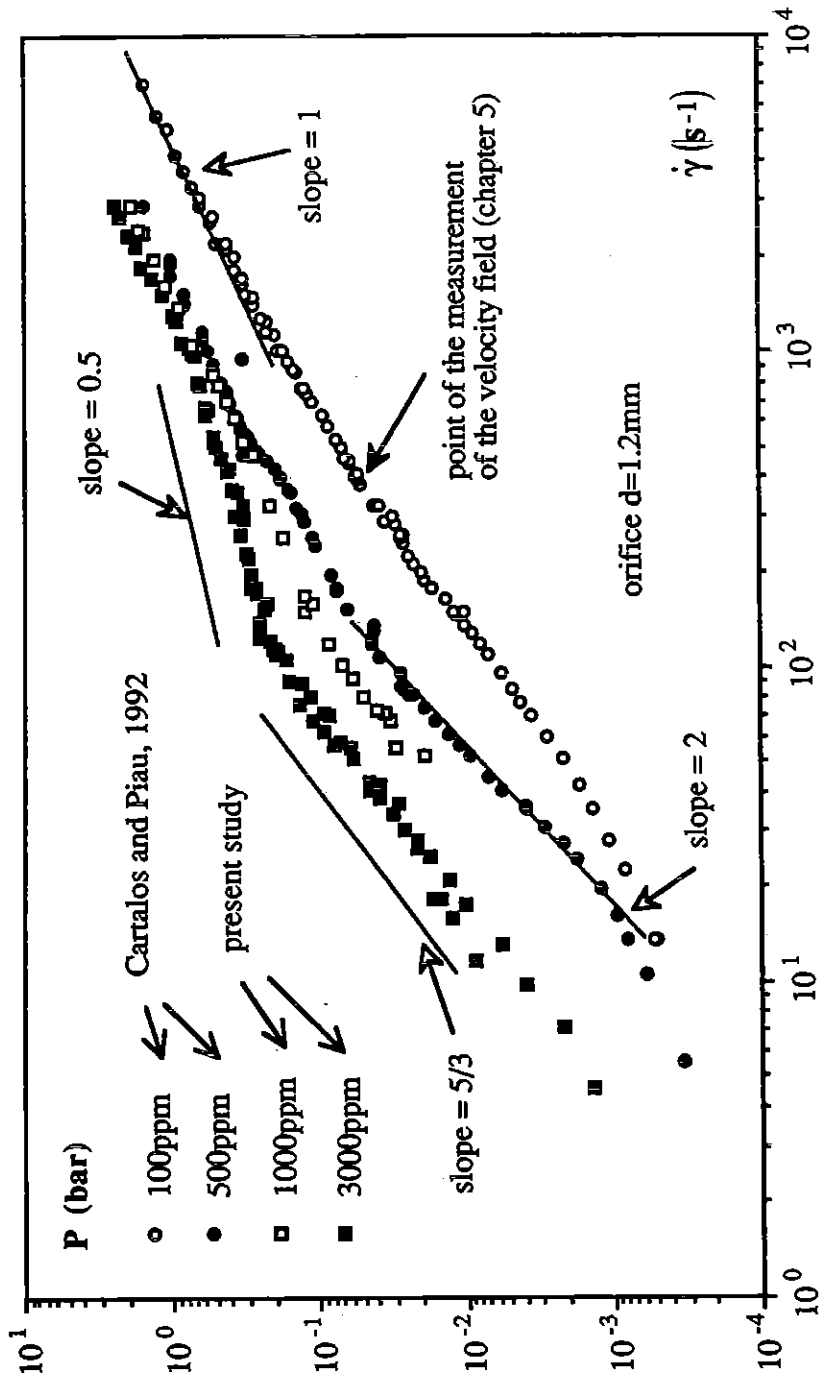


Figure E.1 : Flow curves of the polyacrylamide (HPAM) solutions in the glucose syrup

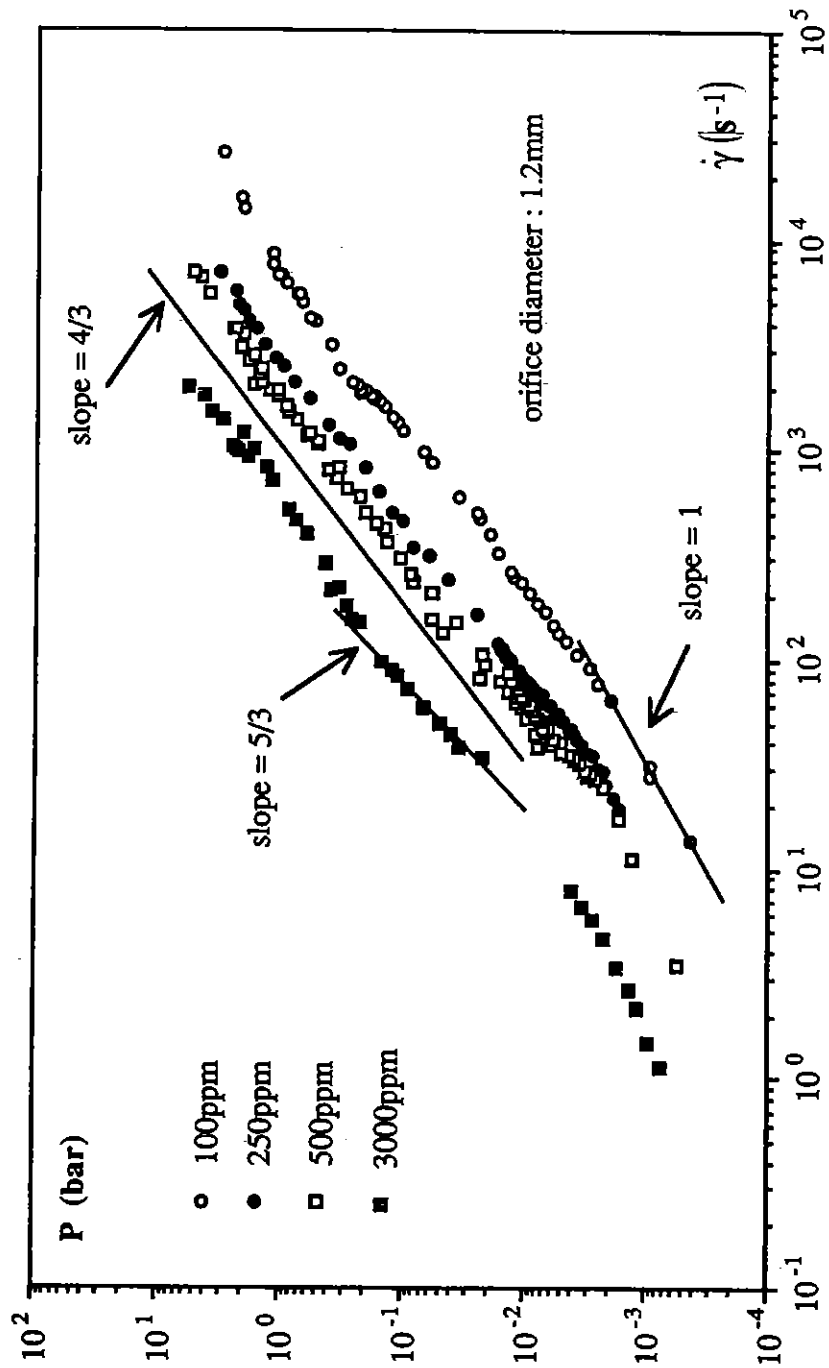


Figure E.2 : Flow curves of acrylamide-sodium acrylate copolymer (K354) solutions in the glucose syrup.

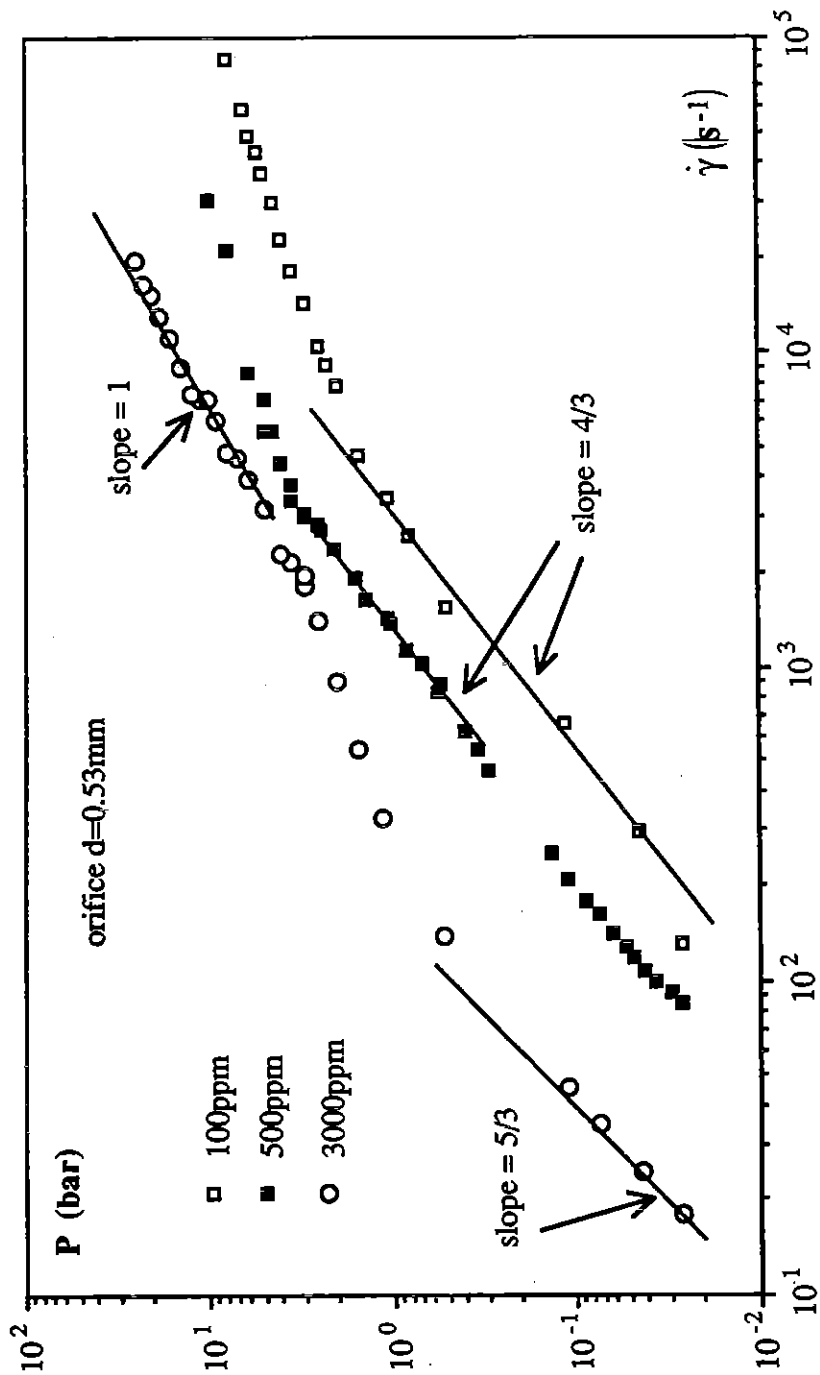


Figure E.3 : Flow curves of acrylamide - sodium acrylate copolymer solutions (AD37) in the glucose syrup.





