

THESE

présentée par

Georgios PAPAEVANGELOU

Ingénieur à l'ATM de l'Université Aristote de Thessalonique

pour obtenir le titre de DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Mécanique

**Influence de la concentration et de la conformation
des chaînes sur les écoulements élongationnels
des solutions de polymères**

Date de soutenance : 19 octobre 1994

Composition du jury :

M.	J.-R. CLERMONT	Président
M.	R. GAUDU	
Mme.	D. DUPUIS	Rapporteurs
M.	J.-M. PIAU	
M.	U. CARTALOS	Examineurs

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Rhéologie (INPG - UJF - CNRS)

Avant propos

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au sein du Laboratoire de Rhéologie.

Il m'est particulièrement agréable de remercier M. Jean-Michel PIAU, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble et directeur de ce laboratoire, qui, en dirigeant ce travail, m'a fait bénéficier de ses compétences scientifiques. Je lui exprime ma sincère reconnaissance pour les nombreuses discussions qu'il a bien voulu m'accorder et ma profonde admiration pour son dévouement scientifique.

Mes plus vifs remerciements vont à M. Ulysse CARTALOS, Ingénieur de Recherches à l'Institut Français du Pétrole, pour son aide multiple. A travers les nombreuses et non moins longues discussions qu'il m'a accordées, il m'a fait bénéficier de ses connaissances et de sa rigueur scientifique.

J'adresse ma profonde gratitude à M. Jean - Robert CLERMONT, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Rhéologie, pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury.

Je tiens également à adresser ma gratitude à Mme Dominique DUPUIS, Professeur au Laboratoire de Physique et de Mécanique de Textile de Mulhouse et M. Rémy GAUDU, Professeur à l'ENSCP de Bordeaux pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail, en acceptant de faire partie du jury et d'en être les rapporteurs extérieurs.

Je ne saurais oublier que cette recherche n'a pu être menée à bien que grâce à un contexte favorable au Laboratoire de Rhéologie. Je remercie tous ceux qui m'ont apporté leur aide et leurs conseils. Plus particulièrement :

Mme. N. EL KISSI et M. C. VERDIER, chargés de Recherches C.N.R.S. qui ont toujours su m'accorder leurs conseils précieux.

M. G. GEORGIU, Professeur à l'Université de Chypre pour ses conseils durant son séjour au Laboratoire comme Professeur invité.

MM. G. BLANC BRUDE, M. GIROUTRU et D. BLESES pour leur aide indispensable à la réalisation de la partie expérimentale ainsi que pour leur cordialité.

Mme H. GALLIARD, Ingénieur de Recherche pour son apport soigneux à la réalisation des mesures rhéométriques.

Mesdames S. FAURE, S. GAROFALO et P. MARCHAND pour leur serviabilité.

M. BRAULT et Mesdames M. JULIEN et A. CEPEDA du laboratoire-photo pour leur gentillesse et leur aide.

Messieurs G. DIOT et B. PERROUT du service reprographie pour leur efficacité.

□ □ □ □ □ □ □

Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat No 90000235 du programme SCIENCE de la Direction Générale XII de la C.E.E.

Résumé

Cette étude porte sur l'influence de la concentration et de la conformation des chaînes sur les propriétés des solutions de polymères en écoulement à forte composante élongationnelle. Les propriétés élongationnelles sont étudiées dans un écoulement à travers un orifice mince.

La conformation des chaînes est variée en utilisant des polymères flexibles (polyoxyéthylène et polyisobutylène) et semi-rigides (scléroglycane) de haute masse moléculaire.

Pour les polymères flexibles les régimes d'écoulement observés sont indépendants de la nature du polymère et de la qualité du solvant. Les lois d'échelle caractérisant chaque régime d'écoulement sont interprétées en termes des mécanismes moléculaires pour les solutions non-enchevêtrées. La déformation de la microstructure génère de fortes contraintes élongationnelles dans le cas de ces solutions. Dans le cas des solutions enchevêtrées, les enchevêtrements limitent l'extension moléculaire. Le niveau des contraintes élongationnelles diminue avec la concentration.

Aux forts régimes, l'écoulement amont est caractérisé par les instabilités tridimensionnelles de grande échelle. Le déclenchement de ces instabilités correspond, comme pour les polymères fondus, à l'apparition de la rupture d'extrudat. Un critère portant sur le rapport des contraintes élongationnelles aux contraintes de cisaillement au niveau de l'orifice semble gouverner le déclenchement des instabilités.

Pour les solutions des polymères rigides, différents régimes d'écoulement sont observés en fonction de l'état de l'orientation des molécules. Les courbes d'écoulement ainsi que la cinématique de l'écoulement amont sont analysés à l'aide d'un nombre de Peclet et les propriétés élongationnelles prédites par les théories moléculaires pour les suspensions de particules allongées. De bons accords sont obtenus avec l'analyse de Binding et la théorie de Batchelor pour la viscosité élongationnelle.

Le phénomène du gonflement différé est examiné, lors du passage d'une solution aqueuse concentrée à travers des capillaires. Son déclenchement a lieu à des valeurs de taux de déformation inférieures mais comparables à ceux caractérisant l'apparition du régime instable.

Une étude de la cinématique détaillée à l'amont de l'écoulement d'une solution diluée de polyacrylamide au début du régime élastique a été effectuée. Les résultats peuvent servir de base pour tester la validité des schémas numériques.

Abstract

The objective of this work is to study the influence of the concentration and of the chain conformation on the flow properties of polymer solutions in flows with a high extensional component. The elongational properties are studied in the flow through a thin-walled orifice.

Chain conformation is varied with the use of flexible (polyoxyethylene and polyisobutylene) and semi-rigid (scleroglucan) polymers of high molecular weight.

For flexible polymers the flow regimes observed are independent of polymer and of solvent quality. The scaling laws characterizing every flow regime are interpreted by molecular mechanisms for non-entangled solutions. The molecular deformation creates high extensional stresses in the case of these solutions. In the case of entangled solutions entanglements limit molecular extension. The level of extensional stresses decreases with concentration.

At high regimes, the upstream flow is characterized by three-dimensional instabilities. The onset of these instabilities corresponds, as with polymer melts, to the appearance of the melt fracture phenomenon. A criterion based on the ratio of extensional stresses to shear stresses in the level of the orifice seems to govern the onset of instabilities.

For rigid polymer solutions, different flow regimes are observed as a function of the orientation of the molecules. The flow curves as well as the kinematics of the upstream flow are analyzed by the help of a Peclet number and the extensional properties predicted by molecular theories for suspensions of slender particles. Good agreement is obtained between the Binding analysis and the Batchelor theory for the extensional viscosity.

The delayed die-swell phenomenon is examined, during the capillary flow of a concentrated aqueous solution. Its onset occurs at deformation rates lower than but close to those characterizing the onset of the instability regime.

A study of the detailed kinematics upstream an orifice flow of a dilute polyacrylamide solution in the beginning of the elastic regime has been carried out. The results can be used as a basis in order to test the validity of numerical methods.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	11
CHAPITRE 1 : FONCTIONS MATÉRIELLES DES SOLUTIONS DE POLYMÈRES. RAPPELS ET ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
1.1. Le comportement des solutions de polymères en cisaillement.	15
1.1.1. Fonctions matérielles.....	15
1.1.2. Le rôle de la température, du poids mol. et de la concentration... ..	17
1.1.2.1. La température.....	17
1.1.2.2. Le poids moléculaire.	18
1.1.2.3. Distinction de différents régimes de concentration.	18
1.1.2.4. Variation de la viscosité avec la concentration dans la littérature.	21
1.2. Comportement en élongation des solutions de polymères.....	23
1.3. L'écoulement de contraction.	24
1.3.1. L'écoulement d'entrée dans un capillaire.....	24
1.3.2. L'écoulement à travers un orifice.	27
1.4. Conclusion.....	28
Références.	30

CHAPTER 2 : THE ORIFICE FLOW OF AQUEOUS AND ORGANIC POLYMER SOLUTIONS GOING FROM THE DILUTE TO THE CONCENTRATED RANGE. 33	
Abstract.	33
2.1. Introduction.	34
2.2. Scaling laws for low concentration solutions.	35
2.3. Rheometry.....	37
2.3.1. Working fluids.....	37
2.3.2. Rheometrical characterization in shear	37
2.4. Experimental setup for the orifice flow.	41
2.4.1. Glass tube configurations.	42
2.4.2. The U-shaped configuration.	42
2.5. The flow curves.....	43
2.5.1. The solutions.	43
2.5.2. The pure polymer.	44
2.6. Discussion.	45
2.6.1. The non-dimensional representation of the flow curves.	45
2.6.2. The extensional viscosity curve.	47
2.6.3. Flow instabilities.	48
2.6.3.1. The dilute range.....	48
2.6.3.2. The semi-dilute unentangled range.	48

2.6.3.3. The entangled range.	49
2.6.3.4. The pure polymer.	50
2.6.4. Further non-dimensional representation.....	50
2.7. Conclusion.	51
2.7.1. Flow curves.....	51
2.7.2. Elongational properties.....	52
2.7.3. Non-dimensional representation.....	52
2.7.4. Flow stability.....	53
References.....	54
TABLES AND FIGURES.....	57

CHAPTER 3 : THE ORIFICE FLOW OF SEMI-RIGID POLYMER SOLUTIONS. .. 85

Abstract	85
3.1. Introduction.....	85
3.2. Working fluids.	87
3.2.1. The polymer.	87
3.2.2. Preparation of the solutions.	89
3.3. The shear viscosity measurements.	89
3.3.1. The aqueous solutions.	89
3.3.2. The glucose syrup solutions.	90
3.3.3. Concentration regimes.....	92
3.3.4. The temperature dependence.	95
3.4. The orifice flow.....	95
3.4.1. Analysis of the flow curves.	96
3.4.2. Instabilities observed.	98
3.4.3. The vortex re-attachment length.....	99
3.4.3.1. Stabilization at high regimes.....	100
3.4.3.2. The role of inertia.....	101
3.4.3.3. The role of the contraction ratio.....	101
3.5. The extensional viscosity.	102
3.6. Conclusion.	104
References.....	106
TABLES AND FIGURES.....	108

CHAPTER 4 : DELAYED EXTRUDATE SWELL EXPERIMENTS WITH POLYMER SOLUTIONS.....129

4.1. Introduction.....	129
4.2. The experimental setup.	132
4.3. The shear viscosity of the solutions.	133
4.3.1. The PEO aqueous solution.	133

4.3.2. The copolymer solution.....	134
4.4. Results on the 4% PEO solution.....	134
4.4.1. The orifice flow.....	134
4.4.2. The delayed swell phenomenon.....	135
4.4.3. The flow curves.....	136
4.4.4. The flow parameters at critical conditions.....	137
4.4.5. The viscosity curve.....	138
4.4.6. The influence of the entry loss on the flow curves.....	139
4.4.7. Slip at the wall examination.....	140
4.5. The influence of the wall material on the phenomenon.....	140
4.5.1. The two dies.....	140
4.5.2. The flow curve.....	141
4.5.3. Instabilities and delayed swell.....	141
4.5.4. Degradation of the solution.....	142
4.6. Experiment with the acrylamide-acrylate copolymer solution.....	142
4.7. Conclusions.....	142
References.....	144
TABLES AND FIGURES.....	145

CHAPTER 5 : THE VELOCITY FIELD UPSTREAM AT AN ORIFICE FLOW OF A POLYMER SOLUTION.....	169
5.1. Introduction.....	169
5.2. The Laser Doppler Velocimetry technique.....	172
5.2.1. The Doppler effect.....	172
5.2.2. Laser Doppler Velocimetry with interference fringes.....	173
5.3. The experimental equipment.....	177
5.3.1. The signal processing.....	178
5.4. The technique of the measurements.....	180
5.5. Results.....	182
5.5.1. Measurements on the solvent.....	183
5.5.2. Measurements with the solution.....	185
5.5.2.1. The developed profile upstream.....	185
5.5.2.2. The axial profile.....	185
5.5.2.3. The profiles at upstream sections.....	187
5.6. Conclusions.....	189
References.....	191
TABLES AND FIGURES.....	193
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	211

ANNEXES.....	217
ANNEX A : RHEOMETRY.....	217
A.1. The two geometries.	217
A.1.1. The cone-plate geometry.	217
A.1.2. The coaxial cylinders geometry.....	219
A.2. The instruments.	220
A.3. The measurement techniques.	220
ANNEX B : THE FLOW VISUALIZATION TECHNIQUE USED WITH THE ORIFICE FLOW SETUP.....	222
ANNEX C : THE BINDING ANALYSIS FOR THE ORIFICE FLOW.	224
ANNEX D : THE DETERMINATION OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF A POLYMER WITH GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY	227
D.1. Generalities.....	227
D.2. Application to the PEO and HPAM polymers.	227
D.3. Bibliography.....	228
ANNEX E : ORIFICE FLOW RESULTS WITH GLUCOSE SYRUP SOLUTIONS OF A POLYACRYLAMIDE POLYMER AND ACRYLAMIDE - SODIUM ACRYLATE COPOLYMERS.....	229

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les liquides polymères sont des fluides utilisés dans de nombreux domaines de l'industrie moderne. Plusieurs procédés industriels comprennent des écoulements des liquides polymères à l'état pur ou en solution. Ces écoulements, très souvent complexes, constituent un problème dont la résolution fait appel à des techniques et des concepts de la Rhéologie.

Les caractéristiques rhéologiques des liquides polymères sont d'une grande complexité. Mesurer leurs propriétés mécaniques est souvent un défi scientifique majeur. En outre, ils présentent une grande variété de phénomènes d'écoulement typiques des fluides viscoélastiques.

Des progrès scientifiques considérables ont permis de mieux cerner leurs propriétés dans des situations d'écoulements fondamentaux notamment celle du cisaillement simple. Néanmoins la recherche même dans ce domaine est loin d'être accomplie. La dépendance de leurs propriétés en fonction de la concentration n'est pas clairement établie dans tous les régimes.

Leurs propriétés en élongation sont encore moins connues. Elles sont mesurables dans un écoulement d'élongation pure. Mettre en oeuvre un tel écoulement contrôlable surtout dans le cas des fluides relativement mobiles, tels que les solutions de polymères de faible concentration, pose des problèmes majeurs. En outre, dans les techniques actuelles de mesure où l'écoulement est effectivement celui d'une élongation pure, on est limité par des faibles valeurs du taux d'élongation.

L'écoulement de contraction brusque et notamment celui à travers un orifice en paroi mince, très proche de ceux rencontrés dans les applications industrielles, contient une composante élongationnelle importante. En outre, il permet d'atteindre des taux de déformation très élevés, constituant ainsi un bon moyen pour l'étude des propriétés élongationnelles de ces fluides.

Des progrès récents ont permis de distinguer des comportements assez tranchés pour les propriétés élongationnelles existantes aux extrêmes des faibles dilutions et des polymères fondus. Mais nos connaissances sont limitées quant à la façon dont on passe d'une limite à l'autre lorsque on balaye le spectre de concentration.

Dans cette étude on s'intéresse à élucider le rôle de la concentration et de la conformation des chaînes sur les propriétés des solutions de polymères en écoulement à forte composante élongationnelle.

Dans le premier chapitre un rappel bibliographique est donné sur la dépendance de ces propriétés d'écoulement en fonction de la concentration et de la masse moléculaire, ainsi que des principaux paramètres de l'écoulement de contraction.

Dans le deuxième chapitre on examine expérimentalement des solutions de polymères flexibles de très haute masse moléculaire dans un solvant visqueux. Leurs propriétés de cisaillement sont mesurées et les régimes de concentration sont établis. Les concentrations testées varient du régime dilué, où les chaînes sont éloignées les unes par rapport aux autres, à des régimes caractérisés par des enchevêtrements importants.

Les régimes de l'écoulement non-inertiel de ces solutions à travers un orifice en paroi mince sont étudiés pour plusieurs rapports de contraction. Les instabilités qui prennent naissance dans cet écoulement sont également abordées. Les tendances des courbes d'écoulement sont interprétées pour les deux premiers régimes de concentration en termes d'un modèle constitutif développé au Laboratoire de Grenoble. La viscosité élongationnelle est estimée à l'aide d'une analyse de l'écoulement de contraction de la littérature.

La conformation des chaînes polymères est d'une importance majeure pour les propriétés rhéologiques de leurs solutions. L'influence de la flexibilité des chaînes est abordée dans le troisième chapitre avec l'étude du même écoulement des solutions d'un polymère semi-rigide. L'évolution de la structure d'écoulement ainsi que la relation entre le débit et la perte de charge est analysée à l'aide des modèles rhéologiques pour les suspensions de particules rigides allongées.

Le phénomène du gonflement différé, considéré comme un phénomène critique des écoulements capillaires des solutions de polymères est examiné au quatrième chapitre. Nous nous intéressons aux paramètres dynamiques associés à l'apparition du phénomène (relations perte de charge-débit) en plus de la détermination de la vitesse critique, seul paramètre à être considéré jusqu'à maintenant. Nous cherchons également à déterminer comment les instabilités générées par l'écoulement d'entrée à l'amont du capillaire influencent le développement du phénomène.

Dans le cinquième chapitre nous nous intéressons à la cinématique détaillée à l'amont d'une contraction brusque dans des conditions où des effets élongationnels

importants sont générés en écoulement stable. Nous cherchons à déterminer une cartographie détaillée du profil de vitesses, qui permet d'évaluer le taux d'élongation que subit le fluide. En plus de l'intérêt que représente la connaissance du champ de vitesses pour la modélisation numérique, l'objectif recherché est d'évaluer les hypothèses cinématiques des théories de la littérature qui font le lien entre la courbe d'écoulement et les propriétés élongationnelles.

