

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Optimisation Rhéologique et Physicochimique d'un
Polysaccharide Modifié en Solution**

Présenté par :

Benzaoui Ikram
Boukerrou Imane

Encadré par :

Dr,Djedri-Bani.S

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Touts d'abord nous rendons grâce à dieu le puissant de nous avoir donné le savoir et la volante surtout la patience de réaliser modeste travail.

A nos parents : pour le soutient et les sacrifices qu'elle on fait pour que nous terminions nos étude.

Un grande merci pour notre encadreur, Mme Djedri-Bani Safia nous remercions également, le comité pédagogique de la formation de master du Génie des procédés , principalement le groupe de polymères, plus généralement tout le personnel enseignant qui a participé à notre formation. Et précisément de chef d'option Mr fettaka et chef département Mme boutmek

Nous tenons à exprimer notre haute considération et nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Nous remercions toutes les personnes parmi nos camarades ou autres qui nous ont aidés de prés et de loin réalisation de ce mémoire.

Merci

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui , quels que soient les termes embrassés , je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère .

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père Dahmen

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non âmes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Karima

A ma cher amie Nawel et mon fiancé Bilel qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études . Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mon adorable sœur roufaida qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille .

A ma grand-mère ,mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A tous les cousins, les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.
Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme Imene pour son soutien moral ,sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

BENZAOU I KRAM

ملخص

تعتبر الخلائط الثنائية من البوليمرات مجالاً للبحث في التوسع الكامل والهدف منها هو إيجاد تآزر يجعل من الممكن الاستفادة من خصائص كل بوليمر بمفرده. ويعتبر بولي اكريلاميد المتحلل جزئياً و النشا المعدل مرشحان جيدان. الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك الانسيابي في التدفق وكذلك السلوك المرن اللزج لمزيج بولي اكريلاميد المتحلل جزئياً مع النشا المعدل. بسبب الوباء تم الاستعانة بالدراسات والأبحاث السابقة المركزة على سلوك بولي اكريلاميد المتحلل جزئياً مع البوليمرات حيث أظهرت دراسة حمض بولي لاكتيد مع بولي بروبيلين وجود تآزرًا بينهما ولكن في وجود PP / PLA أعطى تآزرًا ولكن في وجود التوافق، كما أظهرت دراسة بولي اكريلاميد المتحلل جزئياً في المياه الاصطناعية أن السلوك اللزج لعامل الزوجة كان سائدًا للسوائل المحضرة في هذه لمياه

(SPW) ("HPAM ، 5115SH / أن السلوك اللزج و (G") كان سائدًا للسوائل المحضرة بماء من حفر الابار الذي (SPW)، هو استغلال للعمل المتعلق بدراسة HPAM وحدها لمعرفة تأثير بولي إلكترو ليت (أحادي، ثنائي، ثلاثي التكافؤ) بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة.

الكلمة الرئيسية: HPAM ، نشا معدل ، بوليمر ، ريولوجيا

Résumé :

Les mélanges binaires de polymères est un domaine de recherche en plein expansion le but est de trouver une synergie qui permet de profiter des propriétés de chaque polymère seul. Il se trouve que l'HPAM et Amidon modifié sont de bons candidats. L'objectif de ce travail été d'étudier le comportement rhéologique en écoulement ainsi que le comportement viscoélastique du mélange HPAM/ Amidon modifié. La pandémie a fait que notre travail a été conduit à une exploitation et synthèse de travaux qui portent sur l'étude rhéologique des mélanges HPAM/polymère. Il a été démontré que le mélange PP / PLA donné une synergie mais en présence compatibilisant, Aussi l'étude de HPAM/5115SH a montré un comportement visqueux (G'') était prédominant pour les fluides préparés avec une eau de forage (SPW), une exploitation des travaux portant sur l'étude de HPAM seul pour voir l'effet des polyélectrolytes (mono, bi, trivalent) ainsi que l'effet de la température ont été effectués.

Mot clé : HPAM , Amidon modifié, Polymère , Rhéologie

Abstract :

Binary mixtures of polymers is a field of research in full expansion the goal is to find a synergy which makes it possible to take advantage of the properties of each polymer alone. HPAM and Modified Starch happen to be good candidates. The objective of this work was to study the rheological behavior in flow as well as the viscoelastic behavior of the HPAM / modified starch mixture. The pandemic has meant that our work has been led to an exploitation and synthesis of work that relates to the rheological study of HPAM / polymer mixtures. It was shown that the PP / PLA mixture gave a synergy but in the presence compatibilizer, Also the study of HPAM / 5115SH showed a viscous behavior (G'') was predominant for the fluids prepared with a drilling water (SPW), an exploitation of the work relating to the study of HPAM alone to see the effect of polyelectrolytes (mono, bi, trivalent) as well as the effect of temperature were carried out.

Keyword: HPAM, Modified starch, Polymer, Rheology.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	
Dédicace	
ملخص	
Résumé	
Abstract	
Tables des matières	
Listes des figures	
Listes des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction.....	01
CHAPITRE I : Partie théorique	
I. Polymères.....	03
I.1 Définition.....	03
I.2 Structure de polymères	03
I.2.1. Polymères linéaires	03
I.2.2. Polymères ramifiés.....	04
I.2.3 Polymères réticulés	04
I.3. Les type de polymères	05
I.3.1. Les homopolymères.....	05
I.3.2. Les copolymères	06
I.4. Etude rhéologique des polymères	07
I.5. Interaction polymère-polymère.....	09
I.6. Interaction polymère-tensioactif	12
I.6.1 Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère- tensioactif	13
I.6.1.1 Concentration d'agrégation critique	13
I.6.1.2 Concentration de saturation	13
I.7. Polymères naturels	13

I.7.1 Polysaccharides.....	13
I.7.2.Les polysaccharides hydrosolubles	14
I.7.3.Polysaccharides en solution aqueuse	14
I.7.4.Les propriétés des polysaccharides	15
I.7.4.1.Propriétés gélifiantes et épaississantes	15
I.7.4.2.La formation de gel.....	15
I.7.5.Amidon	16
a/Définition	16
b/ Structure chimique de l'amidon.....	16
I.7.6.Les amidons modifiés	17
I.7.6.1 Technologies de modification des amidons	17
a/ Modifications chimiques	17
b/Amidons modifiés physiquement	18
I.7.6.2 Caractérisation rhéologique de l'amidon modifié	19
a/Propriétés d'écoulement	20
b/Propriétés viscoélastiques.....	21
I.8. Polymères synthétiques	21
I.8.1. Polyacrylamide partiellement hydrolysé HPAM.....	21
I.8.1.1. Conformation moléculaire des molécules HPAM en solution aqueuse	23
I.9. Polymères viscoélastiques	23
I.10.les melanges des polymeres	24
I.10.1.Définition des Mélanges Polymériques	24
I.10.2.Types des mélanges de polymères	25
a/ Mélanges miscible	25
b/ Mélange de polymères partiellement miscibles.....	25
c/ Mélanges de polymères totalement incompatibles.....	25
d/ Mélange de polymères compatibles.....	26
I.10.3.L'importance des mélanges de polymères	26
I.10.4.Rhéologie de polymères en mélange.....	27

Chapitre II : partie expérimental

II.1. Article n°1.....	28
II.2. Article n°2.....	31
II.3Article n°3.....	34
II.4Article n°4.....	40
II.5 Article n°5.....	43
CONCLUSION.....	48

Liste des figures :

Figure I-1: Polymère linéaire.....	04
Figure I-2: Polymères ramifiés.....	04
Figure I-3: Polymères réticulés.....	05
Figure I-4: Comportements rhéologiques de liquides aux propriétés physiques différentes.....	09
Figure I-5: Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*), séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) et concentré.....	10
Figure I-6: structure de l'amylose linéaire.....	16
Figure I-7: Structure de l'amylopectine ramifiée.....	16
Figure I-8: La structure de chaîne primaire du polyacrylamide (PAM) et polyacrylamide partiellement hydrolysée (HPAM).....	22
Figure I-9 : Schéma de l'effet de la force ionique de la solution sur la conformation du flexible des polyelectrolytes de bobine tels que HPAM.....	23
Figure II -1: Etudes de rhéologie.....	29
Figure II 2: Influence de la température sur la dépendance de la vitesse de cisaillement de la viscosité apparente pour HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 et HPAM-gPEOPPO2.....	31
Figure II- 3 : Influence de la température sur la dépendance du taux de cisaillement de la viscosité apparente.....	32
Figure II-4 . Viscosité en fonction du taux de cisaillement des dilutions.....	34
Figure. II-5 . contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des dilutions...35	
Fig. II-6 . Viscosité en fonction du taux de cisaillement.....	36
Figure. II-7 : Concentration critique de l'enchevêtrement (c^*) pour les fluides préparés....	37
Figure. II-8 . Test de balayage de fréquence pour (a) des fluides sans sels et (b) des fluides formulés avec SPW.....	38
Figure II-9. Viscosité par rapport au taux de cisaillement pour HPAM avec différents Composition SB et trois concentrations de polymère différentes.....	40

Figure II-10 : Diagramme d'Arrhenius de la viscosité à une concentration différente avec constante de cisaillement	41
Figure II-11 La dépendance de la viscosité apparente, η , sur le taux de.....	43
Figure II-12 La dépendance de la viscosité apparente η sur le taux de cisaillement.....	43
Figure II-13 . Dépendance de G' et G'' par rapport à la fréquence angulaire.....	45

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Types d'homopolymères.....	06
Tableau I.2 : Représentation des modes de copolymères.....	07

Introduction :

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse dont leur apparition a entraîné le monde dans une révolution comparable à celle de la métallurgie au dernier siècle [1], le terme de polymère est très ancien puisque des 1866 Berthelot mentionnait que « le styrolène (le styrène actuel), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de STAUDINGER (prix Nobel 1953) pour être acceptée et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie « macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée [2].

L'amélioration des propriétés des polymères leurs perdre leurs font mauvaises réputations et plus que jamais, on peut dire : « Il n'y a pas de mauvais polymères, on n'en connaît que de mauvaises applications » [3].

Les polymères sont largement utilisés dans plusieurs industries : chimiques, électroniques, optiques, pharmaceutiques et médicales ceci grâce à leurs diverses propriétés tels que leurs résistances au changement de la température, la facilité de fabrication, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux [4].

La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques années comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères. Depuis le début des années 1980, le nombre de mélanges de polymères commercialisés n'a cessé de croître alors que pendant la même période, très peu de nouveaux polymères de base sont apparus. Dans son principe même, la mise au point de mélanges permet souvent de mieux approcher le rapport performance/coût nécessaire aux applications [5].

Les mélanges de polymères sont très intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères parents, propriétés que l'on peut donc faire varier avec la composition du mélange. Il faut toutefois préciser que la réalisation de ces mélanges peut s'avérer complexe. En effet, peu de polymères sont totalement miscibles. Aujourd'hui, nous savons que des polymères partiellement miscibles peuvent fournir d'excellentes propriétés de

mélange, dues à une synergie particulière entre ces polymères. Ces propriétés dépendront alors de l'état de dispersion de la phase minoritaire et de l'interface entre les composants [6].

L'étude de la physico-chimie des polysaccharides connaît un intérêt croissant depuis plusieurs décennies en raison de la multiplicité de leurs origines, de leurs propriétés et applications. Le comportement de polysaccharides en solution est largement déterminé par leur structure et les conditions du milieu. Leur aptitude à être modifié constitue un atout majeur pour optimiser leur application [7]. La modification chimique des polysaccharides tels que la cellulose ou l'amidon [8], donne lieu à la formation de polymères chargés dits polyélectrolytes et ainsi ils acquièrent des propriétés physico-chimiques remarquables qui aboutissent à de nombreuses applications industrielles [9].

L'amidon est un polysaccharide naturel semi cristallin qui suscite un intérêt croissant dans des applications alimentaires et non alimentaires. Cependant, il peut être nécessaire, dans certains cas, d'améliorer leurs performances par un ensemble de modifications physiques, chimiques et enzymatiques [10]. Afin de lui confère des propriétés amphiphiles, et donc un seul produit à double rôle (abaisser la tension interfaciale et augmenter la viscosité).

L'objectif de ce travail ait d'étudier les propriétés physico-chimiques et rhéologiques du HPAM en solution (eau distillée, électrolyte) et du mélange HPAM/amidon modifié.

Le travail au laboratoire a été interrompu par la pandémie du Covid-19, pour cela une exploitation des résultats de travaux intérieure a été effectué afin d'avoir plus de connaissance des résultats par rapport au HPAM seul et par rapport au HPAM en présence du polymère, l'effet de la présence d'électrolytes a également été exploité dans cette étude.

Le manuscrit se compose de deux parties, la partie théorique donne une connaissance générale sur les polymères naturels et synthétiques ainsi que leurs propriétés.

La deuxième partie c'est une exploitation des articles qui étudient l'effet rhéologique associé à l'écoulement du polymère seul et en présence de mélange HPAM-polymère en absence et en présence des électrolytes (sels).

CHAPITRE I : Partie théorique

I. Polymères :

I.1 Définition :

Le terme polymère provient des racines grecques poly (plusieurs) et meros (partie). Le mot signifie donc "Plusieurs parties". Les polymères sont des molécules constituées de nombreuses unités chimiques identiques répétées [11-14]. Appelées monomères, qui ont réagi ensemble pour donner une longue chaîne [15, 16]. Les unités moléculaires liées entre elles par des liaisons covalentes [17].

I.2 Structure de polymères :

La structure du polymère représente la façon dont les longues chaînes moléculaires de base sont reliées entre elles pour former le matériau. La disposition des chaînes entre elles ainsi que la densité des points de liaison vont modifier profondément les caractéristiques macroscopiques du polymère.

La molécule de polymère est constituée d'un "squelette" qui peut être une chaîne linéaire ou ramifiée ou une structure de réseau et des atomes périphériques ou des groupes d'atomes. [18]

I.2.1. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide [19].

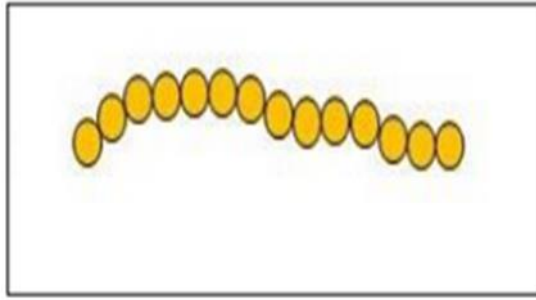


Figure I-1: Polymère linéaire.

Parmi les polymères courants qui adoptent une structure linéaire, figurent le polyéthylène, le polychlorure de vinyle, le polystyrène, le poly méthacrylate de méthyle, le nylon et les fluorocarbones.

I.2.2. Polymères ramifiés :

Les polymères ramifiés (Figure I.2) se caractérisent par la présence de chaînes latérales (ramifications) qui sont raccordées aux chaînes principales.

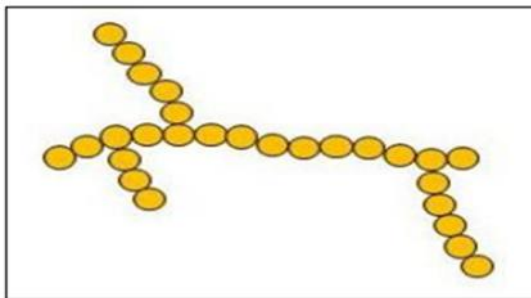


Figure I-2 : Polymères ramifiés.

Les ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne et par conséquent, la masse volumique du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés [19].

I.2.3 Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation

ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [19].

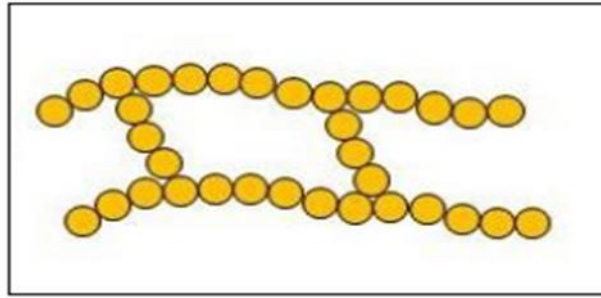


Figure I-3 : Polymères réticulés.

I.3. Les type de polymères :

Il existe deux types de polymères :


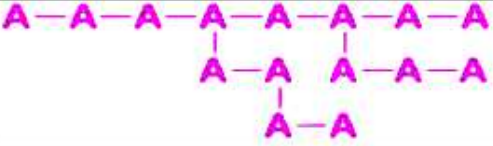
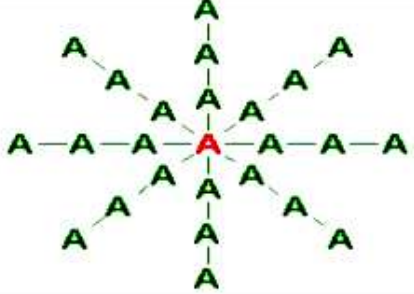
- Les homopolymères ;
- Les copolymères.

I.3.1. Les homopolymères :

Un homopolymère est une chaîne constituée d'un seul type de motif monomère ou, par extension, un réseau constitué d'un seul type d'unité constitutive et répétitive, celle des polymères linéaires pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères, correspond à une polymérisation de monomères bivalents. Nous citons comme exemple, le polyéthylène [20,23].

Il existe, au sein des homopolymères, différents types regroupés sur Tableau I.1. Notons que A représente l'unité de l'homopolymère.

Tableau I.1 : Types d'homopolymères [24].

Types	Formes
les homopolymères linéaires.	
les homopolymères branchés.	
Les homopolymères étoilés	

I.3.2. Les copolymères

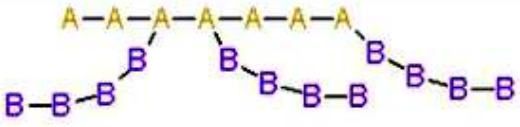
Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Ils résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation par voie physique et chimique de polymères linéaires, leur dimension peut être considérée comme infinie. Si l'on associe plusieurs monomères (appelés ici comonomères) et si ces monomères sont suffisamment réactifs les uns avec les autres, on obtient des chaînes contenant différents types de motifs monomères: il s'agit alors de copolymères [14]. Pour définir la structure d'un copolymère, on aura besoin de connaître [24]:

- La concentration des comonomères,
- La distribution des longueurs de séquences des différents comonomères,
- Éventuellement l'architecture du copolymère (bi, tri, poly séquencé, etc....).

L'intérêt des copolymères réside dans le fait que l'on peut modifier les propriétés d'un homopolymère selon la structure et la proportion de chaque unité de répétition le long de la chaîne polymère.

Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères. A et B seront deux unités différentes du copolymère. Les modes sont résumés sur le Tableau I.2.

Tableau I.2 : représentation des modes de copolymères [24].

Mode	Forme
le mode statistique.	A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
le mode alterné.	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
le mode séquencé.	A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B
le mode greffé	

I.4. Etude rhéologique des polymères :

La rhéologie est l'étude de l'écoulement ou de la déformation des produits sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées.

La force appliquée par unité de surface d'un fluide correspond à la contrainte de cisaillement τ (Pa ou N.m⁻²), grandeur définie en tout point du matériau. Elle est représentée au niveau de l'équation (1) :

$$\tau = \frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dz} = \eta \gamma \dots\dots\dots(1)$$

Avec :

γ : taux de cisaillement "shear rate" (s⁻¹) ;

η : viscosité dynamique (Pa.s) ;

F : force de frottement visqueux qui s'exerce à la surface de séparation de deux couches qui s'opposent au glissement d'une couche sur l'autre (N) ;

S : surface en contact avec le fluide (m²) ;

dv : différence de vitesse entre les deux couches (m.s⁻¹) ;

dz : distance séparant les deux couches de fluides contiguës (m) [25].

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. L'unité de viscosité est le Pa.s.

La viscosité dynamique (ou viscosité apparente) peut être exprimée selon l'équation (2) :

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \dots\dots\dots (2)$$

Avec :

η : viscosité dynamique (Pa.s) ;

τ : contrainte de cisaillement (Pa) ;

γ : taux de cisaillement "shear rate" (s^{-1}).

Alors que la viscosité dynamique d'un fluide ne dépend que de τ et γ , on parle de viscosité apparente d'un liquide lorsque η varie avec le taux de cisaillement auquel il est soumis.

La manière dont la viscosité apparente change va permettre de définir le comportement rhéologique du liquide (Figure I-4).

En effet, l'évolution de la viscosité apparente avec le taux de cisaillement peut être représentée par des comportements types qui permettent de distinguer 4 catégories de fluide :

- les fluides newtoniens : leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement ;
- les fluides plastiques ou fluides à seuil : le seuil représente la limite d'énergie qu'il faut franchir afin que l'écoulement ait lieu ;
- les fluides pseudoplastiques ou rhéofluidifiants : ces fluides présentent une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement ;
- les fluides rhéoépaississants : ces fluides présentent une augmentation de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente.

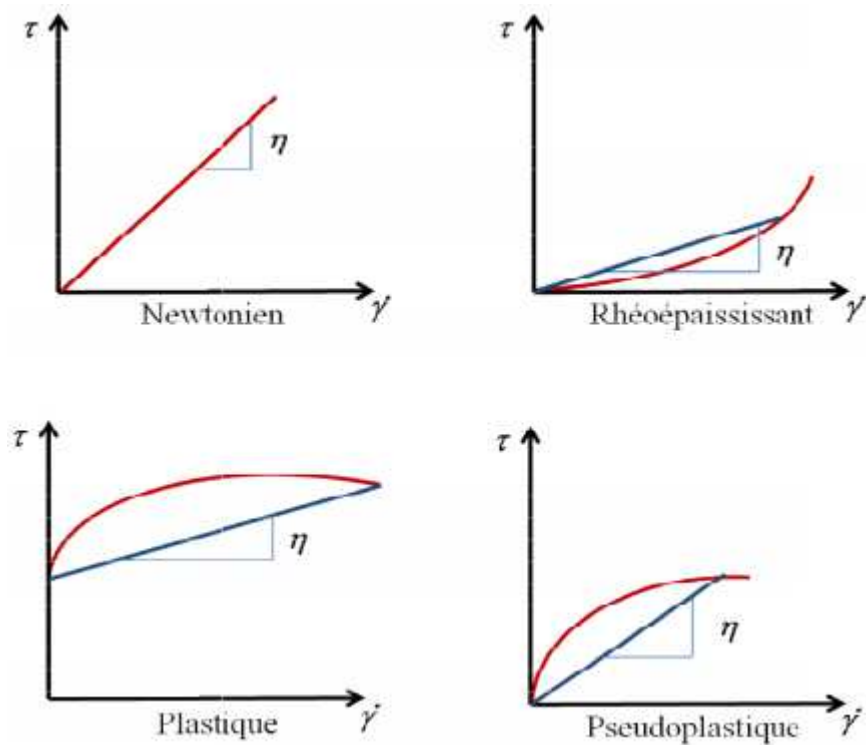


Figure I-4 : Comportements rhéologiques de liquides aux propriétés physiques Différentes [25].

I.5. Interaction polymère-polymère :

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère – solvant, et des interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration critique. Les solutions aqueuses de CMC sont bien décrites dans la littérature, notamment en termes de comportement rhéologique et d'interaction CMC - solvant et également chaîne – chaîne [26-31].

Les interactions entre les chaînes, définissent les notions d'enchevêtrement et de régime de dilution. Dans le cas d'un polymère en solution, lorsqu'on augmente sa concentration dans le solvant, les interactions de volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Ces chaînes se rapprochent progressivement jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement, notée c^* . Cette concentration est appelée "concentration de recouvrement géométrique", elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilue, et dilue [32]. Dans le régime semi-dilue, les chaînes peuvent se toucher et s'enchevêtrer pour

former un réseau transitoire. Le régime semi-dilue peut se diviser en deux sous régimes : "non enchevêtré" et "enchevêtré" [33].

Lorsque la concentration en polymère C est inférieure à la concentration critique ou de recouvrement géométriques ($c < c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (figure I-5).

Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'interaction sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps. [33] Ils se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [32].

Dans le cas où la concentration du polymère est supérieure à la concentration critique ($c > c^*$) (figure I-5). Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes.

L'étude rhéologique des solutions de polysaccharides permet aussi de déterminer leur concentration critique de recouvrement C^* . Quand C^* est atteint, des enchevêtrements de polysaccharides entrent en jeu et les polymères sont plus sensibles à un stress physique. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité de la solution. La C^* d'un polysaccharide obtenue en traçant la relation $\log \eta_{sp} = f(\log C)$, η_{sp} étant la viscosité spécifique mesurée à l'état la concentration du polymère.

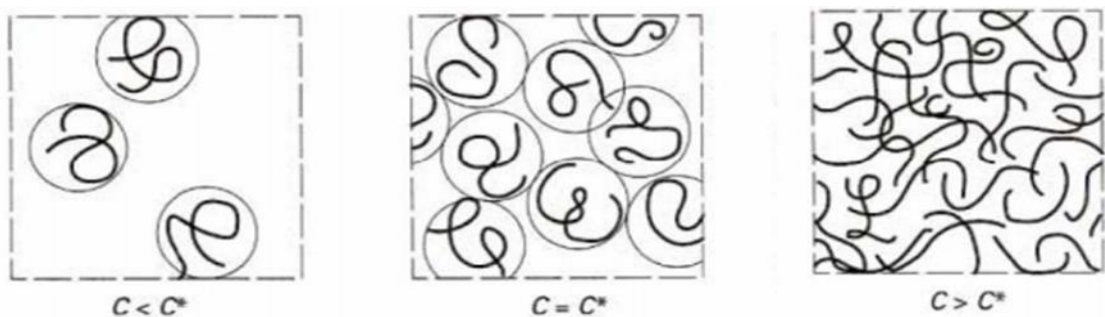


Figure I-5 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*), séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) et concentré.

On définit une deuxième concentration critique, c^{**} , de transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué. D'une manière générale, $c^{**} [\eta]$ est voisin de 10, soit $c^{**}/c^* \approx 10$ [34,35].

La viscosité intrinsèque d'un polymère notée $[\eta]$ représente la perturbation de l'écoulement de la solution due à une seule macromolécule isolée. C'est une grandeur microscopique. On définit $[\eta]$ de selon l'équation (3) suivante :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{réd} = \ln \frac{\eta - \eta_0}{C\eta_0} \dots\dots\dots (3)$$

$$\eta_{réd} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{C\eta_0}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Avec :

η_0 : Viscosité absolue du solvant pur (Pa.s), dans notre cas, la viscosité de l'eau (Pa.s).

η_r : Viscosité relative (Pa.s)

η_{sp} : Viscosité spécifique (Pa.s)

$\eta_{réd}$: Viscosité réduite (Pa.s)

$[\eta]$: Viscosité intrinsèque (mL/g)

La viscosité intrinsèque est obtenue par extrapolation à concentration nulle de la viscosité réduite. Elle rend compte du volume hydrodynamique occupé par une macromolécule dans le solvant considéré. Elle est exprimée en mL/g.

Cette variation linéaire $\eta_{sp}/C=f(C)$ est obtenue à partir de l'équation (4) de Huggins:

$$\eta_{sp}/C= [\eta]+ k'[\eta]^2C+\dots\dots\dots(4)$$

Avec k' = constante de Huggins.

Sur la représentation de Huggins ($\eta_{sp}/C= f(C)$), la viscosité intrinsèque est obtenue en prenant la valeur de l'ordonnée à l'origine. La pente est représentative du paramètre d'Huggins (k'). Par ailleurs, la viscosité intrinsèque est directement proportionnelle au volume hydrodynamique des macromolécules en solution. La constante de Huggins traduit les interactions polymère-polymère [25].

I.6. Interaction polymère-tensioactif :

Les polymères et tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leur propriétés caractéristiques individuelles. Les propriétés et la structure du complexe polymère-tensioactif dépendent des caractéristiques moléculaires de chaque constituant.

L'interaction est plus prononcée dans le système composé du polymère et de tensioactif de charge opposée, souvent accompagnée d'une séparation de phase [36]. Puis viennent les systèmes polymères neutres-tensioactifs ioniques, des interactions plus faibles existent entre le polymère non chargé et le surfactant.

Il y a deux mécanismes d'interaction entre le polymère et le tensioactif, à mettre en évidence : électrostatique et hydrophobe [37]. Selon le système polymère- tensioactif et la concentration en surfactant, le tensioactif peut s'adsorbé sur le polymère sous forme de molécules individuelles ou de petits agrégats. Les micelles formées à partir des molécules de tensioactif, peuvent être liées aux segments hydrophobes de polymère. A des concentrations suffisamment élevées en tensioactif, seulement les micelles libres de surfactant sont formées dans la solution. Lorsque l'interaction entre le polymère et le tensioactif aura lieu, les propriétés du système changent, et cela peut être détecté par plusieurs techniques comme la viscosimétrie, la tensiométrie, la conductimétrie [38], la rhéologie [39, 40], et d'autres.

En fonction des caractéristiques du polymère, celui-ci pourra ou non être un bon candidat pour être associé avec des tensioactifs pour des applications industrielles. Un cas particulièrement intéressant est celui ou non seulement le polymère développe des

interactions avec certaines molécules amphiphiles mais ou de plus ce polymère est lui-même tensioactif. Par ailleurs, si l'on cherche à privilégier une classe de polymère, il peut être souhaitable du point de vue des applications, de choisir un polymère hydrosoluble qui permet d'éviter les problèmes environnementaux et toxicologiques liés à l'utilisation de solvants organiques. La solubilité dans l'eau offre de plus un vaste champ d'application en biologie, médecine, dans les domaines de l'hygiène, de l'alimentaire et des produits détergents.

I.6.1 Concentrations caractéristiques de l'interaction polymère- tensioactif :

Dans un système de concentration fixe en polymère dans lequel sont ajoutées des quantités croissantes de tensioactifs, Jones a défini en 1967 deux concentrations critiques en tensioactif que nous appellerons CAC (concentration d'agrégation critique) et X₂ (concentration de saturation de polymère).

I.6.1.1 Concentration d'agrégation critique :

La CAC, est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. L'agrégation a ici le sens de formation d'agrégats de tensioactifs, c'est-à-dire de micelles liées au polymère. La CAC est toujours plus faible que la CMC [41]. Plusieurs méthodes ont été utilisées afin de déterminer la concentration d'agrégation critique, telles que la tensiométrie, la calorimétrie et la conductimétrie.

I.6.1.2 Concentration de saturation :

C'est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs, elle indique aussi le début de formation de micelles libres non liées au polymère.

I.7. Polymères naturels :

I.7.1 Polysaccharides :

Les polysaccharides sont des macromolécules de glucides polymériques constituées de longues chaînes d'unités de sucre liées entre elles par des liaisons glycosidiques et / ou combinés avec différentes chaînes de ramification. Leur structure

chimique varie de polymère linéaire à polymère ramifié. Les polysaccharides peuvent être classés :

- Les polysaccharides homogènes ou les homopolysaccharides (homoglycane) lorsque tous les monosaccharides sont du même type, comme la cellulose
- Les polysaccharides hétérogènes ou les hétéropolysaccharides (hétéroglycanes) lorsque plus d'un type de monosaccharide est présent, comme la pectine, etc. [42,43].

I.7.2. Les polysaccharides hydrosolubles :

Cette classe de polysaccharide, semble être la plus répondue sur le plan pratique de point de vue applications dans des domaines variés, en vue de leur caractère très hydrophile ainsi que leur aptitude à l'hydratation, en fixant l'eau en empêchant le dessèchement des cellules et des tissus. En effet, Selon Glicksman [44], le mot « gommés hydrosolubles ou hydrocolloïdes » a un sens considérablement plus élargi, c'est des polysaccharides solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haut viscosité et dans certain cas, ils forment des gels à faible concentration [45].

I.7.3. Polysaccharides en solution aqueuse :

Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps [46]. Ils adoptent dans l'espace une conformation qui dépend de sa structure moléculaire (masse molaire et flexibilité de la chaîne), qui peut aussi varier dans une gamme très large en fonction de son environnement (interactions entre les éléments de la chaîne et les molécules du solvant). En fonction de la concentration volumique apparente des polymères en solution, de la nature et de l'intensité de leurs interactions, de nouveaux types de structures collectives peuvent apparaître (enchevêtrements, agrégats) et considérablement affecter le comportement rhéologique de la solution [47].

I.7.4. Les propriétés des polysaccharides :

Les polysaccharides peuvent conférer de nombreuses propriétés aux solutions dans lesquelles ils sont solubilisés/dispersés. Ils agissent ainsi notamment sur :

- Viscosité
- Viscoélasticité
- Formation de gel
- Emulsification
- Stabilisation colloïdale
- Texture
- Etc.

I.7.4.1. Propriétés gélifiantes et épaississantes :

La gélification est un phénomène par lequel les molécules s'agrègent pour former un réseau ordonné (liaisons intermoléculaires plus ou moins fortes).

- La structure gélifiée implique la formation d'un réseau tridimensionnel présentant un comportement (semi-)solide.
- Le solvant (eau) est emprisonné dans ce réseau et ne peut se déplacer librement.
- Si aucune liaison intermoléculaire n'est possible, on aura un épaississement pur. Le colloïde ne pourra donner que des solutions visqueuses.
- L'épaississement entraîne une modification de l'aspect (notion de viscosité) et de texture.
- La caractérisation des propriétés gélifiantes et épaississantes se fait à plusieurs niveaux :
- Méthodes viscosimétriques (propriétés d'écoulement et propriétés viscoélastiques).
- Analyse de texture (force de gel).
- Influence de la concentration (détermination de la concentration minimale de gélification).
- Comportement thermique (gélification à chaud/à froid, thermo réversibilité).

I.7.4.2. La formation de gel :

Lorsqu'une solution de polysaccharides forme un gel (concentration, température, synergie, etc.), il est possible de caractériser ce gel au texturomètre. Par 2 fois, cet appareil va pénétrer sur une profondeur donnée, à l'aide d'une sonde, dans la surface d'un gel.

L'appareil mesure en parallèle la résistance du gel à la pénétration. Plusieurs informations peuvent être tirées de cette mesure [48].

I.7.5. Amidon :

a/Définition :

L'amidon est un polysaccharide que l'on trouve dans les plantes sous forme granulaire dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de l'origine botanique d'une formule brut $(C_6 H_{10} O_5)_n$, n étant compris entre 100 et 2000 [49,50], Il est essentiellement composés de deux polysaccharides principaux, amylose et amylopectine, avec quelques composants mineurs tels que les lipides et des protéines [51-53]. La plupart des amidons contiennent environ 10% à 20% d'amylose et 80% à 90% d'amylopectine [14].

b/ Structure chimique de l'amidon:

L'amidon est à 98-99% essentiellement un homopolymère de D-glucose dans sa conformation chaise la plus stable ($4C_1$), les groupements hydroxyyles C_2 , C_3 , C_4 et C_6 étant en position équatoriale (figure I-6). Les unités monomériques de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de types α : (1→4) (95-96%) et dans une moindre mesure par des liaisons de types α : (1→6) (4-5%). Il est principalement constitué d'un mélange de deux polymères aux structures primaire différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine molécule ramifiée (figure I-7) [54].

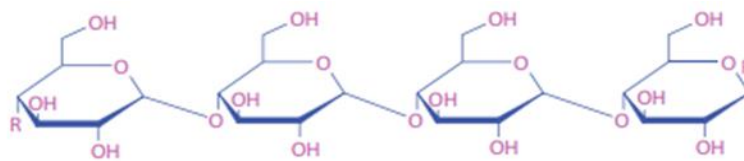


Figure I-6: structure de l'amylose linéaire.

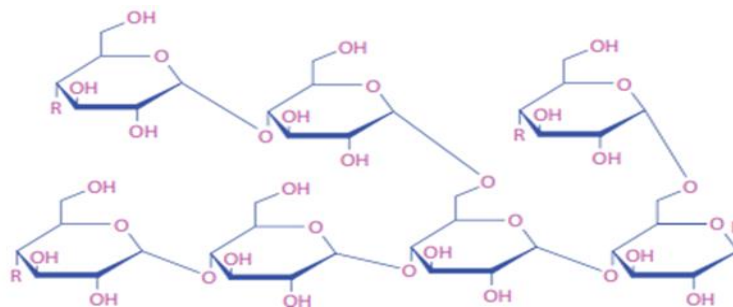


Figure I-7 : Structure de l'amylopectine ramifiée [53].

I.7.6. Les amidons modifiés :

Les amidons modifiés sont des amidons indigènes qui ont été changés soit chimiquement soit physiquement afin d'améliorer leurs propriétés fonctionnelles (viscosité, apparence et morphologie, résistance aux enzymes, etc.) pour un usage spécifique [55]. Ils peuvent avoir subi un traitement physique ou enzymatique, et avoir été blanchis ou fluidifiés par traitements acide ou alcalin. Les amidons modifiés sont issus des traitements de réticulation (création de nouveaux ponts entre les chaînes par des réactions d'estérification ou d'éthérisation) ou de greffage (substitution des hydrogènes, des groupes hydroxyles par un radical chimique). Les amidons modifiés offrent une meilleure résistance aux températures élevées (appertisation), aux milieux acides ($\text{pH} < 5$), aux traitements mécaniques (cisaillement) et au stockage à l'état congelé que les amidons natifs [56]. Le taux et l'efficacité de n'importe quel procédé de modification d'amidon dépendent de l'origine botanique de l'amidon, de la taille et la structure de ses granules.

I.7.6.1 Technologies de modification des amidons :

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base des molécules d'amidon.

a/ Modifications chimiques :

Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques pour fabriquer les amidons modifiés. Les premières modifications chimiques visant à réticuler l'amidon furent réalisées après 1940, le but recherché était de modifier la texture du maïs cireux pour la rendre équivalente à celle du manioc [55]. Les modifications de l'amidon ont été ensuite développées pour corriger les défauts des amidons natifs, c'est-à-dire pour les adapter aux besoins des industriels de l'alimentation et aux exigences des consommateurs [57].

Deux principaux types de réactions peuvent être distingués. Il s'agit des réactions qui modifient :

- ✓ La masse moléculaire du polymère : réactions de dégradation et réactions de réticulation ;

- ✓ Les propriétés spécifiques du polymère (sans modification majeure de leur masse moléculaire) : réactions de stabilisation et réactions de fonctionnalisation.

La dérivatisation est la méthode la plus généralement appliquée pour la modification à échelle industrielle de l'amidon. Elle comporte l'introduction de groupes fonctionnels dans l'amidon ayant pour résultat de modifier les propriétés physico-chimiques [58]. Les substitutions sont réalisées au niveau des groupements hydroxyles libres par l'intermédiaire de liaisons :

- ✓ esters : pour les succinates (E1450), les acétates (E1420) d'amidons, les monophosphates (E1410);
- ✓ éthers : pour les amidons hydroxypropylés (E1440).

Pour un même amidon, plusieurs modifications peuvent être réalisées.

Les combinaisons de traitements autorisées conduisent à l'obtention des amidons suivants avec leur codification CEE :

- amidon oxydé acétylé : E 1451 ;
- phosphate de diamidon phosphaté : E 1413 ;
- phosphate de diamidon acétylé : E 141
- phosphate de diamidon hydroxypropylé : E 1442 ;
- adipate de diamidon acétylé : E 1422.

Des traitements légers d'oxydation dits traitements de blanchiment sont utilisés pour améliorer la couleur (action sur les pigments), le goût et la qualité bactériologique des amidons. Ces traitements sont repris par la législation (sur les traces d'oxydants résiduels), mais ces amidons ne sont pas considérés comme modifiés. Ce type de traitement a également un effet réticulant des amidons et améliore donc leur résistance aux traitements industriels (cuisson, cisaillement...) [56].

b/Amidons modifiés physiquement :

Aux traitements chimiques peuvent être associés des traitements physiques qui, n'étant pas considérés comme modification, ne donneront pas lieu à des déclarations particulières. Les traitements physiques appliqués aux amidons conduisent à des modifications importantes de structure qui peuvent améliorer le comportement des

amidons natifs jusqu'à leur conférer des propriétés d'amidon modifié et ouvrir ainsi le champ des applications en rendant les amidons par exemple solubles. Les traitements s'appliquent à des amidons granulaires et ne modifient pas leur état. Ces amidons présentent des profils de cuisson

(température et vitesse de gonflement) modifiés et peuvent être utilisés dans des applications comme les soupes et les sauces instantanées pour lesquelles un gonflement différé de l'amidon assure une meilleure hydratation de tous les autres ingrédients de la formule.

Deux traitements vont permettre d'induire des réarrangements moléculaires ou des cristallisations en plaçant les amidons dans les zones comprises entre les températures de transition vitreuse et les températures de fusion : ce sont l'annealing et le Heat Moisture Treatment (HMT).

L'annealing ou traitement à chaud en milieu aqueux se réalise sur des suspensions d'amidon à 40-50 % de matière sèche, à des températures légèrement inférieures (35°C) aux températures de gélatinisation pendant des temps variables (entre 12 h et 24 h) suivant le degré de transformation souhaité. Ce traitement provoque une croissance et un perfectionnement des cristallites sans modifier le type cristallin de l'amidon, ce qui rend l'amidon plus difficile à cuire. Les amidons présentent alors des températures de gélatinisation plus élevées (2 à 5°C par rapport à l'amidon natif) et un gonflement moins important [59].

Le traitement HMT est réalisé en présence d'une quantité d'eau réduite à 15-30% et donc à des températures plus élevées de 100 à 120°C (les fours micro-ondes permettent aussi de réaliser ce type de modification). Une modification des cristaux peut être ici obtenue : passage du type B au type A, et diminution du taux de cristallinité pour les amidons de type A. Les résultats les plus intéressants sont obtenus avec la fécule de pomme de terre qui présente une température de gélatinisation élevée et un gonflement limité.

I.7.6.2 Caractérisation rhéologique de l'amidon modifié :

La caractérisation rhéologique des empois et gels d'amidon se fait sur les mêmes bases qu'il s'agisse d'amidons natifs ou modifiés. La détermination des propriétés rhéologiques d'une suspension d'amidon non gélatinisée est difficile à cause de la sédimentation des granules au cours de la mesure et aussi de la faible viscosité. Les

mesures des propriétés rhéologiques après empesage de l'amidon, permettent l'obtention d'un système, assez complexe, composé de grains d'amidon gonflés dans un milieu continu formé éventuellement de macromolécules solubilisées [60].

Les propriétés rhéologiques reflètent l'état de la structure du produit. On peut considérer un empois d'amidon concentré comme un système de micro-gel [61] dont les comportements par écoulement et viscoélasticimétrie sont influencés par l'état physique des grains. [62,63] Le comportement rhéologique des empois d'amidon est affecté par la taille, la forme et la distribution de taille des grains gélatinisés, ainsi que les interactions entre les grains, la viscosité de la phase continue, et la vitesse et le temps de déformation. [64,68] Le comportement rhéologique des empois d'amidon est connu pour être le résultat de deux caractéristiques principales : la viscosité de la phase continue et la fraction volumique de la phase dispersée [69].

Les mesures rhéologiques des empois et des gels après gonflement peuvent être réalisées soit en régime permanent pour établir les courbes d'écoulement, soit en régime harmonique pour permettre une observation non destructive, en raison des faibles amplitudes de déformation utilisées [70].

a/Propriétés d'écoulement :

La plupart des empois d'amidon ont un comportement non newtonien et rhéofluidifiant ; la viscosité apparente diminue avec la vitesse de cisaillement [70-73]. La viscosité apparente des suspensions d'amidon augmente significativement lorsque les vitesses de cisaillements appliquées à l'écoulement tendent à s'annuler. Ceci montre la nécessité d'une contrainte minimale, ou contrainte seuil, pour induire l'écoulement de ces empois [72]. La présence d'un seuil d'écoulement traduit l'état d'entassement des grains d'amidon [73] et serait dû à l'existence d'interactions grains gonflés/grains gonflés ou grains gonflés/réseau macromoléculaires [74]. La connaissance du seuil d'écoulement peut s'avérer importante au niveau pratique pour faciliter le conditionnement des produits [75].

Une représentation en échelle logarithmique de la courbe d'écoulement permet de mettre en évidence l'existence du seuil d'écoulement, qui correspond à la contrainte minimale (0). Les courbes d'écoulement des empois peuvent être décrites à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley [76, 77] représenté selon l'équation (5):

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1. 1) \dots \dots \dots (5)$$

Où :

τ : contrainte de cisaillement (Pa),

γ : vitesse de cisaillement (s^{-1}),

τ_0 : seuil d'écoulement (Pa),

K : indice de consistance ($Pa \cdot s^n$),

n : indice d'écoulement.

b/Propriétés viscoélastiques :

Les mesures de propriétés viscoélastiques sont réalisées généralement sous cisaillement, en régime harmonique à très faible déformation. Les températures de mesures sont proches de 60 °C, afin d'éviter le phénomène de rétrogradation de l'amylose [60]. De nombreux auteurs ont caractérisé les propriétés viscoélastiques des amidons [63, 64, 78-82]. L'évolution du comportement viscoélastique est exprimée par le biais du module élastique (G') et du module de conservation, ou module de perte (G''). Les empois d'amidons natifs ou modifiés montrent souvent un comportement qui peut être qualifié de gel faible avec $G' > G''$ [80, 83, 84], et G' pratiquement indépendant de la fréquence [85-88]. Puisqu'à cette température, l'amylose ne gélifie pas, Doublier [60] attribue le comportement viscoélastique observé à la prédominance de la phase dispersée (particules gonflées) dans les propriétés rhéologiques de l'empois.

Au cours du refroidissement, la présence d'amylose solubilisé dans la phase continue permet de former un gel composite, qui enchâsse les grains d'amidon dispersés. La gélification renforce le caractère élastique et la rigidité du système ; les modules G' et G'' se déplacent vers des valeurs plus élevées après refroidissement. Par ailleurs, pour les amidons dépourvus d'amylose (maïs cireux, riz cireux...), les modules d'élasticité et de viscosité ne changent quasiment pas après refroidissement.

I.8. Polymères synthétiques :

I.8.1. Polyacrylamide partiellement hydrolysé HPAM :

Le polyacrylamide partiellement hydrolysé est un copolymère d'acrylamide et l'acrylate de sodium et un polymère synthétique hydrosoluble à chaîne droite de monomères d'acrylamide, dont certains ont été hydrolysés. [89,90] Le terme partiellement

hydrolysé est associé avec la conversion de certains groupes amides (CONH₂) à groupes carboxyle (COO⁻) du polyacrylamide [91]. Le HPAM est un polyélectrolyte à charges négatives sur les groupes carboxylates qui ont un effet important sur les propriétés rhéologiques de la solution de polymère. À faible salinité, les charges négatives sur les squelettes polymères se repoussent et provoquent l'étirement des chaînes polymères comme illustré à la figure I-8 [92] :

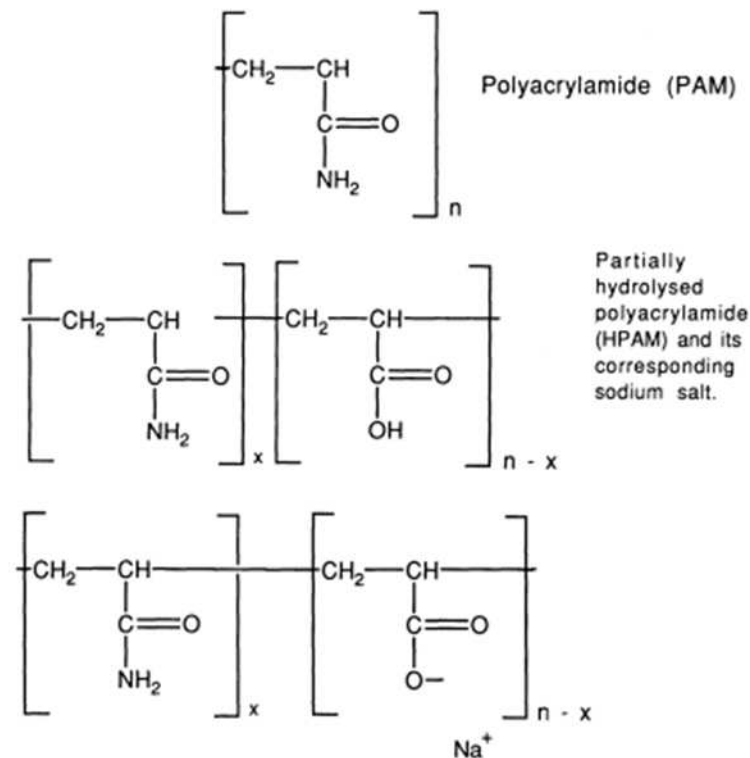


Figure I-8 : La structure de chaîne primaire du polyacrylamide (PAM) et polyacrylamide partiellement hydrolysée (HPAM) [90,93].

Le rapport $\tau = y / x + y$ est appelé le degré ou le taux d'hydrolyse, c'est le taux de fonctions carboxylates dans la chaîne du copolymère, il peut prendre des valeurs allant de $\tau = 0$, dans le cas de polyacrylamide neutre, jusqu'à $\tau = 1$, dans le cas du polyacrylate de sodium.

Il existe une série de copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide, qui dépendent du taux de fonctions carboxylates τ , par exemple les copolymères nommés AD10, AD17, AD27, AD37, AD60, ayant des taux d'hydrolyse prenant les valeurs : 0,015 ; 0,7 ; 0,17 ; 0,27 et 0,35 ; respectivement.

Les taux d'hydrolyse peuvent être déterminés par spectroscopie IR ou UV, RMN-13C, conductimétrie et potentiométrie [94].

I.8.1.1. Conformation moléculaire des molécules H PAM en solution aqueuse :

La molécule HPAM est une structure de chaîne flexible parfois connue sous le nom de bobine aléatoire en chimie des polymères. Il n'y a pratiquement pas de structure secondaire permanente dans le polyacrylamide qui lui confère un certain degré de rigidité dans la manière dont la structure hélicoïdale agit dans le xanthane. Comme le xanthane, HPAM est un polyélectrolyte, et en tant que tel, il interagira assez fortement avec les ions en solution. Cependant, étant donné que la chaîne polyacrylamide est flexible, elle peut répondre beaucoup plus à la force ionique du solvant aqueux, et ses propriétés de solution sont beaucoup plus sensibles au sel / dureté que celles du xanthane. Ceci est illustré schématiquement sur la figure I-9, dans laquelle l'effet de la force ionique sur la taille hydrodynamique de la molécule est montré.

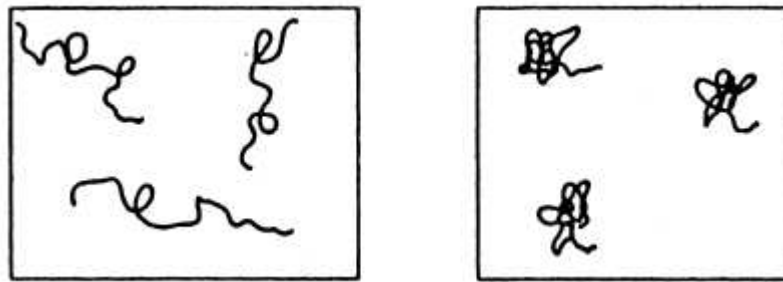


Figure I-9 : Schéma de l'effet de la force ionique de la solution sur la conformation du flexible des polyélectrolytes de bobine tels que HPAM [89].

I.9. Polymères viscoélastiques :

La classe des fluides non newtoniens évoquée ci-dessus (c'est-à-dire les fluides présentant une viscosité dépendant du cisaillement) n'est qu'un sous-ensemble des types de comportement observé dans les fluides polymères. Les fluides dépendant du cisaillement considérés ci-dessus sont supposés être inélastiques, bien que certaines solutions de polymères présentent degré d'élasticité. Lorsque les matériaux élastiques sont déformés par un petit déplacement ils ont tendance à revenir à leur configuration d'origine. Si un cisaillement la contrainte est appliquée à un solide idéal, puis pour les petits déplacements, le déplacement, qui est la déformation, y , est proportionnel à la contrainte appliquée et à celle de Hooke la loi est valable comme suit :

$$\tau = G' \gamma$$

Où G' est le module élastique du matériau. Notez que le comportement élastique est associée à la "mémoire" du matériau en ce qu'elle aura tendance à faire le matériau retrouve sa configuration d'origine.

Ensuite, si le fluide est purement visqueux, la déformation et la contrainte sont hors de phase par $\pi / 2$ (c'est-à-dire que le taux de déformation ou le taux de cisaillement et la contrainte sont en phase). Cependant, si le « fluide » est purement élastique, la déformation et la contrainte sont en phase. En se référant à la relation déformation-contrainte, la composante déphasée de la contrainte est associée à la réponse visqueuse ou dissipative du fluide, et la contrainte en phase est associée à la réponse élastique du fluide. Dans en d'autres termes, une partie de l'énergie est dissipée ou perdue, le visqueux comportement, et une partie de l'énergie est stockée, la réponse élastique. Celles-ci les pièces peuvent être caractérisées par les quantités G' et G'' , appelées élastiques et le module visqueux respectivement. L'élastique ou module de stockage, G' , fournit des informations sur l'élasticité du fluide et, pour un système de gel, sur sa structure de réseau (Prud'homme et al., 1983). Le module de perte, G'' , donne des informations sur les propriétés visqueuses du Solution. Notez que G' et G'' sont des fonctions de la fréquence, ω [89].

I.10.les mélanges des polymères :

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, la plupart des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases [95].

I.10.1. Définition des Mélanges Polymériques :

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [96]. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluri phasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [97].

I.10.2.Types des mélanges de polymères :

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscible et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [98].

On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en quatre groupes :

a/ Mélanges miscible :

C'est un mélange de polymère qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles. Le PS avec le PVME (polystyrène/ polyvinyle methylether) et le PVC avec le PBT [99].

b/ Mélange de polymères partiellement miscibles :

Ce sont les mélanges dont la miscibilité mutuelle correspond seulement à certains rapports. On peut citer à titre d'exemple le mélange (PC/SAN) et le polystyrène avec le Polycarbonate (PS/PC) [100].

c/ Mélanges de polymères totalement incompatibles :

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange PVC/PE, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une

structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [101].

d/ Mélange de polymères compatibles :

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des Polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciales [102].

I.10.3. L'importance des mélanges de polymères :

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermique, offrent également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Il offre aussi des bénéfices économiques ; (c'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc). Les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liées soit aux produits soit aux producteurs [97].

Les raisons liées à la préparation d'un mélange bien déterminé consistent en :

- Développement d'un matériau répondant à des exigences précises ;
- Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher ;
- L'amélioration d'une propriété spécifique ;
- Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client ;
- Recyclage des rebuts industriels. [103].

I.10.4. Rhéologie de polymères en mélange :

On retrouve dans la littérature de nombreux exemples de comportement rhéologique des mélanges de polymères. Dans le cas le plus simple, les mélanges immiscibles binaires sont considérés dans le domaine viscoélastique linéaire, c'est-à-dire, à faibles déformations. Les mesures sont généralement faites en mode oscillatoire. Les viscosités complexes des phases peuvent généralement être adéquatement décrites par un modèle à un temps caractéristique, comme le modèle de Carreau-Yasuda . Les modules dynamiques suivent le comportement typique des fluides de Maxwell. À basses fréquences, le module élastique G' est proportionnel à ω^2 alors que le module visqueux G'' est proportionnel à ω .

Dans le cas des mélanges, les viscosités complexes ne peuvent plus être représentées par les modèles classiques car ils ne comportent qu'un seul temps caractéristique. Dans le cas où les inclusions sont moins visqueuses que la matrice, on observe un épaulement du module élastique G' dans la zone des basses fréquences. Cette augmentation d'élasticité est attribuée à la déformabilité des gouttelettes [104, 109]. La zone terminale des mélanges est déplacée vers les basses fréquences par rapport aux zones terminales des phases pures. En général, dans le cas où les inclusions sont plus visqueuses que la matrice, l'épaulement de G' à basses fréquences n'apparaît pas, confirmant le rôle de la déformabilité des inclusions [108] Ce type de comportement est décrit adéquatement par le modèle de Palierne [110] À hautes fréquences, le comportement rhéologique du mélange est directement influencé par les propriétés de la matrice. Les diagrammes Cole-Cole ou les spectres de relaxation permettent de mettre en évidence pour les mélanges l'apparition d'un deuxième mécanisme de relaxation. Avec des temps caractéristiques nettement plus longs que ceux des phases [111].

Chapitre II : partie expérimental

II.1. Dev K. Mandal et al [112] ont étudiés la morphologie, rhéologie et biodégradation des mélanges polypropylène / polylactide oxo-dégradables

L'objectif de ce travail est principalement basé sur les mélanges de polypropylène (PP) / polylactide (PLA) avec ou sans agent de compatibilité avec un pro-oxydant (stéarate de cobalt/stéarate de calcium) et un PP chargé de pro-oxydant. Ces derniers ont été préparés en utilisant la technique de mélange en fusion. Les films de ces mélanges ont été préparés par le moulage à compression avec des études rhéologiques qui ont confirmé la nature pseudo-plastique de tous les échantillons de mélanges.

Les résultats des études rhéologiques de tous les échantillons sont présentés sur la figure 1. La dépendance du module de stockage (G') et du module de perte (G'') sur la déformation de cisaillement pour tous les PP modifiés sont présentés sur les figures 1 (A et B).

Tous les mélanges en PP (PP85PLA15) sont diminuent la viscosité du mélange en raison de l'enchevêtrement et les faibles interactions entre les différents polymères. Cependant, l'ajout d'un compatibilisant. PP-g-MA (4 phr) dans le mélange PP85PLA15MA4 augmente la viscosité du complexe il explique que cela est due à l'augmentation des interactions entre les différents polymères.

La compatibilité augmente en raison de l'augmentation de la mobilité des chaînes à l'interface causée par une réaction chimique entre le groupe final de PLA et le groupe MA de PP-g-MA. Ajout de pro-oxydant dans les mélanges de PP (PP100CoSt0.2, PP100CaSt0.2, PP85PLA15MA4CoSt0.2 et PP85PLA15MA4CaSt0.2) diminue également la viscosité complexe, mais moins significativement en raison du meilleur mélange de pro-oxydant.

Les caractéristiques élastiques et visqueuses du mélange de polymères sont bien reflétées dans les figures II-1 (D et E) illustrant le module de stockage en fonction de la fréquence angulaire (ω) et le module de perte par rapport à la fréquence angulaire. La dépendance de G' et G'' sur le ω mesure le mouvement relatif de tous molécules dans la masse et peut donner des informations importantes sur le comportement de l'écoulement de la fonte.

Le module de stockage du PLA aux basses fréquences est extrêmement plus petit que le PP, mais il augmente fortement avec l'amélioration de la fréquence.

Il a été remarqué que le module de stockage de tous les mélanges augmente de manière monotone avec l'augmentation de la fréquence et que l'élasticité du mélange est plus élevée que l'élasticité du PLA seul en raison de la forte interaction et de l'enchevêtrement de la chaîne des polymères. L'ajout d'un compatibilisant dans le mélange PP85PLA15MA4 améliore le stockage du module à toutes les fréquences que celui du mélange PP85PL15 en raison de l'amélioration de l'enchevêtrement de la chaîne entre le PP et PLA.

Les résultats du module de perte sont très similaires au résultat du module de stockage.

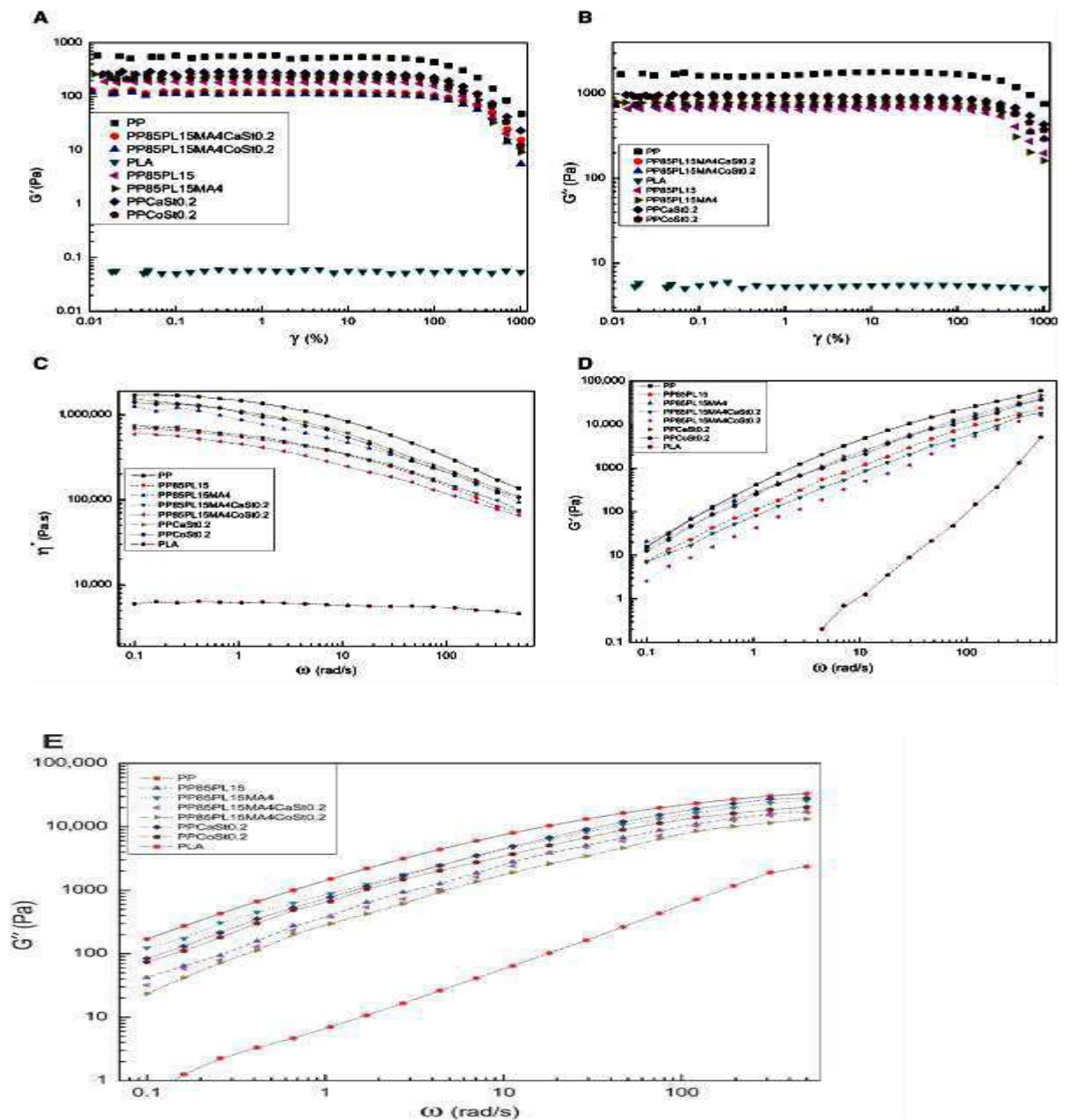


Figure II -1 : Etudes de rhéologie.

- (A) Module de stockage, (G') en fonction de la déformation de cisaillement (γ),
- (B) module de perte, (G'') en fonction de la déformation de cisaillement (γ),
- (C) viscosité (η^*) en fonction de la fréquence angulaire (ω),
- (D) module de stockage, (G') en fonction de la fréquence angulaire (ω),
- (E) module de perte (G'') en fonction de la fréquence angulaire (ω),

En conclusion de ce travail, il a été confirmé que le mélange PP85PLA15MA4 fait augmenter la valeur de la viscosité et le module de stockage, alors que l'ajout du pro-oxydant les réduisent.

Le comportement d'amincissement par cisaillement est observé pour le PP et tous les mélanges PP / PLA.

Les analyses Morphologiques ont confirmé l'augmentation du vide et de la rugosité sur l'ajout de PLA dans le PP.

L'étude a démontré que l'ajout d'un compatibilisant (pro-oxydant) jusqu'à des valeurs inférieures à 0,2% en poids fait diminuer le vide et la rugosité dans le mélange.

II.2. Les études portées par Bruna Luisa Batista de Lima et al [113] sur le mélange HPAM-g-PEOPPO Modificateurs rhéologiques dans des milieux aqueux à haute température et haute force ionique.

L'objectif de cette étude est d'améliorer les performances de HPAM dans des environnements à haute salinité et à haute température. Une étude du comportement rhéologique des copolymères obtenus par le griffage du poly (oxyde d'éthylène-co-oxyde de propylène) à terminaison amino sur une squelette HPAM a été effectuée. Les copolymères ont été préparés dans l'eau en utilisant du chlorhydrate de 1-éthyl3- [3-(diméthylamino) -propyl] carbodiimide / N-hydroxysuccinimide (EDC / NHS) comme activateurs.

La synthèse des copolymères greffés a été réalisée par une réaction de couplage entre HPAM et poly(oxyde d'éthylène-co-propylène oxyde) PEOPPO en utilisant EDC / NHS comme agents de couplage, Environ 1 g de HPAM a été dissous dans 250 ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 24 h, à température ambiante (~ 25°C). Le PEOPPO a été dissous séparément dans 100 ml d'eau distillée. Les deux solutions ont été mélangées pendant 30 min, et leur pH était ajusté à ~ 5 en ajoutant 0,1 M. HCl. On

incorpore sous forme de poudres du NHS et EDC respectivement, le mélange réactionnel est laissé pendant 24 h. Les produits obtenus sont purifiés par dialyse (coupure membrane = 12000 Da) contre 0,2 M NaCl puis contre l'eau distillée jusqu'à ce que la conductivité devienne 10 mS.cm^{-1} . Au finale le produit est lyophilisé.

Les résultats :

Les résultats rhéologiques montrent que les copolymères

- ✓ Le copolymère HPAM-g-PEOPPO2 a présenté une meilleure résistance aux taux de cisaillement et une viscosité plus élevée que celle du HPAM-g-PEOPPO1 cela est expliqué par la présence d'un plus grand nombre de molécules greffées, ce qui entraîne un enchevêtrement plus dense (voir figure II 2.a).
- ✓ Les copolymères dans l'eau distillée présentent un comportement rhéofluidifiant, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. Cette viscosité diminue aussi avec l'augmentation de la température, en raison de la mobilité accrue des macromolécules (voir figure II 2.b).

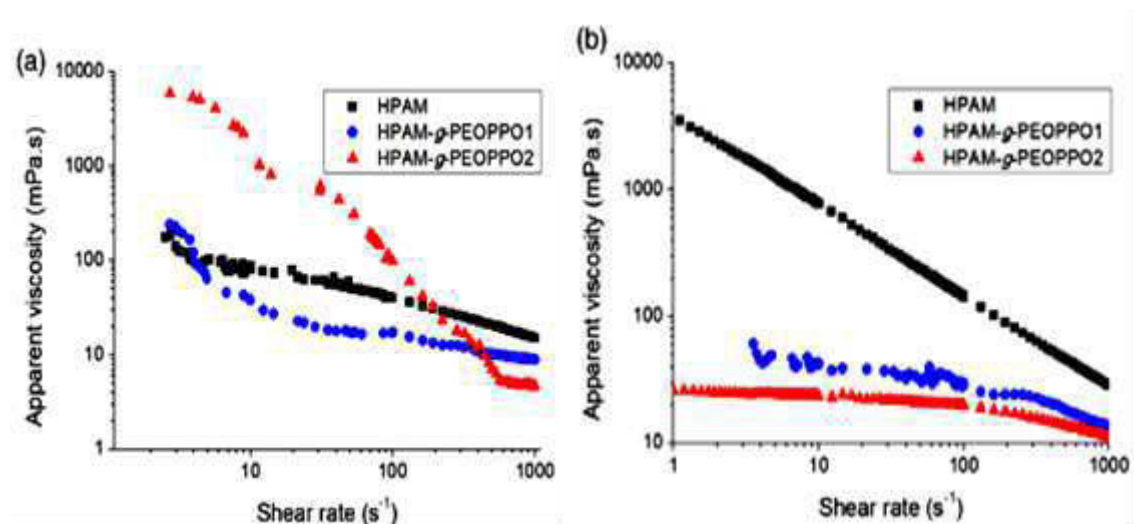


Figure II 2 : Influence de la température sur la dépendance de la vitesse de cisaillement de la viscosité apparente pour HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 et HPAM-gPEOPPO2 à 70°C, (a) dans $1,25 \text{ mol. L}^{-1} \text{ K}_2\text{CO}_3$, et (b) dans l'eau distillé. Concentration en polymère = 8 g. L^{-1} .

- ✓ L'augmentation de la température de 25 à 70 et 80 °C permet de donner des viscosités plus élevée que celles du HPAM seul.
- ✓ Une augmentation de la température en présence de sel (K_2CO_3) fait augmenter considérablement la viscosité pour le copolymère HPAM, HPAM-g-PEOPPO1 (voir figure II- 3 a et b).

L'effet du sel (K_2CO_3) sur le copolymère HPAM-gPEOPPO2, est remarquable la viscosité est 10000 plus grande en présence de sel (K_2CO_3) à 1,25 mol. L⁻¹. Dans ce cas la température ne joue aucun effet. (Voir figure II- 3.c)

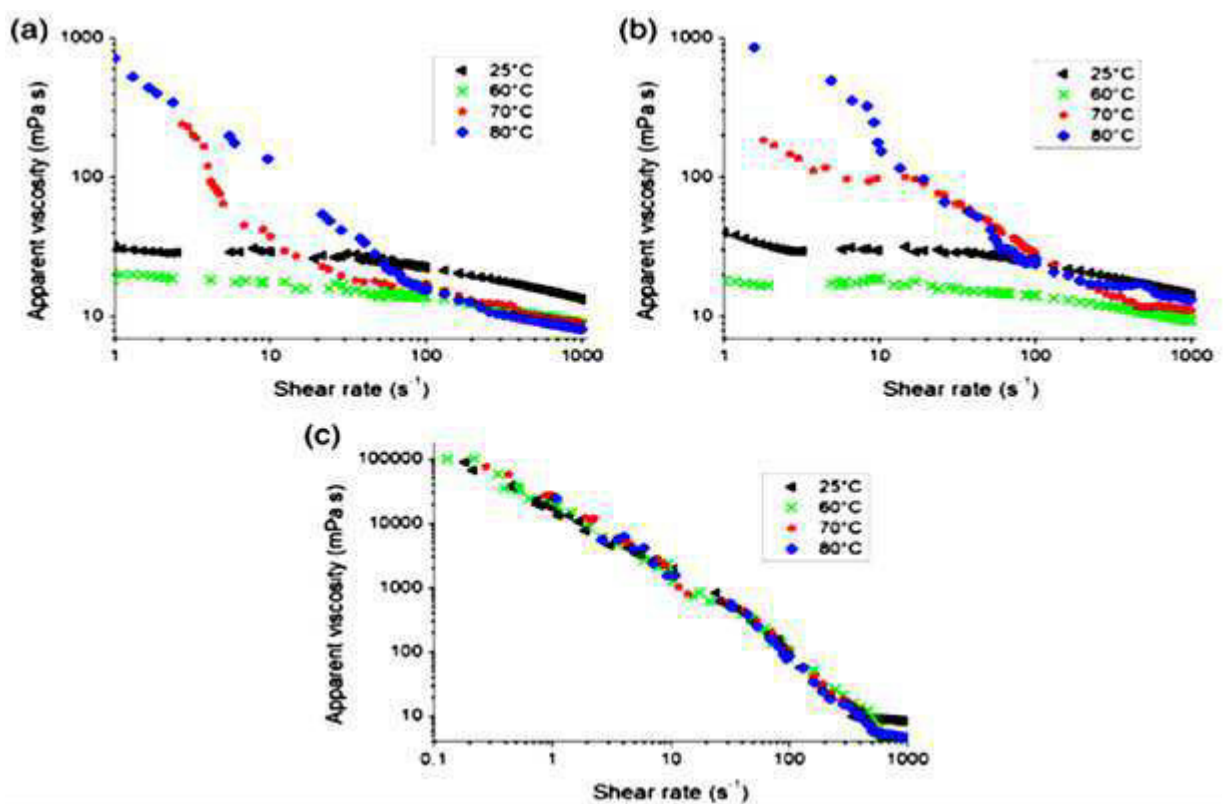


Figure II- 3 : Influence de la température sur la dépendance du taux de cisaillement de la viscosité apparente pour (a) HPAM-g-PEOPPO1 dans 1,25 mol. L⁻¹ K₂CO₃, (b) HPAM-g-PEOPPO1 dans 1,5 mol.L⁻¹, et (c) HPAM-g-PEOPPO2 dans 1,25 mol.L⁻¹ K₂CO₃.

Concentration en polymère = 8 g.L⁻¹.

Conclusion :

Le comportement thermo-épaississant peut encore être observé lorsque la diminution de la concentration de polymère / sel ou dans le cas changement de sel (remplaçait K_2CO_3 par Na_2SO_4). En raison de la grande mobilité des chaînes en présence de chauffage. Hydrolyse de HPAM sous milieu carbonate de potassium peut également avoir contribué à la diminution de la viscosité avec la température, car les groupes carboxylate résultants sont criblés par des cations de potassium, favorisant la diminution du volume hydrodynamique occupé par les macromolécules.

Il a été démontré lors de cette étude que les interactions intermoléculaires sont reconstruites lorsque le cisaillement est diminué après un précédent historique de cisaillement. Cette performance indique que ces nouveaux HPAM-g-PEOPPO copolymères excellents candidats dans les procédés EOR à haute température (70–80 °C) et haute force ionique, qui peut aller jusqu'à $4,5 \text{ mol.L}^{-1}$, en fonction de la quantité de PEOPPO greffée.

II.3. Bruno M. O. Silveira et al [114] ont étudiés l'approche rhéologique des solutions HPAM dans des conditions difficiles pour les applications EOR.

Le travail Bruno M. O et al visé à adapter les solutions HPAM (Flopaam 5115SH) préparées avec de l'eau synthétique (SPW) ou à l'eau distillée uniquement, et à évaluer leurs propriétés rhéologiques. Les courbes d'écoulement confirment les effets néfastes de la salinité et de la dureté.

La formulation des fluides de polymères était basée sur APIRP-63. Selon cette norme, une solution mère avec 5000 ppm de concentration de polymère doit être préparée en premier. Après cela, la solution mère est diluée pour obtenir la concentration de polymère souhaitée. Il est également nécessaire que la solution présente un aspect homogène, c'est-à-dire qu'aucune particule insoluble (fisheye) ne doit être présente. Pour préparer la solution mère, l'eau distillée ou la solution SPW a été agitée vigoureusement dans un bêcher en 30 secondes. Pendant ce temps, le polymère sous forme de poudre a été uniformément saupoudré dans le vortex de la solution. Ensuite, la vitesse d'agitation a été réduite afin d'éviter une dégradation mécanique du polymère. L'homogénéisation a été maintenue pendant trois heures. Après cela, la solution mère a été stockée pendant une

nuit. La solution mère a été diluée avec de l'eau distillée ou SPW jusqu'à ce que la concentration de polymère souhaitée soit atteinte. Les solutions ont été placées dans un bêcher et homogénéisées par un agitateur magnétique à faible vitesse (120 tr / min) pendant 10 minutes.

Les résultats :

La viscosité apparente des fluides augmente lorsque la concentration de polymère augmente. Ce comportement est lié à l'augmentation de l'interaction intermoléculaire. De plus, le comportement d'amincissement par cisaillement est observé lorsque le taux de cisaillement augmente. Cet effet est dû au déroulement et à l'alignement des chaînes polymères lorsqu'elles sont soumises au cisaillement (voir Figure II.4 a et b).

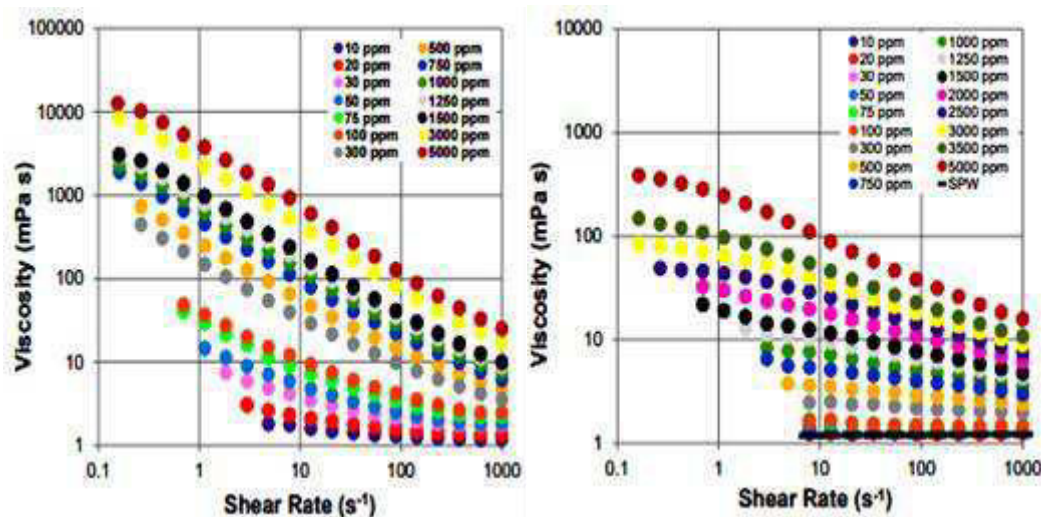


Figure II-4. Viscosité en fonction du taux de cisaillement des dilutions (a) avec de l'eau distillée et (b) avec SPW (à 23 ° C).

La teneur en sel affecte négativement la viscosité des solutions polymères, comme décrit dans la littérature. À partir des courbes de contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement (Fig. II.5 a et b), le comportement pseudoplastique peut être ajusté par le modèle d'Ostwald de Waele.

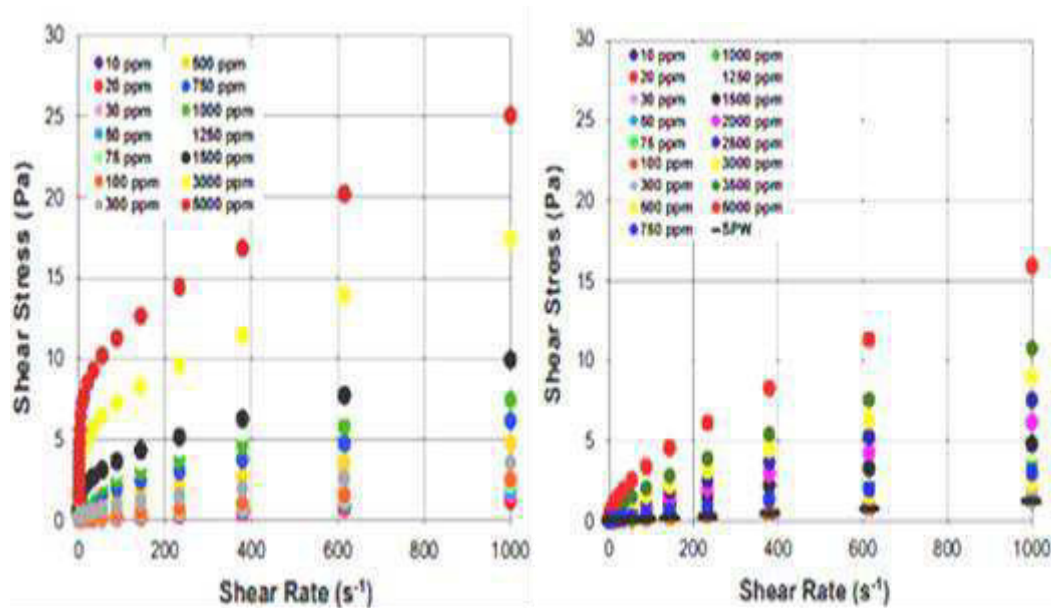


Figure. II-5. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des dilutions (a) avec de l'eau distillée et (b) avec SPW (à 23 ° C).

- ✓ On peut observer que plus la concentration en polymère est élevée plus le paramètre K sera élevé, ce qui fournira une résistance plus élevée à l'écoulement du fluide. De plus, cela implique que le comportement rhéologique de la solution de polymère dérivera loin du comportement newtonien ($n \neq 1$)
- ✓ L'addition de tout sel affecte négativement la viscosité apparente par rapport au fluide sans sel. De plus, il est possible de voir le plus haut effet néfaste causé par les ions divalents. Les fluides préparés avec $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ou $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, même ayant des valeurs de force ionique inférieures à celles préparées avec NaCl seulement, ont favorisé une réduction similaire de la viscosité de la solution de polymère. Dans un autre travail, des résultats similaires ont été obtenus avec Flopaam AN110 SH (HPAM) de SNF, qui est également un polymère à base d'ATBS.
- ✓ Le comportement de thermo-étirage est observé avec l'augmentation de la température. Ce comportement est dû à la réduction des forces intermoléculaires au sein de la chaîne polymère. En prenant les résultats à 23 ° C et 7.8 s⁻¹ comme référence, l'augmentation de la

température à 30, 40, 50, 60 et 70 ° C a réduit la viscosité de la solution de 20%, 34%, 43%, 47% et 49% respectivement.

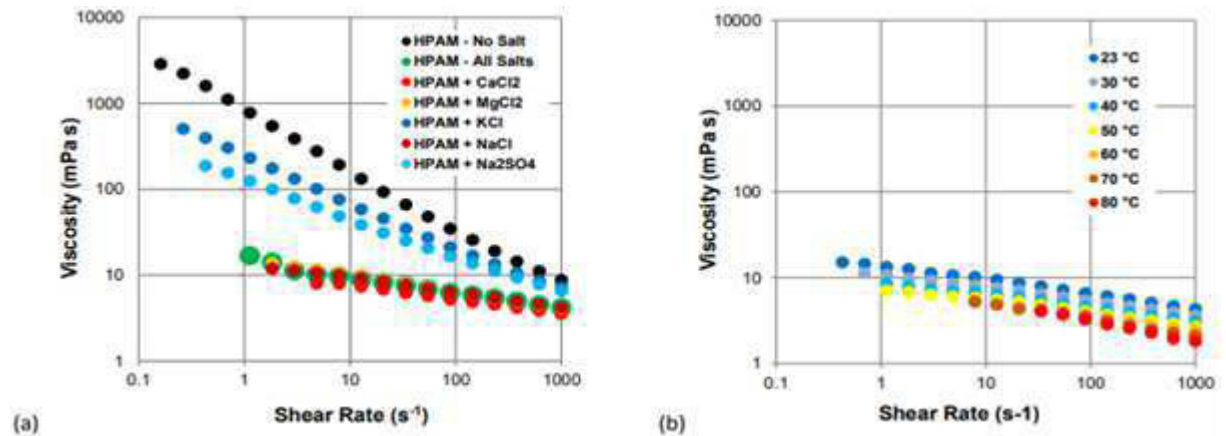


Fig. II-6. Viscosité en fonction du taux de cisaillement. (a) Influence de chaque sel sur les solutions avec 1250 ppm de HPAM à 23 °C (a) (10g / L CaCl₂.2H₂O ; 6,3 g / L MgCl₂.6 H₂O; 0,6 g / L KCl; 86,6 g / L NaCl et 1,3 g / L de Na₂SO₄). (b) Effet de la température sur les solutions formulées avec 1250 ppm de HPAM et SPW.

✓ En régime dilué, les macromolécules se comportent indépendamment car elles sont séparées les unes des autres. En régime semi-dilué, des frottements sont imposés aux macromolécules en raison de l'enchevêtrement polymérique. La transition entre les deux régimes est appelée concentration de l'enchevêtrement (c^*) et elle est caractérisée par un changement de la pente de la courbe de viscosité en fonction de la concentration de polymère.

✓ Sur la figure II-7, il est possible de voir les deux régions pour les solutions de polymère préparées avec de l'eau distillée ou SPW. Les lignes pointillées représentent la région diluée et les lignes continues représentent la région semi-diluée. Le c^* des solutions de polymère préparées avec de l'eau distillée (figure II-7 (a)) ou SPW (figure II-7 (b)) ont été évalués pour des taux de cisaillement fixes. Les valeurs c^* ont été définies dans les intersections entre les lignes pointillées et continues.

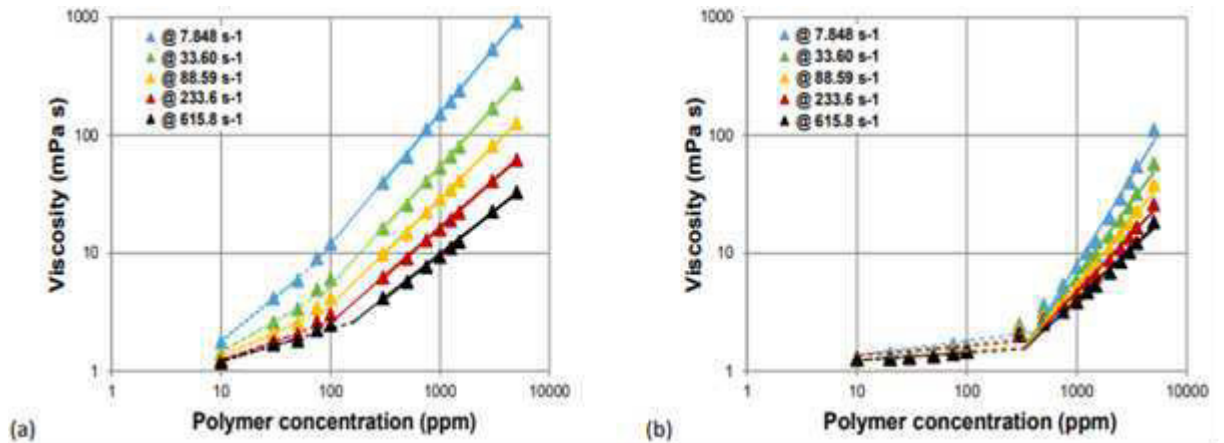


Figure. II-7 : Concentration critique de l'enchevêtrement (c^*) pour les fluides préparés avec : (a) de l'eau distillée et (b) SPW (à 23 ° C).

- ✓ Plus le taux de cisaillement est élevé, plus la valeur c^* est élevée.
- ✓ La Figure II-8 présente les modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire. Dans les deux conditions, l'ampleur des modules de G' et G'' augmentait à mesure que la concentration en polymère augmentait, de sorte que les caractéristiques viscoélastiques des fluides puissent être guidées par le type et la concentration du polymère. De plus, si la concentration en polymère dans la solution est supérieure à c^* , le module d'élasticité sera dominant sur le module visqueux. Cette condition a été observée pour les fluides sans sels, où les valeurs de G' étaient supérieures à celles de G'' pour des concentrations de polymère supérieures à 100 ppm (voir figure 5 (a)). Cependant, pour les fluides contenant des sels, le comportement visqueux était prédominant pour toutes les concentrations de polymère évaluées.

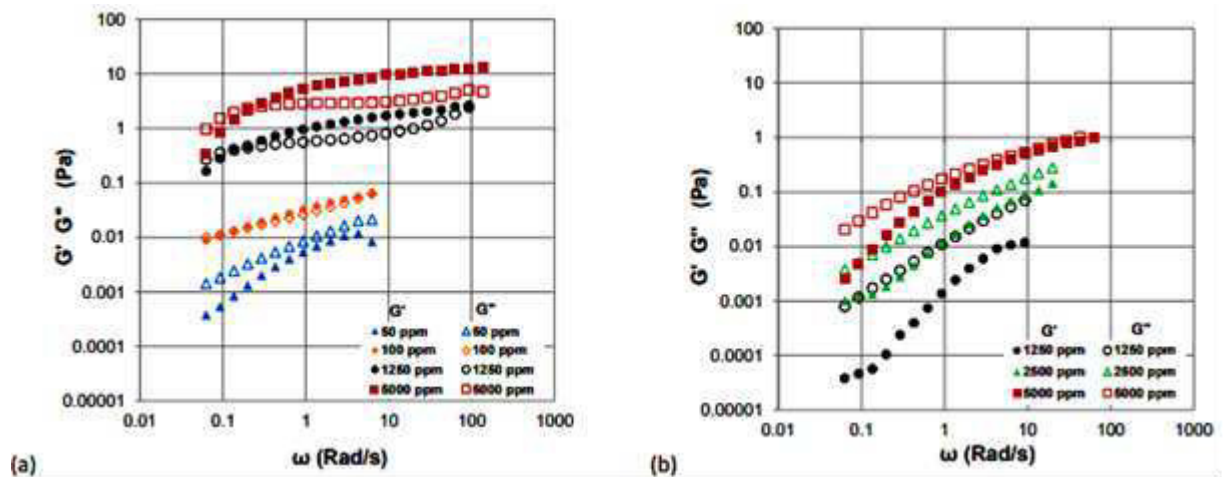


Figure. II-8 . Test de balayage de fréquence pour (a) des fluides sans sels et (b) des fluides formulés avec SPW, à 23 ° C.

Conclusions

Les solutions préparées en mélangeant HPAM Flopaam 5115SH avec SPW ou de l'eau distillée présentent un comportement de fluidification par cisaillement (comportement pseudoplastique) qui peut être ajusté par le modèle d'Ostwald de Waele. Il a été observé que la teneur en sel dans les solutions de polymère réduit la viscosité du polymère et la contrainte de cisaillement. De plus, cet effet néfaste était plus sévère pour les sels avec des cations bivalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans leur concentration respective. Il a été constaté que la teneur en sel influence directement la détermination de la concentration de chevauchement (c^*). Les solutions de polymère préparées avec de l'eau distillée indiquent que la concentration de chevauchement augmente à mesure que le taux de cisaillement augmente, contrairement aux résultats observés pour les fluides contenant des sels. Pour ces fluides, la concentration de chevauchement était presque indépendante du taux de cisaillement imposé. À partir des données de viscosité en fonction du taux de cisaillement, nous avons déterminé que la concentration de polymère requise pour obtenir la viscosité cible était de 1250 ppm à 23 ° C (en considérant 10 mPa.s à $7,8 \text{ s}^{-1}$ comme taux de cisaillement). L'évaluation rhéologique indique également qu'à cette concentration de polymère (1250 ppm), le comportement de thermo-étirage est identifié lorsque la température de la solution augmente. De la température ambiante (23 °C) à 70 °C à $7,8 \text{ s}^{-1}$, la diminution de la viscosité de la solution de polymère était d'environ 49%. En ce qui concerne les propriétés viscoélastiques des solutions de polymère, on a observé que le comportement visqueux (G

”) était prédominant pour les fluides préparés avec SPW. Pour les fluides sans sel, le comportement élastique (G') était plus prononcé, sauf pour les fluides avec des concentrations de polymère inférieures à 100 ppm.

II.4. Fabian Tapias et al [115] ont étudié l'effet des sels et de la température sur le comportement rhéologique et viscoélastique des solutions HPAM de bas poids moléculaire.

cette étude est axée sur l'évaluation du comportement rhéologique et certaines propriétés viscoélastiques sur trois solutions polymères différentes. Ces solutions ont été préparées à l'aide de Flopaam 3230S et de saumures synthétiques (SB), y compris des sels monovalents et divalents et des forces ioniques différentes. Les essais ont été effectués à deux températures.

Les résultats de cette étude ont été exploités comme suit :

- ❖ Pour l'étude de l'effet du sel sur la viscosité des solutions HPAM, il a été démontré que l'existence d'ions influence considérablement le comportement rhéologique du polymère en solution. Il a été constaté que lorsque la concentration des ions monovalents de Na^+ augmente, la viscosité de la solution HPAM diminue, en particulier aux faibles taux de cisaillement (voir figure II-9).

Un taux de cisaillement critique représente la transition entre le comportement newtonien ou plateau initial et le début du comportement d'amincissement par cisaillement $\dot{\gamma}_c$ (voir figure II-9).

La réduction de la taille de la chaîne polymère due à la charge de blindage en fonction de l'augmentation de la concentration en Na^+ donne un taux de cisaillement critique plus élevé.

En conséquence, le comportement newtonien s'étendra sur une plus large gamme de taux de cisaillement. Le mécanisme d'interaction des cations monovalents (Na^+ , K^+) peut être résumé comme une charge d'électrolyte- effet de blindage, qui se traduit par des chaînes de molécules rétrécissant, augmentant ainsi la flexibilité et diminuant le rayon hydrodynamique.

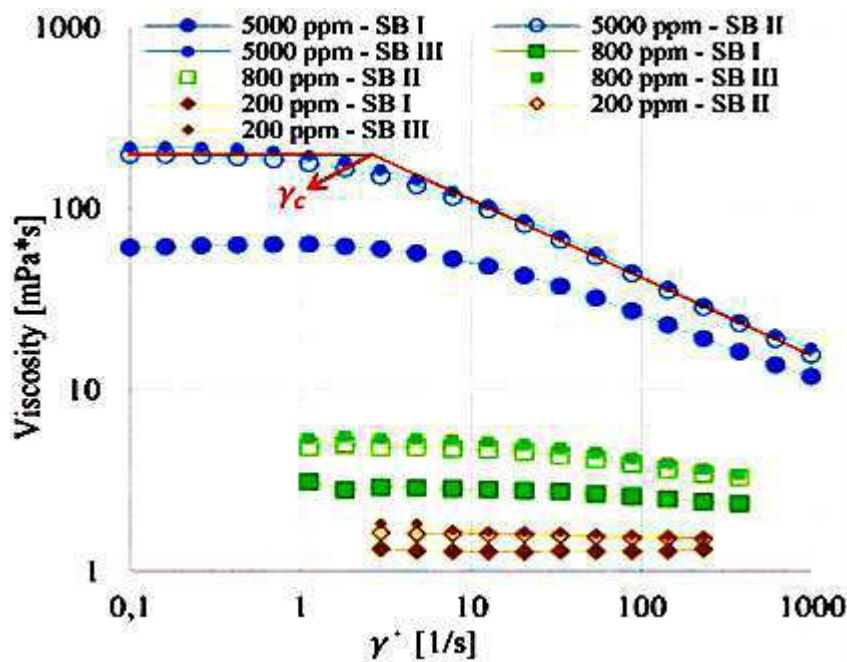


Figure II-9. Viscosité par rapport au taux de cisaillement pour HPAM avec différents Composition SB et trois concentrations de polymère différentes.

❖ L'étude de l'effet de la température sur HPAM sur Viscosité des solutions

Le même effet se produit lorsqu'on augmente la température à 323,15 K. La présence de Na^+ génère un retrait sur les chaînes moléculaires. Une neutralisation efficace des charges négatives favorise une compression des chaînes flexibles. Comme le contenu Na^+ augmente, la force ionique due à la répulsion électrostatique rond les anions blindés, tandis que les doubles couches sur les chaînes moléculaires du polymère sont comprimées.

La viscosité des solutions HPAM évaluées présente un effet néfaste lorsque la température augmente, générer un incrément de la vitesse moyenne des molécules dans le liquide par conséquent, le temps d'interaction avec les molécules de polymère voisines diminuent. Ainsi au fur et à mesure que la température augmente, la moyenne intermoléculaire les forces diminuent (Les figure II-10 a-c) montrent la réduction de la viscosité en tant que fonction de température pour les solutions HPAM.

Nous pouvons observer que la solution HPAM préparée avec SB I a la force ionique la plus élevée. De plus, les ions divalents ont l'effet le plus significatif sur la réduction de la viscosité.

La plus petite viscosité la réduction est présentée par la solution HPAM préparée en utilisant SB III, qui a la force ionique la plus faible.

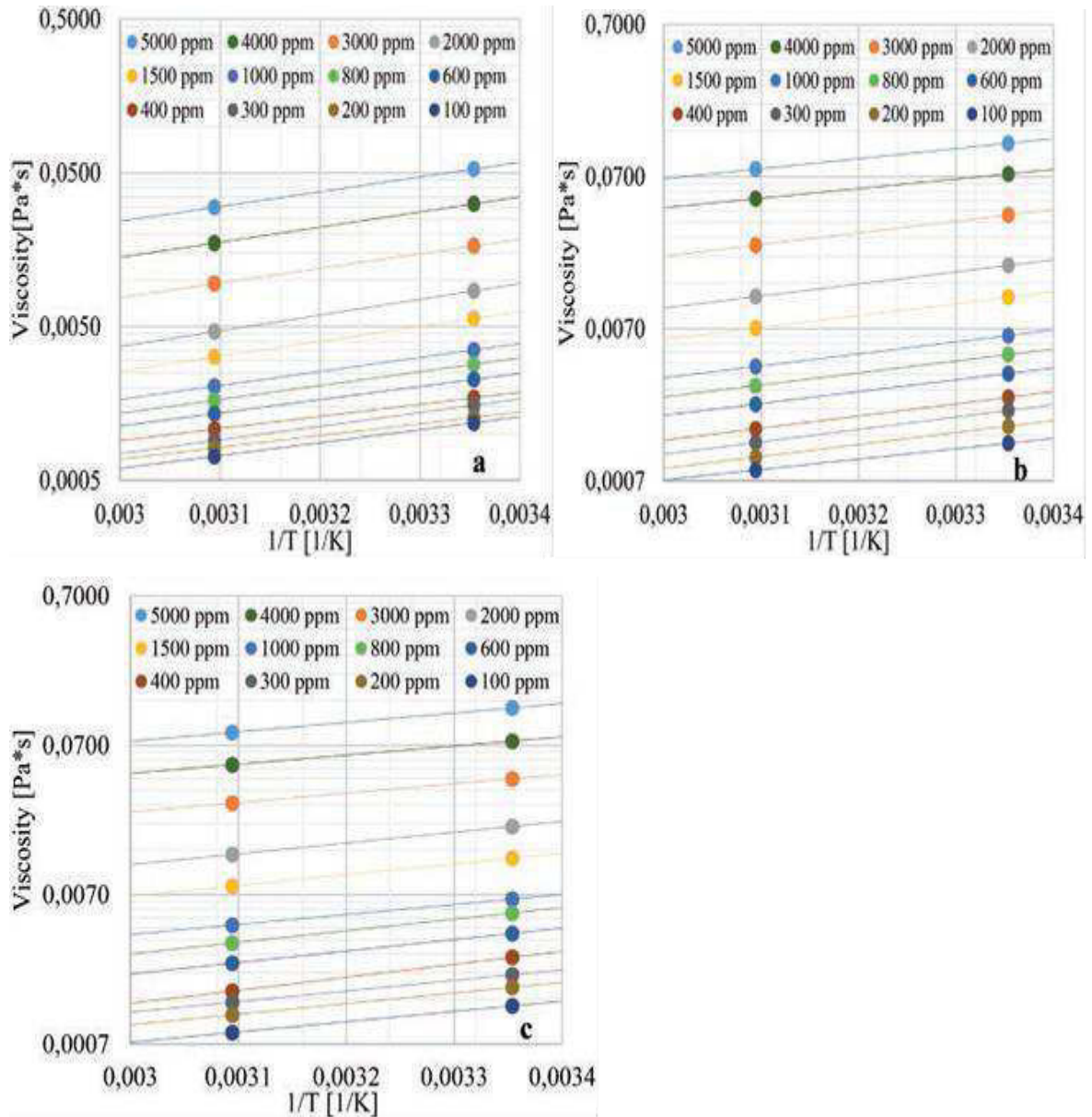


Figure II-10 : Diagramme d'Arrhenius de la viscosité à une concentration différente avec constante de cisaillement, un HPAM Solution avec SB I ; b HPAM avec SB II ; c HPAM avec SB III.

Conclusion :

La solution polymère avec de la saumure synthétique III présentent des valeurs de rendement plus élevées, une Région viscoélastique linéaire et des valeurs de viscosité plus élevées. Par conséquent, il montre une meilleur performance rhéologique et viscoélastique.

La présence de cations divalents dans la solution de polymère réduit sa viscosité plus que les cations monovalents. Cette observation concorde avec la documentation, les effets sont attribués à un blindage plus important effet de la première.

La réduction de la région viscoélastique linéaire (LVR) a été observé en fonction de la diminution de la concentration de polymères dans les solutions, en la température et la teneur en ions mono et divalents.

II.5. Shuwei Cai,^a Xianru He et al [116] ont explorés la synergie et les interactions entre le polyacrylamide hydrolysé (HPAM) et le xanthane par des expériences de rhéologie et de diffusion dynamique de la lumière L'objectif de ce travail était porté sur l'étude de l'effet des mélanges de polymères afin d'entraîner une amélioration du comportement rhéologique. Les résultats de ce travail sont présentés comme suit

L'étude de la synergie de la solution XG / HPAM a été effectué à l'aide d'un rhéomètre couette, ce qui leur a permis de constater que :

✓ l'effet de la variation de la masse du XG dans le mélange XG / HPAM sur la valeur de viscosité apparente.

La figure II-11 montre la viscosité apparente des différentes solutions mélange HPAM / XG par rapport au taux de cisaillement a travers les coordonnées log – log. Il est évident qu'avec l'augmentation du taux de cisaillement, la viscosité apparente de toute la solution diminuait, présentant un comportement de rhéofluidifiant. Dans le domaine de la synergie négative (la teneur en XG <30%), la viscosité apparente de la solution HPAM / XG se rapproche de la HPAM pure. Lorsque la teneur en XG est supérieure à 40%, la viscosité augmentait.

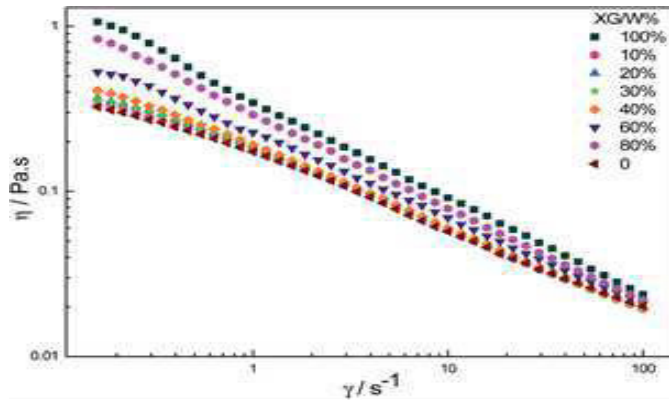


Figure II-11 La dépendance de la viscosité apparente, η , sur le taux de cisaillement ($T = 25^\circ\text{C}$, $C = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{NaCl}} = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, $M_w = 2.3 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1}$).

D'après la figure II-11, Shuwei Cai, a Xianru He et al expliquent que L'ajout de XG peut modifier les propriétés du solvant et diminuer les molécules d'eau libre autour de l'HPAM, ce qui augmente son l'hydrophobicité. D'autre part, un grand nombre de molécules XG sont absorbées sur la pelote du HPAM par liaison hydrogène, et une structure supermoléculaire se forme.

L'étude de l'effet du sel sur Les viscosités apparentes des solutions HPAM, HPAM / XG et XG aux différentes salinité sont présentées sur la figure II-12, respectivement.

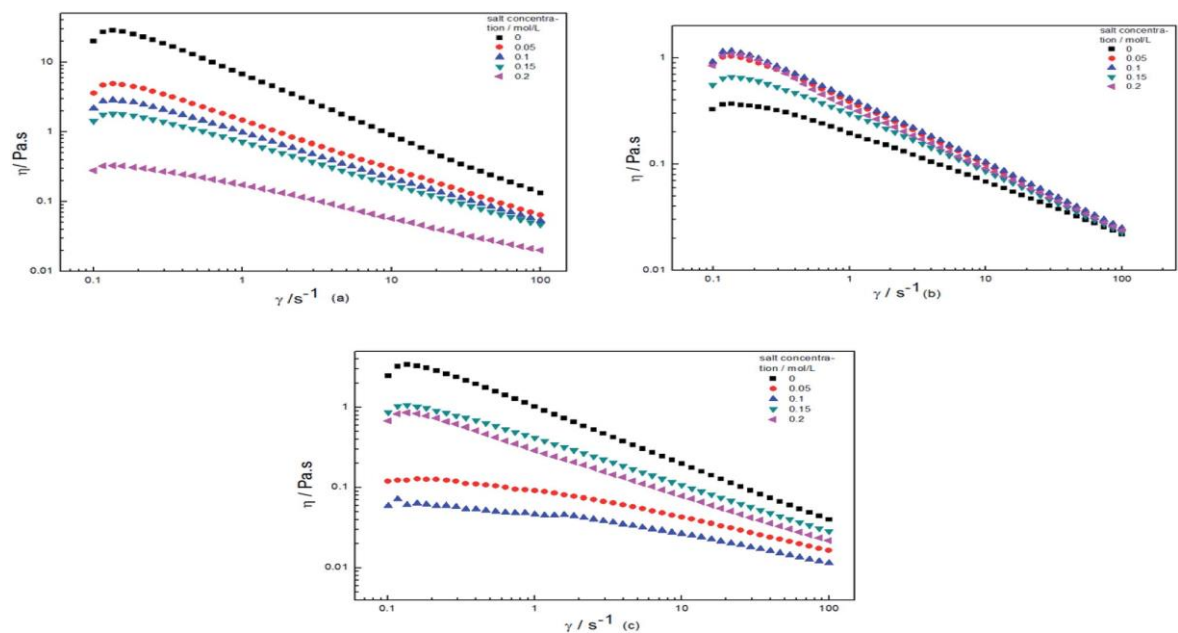


Figure II-12 La dépendance de la viscosité apparente η sur le taux de cisaillement, (a) HPAM, (b) XG, (c) blend solution (80% XG) ($C = 2000 \text{ mg L}^{-1}$, $M_w = 2.3 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1}$, 25°C).

La figure II-12 (a) montre qu'avec l'augmentation de la concentration de Na^+ dans les solutions aqueuses, l'effet de protection électrostatique des chaînes latérales du HPAM est renforcé et la conformation devient plus contractée par conséquent la viscosité diminue, montrant une mauvaise résistance au sel. Sur la figure II-12 (b), la viscosité du XG dans la solution saline est plus élevée que celle dans la solution aqueuse. En effet l'effet du blindage électrostatique du Na entraîne l'enroulement des chaînes latérales autour du squelette et la formation de structures intermoléculaires bidimensionnels en bâtonnets (formation de pont d'hydrogène). Cependant, pour les solutions de mélange de la figure II-12 (c), la viscosité diminue puis augmente avec la concentration de NaCl. Dans ce cas la synergie négative apparaît pour une faible concentration de NaCl. Il existe une structure supermoléculaire en solution et les pelotes contractées du HPAM provoquent une diminution de la viscosité. Lorsque la concentration en NaCl augmente plus, une synergie positive apparaît et la viscosité augmente.

L'effet de différents rapports de mélange de HPAM-XG sur ses propriétés viscoélastiques a été étudié. Le module des solutions mélange avec des teneurs différentes en XG en fonction de la fréquence angulaire est présenté sur la figure II-13. La figure II-13 (a) illustre la dépendance du G' à la fréquence angulaire en termes de coordonnées $\log - \log$. Le G' de la solution XG pure est le plus grand alors que le G' de la solution HPAM pure est le plus bas sur toute la gamme de fréquences. Aussi G' augmente continuellement avec l'augmentation du teneur en XG. Cela indique que la valeur du G' dépend des teneurs de XG dans ce système. Lorsque la teneur en XG est faible, en particulier inférieure à 30%, le G' du mélange est presque le même que la valeur du HPAM pur, et dans ce cas, il n'y a qu'une petite quantité de XG qui est absorbée. Les pelotes de polymère pourraient se déformer par les variations de la conformation HPAM, lorsqu'elles sont soumises à l'action d'une force de cisaillement.

Par conséquent, G' de la solution est similaire à celui de la solution HPAM pure. Lorsque la teneur en XG est supérieure à 30%, la partie de HPAM sans XG est relativement absorbée. La déformation du polymère devient donc difficile par rapport à la situation précédente. Ainsi le G' des solutions mélange augmente dans une large mesure.

Lorsque la teneur en XG est supérieure à 80%, les G' de XG pur et des solutions mélange se chevauchent. L'auteur explique que cela est probablement dû à l'encapsulation des pelotes HPAM par les molécules XG, une structure supermoléculaire se forme et la

capacité à résister à la déformation est principalement contrôlée par le XG. En outre, la figure II-13 (b), montre le tracé du G'' en fonction de la fréquence angulaire pour la même série de solutions a montré le même modèle de variation. Ceci est en accord avec l'étude de synergie qui indique qu'une interaction par des ponts hydrogène entre HPAM et XG a été confirmée. La viscoélasticité de la solution a été modifiée par les interactions moléculaires.

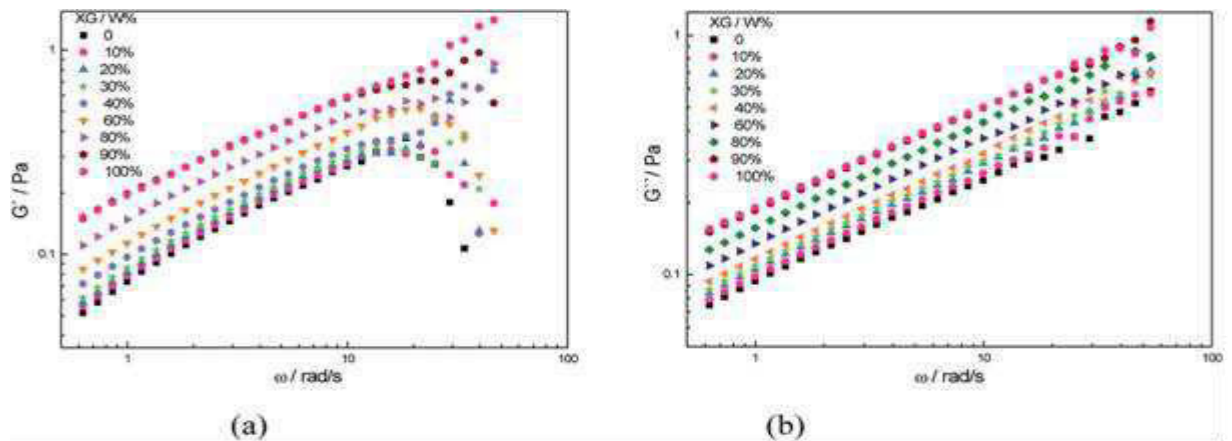


Figure II-13. Dépendance de G' et G'' par rapport à la fréquence angulaire.

Conclusion :

- Les Interactions induite par les ponts hydrogène entre les groupes latéraux HPAM et XG a été trouvé en présence de sel. Il a été constater lorsque la teneur XG est inférieur à 30% en poids l'effet de synergie est négative, un effet de synergie positif magnefaste lorsque la teneur en XG est de 80 % pour une concentration totale du polymère egale à 2000 mg L⁻¹.
- Les effets de synergie sont influencés par la température, la molécule et le degré de minéralisation. Plus le poids moléculaire est élevé plus la synergie est évidente.
- Il a été montré qu'une synergie négative à une minéralisation plus faible et une synergie positive à une concentration plus élevée de NaCl lorsque la teneur en XG est de 80 %, démontrant ainsi une bonne résistance au sel des solutions de mélange.

- Les deux types d'effets de synergie ont tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de cisaillement. L'auteur suggère que cela peut être causé par des dommages des ponts hydrogène.

Conclusion :

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier le comportement rhéologique de deux polymères séparément dont un premier, un d'origine synthétique HPAM alors que le second est d'origine naturel Amidon modifié, puis étudier le comportement de leurs mélanges a différentes proportions.

Pour atteindre cet objectif une recherche bibliographique a été effectuée. Des définitions sur les polymères naturel et synthétique et leurs propriétés physico-chimique et surtout rhéologique ont été explorés. Un intérêt particulier visé les mélanges de polymères vue leurs importance dans divers domaines de l'industrie.

Une exploration de travaux de recherche faite sur quelques mélanges de polymères nous a permis de tirer les remarques et les conclusions suivante ;

- ✓ Le mélange HPAM-g-PEOPPO possède toujours un comportement thermo-épaississant quel que soit la nature de sel.
- ✓ Il a été démontré lors de cette étude que les interactions intermoléculaires sont reconstruites lorsque le cisaillement diminué. Cette performance indique que ces nouveaux HPAM-g-PEOPPO copolymères sont d'excellents candidats dans les procédés de récupération assistée du pétrole (EOR) à haute température et haute force ionique.
- ✓ Une autre étude a pu démontrer que les solutions HPAM/5115SH avec SPW ou de l'eau distillée présentent un comportement rhéofluidifiant.
- ✓ Toute fois ce mélange présente un comportement visqueux avec G'' prédominant pour les fluides préparés avec une eau de forage (SPW). Il a été observé que la teneur en sel dans les solutions de polymère réduit la viscosité.
- ✓ Contrairement aux résultats observés pour les fluides contenant des sels, les solutions de polymère préparées avec de l'eau distillée indiquent que la concentration d'enchevêtrement augmente au fera et à mesure que le taux de cisaillement augmente,. Pour ces fluides, la concentration d'enchevêtrement est presque indépendante du taux de cisaillement.

- ✓ L'étude portant sur l'étude des mélanges PP / PLA a démontré que l'ajout d'un compatibilisant (pro-oxydant) jusqu'à des valeurs inférieures à 0,2% en poids fait diminuer le vide et la rugosité dans le mélange et conséquemment permet d'augmenter la viscosité.
- ✓ Le mélange PP / PLA en présence de compatibilisant montre un comportement newtonien et améliore la viscosité..

Bibliographie :

- [1] Marechal jp mercier, E., « Chimie des Polymères : Synthèses, réactions, dégradations »1996.
- [2] Bessi. A., Meghezzi. A, « Etude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges a base de polystyrène (ps)–polyéthylène (pe) ». Thèse de magister université de Biskra. (2004).
- [3] Michel. F., gnanou. Y, « Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours) », 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, p.4-8, 2005.
- [4] Ghorzi. W., « Thème Etude de la diffusion des molécules de baspoids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ». mémoire physique des polymères. Faculté des sciences. Université Abou BekrBelkaid Tlemcen. 2012.
- [5] Aji et Utraki, « Introduction to polymèr blend, chapitre 2 », polymer blends handbook. 1, p.12, 2002.
- [6] Elbaz Mikael. Master nanotechnologie, « les nanocomposites à matrice organique ». France, P. 3, 2005.
- [7] Laboudi. A., douadi. I, « Modification chimique du xanthane : caractérisation et application en récupération assistée de pétrole ». mémoire des matériaux et produits organique industriels. Faculté de technologie. Université de Blida. 2016.
- [8] a) B.S. Lee, M. Vert et E. Holler, Biopolymers-Polyesters.
b) Y. Doi, A. Steinbüchel (eds), Wiley-VCH, Weinheim, Biological Systems and Biotechnological Production, p. 75. 2001.
- [9] Jammes, C, « Chimie et microchimie de l'eau ». Thèse de doctorat, Université de Limoges, France. 2007.
- [10] Bahrani. S.A., « Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse ». thèse génie des procédés . Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA). 2013.
- [11] Chanda. M., « Introduction to Polymer Science and Chemistry »2Ed. London : Taylor & Francis (2013) p.01.
- [12] Barcelo. D., « Comprehensive Analytical Chemistry ». Pays-Bas : Wilson & Wilson's (2008) p.15.
- [13] Rudin. A., «Polymer Science and Engineering ».2Ed. London : Academic Press (1999) p.02-03.

- [14] Nicholson. J., « The Chemistry of Polymers ».3ed. Royaume-Uni : Royal Society of Chemistry (2006) p.2-24.
- [15] Scott. G., « Polymers and the Environment ». Royaume-Uni : Royal Society of Chemistry (2003) p.01-02.
- [16] Teraoka. I., « Polymers solution : An Introduction to Physical Properties ». New York : Wiley & Sons (2002) p.01-02.
- [17] Tadros. T., « Polymeric Surfactants : Dispersion Stability and Industrial Applications ». Allemagne : La Deutsche Nationalbibliothek (2017) p.02.
- [18] Van Krevelen. D.W., Te Nijenhuis. K, « Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions ». 4Ed. Slovénie : Elsevier Science (2009) p.08.
- [19] Ehrenstein G.W., Montagne. F, « Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications ». Paris :Hermès (2000).
- [20] Ajdari. A., Leibler. L., « La Recherche », 22, p.732. (1991)
- [21] Hamley. I.W., « The Physics of Block Copolymers ». England : Oxford University Press (1998) p.01-03.
- [22] Bates. F. S., Fredrickson. G. H., Physics today, 52, p.32, (1999).
- [23] Ruzette. A.V., Leibler. L, Nature materials, 4, p.19, (2005).
- [24] william. D., Callister. Jr, « science et génie des matériaux » . john Wiley et Sons,Inc (2006) .
- [25] Lin C.X, Ko S.Y., (1995). « Effects of temperature and concentration on the steady shear properties of aqueous solutions of Carbopol and CMC ». International Communications in Heat and Mass Transfer 22(2) p157–166.
- [26] Mamdouh T., Ghannam M. and Nabil E., (1997). "Rheological properties of carboxymethyl cellulose ». John Wiley & Sons, Inc. Journal of Applied Polymer Science. 64, p289-301.
- [27] Benjamin. P., « Extraction et caractérisations (structurale et physico-chimique) de polysaccharides hydrosolubles issus de cladoces de *Cereus triangularis* ». thèse Sciences des Aliments. École doctoral sciences de la vie, sante, agronomie, environnement. Université Blaise Pascal France. 2016.

- [28] Rodd A.B., Dunstan D.E. and Boger. D.V., (2000). « Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology » *Carbohydrate Polymers* 42 (02), p.159-174.
- [29] De Gennes P.G., (1979). « Scaling Concepts in Polymer Physics » Cornell University Press. P.88-91.
- [30] Southwick J.G., Jamieson A.M. and Blackwell J., (1981). « Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions » *Macromolecules* 14 (06), p,1728 - 1732.
- [31] Melzer Y.L., « Water soluble polymers, development since » 1978 *Chemical Technology Review No. 181*, Noyes Data Corp,1994.
- [32] Nie. S., Cui. S., Xie. M, « Bioactive Polysaccharides ». États-Unis : Academic Press Wolff. A (2018) p.01-04.
- [33] Neel. J., « Structure Chimique des Polyosides ». Exposés de Chimie Macromoléculaire. Ed. paris : Gauthier-Villar (1965) p.05.
- [34] Graessley W.W., (1980). "Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power" *Polymer* 21, 258-262.
- [35] Perrin P. et Hourdet. D., (1997). "Polymères en solution" *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM1, A3050* 1-19.
- [36] C. Onesippe, Thèse de doctorat, Montpellier II, France (2005).
- [37] N. Beheshti, K. Zhu, A.L. Kjoniksen, B. Nyström, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 328 (01-03), p.79–89, (2008).
- [38] C. Onésippe, S. Iagerge, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 330 (02-03), p.201–206, (2008).
- [39] X. Xin, G. Xu, D. Wu, Y. Li, X. Cao, « *Colloids and Surfaces A* ». *Physicochemical and Engineering Aspects*, 305 (01-03), p.138–144, (2007).
- [40] X. Xin, G. Xu, H. Gong, Y. Bai, Y. Tan, « *Colloids and Surfaces A* ». *Physicochemical and Engineering Aspects*, 326 (1-2), 1–9 (2008).
- [41] J.C.T. Kwak, editor. « Polymer–surfactant systems». *Surfactant Science Series 77*, Marcel Dekker (1998).
- [42] Graessley. w.w., « Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power *Polymer*». *Polymer*, 21 (03), p,258-262. (1980).

- [43] Barba. C., Montané. D., Rinaudo. M., Farriol. X, «Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis » *Cellulose*, 9, p.319-327, (2002).
- [44] Glicksman. M., « Gum technology in the food industry ». New your : Academic Press (1969) p.555.
- [45] Xiong. G., Cheng. W., Ye. L., Du. X., Zhou. M., Lin. R., Geng. S., Chen. M., Corke. H., Cai. Y.-Z, « Effectes of konjacglucomannan on physicochemical properties of myofibrillar protein and surimi gels from grass crap (*Ctenopharyngodonidella*) ». *Food Chemistry*, 116 (02), p.413-418, (2009).
- [46] Cancela. M.A., Alvarez. E., Maceiras. R, « Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology ». *Journal of Food Engineering*, 71(04), p.419-424. (2005).
- [47] Kulicke. W.M., Arendt. O., Berger. M, « Characterization of hydroxypropylmethylcellulose-stabilized». emulsions *Colloid and Polymer Science*, 276, p.1019-1023, (1998).
- [48] Sebastien Gillet, Aurore Richel. « La relation extraction-structure propriétés des polysaccharides» Belgique (2014) p 73–90.
- [49] Duprat. F., Gallant. D.J., Guilbot. A., Mercier. C., & Robin. J.P, « L'amidon : les Polymères Végétaux ». Paris : Gauthier-Villars (1980) p.176-231.
- [50] Buleon. A., Colonna. P., Planchot. V., Ball. S, « Starch granules: structure and biosynthesis ». *International Journal of Biological Macromolecules*, 23(2), p.85-112, (1998).
- [51] Halley. P.J., Avérous. L.R, « Starch Polymers : From Genetic Engineering to Green Applications ». États-Unis : Elsevier (2014) p.04.
- [52] Whistler. R.L., Bemiller. J.N, « Industriale Gums : Polysaccharides and their derivatives ». London : Academic Press (1992) p.580.
- [53] Carraher Jr. C.E., « Introduction to Polymer Chemistry ». 4 Ed. London : Taylor & Francis Group (2017) p.106-107.
- [54] Hizukuri. S., Takeda. Y., Yasuda. M., Suzuki. A, « Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes ». *Carbohydrate Research*, 94 (2), p. 205-213, (1981).
- [55] Bertolini. A.C., « Starches: characterization, properties, and applications ». Boca Raton, USA : CRC Press Taylor & Francis (2010) p. 271.

- [56] Wurzburg. O. B., « Modified starches: Properties and uses ». Florida : CRC Press (1986).
- [57] Buleon. A., Colonna. P., Leloup. V., « Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Actualités des industries alimentaires et agro-industrielles ». Institut National de la Recherche Agronomique, Nante - France, 6, p.515-532, (1990).
- [58] Leveque. E., Haye. B., Belarbi. A., « L'amidon et ses dérivés – Applications industrielles. Editions Elsevier, collection biocampus, 120 p, (2000).
- [59] Boursier B. (2005). « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Référence F4690,<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/>, consulté le 15 janvier 2020.
- [60] Doublier. J. L., « Caractérisation des empois, gels d'amidon et milieux complexes ». Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes.
- [61] Kertz. R. J., Prud'homme. R. K., Grassley. W. W., « Rheology of concentrated microgel solutions ». *Rheologica Acta*, 27, p.531–539, (1988).
- [62] Okechukwu. P. E., Rao. M. A., « Influence of granule size on viscosity of corn starch suspension ». *Journal of Texture Studies*, 26, p.501–516, (1995).
- [63] Evans. I. D., Lips. A., « Viscoelasticity of gelatinization starch dispersions ». *Journal of Texture Studies*, 23, p.69–86, (1992).
- [64] Morikawa. K., Nishinari. K., « Effects of granule size and size distribution on rheological behaviour of chemically modified potato starch ». *Journal of Food Science*. 67, p.1388–1392, (2002).
- [65] Laun. H. M., Bung. R., Schmidt. F., « Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids) ». *Journal of Rheology*, 35, p.999–1034, (1991).
- [66] Boersma. W. H., Baets. W. H., Laven. J., Stein. H. N., « Time-dependent behaviour and wall slip in concentrated shear thickening dispersions ». *Journal of Rheology*, 35, p.1093–1119, (1991).
- [67] Boersma. W. H., Laven. J., Stein. H. N., « Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions ». *American Institute of Chemical Engineers Journals*. 36, p.321–322, (1990).
- [68] Barnes. H. A., « shear-thickening (Dilatancy) in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *Journal of Rheology*, 33, p.329–366, (1989).

- [69] Doublier. J. L., Llamas. G., Meur. M, « A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures ». *Carbohydrat Polymer*, 7, p.251–275, (1987).
- [70] Doublier. J. L, « Rheological properties of cereal carbohydrates. In *Dough Rheology and Baked Product Texture*, (H. Faridi and J.M. Faubion, eds.) ». New York: Chapman & Hall (1989) p.111–155.
- [71] Giboreau. A., Cuvelier. G., Launay. B, « Rheology behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties ». *Journal of Texture studies*, 25, p.119–137, (1994).
- [72] Christianson. D. D., Bagley. E. B, « Yield stresses in dispersions of swollen deformable cornstarch granules ». *Cereal Chemistry*, 61, p.500–503, (1984).
- [73] Evans. D., Haisman. D. R, « Rheology of gelatinised starch suspensions ». *Journal of Texture Studies*. 10, p.347–370, (1979).
- [74] Colas. B., « Flow behaviour of crosslinked corn starches ». *LWT*. 19, p.308–311, (1986).
- [75] Wei. Y. P., Wang. C. S., Wu. J. S. B., « Flow properties of fruit fillings ». *Food Research International*, 34, p.377–381, (2001).
- [76] Nayouf. M., « étude rhéologique et structurale de la qualité texture du système amidon/kappa-carraghénane en relation avec le traitement thermomécanique ». PhD thesis, ONIRIS. Nantes, France. (2003).
- [77] Doublier. J. L, « Rheological studies on starch-Flow behavior of wheat starch pastes ». *Starch/Stärke*. 33, p.415–420, (1981).
- [78] Acquarone. V. M., Rao. M. A, « Influence of sucrose on the rheology and granule size of cross-linked waxy maize starch dispersions heated at two temperatures ». *Carbohydrate Polymers*, 51, p.451–458, (2003).
- [79] Tattiyakul. J., Rao. M. A., « Rheological behaviour of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating ». *Carbohydrate Polymers*, 43, p.215–222, (1999).
- [80] Tecante. A., Doublier. J.-L, « Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels ». *Carbohydrate Polymers*. 40, p.221–231, (1999).
- [81] Da Silva. P. M. S., Oliveria. J. C., Rao. M. A, « The effect of granule size distribution on the rheological behavior of heated modified and unmodified

- maize starch dispersions ». *Journal of Texture Studies*. 28, p.123–138, (1987).
- [82] Rao. M. A., Okechukwu. P. E., Da Silva. P. M. S., Oliveira. J. C, « Rheological behaviour of heated starch dispersion in excess water: role of starch granule ». *Carbohydrate Polymer*, 33, p.273–283, (1997).
- [83] Loisel. C., Maache-Rezzoug. Z., Esneault. C, « Effect of hydrothermal treatment on the physical and rheological properties of maize starches ». *Journal of Food Engineering*, 73, p.45–543, (2006).
- [84] Thebaudin. J. Y., Lefebvre. A. C., Doublier. J.-L, « Rheology of starch pastes from starches of different origins: application to starch-based sauces ». *LWT*, 31, p.354–360, (1998).
- [85] Bahrani. S. A., Loisel. C., Doublier. J.-L., Rezzoug. S.-A., Maache-Rezzoug. Z, « Role of vacuum steps added before and after steaming treatment of maize starch. Impact on pasting, morphological and rheological properties ». *Carbohydrate polymer*, 89, p.810–820, (2012).
- [86] Méndez-Montecalvo, G., García-Suárez, F. J., Paredes-López, O., Bello-Pérez, L. A. « Effect of nixtamalization on morphological and rheological characteristics of maize starch ». *J. Cereal Sci.* 48, p.420–425, (2008).
- [87] Méndez-Montecalvo.G., Sánchez-Rivera. M. M., Paredes-López. O., Bello-Pérez. L. A, « Thermal and rheological properties of nixtamalized maize starch ». *Int. J. Biol. Macromol*, 40, p.59–63, (2006).
- [88] Nayouf, M., Loisel, C. & Doublier, J.-L. 2003 « Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy maize starch ». *Journal of Food Engineering*. 59, p.209–219, (2003).
- [89] Sorbie. K.S., « *Polymer-Improved Oil Recovery* ». India : Springer (2014) p.19-20.
- [90] Kang. P., Lim. J., Huh. C, « Artificial Neural Network Model to Estimate the Viscosity of Polymer Solutions for Enhanced Oil Recovery ». *Chemistry; Applied Sciences*, 06 (7), p.1-15, (2016).
- [91] Tapias. F.A., Lizcano. J.C., Lopes. R. B, « Effects of salts and temperature on rheological and viscoelastic behavior of low molecular weight HPAM solutions ». *Revista Fuentes: El reventón energético*, 16 (1), p.19-35, (2018).

- [92] Firozjahi. A.M., Saghafi. H.R., « Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation ». *Petroleum* 6 (2), p.155-122, (2020).
- [93] Quezada. G.R., Saavedra.J.H., Rozas. R.E., Toledo.P.G, « Molecular dynamics simulations of the conformation and diffusion of partially hydrolyzed polyacrylamide in highly saline solutions ». *Chemical Engineering Science*, 214, Article 115366, (2020).
- [94] Kevin C. Taylor, Hisham A. Nasr-E1-Din., « Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis ». *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 12 (01), p.9-23, (1994).
- [95] Leibler. L, « Thermodynamique des mélanges de polymères - Aspect théorique - Diagramme de phase », *Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris*, (2003), pp : 38.
- [96] Utracki. L.A, « Melt flow of polymer blends»; *Polym. Eng. and Sci.*, Vol. 123, N° 11, (1983), pp: 602.
- [97] Coleman.M. M, J.F.Graf, P.Painter.” Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends”. *Paris: Technomic*, 1991, p20-46.
- [98] PAUL et J. W. BARLOW.D. R, « Polymer blends or alloys », *international plastics Exposition Conference, Chicago*, (1979).
- [99] WORK, K. HORIE, et al.W. J., « Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials », *Pure Appl. chem.*, Vol. 76, N° 11, (2004), pp: 1985-2007.
- [100] Datta and D. J. Lohse .S, ‘‘ polymeric compatibilizers ‘’. *Uses and Benefits in polymer Blends. New York*, 1996, P. 531 – 586.
- [101] CHAUI, K. ALMADAL et I. JOHANNSEN .C. Z,« Miscibility evolution of polycarbonate/ polystyrene blends during compounding», *Poly. Eng. Sci.* Vol. 42, N° 5, (2002), pp: 961-968.
- [102] O. OLABISI, L. M. ROBESON et M. T. SHAW, « Polymer-Polymer miscibility », *Academic Press, New York*, (1979).
- [103] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M . Toselli and M. Fiorini, *Polymer*, Vol. 38, 201, (1997).
- [104] Lacroix, c., aressy, m., carreau, p.j., (1997). *Rheol. Acta*, 36, 416.
- [105] Lacroix, c., grmela, m., carreau, p.j., (1998). *J. Rheol.*, 42,
- [106] Bousmina, m., muller, r., (1993). *J. Rheol*, 37, 663

- [107] Bousmina, m., bataille. P., sapieha, s.. Schreiber, h.p., (1995). J. Rheol, 39, 499.
- [108] Carreau, p.j., bousmina, m., ajji, a. In 'proaress in pacific polvmer Science 3' (ed. K. P. Ghiggin), springer-verlag, new york, 1991, p.25.
- [109] Scholz. P., froelich, d., muller, r., (1989). J. Rheol, 33. 481.
- [110] Palierne, j.f., (1 990). Rheol. Acta, 29, 204
- [111] Utracki, l.a., (1989). 'Polymer allovs and blends - thermodynemics And rheoloav', hanser publishers.
- [112] Dev K. Mandal et al ; « la morphologie, rhéologie et biodégradation des mélanges polypropylène / polylactide oxo-dégradables » Journal of Polymer Engineering, 38 (3), p.239–249 , (2017).
- [113] Bruna Luisa Batista de Lima et al ; « le mélange HPAM-g-PEOPPO Modificateurs rhéologiques dans des milieux aqueux à haute température et haute force ionique » Applied polymer Science , 136(18), (2019).
- [114] Bruno. M. O., Silveira, Leandro. F., Lopes, Rosângela. B. Z. L, « Rheological Approach of HPAM Solutions under Harsh Conditions for EOR Applications ». International Journal of Engineering and Technology, 16 (03), 2016.
- [115] Fabian Tapias et al ; « l'effets des sels et de la température sur le comportement rhéologique et viscoélastique des solutions HPAM de bas poids moléculaire » Revista Fuentes: El Reventón Energético , 16 (1), p.19-35 , (2018).
- [116] Shuwei Cai,a Xianru He et al ; « Interactions macromoléculaires et synergie dans les solutions aqueuses de xanthane / HPAM » Avances RSC ,66, (2017).